



Demande d'autorisation à diriger une thèse à l'UPPA

Germain SALVATO VALLVERDU

IPREM - UMR 5254

17 juin 2019

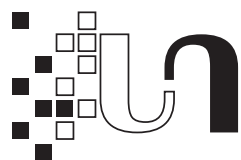


Table des matières

1. Demande de direction de thèse	3
2. Curriculum Vitae court	5
3. Curriculum Vitae	6
4. Activités de Recherche	8
5. Activités d'enseignement	11
6. Production scientifique	12
7. Projet de thèse	16

IPREM

Pau, le 20 mars 2015

Germain Salvato Vallverdu

Maître de Conférences

Université de Pau et des Pays de l'Adour,

IPREM - CNRS UMR 5254

Hélioparc Pau-Pyrénées

2 avenue du Président Pierre Angot

Pau cedex 9, FR 64053

Mohamed Amara

Président de l'UPPA

Objet : Demande de co-direction de thèse

Monsieur,

par la présente, je sollicite votre bienveillance quant à ma demande de direction de thèse dans le cadre de l'appel à projets E2S "PhD project" pour la thèse intitulée *Tracking the degradation of organic compounds from reactive molecular dynamics simulations*.

Cette thèse s'inscrit dans la continuité de mon projet de recherche en chimie théorique et simulations moléculaires. Il permettra d'ouvrir mon champs de compétences à une nouvelle thématique concernant la dégradation de composés organiques et en particulier la dégradation de pesticides (atrazine, glyphosate) ou contaminants aromatiques (toluène, xylène). Sur le plan méthodologique cette thèse permettra de renforcer mes compétences en simulations moléculaires par la mise en œuvre de dynamiques moléculaires réactives.

Il s'agit de ma seconde demande de direction de thèse et à la suite de celle-ci, je m'engage à m'inscrire à l'école doctorale ED211 pour soutenir mon habilitation à diriger la recherche au premier semestre 2023.



Germain Salvato Vallverdu





Demande d'autorisation à co-diriger une thèse à l'UPPA

Je soussigné(e) Germain Salvato Vallverdu
Grade : Maître de conférences depuis le : Octobre 2010
Établissement : UPPA École doctorale : ☒ ED211 ☐ ED481
Unité de recherche : IPREM UMR5254
Doctorat obtenu le : à : discipline : Chimie Physique
16/07/2009 Université Paris Sud 11

- sollicite l'autorisation de co-diriger une thèse

Nom & Prénom du directeur :
Sujet de la thèse : Tracking the degradation of organic compounds from reactive molecular dynamics simulations.
Origine du financement de la thèse :
Nom & Prénom du doctorant :
Pourcentage de codirection : (maxi 50%)
Date de début de la thèse : Octobre 2019

- déclare co-diriger 0 autres doctorants (indiquer le chiffre correspondant)
Nom et Prénom du doctorant & date de début de la thèse :

- Date envisagée pour l'inscription à l'habilitation à diriger des recherches : Premier semestre 2023
- Date de participation à la formation d'encadrement des doctorants : à définir en fonction des dates qui seront proposées par l'école doctorale

Fait à Pau le 17 Juin 2019

SIGNATURE du candidat :

Nom, prénom, avis et signature
du directeur de laboratoire :

Nom, prénom, avis et signature
du directeur de thèse :

Nom, prénom, avis et signature
du directeur de l'Ecole Doctorale :

direction à 100%
"Phd Project" E2S

Germain Salvato Vallverdu

Associate Professor - Chemical physics and numerical simulations



10 août 1983, France
Married, 2 children

Contact

germain.vallverdu@univ-pau.fr
(33) 5 59 40 78 51
(33) 6 88 59 08 87



Technopôle Hélioparc
2 ave du Président P. Angot
FR-64053 Pau cedex 9
<http://iprem.univ-pau.fr>

Theoretical Chemistry

Computational strategy
Development
Complex matrices
Surfaces, interfaces
VASP, CRYSTAL (solid)
Gaussian, Orca (molecule)
Gromacs, Lammmps (MD)

Programming

Python
Fortran, C
L^AT_EX, HTML/CSS

Languages

French
English

Bibliometry

18 articles
13 conferences
h-index: 8
12.5 citations per item
199 citations (181 w/o
self-citations)

On the web

publons 2764008
GitHub GitLab: gvallverdu
[gsalvatovallverdu.gitlab.io](https://github.com/gsalvatovallverdu)

Abstract

Associate professor at the University of Pau & Pays Adour, I am a specialist in theoretical chemistry, molecular modeling and numerical simulations at IPREM institute. My research activities, in physical-chemistry, concern the understanding of macroscopic phenomena such as reactivity, thermochemistry or spectroscopy from a microscopic description of matter. The implementation and combination of relevant computational strategies allows for the investigation of complex systems in various field among petroleum-chemistry, biological systems or energy storage materials.

Professional Experiences

since 2010 **University of Pau & Pays Adour**

Pau, France

Researcher in numerical simulations

Theoretical chemistry and computational approaches. Surfaces, interfaces, reactivity and molecular interactions.

Teacher at the university

- Formation of user to HPC and programming languages
- Lectures in chemical-physics and molecular simulations
- information and communication technologies for education
- Science popularization: Quantum mechanics and workshops for school students

2009 - 2010 **CEA - DAM**

Bruyères le châtel, France

Research Ingenier

Implementation of a mesoscopic model for reactive shock waves propagation in heterogeneous systems. Algorithm parallelization on an High Performance Computing center with MPI.

2006 - 2009 **Université Paris-Sud 11**

Orsay, France

PhD work

Theoretical study of photophysical processes in fluorescent proteins. Molecular dynamics simulations and quantum chemistry applied to biological systems.

Education

2006-2009 **PhD in chemistry** speciality theoretical chemistry and numerical simulations

Université Paris-Sud 11

Mention très honorable

2004-2006 **Master degree of physical-chemistry**

Université Paris-Sud 11

speciality Physico-Chimie Moléculaire
Mention TB

2003-2004 **Bachelor Degree of physical-chemistry**

Université Paris-Sud 11

Mention TB

2003-2006 **Magistère de Physico-Chimie Moléculaire**

Université Paris-Sud 11 – ENS Cachan

2001-2003 **Undergraduate** physics and chemistry

Lycée François Arago, Perpignan

Main publications

Munoz, G. et al. Redox activity of nickel and vanadium porphyrins: a possible mechanism behind petroleum genesis and maturation? *RSC Advances* **2019**, 9, 9509–9516.

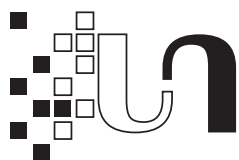
Santos Silva, H. et al. Impact of H-Bonds and Porphyrins on Asphaltene Aggregation As Revealed by Molecular Dynamics Simulations. *Energy & Fuels* **2018**, 32, 11153–11164.

Quesne-Turin, A. et al. Morphology and Surface Reactivity Relationship in the Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄ Spinel with x = 0.05 and 0.10: A Combined First-Principle and Experimental Study. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2017**,

Santos Silva, H. et al. The role of metalloporphyrins on the physical-chemical properties of petroleum fluids. *Fuel* **2017**, 188, 374–381.

Vallverdu, G. et al. First principle study of the surface reactivity of layered lithium oxides LiMO₂ (M = Ni, Mn, Co). *Surf. Sci.* **2016**,

Maillet, J. B. et al. Mesoscopic simulations of shock-to-detonation transition in reactive liquid high explosive. *EPL* **2011**, 96, 68007.



Curriculum Vitae

Germain Salvato Vallverdu

Nationalité française

Né le 10 Août 1983 à Perpignan (Pyrénées orientales)

Marié, 2 enfants

IPREM

Technopôle Hélioparc

2 avenue du Président Pierre Angot

64053 Pau Cedex 9

☎ 05 59 40 78 51

@ germain.vallverdu@univ-pau.fr



📄 <https://publons.com/researcher/2764008/>

🐙 @gvallverdu - <https://github.com/gVallverdu/>

🌐 <http://gvallver.perso.univ-pau.fr>

Fonctions :



Octobre 2010 ➡ Aujourd'hui

Maître de conférences

- Chimie théorique, modélisation moléculaire, simulation numérique.
- Université de Pau et des Pays de l'Adour
 - Matrices complexes, pétrochimie, thermochimie
 - Bio-dégradation de composés organiques
 - Processus électroniques dans les matériaux pour le stockage électrochimique de l'énergie

2009 ➡ 2010

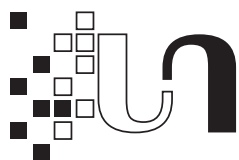
Chercheur-Ingénieur

- Développement et implémentation d'un modèle mésoscopique pour l'étude de la propagation d'ondes de choc réactives.
- CEA - DAM Île de France.

2006 ➡ 2009

Allocataire Moniteur

- Étude théorique de processus photophysiques dans des protéines fluorescentes.
- Université Paris Sud 11, Laboratoire de Chimie Physique, Orsay



Formation :



16 Juillet 2009 • Soutenance de thèse

Titre : Étude théorique de processus photophysiques dans des protéines fluorescentes.
financement MNRT, mention très honorable.

Composition du jury :

- M. David Perahia (Directeur de recherche, IBBMC, Université Paris-Sud 11), *président*
- M. Xavier Assfeld (Professeur, Université Henry Poincaré, Nancy), *rapporteur*
- M. Daniel Borgis (Directeur de recherche, ENS Paris), *rapporteur*
- M. Olivier Parisel (Directeur de recherche, ICT, Université Paris 6)
- Mme Fabienne Mérola (Directeur de recherche, LCP, Université Paris-Sud 11)
- Mme Isabelle Demachy (Professeur, LCP, Université Paris-Sud 11), *directrice de thèse*

Disponible sur Thèse en ligne

- <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00431879/fr/>

2006 - 2009 • Doctorat : Allocataire Moniteur à l'université Paris-Sud 11

Travaux de recherche effectués dans le Laboratoire de Chimie Physique, UMR 8000, financement MNRT, mention très honorable.

Enseignements effectués à l'IUT de mesures physiques d'orsay.

2003 - 2006 • Magistère de Physico-Chimie Moléculaire

Université Paris-Sud 11 et Ecole Normale Supérieure de Cachan.

2004 - 2006 • Master de Physico-Chimie Moléculaire

Université Paris-Sud 11, mention Très Bien.

2003 - 2004 • Licence de Chimie Physique

Université Paris-Sud 11, mention Très Bien.

2001 - 2003 • Classes préparatoires aux grandes écoles

Lycée François Arago (Perpignan), classes PCSI - PC.

Activités de recherche :



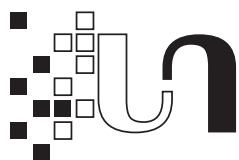
1) Résumé

Mes activités de recherche concernent le développement de nouvelles méthodes de chimie théorique et de nouvelles stratégies calculatoires pour l'étude de systèmes complexes à différentes échelles de temps ou d'espace. Dans ce cadre je dispose d'une forte expérience dans les méthodes de chimie théorique et simulations allant des méthodes de chimie quantique à la dynamique moléculaire de systèmes moléculaires ou mésoscopiques. L'association de ces méthodes de simulation permet d'aborder la problématique d'intérêt en considérant toutes les facettes du système et d'être au plus prêt des conditions expérimentales. Il s'agit, d'une part, de concevoir un modèle pertinent qui est capable d'avoir un comportement similaire à un système réel ou d'en reproduire la partie d'intérêt ; et, d'autre part, de choisir les méthodes de simulations adaptées qui seront techniquement envisageables et donneront des résultats avec une précision suffisante pour répondre aux questions posées. La précision des résultats obtenus par les approches théoriques est assujéti à la précision de la description des interactions entre les constituants du système étudié : interactions inter-atomiques pour la structure moléculaire, interactions inter-moléculaires pour la phase condensée ou les systèmes biologiques, interaction molécule/surface ou molécule/agrégat pour la réactivité chimique. En conséquence, le développement et la mise en œuvre de méthodes permettant de décrire ces interactions de la façon la plus précise et pertinente possible est au centre de mes activités de recherche.

Un autre dénominateur commun de mes sujets de recherche est l'interaction et le dialogue avec une partie expérimentale. Cette approche couplée entre techniques expérimentales et méthodes théoriques permet à chaque discipline de s'enrichir mutuellement et d'agir en synergie pour répondre aux questions posées. Dans ce contexte, je me suis intéressé à plusieurs domaines d'applications en lien soit avec le stockage électrochimique de l'énergie, soit avec l'étude de matrices complexes dans le domaine pétrolier.

L'IPREM est l'un des membres fondateurs du Réseau Français pour le Stockage Électrochimique de l'énergie (RS2E)^a. Dans ce contexte, en collaboration avec les techniques de caractérisation de surface disponibles à l'IPREM, nous étudions les propriétés de surface des matériaux d'électrodes ainsi que les processus ayant lieu aux interfaces électrode-électrolyte. La proportion de surfaces et interfaces dans les matériaux de batteries étant importante, ces processus ont un fort impact sur les performances électrochimiques de ces systèmes. Dans cette thématique j'ai participé à l'encadrement de plusieurs thèses. La thèse de Lucile Martin (2010-2013) concernait l'étude des interfaces solides-solides dans les microbatteries à base de cuivre et a permis de mettre en évidence la structure et la composition chimique des interfaces thermodynamiquement les plus stables. J'ai ensuite co-dirigé la thèse d'Émilie Guille (2011-2014) concernant les interfaces entre une électrode et le

a. <http://www.energie-rs2e.com/>



LiPON, un électrolyte solide. Nous avons d'une part proposé un modèle structural pour le LiPON qui est un verre et étudié les processus de diffusion du lithium à l'interface. J'ai ensuite participé à l'encadrement de thèse d'Ambroise Quesne-Turin (2014-2017) et je participe à celui d'Alexia Lemoine (2018-2021) concernant l'étude de la réactivité de surface de matériaux d'électrodes par une approche couplée expérience théorie.

Depuis 2016, dans le cadre du laboratoire commun *Complex Matrices Molecular Characterization* (C2MC) nous étudions les propriétés physico-chimiques de matrices complexes issues du pétrole lourd. Il s'agit, d'une part, de comprendre les processus d'agrégation, de précipitation et de solubilité d'une classe de molécules présente dans le pétrole, les asphaltènes ; et, d'autre part, de préciser la connaissance des structures chimiques de cette famille de molécule. Ces travaux, se font en collaboration avec le groupe Total et donnent lieu à des activités de développement pour la mise au point des champs de forces des systèmes étudiés et à la production de simulations de dynamiques moléculaires classiques. Je participe à l'encadrement de deux étudiants actuellement en thèse dans cette thématique, Bhuvan Kumar Gunessee (2018-2021) et Orlando Villegas (2017-2020) en cotutelle avec l'Universidad Central de Venezuela.

2) Encadrements

Encadrement doctoral

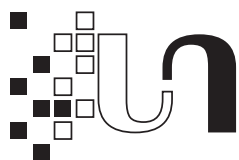
Depuis mon recrutement j'ai participé à l'encadrement des thèses de Lucile Martin (2010-2013), Ambroise Quesne-Turin (2014-2017), Alexia Lemoine (2018 - 2021), Bhuvan Kumar Gunessee (2018 - 2021) et Orlando Villegas (2018 - 2021).

Émilie Guille (2011-2014) : L'école doctorale ED211 et l'UPPA m'ont accordé une co-direction à hauteur de 40% avec le Pr Isabelle Baraille pour cette thèse.

Cette thèse a concerné l'étude de l'interface entre une électrode et un électrolyte solide. Ce type d'électrolyte est utilisé pour contourner les problèmes de sécurité inhérents aux électrolytes liquides dans des microbatteries au lithium. L'électrolyte étudié était le $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ (LiPON) qui présente une structure amorphe. La plus longue partie de la thèse fut consacrée à l'identification de motifs représentatifs de la structure du LiPON par comparaison de résultats expérimentaux et théoriques : spectres IR, Raman, XPS. Le modèle a ensuite été utilisé pour étudier l'interface entre le LiPON et une électrode modèle de silicium.

Encadrements d'étudiants en M2 Recherche

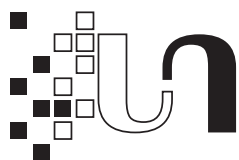
Depuis 2013 j'ai encadré 8 étudiants en Master 2 chimie et physico-chimie des matériaux, spécialité recherche. 4 d'entre eux ont travaillé sur des sujets mixtes couplant expériences et théorie en collaboration avec un expérimentateur de l'IPREM spécialiste de la caractérisation de surface. Les noms, dates, taux d'encadrement et les titres des stages sont reportés dans le tableau ci-dessous.



Nom de l'étudiant	année	taux	sujet
Marie Minvielle	2013	50%	Étude de l'adsorption de sondes gazeuses à la surface de matériaux d'électrode positive : couplage expérience/théorie
Dimitri Del Pianta	2014	50%	Étude des processus d'insertion dans les matériaux d'électrode positive pour microbatteries au sodium
William Lafargue-Dit-Hauret	2015	100%	Étude théorique de la conductivité ionique à l'interface électrode/électrolyte solide : Application au système LiPON/Si
Youn Charles-Blin	2016	50%	Étude de la réactivité de surface de matériaux d'électrode modèles de la famille des oxydes de lithium lamellaire : approche couplée expérience/théorie
Amine Bekkali	2017	50%	Une étude via un couplage expérience-théorie des déplacements chimiques en spectroscopie photoélectronique à rayonnement X
Guillaume Fradet	2017	50%	Calculs de spectres Infra Rouge.
Gérald Munoz	2018	50%	La réactivité des porphyrines : applications aux fluides pétroliers
Quentin Labarde	2019	50%	Prévision de la viscosité d'un diesel paraffinique modèle par modélisation moléculaire

3) Projets

- Demande d'Allocations de Ressources Informatiques (DARI)
 - 2018 - 2 500 000 heures scalaires
 - 2017 - 1 000 000 heures scalaires
 - 2016 - 400 000 heures scalaires
 - 2015 - 200 000 heures scalaires
 - 2014 - 200 000 heures scalaires
 - 2013 - 150 000 heures scalaires
- 2016 - participation à la rédaction du Projet ANR INGROWTH (Rejeté à la deuxième étape).
- 2018/2019 - soumission de l'ANR JCJC MALICE
- 2018 - Projet région Nouvelle Aquitaine (IPREM - ICMCB (Bordeaux) - Saft (Partenaire industriel)), démarrage septembre 2018.



Activités d'enseignement :



J'effectue l'essentiel de mon service d'enseignement en chimie-physique :

- Atomistique, L1 Physique-Chimie, Cours (9.5 HETD) /TD (10.5 HETD)
- États de la matière, L1 Physique-Chimie, TD (10.5 HETD)
- Atomistique et liaisons chimiques, L2 Chimie et Physique-Chimie, TD (19.5 HETD)
- Outils pour la symétrie moléculaire, L2 Chimie, Cours (9.5 HETD) / TD (10.5 HETD)
- Outils informatiques pour les sciences de l'ingénieur, L1, Cours/TD/TP (27 HETD)
- Travaux pratiques de catalyse chimique, L2 Chimie (20 HETD)
- Travaux pratiques de thermochimie et cinétique chimique, L2 Chimie (20 HETD)
- Travaux pratiques de structure et réactivité des molécules, L3 Chimie (16 HETD)
- Structure électroniques des solides, M1 Chimie et Physico-Chimie des Matériaux, TD (10.5 HETD).
- Modélisation des matériaux à propriétés spécifiques. M1 Chimie et Physico-Chimie des Matériaux, Cours/TD (10 HETD).

En parallèle des enseignements de chimie-physique, je met en œuvre d'autres enseignements plus originaux par leur format (pédagogie active) ou leur contenu avec notamment des formations dédiées aux doctorants ou aux personnels de l'UPPA. Dans ces projets un aspect transverse est l'utilisation avancée des technologies de l'information et de la communication pour l'enseignement. Voici une liste rapide de ces activités d'enseignement.

- Apprentissage par Projets ou Problèmes
Mise en place d'une pédagogie active pour rendre l'étudiant acteur de son apprentissage.
- Réseau Français de Chimie Théorique
Enseignements spécifiques liés à ma thématique de recherche au niveau Master et Doctorat.
- Outils pour la simulation numérique
Formation spécifique au calcul scientifique et à la programmation pour les doctorants et personnels de l'UPPA.
- Python, traitements et visualisation
Formation à distance à l'écosystème Python pour une utilisation scientifique et la visualisation des données.
- Documentation et bibliographie
Formation doctorale à la bibliographie.

Production scientifique :



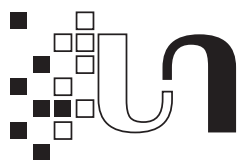
Bibliométrie^a

- 18 articles
- h-index = 8
- 12.5 citations par articles en moyenne
- 199 citations (181 or auto-citations)
- 13 conférences (1 conférence invitée, 7 dans des congrès nationaux)

^a. Sources : ISI Web Of Knowledge

Articles in international and peer reviewed journals :

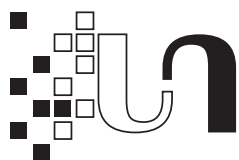
- [1] Munoz, G.; K. Gunessee, B.; Bégué, D.; Bouyssiere, B.; Baraille, I.; Vallverdu, G.; Silva, H. S. Redox activity of nickel and vanadium porphyrins : a possible mechanism behind petroleum genesis and maturation? *RSC Advances* **2019**, 9, 9509–9516.
- [2] Santos Silva, H.; Alfarra, A.; Vallverdu, G.; Bégué, D.; Bouyssiere, B.; Baraille, I. Asphaltene aggregation studied by molecular dynamics simulations : role of the molecular architecture and solvents on the supramolecular or colloidal behavior. *Petroleum Science* **2019**,
- [3] Santos Silva, H.; Alfarra, A.; Vallverdu, G.; Bégué, D.; Bouyssiere, B.; Baraille, I. Impact of H-Bonds and Porphyrins on Asphaltene Aggregation As Revealed by Molecular Dynamics Simulations. *Energy & Fuels* **2018**, 32, 11153–11164.
- [4] Quesne-Turin, A.; Flahaut, D.; Croguennec, L.; Vallverdu, G.; Allouche, J.; Charles-Blin, Y.; Chotard, J.-N.; Ménétrier, M.; Baraille, I. Surface Reactivity of Li₂MnO₃ : First-Principles and Experimental Study. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2017**,
- [5] Quesne-Turin, A.; Vallverdu, G.; Flahaut, D.; Allouche, J.; Croguennec, L.; Ménétrier, M.; Baraille, I. Morphology and Surface Reactivity Relationship in the Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄ Spinel with x = 0.05 and 0.10 : A Combined First-Principle and Experimental Study. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2017**,
- [6] Santos Silva, H.; Alfarra, A.; Vallverdu, G.; Bégué, D.; Bouyssiere, B.; Baraille, I. Sensitivity of Asphaltene Aggregation toward the Molecular Architecture under Desalting Thermodynamic Conditions. *Energy & Fuels* **2017**,
- [7] Santos Silva, H.; Soderro, A. C. R.; Korb, J.-P.; Alfarra, A.; Giusti, P.; Vallverdu, G.; Bégué, D.; Baraille, I.; Bouyssiere, B. The role of metalloporphyrins on the physical-chemical properties of petroleum fluids. *Fuel* **2017**, 188, 374–381.
- [8] Vallverdu, G.; Minvielle, M.; Andreu, N.; Gonbeau, D.; Baraille, I. First principle study of the surface reactivity of layered lithium oxides LiMO₂ (M = Ni, Mn, Co). *Surf. Sci.* **2016**,
- [9] Silva, H. S.; Soderro, A. C. R.; Bouyssiere, B.; Carrier, H.; Korb, J.-P.; Alfarra, A.; Vallverdu, G.; Bégué, D.; Baraille, I. Molecular Dynamics Study of Nanoaggregation in Asphaltene Mixtures : Effects of the N, O, and S Heteroatoms. *Energy & Fuels* **2016**,



- [10] Guille, E. ; Vallverdu, G. ; Tison, Y. ; Bégué, D. ; Baraille, I. Possible Existence of a Monovalent Coordination for Nitrogen Atoms in LixPOyNz Solid Electrolyte : Modeling of X-ray Photoelectron Spectroscopy and Raman Spectra. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 23379–23387.
- [11] Guille, E. ; Vallverdu, G. ; Baraille, I. First-principle calculation of core level binding energies of LixPOyNz solid electrolyte. *J. Chem. Phys.* **2014**, 141, 244703.
- [12] Martin, L. ; Vallverdu, G. ; Martinez, H. ; Cras, F. L. ; Baraille, I. First principles calculations of solid–solid interfaces : an application to conversion materials for lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 22063–22071.
- [13] Maillet, J. B. ; Bourasseau, E. ; Desbiens, N. ; Vallverdu, G. ; Stoltz, G. Mesoscopic simulations of shock-to-detonation transition in reactive liquid high explosive. *EPL* **2011**, 96, 68007.
- [14] Jonasson, G. ; Teuler, J.-M. ; Vallverdu, G. ; Mérola, F. ; Ridard, J. ; Lévy, B. ; Demachy, I. Excited State Dynamics of the Green Fluorescent Protein on the Nanosecond Time Scale. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, 7, 1990–1997.
- [15] Vallverdu, G. ; Demachy, I. ; Mérola, F. ; Pasquier, H. ; Ridard, J. ; Lévy, B. Relation between pH, structure, and absorption spectrum of Cerulean : A study by molecular dynamics and TD DFT calculations. *Proteins : Struct., Funct., Bioinf.* **2010**, 78, 1040–1054.
- [16] Vallverdu, G. ; Demachy, I. ; Ridard, J. ; Lévy, B. Using biased molecular dynamics and Brownian dynamics in the study of fluorescent proteins. *J. Mol. Struct. : THEOCHEM* **2009**, 898, 73–81.
- [17] Villoing, A. ; Ridhoir, M. ; Cinquin, B. ; Erard, M. ; Alvarez, L. ; Vallverdu, G. ; Pernot, P. ; Grailhe, R. ; Mérola, F. ; Pasquier, H. Complex Fluorescence of the Cyan Fluorescent Protein : Comparisons with the H148D Variant and Consequences for Quantitative Cell Imaging†. *Biochemistry* **2008**, 47, 12483–12492.
- [18] Demachy, I. ; Ridard, J. ; Laguitton-Pasquier, H. ; Durnerin, E. ; Vallverdu, G. ; Archirel, P. ; Lévy, B. Cyan Fluorescent Protein : Molecular Dynamics, Simulations, and Electronic Absorption Spectrum. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 24121–24133.

Personal conferences

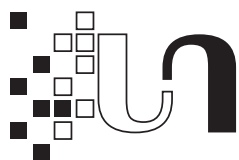
- [1] Vallverdu, G. Approches couplées spectroscopie XPS-chimie quantique : applications à l'étude de la réactivité chimique aux interfaces. *Journées des Spectroscopies d'Électrons, Nancy*, **2019**.
- [2] Vallverdu, G. ; Quesne-Turin, A. ; Flahaut, D. ; Croguenec, L. ; Ménétrier, M. ; Baraille, I. Surface reactivity of layered manganese oxides : an experimental and theoretical approach. *Physical and Theoretical Chemistry, Edinburgh, Scotland*, **2018**.
- [3] Vallverdu, G. ; Quesne-Turin, A. ; Flahaut, D. ; Croguenec, L. ; Ménétrier, M. ; Baraille, I. Surface reactivity of layered lithium oxides used as cathode materials : a coupled experimental-theoretical study. *Structure-Property Relationships in Solid State Materials, Nantes, France*, **2016**.
- [4] Vallverdu, G. ; Guille, E. ; Tison, Y. ; Bégué, D. ; Baraille, I. XPS Chemical shifts calculations : confrontation between experimental and theoretical investigations. *GDR REcontres de Spectroscopie Théorique, Roscoff, France*, **2016**.
- [5] Vallverdu, G. Au sujet de Python appliqué à la chimie théorique. *PyCon-fr 2015*, **2015**.



- [6] Vallverdu, G.; Minvielle, M.; Andreu, N.; Gonbeau, D.; Baraille, I. Réactivité de surface d'oxydes lamellaires $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$. *14^e Rencontres des Chimistes Théoriciens Francophones, Paris, France, 2014*.
- [7] Martin, L.; Vallverdu, G.; Martinez, H.; Baraille, I. Étude par une approche couplée expérience-théorie des interfaces solide/solide dans le matériau de conversion CuO : propriétés thermodynamiques et nanostructuration. *GDR-CoDFT, Lorient, France, 2013*.
- [8] Martin, L.; Vallverdu, G.; Martinez, H.; Baraille, I. Theoretical study of solid-solid interfaces in conversion materials : structure, electronic properties and thermodynamic stability. *International Conference on Advanced Materials Modelling (ICAMM), Nantes, France, 2012*.
- [9] Vallverdu, G.; Maillet, J.-B.; Bourasseau, E.; Stoltz, G.; Soulard, L. A mesoscopic model for shock wave propagation in TATB. *Discrete Simulations of Fluid Dynamics, Rome, Italie, 2010*.
- [10] Vallverdu, G.; Maillet, J.-B.; Bourasseau, E.; Stoltz, G.; Soulard, L. A mesoscopic model for shock wave propagation in TATB. *New Models and Hydrocodes for Shock Wave Processes in Condensed Matter, Paris, France, 2010*.
- [11] Vallverdu, G.; Demachy, I.; Ridard, J.; Lévy, B. Calcul de spectre d'absorption par simulation moléculaire : incertitudes statistique et liées à la fonctionnelle de la densité. *Journées Modélisation de l'ENS - ENSC Paris, Paris, France, 2009*.
- [12] Vallverdu, G.; Demachy, I.; Ridard, J.; Lévy, B. Utilisation de dynamique moléculaire contrainte et dynamique Brownienne dans l'étude des protéines fluorescentes. *Journée de l'école doctorale de chimie de l'université Paris Sud 11, 2008*.
- [13] Vallverdu, G.; Demachy, I.; Ridard, J.; Lévy, B. Le chromophore de la Green Fluorescent Protein : effets de la protéine sur le déclin de la fluorescence. *9^e Journées Francophones des Jeunes Physico-Chimistes, Bordeaux, France, 2007*.
- [14] Vallverdu, G.; Demachy, I.; Ridard, J.; Lévy, B. Le chromophore de la Green Fluorescent Protein : étude du déclin de la fluorescence. *Journées Modélisation de l'ENS - ENSC Paris, Paris, France, 2007*.

Conferences done by others

- [1] Quesne-Turin, A.; Flahaut, D.; Vallverdu, G.; Croguennec, L.; Ménétrier, M.; Baraille, I. Investigation on the Surface Reactivity of layered manganese oxides : an experimental and theoretical combined approach. *17th European Conference On Applications Of Surface And Interface Analysis, Montpellier, France, 2016*.
- [2] Quesne-Turin, A.; Flahaut, D.; Vallverdu, G.; Croguennec, L.; Ménétrier, M.; Baraille, I. Investigation on the surface reactivity of layered lithium oxides : an experimental and theoretical combined approach. *European Conference on surface Science, Grenoble, France, 2016*.
- [3] Quesne-Turin, A.; Vallverdu, G.; Flahaut, D.; Croguennec, L.; Ménétrier, M.; Baraille, I. Défauts structuraux et impact sur la réactivité de surface de Li_2MnO_3 : Couplage expérience/théorie. *26^{ème} Journée de Chimie du Grand Sud-Ouest, Bordeaux, France, 2016*.
- [4] Guille, E.; Vallverdu, G.; Baraille, I. Modelling of the electronic properties of $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$: molecular dynamics and periodic DFT approaches. *International Conference on Advanced Materials Modelling (ICAMM), Nantes, France, 2014*.



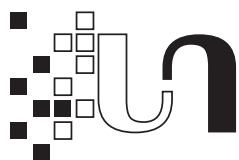
- [5] Martin, L. ; Vallverdu, G. ; Martinez, H. ; Pecquenard, B. ; Le Cras, F. ; Baraille, I. Etude des interfaces formées au sein du matériau de conversion CuO, électrode positive pour microbatterie au Li. *13^{ème} journée de la matière condensée, Montpellier, France, 2012.*
- [6] Martin, L. ; Vallverdu, G. ; Martinez, H. ; Pecquenard, B. ; Le Cras, F. ; Baraille, I. Theoretical interface investigations in conversion positive electrode for Li-ion batteries. *Materials Research Society (MRS), San-Francisco, USA, 2012.*
- [7] Vallverdu, G. ; Demachy, I. ; Ridard, J. ; Lévy, B. Theoretical study of the radiationless decay of the Green Fluorescent Protein chromophore in water and in protein. *ISQBP President's Meeting "Pushing the Boundaries of Biomolecular Simulation", Ascona, Suisse, 2008.*

Posters

- [1] Vallverdu, G. ; Minvielle, M. ; Andreu, N. ; ; Gonbeau, D. ; Baraille, I. Surface reactivity of layered lithium oxide $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$. *International Conference on Advanced Materials Modelling (ICAMM), Nantes, France, 2014.*
- [2] Martin, L. ; Vallverdu, G. ; Martinez, H. ; Baraille, I. Approche théorique des interfaces solide/solide : application au calcul des propriétés structurales et thermodynamiques des matériaux de conversion. *13^e Rencontres des Chimistes Théoriciens Francophones, Marseille, France, 2012.*
- [3] Vallverdu, G. ; Demachy, I. ; Ridard, J. ; Lévy, B. Using biased molecular dynamics and Brownian dynamics in the study of fluorescent proteins. *CCP5 summer school, Sheffield, Angleterre, 2008.*
- [4] Vallverdu, G. ; Demachy, I. ; Ridard, J. ; Lévy, B. Using biased molecular dynamics and Brownian dynamics in the study of fluorescent proteins. *XI^e Rencontres des Chimistes Théoriciens Francophones, Dinard, France, 2008.*
- [5] Vallverdu, G. ; Demachy, I. ; Ridard, J. ; Lévy, B. The chromophore of Green fluorescent protein : dynamics of the fluorescent state inside the protein. *12th European Conference on the Spectroscopy of Biological Molecules, Bobigny, France, 2007.*
- [6] Vallverdu, G. ; Demachy, I. ; Ridard, J. ; Lévy, B. Fluorescence de la Cyan Fluorescent Protein : étude théorique de deux mécanismes de désactivation. *X^e Rencontres des Chimistes Théoriciens Francophones, Nancy, France, 2006.*

Conférences de vulgarisation scientifique

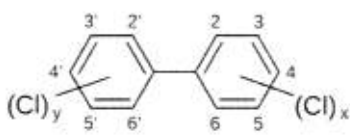
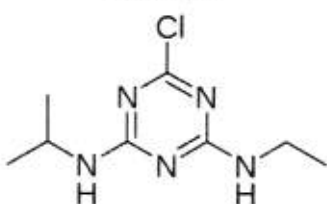
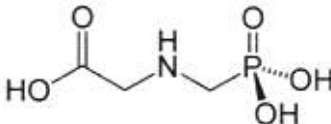
- [1] Vallverdu, G. Jouons avec la mécanique quantique ! *Animation à la médiathèque André Labarrère, Pau, 2017.*
- [2] Vallverdu, G. ; Darrigan, C. Jeux quantiques. *Animation lors du Festival du jeu de société de Pau, 2017.*
- [3] Vallverdu, G. Jouons dans un monde quantique. *Animation à la médiathèque André Labarrère, Pau, 2017.*
- [4] Vallverdu, G. ; Tison, Y. De l'atome aux nano-objets : voyage dans l'espace et le temps. Épisode 2, Comment "voir" des atomes et effectuer des mesures à leur échelle ? *Fête de la science, 2015.*



- [5] Tison, Y. ; Vallverdu, G. De l'atome aux nano-objets : voyage dans l'espace et le temps. Épisode 1, Plongeons dans le monde microscopique : vers un monde quantique. *Fête de la science*, **2015**.
- [6] Vallverdu, G. Votre vinaigrette au microscope : quand le réseau social moléculaire s'exprime. *Fête de la science*, **2013**.
- [7] Vallverdu, G. Le voyage du lithium ou comment fonctionne les batteries de nos appareils électroniques. *Année mondiale de la chimie, "Les chimistes s'invitent au lycée"*, **2011**.

PhD thesis subject	Tracking the degradation of organic compounds from reactive molecular dynamics simulations
Supervisor	Germain Salvato Vallverdu

Description of the project (4 pages maximum)

Social and economic issues
<p>Contamination of surface and groundwater with organic compounds (pharmaceutics compounds, pesticides ...) is a major concern due to the hazards these chemicals pose to the environment and humans. Depending on their aqueous solubility, the chemicals either remain in the soil or enter surface waters and groundwaters. The products that result from their degradation can remain in animals, vegetables and water sources, and are gradually enriched through the food chain. Because of the toxicity of certain compounds, even at trace levels, there is increasing interest in the development of systems to monitor, break down, and/or remove them.</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-end;"> <div style="text-align: center;"> <p>a) PCBs</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>b) atrazine</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>c) Glyphosate</p>  </div> </div> <p>Figure 1: Example of worldwide pollutants a) polychlorinated biphenyl (PCB), b) Atrazine, c) Glyphosate.</p> <p>Figure 1 a, b) shows examples of banned chemicals that are well known to be difficult to remove. The production of compounds of the family of polychlorinated biphenyl (PCB, figure 1) was banned in the United States in 1978 (1987 in France), however, they are still produced globally and persist in the environment due to a half-life of about 40 years¹. Recently it was shown that the increasing concentration of PCBs through the food chain is related to the collapse of killer whales' population². Similarly, atrazine, figure 1 b), is one of the most commonly used herbicides and is listed as an endocrine disrupting agent. Since 2003, it was banned by the Europe Union due to its detection in groundwaters. This is a consequence of the low adsorption of atrazine in soil and its moderate aqueous solubility associated to a half-time of 41 to 231 days that enhance the transport of atrazine from agricultural field to ground and surface water³.</p> <p>The reduction of the quantities of pesticides used in agri-food industries is today a hot topic associated to the reduction of the environmental impact of such chemicals. The French government has just planed the reduction of 50% of the use pesticides in 2025. Among them, last year, numerous discussions were engaged to plan the banishment of glyphosate (active substance of Roundup® herbicides), figure 1 c) in short term. This issue can be tackled down from two different ways. First, we have to develop new environment solutions for the removal of the current and banned</p>

chemicals, nowadays present in ground and surface water. Indeed, although governments plan the reduction of their utilization, their degradation is slow. Second, we have to consider the environmental impact and the degradation mechanism of future chemicals (not only pesticides) from the very beginning of their design. The new methods and computational strategies developed in this project aims at contributing to the comprehension of the degradation pathways and the development of new route for the removal of old and future chemicals. An accurate and efficient representation of the potential energy surface (PES) of the system is necessary to investigate the degradation of chemicals in various chemical conditions (oxidizing conditions, catalysts ...) and thermodynamic conditions (temperature and/or pressure of groundwaters). The computed macroscopic quantities using the new methodologies will allow to work in strong collaboration with experimenters in order to confront experimental and theoretical results and propose new environmental solutions. For example, the oxidizing conditions needed for the removal of chemicals can be induced from plasma techniques and in such a case molecular simulations are complementary methods for the interpretation of the results⁴.

State of the art, scientific issues and contribution of the PhD project to E2S UPPA

Molecular dynamics simulation is an essential tool to gain insight into dynamical processes of soft and condensed matter at the atomic scale. The accuracy of the simulations is directly associated to robust and reliable force-fields (FF) parameterized to reproduce the potential energy surface (PES) of the system. Nonetheless, FF always require a trade-off between accuracy and computational cost and, in consequence, the parameterization of new FF needs to follow a robust procedure with well identified target properties and applications to ensure the accuracy of the model.

A variety of classical FF devoted to biological applications has been developed: GROMOS⁵, AMBER⁶, OPLS⁷, among others. The implementation of these FF based on different strategies leads to a large discrepancy of the parameters although the analytical expressions used are similar. This illustrates the difficulty of FF parameterization. Indeed, because of the large number of parameters and the amount of target data, the solution is highly underdetermined and parameters strongly correlated. Nonetheless, biological FF are successful in describing numerous properties of biological systems. A reason of this success is that the available FF reproduce accurately the properties of a core set including a limited number of molecules – amino acids, common solvent or nucleotides – that governs the chemistry of these systems.

Unfortunately, classical FF fail to describe the chemical reactivity. Indeed, the chemical bonds are defined at the beginning of the simulation and bond breaking is not allowed. To circumvent this issue, ReaxFF was developed by A. Van Duin *et al.*⁸. ReaxFF replaces the explicit definition of bonds by a bond order criterion, which allows continuous bond forming/breaking. Developed to be as general as possible, it has been parameterized and tested for hydrocarbon reactions, high-energy materials, or catalytic systems with transition metals⁹. ReaxFF is 10 to 50 times slower than classical non-reactive FF. Nevertheless, contrary to quantum mechanical (QM) approaches for which the computational cost against the number of particles grows following a N^3 law, ReaxFF computational effort follows a $N \log N$ law. As a result, ReaxFF is an efficient intermediate method between *ab initio* and classical molecular dynamics which allows for the consideration of thermodynamic

conditions (pressure, temperature) and chemical complexity (explicit solvent, complex mixture, heterogeneous systems) without giving up to the description of the chemical reactivity⁹. Nevertheless, ReaxFF suffers from two main points: (i) due to the huge number of parameters, the parameterization of the FF is a hard task and the transferability of the obtained parameters is closed to zero (ii) at the end the quality of the potential strongly depends on the training set used for the parameterization.

PhD objectives

The current project concerns the investigation of the chemical reactivity using molecular dynamics simulations and focuses on the degradation processes of pollutants. In this scope, the main objective of this PhD project is to enforce reactive molecular simulations applied to the degradation processes of organic compounds by considering both the thermodynamic and kinetic aspects of the reactivity. To that ends, the candidate will develop new methods in order to obtain reliable reactive FF for the considered compounds and improve the ReaxFF model itself by including new classes of FF such as machine learning potentials.

If relevant, methods, materials (available / to obtain) and funding of equipment investments and operating research costs

The project will benefit of local computing facilities (pyrene cluster). Large simulations will be performed on regional and national high-performance computing center (HPC) resources obtained from GENCI calls.

PhD scientific programme

This project can be split in three main steps: (i) the extension of the ReaxFF parameters set (ii) the development of new methods and strategies to parameterized reactive FF and (iii) the improvement of ReaxFF itself using new classes of potentials.

First of all, in order to investigate the degradation mechanisms of pesticides and chemicals such as those presented figure 1, the ReaxFF parameters set has to be extended. In particular, although carbon, phosphorus or chloride have already been considered in ReaxFF simulations¹⁰, chemical bonds such as C-P or C-Cl were not considered in the training set. In the case of halogens, an extension to chemical bonds such as carbon bromide and fluoride is also relevant. To that ends, a training set containing conformers and reactive paths of the relevant compounds and their degradation products has to be built and target properties will be computed using quantum mechanical techniques (density functional theory calculations or multi-reference calculations for the most complex cases). This quite difficult task will be tackled down by combining global optimizers that had been adapted to ReaxFF parameterization^{11,12} and homemade codes for the production and extraction of data from quantum chemistry calculations.

This step will be achieved by the validation of the FF against experimental results. In particular, the coupling between molecular simulations and analytical chemistry experiments conducted using the high level instrumental facilities available in the IPREM institute will be implemented.

The second task of the project consists in the development of robust and general procedure for the parameterization of ReaxFF. The aim here, is to circumvent the hard task of the force field parameterization by providing an automated work-flow including the production and the validation of the parameters. To do so, a database including a large number of molecules will be considered for the construction of a general training set. Such a database will contain a huge variety of chemical environments associated to a chemical bond. Then, the implementation of relevant data mining/learning algorithms will make possible to obtain efficiently relevant guess or final parameters by exploring the data base. The consideration of a large number of chemical environments may reduce overfitting of the ReaxFF parameters and increase the transferability of the parameters.

The last part of the project will be to improve the representation of the FF in order to increase the accuracy of the simulations. For the last ten years, a new class of FF has been proposed by Behler *et al.*¹³ which takes full advantage of the emerging technologies of machine learning algorithms: machine learning potentials (MLP). Behler *et al.*¹³ introduces a neural-network representation of the *ab initio* PES in order to compute efficiently and accurately the energy and the forces acting on a system¹⁴.

MLP are intrinsically reactive because they are only based on *ab initio* calculations and do not need the explicit definition of chemical connectivity. However, they suffer from two major limitations. First, MLP needs efficient chemical descriptors, used as inputs for the learning algorithms, that capture the whole chemical properties of a system with the lowest dimension. Second, the construction of the training set may be an expensive step, on a computational point of view, and needs a fine tuning to avoid overfitting and keep the desired accuracy and efficiency. In this project, we propose to use these new potentials to develop original reactive force fields by mixing *old school* FF (classical FF and ReaxFF) and MLP. Classical FF will be used to describe long range forces and the non-reactive part of the system while MLP will be dedicated to the investigation of the reactivity which needs the best accuracy.

References:

- (1) Xin, M.-L.; Yang, J.-W.; Li, Y. The Mechanism for Enhanced Oxidation Degradation of Dioxin-like PCBs (PCB-77) in the Atmosphere by the Solvation Effect. *Chem. Cent. J.* **2017**, *11* (1), 61.
- (2) Desforges, J.-P.; Hall, A.; McConnell, B.; Rosing-Asvid, A.; Barber, J. L.; Brownlow, A.; Guise, S. D.; Eulaers, I.; Jepson, P. D.; Letcher, R. J.; et al. Predicting Global Killer Whale Population Collapse from PCB Pollution. *Science* **2018**, *361* (6409), 1373–1376.
- (3) Singh, S.; Kumar, V.; Chauhan, A.; Datta, S.; Wani, A. B.; Singh, N.; Singh, J. Toxicity, Degradation and Analysis of the Herbicide Atrazine. *Environ. Chem. Lett.* **2018**, *16* (1), 211–237.
- (4) Brault, P. Multiscale Molecular Dynamics Simulation of Plasma Processing: Application to Plasma Sputtering. *Front. Phys.* **2018**, *6*.
- (5) Schmid, N.; Eichenberger, A. P.; Choutko, A.; Riniker, S.; Winger, M.; Mark, A. E.; Gunsteren, W. F. van. Definition and Testing of the GROMOS Force-Field Versions 54A7 and 54B7. *Eur. Biophys. J.* **2011**, *40* (7), 843.
- (6) Lindorff-Larsen, K.; Piana, S.; Palmo, K.; Maragakis, P.; Klepeis, J. L.; Dror, R. O.; Shaw, D. E. Improved Side-Chain Torsion Potentials for the Amber Ff99SB Protein Force Field. *Proteins* **2010**, *78* (8), 1950–1958.

- (7) Jorgensen, W. L.; Maxwell, D. S.; Tirado-Rives, J. Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (45), 11225–11236.
- (8) van Duin, A. C. T.; Dasgupta, S.; Lorant, F.; Goddard, W. A. ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105* (41), 9396–9409.
- (9) Senftle, T. P.; Hong, S.; Islam, M. M.; Kylasa, S. B.; Zheng, Y.; Shin, Y. K.; Junkermeier, C.; Engel-Herbert, R.; Janik, M. J.; Aktulga, H. M.; et al. The ReaxFF Reactive Force-Field: Development, Applications and Future Directions. *Npj Comput. Mater.* **2016**, *2*, npjcompumats201511.
- (10) Verlack, C. C. W.; Neyts, E. C.; Jacob, T.; Fantauzzi, D.; Golkaram, M.; Shin, Y.-K.; Duin, A. C. T. van; Bogaerts, A. Atomic-Scale Insight into the Interactions between Hydroxyl Radicals and DNA in Solution Using the ReaxFF Reactive Force Field. *New J. Phys.* **2015**, *17* (10), 103005.
- (11) Larsson, H. R.; van Duin, A. C. T.; Hartke, B. Global Optimization of Parameters in the Reactive Force Field ReaxFF for SiOH. *J. Comput. Chem.* **2013**, *34* (25), 2178–2189.
- (12) Trnka, T.; Tvaroška, I.; Koča, J. Automated Training of ReaxFF Reactive Force Fields for Energetics of Enzymatic Reactions. *J. Chem. Theory Comput.* **2018**, *14* (1), 291–302.
- (13) Behler, J.; Parrinello, M. Generalized Neural-Network Representation of High-Dimensional Potential-Energy Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98* (14), 146401.
- (14) Behler, J. First Principles Neural Network Potentials for Reactive Simulations of Large Molecular and Condensed Systems. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (42), 12828–12840.

Schedule

Year 1	Parametrization of ReaxFF for the targeted compounds (pesticides, BTEX). Validation of the parameters by comparison with experiments in collaboration with IPREM analytical chemistry.
Year 2	Development of new strategies and automated tools in order to facilitate the parametrization of ReaxFF.
Year 3	Extension of the parametrization tools and improvement of the reactive FF by including new classes of FF based on modern techniques such as machine learning potentials.

Expected scientific productions

This project will lead to the publications of scientific articles in international review and the development of source code for the parametrization of reactive FF.

If relevant, academic and/or industrial partnership

PhD currently supervised by the PhD Supervisor

First name and name of the PhD student	Starting date	End date

5 scientific productions of the PhD supervisor

- (1) Munoz, G.; K. Gunessee, B.; Bégué, D.; Bouyssiere, B.; Baraille, I.; Vallverdu, G.; Silva, H. S. Redox Activity of Nickel and Vanadium Porphyrins: A Possible Mechanism behind Petroleum Genesis and Maturation? *RSC Advances* **2019**, 9 (17), 9509–9516. <https://doi.org/10.1039/C9RA01104H>.
- (2) Santos Silva, H.; Alfarrá, A.; Vallverdu, G.; Bégué, D.; Bouyssiere, B.; Baraille, I. Impact of H-Bonds and Porphyrins on Asphaltene Aggregation As Revealed by Molecular Dynamics Simulations. *Energy Fuels* **2018**, 32 (11), 11153–11164. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01901>.
- (3) Quesne-Turin, A.; Vallverdu, G.; Flahaut, D.; Allouche, J.; Croguennec, L.; Ménétrier, M.; Baraille, I. Morphology and Surface Reactivity Relationship in the $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{-XO}_4$ Spinel with $x = 0.05$ and 0.10 : A Combined First-Principle and Experimental Study. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9 (51), 44922–44930. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b15249>.
- (4) Santos Silva, H.; Soderó, A. C. R.; Korb, J.-P.; Alfarrá, A.; Giusti, P.; Vallverdu, G.; Bégué, D.; Baraille, I.; Bouyssiere, B. The Role of Metalloporphyrins on the Physical-Chemical Properties of Petroleum Fluids. *Fuel* **2017**, 188, 374–381. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.065>.
- (5) Vallverdu, G.; Demachy, I.; Mérola, F.; Pasquier, H.; Ridard, J.; Lévy, B. Relation between PH, Structure, and Absorption Spectrum of Cerulean: A Study by Molecular Dynamics and TD DFT Calculations. *Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics* **2010**, 78 (4), 1040–1054. <https://doi.org/10.1002/prot.22628>.

PhD Candidate (if known)

Plausible PhD candidate	YES - NO	Name	
-------------------------	----------	------	--

Opinion of the head of the laboratory

<p><i>Tres favorable</i></p>		
Date	Name	Signature
<i>27/05/19</i>	<i>L. Bollen</i>	