



HAL
open science

Étude de la dynamique électronique ultra-rapide suivant l'ionisation de la molécule de Caféine par la méthode TD-DFTB

Mehdi Meziane

► **To cite this version:**

Mehdi Meziane. Étude de la dynamique électronique ultra-rapide suivant l'ionisation de la molécule de Caféine par la méthode TD-DFTB. Autre [cond-mat.other]. Université de Lyon, 2019. Français. NNT : 2019LYSE1113 . tel-02460587

HAL Id: tel-02460587

<https://theses.hal.science/tel-02460587v1>

Submitted on 30 Jan 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N° d'ordre NNT : 2019LYSE1113

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

École Doctorale ED52
Physique et Astrophysique de Lyon
Spécialité de doctorat : Physique

Soutenue publiquement le 24/07/2019, par :
Mehdi Meziane

Étude de la dynamique électronique ultra-rapide suivant l'ionisation de la molécule de Caféine par la méthode TD-DFTB

Devant le jury composé de :

Hans-Christian WEISSKER,	Chargé de recherche CNRS	Université Aix-Marseille	Rapporteur
Aurélien DE LA LANDE,	Chargé de recherche CNRS	Université Paris Sud	Rapporteur
Denis JACQUEMIN,	Professeur des Universités	Université de Nantes	Examineur
Amanda ROSS,	Directrice de Recherche CNRS	Université Claude Bernard Lyon 1	Examinatrice
Marie-Ange LEBEAULT,	Maître de Conférences	Université Claude Bernard Lyon 1	Examinatrice
Thomas NIEHAUS,	Professeur des Universités	Université Claude Bernard Lyon 1	Directeur

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Président du Conseil Académique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire

Vice-président de la Commission Recherche

Directrice Générale des Services

M. le Professeur Frédéric FLEURY

M. le Professeur Hamda BEN HADID

M. le Professeur Didier REVEL

M. le Professeur Philippe CHEVALIER

M. Fabrice VALLÉE

Mme Dominique MARCHAND

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Faculté d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur G.RODE

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Directeur : M. X. PERROT

Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Département Biologie

Département Chimie Biochimie

Département GEP

Département Informatique

Département Mathématiques

Département Mécanique

Département Physique

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Polytech Lyon

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. F. DE MARCHI

Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD

Directeur : Mme C. FELIX

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : M. le Professeur J-C PLENET

Directeur : M. Y.VANPOULLE

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Directeur : M. le Professeur E.PERRIN

Directeur : M. G. PIGNAULT

Directeur : M. le Professeur C. VITON

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Directeur : M. N. LEBOISNE

Table des matières

Table des matières	v
Liste des figures	vii
Liste des tableaux	ix
Remerciements	1
Introduction	5
1 Bases Théoriques de la Thèse	7
1.1 Introduction	8
1.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité stationnaire	11
1.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps	19
1.4 Références	36
2 Les méthodes DFTB et TD-DFTB	39
2.1 Introduction	40
2.2 DFTB	41
2.3 TD-DFTB	50
2.4 Références	56
3 Contexte expérimental	59
3.1 Introduction	60
3.2 Mécanismes de production du pulse XUV	61
3.3 Spectroscopie de masse résolue en temps dans la molécule de Caféine par dispositif pompe-sonde XUV-IR	65
3.4 Références	70
4 Paysage Energétique de la Caféine en DFTB	73
4.1 Introduction	74
4.2 Méthodologie et premières analyses :	75
4.3 Résultats	87
4.4 Références	98
5 Étude de la migration de charge dans la Caféine par la méthode TD-DFTB	101
5.1 Introduction	102
5.2 Prise en compte du pulse laser par l'ajout d'un potentiel absorbant complexe	106
5.3 Profil du pulse et probabilité d'ionisation	107
5.4 Dynamique de trou induite par le laser	110

5.5 Conclusion	113
5.6 Références	114
Conclusion Générale	117

Liste des figures

1.1	Illustration de la procédure de traitement auto-cohérent des équation de Kohn-Sham dépendantes du temps. Figure adaptée de Ullrich [2012]	22
3.1	Échelles de temps typiques pour différents processus microscopiques	61
3.2	Évolution de l'instant de recombinaison t avec l'instant d'ionisation tout deux normalisés à une période.	64
3.3	Évolution de l'énergie cinétique classique acquise par l'électron au cours de son mouvement dans le champ laser incident.	64
3.4	Dispositif expérimental utilisé dans l'expérience pompe sonde sur Caféine et résultats :	66
3.5	Spectre en énergie des impulsions XUV utilisé dans l'expérience . . .	67
3.6	Résultat principal à expliquer. Carte 3D représentant l'évolution du signal différentiel ΔS en fonction du retard entre pompe et sonde. Les régions de faible et forts rapports m/q montrent des évolutions opposées.	68
3.7	Variations du signal différentiel ΔS en fonction du délai entre pompe et sonde dans la région des petits fragments avec différents gaz pour la génération HHG, donc différentes énergies des impulsions XUV. .	69
3.8	Variations du signal différentiel ΔS en fonction du délai entre pompe et sonde dans la région des petits fragments avec différentes intensités de pulse IR	69
4.1	Labels utilisés pour nommer les groupes fonctionnels de la Caffeine.	74
4.2	Les différents conformères de la Caféine en DFT-X3LYP	76
4.3	Spectre de photoélectrons de la molécule de Caféine obtenue au niveau LC-PBE96-aug-cc-pVDZ de théorie.	78
4.4	Contribution à la densité de charge totale de la Caféine neutre de 3 orbitales de valence interne centrées sur des azotes liés à des groupes méthyles	79
4.5	Orbitales Kohn-Sham appartenant à la région d'intérêt du spectre de photo-électrons obtenu avec NCHEM. Elles sont indexées dans l'ordre croissant d'énergies d'orbitales obtenu avec DFTB+	80
4.6	Évolution temporelle des liaisons du reste de la molécule à (a) : le groupe CO-1 et (b) : le groupe CH3-1. Chaque courbe est obtenue par intégration des équations de la TD-DFTB à partir des états d'ionisation soudaine depuis les orbitales KS sélectionnées. Le code couleur est spécifié dans le cadre sous les figures.	81

4.7	Évolution temporelle des liaisons N-Méthyle pour les groupes CH3-1 (a), CH3-2 (b) et CH3-3 (c). On compare ici les trajectoires d'ionisation soudaine depuis les orbitales KS internes dont les profils de densité sont centrés sur les méthyles.	82
4.8	Évolution de la liaison N-Méthyle dans le cas du groupe CH3-1 au cours des trajectoires de dynamique moléculaire issues de l'ionisation soudaine des orbitales de valence internes de la Caféine.	83
4.9	Illustration de la méthode NEB RheoMan [2019]	85
4.10	Barrière réactionnelle associée au retrait du groupe CO-1	89
4.11	Barrière réactionnelle associée au retrait du groupe CO-2	90
4.12	Barrière réactionnelle associée au retrait du groupe CH3-1	90
4.13	Barrière réactionnelle associée au retrait du groupe CH3-2	91
4.14	Barrière réactionnelle associée au retrait du groupe CH3-3	91
4.15	Surfaces d'énergie potentielle d'états excités selon les modes (a) q_{27} , (b) q_{36} et (c) q_{45}	92
4.16	Surfaces d'énergie potentielles verticales au MEP associé à la dissociation des groupes Méthyles et Carbonyle dans l'état fondamental et certains états excités voisins de la transition $5 \rightarrow 37$. (a) : retrait de CO-1 (b) CO-2 (c) CH ₃ -1 (d) CH ₃ -2 et (e) CH ₃ -3	94
4.17	Histogramme des énergies d'activation pour outrepasser la barrière réactionnelle liée au retrait du groupe CH ₃ -3 lorsque celui ci se trouve dans l'état excité correspondant à la transition donnée en abscisse. . .	96
4.18	Histogramme des énergies d'activation pour outrepasser la barrière réactionnelle liée au retrait du groupe CO ₁ -1 lorsque celui ci se trouve dans l'état excité correspondant à la transition donnée en abscisse. . .	97
5.1	Évolution du trou porté par différents groupes fonctionnels de la Caféine après ionisation soudaine de l'orbitale KS 3	104
5.2	Évolution du trou porté par différents groupes fonctionnels de la Caféine après ionisation soudaine de l'orbitale KS 4	105
5.3	Groupes fonctionnels de la molécule de Caféine	105
5.4	La section efficace d'absorption de la Caféine donné par la TD-DFTB avec et sans CAP (noté $i\Gamma$) ainsi que pour des calculs <i>ab-initio</i> TDDFT (PBE) avec différentes bases. Les spectres TDDFT sont élargis par des lorentziennes de largeur 0.1 eV. L'élargissement des spectres TD-DFTB provient de la durée finie de simulation et du CAP.	107
5.5	Le spectre $I(\omega)$ du pulse expérimental et son fit. L'encart montre le potentiel-vecteur dépendant du temps qui lui est associé.	108
5.6	La probabilité d'ionisation unique $P^1(t)$ pour une polarisation laser selon l'axe x et différentes intensités. Pour $I = 1.0 \times 10^9$ W/cm ² , approximativement 4.5×10^{-5} électrons quittent le système.	110
5.7	Évolution du trou de charge sur plusieurs groupes fonctionnels après ionisation avec un pulse laser de 10 fs d'intensité $I = 1.0 \times 10^9$ W/cm ² . 111	
5.8	Évolution du trou de charge sur plusieurs groupes fonctionnels après ionisation avec un pulse laser de 10 fs d'intensité $I = 1.0 \times 10^9$ W/cm ² 112	
5.9	Évolution du trou de charge sur plusieurs groupes fonctionnels après ionisation avec un pulse laser de 10 fs d'intensité $I = 1.0 \times 10^9$ W/cm ² . 112	

Liste des tableaux

2.1	Éléments de matrice de $h_{\mu\nu}^0$ retenus dans les calculs en fonction des centres des fonctions de bases impliqués. On adopte la convention suivante : $\mu \in a, \nu \in b$ et c est le centre de v_{eff}	45
4.1	Énergies totales du cation Caféine ⁺ évaluées pour chacun des conformères de la molécule. Ces grandeurs sont calculées avec dftb ⁺	77
4.2	Résumé des canaux de fragmentation disponibles pour le cation Caféine ⁺ en ses groupes fonctionnels. les énergies sont calculées avec DFTB ⁺ et le jeux de paramètres <i>mio-0-1</i>	87
4.3	Modes propres sélectionnés donnés pour information.	97

Remerciements

Je voudrais d'abord remercier mon directeur de thèse, Thomas Niehaus, d'avoir encadré ce travail. Votre scepticisme intransigeant et votre rigueur scientifique m'auront beaucoup appris. Je vous remercie de m'avoir communiqué cet esprit d'analyse. Vos conseils, votre méthode et les outils que vous m'avez transmis me sont très précieux.

Je remercie également les membres de mon jury pour avoir porté leur attention sur mon travail : Merci tout d'abord à Mme Amanda Ross pour avoir accepté de le présider. Merci ensuite à MM Hans Christian Weissker et Aurélien De la Lande pour avoir rapporté ce travail, pour vos critiques, vos remarques et notre longue discussion après la soutenance. Merci à M Denis Jacquemin pour avoir examiné mon travail et m'avoir fait l'honneur de venir à Lyon pour ma soutenance. Enfin, merci à Mme Marie-Ange Lebeault pour votre rôle tout au long de mon parcours. Pendant ma licence, votre présence, vos conseils et votre franchise m'auront aidé à mieux comprendre le monde universitaire. Vous étiez la première à m'avoir encouragé à poursuivre jusqu'au doctorat. Votre présence au jury revêtait une importance toute particulière pour moi et je vous suis profondément reconnaissant de vous être penché une dernière fois sur mon cas.

Je tiens ensuite à remercier M Dany Davesne, directeur de l'école doctorale PHAST à laquelle j'étais rattaché pendant le doctorat. Votre aide à la fin de la thèse a été décisive pour affronter la dernière année. Merci de vous être autant impliqué dans le bon déroulement de ce travail. Une profonde gratitude va aussi à Mme Sylvie Flores, secrétaire de l'école doctorale. Merci d'avoir pris de votre temps pour m'écouter et me conseiller pour la préparation de ma soutenance. Merci également pour votre soutien et votre écoute dans les moments difficiles.

Je remercie bien sûr le Labex IMUST d'avoir financé ce travail de thèse, et à Mme Amandine Ducreux pour avoir pris en charge une part des longues démarches qui m'ont permis d'être accueilli à l'ILM en tant qu'étranger. Pour les mêmes raisons, les membres de l'espace Ulys, service d'accueil des étrangers à l'Université, ont également mes remerciements chaleureux.

Aux doctorants de l'Institut, avec qui j'ai eu le plaisir de partager mon quotidien ces trois ans, je voulais dire ma joie de les connaître ! Romain B., Anthony, Kevin, Samir, Laura, Fatemeh, Cécilia, Alexis, Floriane, Gabriela et tant d'autres.. Merci tous nos rires pendant les pauses. Merci pour toutes nos discussions, nos échanges de bouquins... même pour les taquineries sur l'épaisseur de ma barbe ! Malgré votre manque de goût en matière de visagisme pour thésard hirsute, vous êtes de merveilleux collègues. Lorsque la thèse s'est faite plus difficile pour moi, lorsque je trouvais moins le temps d'être avec vous, j'avais toujours votre mot aimable... Merci pour ça aussi !

À mes amis, je rappelle simplement mon amour. Il ne m'est pas possible de rendre justice à votre importance en si peu de mots. Sans votre soutien et votre affec-

tion, je n'aurais pas été capable de mener le doctorat à si bon terme. Votre présence à mes côtes fut une véritable planche de salut.

Romain et Nicolas, je vous remercie tendrement pour avoir été présents lorsque l'espoir me manquait. Plus généralement, merci pour toutes ces années de joies et de rires. Merci pour toutes ces discussions physiciennes enfumées et passionnates (dans cet ordre)! Xavier, je pense également fort à toi en écrivant ces lignes.. La thèse aura été très difficile et je regrette vraiment que cela nous ait un peu éloigné. Je veux vous dire à tout les trois à quel point je me sens chanceux de vous connaître, vous et vos excentricités botaniques, culinaires, métallurgiques, myrmécéenes, artistiques et décoratoires (eh oui... tout ça!).

Chanceux, je le suis aussi d'avoir affronté ma dernière année avec toi, Cassandra. Je ne saurais que trop te remercier pour ton rôle durant cette période, lorsque la lutte était la plus âpre, et le stress le plus grand pour moi. Je te remercie pour tout nos débats, tout les partages de nos doutes, toutes tes blagues (sauf celle du Pékinois). Merci pour tous ces vendredis où après un retour trop tardif du laboratoire, on finissait ébétés et somnolents devant un film. La bonne humeur indéfectible que tu gardes dans les moments difficiles, et ta si grande humanité ont été profondément inspirants pour moi. Je te remercie pour tout ce que j'ai pu apprendre à ton contact. J'aurais probablement moins tiré enseignement de cette expérience sans toi. Merci pour tout.

Dans sa grande bonté, la Fortune (F majuscule) t'aura également mise sur ma route, Simon. J'ai trouvé en toi un exceptionnel co-bureau, car enfin : Qui peut se passionner à la fois de petits poneys magiques, de leur potentiel pour bâtir des univers Heroic-Fantasy, d'histoire du XXe siècle (et éventuellement de transport électronique dans les oxydes, en présence de défauts et impuretés)? Peu de monde, si tu veux mon avis. Passer ces trois ans en ta compagnie quotidienne à été un vrai plaisir. Je te remercie pour tous nos échanges enflammés en histoire et en physique et tous tes éclairages en physique du solide (qui sans toi demererait occulte). Merci également d'avoir été là, dans les derniers instants de ma rédaction. Ton aide et ton soutien ont été décisifs pour moi. Je ne l'oublierai pas de sitôt.

C'est ensuite à toi, Hubert, que je voudrais témoigner de ma profonde gratitude. Je te remercie d'avoir partagé ta passion sans bornes pour la physique avec moi. Une grande part du plaisir que j'ai eu à étudier cette science t'est dû. Depuis le TD d'électromagnétisme où l'on s'est rencontré, nous avons abordé mille-et-un sujets ensemble (si bien que je te dois aussi une bonne part de ma culture). C'est véritablement à travers toi que j'ai découvert la plupart des domaines qui me passionnent le plus. Merci infiniment pour cela.

Je voudrais également remercier les amis que j'ai moins eu l'occasion de croiser par la rudesse du quotidien de thésard, et/ou leur distance sur le campus et en dehors. Lucile, tu es la première à m'avoir permis d'échanger sur la thèse et ses difficultés. Je te remercie vraiment pour ça! Merci aussi pour tout tes conseils et ton écoute. Marina, merci pour tout tes encouragements pendant ma rédaction, et merci d'avoir démystifié la pâtisserie de pot de thèse pour moi. J'étais ravi de contribuer au pot de Nicolas grâce à toi. Et Tahar, je pourrais te remercier pour toutes les fois où on a partagé le thé ensemble mais je préfère (dans un accès masochiste peut être) te remercier pour toutes les fois où on s'est fritté en discussion. Mon cuir chevelu lui ne te remercie pas. Mes connaissances sur Napoléon peut être.

Enfin, et pour clore ces remerciements, je voudrais adresser une tendre pensée à ma famille. Je vous remercie de m'avoir donné l'opportunité de venir étudier les

REMERCIEMENTS

sciences en France. Je vous remercie de m'avoir soutenu dans mon envie de poursuivre une formation à la recherche, malgré vos réserves. Je suis profondément fier de vous avoir tous.

Introduction

Dans le prolongement des efforts qui ont été effectués depuis les travaux de A. Zewail grâce au développement d'impulsions femtosecondes et l'émergence de la femto-chimie, le développement récent d'impulsions laser ultrabrèves dans les ultraviolets extrêmes a permis l'avènement de la physique attoseconde. Par leurs durées, ces impulsions permettent de résoudre les mouvements complexes ayant cours au sein de solides ou de molécules aux échelles de temps où ceux-ci se produisent. À l'échelle femtoseconde, la dynamique des noyaux nous est révélée, permettant ainsi de contempler les processus microscopiques à l'oeuvre dans les réactions chimiques basées sur le transfert de charge. L'échelle attoseconde permet, elle, d'avoir accès à la dynamique électronique permettant ainsi d'observer directement les phénomènes ayant cours lors d'une photo-excitation ou d'une photo-ionisation.

Le concept de *migration de charge*, élaboré par Lorenz Cederbaum en 1999, et qui prédit la présence d'un mouvement de charge ultrabref dû seulement au mouvement électronique après photo-excitation d'une molécule a ainsi pu être observé grâce à ces outils. Ils laissent entrevoir de telles possibilités dans le contrôle et la compréhension de la chimie qu'un effort de recherche considérable est fourni pour leur développement, et leur exploitation expérimentale.

C'est dans ce contexte que durant sa thèse à l'Institut Lumière Matière de Lyon, Alexandre Marciniak sous la direction de Franck Lépine, a conduit une expérience de spectrométrie de masse pompe sonde sur la molécule de Caféine. L'idée de base de l'expérience est la suivante : on initie une dynamique avec un premier pulse laser ultrabref (la pompe), et on la sonde avec un deuxième, retardé précisément. Dans le cas de l'expérience qui nous a intéressée ici, la pompe est un pulse laser dans l'ultraviolet extrême et la sonde est un pulse infrarouge. Les retarder d'environ 40 femtosecondes avant de les envoyer sur des molécules de Caféine en phase gazeuse fait suivre à ces dernières une fragmentation spécifique que j'ai tenté d'expliquer pendant ma thèse.

L'étude théorique des processus pouvant expliquer cette fragmentation est d'une complexité inouïe. En tant qu'objet microscopique, la molécule de Caféine est régie ultimement par les lois de la mécanique quantique et doit être décrite par elles pour comprendre ce phénomène. Puisqu'elle est constituée de 112 protons et du même nombre d'électrons, sa description relève de plus du problème à N corps. La dimensionnalité de ce problème croît tellement vite avec le nombre de corps en jeu que l'on parle volontier de « mur exponentiel » pour l'évoquer. Pour espérer aboutir à des prédictions, il faut pouvoir contourner cette complexité.

De nombreuses approches théoriques ont été développées à cette fin. Pour traiter des questions qui nous intéressent ici et aboutir à des résultats précis et sûrs, les techniques de calcul utilisées sont encore très complexes et nécessitent souvent des moyens de calculs informatiques très importants, et du temps, pour pouvoir être exploitées.

Pour notre part, nous avons adopté une méthode de résolution du problème à N corps basée sur des approximations et des simplifications réduisant considérablement le temps de calcul nécessaire. La méthode TD-DFTB (l'acronyme de *Time Dependent-Density Functional Based Tight Binding*). Même si ces simplifications se font au prix d'une perte de précision parfois conséquente, on peut espérer reproduire certaines qualités des phénomènes que l'on cherche à étudier. C'est ce qui a motivé le choix de cette méthode.

La thèse qui va suivre s'organise de la façon suivante :

Dans un premier temps, on exposera les méthodes théoriques que nous avons utilisées pendant ce doctorat. Le premier chapitre sera consacré à la description des équations de la Théorie de la fonctionnelle de la densité et son extension aux phénomènes dépendants du temps.

Le deuxième chapitre sera consacré à la méthode DFTB, version statique de la TD-DFTB dont nous détaillerons les approximations et simplifications avant de passer à sa version dépendante du temps.

Le troisième chapitre donnera des informations sur le principe de production d'impulsions attosecondes qui a permis la mise en place d'expériences comme celle de nos collaborateurs avant de retranscrire leurs résultats.

Le quatrième chapitre donne des informations sur le paysage énergétique de la Caféine tel que prédit par la méthode DFTB. Il révèle notre première approche pour résoudre le problème.

Le cinquième chapitre, enfin, est consacré à la description d'une méthode permettant l'étude de la migration de charge dans la Caféine. Nous y retranscrivons les résultats d'un article publié dans le journal EPJD

Chapitre 1

Bases Théoriques de la Thèse

Sommaire

1.1	Introduction	8
1.1.1	Généralités	8
1.2	Théorie de la fonctionnelle de la densité stationnaire	11
1.2.1	Remarques préliminaires	11
1.2.2	Théorèmes d'Hohenberg-Kohn	12
1.2.3	Approche Kohn-Sham	14
1.2.4	Approche LCAO	16
1.3	Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps	19
1.3.1	Fondements de la TD-DFT	19
1.3.2	Théorème de Van-Leuwen et équation de Kohn Sham dépendante du temps	20
1.3.2.1	Traitement auto-cohérent :	22
1.3.2.2	Résolution numérique :	23
1.3.3	Théorie de la réponse linéaire	26
1.3.3.1	Calcul de la fonction réponse en théorie des perturbations	27
1.3.3.2	Réponse linéaire du système Kohn-Sham	29
1.3.4	Calcul des énergies d'excitation : équation de Casida	30
1.3.4.1	Obtention des spectres d'absorption	33
1.4	Références	36

1.1 Introduction

Si l'on s'intéresse aux propriétés de la matière à l'échelle microscopique, la théorie quantique est celle qui nous renseigne le mieux sur l'état et le fonctionnement des choses. Elle met à disposition du physicien, chimiste, biologiste et informaticien, les outils nécessaires à l'appréhension d'un *système quantique*. Par cela on entend généralement un système suffisamment petit et isolé pour être régi par les lois de cette théorie.

Dans ce travail, on s'intéressera aux propriétés de molécules isolées en interaction avec un champ électrique extérieur. Naturellement, les outils formels utilisés dans ce travail sont issus de la théorie quantique. On tâchera ici de les rappeler brièvement.

1.1.1 Généralités

Pour commencer, il convient de rappeler l'équation fondamentale d'évolution d'un système quantique : l'incontournable équation de Schrödinger qui s'écrit :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (1.1)$$

Elle met en jeu :

- Ψ : La fonction d'onde. Amplitude de probabilité associée à l'ensemble des particules du système. C'est par son intermédiaire que l'on décrit son état. Dans le cas de N particules sans spin par exemple, c'est une fonction $\Psi : \mathbb{R}^{3N} \rightarrow \mathbb{C}$, et son module au carré donne la densité de probabilité de présence de N particules dans l'élément infinitésimal de l'espace des configurations $d^{3N}r$
- \hat{H} : Opérateur Hamiltonien agissant sur Ψ . Il est associé à l'observable énergie, d'intérêt capital. La connaissance de son spectre par des techniques exactes ou approchées constitue un des objectifs principaux de toute étude en science de la matière à l'échelle microscopique.

Les systèmes qui nous concernent sont moléculaires. Ils sont constitués d'électrons et de noyaux interagissants entre eux via la force de Coulomb. Si l'on considère le cas d'une molécule de M noyaux et n électrons, la fonction d'onde

$$\Psi(\mathbf{R}_1, \Sigma_1, \dots, \mathbf{R}_N, \Sigma_N, \mathbf{r}_1, \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N, t)$$

dépend des positions des noyaux et électrons (resp. $\{\mathbf{R}_k\}$ et $\{\mathbf{r}_l\}$), et de l'état de spin de chacune des particules en jeu. On négligera ce dernier dans toute la suite de ce travail, sauf mention contraire. Lorsque \hat{H} ne dépend pas explicitement du temps, ce qui sera le cas dans de nombreuses situations d'intérêt pour nous, la dépendance temporelle de la fonction d'onde se résume à une phase ($e^{i\theta(t)}$). Cette dernière n'affectant pas la valeur des observables physiques, on ne la notera pas explicitement pour des problèmes indépendants du temps.

L'opérateur Hamiltonien d'un système moléculaire s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{NN} \quad (1.2)$$

Où l'on a posé :

$$\begin{aligned}\hat{T}_e &= \sum_{i=1}^n -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_{\mathbf{r}_i} & \hat{T}_N &= \sum_{i=1}^M -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\mathbf{R}_i} \\ \hat{V}_{ee} &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} & \hat{V}_{NN} &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^M \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^M \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \\ \hat{V}_{Ne} &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i|\end{aligned}$$

- \hat{T}_e : Énergie cinétique totale des électrons
- \hat{T}_N : Énergie cinétique totale des noyaux
- \hat{V}_{ee} : Énergie potentielle d'interaction électron-électron
- \hat{V}_{NN} : Énergie potentielle d'interaction noyau-noyau
- \hat{V}_{Ne} : Énergie potentielle d'interaction noyau-électron

On a noté Δ l'opérateur Laplacien, indexé par \mathbf{R}_i ou \mathbf{r}_i suivant qu'il agisse respectivement sur les coordonnées nucléaires ou électroniques. ϵ_0 fait référence à la permittivité du vide, e à la charge élémentaire, et Z_i au numéro atomique des noyaux du système

La complexité de l'équation de Schrödinger avec un tel hamiltonien est inouïe. Les seuls cas connus de solutions analytiques concernent les atomes hydrogénoïdes, lorsque l'on se restreint à étudier 1 électron de manière quantique. Aborder le problème dans toute sa généralité exige de faire quelques approximations que nous allons détailler succinctement dans la suite.

Pour simplifier le problème, considérons la situation suivante : à chaque instant, les électrons baignent dans le potentiel créé par les noyaux considérés comme fixes. Sous cette approximation, on peut séparer l'hamiltonien moléculaire en deux parties :

$$\hat{H} = \mathcal{H}_{el}(\{\mathbf{R}_k\}; \{\mathbf{r}_l\}) + \mathcal{H}_{nuc}(\{\mathbf{R}_k\})$$

Où on défini :

$$\mathcal{H}_{el}(\{\mathbf{R}_k\}; \{\mathbf{r}_l\}) = \hat{T}_e(\{\mathbf{r}_l\}) + \hat{V}_{ee}(\{\mathbf{r}_l\}) + \hat{V}_{Ne}(\{\mathbf{R}_k\}, \{\mathbf{r}_l\}) + \hat{V}_{NN}(\{\mathbf{R}_k\})$$

On a explicité ici la dépendance paramétrique de \mathcal{H}_{el} vis à vis de la position des noyaux. Pour alléger les notations, on fera référence à l'ensemble des coordonnées nucléaires par \mathbf{R}_k et électroniques par \mathbf{r}_l . Séparés de la sorte et compte tenu de l'hypothèse des noyaux fixes, ces opérateurs satisfont la propriété de commutation suivante : $[\mathcal{H}_{el}, \mathcal{H}_{nuc}] = 0$. Ils forment donc un ensemble complet d'observables qui commutent. Si les fonctions propres $\phi_i(\mathbf{R}_k; \mathbf{r}_l)$ de \mathcal{H}_{el} sont connues, on peut développer la fonction d'onde du système de la sorte :

$$\Psi(\mathbf{R}_k, \mathbf{r}_l, t) = \sum_{i=1} \chi_i(\mathbf{R}_k, t) \phi_i(\mathbf{R}_k; \mathbf{r}_l) \quad \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (1.3)$$

En injectant (1.3) dans l'équation de Schrödinger, en multipliant à gauche par ϕ_i^* , et en tirant profit de la condition d'orthonormalisation, on constate que les fonctions χ_i sont solutions d'un système d'équations différentielles couplées :

$$[E_i(\mathbf{R}_k) + \hat{T}(\mathbf{R}_k)] \chi_i(\mathbf{R}_k, t) + \sum_j C_{ij} \chi_j(\mathbf{R}_k, t) = \frac{\partial \chi_i(\mathbf{R}_k, t)}{\partial t} \quad (1.4)$$

Où $E_i(R)$ fait référence à la valeur propre de \mathcal{H}_{el} . Les coefficients de couplage C_{ij} traduisent l'influence de la dynamique des noyaux sur l'état quantique du nuage électronique. Ils mettent à jour la possibilité de transitions entre états électroniques ϕ_i dues au mouvement des noyaux. Ils s'écrivent :

$$C_{ij} = \langle \phi_i | \hat{T}_{NN}(\mathbf{R}_k) | \phi_j \rangle - \sum_K \frac{\hbar}{M_K} \langle \phi_i | \nabla_{R_K} | \phi_j \rangle \nabla_{R_K}$$

Si on néglige la valeur de ces coefficients, alors les équations (1.4) se découplent. Cela revient à supposer que le mouvements des noyaux n'affectent pas l'état des électrons. On peut ainsi séparer les variables électroniques et nucléaires de sorte que la fonction d'onde du système peut se réduire à :

$$\Psi(\mathbf{R}_k, \mathbf{r}_l, t) = \phi(\mathbf{R}_k; \mathbf{r}_l) \chi(\mathbf{R}_k, t)$$

Cette approximation, dite de *Born-Oppenheimer* est très fréquemment utilisée en physique moléculaire. Elle se justifie par le fait que classiquement, comme les électrons sont bien moins massifs que les noyaux, ils peuvent s'adapter quasi-instantanément à leur mouvement. En contraignant la forme de la fonction d'onde du système à l'étude, elle simplifie considérablement la complexité initiale du problème.

Une autre simplification du problème à N corps peut s'obtenir en tenant compte de la nature de fermions des électrons. Il convient d'évoquer la *Méthode de Hartree-Fock* (HF) qui propose d'approximer la fonction d'onde électronique du système, notée dorénavant ψ_e par un déterminant de Slater :

$$\psi_e(\mathbf{x}_l) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \phi_1(\mathbf{x}_2) & \dots & \phi_1(\mathbf{x}_n) \\ \phi_2(\mathbf{x}_1) & \phi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \phi_2(\mathbf{x}_n) \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ \phi_n(\mathbf{x}_1) & \dots & \dots & \phi_n(\mathbf{x}_n) \end{vmatrix}$$

Où l'on abrège par \mathbf{x} les coordonnées d'espace et de spin d'un électron HF $\mathbf{x} \equiv (\mathbf{r}, s)$. Les fonction ϕ_i sont appelées spin-orbitales. Elles représentent les états individuels que peuvent occuper les électrons. Elles s'écrivent dans le cas général :

$$\phi_i(\mathbf{x}, s) = \chi_i(\mathbf{r}) \sigma_i(s)$$

χ contient la dépendance spatiale de ψ_e et σ celle en spin.

Approximer l'état d'un système d'électrons par un tel déterminant permet de rendre compte de leur nature de fermions. En effet, pour être physiquement acceptable, la fonction d'onde d'un système de ce type de particules se doit d'être antisymétrique par échange de coordonnées. Cette propriété est satisfaite par le déterminant de Slater. Les spin-orbitales sont déterminée à l'aide du principe variationnel de Rayleigh-Ritz (Drake [2005]). Il permet d'obtenir les équations de Hartree-Fock dont les ϕ_i sont solutions.

Dans l'approche Hartree-Fock chaque électron ressent le champ moyen crée par les autres particules. La structure électronique est obtenue en résolvant le problème d'une particule baignant dans un potentiel moyen. Ceci est une **conséquence directe** de l'utilisation d'un déterminant de Slater unique. Cette approche n'est valable que pour des systèmes où les électrons sont faiblement corrélés. Au cours de cette thèse, on a été amené à étudier la dynamique d'un trou de charge, conséquence d'une ionisation par laser d'une molécule. Dans ce genre de situation, les effets de la

corrélation électronique sont loin d'être négligeables. L'approximation de Hartree-Fock n'est pas adaptée à notre étude. Il existe bien de nombreuses autres approches se basant sur une approximation plus réaliste de la fonction d'onde du système *a priori*. Par exemple, la méthode Configuration-Interaction (CI) (que l'on trouvera exposée en détail dans Taylor [1994] ou Szabo and Ostlund [1996]) propose d'utiliser une combinaison linéaire d'un grand nombre de déterminants de Slater. Elle permet d'obtenir des résultats plus précis qu'avec HF, mais présente l'inconvénient d'être plus lourde numériquement. A cela s'ajoute le fait que les résultats obtenus de la sorte peuvent être très difficiles à interpréter physiquement. On peut évoquer d'autres méthodes basées sur la fonction d'onde (Coupled Cluster, Many Body Perturbation Theory, décrites par exemple dans Magnasco [2013]), mais pour être précises, elles nécessitent aussi une grande puissance de calcul.

Fondamentalement, les approches basées sur la fonction d'ondes sont limitées par l'objet même qu'elles cherchent à décrire précisément. La description complète de l'état d'un système à travers sa fonction d'onde requiert la connaissance d'une fonction dans un espace à $3N$ dimensions (N étant le nombre de particules). La quantité d'informations à stocker dans ce cas croît exponentiellement avec N . En effet, si l'on décide de discrétiser la fonction d'onde avec p points par dimensions, on a à mettre en mémoire p^{3N} nombres. En prenant l'exemple d'un système à 10 particules, et $p = 10$, on se retrouve avec 10^{30} nombres à enregistrer. Même si l'on utilisait une représentation numérique des nombres réels en simple précision (`float`), la fonction d'onde ferait $4 \cdot 10^{30}$ octets, ce qui excède déjà largement les ressources qui nous sont accessibles. (Pour une discussion très éclairante sur les limites de l'utilisation des approches basées sur la fonction d'onde à N électrons, on pourra consulter Kohn [1999])

Nous avons pour notre part adopté une approche différente pour aborder le problème à N corps quantiques en interaction. Cette approche, la *Théorie de la fonctionnelle de la densité* ou DFT pour l'acronyme anglais, se base sur la densité électronique comme variable de base. Dans la section suivante, nous présenterons succinctement cette méthode, ses avantages, et ses limites.

1.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité stationnaire

1.2.1 Remarques préliminaires

Avant toute chose, définissons nos termes. La densité électronique, ou la probabilité de trouver un électron dans un volume d'espace infinitésimal d^3r se calcule comme suit :

$$\rho(\mathbf{r}) = n \int \dots \int |\psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)|^2 d^3r_2 \dots d^3r_n \quad (1.5)$$

Cette grandeur permet, à l'instar de la fonction d'onde, de calculer la valeur de toute observable \hat{O} physiquement accessible .

L'idée d'utiliser la densité comme variable de base remonte aux années 1920. Le modèle de Thomas et Fermi proposait alors d'obtenir la densité électronique d'un gaz d'électrons homogène en minimisant une fonctionnelle d'énergie à partir du principe variationnel de Rayleigh-Ritz. Dans le prolongement de cette idée, deux théorèmes d'Hohenberg et Kohn, démontrés dans les années 60 (dans l'article Hohenberg and Kohn [1964]), montrent qu'il est possible de décrire complètement un système d'électrons à partir de la connaissance de leur densité.

Il convient de rappeler pour la suite l'expression de l'Hamiltonien électronique d'un système moléculaire :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} \quad (1.6)$$

On adoptera la convention de noter $\hat{V}_{Ne} \equiv \hat{v}_{ext}$ et nous utiliserons les unités atomiques ($\hbar = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = e = 1$)

1.2.2 Théorèmes d'Hohenberg-Kohn

Le **premier Théorème d'Hohenberg-Kohn** s'énonce comme suit :

Les propriétés dans l'état fondamental d'un système électronique soumis à un potentiel externe v_{ext} ne dépendent que de la densité électronique en chaque point $\rho(\mathbf{r})$.

Dit autrement, il y a correspondance biunivoque entre densité dans l'état fondamental du système d'électrons et le potentiel externe dans lequel ils sont plongés (à une constante près).

Preuve :

Supposons que deux potentiels externes v et v' , différents par plus d'une constante, produisent la même densité électronique $\rho_0(\mathbf{r})$ à l'état fondamental. On notera \hat{H} et \hat{H}' les opérateurs Hamiltoniens associés à ces potentiels ; E et E' leurs énergies dans l'état fondamental, et enfin ψ_e et $\psi_{e'}$ les fonctions d'onde que l'on peut leur associer. On peut alors écrire, à l'aide du principe variationnel :

$$E = \langle \psi_e | \hat{H} | \psi_e \rangle \leq \langle \psi_{e'} | \hat{H} | \psi_{e'} \rangle \quad (1.7)$$

$$E' = \langle \psi_{e'} | \hat{H}' | \psi_{e'} \rangle \leq \langle \psi_e | \hat{H}' | \psi_e \rangle \quad (1.8)$$

De plus, en utilisant l'expression (1.6), on a :

$$\langle \psi_{e'} | \hat{H}' | \psi_{e'} \rangle = \langle \psi_{e'} | \hat{H} | \psi_{e'} \rangle - \langle \psi_{e'} | \hat{H}' - \hat{H} | \psi_{e'} \rangle \quad (1.9)$$

$$= E' - \int (v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})) \rho_0(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (1.10)$$

De la même manière :

$$\langle \psi_e | \hat{H} | \psi_e \rangle = \langle \psi_e | \hat{H}' | \psi_e \rangle - \langle \psi_e | \hat{H} - \hat{H}' | \psi_e \rangle \quad (1.11)$$

$$= E - \int (v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})) \rho_0(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (1.12)$$

Les expressions (1.7),(1.9) et (1.8),(1.11) conduisent à :

$$E < E' - \int (v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})) \rho_0(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$$

$$E' < E - \int (v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})) \rho_0(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$$

Et cela amène au résultat contradictoire $E + E' < E' + E$. On a ainsi montré que notre supposition de départ était absurde, ce qui prouve le premier théorème d'Hohenberg-Kohn.

Ce résultat permet d'affirmer que la densité électronique contient à elle seule toute l'information nécessaire à la construction du Hamiltonien du système, et par suite toutes ses propriétés.

Le **second Théorème d'Hohenberg-Kohn** s'énonce quant à lui :

Il existe une fonctionnelle de la densité universelle $F[\rho]$ telle que l'énergie du système peut s'écrire sous la forme :

$$E[\rho] = F[\rho] + \int v_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}$$

L'énergie dans l'état fondamental est obtenue en minimisant la fonctionnelle $E[\rho]$:

$$E_0 = \min_{\rho(\mathbf{r})} E[\rho]$$

Il permet de déterminer la densité dans l'état fondamental du système électronique à l'étude.

Pour ce qui nous intéresse on a :

$$F[\rho] = T_e[\rho] + V_{ee}[\rho] \tag{1.13}$$

Remarque : énoncés comme précédemment, les théorèmes d'Hohenberg et Kohn ne s'appliquent que pour l'état fondamental, et si ce dernier n'est pas dégénéré. De plus, pour être valables, les densités doivent respecter la définition (1.5), pour des fonctions d'ondes ψ_e qui sont elles-mêmes l'état fondamental d'un système avec potentiel externe v_{ext} . On parle de *v-représentabilité*. Cette contrainte limite l'utilisation des théorèmes HK.

Levy (Levy [1979]) et Lieb (Lieb [1983]) ont généralisé ces résultats au cas d'un état fondamental dégénéré pour peu que la densité soit *n-représentable* (C'est à dire les densités qui peuvent être associés à une fonction d'onde à N particules).

Bien que ces considérations soient importantes mathématiquement, elles ne présentent aucun intérêt concret pour les calculs. Il convenait toutefois de les évoquer.

De plus, le premier théorème d'Hohenberg et Kohn ne s'applique plus dès lors que l'on tient compte du spin des électrons. Ce problème fut remarqué par Hedin et Von Barth (von Barth and Hedin [1972]) et clarifié plus tard par H. Eschrig (Eschrig and Pickett [2001]).

Le second théorème HK démontre l'existence de $F[\rho]$ mais il ne permet pas d'en donner une expression analytique. Le principal obstacle pour trouver cette dernière vient de ce que l'on ne connaît pas l'action des opérateurs d'énergie cinétique et potentielle sur une fonction d'onde à N corps. L'« expression quantique » de ses observables nous manque. Certaines approches de la DFT prennent ce problème à bras le corps en essayant d'exprimer directement la fonctionnelle 1.13. Il s'agit de la classe de méthodes nommées *orbital-free DFT*. Si l'on peut, à travers elles, avoir un accès plus direct en principe à l'état du système à N corps, on se trouve limité par le fait que la représentation numérique du problème est extrêmement complexe, y compris conceptuellement. Pour cette raison, la communauté des utilisateurs de la DFT lui préfère une autre approche pour exprimer l'énergie totale électronique du système comme fonctionnelle de la densité. Il s'agit de l'approche Kohn-Sham que nous allons présenter dans la section suivante.

1.2.3 Approche Kohn-Sham

Les deux théorèmes présentés dans la section précédente portent en eux la puissance simplificatrice dont on a besoin pour appréhender le problème à N électrons plongés dans le potentiel moléculaire, et faire des prédictions. En effet, s'il y a correspondance entre densité et potentiel externe, la densité **seule** permet d'avoir accès à l'opérateur Hamiltonien moléculaire 1.6 du système et par suite, à l'évolution de ce dernier. L'idée de l'approche Kohn-Sham (KS) est de se donner un système de particules non-interagissantes dont la densité dans l'état fondamental est égale **par construction** à celle du système de départ. Il est proposé d'écrire la fonctionnelle d'énergie du système sous cette forme :

$$E_{KS}[\rho] = T_0[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + \int \rho(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + E_{xc}[\rho] \quad (1.14)$$

Où $T_0[\rho]$ est l'opérateur énergie cinétique pour un système de particules fictives non-interagissantes. On note que cette fonctionnelle contient également la forme classique de l'interaction de Coulomb.

Le terme $E_{xc}[\rho]$ s'appelle *énergie d'échange-corrélation*. Il s'agit d'une correction à la fonctionnelle Kohn-Sham contenant les contributions à la corrélation et l'échange de l'énergie cinétique du système de particules interagissant (qui sont notamment dues au principe d'exclusion de Pauli). Il contient en plus les corrections quantiques de l'interaction inter-électronique. Il vaut **par définition** :

$$E_{xc}[\rho] = T_e[\rho] - T_0[\rho] + V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (1.15)$$

L'idée est ensuite d'explicitier la fonctionnelle $E_{KS}[\rho]$ à l'aide d'une base de fonctions auxiliaires orthonormées $\{\phi_i\}$ (les orbitales). Ces fonctions décrivent l'état des particules fictives non-interagissantes et doivent vérifier :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n n_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (1.16)$$

Où les nombres d'occupations n_i vérifient : $\sum_i^n n_i = n$. Dans le cas le plus général des systèmes à couches ouvertes, ces nombres ne peuvent prendre que les valeurs 0 ou 1. Pour un système à couche fermée, chaque orbitale est occupée par 2 électrons de spins opposés si bien que n_i peut prendre les valeurs 0 ou 2. L'introduction des nombres d'occupations dans la définition de la densité permet en outre de modéliser la structure électronique du système en contact avec un thermostat. En effet, en posant $n_i = f_\vartheta(\varepsilon_i)$ où f_ϑ est la fonction de Fermi-Dirac à température ϑ , on peut rendre compte des excitations thermiques des électrons.

L'opérateur d'énergie cinétique T_0 peut s'exprimer à l'aide de ces fonctions auxiliaires comme :

$$T_0[\{\phi_i\}] = \sum_i^n n_i \langle \phi_i | -\frac{\Delta}{2} | \phi_i \rangle$$

À l'aide de la définition (1.16) la fonctionnelle Kohn-Sham se réécrit alors :

$$E_{KS}[\rho] = \sum_{i=1}^n n_i \langle \phi_i | -\frac{\Delta}{2} | \phi_i \rangle + \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + \int v_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + E_{xc}[\rho] \quad (1.17)$$

On peut la minimiser par rapport aux orbitales à l'aide de l'équation d'Euler-Lagrange :

$$\frac{\delta}{\delta\phi_i} \left[E_{KS}[\rho] - \sum_{i=1}^n n_i \varepsilon_i \left(\int |\phi_i(\mathbf{r})|^2 d^3\mathbf{r} - 1 \right) \right]$$

Les ε_i sont les multiplicateurs de Lagrange associés à la contrainte de normalisation des orbitales. En utilisant maintenant la forme (1.17), on obtient, pour les orbitales ϕ_i occupées :

$$\left[-\frac{\Delta}{2} + v_{ext}(\mathbf{r}) + \underbrace{\int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}'}_{v_H} + \underbrace{\frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})}}_{v_{xc}} \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (1.18)$$

En posant $v_{eff} \equiv v_{ext} + v_H + v_{xc}$, on peut réécrire cette formule sous la forme :

$$\left[-\frac{\Delta}{2} + v_{eff}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (1.19)$$

Cette équation, formellement analogue à une équation de Schrödinger stationnaire porte le nom d'*équation de Kohn-Sham*. Elle traduit la réduction du problème initial en problème à n particules indépendantes baignant dans un potentiel effectif. Les multiplicateurs de Lagrange ε_i s'interprètent eux comme l'énergie de ces particules. Remarquons que v_{eff} dépend, par l'intermédiaire du potentiel d'Hartree v_H , des orbitales ϕ_i solutions du problème. On parle d'*équation auto-cohérente*.

On résout ce problème itérativement : un premier choix arbitraire ou éclairé de fonctions tests permet de construire le potentiel effectif et ainsi résoudre l'équation (1.19). Le nouveau jeu de fonctions obtenu sert ensuite à itérer le processus jusqu'à convergence avec la précision désirée. En sortie de cette boucle, les orbitales obtenues permettent de construire la densité à partir de l'expression (1.5).

Il est délicat de donner un sens physique aux états $|\phi_i\rangle$ et à leurs énergies. Dans la pratique, en DFT-Kohn-Sham, on ne peut pas appliquer le théorème de Koopmans et donc, on ne peut pas assimiler la différence entre l'énergie de l'orbitale vacante de plus basse énergie (LUMO - en anglais), et celle de l'orbitale occupée de plus haute énergie (HOMO) comme étant le gap fondamental (différence entre premier potentiel d'ionisation et première électroaffinité). Néanmoins, les propriétés de symétrie de ces orbitales sont cohérentes avec d'autres méthodes de chimie quantique (Sto-wasser and Hoffmann [1999]), de même que l'ordre des niveaux pour de nombreux systèmes (Baerends et al. [1996]).

Remarque : Les raisonnements qui viennent d'être présentés peuvent être étendu en tenant compte du spin des électrons. Un système de particules Kohn-Sham est construit pour chaque état de spin (up : \uparrow ; down \downarrow). Ils diffèrent par la valeur du potentiel d'échange corrélation ($v_{xc} \rightarrow v_{xc\uparrow}; v_{xc\downarrow}$). (Parr and Yang [1994])

En principe, l'approche Kohn-Sham permet de reconstruire exactement la densité du système d'électrons interagissants. En pratique, il nécessite la connaissance de la fonctionnelle d'échange corrélation $E_{xc}[\rho]$ dont aucune expression analytique d'intérêt pratique n'est aujourd'hui connue. C'est la difficulté principale de la DFT-Kohn-Sham. On sait cependant lui donner la forme suivante :

$$E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \rho(\mathbf{r}) \frac{\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (1.20)$$

où $\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, appelée **trou d'échange corrélation**, s'interprète comme la densité de charge du trou formé au point \mathbf{r} par un électron situé au point \mathbf{r}' . Ce défaut de charge est dû aux interactions de Coulomb répulsives entre électrons et à la répulsion de Pauli. On comprend par 1.20 que $E_{xc}[\rho]$ est l'énergie de cette distribution de charge.

Pour déterminer ce terme, on utilise des approximations guidées par le « bon sens » physique, et quelques contraintes mathématiques qu'il doit respecter, en particulier que le trou d'échange-corrélation doive s'intégrer à -1 . Plusieurs générations de fonctionnelles d'échange-corrélation ont été développées depuis l'avènement de la DFT. La première, celle des fonctionnelles basées sur l'approximation de la densité locale (ou LDA), se base sur l'hypothèse que la densité $\rho(\mathbf{r})$ est globalement uniforme. On néglige ainsi les fluctuations locales de cette grandeur. Elle se justifie dans le cas où les variations attendues de la densité ne sont pas trop grandes. La LDA autorise à définir une énergie d'échange-corrélation par particules KS, si bien que l'on peut écrire :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(n)|_{n=\rho(\mathbf{r})} d^3\mathbf{r}$$

Les fonctionnelles de seconde génération dépendent à la fois de la densité et de son gradient ($\varepsilon_{xc}(\rho) \rightarrow \varepsilon_{xc}(\rho, \nabla\rho)$). On les appelle fonctionnelles GEA (Gradient Expansion Approximation). Ces fonctionnelles ne respectent pas les contraintes mathématiques évoquée plus haut (notamment la règle de somme sur ρ_{xc}) et ont été corrigées pour donner les fonctionnelles GGA (Generalized Gradient Approximation). Des fonctionnelles mettant en jeu les dérivées d'ordre supérieurs de la densité ont également été développées, on parle de méta-GGA.

La troisième génération de fonctionnelles voit se développer des approche dites *hybrides*. La partie d'échange de E_{xc} se voit complétée d'une part Hartree-Fock. Comme l'opérateur d'échange HF est non-local, ce ne sont plus des fonctionnelles de la densité mais des orbitales (ce qui ne pose aucun problèmes dans les calculs). Cette approche est motivée par le fait que la DFT ne corrige pas *l'erreur de self interaction*. En effet, on compte via le potentiel d'Hartree l'interaction de l'électron avec lui même, ce qui n'a pas de sens. En Hartree-Fock, les opérateurs de Coulomb et d'échange s'annulent en considérant ce cas (Szabo and Ostlund [1996]), ce qui a justifié l'introduction de ces fonctionnelles hybrides (Becke [1993])

1.2.4 Approche LCAO

Les calculs de DFT sont presque exclusivement faits à l'aide de moyens informatiques. Pour résoudre l'équation de Kohn-Sham, il faut faire le choix d'une représentation numérique des orbitales. Une option consiste à discrétiser ces fonctions sur une grille, et à représenter les opérateurs différentiels et multiplicatifs de l'équation 1.19 sur cette dernière pour intégrer l'équation de Kohn-Sham (par méthode des éléments finis par exemple (une approche de ce type est par exemple présentée dans Suryanarayana et al. [2010])). Une autre option, celle que nous avons le plus souvent choisie, consiste à développer les orbitales moléculaires sur une base de fonctions auxiliaires. L'espace de Hilbert associé au problème d'une particule quantique dans un potentiel effectif est de dimension infinie. Pour être exact, le développement des orbitales doit se faire sur une base complète de cet espace. En pratique, comme on ne dispose que d'une quantité finie de mémoire, on doit tronquer cette base à un

nombre fini N_{base} de fonctions, si bien que l'on écrit :

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\nu=1}^{N_{base}} c_{i\nu} \chi_{\nu}(\mathbf{r}) \quad (1.21)$$

Dans cette expression, les coefficients $c_{i\nu}$ s'interprètent, dans le langage de l'algèbre linéaire, comme les composantes de $|\phi_i\rangle$ dans la base $\{|\chi_{\nu}\rangle\}$. Cette représentation présente l'avantage de traiter les orbitales comme des vecteurs et les opérateurs comme des matrices, ce qui est très commode numériquement. Elle permet de transformer l'équation (1.19) en problème aux valeurs propres généralisé. En effet, en la projetant sur la base définie plus haut, on a :

$$\mathbf{H}\mathbf{C}_i = \varepsilon_i \mathbf{S}\mathbf{C}_i \quad (1.22)$$

Où $\mathbf{H} \equiv \langle \chi_k | -\frac{\Delta}{2} + \hat{v}_{\text{eff}} | \chi_l \rangle$ représente la matrice hamiltonienne du système Kohn-Sham dans la base de fonctions ; $\mathbf{S} \equiv \langle \chi_k | \chi_l \rangle$ est la matrice de recouvrement (lorsque la base est orthonormée, cette matrice est égale à l'identité), et \mathbf{C}_i représente le vecteur des coefficients de l'orbitale considérée.

Pour que le développement sur une base de fonctions soit précis, on peut augmenter le nombre de fonctions de base. Cela présente l'inconvénient d'augmenter la complexité du problème (qui croît comme N_{base}^3). La précision peut également être augmentée par un choix judicieux de ces fonctions. Idéalement, ce choix [des fonctions χ_{ν}] doit s'opérer de manière à être conforme à la physique du problème. Les performances seront en effet rehaussées si les fonctions possèdent les bons comportements asymptotiques. Habituellement, on utilise des orbitales atomiques centrées sur les atomes et construites à partir d'une situation connue. Par exemple les *Orbitales de Type Slater* (STO) qui sont similaires aux solutions de l'équation de Schrödinger pour les atomes hydrogénoïdes dans l'état fondamental, s'écrivent :

$$S_{nlm}^{\zeta}(r, \theta, \varphi) = N_{STO} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_l^m(\theta, \varphi)$$

Ici, N_{STO} est une constante de normalisation ; n joue le rôle de nombre quantique principal, ζ correspond à une charge effective (écranée par les autres électrons), et les fonctions Y_l^m sont les harmoniques sphériques.

Les orbitales STO présentent l'intérêt de bien reproduire le comportement de la fonction d'onde au voisinage des noyaux. Elles respectent en effet le théorème de Kato (Kato [1957]) qui énonce que dans un potentiel Coulombien, les fonctions d'ondes électroniques doivent posséder un point de rebroussement aux positions des noyaux. De plus, leur décroissance exponentielle à longue portée leur donne le bon comportement asymptotique. Cependant, ces orbitales ne possèdent pas de noeuds radiaux. Pour corriger ce problème, on a recours à des combinaisons linéaires de STO. De plus l'efficacité de ces fonctions se trouve limité par le fait que le calcul des intégrales des éléments de la matrice hamiltonienne est difficile car elles ne sont pas résolubles analytiquement. Pour simplifier leur évaluation, il est courant d'approximer les fonctions STO par une combinaison linéaire de fonctions gaussiennes (GTO) qui s'obtiennent, en coordonnées polaires

$$G_{nlm}(\mathbf{r}) = N Y_l^m(\theta, \varphi) r^{2n-2-l} e^{\zeta r^2}$$

L'exposant l de ces fonctions définit le type d'orbitales considérées (s , p , d , f ... etc.). À la différence des fonctions STO, les gaussiennes ne reproduisent pas correctement le comportement d'une orbitale moléculaire. En particulier, la décroissance de ces fonctions est trop « rapide » pour décrire des états d'électrons plongés dans un potentiel Coulombien.

Ces 2 types d'orbitales permettent de construire des espaces de fonctions d'ondes (*i.e* des fonctions de carré intégrable) complets. Néanmoins, le nombre de GTO nécessaire à l'obtention d'une précision convenable est plus important que celui des STO (on peut grossièrement considérer qu'une précision similaire sera atteinte avec 3 fois plus de GTO que de STO). Ce défaut est compensé par l'efficacité numérique des gaussiennes.

L'ensemble de leurs propriétés font des STO et GTO les fonctions les plus utilisées pour l'étude de systèmes non-périodiques dans de nombreuses méthodes de chimie informatique. Une fois le type d'orbitales choisi, il reste encore à déterminer leur centre (souvent, le noyau atomique) et leur nombre. Il existe une très grande variété de bases conçues pour répondre aux besoins spécifiques d'une simulation donnée.

Une terminologie particulière existe qui permet de choisir celle qui convient le mieux à ses besoins :

- On parle de **base minimale** lorsque l'on choisit d'attribuer une seule fonction pour décrire chaque orbitale atomique. Par exemple, pour décrire les atomes de la seconde période [Li-Ne] avec ce style de base, on doit utiliser 5 fonctions : une pour les orbitales $1s$ et $2s$, et trois orbitales pour $2p$.
- Les bases **n-uple Zêta**, en référence à l'exposant ζ figurant dans les exponentielles, sont obtenues en attribuant n fonctions pour décrire chaque orbitales atomiques. Typiquement les bases *Double-Zêta* sont construites avec 2 fonctions par orbitales. En reprenant l'exemple de la seconde période, il faudra cette fois prendre 10 fonctions.
- Les propriétés chimiques d'un élément donné dépendent principalement des électrons de valence, on peut également faire le choix de traiter différemment les électrons de coeur et ceux de la couche de valence. Ces bases, dites **split-valence** ne contiennent qu'une fonction de base pour chaque orbitale du coeur, et plusieurs pour la couche de valence. Pour une base *split-valence Triple-Zêta* on aura par exemple : [coeur \rightarrow 1 fonction/OA, valence \rightarrow 3 fonctions/OA].
- Pour tenir compte des effets de polarisation, notamment pour décrire certaines liaisons chimiques entre deux éléments d'une électronégativité très différente (*e.g* H-Cl), on peut ajouter à la base des fonctions dites de polarisation. Si l est le moment orbital le plus haut des orbitales de valence occupées, alors les fonctions de polarisations porteront un moment orbital $l + 1$. Cela permet de décrire la distribution électronique dans des directions orthogonales à la liaison de valence.
- Enfin, pour décrire des états faiblement liés, comme par exemple des états Rydberg, on peut ajouter à la base une ou plusieurs **fonctions diffuses**. Ces fonctions on la particularité de posséder un exposant ζ plus petit.

Pour une discussion fournie et détaillée sur les types de bases d'orbitales atomiques, leurs forces et leurs faiblesses, on pourra consulter [Jensen \[2006\]](#).

1.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps

Dans les sections précédentes, nous avons détaillé une méthode permettant de résoudre le problème à N-corps en interaction stationnaire. La théorie de la fonctionnelle de la densité permet en principe de calculer exactement toutes les propriétés physiques d'un système électronique dans son état fondamental. Au cours de cette thèse, on a été amené à étudier des systèmes soumis à un potentiel extérieur dépendant explicitement du temps. Traiter de tels cas dépasse le cadre de la DFT et une extension de cette théorie est donc nécessaire. Dans ce qui va suivre, nous présenterons brièvement la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT) : Nous présenterons deux théorèmes fondamentaux pour obtenir des résultats fortement analogue à ceux de l'approche Kohn-Sham présentée plus haut. Ensuite, nous aborderons dans un premier temps le problème sans se restreindre sur l'intensité de la partie dépendante du temps en décrivant les méthodes de propagation numérique « directe » de l'équation d'évolution et terminerons en présentant la théorie de la réponse linéaire qui permet de traiter le cas de petites perturbations dépendantes du temps à l'Hamiltonien électronique.

1.3.1 Fondements de la TD-DFT

On considère ici les systèmes de n électrons plongés dans le potentiel résultant de leur interaction mutuelle et une composante externe dépendante du temps. Dans un premier temps, on considérera qu'ils sont spin-indépendants. L'opérateur Hamiltonien de tels systèmes est donc, en toute généralité :

$$\hat{H}(t) = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) + \hat{v}_{ext}(\mathbf{r}, t)$$

Leurs évolutions est régie par l'équation de Schrödinger dépendante du temps 1.1. Formellement, cette dernière ne fait intervenir que la dérivée partielle première en temps $\frac{\partial \Psi}{\partial t}$. On peut montrer qu'en conséquence, c'est un problème aux **conditions initiales** : à un état initial $\Psi_0(\mathbf{r}) = \Psi(\mathbf{r}, t = t_0)$ donné, il existe une unique solution à l'équation de Schrödinger. A partir de cette solution, on est capable de calculer la densité du système à un instant donné. Schématiquement on a :

$$\hat{v}_{ext}(\mathbf{r}, t) \xrightarrow[\Psi_0 \text{ connu}]{i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi} \Psi(\mathbf{r}, t) \xrightarrow{\langle \Psi | \hat{\rho} | \Psi \rangle} \rho(\mathbf{r}, t)$$

Où l'on a introduit l'opérateur densité $\hat{\rho}$ défini par : $\hat{\rho} = \sum_{i=1}^n \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$.

Or le **Théorème de Runge-Gross** (dont une démonstration est donnée dans le livre Ullrich [2012]) énonce que :

Pour un système fini, deux densités $\rho(\mathbf{r}, t)$ et $\rho'(\mathbf{r}, t)$ évoluant depuis un même état initial Ψ_0 sous l'influence de deux potentiels distincts $v(\mathbf{r}, t)$ et $v'(\mathbf{r}, t) \neq v(\mathbf{r}, t) + c(t)$, tout deux développables en série de Taylor au voisinage de l'instant initial, seront différentes immédiatement après t_0 .

Et ce résultat implique qu'il y ait correspondance biunivoque entre densités et potentiels pour tout état initial donné. C'est un théorème d'existence : on peut en

tirer qu'à un état initial donné, le potentiel externe est une fonctionnelle unique de la densité. A partir de celle ci, on peut construire $\hat{H}(t)$ ainsi que $\Psi(\mathbf{r}, t)$ qui sont eux-mêmes des fonctionnelles de $\rho(\mathbf{r}, t)$. En conséquence, toute observable physique \hat{O} devient une fonctionnelle de la densité :

$$O(t) = \langle \Psi[\rho, \Psi_0] | \hat{O}(t) | \Psi[\rho, \Psi_0] \rangle = O[\rho, \Psi_0](t)$$

Formellement, cela signifie que la densité dépendante du temps contient toute l'information nécessaire à la description du système physique au cours de son évolution depuis l'instant t_0 .

Bien sûr, cela n'est valide que lorsque les conditions de validité du théorème de Runge-Gross sont respectées. Le fait qu'il soit restreint aux potentiels développables en série de Taylor au voisinage de t_0 exclut de ces conditions les potentiels appliqués adiabatiquement depuis $t_0 = -\infty$ à l'aide de la fonction de branchement $e^{\eta t}$ (où $\eta \ll 1$). De tels potentiels sont utiles si l'on s'intéresse à la perturbation du système par une onde monochromatique. Il est possible de contourner cette limitation en branchant la fonction $e^{\eta t}$ depuis un instant initial très négatif, mais fini, et en imposant que $\eta > \frac{1}{|t_0|}$.

Par ailleurs, le théorème de Runge-Gross ne s'applique que pour des potentiels scalaires. Cela exclu le traitement de potentiels vecteurs associés aux ondes électromagnétiques, ou à un champ magnétique externe dépendant du temps. De plus, comme il n'est valable que pour des systèmes finis, il exclut aussi les potentiels infiniment périodiques (comme les champs cristallins). Le traitement exact de ces derniers fait l'objet de la TD-CDFT (*time dependant current density functional theory*) qui ne sera pas décrite ici.

1.3.2 Théorème de Van-Leeuwen et équation de Kohn Sham dépendante du temps

A ce point, nous disposons d'un résultat fortement analogue au premier théorème d'Hohenberg et Kohn. Comme pour celui-ci, on peut établir une relation de bijection entre densité et potentiel extérieur. En DFT, on peut construire un système de particules non interagissantes qui reproduit la densité dans l'état fondamental du système réel en tirant profit d'un principe variationnel. Pour construire le même genre de systèmes pour des potentiels dépendants du temps, on a recours au *Théorème de van-Leeuwen* (van Leeuwen [1999])

Théorème de Van-Leeuwen :

Étant donné une densité dépendante du temps $\rho(\mathbf{r}, t)$ associée à un système de particules interagissant entre elle via $w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ et soumises au potentiel externe $v_{ext}(\mathbf{r}, t)$ depuis l'état initial Ψ_0 , il existe un système différent, mettant en jeu l'interaction $w'(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ et un unique potentiel externe $v'(\mathbf{r}, t)$ (à une fonction $c(t)$ près) qui reproduit exactement cette densité dépendante du temps. L'état initial Ψ'_0 du système étant choisi pour qu'il reproduise correctement cette densité et sa dérivée en temps à t_0 .

En considérant le cas particulier d'un système de particules non interagissantes ($w'(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = 0$) et en supposant qu'il existe un état initial Φ_0 de ces particules qui produise la densité $\rho(\mathbf{r}, t_0)$, ce théorème affirme qu'il existe un unique potentiel externe $v_{eff}(\mathbf{r}, t)$ qui reproduise exactement l'évolution de $\rho(\mathbf{r}, t)$ dans le temps. Ce résultat est à la base de la justification de l'approche Kohn-Sham en TDDFT.

En effet, le potentiel externe v_{eff} (appelé ainsi pour rester cohérent avec la partie indépendante du temps) est une fonctionnelle :

$$v_{\text{eff}}[\rho, \Psi_0, \Phi_0](\mathbf{r}, t) \quad (1.23)$$

Le plus souvent, on considère des situations où le système à l'étude est initialement dans son état fondamental avant de subir une perturbation extérieure dépendante du temps (typiquement dans le cas d'une molécule soumise à partir de t_0 à un champ laser). Le potentiel externe s'écrit alors

$$v(\mathbf{r}, t) = v_0(\mathbf{r}) + v_1(\mathbf{r}, t)\theta(t - t_0) \quad (1.24)$$

Où l'on a séparé la composante indépendante du temps de v_{eff} de sa partie dépendante. $\theta(t - t_0)$ fait référence à la fonction de Heaviside (valant 0 quand son argument est négatif, et 1 sinon). Avant l'instant t_0 , le système est supposé dans son état fondamental. On a vu que les théorèmes d'Hohenberg-Kohn assurent dans ce cas que Ψ_0 et ϕ_0 sont des fonctionnelles de la densité dans l'état fondamental ρ_0 . Dans ce cas, le potentiel v_{eff} est une fonctionnelle de $\rho(\mathbf{r}, t)$ seule.

L'état initial Φ_0 peut être construit comme un déterminant de Slater formé à partir des solutions ϕ_i^0 de l'équation de Kohn-Sham :

$$\left[-\frac{\Delta}{2} + v_{\text{eff}}^0[\rho_0](\mathbf{r}) \right] \phi_i^0(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i^0(\mathbf{r}) \quad (1.25)$$

Où la densité dans l'état fondamental et le potentiel v_{eff} s'obtiennent des formules (1.16) et (1.19) respectivement. De là, par le théorème de Van-Leeuwen, on peut construire un système de particules non interagissantes dont l'état $\Phi(\mathbf{r}, t)$ est un déterminant de Slater formé des orbitales $\phi_i(\mathbf{r}, t)$ solutions de l'équation de Kohn-Sham dépendante du temps (TDKS) :

$$\left[-\frac{\Delta}{2} + v_{\text{eff}}[\rho](\mathbf{r}, t) \right] \phi_i(\mathbf{r}, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(\mathbf{r}, t) \quad (1.26)$$

Avec la condition initiale $\phi_i(\mathbf{r}, t_0) = \phi_i^0(\mathbf{r})$. En d'autres termes, on ne propage par cette équation que les orbitales qui étaient initialement occupées. Similairement à l'approche Kohn-Sham stationnaire, la densité est construite à partir des solutions de l'équation (1.26) :

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^n |\phi_i(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (1.27)$$

Le potentiel effectif est quant à lui donné par :

$$v_{\text{eff}}[\rho](\mathbf{r}, t) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc}[\rho](\mathbf{r}, t). \quad (1.28)$$

Cette expression **définit** le potentiel d'échange-corrélation $v_{xc}[\rho](\mathbf{r}, t)$. Comme en DFT stationnaire, pour résoudre l'équation de Kohn-Sham, il est nécessaire d'avoir recours à des approximations de ce terme dont aucune expression n'est connue. A un instant donné, il dépend *a priori* de la densité à tous les instants précédents, on parle d'« effets de mémoire ». Ignorer cela et évaluer directement ce potentiel à partir de l'approximation faite en DFT :

$$v_{xc}[\rho](\mathbf{r}, t) \approx v_{xc}^0[\rho_0](\mathbf{r})|_{\rho(\mathbf{r}) \rightarrow \rho(\mathbf{r}, t)} \quad (1.29)$$

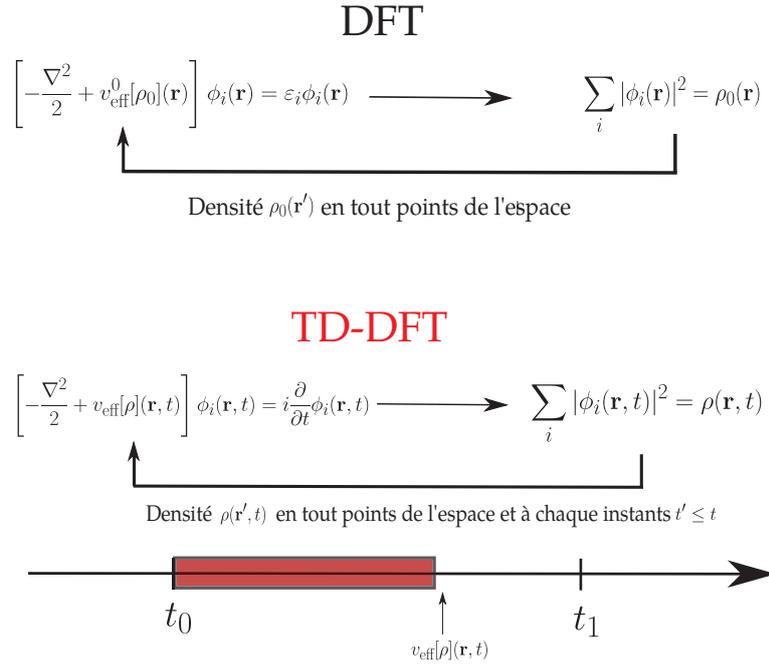


FIGURE 1.1 – Illustration de la procédure de traitement auto-cohérent des équation de Kohn-Sham dépendantes du temps. Figure adaptée de [Ullrich \[2012\]](#)

où $v_{xc}^0[\rho_0](\mathbf{r})$ est le potentiel d'échange corrélation utilisé dans le calcul indépendant du temps constitue l'approximation dite *adiabatique*. Ce nom se justifie dans le sens où l'expression (1.29) devient exacte lorsque le système évolue adiabatique-ment, c'est à dire qu'il se maintient dans un état propre instantané de son opérateur Hamiltonien lorsqu'une perturbation s'applique sur lui. On peut imaginer cela en disant que dans ces conditions, le nuage électronique s'adapte instantanément au potentiel extérieur. Même si ces conditions ne sont que rarement rencontrées dans la réalité, l'usage de cette approximation en TDDFT donne tout de même des prédictions précises, au moins jusqu'à des énergies équivalentes à un demi-potentiel d'ionisation du système d'étude ([Bauernschmitt and Ahlrichs \[1996\]](#)). Nous reviendrons sur l'utilisation de l'approximation adiabatique et surtout, ses limites, quand nous présenterons nos résultats sur l'étude de la migration de charge.

Remarque : Les résultats présentés plus haut peuvent se généraliser en tenant compte du spin des électrons. Le potentiel effectif devient une fonctionnelle de ρ_\uparrow et ρ_\downarrow qui sont respectivement les densités d'électrons dans l'état « up » et « down » de spin.

1.3.2.1 Traitement auto-cohérent :

Formellement, l'équation de Kohn-Sham dépendante du temps est une équation aux dérivées partielles de la même forme que l'équation de Schrödinger. Cependant, contrairement à cette dernière, le potentiel effectif dépend de la densité à un instant donné, ce qui la rend auto-cohérente. On constatait également cela dans le cas stationnaire, cependant remarquons la différence suivante :

La solution auto-cohérente de l'équation de Kohn-Sham indépendante du temps donne la dépendance spatiale correcte des orbitales $\phi_i^0(\mathbf{r})$ occupées ou vides. En revanche, en TDDFT, on doit également donner l'évolution temporelle des orbitales depuis l'instant initial t_0 jusqu'à un instant ultérieur t_1 . La difficulté supplémentaire vient du fait que le potentiel $v_{\text{eff}}[\rho]$ à l'instant t dépend des densités à tout instant antérieur.

La boucle de self-consistance doit être incluse dans le schéma d'évolution temporelle. La procédure à adopter pour résoudre l'équation de TDKS est la suivante :

- Résoudre l'équation de Kohn-Sham pour obtenir la densité dans l'état fondamental du système
- Calculer le potentiel $v_{\text{eff}}[\rho](\mathbf{r}, t)$ à partir d'une densité-test $\rho^{\text{init}}(\mathbf{r}, t)$ valable pour tous les instants entre t_0 et t_1 , résoudre l'équation de Kohn-Sham
- A l'étape j : Résoudre l'équation de Kohn-Sham dépendante du temps pour obtenir les orbitales $\phi_i^j(\mathbf{r}, t)$ à l'aide du potentiel $v_{\text{eff}}[\rho^j](\mathbf{r}, t)$, évalué grâce à la densité trouvée à l'étape précédente $\rho^{j+1}(\mathbf{r}, t)$
- Calculer la nouvelle densité ρ^{j+1} sur l'intervalle $[t_0, t_1]$ et la comparer à la précédente. Si la différence entre les deux fonctions sur l'ensemble de la durée considérée est plus grande qu'un certain seuil, alors on répète les étapes 2 et 3, sinon on s'arrête.

Cette méthode de résolution n'est pas pratique pour deux raisons. Tout d'abord, elle requiert de faire une supposition sur la densité $\rho(\mathbf{r}, t)$ pour tout les instants $t_0 \leq t \leq t_1$. Si ce choix est trop éloigné de la densité réelle, la convergence sera considérablement ralentie, voire improbable. De plus, cette méthode implique de stocker en mémoire la densité pour tous les t dans l'intervalle $[t_0, t_1]$ (préalablement discrétisé), même en utilisant l'approximation adiabatique.

En pratique, on propage l'équation TDKS séquentiellement, étape par étape plutôt qu'en utilisant directement la dépendance non-locale en temps de la densité. Dans ce qui va suivre, nous présenterons une approche de résolution numérique de l'équation de Kohn-Sham dépendante du temps. On commencera par présenter l'algorithme de Crank-Nicolson pour résoudre l'équation, ainsi que l'algorithme de prédiction-correction pour l'implémenter. (*predictor-corrector scheme*)

1.3.2.2 Résolution numérique :

La résolution numérique de l'équation de Schrödinger dépendante du temps peut s'approcher de nombreuses manières. De nombreux algorithmes ont été développés pour y parvenir. Nous ne présenterons ici que la méthode que nous avons utilisée pour résoudre l'équation TDKS. Pour une revue du sujet et un historique, consulter [Castro et al. \[2004\]](#).

Commençons par poser l'équation de Schrödinger pour une particule évoluant dans un potentiel $v^*(\mathbf{r}, t)$ dépendant du temps. On a :

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{\Delta}{2} + v^*(\mathbf{r}, t) \right] \psi(\mathbf{r}, t),$$

où l'on suppose que le système est, à l'instant initial, dans son état fondamental $\psi(\mathbf{r}, t_0)$, correspondant au potentiel $v^*(\mathbf{r}, t_0)$ qui est supposé indépendant du temps pour tous les instants antérieurs à t_0 .

Formellement, la solution de ce problème peut s'exprimer à l'aide de l'opérateur d'évolution \hat{U} :

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \hat{U}(t, t_0)\psi(\mathbf{r}, t_0)$$

Appliqué à l'instant t_0 , l'opérateur d'évolution $\hat{U}(t, t_0)$ propage la fonction d'onde jusqu'à l'instant t . Il doit satisfaire les propriétés suivantes :

$$\hat{U}(t_2, t_0) = \hat{U}(t_2, t_1)\hat{U}(t_1, t_0) \quad t_2 \geq t_1 \geq t_0,$$

ou propriété de composition. Pour propager l'opérateur sur l'intervalle $[t_0, t_2]$ on peut passer par tout état intermédiaire entre ces deux instants. L'opérateur \hat{U} doit également satisfaire la propriété d'unitarité :

$$\hat{U}^\dagger(t, t_0)\hat{U}(t, t_0) = \mathbf{1}$$

Où on note \hat{U}^\dagger l'opérateur adjoint de l'opérateur $\hat{U}(t, t_0)$ et où $\mathbf{1}$ fait référence à l'opérateur identité. Cette propriété est fondamentale car elle garantit que la norme de la fonction d'onde soit conservée au cours du temps, en effet on a :

$$\begin{aligned} \langle \psi(\mathbf{r}, t) | \psi(\mathbf{r}, t) \rangle &= \langle \hat{U}(t, t_0)\psi(\mathbf{r}, t_0) | \hat{U}(t, t_0)\psi(\mathbf{r}, t_0) \rangle \\ &= \langle \psi(\mathbf{r}, t_0) | \hat{U}^\dagger(t, t_0)\hat{U}(t, t_0) | \psi(\mathbf{r}, t_0) \rangle = \langle \psi(\mathbf{r}, t_0) | \psi(\mathbf{r}, t_0) \rangle \end{aligned}$$

L'expression la plus générale de l'opérateur d'évolution est la suivante :

$$\hat{U}(t, t_0) = \hat{\mathcal{T}} \exp \left\{ -i \int_{t_0}^t dt' \hat{H}(t') \right\}$$

où \mathcal{T} est l'opérateur d'ordonnancement temporel. Elle s'applique dans le cas où l'opérateur Hamiltonien dépend explicitement du temps, comme c'est le cas pour nous.

Pour aborder le problème de la résolution numérique de l'équation de Schrödinger dépendante du temps, il faut d'abord discrétiser l'intervalle de temps $[t_0, t_1]$ en K points distincts τ_j , séparés d'un pas de temps $\Delta\tau$. La tâche consiste ensuite à propager la fonction d'onde d'un point à un autre en utilisant une approximation de l'opérateur d'évolution. On peut toujours écrire (en omettant les dépendances en \mathbf{r} pour alléger les notations) :

$$\psi(\tau_j + \Delta\tau) = \hat{U}(\tau_j + \Delta\tau, \tau_j)\psi(\tau_j)$$

pour trouver une expression applicable en pratique de cet opérateur. Si le pas de temps est suffisamment petit on peut approximer l'intégrale dans l'exponentielle et obtenir :

$$\hat{U}(\tau_j + \Delta\tau, \tau_j) \approx e^{-i\hat{H}(\tau_j + \Delta\tau/2)\Delta\tau} \equiv e^{-i\hat{H}(\tau_{j+1/2})\Delta\tau} \quad (1.30)$$

On évalue ainsi le hamiltonien au milieu des points τ_j et τ_{j+1} . Pour que cela soit valide, il faut bien sûr que la propagation « en-avant » $\tau_j \rightarrow \tau_{j+1}$ et la propagation « en-arrière » $\tau_{j+1} \rightarrow \tau_j$ donnent le même résultat.

$$\psi(\tau_j) = \hat{U}(\tau_j, \tau_{j+1})\psi(\tau_{j+1}) = \hat{U}(\tau_j, \tau_{j+1})\hat{U}(\tau_{j+1}, \tau_j)\psi(\tau_j)$$

Cela implique que $\hat{U}(\tau_{j+1}, \tau_j)\hat{U}(\tau_j, \tau_{j+1}) = 1$. Cette propriété est satisfaite par l'approximation (1.30).

On peut, de plus, montrer que Press et al. [1992] :

$$e^{-i\hat{H}\Delta\tau/2} \approx \frac{1 - i\hat{H}\Delta\tau/2}{1 + i\hat{H}\Delta\tau/2}$$

ce qui est correct jusqu'au second ordre. On peut ainsi écrire :

$$\left(1 + \frac{i}{2}\hat{H}(\tau_{j+1/2})\Delta\tau\right)\psi(\tau_{j+1}) = \left(1 - \frac{i}{2}\hat{H}(\tau_{j+1/2})\Delta\tau\right)\psi(\tau_j)$$

Ce schéma de propagation implicite de la fonction d'onde est à la base de l'algorithme de Crank-Nicolson. En pratique il repose sur l'inversion de l'opérateur $1 + i\hat{H}(\tau_{j+1/2})\Delta\tau/2$. Comme nous l'avons vu plus haut, en développant les fonctions d'ondes sur une base finie, on peut transformer ce problème en inversion de matrices standard.

L'algorithme de Crank-Nicolson est celui pour lequel nous avons opté pour conduire nos simulation. Sous cette forme, s'il permet de résoudre l'équation de Schrödinger, l'équation de TDKS pose davantage de difficultés liées au fait de sa self-consistance et de la dépendance de $\hat{H}(t)$ en tout instant $t_0 \leq t \leq t_1$. Pour propager l'opérateur d'évolution de l'équation TDKS du point τ_j au point τ_{j+1} en utilisant la méthode qui vient d'être décrite, il faut disposer d'une expression du potentiel $v_{\text{eff}}[\rho](\mathbf{r}, \tau_{j+1/2})$. Cependant, au cours de la résolution, au point τ_j nous ne pouvons connaître la forme de la densité que pour les instants antérieurs à celui-ci. Appliquer l'algorithme de Crank-Nicolson revient à évaluer le potentiel effectif dans le futur. Pour ne pas violer le principe de causalité, ce dernier doit être en cohérent vis à vis des orbitales au point τ_j et τ_{j+1} . On retrouve ici la propriété d'auto-cohérence de l'équation de Kohn-Sham dépendante du temps.

En pratique, on rend $v_{\text{eff}}[\rho](\mathbf{r}, \tau_{j+1/2})$ cohérent par une procédure itérative. Une étape de prédiction (*Predictor step*) et une étape de correction (*Corrector step*).

Predictor step : Pour prédire la valeur de l'orbitale $\phi_i(\mathbf{r}, \tau_{j+1})$ on propage l'orbitale au point précédent par l'algorithme de Crank-Nicolson avec l'opérateur Hamiltonien évalué au temps τ_j plutôt que $\tau_{j+1/2}$:

$$\left(1 + \frac{i}{2}\hat{H}(\tau_j)\Delta\tau\right)\phi_i^{(1)}(\tau_{j+1}) = \left(1 - \frac{i}{2}\hat{H}(\tau_j)\Delta\tau\right)\phi_i(\tau_j)$$

La prédiction sera d'autant plus correcte que le pas de temps sera petit. Il faut maintenant l'affiner en itérant cette étape avec :

Corrector step : A l'itération (k). A partir des orbitales $\phi_i^{(k)}(\tau_{j+1})$ obtenues à l'étape de prédiction (si $k = 1$) ou à l'étape de correction précédente (si $k > 1$) pour construire la densité dépendante du temps au point τ_{j+1} , et le Hamiltonien à l'instant τ_{j+1} . De là $\hat{H}(\tau_{j+1/2})$ s'obtient par extrapolation :

$$\hat{H}^{(k)}(\tau_{j+1/2}) = \frac{1}{2} [\hat{H}(\tau_j) + \hat{H}^{(k)}(\tau_{j+1})]$$

Cette estimation permet d'améliorer la prédiction faite sur les orbitales :

$$\left(1 + \frac{i}{2}\hat{H}(\tau_j)\Delta\tau\right)\phi_i^{(k)}(\tau_{j+1}) = \left(1 - \frac{i}{2}\hat{H}(\tau_j)\Delta\tau\right)\phi_i(\tau_j)$$

On répète l'étape de correction à volonté à chaque pas de temps durant la propagation. Une fois la boucle d'itérations finie, on peut passer à l'instant suivant. L'auto-cohérence est obtenue lorsque la densité $\rho(\mathbf{r}, t)$ ne change plus sur l'intervalle $[t_0, t_1]$ à un seuil de tolérance près.

Il faut prêter une importance toute particulière à la valeur du pas de temps. Un grand pas Δt demandera plus d'étapes de corrections qu'un petit et bien sûr, prendre un pas de temps petit demandera forcément plus d'étapes de calcul. Ce dilemme se résout en fonction du problème considéré.

Les équations de Kohn-Sham dépendantes du temps et l'approximation adiabatiques nous donnent en principe tout ce dont nous avons besoin pour calculer la densité au cours du temps. Nous allons maintenant voir le comportement de ses équations en réponse à une petite perturbation. À l'aide de la théorie de la réponse linéaire, nous présenterons brièvement l'équation de Casida qui permet d'obtenir les énergies d'excitation mono-électroniques à partir d'un problème aux valeurs propres.

1.3.3 Théorie de la réponse linéaire

Dans les conditions habituelles d'une expérience de spectroscopie d'absorption, le système à l'étude, initialement dans son état fondamental, est soumis à un champ électrique faible devant les interactions intra-atomiques. Le traitement de tels situations appelle l'utilisation de la théorie de la réponse linéaire et le problème peut être traité perturbativement. On fera référence à la TDDFT dans ce cadre par l'abréviation LR-TDDFT pour *Linear-Response TDDFT*

Si le système est initialement plongé dans un potentiel $v_0(\mathbf{r})$ et que l'on applique une perturbation dépendante du temps à partir de l'instant t_0 , on a :

$$v(\mathbf{r}, t) = v_0(\mathbf{r}) + \delta v(\mathbf{r}, t)\theta(t - t_0) \quad (1.31)$$

En réponse, la densité du système subit de petites variations, et au premier ordre on peut écrire :

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \rho_0(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r}, t) \quad (1.32)$$

La variation de densité $\delta\rho(\mathbf{r})$ en un point \mathbf{r} ne dépend pas uniquement de la perturbation au point \mathbf{r} , mais est plutôt due à la perturbation du système entier. Pour décrire sa dépendance spatiale et son évolution dans le temps, on utilise la fonction réponse du système.

$$\delta\rho(\mathbf{r}, t) = \int_{t_0}^t \int \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') \delta v(\mathbf{r}', t') d^3\mathbf{r}' dt' \quad (1.33)$$

Elle ne dépend que de la durée entre les instants t et t' car on suppose l'invariance des lois physiques par translation temporelle. Pour déterminer les énergies d'excitations du système, on est plutôt intéressé par le calcul de sa transformée de

Fourier¹ :

$$\delta\rho(\mathbf{r}, \omega) = \iint \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \delta v(\mathbf{r}', \omega) d^3\mathbf{r}' \quad (1.34)$$

$$\text{et on a : } \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \left. \frac{\delta\rho(\mathbf{r}, \omega)}{\delta v(\mathbf{r}', \omega)} \right|_{v_0(\mathbf{r})} \quad (1.35)$$

Avant de donner une expression explicite de $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$, penchons nous sur sa signification physique. Supposons que le système soit perturbé par un potentiel de fréquence ω . Suivant la valeur de cette fréquence, deux cas peuvent se présenter

- Soit cette fréquence ne correspond à aucune des énergies d'excitation du système est la perturbation $\delta\rho(\mathbf{r}, t)$ résultante reste infinitésimale
- Soit cette fréquence correspond à l'une des énergies d'excitation et le système peut changer d'état. Le cas échéant $\delta\rho(\mathbf{r}, \omega)$ est important et la fonction réponse diverge. Les énergies d'excitations du système doivent correspondre aux pôles de cette fonction.

Le but de la théorie de la réponse linéaire est d'obtenir les fréquences pour lesquelles cela se produit en analysant les pôles de la fonction réponse du système, ou en étudiant les zéros de sa fonction inverse :

$$\chi^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \frac{\delta v(\mathbf{r}, \omega)}{\delta\rho(\mathbf{r}', \omega)} \quad (1.36)$$

1.3.3.1 Calcul de la fonction réponse en théorie des perturbations

Revenons à notre système de n électrons plongés dans un potentiel externe indépendant du temps. À l'instant t_0 , le système est dans son état fondamental $|\psi_0^0\rangle$ - l'exposant est utilisé ici pour indiquer les états du système non perturbé, l'indice indique l'état électronique considéré. On applique adiabatiquement une faible perturbation $\delta v_{ext}(\mathbf{r}, t)$ si bien que le Hamiltonien du système se voit complété du terme :

$$\delta\hat{H}(t) = e^{i\eta t} \sum_{i=1}^n \delta v_{ext}(\mathbf{r}_i, t) \quad (1.37)$$

L'exposant $0 < \eta \lll 1$ est utilisé pour s'assurer que la perturbation est « branchée » adiabatiquement depuis $t = -\infty$.

La théorie des perturbations (Sakurai and Napolitano [2011]) permet de résoudre l'équation de Schrödinger avec un tel Hamiltonien. Elle donne le développement suivant pour de la fonction d'onde $|\psi_e(t)\rangle$ du système :

$$|\psi_e(t)\rangle = |\psi_0^0\rangle e^{-iE_0 t} + \sum_{k \neq 0} a_k(t) e^{-E_k t} |\psi_k^0\rangle \quad (1.38)$$

Où les états $\{|\psi_i^0\rangle\}$ sont états propres du Hamiltonien moléculaire donné plus haut par l'expression (1.2). Les coefficients $a_k(t)$ sont quant à eux donnés par :

$$a_k(t) = a_k^\infty - i \sum_l \int_{-\infty}^t a_l(t') \langle \psi_k^0 | \delta\hat{H}(t') | \psi_l^0 \rangle e^{-(E_l - E_k)t'} dt' \quad (1.39)$$

1. On adoptera la convention suivante pour les transformées de Fourier :

$$\tilde{f}(\omega) = \int f(t) e^{+i\omega t} dt \quad f(t) = \frac{1}{2\pi} \int \tilde{f}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega$$

Avec $a_k^\infty = a_k(t = -\infty)$. Cette expression est exacte mais sa forme *self-consistante* la rend très difficilement exploitable car trop complexe. Pour la simplifier, on applique la formule (1.39) récursivement, et on ne garde que les termes du premier ordre. On obtient :

$$a_k(t) \approx a_k^\infty - i \sum_l \int_{-\infty}^t a_l^\infty \langle \psi_k^0 | \delta \hat{H}(t') | \psi_l^0 \rangle e^{-(E_l - E_k)t'} dt' \quad (1.40)$$

De plus comme le système est initialement dans son état fondamental, on a :

$$\begin{aligned} a_k(t) &= \delta_{k0} - i \sum_l \int_{-\infty}^t \delta_{l0} \langle \psi_k^0 | \delta \hat{H}(\mathbf{r}, t') | \psi_0^0 \rangle e^{-i(E_l - E_k)t'} dt' \\ &= \delta_{k0} - i \int_{-\infty}^t \langle \psi_k^0 | \delta \hat{H}(\mathbf{r}, t') | \psi_0^0 \rangle e^{-i\Delta_k t'} dt' \end{aligned} \quad (1.41)$$

Où l'on a introduit la notation $\Delta_l = E_l - E_0$. On ne gardera que le premier terme non nul de la somme de la dernière expression si bien que les coefficients $a_k(t)$ valent maintenant :

$$\begin{aligned} a_0(t) &= 1 \\ a_k(t) &= -i \int_{-\infty}^t \langle \psi_k^0 | \delta \hat{H}(t) | \psi_0^0 \rangle e^{-i\Delta_k t'} dt' \quad \text{pour } k \neq 0 \end{aligned} \quad (1.42)$$

On peut avantageusement réécrire le terme $\delta \hat{H}(\mathbf{r}, t)$ à l'aide de l'opérateur densité $\hat{\rho}$ et la transformée de Fourier de la perturbation (avec $\tilde{\omega} \equiv \omega + \eta$) :

$$\delta \hat{H}(t) = \frac{1}{2\pi} \int \int \delta \tilde{v}_{ext}(\mathbf{r}, \omega) \hat{\rho}(\mathbf{r}) e^{-i\tilde{\omega}t} d\omega d^3\mathbf{r} \quad (1.43)$$

En insérant cette expression dans la formule (1.42) et en intégrant par rapport à t' , on obtient :

$$a_k(t) = 1 - \frac{i}{2\pi} \iint \delta v_{ext}(\omega, t) \langle \Psi_k^0 | \hat{\rho} | \Psi_0^0 \rangle \frac{e^{i(\Delta_k - \tilde{\omega})t}}{\Delta_k - \tilde{\omega}} d\omega d^3\mathbf{r} \quad \text{pour } k \neq 0 \quad (1.44)$$

l'expression (1.38), permet alors d'exprimer la variation de densité électronique en fonction des coefficients $a_k(t)$. En l'insérant dans la formule (1.32) on a :

$$\delta \rho(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r}, t) - \rho_0(\mathbf{r}) \quad (1.45)$$

$$\begin{aligned} &= \langle \psi_e(t) | \hat{\rho} | \psi_e(t) \rangle - \langle \psi_0^0 | \hat{\rho} | \psi_0^0 \rangle \\ &= \left(e^{-iE_0 t} \langle \psi_0^0 | + \sum_k e^{-iE_k t} \langle \psi_k^0 | \right) \hat{\rho}(\mathbf{r}) \left(e^{iE_0 t} | \psi_0^0 \rangle + \sum_k e^{iE_k t} | \psi_k^0 \rangle \right) - \langle \psi_0^0 | \hat{\rho} | \psi_0^0 \rangle \\ &= \sum_{k \neq 0} \left[a_k(t) e^{-i\Delta_k t} \langle \psi_0^0 | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \psi_k^0 \rangle + a_k^*(t) e^{i\Delta_k t} \langle \psi_k^0 | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \psi_0^0 \rangle \right] \end{aligned} \quad (1.46)$$

À la dernière étape, on a négligé les produits $a_k(t)a_l(t)$ avec k et $j \neq 0$ de manière à maintenir la restriction au premier ordre du développement des coefficients et rester dans un régime de réponse linéaire. En substituant les $a_k(t)$ par leur expression, on obtient :

$$\begin{aligned} \delta \rho(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{2\pi} \iint \sum_{k \neq 0} \left[\delta v_{ext}(\mathbf{r}', \omega) \langle \psi_k^0 | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \psi_0^0 \rangle \frac{e^{-i\tilde{\omega}t}}{\tilde{\omega} - \Delta_k} \langle \psi_0^0 | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \psi_k^0 \rangle + \right. \\ &\quad \left. \delta v_{ext}^*(\mathbf{r}', \omega) \langle \psi_0^0 | \hat{\rho}(\mathbf{r}') | \psi_k^0 \rangle \frac{e^{i\tilde{\omega}^*t}}{\tilde{\omega}^* - \Delta_k} \langle \psi_k^0 | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \psi_0^0 \rangle \right] d\omega d^3\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (1.47)$$

On peut encore factoriser l'expression précédente en effectuant les opérations suivantes :

- Changement de variable $\omega \rightarrow -\omega$ dans le deuxième terme entre crochets. On aura alors $\tilde{\omega}^* \rightarrow -\omega - i\eta = -\tilde{\omega}$ et ainsi pouvoir mettre l'exponentielle en facteur.
- Tirer profit du fait que comme $\delta v_{ext}(\mathbf{r}, t)$ est réel, sa transformée de Fourier vérifie la propriété de symétrie : $\delta v_{ext}^*(\mathbf{r}', -\omega) = \delta v_{ext}(\mathbf{r}', -\omega)$

$$\delta\rho(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} \int \int \delta v_{ext}(\mathbf{r}', \omega) e^{-i\tilde{\omega}t} \underbrace{\sum_{k \neq 0} \left[\frac{\langle \psi_k^0 | \hat{\rho}(\mathbf{r}') | \psi_0^0 \rangle \langle \psi_0^0 | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \psi_k^0 \rangle}{\tilde{\omega} - \Delta_k} - \frac{\langle \psi_0^0 | \hat{\rho}(\mathbf{r}') | \psi_k^0 \rangle \langle \psi_k^0 | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \psi_0^0 \rangle}{\tilde{\omega} + \Delta_k} \right]}_{\delta\rho(\mathbf{r}, \omega)} d^3\mathbf{r}' d\omega \quad (1.48)$$

Par identification avec la formule (1.34) on obtient finalement une expression de la fonction réponse du système :

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \sum_{k \neq 0} \left[\frac{\langle \psi_k^0 | \hat{\rho}(\mathbf{r}') | \psi_0^0 \rangle \langle \psi_0^0 | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \psi_k^0 \rangle}{\tilde{\omega} - \Delta_k} - \frac{\langle \psi_0^0 | \hat{\rho}(\mathbf{r}') | \psi_k^0 \rangle \langle \psi_k^0 | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \psi_0^0 \rangle}{\tilde{\omega} + \Delta_k} \right] \quad (1.49)$$

1.3.3.2 Réponse linéaire du système Kohn-Sham

Pour pouvoir évaluer $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ par (1.49), il faut avoir connaissance du spectre de l'opérateur \hat{H}^0 et on a déjà vu que cette tâche était trop complexe quand le nombre d'électrons excède environ 10. On sait cependant que passer par un système Kohn-Sham de particules non interagissantes permet de reproduire exactement (au terme d'échange corrélation près) la densité du système en construisant le potentiel $v_{eff}[\rho]$ approprié. Dans cette approche, le spectre du Hamiltonien s'obtient en résolvant l'équation (1.19) et l'état fondamental des particules s'obtient simplement en formant un déterminant de Slater à l'aide de ses solutions. Si on applique à ce système une faible perturbation δv_{eff} , la réponse linéaire en densité du système KS sera, par construction, la même que pour le système réel. Comme précédemment, on peut écrire :

$$\delta\rho(\mathbf{r}, t) = \int \chi_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') \delta v_{eff}(\mathbf{r}', t') d^3\mathbf{r}' \quad (1.50)$$

$$\chi_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') = \frac{\delta\rho(\mathbf{r}, t)}{\delta v_{eff}(\mathbf{r}', t')} \quad (1.51)$$

La forme de la perturbation au potentiel effectif s'obtient facilement car contrairement au système réel, on connaît la forme de la fonctionnelle $v_{eff}[\rho]$:

$$\delta v_{eff}(\mathbf{r}, t) = \int \frac{\delta v_{eff}(\mathbf{r}, t)}{\delta\rho(\mathbf{r}', t')} \delta\rho(\mathbf{r}', t') d^3\mathbf{r}' \quad (1.52)$$

$$= \int \left[\frac{\delta v_{ext}(\mathbf{r}, t)}{\delta\rho(\mathbf{r}', t')} + \frac{\delta v_H(\mathbf{r}, t)}{\delta\rho(\mathbf{r}', t')} + \frac{\delta v_{xc}(\mathbf{r}, t)}{\delta\rho(\mathbf{r}', t')} \right] \rho(\mathbf{r}', t') d^3\mathbf{r}' \quad (1.53)$$

$$= \int \left[\delta v_{eff}(\mathbf{r}', t') + \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \underbrace{\frac{\delta v_{xc}^0[\rho_0]}{\delta\rho_0(\mathbf{r}')}}_{f_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')} \right] \delta\rho(\mathbf{r}', t') d^3\mathbf{r}' \quad (1.54)$$

Pour exprimer le dernier terme, on s'est servi de l'approximation adiabatique : le potentiel d'échange corrélation $v_{xc}^0[\rho]$ est le même qu'en DFT stationnaire. De plus, il est évalué à l'aide de la densité du système sans perturbation ρ_0 de manière à être indépendant du temps. Le résultat donne le **noyau d'échange corrélation** $f_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. En substituant δv_{eff} par sa valeur dans (1.50), on a² :

$$\delta\rho(\mathbf{r}, t) = \int \chi_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') d^3\mathbf{r}' + \int \left[\delta v_{\text{eff}}(\mathbf{r}', t') + \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + f_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right] \delta\rho(\mathbf{r}', t') d^3\mathbf{r}' \quad (1.55)$$

Ce qui s'écrit, dans l'espace de Fourier (en utilisant le théorème de convolution³) :

$$\delta\rho(\mathbf{r}, \omega) = \int \chi_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \left[\delta v_{\text{ext}}(\mathbf{r}', \omega) + \int \left(\frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|} + f_{xc}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') \right) \delta\rho(\mathbf{r}'', \omega) d^3\mathbf{r}'' \right] d^3\mathbf{r}' \quad (1.56)$$

Le terme $\chi_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ peut s'évaluer à l'aide de la formule (1.49). L'état fondamental $|\psi_0^0\rangle$ s'exprime dans le système Kohn-Sham comme un déterminant de Slater des orbitales initialement occupées. Le terme $\langle \psi_0^0 | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \psi_k^0 \rangle$ n'est non-nul que lorsque les excitations sont mono-particulaires car les états propres du Hamiltonien doivent être orthogonaux entre eux, et puisque $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ est un opérateur à un corps. Ces excitations peuvent se construire en déplaçant une particule KS d'une orbitale occupée $\phi_i(\mathbf{r})$ vers les états virtuels $\phi_a(\mathbf{r})$. Enfin le terme Δ_k s'obtient comme la différence de l'énergie de l'orbitale i et celle de l'orbitale a ce qui donne finalement :

$$\chi_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \sum_i^{\text{occ.}} \sum_a^{\text{virt.}} \left[\frac{\phi_a^*(\mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}') \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_a(\mathbf{r})}{\tilde{\omega} - (\epsilon_a - \epsilon_i)} - \frac{\phi_i^*(\mathbf{r}') \phi_a(\mathbf{r}') \phi_a^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r})}{\tilde{\omega} - (\epsilon_a - \epsilon_i)} \right] \quad (1.57)$$

1.3.4 Calcul des énergies d'excitation : équation de Casida

Dans cette partie nous allons présenter une dérivation de l'équation de Casida **Casida [2009]** qui permet d'obtenir le spectre d'absorption en TDDFT dans le régime de la réponse linéaire. Pour ce faire il est nécessaire de considérer explicitement le spin des particules Kohn-Sham. La réponse des particules de spin σ s'obtient à partir de la formule (1.56) qui se généralise en séparant les contributions d'électrons de spin κ et τ par :

$$\delta\rho_\sigma(\mathbf{r}, \omega) = \sum_\tau \int \chi_{\sigma\tau}^{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \left[\delta v_{\text{ext}}(\mathbf{r}', \omega) + \sum_\kappa \int \left(\frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|} + f_{\tau\kappa}^{xc}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') \right) \delta\rho_\kappa(\mathbf{r}'', \omega) d^3\mathbf{r}'' \right] d^3\mathbf{r}' \quad (1.58)$$

Ici, on a supposé que le potentiel externe dans lequel baignent les électrons est indépendant du spin car c'est le cas pour toutes les situations qui vont nous intéresser. Comme il n'y a pas d'échange entre particules de même spin, le noyau d'échange

2. Le noyaux d'échange corrélation est indépendant de la fréquence, autre conséquence de l'utilisation de l'approximation adiabatique

3.

$$f(t) = (g * h)(t) \Leftrightarrow \tilde{f}(\omega) = \tilde{h}(\omega) \tilde{g}(\omega)$$

corrélation se trouve indicé par κ et τ . La fonction réponse du système Kohn-Sham $\chi_{\sigma\tau}^{KS}$ se généralise quant à elle par :

$$\chi_{\sigma\tau}^{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \delta_{\sigma\tau} \sum_i^{\text{occ.}} \sum_a^{\text{virt.}} \left[\frac{\phi_{a\sigma}^*(\mathbf{r}') \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}') \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{a\sigma}(\mathbf{r})}{\tilde{\omega} - (\epsilon_a - \epsilon_i)} - \frac{\phi_i^*(\mathbf{r}') \phi_a(\mathbf{r}') \phi_a^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r})}{\tilde{\omega} - (\epsilon_a - \epsilon_i)} \right] \quad (1.59)$$

A partir de la formule (1.46), on peut réécrire $\delta\rho_\sigma$ comme :

$$\delta\rho_\sigma(\mathbf{r}, \omega) = \sum_i^{\text{occ.}} \sum_a^{\text{virt.}} [P_{ia\sigma}(\omega) \phi_{a\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) + P_{ai\sigma}(\omega) \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{a\sigma}(\mathbf{r})] \quad (1.60)$$

Où on a noté $P_{ia\sigma}(\omega)$ et $P_{ai\sigma}(\omega)$ la variation des éléments de la matrice densité entre états occupés et virtuels. En égalant les expressions (1.58) et (1.60), et à l'aide de l'expression de la fonction réponse du système, on obtient les éléments de matrices de l'opérateur \hat{V}_{ext} entre les orbitales occupées et virtuelles. Après quelques manipulations algébriques (qui sont détaillés dans Ullrich [2012])

$$\sum_{jb\tau} [\delta_{\sigma\tau} \delta_{ij} \delta_{ab} (\epsilon_{a\sigma} - \epsilon_{i\sigma} + \tilde{\omega}) + K_{ia\sigma, jb\tau}] P_{jb\tau} + \sum_{jb\tau} K_{ia\sigma, bj\tau} P_{bj\tau} = -\delta V_{ia\sigma}^{ext} \quad (1.61)$$

$$\sum_{jb\tau} [\delta_{\sigma\tau} \delta_{ij} \delta_{ab} (\epsilon_{a\sigma} - \epsilon_{i\sigma} - \tilde{\omega}) + K_{ai\sigma, bj\tau}] P_{bj\tau} + \sum_{jb\tau} K_{ai\sigma, jb\tau} P_{bj\tau} = -\delta V_{ai\sigma}^{ext} \quad (1.62)$$

ou on a introduit les notations suivantes :

$$\delta V_{ia\sigma}^{ext} = \int \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \delta v_{ext}(\mathbf{r}, \omega) \phi_{a\sigma}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (1.63)$$

$$K_{ia\sigma, bj\tau} = K_{ia\sigma, bj\tau}^H + K_{ia\sigma, bj\tau}^{xc} \quad (1.64)$$

$$K_{ia\sigma, bj\tau}^H = \iint \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{a\sigma}(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_{b\tau}^*(\mathbf{r}') \phi_{j\tau}(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \quad (1.65)$$

$$K_{ia\sigma, bj\tau}^{xc} = \iint \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \phi_{a\sigma}(\mathbf{r}) f_{\sigma\tau}^{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_{b\tau}^*(\mathbf{r}') \phi_{j\tau}(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \quad (1.66)$$

De plus, on adopte la convention de noter $P_{ia\sigma} = X_{ia\sigma}$ et $P_{ai\sigma} = Y_{ia\sigma}$ pour s'accorder avec la littérature et la thèse (Rüger [2017]) dont est inspirée cette démonstration. Pour séparer les contributions entre orbitales virtuelles et occupées, on définit aussi :

$$\sum_{jb\tau} A_{ia\sigma, jb\tau} X_{jb\tau} + \sum_{jb\tau} B_{ia\sigma, jb\tau} Y_{jb\tau} + \tilde{\omega} X_{ia\tau} = -\delta V_{ia\sigma}^{ext} \quad (1.67)$$

$$\sum_{jb\tau} A_{ia\sigma, jb\tau} Y_{jb\tau} + \sum_{jb\tau} B_{ia\sigma, jb\tau}^* X_{jb, \tau} - \tilde{\omega} Y_{ia\tau} = -\delta V_{ia\sigma}^{ext*} \quad (1.68)$$

De cette manière on ne manie plus que des indices ia/jb , ce qui est plus lisible. L'expression précédente définit les matrices \mathbf{A} et \mathbf{B} et les vecteurs \mathbf{X} , \mathbf{Y} et $\delta\mathbf{V}_{ext}$ dans l'espace des transitions mono-électroniques de dimension $2 \times n_{occ} \times n_{virt}$ (le facteur 2 correspond au fait que les transitions dépendent du spin des orbitales considérées). Sous forme matricielle, ces équations peuvent s'écrire :

$$\left[\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{pmatrix} - \tilde{\omega} \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \delta\mathbf{V}_{ext} \\ \delta\mathbf{V}_{ext}^* \end{pmatrix} \quad (1.69)$$

A partir des résultats précédents, on sait que la fonction réponse du système $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ possèdent des pôles aux énergies d'excitation Δ_k . Dans l'expression précédente, la matrice entre crochets a une valeur propre nulle pour $\tilde{\omega} = \Delta_k$ et on obtient :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X}_k \\ \mathbf{Y}_k \end{pmatrix} = \Delta_k \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X}_k \\ \mathbf{Y}_k \end{pmatrix} \quad (1.70)$$

Ce qui est une forme de l'équation de Casida. En se restreignant au cas d'orbitales moléculaires réelles, on a $A_{ia\sigma, jb\tau} = A_{ia\sigma, jb\tau}^*$ et $B_{ia\sigma, jb\tau} = B_{ia\sigma, jb\tau}^*$. Un changement de base depuis \mathbf{X} et \mathbf{Y} à $\mathbf{X} \pm \mathbf{Y}$ aboutit à l'expression simplifiée suivante :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} + \mathbf{B} & 0 \\ 0 & \mathbf{A} - \mathbf{B} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X}_k + \mathbf{Y}_k \\ \mathbf{X}_k - \mathbf{Y}_k \end{pmatrix} = \Delta_k \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X}_k + \mathbf{Y}_k \\ \mathbf{X}_k - \mathbf{Y}_k \end{pmatrix} \quad (1.71)$$

En résolvant le système d'équation linéaire obtenu pour $\mathbf{X} + \mathbf{Y}$ on obtient :

$$(\mathbf{A} - \mathbf{B})(\mathbf{A} + \mathbf{B})(\mathbf{X}_k + \mathbf{Y}_k) = \Delta_k^2(\mathbf{X}_k + \mathbf{Y}_k) \quad (1.72)$$

Dans l'expression précédente, la matrice $(\mathbf{A} - \mathbf{B})(\mathbf{A} + \mathbf{B})$ n'est pas symétrique en général ce qui est peu commode pour les calculs. En faisant l'approximation d'une fonctionnelle d'échange corrélation locale ($f_{\sigma\tau}^{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rightarrow f_{\sigma\tau}^{xc}(\mathbf{r})$), la matrice de couplage vérifie : $K_{ia\sigma, jb\tau} = K_{ia\sigma, bj\tau}$ et la matrice $(\mathbf{A} - \mathbf{B})$ devient diagonale et définie positive. En effet on a :

$$A_{ia\sigma, bj\tau} - B_{ia\sigma, jb\tau} = \delta_{\sigma\tau} \delta_{ij} \delta_{ab} (\epsilon_{a\sigma} - \epsilon_{i\sigma}) \quad (1.73)$$

En multipliant l'expression par $(\mathbf{A} - \mathbf{B})^{-\frac{1}{2}}$ à gauche, et en insérant l'identité dans le membre de gauche, on trouve finalement que :

$$\underbrace{(\mathbf{A} - \mathbf{B})^{\frac{1}{2}}(\mathbf{A} + \mathbf{B})(\mathbf{A} - \mathbf{B})^{\frac{1}{2}}}_{\Omega} \underbrace{(\mathbf{A} - \mathbf{B})^{-\frac{1}{2}}(\mathbf{X}_k + \mathbf{Y}_k)}_{\mathbf{F}_k} = \Delta_k^2 \underbrace{(\mathbf{A} - \mathbf{B})^{-\frac{1}{2}}(\mathbf{X}_k + \mathbf{Y}_k)}_{\mathbf{F}_k} \quad (1.74)$$

Et cela donne l'expression simplifiée suivante :

$$\Omega \mathbf{F}_k = \Delta_k^2 \mathbf{F}_k \quad (1.75)$$

avec

$$\Omega_{ia\sigma, jb\tau} = \delta_{\sigma\tau} \delta_{ij} \delta_{ab} \Delta_{ia\sigma}^2 + 2\sqrt{\Delta_{ia\sigma}} K_{ia\sigma, jb\tau} \sqrt{\Delta_{jb\tau}} \quad (1.76)$$

ou on a noté $\Delta_{ia\sigma} = \epsilon_{a\sigma} - \epsilon_{i\sigma}$ la différence entre l'énergie des orbitales. Cette forme simplifiée de l'équation de Casida, utilisée dans la majorité des codes de LR-TDDFT, transforme le problème de détermination des énergies d'excitations dans le cadre de la réponse linéaire (*i.e* le problème de la détermination des pôles de la fonction réponse du système) en problème aux valeurs propres dont les solutions sont ces énergies au carré. La nature de l'excitation (singlet ou triplet) est déterminée par les vecteurs propres $\{\mathbf{F}_k\}$. Une fois l'équation de Casida résolue, on peut utiliser ces derniers pour approcher la forme des états excités. On les exprime par une combinaison linéaire de déterminants de Slater mono-excités :

$$|\psi_k\rangle = \sum_{ia\sigma} \sqrt{\frac{2\Delta_{ia\sigma}}{\Delta_k}} F_{ia\sigma, k} \hat{c}_{a\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\sigma} |\Phi_0\rangle \quad (1.77)$$

Ici $|\Phi_0\rangle$ correspond au déterminant de Slater formé des orbitales Kohn-Sham occupées dans l'état fondamental. L'opérateur $\hat{c}_{a\sigma}^\dagger$ crée un électron dans l'orbitale virtuelle a initialement vide, et $\hat{c}_{i\sigma}$ retire un électron à l'orbitale i initialement occupée.

L'expression (1.77) ne correspond en aucune façon à une forme exacte des états excités et cela même si on connaissait la forme exacte de la fonctionnelle d'échange corrélation. La « vraie » forme de ces états inclurait des contributions de déterminants excités plus d'une fois. Malgré tout, il est commun de les approximer par cette formule en LR-TDDFT.

1.3.4.1 Obtention des spectres d'absorbtion

Une des capacités les plus importantes de la LR-TDDFT est le calcul de spectre d'absorption. Une fois les énergies d'excitations, donc les positions des pics, trouvées par l'équation (1.75), il reste à déterminer leurs intensités. Lors d'une expérience de spectroscopie d'absorption, le système interagit avec de la lumière, que l'on modélise souvent par une onde plane monochromatique du champ électrique. L'intensité de cette dernière est en général négligeable devant les forces de cohésion de la matière si bien que l'on peut la traiter perturbativement. Reprenons l'expression (1.31). À l'approximation dipolaire électrique on peut écrire :

$$\delta v(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(t) \cdot \mathbf{r} = \sum_{i=1}^3 x_i \cdot E_{x_i} \quad x_i \equiv x, y, z \quad (1.78)$$

Dans ce cas, l'intensité des pics du spectre dépend de la polarisabilité dynamique du système dont on peut déduire l'expression de ses forces d'oscillateurs. De plus, si les variations du champ \mathbf{E} sont suffisamment rapides, alors on peut supposer que la réponse du système sera purement électronique si bien que le moment dipolaire du système s'exprime⁴ :

$$d_{x_i} = -\langle \psi_e | x_i | \psi_e \rangle = -\int \rho(\mathbf{r}) x_i d^3 \mathbf{r} \quad (1.79)$$

où l'on a noté d_{x_i} la composante du moment dipolaire électronique dans la direction x_i . La variation de moment dipolaire induite par la perturbation (1.78) se déduit de l'expression précédente :

$$\begin{aligned} \delta d_{x_i}(t) &= -\int x_i \delta \rho(\mathbf{r}, t) d^3 \mathbf{r} \\ &= -\iint x_i \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \delta v(\mathbf{r}, \omega) d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{r}' \end{aligned} \quad (1.80)$$

En insérant la formule (1.49) de la fonction réponse, et après quelques réarrangements, on trouve :

$$\delta d_{x_i}(\omega) = \sum_j \sum_{k \neq 0} \left[\frac{\langle \psi_k^0 | \hat{x}_i | \psi_0^0 \rangle \langle \psi_0^0 | \hat{x}_j | \psi_k^0 \rangle}{\tilde{\omega} - \Delta_k} - \frac{\langle \psi_k^0 | \hat{x}_j | \psi_0^0 \rangle \langle \psi_0^0 | \hat{x}_i | \psi_k^0 \rangle}{\tilde{\omega} + \Delta_k} \right] E_{x_i} \quad (1.81)$$

avec $\hat{x}_j = \sum_l x_{l,j}$ où x_l est la $l^{\text{ème}}$ composante de la position de l'électron j .

On peut également exprimer la variation de moment dipolaire induite par la perturbation à l'aide du tenseur de polarisabilité dynamique α_{ij} , lié à δd par :

$$\delta d(\omega) = \sum_{j=1}^3 \alpha_{ij}(\omega) E_{x_j} \quad (1.82)$$

4. toujours en unités atomiques

D'après ce qui précède nous pouvons exprimer α_{ij} comme :

$$\alpha_{ij}(\omega) = \sum_{k \neq 0} \frac{2\Delta_k \langle \psi_0^0 | \hat{x}_i | \psi_k^0 \rangle \langle \psi_k^0 | \hat{x}_j | \psi_0^0 \rangle}{\tilde{\omega}^2 - \Delta_k^2} \quad (1.83)$$

La polarisabilité moyenne s'exprime par définition comme :

$$\bar{\alpha}(\omega) = \frac{1}{3} \text{Tr}[\boldsymbol{\alpha}(\omega)] = \sum_k \frac{f_k}{\tilde{\omega}^2 - \Delta_k^2} \quad (1.84)$$

où les $\{f_k\}$ sont les forces d'oscillateurs du système. D'après l'expression (1.83), elles s'écrivent :

$$f_k = \frac{2\Delta_k}{3} \sum_{j=1}^3 |\langle \psi_k^0 | \hat{x}_j | \psi_0^0 \rangle|^2 \quad (1.85)$$

Remarquons en outre que l'on peut exprimer la variation du moment dipolaire en faisant intervenir les variations des éléments de la matrice densité $P_{ia\sigma}$ introduites dans la formule (1.60). À l'aide de cette expression nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned} \delta d_{x_j}(\omega) &= \iint x_j \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \delta v(\mathbf{r}, \omega) d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{r}' \\ &= \iint x_j \sum_i^{\text{occ}} \sum_a^{\text{virt}} [P_{ia\sigma}(\omega) \phi_{a\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) + P_{ai\sigma} \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{a\sigma}(\mathbf{r})] d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{r}' \end{aligned} \quad (1.86)$$

Si on se restreint, comme dans la section précédente, au cas d'orbitales réelles, et en tirant profit de l'hermiticité de la matrice \mathbf{P} on obtient :

$$\delta d_{x_j} = 2 \sum_i^{\text{occ}} \sum_a^{\text{virt}} x_{j,ia\sigma} \text{Re}[P_{ia\sigma}] \quad (1.87)$$

où $x_{j,ia\sigma}$ est un élément de matrice de l'opérateur position couplant l'orbitale i à a (dipôle de transition).

Le facteur $\text{Re}[P_{ia\sigma}]$ s'obtient par un raisonnement analogue à celui qui nous a permis d'aboutir à l'équation de Casida. Pour des orbitales réelles, on peut réécrire l'expression (1.69) sous la forme :

$$\left[\begin{pmatrix} \mathbf{A} + \mathbf{B} & 0 \\ 0 & \mathbf{A} - \mathbf{B} \end{pmatrix} - \omega \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \text{Re}[\mathbf{P}] \\ -i\text{Im}[\mathbf{P}] \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \text{Re}[\delta \mathbf{V}_{ext}] \\ -i\text{Im}[\delta \mathbf{V}_{ext}^*] \end{pmatrix} \quad (1.88)$$

De là, il vient :

$$\text{Re}[\mathbf{P}] = (\mathbf{A} - \mathbf{B})^{\frac{1}{2}} (\boldsymbol{\Omega} - \omega^2)^{-1} (\mathbf{A} - \mathbf{B})^{\frac{1}{2}} \text{Re}[\delta \mathbf{V}_{ext}] \quad (1.89)$$

Les expressions (1.89), (1.87) et (1.83) permettent d'exprimer le tenseur de polarisabilité dynamique comme suit :

$$\alpha_{ij}(\omega) = 2 \mathbf{x}_i^\dagger (\mathbf{A} - \mathbf{B})^{\frac{1}{2}} (\boldsymbol{\Omega} - \omega^2)^{-1} (\mathbf{A} - \mathbf{B})^{\frac{1}{2}} \mathbf{x}_j \quad (1.90)$$

où \mathbf{x}_j est la matrice formée des éléments $x_{j,ia\sigma}$. L'équation de Casida et la relation de fermeture $\sum_k \mathbf{F}_k \mathbf{F}_k^\dagger = \mathbf{1}$ permettent de faire le développement spectral suivant :

$$(\boldsymbol{\Omega} - \omega^2)^{-1} = \sum_k \frac{\mathbf{F}_k \mathbf{F}_k^\dagger}{\Delta_k^2 - \omega^2} \quad (1.91)$$

D'où :

$$\alpha_{ij}(\omega) = -2\mathbf{x}_i^\dagger (\mathbf{A} - \mathbf{B})^{\frac{1}{2}} \left(\sum_k \frac{\mathbf{F}_k \mathbf{F}_k^\dagger}{\Delta_k^2 - \omega^2} \right) (\mathbf{A} - \mathbf{B})^{\frac{1}{2}} \mathbf{x}_j \quad (1.92)$$

De cette dernière expression, on déduit finalement par identification avec les formules (1.84) et (1.85) les forces d'oscillateurs :

$$f_k = \frac{2}{3} \sum_{i=1}^3 |\mathbf{x}_i^\dagger (\mathbf{A} - \mathbf{B})^{\frac{1}{2}} \mathbf{F}_k|^2 \quad (1.93)$$

1.4 Références

- Baerends, E. J., Gritsenko, O. V., and van Leeuwen, R. (1996). Effective One-Electron Potential in the Kohn—Sham Molecular Orbital Theory. In *Chemical Applications of Density-Functional Theory*, volume 629 of *ACS Symposium Series*, pages 2–20. American Chemical Society. 15
- Bauernschmitt, R. and Ahlrichs, R. (1996). Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory. *Chemical Physics Letters*, 256(4) :454 – 464. 22
- Becke, A. D. (1993). Densityfunctional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7) :5648–5652. :10.1063/1.464913
- Casida, M. E. (2009). Time-dependent density-functional theory for molecules and molecular solids. *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM*, 914(1-3) :3–18. 30
- Castro, A., Marques, M. A. L., and Rubio, A. (2004). Propagators for the time-dependent Kohn—Sham equations. *The Journal of Chemical Physics*, 121(8) :3425–3433. 23
- Drake, G. W. F. (2005). *Variational Methods*. Wiley, 25 August 2005. 10
- Eschrig, H. and Pickett, W. (2001). Density functional theory of magnetic systems revisited. *Solid State Communications*, 118 :123–127. 13
- Hohenberg, P. and Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, 136(3B) :B864—B871. 11
- Jensen, F. (2006). *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley 38 ; Sons, Inc., USA. :2006 :ICC :1213167
- Kato, T. (1957). On the eigenfunctions of many-particle systems in quantum mechanics. *Communications on Pure and Applied Mathematics*, 10(2) :151–177. 17
- Kohn, W. (1999). Nobel Lecture : Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Rev. Mod. Phys.*, 71(5) :1253–1266. 11
- Levy, M. (1979). Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v -representability problem. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 76(12) :6062 LP – 6065. 13
- Lieb, E. H. (1983). Density functionals for coulomb systems. *International Journal of Quantum Chemistry*, 24(3) :243–277. 13
- Magnasco, V. (2013). Chapter 16 - Post-Hartree–Fock methods. pages 681–722. Elsevier, Oxford. 11
- Parr, R. G. and Yang, W. (1994). *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules (International Series of Monographs on Chemistry)*. Oxford University Press, USA. 15

- Press, W. H., Flannery, B. P., Teukolsky, S. A., and Vetterling, W. T. (1992). *Numerical Recipes in FORTRAN 77 : The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, 2 edition. :1992
- Rüger, R. (2017). Approximations in Density Functional Based Excited State Calculations. *Ph. D. thesis*, Vrije Universiteit, pages 25–29. 31
- Sakurai, J. J. and Napolitano, J. (2011). *Modern Quantum Mechanics*. Addison-Wesley. 27
- Stowasser, R. and Hoffmann, R. (1999). What Do the Kohn-Sham Orbitals and Eigenvalues Mean ? *Journal of the American Chemical Society*, 121(14) :3414–3420. 15
- Suryanarayana, P., Gavini, V., Blesgen, T., Bhattacharya, K., and Ortiz, M. (2010). Non-periodic finite-element formulation of kohn–sham density functional theory. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 58(2) :256 – 280. 16
- Szabo, A. and Ostlund, N. S. (1996). *Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, Inc., Mineola, first edition. 11, 16
- Taylor, P. R. (1994). *Lecture Notes in Quantum Chemistry II.*, volume 64. Berlin, Heidelberg. 11
- Ullrich, C. (2012). *Time-Dependent Density-Functional Theory : Concepts and Applications*. Oxford Graduate Texts. OUP Oxford. vii, 19, 22, 31
- van Leeuwen, R. (1999). Mapping from Densities to Potentials in Time-Dependent Density-Functional Theory. *Phys. Rev. Lett.*, 82(19) :3863–3866. 20
- von Barth, U. and Hedin, L. (1972). A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 5(13) :1629–1642. 13

Chapitre 2

Les méthodes DFTB et TD-DFTB

Sommaire

2.1	Introduction	40
2.2	DFTB	41
2.2.1	Fonctionnelle de Harris - Principe de stationnarité de la DFTB	41
2.2.2	Approximations de la DFTB	43
2.2.2.1	Superposition de densités pseudo-atomiques comme densité d'entrée	44
2.2.2.2	Calcul des éléments de matrice Hamiltonienne . .	44
2.2.2.3	Calcul du potentiel de paires - termes de double comptage	45
2.2.2.4	Corrections au second ordre	46
2.2.2.5	Calcul des charges	49
2.2.3	Équation séculaire de la DFTB	49
2.2.3.1	Calcul des Forces inter-atomiques	50
2.3	TD-DFTB	50
2.3.1	Approche de Casida dans le cadre de la TD-DFTB	50
2.3.2	Expression des équations de Kohn-Sham dépendantes du temps	53
2.3.2.1	Lagrangien classique-quantique du système moléculaire	53
2.3.2.2	Modélisation de l'interaction avec un champ laser	55
2.4	Références	56

2.1 Introduction

Dans la partie précédente, nous avons présenté brièvement les bases formelles de la DFT et de la TD-DFT pour traiter le problème à N électrons en interaction. Ces méthodes, nous l'avons vu, simplifient considérablement la complexité posée par la résolution de l'équation de Schrödinger en adoptant la densité électronique ρ comme variable de base. Néanmoins, la résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham, nécessaire à l'obtention de cette densité requiert d'importantes ressources numériques. À l'avènement de la DFT, pendant les années 1980, il n'était possible que de traiter des systèmes d'au plus une dizaine d'atomes uniques. Aujourd'hui, bénéficiant du progrès phénoménal (Moore [2006, 2009]) de notre capacité de calcul depuis les années 90, nous sommes capables d'effectuer (en un temps raisonnable) des simulations précises pour quelques centaines d'atomes. Cela a permis d'élargir considérablement le champ d'application de la DFT. Par eux, de nouvelles possibilités de prédictions en sciences de la matière se sont ouvertes : Nous avons maintenant accès à la *Large-scale DFT*. On peut par exemple, à partir des principes fondamentaux, prédire la structure électronique de structures aussi complexes que les G-quadruplex, des structures à 4 brins d'ADN qui peuvent se former dans le génome humain (Šponer et al. [2013]). De plus, le développement actuel de méthodes de calcul parallèle et le progrès de l'accélération matérielle permet de traiter des systèmes comptant 14000 atomes (Erba et al. [2017]) avec les infrastructures de calcul et les programmes les plus récents.

Cependant, de nombreux problèmes en science de la matière nécessitent de décrire un grand nombre d'atomes simultanément. Parmi ceux-ci on peut citer les problèmes de prédiction de structures enzymatiques en biologie, ou encore la simulation de matériaux amorphes. Pour les traiter efficacement, il est nécessaire d'avoir recours à des approximations supplémentaires ou d'introduire des paramètres empiriques. On parle d'ailleurs de méthode *semi-empiriques* lorsqu'elles conservent en partie la description quantique du système considéré. Lorsque le système à étudier nécessite la description d'un nombre d'atomes encore plus grand, on utilise des potentiels fixés empiriquement pour réduire la complexité des interactions interatomiques. Cette approche présente le défaut de ne pas être *transférable*. Les paramétrisations obtenues pour l'étude d'un système ne pourront être utilisés que pour des systèmes proches (considérer par exemple le cas de Kohyama [1991]).

Dans ce travail, nous avons utilisé une méthode semi-empirique : la méthode des liaisons fortes basée sur la fonctionnelle de densité (en anglais *Density-Functional Based Tight-Binding* - DFTB) et sa version dépendante du temps, la TD-DFTB qui permet de résoudre les équations TDKS à moindre coût numérique. La DFTB se distingue d'une méthode des liaisons fortes « classique » en ce que l'on remplace la paramétrisation empirique des termes de saut du Hamiltonien par une procédure systématique et bien définie. Nous ne présenterons ici qu'une brève introduction à cette méthode. Un compte rendu complet son efficacité peut être trouvé dans les références Frauenheim et al. [2000], ou encore Elstner [2006] pour une revue plus récente concernant les systèmes biologiques. Le lecteur pourra également trouver un exposé très pédagogique dans la thèse Sternberg [2001] dont on s'est inspiré pour la section 1, et qui nous fut d'un grand secours durant cette thèse.

2.2 DFTB

2.2.1 Fonctionnelle de Harris - Principe de stationnarité de la DFTB

En DFTB, l'énergie totale d'un système atomique correspond à l'énergie de la distribution électronique et un terme de répulsion entre ions.

$$E_{tot} = E_{KS}[\rho(\mathbf{r})] + E_N(\{\mathbf{R}_a\}), \quad (2.1)$$

avec

$$E_N(\{\mathbf{R}_a\}) = \frac{1}{2} \sum_{a,b \neq a}^M \frac{Z_a Z_b}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|} \quad (2.2)$$

Le terme E_{KS} renvoie à la fonctionnelle d'énergie du système Kohn-Sham associé au système. Elle est évaluée pour une densité ρ auto-cohérente. Cette dernière s'obtient par résolution itérative des équations 1.19. Durant le processus, à l'itération i , le potentiel $v_{eff}(\mathbf{r})$ se calcule à l'aide de la densité obtenue à l'étape précédente ρ_{i-1} . Pour s'en convaincre, on rappelle que la fonctionnelle d'énergie E_{KS} s'écrit :

$$\begin{aligned} E_{KS} &= T_0[\rho(\mathbf{r})] + \int v_{ext}(\mathbf{r})d^3(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int v_H[\rho](\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + E_{xc}[\rho] \\ &= T_0[\rho(\mathbf{r})] + \mathcal{V}[\rho(\mathbf{r})] \end{aligned}$$

Où l'on a introduit la fonctionnelle des potentiels \mathcal{V} . L'expression du potentiel effectif du système Kohn-Sham s'obtient, nous l'avons vu, par dérivation fonctionnelle des termes de potentiel de E_{KS} . On obtient :

$$v_{eff}[\rho](\mathbf{r}) = v_{ext} + v_H[\rho] + v_{xc}[\rho]$$

Nous pouvons exprimer la fonctionnelle E_{KS} à l'aide des énergies des orbitales ε_i . Pour ce faire, prenons comme point de départ les équations de Kohn-Sham stationnaires :

$$\left[-\frac{\Delta}{2} + v_{eff}[\rho](\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i \quad (2.3)$$

En multipliant à gauche par $\phi_i^*(\mathbf{r})$ puis en intégrant on a :

$$\sum_{i=1}^{\infty} \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{\Delta}{2} + v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H[\rho](\mathbf{r}) + v_{xc}[\rho](\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \sum_{i=1}^{\infty} n_i \varepsilon_i$$

En appliquant la définition 1.16, on constate que le terme de gauche est une fonctionnelle de la densité très semblable à $E_{KS}[\rho]$. En comparant leurs expressions respectives on obtient que :

$$E_{KS}[\rho] = \sum_{i=1}^n n_i \varepsilon_i - \underbrace{\frac{1}{2} \int v_H(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}}_{\text{termes de double comptage}} \quad (2.4)$$

Supposons maintenant que nous évaluons le potentiel effectif $v_{eff}[\rho]$ pour une densité d'entrée ρ_{in} . La résolution des équations de Kohn-Sham stationnaires permet d'obtenir les orbitales ϕ_i^{out} ainsi que leurs valeurs propres ε_i à partir desquelles on peut construire la densité de sortie ρ_{out} par l'équation :

$$\rho_{out}(\mathbf{r}) = \sum_i^{\infty} n_i |\phi_i^{out}(\mathbf{r})|^2$$

Pour évaluer la fonctionnelle d'énergie (2.4) pour la densité ρ_{out} , il faut utiliser le potentiel construit à l'aide de la densité ρ_{in} . Ainsi $E_{KS}[\rho_{\text{out}}]$ s'écrit :

$$E_{KS}[\rho_{\text{out}}] = \sum_{i=1}^n n_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int v_H[\rho_{\text{in}}](\mathbf{r}) \rho_{\text{out}}(\mathbf{r}) + E_{xc}[\rho_{\text{out}}] - \int v_{xc}[\rho_{\text{in}}](\mathbf{r}) \rho_{\text{out}}(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} \quad (2.5)$$

Cette propriété traduit le fait que E_{KS} est une fonctionnelle d'énergie auto-cohérente. Il est possible de reformuler le problème Kohn-Sham à l'aide d'une fonctionnelle d'énergie « non-auto-cohérente » qui s'évalue à l'aide de la densité d'entrée seule. Un article de Harris [1985] présente une fonctionnelle $\mathcal{E}[\rho_{\text{in}}]$ qui satisfait cette propriété.

La fonctionnelle de Harris s'écrit à l'aide des valeurs propres ε_i de l'équation de Kohn-Sham. Elle ne dépend que de la densité ρ_{in} . Elle est définie par :

$$\mathcal{E}[\rho_{\text{in}}] = \sum_{i=1}^n n_i \varepsilon_i - \int v_H[\rho_{\text{in}}] \rho_{\text{in}} d^3 \mathbf{r} + E_{xc}[\rho_{\text{in}}] - \int v_{xc}[\rho_{\text{in}}](\mathbf{r}) \rho_{\text{in}} d^3 \mathbf{r} \quad (2.6)$$

Il est important de noter que cette fonctionnelle n'est pas variationnelle au sens premier du terme, c'est à dire que $\mathcal{E}[\rho]$ n'est pas extrémale à la densité dans l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$ du système. Elle est plutôt *stationnaire*. Lorsque \mathcal{E} est évaluée en ρ_0 on a :

$$\left. \frac{\delta \mathcal{E}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho=\rho_0(\mathbf{r})} = 0$$

mais au voisinage de ρ_0 , le signe des variations de \mathcal{E} au second ordre n'est pas connu a priori (contrairement au cas de la fonctionnelle d'énergie Kohn-Sham où il est positif). Foulkes and Haydock [1989] ont par la suite étudié ces variations plus en détail. Ils parvinrent à exprimer $E_{KS}[\rho_{\text{out}}]$ à l'aide d'un développement de Taylor de \mathcal{E} autour de ρ_{in} à l'ordre 2 en $\Delta \rho \equiv \rho_{\text{in}} - \rho_{\text{out}}$:

$$\begin{aligned} E_{KS}[\rho_{\text{out}}] &= \mathcal{E}[\rho_{\text{in}}] + \mathcal{E}^{(2)}[\rho_{\text{in}}, \Delta \rho] \\ &= \mathcal{E}[\rho_{\text{in}}] + \frac{1}{2} \int \int \left. \frac{\delta^2 \mathcal{E}}{\delta \rho(\mathbf{r})^2} \right|_{\rho(\mathbf{r})=\rho_{\text{in}}} \Delta \rho(\mathbf{r}) \Delta \rho(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{r}'. \end{aligned}$$

L'expression de l'intégrande du terme d'ordre deux se déduit de la définition de \mathcal{V} , en effet :

$$\frac{\delta^2 \mathcal{E}[\rho]}{\delta \rho^2(\mathbf{r})} = \frac{\delta^2 \mathcal{V}[\rho]}{\delta \rho^2(\mathbf{r})} = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta v_{xc}[\rho](\mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r})}$$

L'évaluation de la fonctionnelle de Harris est à la base de la méthode DFTB. Dans sa version non-auto-cohérente (*non-self-consistent DFTB* ou DFTB0), on commence par faire un choix éclairé de la densité d'entrée qui permet d'obtenir une expression approchée de l'énergie électronique, ainsi que l'énergie totale. La résolution des équations Kohn-Sham permet d'obtenir une densité de sortie améliorant un peu sa précision.

Dans sa version auto-cohérente (en fait : auto-cohérente en charge - en anglais *self-consistent-charge* ou SCC), on tient compte de la correction au second ordre $\mathcal{E}^2[\rho_{\text{in}}, \Delta \rho]$ en améliorant itérativement les déviations de charge $\Delta \rho$.

Réécrire le problème Kohn-Sham de manière non-auto-cohérente constitue déjà un gain d'efficacité pour la méthode. Cela permet, nous l'avons vu, de s'épargner

de potentiellement nombreuses itérations pour résoudre les équations (2.3). Cependant, la méthode ne sera précise que si la qualité de la densité d'entrée est suffisante. Il est donc nécessaire d'avoir de bons *a priori* sur le système à l'étude.

L'efficacité numérique de la DFTB repose, elle, sur des approximations que nous allons détailler dans la section suivante.

2.2.2 Approximations de la DFTB

Outre l'utilisation de la stationnarité de la fonctionnelle de Harris, la DFTB repose également sur de nombreuses approximations. Elles consistent principalement à scinder les grandeurs physiques d'intérêt (densité, potentiels, et orbitales moléculaires) en plusieurs contributions atomiques. En comparaison avec la DFT, cela permet un traitement beaucoup plus efficace des systèmes multi-atomiques. En procédant au calcul préliminaire de ces contributions pour des sous-systèmes isolés, la DFTB épargne les lourds calculs d'éléments de matrice Hamiltonienne ainsi que des termes de double-comptage définis plus haut. Les résultats de ces calculs peuvent en effet être tabulés ce qui permet de réduire au maximum le coût numérique de simulations concrètes.

Les approximations principales effectuées en DFTB, et que l'on détaillera plus bas sont :

- Superposition de densités *pseudo-atomiques* comme densité d'entrée
- Utilisation de base de fonctions minimale pour développer les orbitales moléculaires
- Omission des intégrales à plus de 2 centres dans le calculs des éléments de la matrice Hamiltonienne
- Approximation des termes de double-comptage et de E_{nuc} par un potentiel de paires répulsif
- Pour les corrections du second ordre seulement (en SCC-DFTB)
 - Approximation monopolaire des fluctuations de charge $\Delta\rho$
 - Analyse de charges de Mulliken

En DFTB, on donne l'expression suivante pour l'énergie totale d'un système électronique :

$$\begin{aligned} E_{\text{totale}}[\rho_{\text{in}} + \Delta\rho] &= \sum_{i=1}^n n_i \langle \phi_i | \hat{H}^0 | \phi_i \rangle + E_{\text{rep}}[\rho_{\text{in}}] + \mathcal{E}^2[\rho_{\text{in}}, \Delta\rho] \\ &= E_{BS} + E_{\text{rep}} + E_G, \end{aligned} \quad (2.7)$$

$$\hat{H}^0 = \hat{T} + v_{\text{eff}}[\rho](\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

Où E_{BS} (nommée ainsi pour conserver la terminologie anglaise : *Band-Structure energy*) correspond à la trace d'un opérateur Hamiltonien de référence \hat{H}^0 sur les états Kohn-Sham ϕ_i du système. Le terme E_{rep} , répulsif, donne la contribution des termes de double-comptage ainsi que l'interaction nucléaire. E_G contient quant à lui les contributions liées aux fluctuations de charges.

2.2.2.1 Superposition de densités pseudo-atomiques comme densité d'entrée

La densité d'entrée ρ_{in} est choisie, dans la méthode DFTB, comme superposition des densités électroniques d'atomes neutres que l'on confine légèrement,

$$\rho_{\text{in}}(\mathbf{r}) = \sum_{\text{atomes } a} \rho_0^a(\mathbf{r}_a); \quad \mathbf{r}_a = \mathbf{r} - \mathbf{R}_a \quad (2.9)$$

En fait, les densités d'atomes isolés sont trop diffuses pour être un bon choix d'entrée pour les systèmes composés. Confiner la densité permet de tenir compte de la variation de densité induite par l'environnement d'un atome a donné. Cela inclut par exemple les effets d'écrantage de charges. On calcule ces densités au niveau DFT et cela permet de tabuler les éléments de matrice Hamiltonienne. Les équations de Kohn-Sham résolues pour obtenir ces densités sont les suivantes :

$$\left\{ -\frac{\Delta}{2} + v_{\text{eff}}^a[\rho_0^a] + \left(\frac{r}{r_0}\right)^m \right\} \varphi_\nu^{\text{psat}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_\nu^{\text{psat}} \varphi_\nu^{\text{psat}}(\mathbf{r}). \quad (2.10)$$

Où $v_{\text{eff}}^a[\rho_{in}^a]$ est le potentiel effectif Kohn-Sham de l'atome a considéré et $(\varepsilon_\nu^{\text{psat}}; \varphi_\nu^{\text{psat}})$ sont respectivement les orbitales et énergies associées. Les orbitales s'expriment sur base de fonctions STO minimales décrites dans une section précédente. Le potentiel de confinement est paramétré par sa portée r_0 et l'exposant m . L'idée d'avoir recours à ce type de potentiels remonte au début des années 1990 où [Porezag \[1997\]](#) montre d'une part que l'exposant m n'a que peu d'influence sur la qualité des prédictions (notamment concernant les liaisons chimiques et géométries d'équilibre), et d'autre part que la transférabilité de la méthode est optimale dès lors que l'on fixe $r_0 = 1.85r_c^a$ où r_c^a est le rayon de covalence de l'élément considéré. Eltsner proposera plus tard d'effectuer une étape intermédiaire dans le calcul des densités pseudo-atomiques : pour calculer ces dernières et obtenir le potentiel $v_{\text{eff}}^a[\rho_{in}^a]$, il introduit un rayon de confinement plus faible et utilise les résultats pour obtenir les orbitales $\varphi_\nu^{\text{psat}}$. Un récapitulatif de ces différentes approches ainsi qu'un historique de la méthode DFTB peuvent être trouvés dans la thèse de [Sternberg \[2001\]](#).

2.2.2.2 Calcul des éléments de matrice Hamiltonienne

À partir des orbitales pseudo-atomiques obtenues par les méthodes décrites plus haut, on peut développer les orbitales Kohn-Sham du système. Comme celles-ci sont elles-mêmes exprimées sur base de fonctions STO (χ_ν), on peut écrire

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\text{atomes } a} \sum_{\nu \in a} C_{i\nu} \chi_\nu(\mathbf{r}_a) \quad (2.11)$$

On notera $h_{\mu\nu}^0$ les éléments de la matrice Hamiltonienne et $s_{\mu\nu}$ ceux de la matrice de recouvrement :

$$h_{\mu\nu}^0 = \langle \chi_\mu | \hat{H}^0 | \chi_\nu \rangle = \int \chi_\mu(\mathbf{r}) \hat{H}^0 \chi_\nu(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (2.12)$$

$$s_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle = \int \chi_\mu(\mathbf{r}) \chi_\nu(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (2.13)$$

Ces grandeurs sont calculées immédiatement après le calcul des orbitales pseudo-atomiques et tabulées en fonction de la distance entre les deux sites (notée $\Delta\mathbf{R}_{ab} = |\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|$ pour deux sites a et b). Pour évaluer ces intégrales à une distance $\Delta\mathbf{R}_{ab}$

Label	type d'approx.	centres impliqués	retenu ?
(A)	termes de site	$a = b = c$	Oui
(B)	contributions du champ cristallin	$a = b \neq c$	Non
(C)	termes à 2 centres	$a \neq b, c = a$ ou $c = b$	Oui
(D)	termes à 3 centres	$a \neq b \neq c$	Non

TABLEAU 2.1 – Éléments de matrice de $h_{\mu\nu}^0$ retenus dans les calculs en fonction des centres des fonctions de bases impliqués. On adopte la convention suivante : $\mu \in a, \nu \in b$ et c est le centre de v_{eff}

quelconque, elles sont transformées à l'aide de relations de projection bien connues (Ashcroft and Mermin [2011]). Les symétries permettent de réduire le nombre d'éléments à calculer. Si le moment orbital maximum des fonctions ϕ_{ν}^{psat} vaut $l = 2$, on aura ainsi 10 intégrales à calculer :

$$\text{dd}\sigma, \text{dd}\pi, \text{dd}\delta, \text{pd}\sigma, \text{pd}\pi, \text{pp}\sigma, \text{pp}\pi, \text{sd}\sigma, \text{sp}\pi, \text{ss}\sigma$$

en utilisant les notations définies par Slater and Koster [1954] .

Pour calculer les éléments de matrice $h_{\mu\nu}^0$, on approxime le potentiel effectif Kohn-Sham comme une superposition de contributions (pseudo)atomiques. On calcule v_{eff} à l'aide de la somme des densités pseudo-atomiques $\rho_0^c(\mathbf{r}_c)$, c'est à dire

$$v_{\text{eff}}[\rho_{\text{in}}](\mathbf{r}) \approx v_{\text{eff}}[\sum_c \rho_0^c(\mathbf{r}_c)] \quad (2.14)$$

On choisira ou non de négliger certains termes suivant que les centres des fonctions de bases impliquées dans l'équation (2.12) respectent les règles résumées dans la table 2.1. De plus, les calculs sont effectués à l'aide d'une base d'orbitales de valences uniquement. Cela suppose au préalable de les orthogonaliser aux orbitales de coeur, et en particulier entre les centres. L'omission des termes à 3 centres dans le calcul représente la simplification la plus grande car ils sont complexes à traiter numériquement et nombreux (car de nombreuses combinaisons sont possibles). Quant aux contributions du champ cristallin, même si leur calcul est plus simple, les négliger permet de jouer sur un effet de compensation d'erreur important.

Les termes retenus de type (A) correspondent aux énergies sur site ε_{μ} des pseudo-atomes individuels,

$$h_{\mu\mu}^0 = \varepsilon_{\mu}$$

ils sont obtenus durant la phase préliminaire de calculs des équations (2.9). Pour les termes à deux centres, les éléments de matrice se calculent selon l'expression :

$$h_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | -\frac{\Delta}{2} + v_{\text{eff}}[\rho_a^0 + \rho_b^0](\mathbf{r}) | \chi_{\nu} \rangle \quad \mu \in a, \nu \in b \quad (2.15)$$

2.2.2.3 Calcul du potentiel de paires - termes de double comptage

En DFTB, pour le calcul de l'énergie totale, le terme E_{rep} qui contient les contributions des termes de double comptage ainsi que ceux liés à la répulsion inter-noyaux est approximé par un potentiel de paires de courte portée :

$$E_{\text{rep}}[\rho_{\text{in}}](\mathbf{R}_a) \approx \frac{1}{2} \sum_a \sum_{b \neq a} V_{\text{rep}}^{ab}(|R_a - R_b|) \quad (2.16)$$

Cela se justifie dans la mesure où l'utilisation d'une superposition de densités pseudo-atomiques garantit la compensation des charges électroniques et nucléaires à longue portée par écrantage mutuel. De plus, comme celles-ci possèdent une symétrie sphérique (les calculs préliminaires se font sur des atomes isolés), les intégrales de Hartree du terme $v_H[\rho_{in}]$ ne dépendent que de la distance inter-nucléaire, ce qui est également le cas, naturellement, du potentiel de répulsion nucléaire. Le terme d'échange-corrélation, du fait de sa non-linéarité, n'est pas exprimable comme potentiel de paires. Il est néanmoins possible d'en donner un développement en « cluster » [Foulkes and Haydock \[1989\]](#) et cela permet d'en extraire une composante à 2 corps. Cela est d'autant plus pertinent que les termes impliquant davantage de corps sont négligeables si les densités atomiques sont contractées par un potentiel de confinement. Utiliser un potentiel de paires de courte portée est donc une approximation cohérente avec celles déjà effectuées et n'entraîne aucune perte de précision pour la méthode.

Le terme E_{rep} s'obtient à partir de calculs DFT-SCF sur un ensemble de systèmes de référence, solides ou molécules (par exemple [Vuong et al. \[2018\]](#) pour les molécules organiques). Il est évalué sur un domaine correspondant à la longueur typique d'une liaison chimique. Pour chaque système s , on calcule :

$$E_{\text{rep}}^s(r) = E_{\text{totale-DFT}}^s(r) - E_{BS}^s(r) \quad (2.17)$$

en fonction de r . Comme ce calcul est effectué numériquement, l'évaluation de ces termes se fait sur un ensemble discret de points $\{r_j\}$. On effectue ensuite un ajustement polynomial, ou à l'aide de splines pour interpoler entre ces points. Le polynôme utilisé est de la forme :

$$V_{\text{rep}}(r) = \sum_n a_n (R_c - r)^n \quad (2.18)$$

Le rayon de coupure R_c définit la limite en deçà de laquelle on a évalué le potentiel répulsif ($R_c \equiv \max_j \{r_j\}$). Sa valeur est typiquement fixée entre 1.5 et 2 longueur de liaison à l'équilibre. Après ajustement, on représente numériquement E_{rep} par les coefficients a_n et par R_c .

La représentation par des splines permet une plus grande finesse d'ajustement, et c'est d'ailleurs ce choix qui est à été opéré pour le programme que nous utiliserons dans la suite.

Pour de petites distances, l'énergie de répulsion est positive et possède une pente abrupte traduisant la répulsion de Pauli des électrons. Elle décroît rapidement vers 0 au delà de la distance au premier voisin.

La valeur de E_{rep} varie peu en fonction du système de référence s considéré, ce qui rends cette méthode transférable, c'est à dire applicable avec le même degré de précision à de nombreux systèmes de propriétés différentes.

2.2.2.4 Corrections au second ordre

Considérons enfin le terme E_G présent dans l'expression de l'énergie totale et qui contient la contribution au second ordre en fluctuations de charges comme nous l'avons exprimé plus haut. Il prend une importance cruciale lorsque l'on a à traiter de molécules hétéronucléaires quand le transfert de charges impacte grandement les liaisons chimiques. Il permet de prendre en compte les interactions de Coulomb à longue portée que ce transfert induit dans la méthode DFTB. Dans le prolongement

de l'approche présentée, les fluctuations de charges sont décomposées en contributions atomiques et centrées sur les noyaux. Le terme de second ordre s'exprime alors selon l'expression :

$$E_G = \frac{1}{2} \sum_{a,b} \iint \left[\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta v_{xc}[\rho(\mathbf{r}')](\mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r})} \Big|_{\rho(\mathbf{r})=\rho_{in}} \right] \delta \rho_a(\mathbf{r}) \delta \rho_b(\mathbf{r}') \quad (2.19)$$

Les fluctuations de la charge portée par l'atome a $\delta \rho_a(\mathbf{r})$ peuvent s'écrire sous la forme d'un développement multipolaire que l'on tronquera à l'ordre 0 pour les calculs :

$$\begin{aligned} \delta \rho_a(\mathbf{r}) &= \sum_{l,m} C_{lm}^a F_{lm}^a(r_a) Y_{lm} \left(\frac{\mathbf{r}_a}{r_a} \right) \quad \mathbf{r}_a = \mathbf{r} - \mathbf{R}_a \\ &= \Delta q_a F_{00}(r_a) Y_{00} \end{aligned} \quad (2.20)$$

Où les fonctions F_{lm}^a contiennent la dépendance radiale de la fluctuation de charge portée par l'atome a et les Y_{lm} sont les harmoniques sphériques. $F_{00}(r)$ correspond à une distribution de densité sphérique (correctement normalisée). Cette simplification, bien que brutale, augmente grandement l'efficacité numérique du calcul de E_G , elle se justifie par le fait que les termes d'ordres supérieurs décroissent très vite avec l'augmentation de la distance inter-atomique. De plus, cette approximation conserve la charge totale du système, c'est à dire que l'on a : $\int \delta \rho(\mathbf{r}) = \sum_a \Delta q_a = 0$.

En insérant l'expression (2.20) dans la formule (2.19) on obtient :

$$E_G = \frac{1}{2} \sum_{a,b} \gamma_{ab} \Delta q_a \Delta q_b \quad (2.21)$$

où on a introduit la matrice γ dont les éléments sont donnés par :

$$\gamma_{ab} = \frac{1}{4\pi} \iint \left[\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta v_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}')} \Big|_{\rho_{in}} \right] F_{00}^a(r_a) F_{00}^b(r_b) d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{r}'. \quad (2.22)$$

L'approximation monopolaire faite sur les fluctuations de charge pseudo-atomiques entraîne que la seule variable géométrique dont dépende γ soit la distance inter-noyaux $R = |\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|$. Cette matrice ressemble à la matrice des intégrales de Coulomb Γ introduite par [Pariser \[1956\]](#) si l'on exclut le terme $\delta v_{xc}/\delta \rho$. En DFT-LDA, $\Gamma \approx \gamma$ à longue portée. Le terme E_G se réduit à une simple interaction de Coulomb entre deux charges ponctuelles Δq_a et Δq_b .

Considérons la limite $R \rightarrow 0$, lorsque les charges Δq_a et Δq_b sont localisées sur le même atome. Dans ce cas, la détermination de E_G requiert la connaissance de γ_{aa} dont l'évaluation rigoureuse nécessiterait de connaître la distribution de charge précise. On peut approximer ce terme au paramètre de Hubbard U_a de l'atome a qui est égal à la différence entre le premier potentiel d'ionisation de a , et sa première électroaffinité. Ce paramètre est assimilable à la dureté chimique $\eta_a = U_a/2$. Une définition quantitative de cette grandeur fut donnée par [Parr and Pearson \[1983\]](#) : la dureté s'exprime comme la moitié de la dérivée seconde de l'énergie de l'atome en fonction de la charge de l'atome q_a . Pour un atome isolé, le théorème de Janak donne U_a comme étant la dérivée de l'énergie d'occupation de la HOMO de l'atome a par

rapport à son nombre d'occupation, on a :

$$\begin{aligned}\gamma_{aa} &\approx U_a = \left. \frac{\partial^2 E_{\text{at}}^a}{\partial q^2} \right|_{q=q_a} \\ &= \frac{\partial \varepsilon_{HOMO}^a}{\partial n_{HOMO}}\end{aligned}\quad (2.23)$$

donc ce terme ne dépend d'aucun paramètre ajustable *a priori*.

Une approche analytique existe pour obtenir une expression bien définie de γ_{ab} applicable à tout système d'intérêt pratique, et cohérente avec les approximations précédentes. Dans le prolongement de l'utilisation de fonctions STO pour représenter les orbitales Kohn-Sham, les densités ρ_a sont approximées par une fonction à décroissance exponentielle :

$$\rho_a(r) = \frac{\tau_a^3}{8\pi} e^{-\tau_a r_a} \quad (2.24)$$

En négligeant l'influence des contributions au second ordre de v_{xc} on obtient :

$$\gamma_{ab} = \iint \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \frac{\tau_a^3}{8\pi} e^{-\tau_a r_a} \frac{\tau_b^3}{8\pi} e^{-\tau_b r_b} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \quad (2.25)$$

Après quelques manipulations algébriques (que l'on trouvera dans l'annexe de la publication de M. Eltsner) on obtient que :

$$\gamma_{ab} = \frac{1}{R} - \mathcal{S}(\tau_a, \tau_b, R). \quad (2.26)$$

où \mathcal{S} est donnée par :

$$\begin{aligned}\mathcal{S}(\tau_a, \tau_b, R) &= e^{-\tau_a R} \left(\frac{\tau_b^4 \tau_a}{2(\tau_a^2 - \tau_b^2)^2} - \frac{\tau_b^6 - 3\tau_b^4 \tau_a^2}{R(\tau_a^2 - \tau_b^2)^3} \right) \\ &+ e^{-\tau_b R} \left(\frac{\tau_a^4 \tau_b}{2(\tau_b^2 - \tau_a^2)^2} - \frac{\tau_a^6 - 3\tau_a^4 \tau_b^2}{R(\tau_b^2 - \tau_a^2)^3} \right); \end{aligned}\quad (2.27)$$

quand $\tau_a \neq \tau_b$ et lorsque $\tau_a = \tau_b = \tau$, on peut écrire :

$$\mathcal{S}(\tau, R) = e^{-\tau R} \left(\frac{48 + 33\tau R + 9(\tau R)^2 + (\tau R)^3}{48R} \right) \quad (2.28)$$

Comme nous l'avons vu, lorsque $R \rightarrow 0$, γ_{aa} est égal au paramètre de Hubbard U_a pour un atome isolé. La relation précédente permet aussi d'écrire :

$$\gamma_{aa} \approx U_a = \lim_{R \rightarrow 0} \left(\frac{1}{R} - \mathcal{S}(\tau_a, R) \right) = \frac{1}{R} - \left(\frac{1}{R} - \frac{5}{16} \tau_a \right) = \frac{5}{16} \tau_a \quad (2.29)$$

On tire de ce résultat que la densité d'un atome a décroîtra d'autant plus vite que sa dureté chimique est grande, ce qui est bien ce qui s'observe. La formule (2.23) permet d'obtenir cette grandeur à partir de calculs DFT auto-cohérents. En faisant cela, on inclut de fait à γ une dépendance à l'échange-corrélation à courte portée, où il est le plus important. Cela justifie de la négliger dans l'expression (2.25).

A grande distance, on voit par (2.27) que $\gamma_{ab} \rightarrow \frac{1}{R}$ et donc qu'à cette limite, la correction au second ordre de l'énergie DFTB a la forme d'une interaction de Coulomb entre 2 charges Δq_a et Δq_b ponctuelles.

2.2.2.5 Calcul des charges

Afin de calculer le terme E_G , il est nécessaire de connaître la valeur des charges atomiques Δq . Elles s'obtiennent à partir d'une analyse de charges de Mulliken. Même si la technique possède de grandes faiblesses, notamment parce qu'elles dépendent dramatiquement de la base d'orbitales atomiques utilisée et de la fonctionnelle pour la paramétrisation elle n'en reste pas moins populaire du fait de sa simplicité d'utilisation. À cela s'ajoute le fait que dans une approche LCAO comme ici, l'analyse de charge de Mulliken donne les bonnes valeurs propres de l'opérateur densité de charge. [Carbó-Dorca and Bultinck \[2004\]](#)

Les charges s'obtiennent en effet directement à partir des orbitales $\phi_i(\mathbf{r})$. On a, en utilisant les définitions (2.11) et (2.13) :

$$q_a = \sum_{i=1}^n n_i q_a^i = \sum_{i=1}^n n_i \sum_{\mu \in a} \sum_{\nu} C_{i\mu}^* C_{i\nu} s_{\mu\nu} = \sum_{\mu \in a} \sum_{\nu} q_{\mu\nu}$$

$$\Delta q_a = q_a - q_0 \quad (2.30)$$

2.2.3 Équation séculaire de la DFTB

Les approximations successives décrites dans la section précédente permettent d'arriver à l'expression suivante de l'énergie totale DFTB :

$$E_{tot} = \sum_{i=1}^n n_i \langle \phi_i | \hat{H}_0 | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_a \sum_{b \neq a} V_{\text{rep}}(|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|) + \sum_{ab} \gamma_{ab} \Delta q_a \Delta q_b \quad (2.31)$$

Pour une géométrie donnée, donc un jeu de coordonnées $\{\mathbf{R}_a\}$, les composantes des orbitales $\{\phi_i\}$ développées sur base minimale d'orbitales atomiques d'après (2.11) doivent être choisies telles qu'elles minimisent l'énergie totale. Ces orbitales doivent de plus respecter la contrainte d'être normalisées à 1, donc on doit avoir :

$$\frac{\partial}{\partial C_{i\mu}} \left[E_{tot} + \sum_i^{\text{occ}} n_i \tilde{\varepsilon}_i \left(1 - \sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{i\mu} C_{i\nu} s_{\mu\nu} \right) \right] = 0 \quad (2.32)$$

où $\tilde{\varepsilon}_i$ est le multiplicateur de lagrange associé à la contrainte de normalisation. L'équation précédente est strictement équivalente à l'équation séculaire suivante :

$$\sum_{\nu=1}^n C_{i\nu} (h_{\mu\nu} - \tilde{\varepsilon}_i s_{\mu\nu}) = 0 \quad (2.33)$$

valable pour tout indices i et μ . Ici, le terme $h_{\mu\nu}$ s'exprime comme suit :

$$h_{\mu\nu} = h_{\mu\nu}^0 + \frac{1}{2} s_{\mu\nu} \sum_c^N (\gamma_{ac} + \gamma_{bc}) \Delta q_c \quad \mu \in a; \nu \in b \quad (2.34)$$

Notons ici que ce terme dépend, par l'intermédiaire des charges de Mulliken Δq_c , des coefficients $C_{i\mu}$ ce qui rend l'équation séculaire auto-cohérente. Comme pour l'équation de Kohn-Sham en DFT, elle doit donc être résolue itérativement jusqu'à convergence des charges. Pour accélérer cette dernière, il existe de nombreuses méthodes qui reposent sur le mélanges de charges obtenues durant le processus. Parmi ces dernière on peut citer celle de Broyden [Press et al. \[1992\]](#) proposant de minimiser une fonction d'erreur sur un principe ressemblant à celui de la méthode

de la sécante. Cela permet typiquement d'atteindre la convergence en une dizaine d'étapes. La résolution de l'équation séculaire constitue un problème aux valeurs propres généralisées qui peut se résoudre aisément en utilisant les bibliothèques standard d'algèbre linéaire (BLAS, LAPACK, ARPACK, etc.). Une fois résolu, on obtient les coefficients $C_{i\mu}$, les énergies orbitales $\tilde{\varepsilon}_i$ et par eux, toutes les quantités d'intérêt pour l'étude du système physique comme sa densité d'état ou sa distribution de charges.

2.2.3.1 Calcul des Forces inter-atomiques

On peut également, à partir de l'expression de l'énergie totale, calculer la contribution électronique aux forces subies par les atomes. Elles s'obtiennent en calculant le gradient de (2.31) par rapport aux positions atomiques $\{\mathbf{R}_a\}$. Ainsi la force subie par l'atome a s'exprime :

$$\mathbf{F}_a = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_a} \left[E_{tot} + \sum_i^{\text{occ}} n_i \tilde{\varepsilon}_i \left(1 - \sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{i\mu} C_{i\nu} s_{\mu\nu} \right) \right] \quad (2.35)$$

Après minimisation *via* (2.32), ces forces ne dépendent plus explicitement des degrés de liberté électroniques. A l'aide de l'expression de l'énergie totale, on peut réécrire ces dernières comme :

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_a = & -\sum n_i \sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{i\mu} C_{i\nu} \left[\frac{\partial h_{\mu\nu}^0}{\partial \mathbf{R}_a} - \left(\tilde{\varepsilon}_i - \frac{1}{2} \sum_c (\gamma_{ac} + \gamma_{bc}) \Delta q_c \right) \frac{\partial s_{\mu\nu}}{\partial \mathbf{R}_a} \right] \\ & - \Delta q_a \sum_c \frac{\partial \gamma_{ac}}{\partial \mathbf{R}_a} \Delta q_c - \sum_{c \neq a} \frac{\partial V_{\text{rep}}(|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_c|)}{\partial \mathbf{R}_a} \quad a \in \mu; b \in \nu \end{aligned} \quad (2.36)$$

2.3 TD-DFTB

Dans la section précédente, nous avons détaillé la méthode DFTB basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité pour résoudre le problème à N corps électronique. Comme cette dernière, elle ne prédit correctement que les propriétés du système dans son état fondamental. Les situations mettant en jeu des interactions dépendantes du temps n'y sont pas incluses de même que le calcul des états excités. Il y a 19 ans, la DFTB a été étendue par Niehaus et al. [2001] pour traiter de tels processus par des raisonnements très proches de ceux qui nous ont permis, au chapitre précédent, d'aboutir aux équations de la TDDFT. La TD-DFTB (*Time-Dependent-DFTB*) s'exprime en effet grâce au même formalisme que sa théorie mère, que ce soit dans le domaines des fréquences en réponse linéaire, ou dans l'espace direct. Dans cette section, nous présenterons les équations principales de la TD-DFTB. À l'inverse de la section consacrée à la TD-DFT, on commencera par aborder la formulation des équations de la théorie de la réponse linéaire, en particulier l'équation de Casida, dans le cadre de la TD-DFTB pour ensuite traiter le cas de l'interaction directe en présentant les équations Kohn-Sham dépendantes du temps. Pour une revue détaillée du sujet, consulter Niehaus [2009].

2.3.1 Approche de Casida dans le cadre de la TD-DFTB

De la même manière qu'en TD-DFT, le traitement de situations où le système est soumis à une petite perturbation dépendante du temps - négligeable devant les

forces de cohésion de la matière - peut s'effectuer par l'utilisation de la théorie de la réponse linéaire. On peut ainsi aboutir à l'équation de Casida qui permet d'obtenir les énergies d'excitations ainsi que les forces d'oscillateurs dans ce cadre.

La première étape nécessaire à l'obtention des énergies d'excitations est de résoudre les équations de Kohn-Sham dans l'état fondamental. Une fois l'équation auto-cohérente (2.32) résolue, on dispose d'un jeu d'orbitales $\{\phi_i\}$ et d'énergies $\tilde{\epsilon}_i$. Pour pouvoir rester dans le cadre des hypothèses qui permettent d'aboutir à l'équation de Casida, il est impératif de se restreindre à des orbitales réelles (notamment pour écrire l'expression (1.71)). Dans cette sous-partie, on supposera donc qu'elles le sont et on tiendra compte de leur spin.

À l'aide de ces fonctions, on est capable calculer les éléments de la matrice de couplage :

$$K_{ia\sigma,jb\tau} = \iint \phi_i(\mathbf{r})\phi_a(\mathbf{r}) \left[\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta\rho_\sigma(\mathbf{r})\delta\rho_\tau(\mathbf{r}')} \right] \phi_b(\mathbf{r}')\phi_j(\mathbf{r}')d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' \quad (2.37)$$

où σ et τ sont des indices de spin. ρ_σ correspond ainsi à la densité d'électrons dans l'état σ . L'équation de Casida s'écrit :

$$\sum_i^{\text{occ}} \sum_a^{\text{virt}} [\Delta_{ia\sigma}^2 \delta_{ij} \delta_{ab} \delta_{\sigma\tau} + 2\sqrt{\Delta_{ia\sigma}} K_{ia\sigma,jb\tau} \sqrt{\Delta_{jb\tau}}] F_{ia\sigma}^k = \Delta_k^2 F_{jb\tau}^k \quad (2.38)$$

La résolution de cette dernière doit s'effectuer dans l'espace des transitions de dimension $N_{\text{occ}} \times N_{\text{virt}}$. Cela constitue une tâche très lourde numériquement, notamment parce que le calcul des éléments de la matrice de couplage nécessite d'effectuer des intégrales complexes (à plusieurs centres). La TD-DFTB propose d'approximer ces éléments en utilisant l'approximation dite « *gamma* ». Elle consiste à simplifier l'expression (2.37) de manière à ce qu'elle ne dépende que d'intégrales à 2-centres connues, ainsi que des composantes des orbitales KS dans la base minimale utilisée. À cette fin, on commence par décomposer la densité de transition entre orbitales occupées et virtuelles en contributions centrées sur les atomes :

$$p_{ia}(\mathbf{r}) = \phi_i(\mathbf{r})\phi_a(\mathbf{r}) \rightarrow p_{ia}(\mathbf{r}) = \sum_{\text{atomes } \alpha} p_{ia}^\alpha(\mathbf{r}). \quad (2.39)$$

Suivant le même principe qu'en DFTB, on exprime chaque terme p_{ia}^α par un développement multipolaire et on se restreint à l'ordre 1 (approximation monopolaire). Cela se justifie par les mêmes arguments que dans la section précédente notamment parce que les termes d'ordre supérieurs décroissent très vite à longue portée. Une fois cela fait, les densités de transitions atomiques s'écrivent :

$$p_{ia}^\alpha(\mathbf{r}) \approx q_\alpha^{ia} F_{00}(r_\alpha) \quad (2.40)$$

où les charges de transitions de Mulliken q_α^{ia} sont données par :

$$q_\alpha^{ia} = \frac{1}{2} \sum_{\mu \in \alpha} \sum_{\nu} (C_{i\mu} C_{a\nu} s_{\mu\nu} + C_{i\nu} C_{a\mu} s_{\nu\mu}) \quad (2.41)$$

Ensuite, on développe la dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange corrélation en effectuant le changement de variables $(\rho_\sigma, \rho_\tau) \rightarrow (\rho, m)$ où on a noté :

$$\begin{aligned} m &= \rho_\uparrow - \rho_\downarrow && \text{la densité de magnétisation} \\ \rho &= \rho_\uparrow + \rho_\downarrow && \text{la densité totale} \end{aligned}$$

et où ρ_\downarrow et ρ_\uparrow représentent les densités d'électrons dans l'état de spin \downarrow (resp. \uparrow) on obtient :

$$\frac{\delta^2 E_{xc}}{\rho_\sigma(\mathbf{r}')\rho_\tau(\mathbf{r})} = \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')} + (2\delta_{\sigma\tau} - 1) \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta m(\mathbf{r})\delta m(\mathbf{r}')} \quad (2.42)$$

L'expression (2.42) n'est valide que lorsque l'état fondamental n'est pas spin-polarisé et que le couplage spin-orbite est négligé. La matrice de couplage \mathbf{K} s'exprime maintenant comme :

$$K_{ia\sigma,jb\tau} = \sum_{\text{atomes } \alpha} \sum_{\text{atomes } \beta} q_\alpha^{ia} q_\beta^{jb} [\tilde{\gamma}_{\alpha\beta} + (2\delta_{\sigma\tau} - 1)m_{\alpha\beta}] \quad (2.43)$$

où l'on a introduit :

$$\tilde{\gamma}_{\alpha\beta} = \iint \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}')} F_{00}(r_\alpha) F_{00}(r_\beta) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \quad (2.44)$$

$$m_{\alpha\beta} = \iint \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta m(\mathbf{r})\delta m(\mathbf{r}')} \Big|_\rho F_{00}(r_\alpha) F_{00}(r_\beta) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \quad (2.45)$$

Les éléments de la matrice $\tilde{\gamma}$ sont formellement équivalents à ceux de la matrice γ introduite en DFTB par l'expression (2.22) si ce n'est que la dérivée fonctionnelle est évaluée pour la densité $\rho(\mathbf{r})$. Comme pour cette dernière, on peut approcher ses éléments diagonaux - ses termes de site $\tilde{\gamma}_{\alpha\alpha}$ - par un paramètre de type Hubbard \tilde{U}_α . Il se calcule par la formule (2.23) mais cette fois, la dérivée est évaluée pour un atome de charge Δq_α . La différence entre les grandeurs U_α et \tilde{U}_α est négligeable pour les systèmes présentant peu de transfert de charge (c'est à dire peu de recouvrement entre orbitales occupées et virtuelles) si bien que l'on s'autorise à les prendre égaux (Seifert et al. [2002]). De là, par un raisonnement analogue à celui déjà tenu en DFTB, les éléments de la matrice $\tilde{\gamma}_{\alpha\beta}$ peuvent se réduire à l'interaction de Coulomb entre deux charges ponctuelles localisées sur les atomes α et β . On utilise ici la même technique d'interpolation entre comportement à longue portée et limite atomique $R \rightarrow 0$, et on peut donc écrire que $\tilde{\gamma}_{\alpha\beta} = \gamma_{\alpha\beta}$

Concernant la matrice \tilde{m} impliquant la magnétisation, on ne garde que ses termes de site car elle n'a d'influence qu'à très courte portée (Seifert et al. [2002]). L'intégrale de la formule (2.45) s'approxime par la quantité :

$$M = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial \epsilon_\uparrow^{HOMO}}{\partial \rho_\uparrow} - \frac{\partial \epsilon_\downarrow^{HOMO}}{\partial \rho_\downarrow} \right] \quad (2.46)$$

qui est assimilable au paramètre de Hubbard. Comme pour ce dernier, il peut être obtenu par calcul DFT sur atomes isolés et neutres car on néglige une fois de plus les effets de transfert de charge.

Avec ces approximations, on peut aisément calculer la matrice de couplage \mathbf{K} et ainsi calculer les énergies d'excitations dans le paradigme de la DFTB. Les forces d'oscillateurs s'obtiennent par la formule (1.93). Pour les excitations singlets, elles sont données par la formule :

$$f_k = \frac{2}{3} \Delta_k \sum_{l=x,y,z} \left| \sum_i^{\text{occ}} \sum_a^{\text{virt}} \langle \phi_i | \mathbf{r}_l | \phi_a \rangle \sqrt{\frac{\Delta_{ia}}{\Delta_k}} (F_k^{ia\uparrow} + F_k^{ia\downarrow}) \right|^2 \quad (2.47)$$

où les éléments de matrices du dipôle de transition s'écrivent :

$$\langle \phi_i | \mathbf{r} | \phi_a \rangle = \sum_\alpha \mathbf{R}_\alpha q_\alpha^{ia} \quad (2.48)$$

Les termes de symétrie triplet sont nuls vu qu'on néglige le couplage spin-orbite.

2.3.2 Expression des équations de Kohn-Sham dépendantes du temps

Durant cette thèse, notre objectif principal a été d'étudier la dynamique d'un système moléculaire en interaction avec un champ laser intense. Pour en saisir toute la complexité, il est nécessaire de disposer d'outils qui permettent non seulement d'étudier la dynamique des électrons, mais aussi d'y inclure le mouvement des noyaux car l'interaction avec le laser va fatalement impacter la longueur des liaisons de la molécule à l'étude, voire mener à sa dissociation complète.

Il est indispensable, à cette fin, de disposer d'équations du mouvement qui peuvent être résolues efficacement pour des systèmes mettant en jeu un grand nombre de degrés de liberté tout en tenant compte de la nature quantique des électrons. Pour répondre à ces exigences dans le cadre de la TD-DFTB, il est nécessaire d'aller au delà de la réponse linéaire et de n'imposer aucune restriction *a priori* sur l'intensité du potentiel externe dans lequel le système est plongé. Comme sa théorie mère, la TD-DFTB prédit l'évolution des degrés de libertés électroniques par l'équation de Kohn-Sham dépendante du temps. Les degrés de libertés nucléaires sont, eux, propagés classiquement. Cette section est dévolue à une présentation de leurs équations du mouvement couplées.

2.3.2.1 Lagrangien classique-quantique du système moléculaire

Pour aboutir aux équations du mouvement du système moléculaire, on fait le choix d'utiliser le formalisme de Lagrange respectant par là l'approche présentée dans la référence [Seifert et al. \[2002\]](#). Comme point de départ, on définit le Lagrangien suivant pour décrire le système :

$$L(\{\mathbf{R}_\alpha\}, |\phi_i\rangle) = \sum_\alpha \frac{1}{2} M_A \dot{\mathbf{R}}_\alpha^2 - \sum_i^{\text{occ}} \langle \phi_i(t) | H[\rho_0](\mathbf{r}, t) - i \frac{\partial}{\partial t} | \phi_i(t) \rangle - E_{DC} - E_{NN} \quad (2.49)$$

où comme dans la section précédente on indice par α les grandeurs relatives aux noyaux. Les $\{\phi_i\}$ correspondent aux états Kohn-Sham du système et $\rho \equiv \rho(\mathbf{r}, t)$ s'exprime par la formule (1.27).

Le premier terme du Lagrangien représente l'énergie cinétique classique des noyaux. Le second provient d'une formulation variationnelle de la mécanique quantique due à Dirac et Frenkel [McLachlan \[1964\]](#). On peut aussi justifier la présence de ce terme en TD-DFT. En effet, dans son cadre, on peut définir une fonctionnelle d'action dont ce terme est le Lagrangien pour peu que la fonctionnelle d'échange corrélation utilisée soit locale.

Le terme E_{NN} représente l'interaction inter-nucléaire et finalement le terme E_{DC} contient les contributions de double comptage. Dans le cadre d'une théorie dépendante du temps, on rappelle qu'il s'écrit :

$$E_{DC} = -\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}, t) \rho(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] - \int v[\rho] \rho(\mathbf{r}, t) d^3\mathbf{r} \quad (2.50)$$

On applique maintenant au Lagrangien (2.49) le même genre d'approximations que pour la DFTB. On effectue un développement de Taylor de ce dernier autour d'une densité de référence $\rho(\mathbf{r}, t) \rightarrow \rho_{\text{in}}(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r}, t)$ et l'on néglige ses termes au delà de l'ordre 2. Comme dans la théorie statique, la densité $\rho_{\text{in}}(\mathbf{r})$ est formée d'une superposition de densités pseudo-atomiques.

Le Lagrangien s'écrit maintenant :

$$\begin{aligned}
 L \approx & \sum_{\alpha} \frac{1}{2} M_{\alpha} \dot{\mathbf{R}}_{\alpha}^2 - \sum_i^{\text{occ}} \langle \phi_i(\mathbf{r}, t) | H[\rho_{\text{in}}](\mathbf{r}) - i \frac{\partial}{\partial t} | \phi_i(\mathbf{r}, t) \rangle \\
 & + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_{\text{in}}(\mathbf{r}) \rho_{\text{in}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{r}' - E_{xc}[\rho_{\text{in}}] + \int v_{xc}[\rho_{\text{in}}] \rho_{\text{in}}(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} - E_{NN} \\
 & - \frac{1}{2} \iint \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta v_{xc}[\rho](\mathbf{r}, t)}{\delta \rho(\mathbf{r}', t)} \right) \delta \rho(\mathbf{r}, t) \delta \rho(\mathbf{r}', t) d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{r}' \quad (2.51)
 \end{aligned}$$

Dans cette expression, les termes du premier ordre en $\delta \rho(\mathbf{r}, t)$ sont inclus dans les états Kohn-Sham dépendants du temps. La deuxième ligne du Lagrangien approché correspond exactement au terme E_{rep} introduit en DFTB, et sera donc pris égal à ce dernier (voir l'expression (2.16)).

Le terme de second ordre, que l'on notera E_G pour garder la même notation que dans la théorie statique, est approché par

$$E_G \approx \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \Delta q_{\alpha}(t) \gamma_{\alpha\beta} \Delta q_{\beta}(t) \quad (2.52)$$

pour les mêmes raisons qu'en DFTB. Toutefois, les charges de Mulliken Δq_{α} dépendent maintenant du temps par :

$$\Delta q_{\alpha}(t) = q_{\alpha}(t) - q_{\alpha}^0 \text{ avec :} \quad (2.53)$$

$$q_{\alpha}(t) = \frac{1}{2} \sum_i^{\text{occ}} \sum_{\mu \in \alpha, \nu} (b_{\mu i}^*(t) b_{\nu i}(t) s_{\mu\nu} + b_{\nu i}^*(t) b_{\mu i}(t) s_{\nu\mu}) \quad (2.54)$$

où les coefficients $b_{i\mu}(t)$ sont définis comme étant les composantes des états Kohn-Sham dépendants du temps sur une base d'orbitales atomique $\chi_{\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha})$:

$$\phi_i(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mu} b_{i\mu}(t) \chi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}(t)) \quad (2.55)$$

À ce point, la forme du Lagrangien étant complètement explicitée, on dispose de toutes les informations nécessaires pour trouver les équations du mouvement. Elles sont obtenues par minimisation de l'action $\mathcal{A}[L] = \int L dt$ grâce aux équations d'Euler-Lagrange. Les coordonnées généralisées des degrés de libertés nucléaires sont leurs positions. Celles des degrés de libertés électroniques correspondent aux coefficients $b_{i\mu}(t)$ définis plus haut.

Après un calcul long mais sans difficultés, on obtient les équations du mouvement électronique :

$$\dot{b}_{\nu i} = - \sum_{\delta\mu} S_{\nu\delta}^{-1} \left[i H_{\delta\mu} + \sum_{\alpha} \dot{\mathbf{R}}_{\alpha} \left\langle \chi_{\delta} \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}} \chi_{\mu} \right. \right\rangle \right] b_{i\mu} \quad (2.56)$$

avec

$$H_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | H[\rho_{\text{in}}] | \chi_{\nu} \rangle + \frac{1}{2} S_{\mu\nu} \sum_{\kappa} (\gamma_{\alpha\kappa} + \gamma_{\beta\kappa}) \Delta q_{\kappa} \equiv H_{\mu\nu}^0 + H_{\mu\nu}^1 \quad (2.57)$$

Ce sont l'équivalent des équations de Kohn-Sham dépendantes du temps de la TD-DFTB exprimées dans la base d'orbitales atomique. Elles sont auto-cohérentes et nécessitent une méthode itérative pour être résolues. On peut utiliser la forme de l'opérateur d'évolution obtenue au chapitre précédent pour les intégrer. Le pas

de temps doit être choisi de l'ordre de l'attoseconde si l'on veut avoir un pouvoir de résolution suffisant pour étudier la dynamique électronique (car c'est l'échelle de temps de cette dernière). L'équation précédente contient aussi les termes de couplage non-adiabatiques $\langle \chi_\mu | \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \chi_\nu \rangle$. Ils représentent le couplage entre électrons et noyaux : même en l'absence de perturbations extérieure, les états KS du système peuvent être susceptibles de varier sous leur influence. Précisons également que tous les termes sur-site (*i.e.* $\mu, \nu \in \alpha$) sont pris nul. Les autres termes peuvent être calculés par une simple dérivation de la matrice de couplage.

Concernant les degrés de libertés nucléaires, les équations d'Euler Lagrange donnent les expressions suivantes pour les forces atomiques :

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_\alpha(t) = & - \sum_i^{\text{occ}} \sum_{\mu\nu} b_{i\mu}^* b_{i\nu} \left(\frac{dH_{\mu\nu}^0}{d\mathbf{R}_\alpha} + \frac{ds_{\mu\nu}}{d\mathbf{R}_\alpha} \sum_\beta \gamma_{\alpha\beta} \Delta q_\beta \right) \\ & + \sum_i^{\text{occ}} \sum_{\mu\nu\delta\kappa} \left(b_{i\mu}^* \left\langle \frac{d\chi_\mu}{d\mathbf{R}_\alpha} \middle| \chi_\nu \right\rangle S_{\nu\delta}^{-1} H_{\delta\kappa} b_{i\kappa} + \text{c.c} \right) \\ & - \Delta q_\alpha \sum_\beta \frac{d\gamma_{\alpha\beta}}{d\mathbf{R}_\alpha} \Delta q_\beta - \frac{dE_{\text{rep}}}{d\mathbf{R}_\alpha} \end{aligned} \quad (2.58)$$

La dernière formule peut être vue comme une forme du théorème d'Ehrenfest en théorie quantique. Les équations du mouvement (2.56) et (2.58) doivent être résolues ensembles de manière auto-cohérente pour pouvoir décrire l'échange d'énergie entre électrons et noyaux dans le système moléculaire. On voit par l'expression (2.58) que les noyaux ne sont pas restreints à une surface d'énergie potentielle. En effet, la force subie par un atome α donné subit l'influence de tous les états KS occupés *via* un potentiel moyen, pondéré par les coefficients $b_{i\mu}$ et leurs complexes conjugués. On reconnaît là *l'approche d'Ehrenfest* (Doltsinis and Marx [2002]) de la dynamique moléculaire. Il s'agit de l'une des approches disponibles pour traiter les couplages entre mouvements électroniques et nucléaires dans cette discipline.

2.3.2.2 Modélisation de l'interaction avec un champ laser

Abordons maintenant le traitement du laser dans le cadre de la TD-DFTB. Graf and Vogl [1995] proposent un Hamiltonien qui inclus l'interaction à ce champ par couplage minimal : $H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \rightarrow H(\mathbf{r}, \mathbf{p} - (e/c)\mathbf{A})$, où \mathbf{A} est le potentiel vecteur du laser. Il s'écrit :

$$H\left(\mathbf{r}, \mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)\right) = \exp\left[\frac{ie}{\hbar c} \int^r \mathbf{A}(s, t) ds\right] H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \exp\left[-\frac{ie}{\hbar c} \int^r \mathbf{A}(s, t) ds\right] \quad (2.59)$$

Dans le domaine de longueur d'onde qui nous intéresserons plus loin (IR-XUV), on peut considérer le potentiel vecteur du laser constant à l'échelle atomique. Tirant profit de ce fait, les éléments de matrice du Hamiltonien $H(\mathbf{r}, \mathbf{p} - (e/c)\mathbf{A}(\mathbf{r}, t))$ peuvent s'exprimer dans la base d'orbitales atomiques (2.55) :

$$H_{\mu\nu}(t) = \exp\left[\frac{ie}{\hbar c} (\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta) \mathbf{A}(t)\right] H_{\mu\nu}^0 \quad \mu \in \alpha, \nu \in \beta \quad (2.60)$$

2.4 Références

- Ashcroft, N. and Mermin, N. (2011). *Solid State Physics*. Cengage Learning. 45
- Carbó-Dorca, R. and Bultinck, P. (2004). Quantum mechanical basis for Mulliken population analysis. *Journal of Mathematical Chemistry*, 36(3) :231–239. 49
- Doltsinis, N. L. and Marx, D. (2002). Nonadiabatic Car-Parrinello Molecular Dynamics. *Physical Review Letters*, 88(16) :4. 55
- Elstner, M. (2006). The scc-dftb method and its application to biological systems. *Theoretical Chemistry Accounts*, 116(1) :316–325. 40
- Erba, A., Baima, J., Bush, I., Orlando, R., and Dovesi, R. (2017). Large-Scale Condensed Matter DFT Simulations : Performance and Capabilities of the CRYSTAL Code. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 13(10) :5019–5027. 40
- Foulkes, W. M. C. and Haydock, R. (1989). Tight-binding models and density-functional theory. *Phys. Rev. B*, 39 :12520–12536. 42, 46
- Frauenheim, T., Seifert, G., Elstner, M., Hajnal, Z., Jungnickel, G., Porezag, D., Suhai, S., and Scholz, R. (2000). A SelfConsistent Charge DensityFunctional Based TightBinding Method for Predictive Materials Simulations in Physics, Chemistry and Biology. *Physica Status Solidi*, 217(1) :41–62. 40
- Graf, M. and Vogl, P. (1995). Electromagnetic fields and dielectric response in empirical tight-binding theory. *Phys. Rev. B*, 51 :4940–4949. 55
- Harris, J. (1985). Simplified method for calculating the energy of weakly interacting fragments. *Phys. Rev. B*, 31 :1770–1779. 42
- Kohyama, M. (1991). On the transferable SETB method for si. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 3(13) :2193–2200. 40
- McLachlan, A. D. (1964). A variational solution of the time-dependent Schrodinger equation. *Molecular Physics*, 8(1) :39–44. 53
- Moore, G. E. (2006). Cramming more components onto integrated circuits, reprinted from electronics, volume 38, number 8, april 19, 1965, pp.114 ff. *IEEE Solid-State Circuits Society Newsletter*, 11(3) :33–35. 40
- Moore, G. E. (2009). Progress in digital integrated electronics [Technical literature, Copyright 1975 IEEE. Reprinted, with permission. Technical Digest. International Electron Devices Meeting, IEEE, 1975, pp. 11-13.]. *IEEE Solid-State Circuits Society Newsletter*, 11(3) :36–37. 40
- Niehaus, T. A. (2009). Approximate time-dependent density functional theory. *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM*, 914(1-3) :38–49. 50
- Niehaus, T. A., Suhai, S., Della Sala, F., Elstner, M., Seifert, G., and Frauenheim, T. (2001). Tight-binding approach to time-dependent density-functional response theory. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 63(8) :1–9. 50

- Pariser, R. (1956). Theory of the electronic spectra and structure of the polyacenes and of alternant hydrocarbons. *The Journal of Chemical Physics*, 24(2) :250–268. :10.1063/1.1742461
- Parr, R. G. and Pearson, R. G. (1983). Absolute hardness : companion parameter to absolute electronegativity. *Journal of the American Chemical Society*, 105(26) :7512–7516. 47
- Porezag, D. V. (1997). *Development of Ab-initio and Approximate Density Functional Methods and their Application to Complex Fullerene Systems*. PhD thesis. 44
- Press, W. H., Flannery, B. P., Teukolsky, S. A., and Vetterling, W. T. (1992). *Numerical Recipes in FORTRAN 77 : The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, 2 edition. :1992
- Seifert, G., Köhler, C., Carlo, A. D. A. D., Frauenheim, T., Elstner, M., Hajnal, Z., Amkreutz, M., Niehaus, T., Suhai, S., Sternberg, M., Seifert, G., Elstner, M., Niehaus, T., Köhler, C., Amkreutz, M., Sternberg, M., Hajnal, Z., Carlo, A. D. A. D., Suhai, S., Frauenheim, T., Elstner, M., Hajnal, Z., Amkreutz, M., Niehaus, T., Suhai, S., and Sternberg, M. (2002). Atomistic simulations of complex materials : ground-state and excited-state properties. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 14(11) :3015–3047. 52, 53
- Slater, J. C. and Koster, G. F. (1954). Simplified lcao method for the periodic potential problem. *Phys. Rev.*, 94 :1498–1524. 45
- Šponer, J., Mládek, A., Špačková, N., Cang, X., Cheatham, T. E., and Grimme, S. (2013). Relative Stability of Different DNA Guanine Quadruplex Stem Topologies Derived Using Large-Scale Quantum-Chemical Computations. *Journal of the American Chemical Society*, 135(26) :9785–9796. 40
- Sternberg, M. (2001). *The Atomic Structure of Diamond Surfaces and Interfaces*. PhD thesis, University of Paderborn. 40, 44
- Vuong, V. Q., Akkarapattiakal Kuriappan, J., Kubillus, M., Kranz, J. J., Mast, T., Niehaus, T. A., Irle, S., and Elstner, M. (2018). Parametrization and Benchmark of Long-Range Corrected DFTB2 for Organic Molecules. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 14(1) :115–125. 46

Chapitre 3

Contexte expérimental

Sommaire

3.1	Introduction	60
3.2	Mécanismes de production du pulse XUV	61
3.2.1	<i>Le simple man's model</i>	62
3.2.1.1	Remarque sur la génération d'impulsions attosecondes isolées	65
3.3	Spectroscopie de masse résolue en temps dans la molécule de Caféine par dispositif pompe-sonde XUV-IR	65
3.3.1	Dispositif expérimental :	65
3.3.2	Résultats expérimentaux	66
3.4	Références	70

3.1 Introduction

Aux chapitres précédents, nous avons présenté les outils théoriques principaux que nous avons adoptés pour approcher le problème à N corps quantiques en interaction pour les systèmes moléculaires. La méthode TD-DFTB décrite au chapitre 2 en donne une résolution approchée qui, au moyen de ses approximations, simplifie considérablement la complexité de ce problème et nous permet d'étudier des systèmes à grand nombre d'atomes à moindre coût numérique. Dans ce chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux dont l'interprétation a constitué la part principale du travail de thèse. Ces derniers sont issus d'une expérience de type « pompe-sonde » réalisée sur molécule de Caféine en phase gaz par nos collaborateurs. Le dispositif utilisé permet de révéler la dynamique des constituants du composé à l'échelle de la centaine d'attosecondes. Son principe est le suivant : on fait interagir le système avec deux impulsions laser de durées courtes. La première, la pompe, initie une dynamique que la deuxième, la sonde, vient sonder au bout d'un retard contrôlé. Le développement récent de techniques permettant la production d'impulsions laser attoseconde permet, avec ce dispositif, de résoudre la dynamique du système sur des durées équivalentes. Cette approche est nécessaire si l'on tient compte des échelles de temps en jeu lors de la photo-excitation d'une molécule. Pour s'en convaincre il faut se rappeler que l'évolution temporelle d'un système quantique dépend en premier lieu de la densité d'états qui lui sont accessibles. Pour qu'un mouvement soit possible il faut d'abord que le système puisse, par interaction avec un photon, accéder à un de ses états excités. Ensuite, l'échelle de temps du processus peut se déduire de l'écart entre les niveaux d'énergie ΔE par lesquels le système transite. Le temps caractéristique τ de la transition peut en effet être estimé par la formule bien connue $\tau = \frac{\hbar}{\Delta E}$. On donne, dans la figure 3.1 une frise faisant correspondre la valeur de l'écart ΔE avec l'échelle de temps correspondante. On y observe que les durées typiques d'une transition électronique sont de l'ordre de $1 - 10^4$ as, durées que l'utilisation de pulses laser attoseconde permet de résoudre. Considérons, pour justifier cela, la probabilité de transition par unité de temps $\Gamma_{i \rightarrow f}(t)$ en théorie des perturbations dépendantes du temps. La règle d'or de Fermi donne :

$$\Gamma_{i \rightarrow f}(t) = 4 \frac{\sin^2 \frac{\omega t}{2}}{\omega^2} |\langle i | \delta \hat{H}(t) | f \rangle|^2 \quad (3.1)$$

où $\omega = \frac{E_f - E_i}{\hbar}$, et $\delta \hat{H}(t)$ est la perturbation du Hamiltonien moléculaire due au champ laser qui, à l'approximation dipolaire électrique s'écrit : $\delta \hat{H}(t) = e \mathbf{E}(t) \sum_{i=1}^n \hat{\mathbf{r}}_i$ si on note $\mathbf{E}(t)$ le champ électrique oscillant de l'impulsion laser. Cette expression implique que $\Gamma_{i \rightarrow f}(t)$ n'est conséquente que sur une durée de l'ordre de τ . En sachant cela on peut déduire que l'utilisation d'un pulse d'une durée τ laissera le système dans un état immédiatement consécutif à la transition, sans avoir d'effet altérant sur la dynamique subséquente. Cela laisse la possibilité à l'expérimentateur de sonder cette dernière en utilisant un autre pulse, et en contrôlant finement son retard.

L'excitation d'une molécule avec les impulsions attosecondes disponibles aujourd'hui, typiquement dans le domaine des ultraviolets extrêmes (abrégé XUV), mène toujours à son ionisation. Dans ce cas, le résultat d'une interaction avec pompe et sonde peut être multiple, mais elle mène souvent à la dissociation du composé cible (voir par exemple [Calegari et al. \[2014\]](#); [Despré et al. \[2015\]](#); [Månsson et al. \[2017\]](#)). Les différents canaux de fragmentation empruntés par le système portent

des informations sur sa dynamique et c'est pourquoi il est d'usage d'étudier cette dernière par spectrométrie de masse. Le processus d'interaction entre laser et cible produisant en effet des fragments chargés.

Dans l'expérience qui nous intéresse ici, l'impulsion pompe dure 5 fs et sa fréquence centrale est dans l'XUV. L'impulsion sonde, elle, dure 25 fs et possède une fréquence centrale dans l'infrarouge (IR). Le système cible, la molécule de Caféine, est produite en phase gazeuse et est dissociée durant le processus d'interaction.

Dans ce chapitre, et avant toutes choses, nous présenterons succinctement le mécanisme de production par génération d'harmoniques d'ordre élevé de l'impulsion sonde. Il est en effet important pour nous de comprendre ce mécanisme car dans certaines de nos simulations, nous incluons explicitement un champ laser que nous voulons le plus proche des conditions expérimentales. Ensuite, nous présenterons le dispositif expérimental utilisé avant de détailler les résultats obtenus par nos collaborateurs.

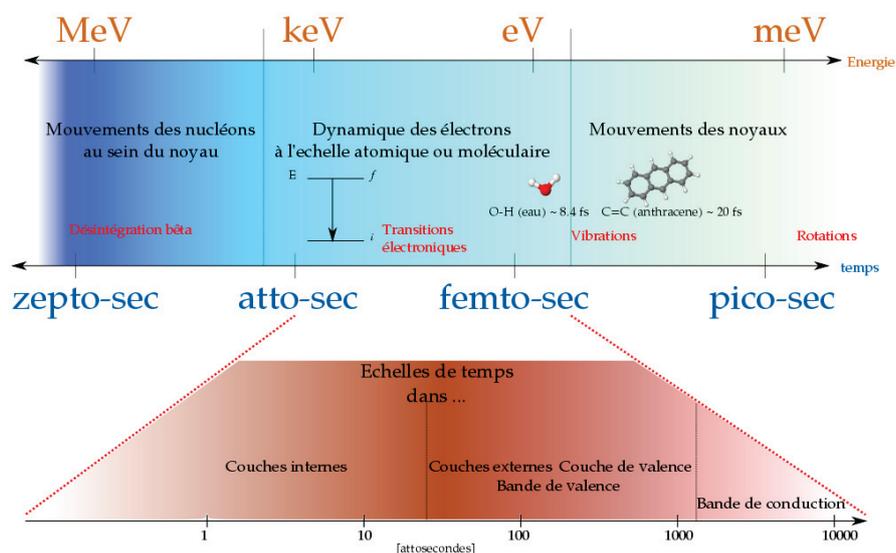


FIGURE 3.1 – Échelles de temps typiques pour différents processus microscopiques

3.2 Mécanismes de production du pulse XUV

La technique de production d'impulsions XUV cohérentes utilisée couramment dans la communauté est basée sur la génération d'harmoniques d'ordre élevées (HHG) dans un gaz noble. Lorsque l'on focalise un pulse laser court et intense dans ce type de milieu, sa réponse électrique est fortement non linéaire et produit des impulsions dont les fréquences sont des multiples entiers de la fréquence du pulse incident, les harmoniques. Leur ordre correspond au rapport entre leurs fréquences et celle de ce dernier. Le spectre lumineux obtenu par ce procédé est caractéristique. On n'y observe que des ordres impairs d'harmoniques, ce qui est attendu puisque le milieu les générant est centrosymétrique. Sur le spectre, l'intensité des harmoniques décroît d'abord très vite (de 2 à 3 ordres de grandeur) entre l'ordre 3 et l'ordre 5. On

y observe ensuite un plateau où les harmoniques ont une intensité approximativement croissante sur une centaine d'ordres avant de décroître à nouveau rapidement à une certaine fréquence de coupure. La première observation expérimentale de ce spectre est due à [McPherson et al. \[1987\]](#) à la fin des années 1980. Plus tard, en 1992, des calculs théoriques sur l'Hélium réalisés par [Krause et al. \[1992\]](#) suggérèrent que la fréquence de coupure ω_{\max} suit la loi empirique :

$$\hbar\omega_{\max} \approx I_p + 3U_p \quad (3.2)$$

où I_p est le potentiel d'ionisation du système d'intérêt, et U_p est l'énergie pondéromotrice du laser incident (c'est à dire l'énergie cinétique moyenne acquise par un électron plongé dans le champ oscillant du laser). Un modèle semi-classique largement utilisé aujourd'hui pour expliquer le spectre HHG et introduit par [Kulander et al. \[1993\]](#), [Schafer et al. \[1993\]](#) et [Corkum et al. \[1989\]](#) donne une origine à cette loi. Ce modèle, surnommé « *simple man's model* » (SMM) donne un mécanisme simple permettant d'expliquer le spectre HHG mais également de déterminer approximativement la durée des pulses générés dans le processus. Nous le présenterons dans la section suivante.

3.2.1 Le *simple man's model*

L'interaction d'un système (atome ou molécule) avec un champ laser intense tel que sa fréquence vérifie $\hbar\omega < I_p$ peut aboutir à une ionisation. Cela peut se faire suivant deux mécanismes : Si le champ électrique du laser est faible devant celui issu de l'interaction entre constituants du système cible, alors l'ionisation peut s'effectuer par absorption d'un nombre de photons suffisants pour excéder le potentiel d'ionisation, on parle alors d'ionisation multiphotonique. Si au contraire le champ électrique du laser est suffisamment intense pour altérer le potentiel moléculaire, la barrière Coulombienne de ce dernier est abaissée ce qui permet aux électrons les moins liés de diffuser dans le continuum par effet tunnel. En 1965, [Keldysh \[1965\]](#) proposa pour les atomes un paramètre permettant d'estimer le régime d'ionisation auquel s'attendre en fonction des paramètres du problème. Il est en fait le rapport entre le temps caractéristique de passage tunnel à travers la barrière Coulombienne à une période d'oscillation du champ laser :

$$\gamma = \sqrt{\frac{I_p}{2U_p}} = \frac{\tau_{\text{tunnel}}}{\tau_{\text{laser}}} \quad (3.3)$$

Pour des régimes pour lesquels on a $\gamma \gg 1$, l'ionisation est avant tout multiphotonique car le temps de franchissement tunnel de la barrière est trop long devant la durée d'abaissement de cette dernière. Si au contraire $\gamma \ll 1$, on est en régime d'ionisation tunnel.

La production d'harmonique d'ordre élevé s'effectue dans des conditions pour lesquelles on a $\gamma \ll 1$. Les électrons du gaz cible peuvent donc être ionisés par effet tunnel, c'est la première étape du SMM qui est d'origine purement quantique. L'ionisation tunnel aura d'autant plus de chance de se produire que la barrière Coulombienne est abaissée. Cela se produit aux crêtes du champ laser incident. Une fois ionisé, le paquet d'onde électronique crée évolue dans le champ laser et y est accéléré. Si le champ est polarisé linéairement l'électron libéré peut, au bout d'un demi-cycle optique, revenir vers l'ion produit plus tôt et se recombiner avec lui. C'est durant cette phase de recombinaison que l'émission de photons se produit. Au cours

de son mouvement dans le continuum, le paquet d'onde électronique (assimilable à une onde plane) peut interférer avec celui de son ion parent. Au moment de la recombinaison, le recouvrement cohérent de ces deux composantes forme un dipôle dont l'oscillation régulière est à l'origine de l'émission de photons dans le processus décrit par le SMM. On peut en effet envisager ce dipôle comme une antenne atomique (Kuchiev [1987]) formée durant une fraction de cycle optique et émettant une impulsion lumineuse dont les caractéristiques dépendent du mouvement du paquet d'onde électronique dans le continuum.

Cette étape est traitée classiquement dans le modèle SMM. On suppose qu'après l'ionisation, l'électron apparaît dans le continuum avec une vitesse $v = 0$, et que le champ électrique du laser est monochromatique d'amplitude E_0 , de pulsation ω_0 et polarisé selon l'axe x (de vecteur unitaire \mathbf{u}_x). L'équation du mouvement s'écrit dans ce cas :

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\frac{e}{m_e}\mathbf{E}(t) \quad \mathbf{E}(t) = E_0 \cos(\omega_0 t)\mathbf{u}_x \quad (3.4)$$

où on a noté m_e la masse de l'électron et e sa charge. On intègre l'équation 3.4 sans difficultés et on obtient :

$$\mathbf{v}(t) = -\frac{eE_0}{m_e\omega_0}[\sin(\omega_0 t) - \sin(\omega_0 t')]\mathbf{u}_x \quad (3.5)$$

$$x(t) = -\frac{eE_0}{m_e\omega_0^2}[\cos(\omega_0 t) - \cos(\omega_0 t') - \omega_0(t - t')\sin(\omega_0 t')] \quad (3.6)$$

en notant t' l'instant d'ionisation, et en ayant pris la position initiale de l'électron après ionisation $x(t') = 0$.

L'électron évoluant dans ce champ électrique peut se recombiner avec son ion parent et le système peut relaxer vers son état fondamental par émission de photon. L'instant de recombinaison t peut se calculer en résolvant l'équation $x(t) = 0$ qui n'a pas de solution analytique. Toutefois on peut montrer (Chang [2011]) que la solution s'ajuste bien à la fonction :

$$\frac{t}{T_0} = \frac{1}{4} - \frac{3}{2\pi} \arcsin\left(4\frac{t'}{T_0} - 1\right) \quad (3.7)$$

où on a noté T_0 la période du champ électrique. L'évolution du temps de recombinaison en fonction de l'instant d'ionisation tous deux normalisés à une période optique est présenté en figure 3.2. On peut noter que l'instant de recombinaison est uniquement déterminé par l'instant d'ionisation, et que la durée maximum de recombinaison est d'un cycle optique complet si l'électron est ionisé à l'instant où le champ électrique est maximal (aux crêtes du champ). Dans ce cas l'électron se recombinera avec son ion parent avec la vitesse $v(t) = 0$. Si l'ionisation se produit entre deux crêtes, l'énergie cinétique acquise par l'électron au moment de la recombinaison est donnée par :

$$E_k = \frac{1}{2}m_e v^2(t) = 2U_p[\sin(\omega_0 t) - \sin(\omega_0 t')]^2 \quad (3.8)$$

où l'énergie pondéromotrice $U_p = \frac{e^2 E_0^2}{4m\omega_0}$. La figure 3.3 représente l'évolution de l'énergie cinétique E_k normalisée à U_p en fonction de l'instant d'ionisation. On y voit que l'énergie cinétique est maximale si l'électron est ionisé à $t' \approx 0.05T_0$ (ce qui correspond en se rapportant à la figure 3.2 à un instant de recombinaison à $t = 0.7T_0$).

Dans ce cas, l'énergie cinétique maximale acquise par les électrons vaut $E_k = 3.17U_p$ et donc, l'énergie maximale des photons pouvant être émis pendant le processus est bien donné par :

$$\hbar\omega_{\max} = I_p + 3.17U_p \quad (3.9)$$

On retrouve bien la loi empirique donnant la fréquence de coupure du spectre HHG. Ainsi, au moment de la recombinaison une gerbe de photons de haute énergie, typiquement dans le domaine XUV est émise.

Comme l'énergie pondéromotrice acquise par les électrons dans leur mouvement dans le champ laser dépend de l'intensité et de la longueur d'onde de ce dernier, l'énergie maximale des harmoniques émises peut être augmentée en faisant croître l'une de ces 2 grandeurs en vertu de la loi 3.9. De plus, comme les mécanismes de base du modèle SMM se répètent périodiquement, tous les demi-cycles optiques, le processus génère un train d'impulsions séparées d'une durée $T_0/2$. Dans le domaine spectral, cela correspond à un spectre d'harmoniques de la fréquence du fondamental.

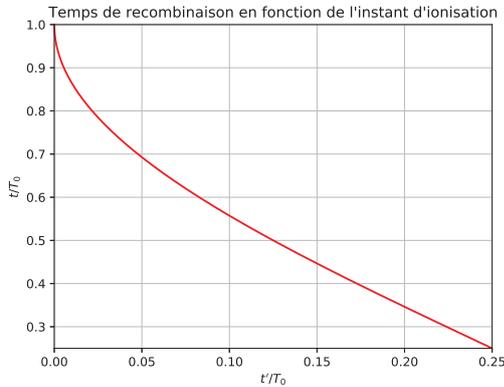


FIGURE 3.2 – Évolution de l'instant de recombinaison t avec l'instant d'ionisation tout deux normalisés à une période.

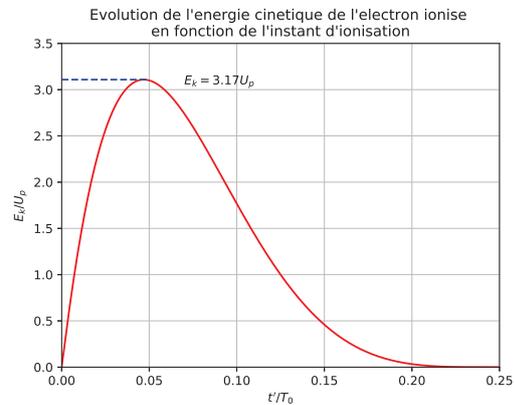


FIGURE 3.3 – Évolution de l'énergie cinétique classique acquise par l'électron au cours de son mouvement dans le champ laser incident.

Si on reprend l'analyse de la figure 3.3, on note que l'énergie cinétique s'annule au bout d'un quart de cycle. On note également, au vu de la forme de la courbe qu'il existe des cas où un électron émis à $t' < 0.05T_0$ peut se recombinaison avec l'ion avec la même énergie cinétique qu'un électron émis à $t' > 0.05T_0$. Comme on sait par ailleurs qu'à un instant d'ionisation court (rapporté à une période) correspond un instant de recombinaison plus long, et inversement (voir figure 3.2), on peut regrouper les trajectoires suivies par les électrons en deux classes : Les trajectoires dites « longues » lorsque l'électron est ionisé à un instant $t' < 0.05T_0$ et que le temps de recombinaison est compris entre $0, 7T_0 < t < T_0$ et celles, dites « courtes » lorsqu'on a $t' > 0.05T_0$ et que l'instant de recombinaison est compris entre $0.25T_0 < t < 0.7T_0$. Ces deux types de trajectoires donnent lieu à une émission XUV avec des caractéristiques spécifiques : Puisque l'énergie cinétique du paquet d'onde électronique recombinant change avec le temps, l'énergie de la radiation émise dans le processus varie également. L'impulsion XUV générée possède un *chirp* $C = d\omega/dt$ intrinsèque. Ce *chirp* est négatif au cas où les trajectoires suivies sont les longues et positif sinon. Il est quasiment aléatoire (Antoine et al. [1996]) car il dépend *in fine* de la trajectoire

du paquet d'onde électronique dans le continuum. Cela limite *a priori* la possibilité de déterminer avec précision la durée des impulsions attosecondes. On peut contourner ce problème en sélectionnant le type de trajectoires réalisées durant le processus avec précision (Nisoli et al. [2017]) en déplaçant simplement la position de la cible gazeuse par rapport au point focal du faisceau incident et en utilisant les filtres spatiaux appropriés dans le faisceau d'harmoniques généré (par exemple avec un diagramme à iris pour les impulsions courtes (Marciniak [2016])). En faisant cela, il subsiste toujours un *chirp* non nul lié à la phase d'excursion dans le continuum pour les différentes trajectoires d'un type donné. Ce dernier peut toutefois être compensé par l'utilisation de filtres métalliques très fins ($\approx 200\text{nm}$ d'épaisseur) qui permettent aussi de sélectionner la gamme et l'amplitude des harmoniques présentes dans le spectre HHG (López-Martens et al. [2005]). Si la phase spectrale du laser incident est linéaire, on obtient ainsi des impulsions en *limite de Fourier*, c'est à dire que leur produit durée \times bande spectrale est minimal et vaut : $\Delta\omega\Delta\tau = 4\ln(2)$. La connaissance du spectre HHG permet dans ce cas de retrouver facilement la durée des pulses utilisé.

3.2.1.1 Remarque sur la génération d'impulsions attosecondes isolées

Nous venons de voir que le processus à la base de la production d'impulsion attosecondes, la génération HHG, produit un train d'impulsions. Il est également possible de produire des impulsions isolées si l'étape de recombinaison ne survient qu'une fois pendant l'intégralité de l'interaction avec l'impulsion laser incidente. Pour aboutir à ce résultat, une technique couramment utilisée consiste à produire une impulsion ayant un champ électrique en grande partie polarisé circulairement (auquel cas le mécanisme de recombinaison n'est pas possible, ou très improbable) mais polarisé linéairement sur une petite fenêtre temporelle (inférieure au demi-cycle optique - Sansone et al. [2006]). Dans l'expérience que l'on présentera dans la section suivante, les impulsions XUV pompes utilisées sont générées sur ce principe. Il convenait de l'évoquer ici.

3.3 Spectroscopie de masse résolue en temps dans la molécule de Caféine par dispositif pompe-sonde XUV-IR

Dans cette section, nous donnons les résultats expérimentaux auxquels nous avons eu accès pendant la première année de la thèse. Dans la partie 3.3.2 nous transcrivons les informations sur le dispositif expérimental utilisé par nos collaborateurs contenus dans la référence (Marciniak et al. [2018]).

3.3.1 Dispositif expérimental :

Dans l'expérience qui nous intéresse ici (Marciniak [2016]; Marciniak et al. [2018]), un faisceau délivrant des impulsions d'une durée de 25 fs, d'énergie 2 mJ chacune, dans l'infrarouge (800 nm) et à un rythme de 10 kHz à été utilisé. Après avoir traversé une fibre creuse qui diminue la durée des impulsions à 6 fs et leur énergie à 1 mJ, le faisceau est séparé. 90% de l'énergie disponible sert alors à induire la génération HHG par ionization tunnel d'atomes de Kr ou de Xe et les 10% restants sont

orientés vers une ligne à retard permettant d'atteindre une résolution temporelle de l'ordre de la femtoseconde sur le délai entre les deux pulses. Le train d'impulsions HHG produit et le faisceau sortant de la ligne à retard sont recombinaés avant d'interagir avec leur cible : un jet de molécules de Caféine obtenu par sublimation d'un échantillon solide (à ce stade les molécules obtenues sont neutres). La zone d'interaction entre lumière et molécules s'effectue au centre d'un Imageur de Vecteur Vitesse (abrégé ici VMIS : *Velocity Map Imaging Spectrometer*). Cet instrument fournit à l'observateur des détails sur la vitesse et la distribution angulaire des particules chargées. Cela permet de remonter à la dynamique sous tendant à la fragmentation, et de disposer d'informations sur l'état initial du système ainsi qu'à la transition qu'il a subi durant l'évolution vers son état final. Son principe de fonctionnement est de dévier les particules chargées produites au cours de la fragmentation par l'application d'un champ électrique externe [Eppink and Parker \[1997\]](#). Cela a pour effet de limiter la perte de résolution entraînée par l'extension spatiale de la zone d'interaction entre laser et cible ([Marciniak \[2016\]](#)).

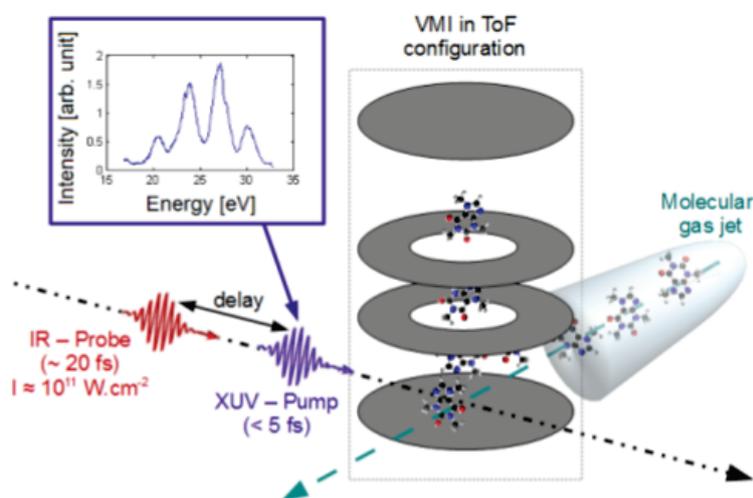


FIGURE 3.4 – Dispositif expérimental utilisé dans l'expérience pompe sonde sur Caféine et résultats :

3.3.2 Résultats expérimentaux

Lorsque l'on règle le dispositif de manière à ne faire interagir que l'impulsion XUV avec la cible, on observe sur les spectres de rendement ioniques (nombre de coups pour un fragment donné divisé par la somme de toutes les espèces ioniques produite au cours de l'interaction) qu'un cation Caféine⁺ est produit et que les fragments les plus abondants ont $m/q = 109$ et $m/q = 82$. On adoptera la convention de noter ces fragments par FX où $X = m/q$. Le canal de fragmentation principal correspond à la production de F109 qui se dissocie par suite en F82 et F67. Changer la fréquence centrale du pulse de 27 eV à 31 eV (en changeant le gaz utilisé pour la génération d'harmonique d'ordre élevé), ouvre de nouveaux canaux. Cela augmente le nombre de taux de petits fragments (en particulier CH₃⁺) et diminue le taux de F109 produit ainsi que ces sous produits.

Pour résoudre la dynamique sous-jacente à la fragmentation de la molécule après photoionisation à l'échelle de la femtoseconde, une configuration type « pompe-

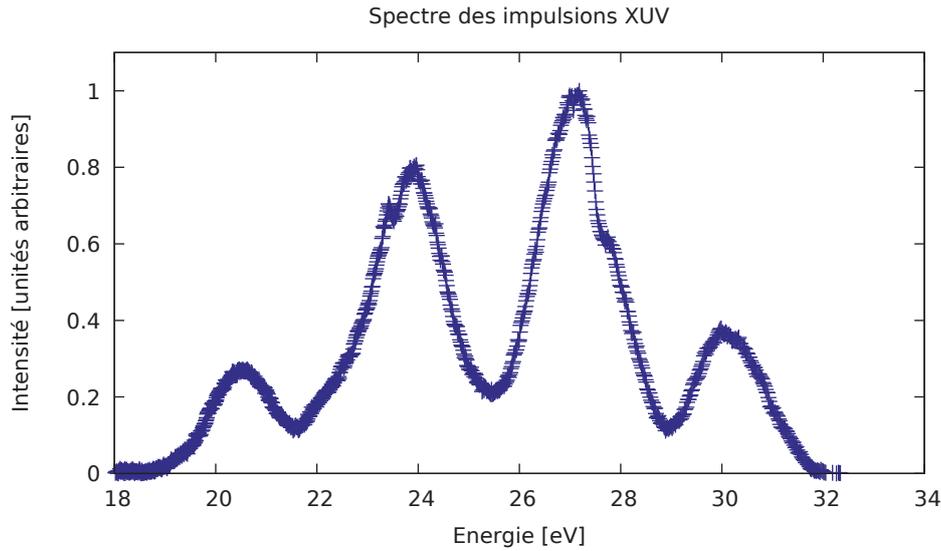


FIGURE 3.5 – Spectre en énergie des impulsions XUV utilisé dans l'expérience

sonde » à été utilisée. On mesure le rendement ionique des différents fragments en fonction du retard appliqué au pulse sonde (IR). Le signal typique est donné en figure 3.6 dans une plage de retards couvrant $[-50 : 250]$ fs). On s'intéresse à la contribution dépendant des deux pulses, si bien que l'on mesure sur la figure la différence :

$$\Delta S(t) = S_{XUV+IR}(t) - S_{XUV \text{ seul}} - S_{IR \text{ seul}} \quad (3.10)$$

Ainsi il est possible de suivre l'évolution des rendements ioniques de la fragmentation « à deux couleurs » en fonction du retard entre la pompe et la sonde. On observe sur la figure 3.6 une variation ultra-rapide des rendements ioniques de petits fragments et de gros fragments. Dans les premières fs suivant l'interaction avec le pulse XUV, on observe un excès (signal positif) de petits fragments et un défaut (signal négatifs) de gros fragments (comme F109). L'excès s'observe pour des espèces ioniques telles que CO^+ H_3CN^+ NCN^+ NCHN^+ ou OCN^+ . Le défaut de signal s'observe pour les gros fragments F109, F165 et F82 . Pour extraire l'échelle de temps, on utilise un modèle de déclin exponentiel de constante de temps à définir. On ajuste le signal expérimental par le signal de sortie obtenu par :

$$S_{Fit}(t) = \exp\left(-4 \ln(2) \left(\frac{t}{\tau_{crossco}}\right)^2\right) * \left[\Theta(t - t_0) \left(A_{decay} \exp\left(-\frac{t - t_0}{\tau_{decay}}\right) + A_{step} \right) \right] \quad (3.11)$$

où les paramètres A_{decay} , τ_{decay} , A_{step} et t_0 sont à ajuster aux données. Le temps $\tau_{crossco}$ correspond au temps de corrélation entre les deux pulses à leur mi-largeur, et τ_{decay} correspond à la constante de temps de décroissance exponentielle du rendement ionique. Après ajustement, il a été extrait une constante de temps de 38 ± 3 fs pour les « petits » fragments et de 28 ± 16 pour les « gros ». Les deux dynamiques sont similaires, aux marges d'incertitude près. On en déduit que la déplétion du signal pour les gros fragments a la même origine que celle des gros fragments. L'effet des paramètres du laser (fréquence centrale et intensité) à été étudié. Sur la figure 3.7, on observe l'évolution du signal normalisé ΔS_{norm} défini par :

$$\Delta S_{norm}(t) = \frac{\Delta S(t)}{S_{XUV \text{ seul}} - S_{IR \text{ seul}}} \quad (3.12)$$

dans le cas du rendement de l'espèce CH_3^+ . Des résultats très similaires ont été obtenus pour d'autres fragments de rapport m/q faible. Cette figure illustre les variations du signal de rendement ionique induites par le changement de gaz pour la production HHG, décalant la fréquence centrale du pulse de 27 eV à 31 eV permettant ainsi d'ioniser la molécule plus profondément et d'augmenter l'énergie interne du système après l'interaction. Nous voyons que changer le gaz du Xe vers le Kr diminue l'intensité du signal de rendement ionique observé mais que par ailleurs, la constante de temps τ_{decay} reste la même. Cela démontre que la dynamique ultrarapide observée a la même origine et qu'elle est même plus efficace à fragmenter pour des énergies de photons plus faibles. Il a également été observé (voir figure 3.8) que l'intensité du pulse IR n'a pas d'influence sur la forme du signal observé. Quelle que soit cette dernière, le pic de population des petits fragments dans le signal ΔS s'observe toujours pour les mêmes retards entre pompe et sonde.

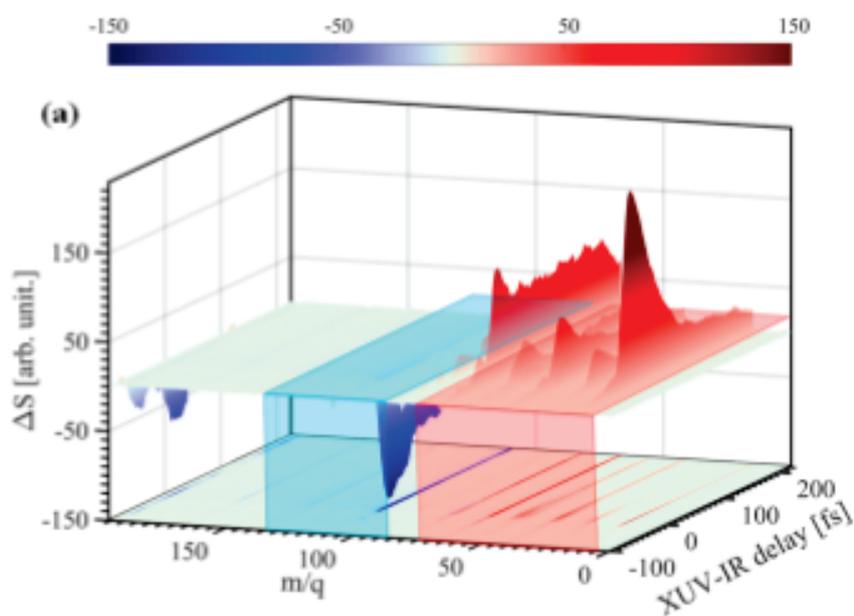


FIGURE 3.6 – Résultat principal à expliquer. Carte 3D représentant l'évolution du signal différentiel ΔS en fonction du retard entre pompe et sonde. Les régions de faibles et forts rapports m/q montrent des évolutions opposées.

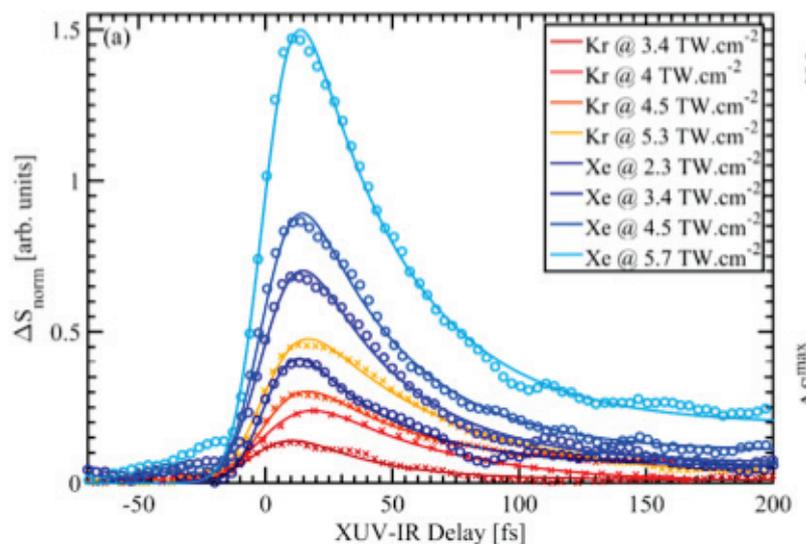


FIGURE 3.7 – Variations du signal différentiel ΔS en fonction du délai entre pompe et sonde dans la région des petits fragments avec différents gaz pour la génération HHG, donc différentes énergies des impulsions XUV.

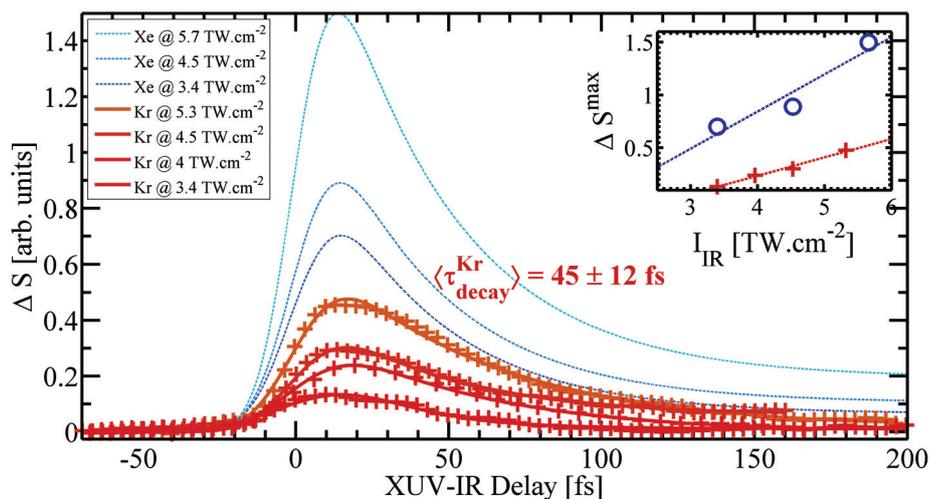


FIGURE 3.8 – Variations du signal différentiel ΔS en fonction du délai entre pompe et sonde dans la région des petits fragments avec différentes intensités de pulse IR

3.4 Références

- Antoine, P., L'Huillier, A., and Lewenstein, M. (1996). Attosecond pulse trains using high-order harmonics. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :1234–1237. 64
- Calegari, F., Ayuso, D., Trabatttoni, A., Belshaw, L., Camillis, S. D., Anumula, S., Frassetto, F., Poletto, L., Palacios, A., Decleva, P., Greenwood, J. B., and Nisoli, M. (2014). Ultrafast electron dynamics in phenylalanine initiated by attosecond pulses. 346(6207). 60
- Chang, Z. (2011). *Fundamentals of Attosecond optics*. CRC Press : Boca Raton, FL. 63
- Corkum, P. B., Burnett, N. H., and Brunel, F. (1989). Above-threshold ionization in the long-wavelength limit. *Phys. Rev. Lett.*, 62 :1259–1262. 62
- Despré, V., Marciniak, A., Loriot, V., Galbraith, M. C. E., Rouzée, A., Vrakking, M. J. J., Lépine, F., and Kuleff, A. I. (2015). Attosecond hole migration in benzene molecules surviving nuclear motion. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(3) :426–431. 60
- Eppink, A. T. J. B. and Parker, D. H. (1997). Velocity map imaging of ions and electrons using electrostatic lenses : Application in photoelectron and photofragment ion imaging of molecular oxygen. *Review of Scientific Instruments*, 68(9) :3477–3484. 66
- Keldysh, L. (1965). Ionization in the Field of a strong Electromagnetic Wave. *Soviet Physics JETP*, 20(2) :1307–1314. 62
- Krause, J. L., Schafer, K. J., and Kulander, K. C. (1992). High-order harmonic generation from atoms and ions in the high intensity regime. *Phys. Rev. Lett.*, 68 :3535–3538. 62
- Kuchiev, M. (1987). An Atomic Antenna. *JETP Lett*, 45 :404–406. 63
- Kulander, K., Schafer, K., and Krause, J. (1993). Above Threshold Ionization Beyond the High Harmonic Cutoff. *Super-Intense Laser-Atom Phys.*, 316 :404–406. 62
- López-Martens, R., Varjú, K., Johnsson, P., Mauritsson, J., Mairesse, Y., Salières, P., Gaarde, M. B., Schafer, K. J., Persson, A., Svanberg, S., Wahlström, C.-G., and L'Huillier, A. (2005). Amplitude and phase control of attosecond light pulses. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :033001. 65
- Marciniak, A. (2016). *Dynamique électronique femtoseconde et sub-femtoseconde d'édifices moléculaires complexes super-excités*. Thèse, Université Lyon 1. 65, 66
- Marciniak, A., Yamazaki, K., Maeda, S., Reduzzi, M., Despré, V., Hervé, M., Meziane, M., Niehaus, T. A., Loriot, V., Kuleff, A. I., Schindler, B., Compagnon, I., Sansone, G., and Lepine, F. (2018). Ultrafast Nonadiabatic Cascade and Subsequent Photofragmentation of Extreme Ultraviolet Excited Caffeine Molecule. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, page acs.jpcllett.8b02964. 65
- McPherson, A., Gibson, G., Jara, H., Johann, U., Luk, T. S., McIntyre, I. A., Boyer, K., and Rhodes, C. K. (1987). Studies of multiphoton production of vacuum-ultraviolet radiation in the rare gases. *J. Opt. Soc. Am. B*, 4(4) :595–601. 62

- Månsson, E. P., De Camillis, S., Castrovilli, M. C., Galli, M., Nisoli, M., Calegari, F., and Greenwood, J. B. (2017). Ultrafast dynamics in the dna building blocks thymidine and thymine initiated by ionizing radiation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19 :19815–19821. [60](#)
- Nisoli, M., Decleva, P., Calegari, F., Palacios, A., and Martín, F. (2017). Attosecond Electron Dynamics in Molecules. *Chemical Reviews*, 117(16) :10760–10825. [65](#)
- Sansone, G., Benedetti, E., Calegari, F., Vozzi, C., Avaldi, L., Flammini, R., Poletto, L., Villoresi, P., Altucci, C., Velotta, R., Stagira, S., De Silvestri, S., and Nisoli, M. (2006). Isolated Single-Cycle Attosecond Pulses. *Science*, 314(5798) :443 LP – 446. [65](#)
- Schafer, K. J., Yang, B., DiMauro, L. F., and Kulander, K. C. (1993). Above threshold ionization beyond the high harmonic cutoff. *Phys. Rev. Lett.*, 70 :1599–1602. [62](#)

Chapitre 4

Paysage Energétique de la Caféine en DFTB

Sommaire

4.1	Introduction	74
4.2	Méthodologie et premières analyses :	75
4.2.1	Programmes utilisés :	75
4.2.1.1	Simulations dans l'approche <i>Real-time-TDDFTB</i>	75
4.2.1.2	DFTB+, une implémentation de la DFTB et de la LR-TDDFTB	75
4.2.2	Les conformères de la Caféine	76
4.2.3	Traitement de l'ionisation et sélection des modes propres :	77
4.2.3.1	Sélection des trajectoires pertinentes	78
4.2.3.2	Analyse des modes propres et leur sélection	82
4.2.4	La méthode Nudged Elastic Band	85
4.3	Résultats	87
4.3.1	Canaux de fragmentation disponibles dans l'état fondamental	87
4.3.2	Barrières dans l'état fondamental cationique	87
4.3.3	Etats excités	92
4.3.3.1	Discussion :	93
4.3.4	Limites de l'approche :	95
4.4	Références	98

4.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous donnons notre première approche pour tenter d'interpréter le signal de spectrométrie de masse présenté au chapitre précédent. On a à expliquer pourquoi la Caféine se dissocie en petits fragments après interaction avec les pulses XUV et IR séparés de 40 fs. Pour simuler l'expérience, nous avons eu recours à la méthode TD-DFTB dans son approche *Real-Time* et à la dynamique moléculaire dans l'approche de Ehrenfest. Nous savons que durant l'expérience, l'interaction de la molécule avec le pulse XUV la ionise une fois. Pour rendre compte de ce fait, nous avons d'abord utilisé l'*approximation de l'ionisation soudaine* qui consiste à négliger la durée de cette dernière (ses détails pratiques seront donnés plus bas). Les premiers résultats de cette simulation seront donnés ici.

Pour débiter notre investigation, il nous paraissait essentiel d'obtenir des informations sur le paysage énergétique de la Caféine ionisée. Nous avons sondé les surfaces d'énergies potentielles du cation Caféine⁺ dans son état fondamental et ses états excités selon certains de ses modes propres. Le choix de ces derniers fut motivé par le résultat des simulations de dynamique moléculaire (*Molecular Dynamics-MD*). Afin d'explorer d'autres aspects du paysage énergétique de la Caféine, et la possibilité qu'en DFTB, elle se dissocie en petits fragments dès la première ionisation, nous avons utilisé la méthode *Nudged Elastic Band* (NEB) pour déterminer le chemin réactionnel d'énergie minimum pour dissocier ces fragments du reste du composé.

Avant d'exposer nos résultats, on expliquera d'abord la méthodologie adoptée pour réaliser nos calculs : nous décrirons les programmes et algorithmes utilisés. Nous donnerons les conditions initiales de nos simulations (géométrie et états initiaux choisis) Nous expliquerons le choix des modes propres pour sonder les surfaces d'énergies potentielles et présenterons enfin la méthode NEB.

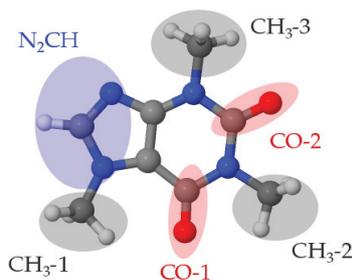


FIGURE 4.1 – Labels utilisés pour nommer les groupes fonctionnels de la Caffeine.

4.2 Méthodologie et premières analyses :

4.2.1 Programmes utilisés :

4.2.1.1 Simulations dans l'approche *Real-time-TDDFTB*

Pour intégrer les équations de Kohn-Sham dépendantes du temps, nous avons utilisé un programme développé dans notre groupe et dont les possibilités sont bien décrites dans la référence [Niehaus et al. \[2005\]](#). Ce programme permet aussi d'effectuer des simulations de MD dans le cadre de l'approche de Ehrenfest ainsi que de simuler la présence d'un champ laser ou d'ajouter des conditions aux limites absorbantes (nous discuterons plus avant de cela au chapitre 5. Les équations TDKS sont intégrées de manière auto-cohérente par la méthode de Cranck-Nicholson avec le schéma de prédiction-correction.

4.2.1.2 DFTB+, une implémentation de la DFTB et de la LR-TDDFTB

Pour déterminer la structure électronique ainsi que les géométries d'équilibre de la molécule de Caféine, j'ai utilisé la méthode DFTB décrite dans le chapitre 2. Pour effectuer les calculs, j'ai choisi le programme DFTB+ qui offre une implémentation de cette méthode dans sa version SCC, c'est à dire avec les corrections au second ordre dans les fluctuations de charge. DFTB+ permet à ses utilisateurs d'appliquer la DFTB à la détermination de la structure électronique d'un composé donné, aux problèmes d'optimisation de géométrie, et d'effectuer des simulations de MD. Ce programme permet également de calculer les spectres d'absorptions de molécules et solides par la méthode TD-DFTB dans le cadre de l'approche de Casida. Pour fonctionner, il est nécessaire de fournir au logiciel la géométrie du composé à l'étude et sa composition chimique sous la forme d'un fichier de géométrie. On doit également fournir à DFTB+ les informations nécessaires à la construction du Hamiltonien moléculaire \hat{H}^0 de la DFTB ainsi qu'au calcul de l'énergie de répulsion inter-atomique. Comme nous l'avons vu, un des avantages de la DFTB est de permettre de tabuler les éléments de la matrice Hamiltonienne à l'avance à partir d'un ensemble de calculs DFT pseudo-atomiques. L'énergie de répulsion s'obtient, elle, par ajustement polynomial de l'énergie de répulsion calculée également avec la DFT (termes de double comptage + répulsion nucléaire). La communauté des utilisateurs de la DFTB a mis à disposition un ensemble de jeux de tables et de paramètres classés en groupes d'éléments chimiques, pour une fonctionnelle donnée pour les calculs DFT, et pour une méthode d'ajustement donnée. Chaque jeu contient les tables d'éléments des matrices Hamiltoniennes et de recouvrement exprimées sur base de fonctions STO minimale. Il contient également des informations sur la méthode d'ajustement utilisée pour obtenir l'énergie de répulsion nucléaire, et les paramètres de cet ajustement. Les jeux se composent d'un ensemble de fichiers, un par paire d'atomes d'un ensemble d'éléments chimiques donné. Chacun d'entre eux contient les tables à proprement parler, des informations sur la méthode d'ajustement et la fonctionnelle utilisée pour les calculs DFT.

Les résultats obtenus dans cette partie ont été obtenus en utilisant l'ensemble de paramètres *mio-1-1*. Cet ensemble a été construit pour les éléments H, C, N, O, S et P à l'aide de la fonctionnelle PBE ([Ernzerhof and Scuseria \[1999\]](#)). L'énergie de répulsion DFTB y est représentée par une spline. Les tests de cet ensemble ont été réalisés dans la référence ([Eltner et al. \[1998\]](#)). Pour fournir aux programmes les géométries

d'entrée, on a utilisé le logiciel de visualisation JMWL ([SourceForge \[2019\]](#)) qui permet de construire l'édifice chimique voulu à la main. Pour obtenir sa géométrie la plus stable, il faut minimiser la fonction d'énergie totale par rapport à l'ensemble des positions des atomes qui le compose. On parlera simplement d'optimisation de géométrie pour désigner ce processus. Ce type de calcul a toujours été effectué avec DFTB+ qui autorise à choisir parmi plusieurs algorithmes de minimisation pour optimiser les géométries. Nous avons opté pour l'algorithme du gradient conjugué, réglé avec un critère de convergence sur les forces subies par les atomes d'au plus 1.10^{-5} a.u en sortie d'algorithme. Tous les calculs présentés plus bas ont été effectués dans la version auto-cohérente de la DFTB (SCC-DFTB), et donc en incluant les corrections au second ordre de la fonctionnelle de Harris définie au chapitre 2.

4.2.2 Les conformères de la Caféine

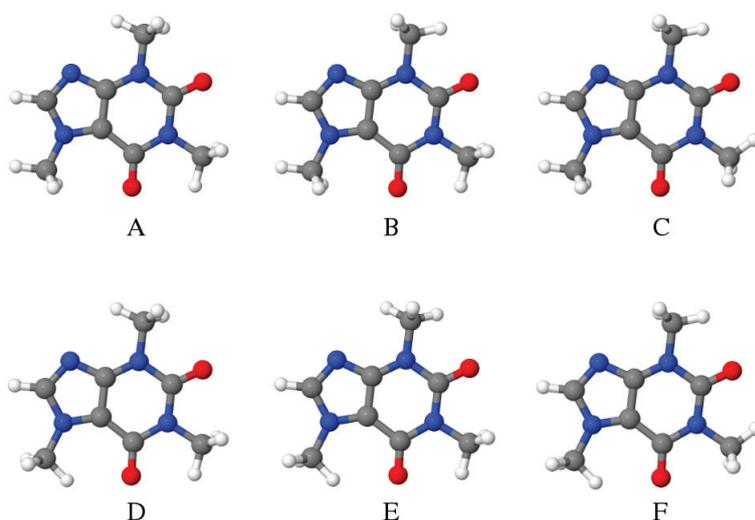


FIGURE 4.2 – Les différents conformères de la Caféine en DFT-X3LYP

La molécule de Caféine, dont la figure 4.1 donne une représentation, fait partie de la famille des purines et plus particulièrement des méthyl-xanthines. Elle possède en effet 3 groupes méthyles liés à une structure similaire à celle de la xanthine. À ce titre, elle possède plusieurs conformères obtenus par rotation de chacun de ces groupes. Dans la référence [Srivastava and Singh \[2015\]](#), il est prédit six conformères stables de la molécule de caféine à l'aide de calculs DFT avec différentes fonctionnelles et bases d'orbitales (entre autres X3LYP développée pour les calculs de propriétés thermochimiques [Xu and Goddard \[2004\]](#)). La méthode NEB interpole entre deux géométries stables correspondant à un minimum de la surface d'énergie potentielle. Pour pouvoir l'utiliser correctement, il est nécessaire de s'assurer de lui fournir des géométries optimales pour les états initiaux et finaux de la réaction considérée. L'algorithme du gradient conjugué peut converger au voisinage des ses points singuliers de la surface d'énergie totale, c'est à dire des points où son Jacobien s'annule. Pour s'assurer du caractère de la géométrie obtenue par optimisation par gradient conjugué, on effectue sur celle ci une analyse vibrationnelle. Cela consiste

à diagonaliser la matrice Hessienne (matrice des dérivées secondes, symétrique par définition) de l'énergie potentielle : Les vecteurs propres obtenus correspondent aux déplacements dans chacun des modes propres de la molécule, et les valeurs propres à ses fréquences propres. Pour un maximum ou un point selle, certaines de ses fréquences sont imaginaires. La géométrie considérée est alors à un état de transition (*transition state* - TS).

Les conformères stables en DFT de la Caféine sont présentés dans la figure 4.2. Pour chacun d'entre eux, on effectue un calcul d'optimisation de géométrie avec DFTB+ et une analyse vibrationnelle. Les résultats de ces calculs sont présentés dans la table 4.1 où l'on a précisé si le conformère considéré est ou non un état de transition. De prime abord, il nous paraissait surprenant de trouver que le conformère A déclaré le plus stable dans la publication de V. Singh est un état de transition en DFTB. Cela l'était d'autant plus que ce conformère est également le plus stable (d'après le même auteur) dans les méthodes MP2 et M06 dont les approches sont différentes de la DFT. Notre hypothèse est que cette différence de prédiction tient au fait qu'en DFTB, on ne tient compte que des termes de site et à 2 centres dans le calcul des éléments de matrice du Hamiltonien. Ici, les groupes carbonyles CO1 et CO2 jouent clairement un rôle dans l'orientation des groupes méthyles par leur interactions avec les hydrogènes de ces derniers. Or, en DFTB, on ne tient pas compte de leur influence (contrairement à toutes les méthodes comparées par Singh). Cela explique probablement le désaccord que l'on observe entre les prédictions DFT et DFTB. Le conformère le plus stable trouvé avec la DFTB est le conformère E. Tout nos calculs sur la molécule de Caféine, à l'exception des simulations de dynamique moléculaire ont été fait dans sa géométrie.

Conformère	Énergie totale	TS ?
A	-908.3657 eV	Oui
B	-908.3652 eV	Oui
C	-908.3597 eV	Oui
D	-908.3770 eV	Non
E	-908.3794 eV	Non
F	-908.3713 eV	Oui

TABLEAU 4.1 – Énergies totales du cation Caféine⁺ évaluées pour chacun des conformères de la molécule. Ces grandeurs sont calculées avec dftb⁺.

4.2.3 Traitement de l'ionisation et sélection des modes propres :

Dans l'expérience pompe-sonde qui nous intéresse, on sait que le pulse XUV ionise une fois la molécule de Caféine. Pour rendre compte de ce fait, on a eu recours à l'approximation de l'ionisation soudaine. Elle consiste à supposer que l'ionisation peut être décrite par le retrait d'un électron d'une des orbitales moléculaires du système. On forme ainsi un état *excité* de cation qui, qui plus est, n'est pas état propre de son Hamiltonien et qui donc évolue dans le temps. Dans la pratique, on effectue dans un premier temps un calcul DFTB sur la Caféine dans l'état fondamental, puis on retire exactement 1 électron d'une orbitale Kohn-Sham du système. Cela se fait en modifiant à la main les nombres d'occupations associées à chacun de ces états. Si le retrait s'effectue depuis l'orbitale KS indexée par k , alors la fonction d'onde à

$n - 1$ particules résultante peut toujours s'écrire comme un déterminant de Slater :

$$\Psi_k^{n-1}(t) = |\phi_1(t)\phi_2(t)\dots\phi_{k-1}(t)\phi_{k+1}(t)\dots\phi_N(t)\rangle \quad (4.1)$$

Ainsi, on peut prendre cet état comme condition initiale des équations du mouvement de la TD-DFTB et ainsi simuler l'effet d'une ionisation soudaine de notre composé. La molécule de Caféine possède 74 électrons de valence (système à couche fermée). En DFTB, ces derniers occupent donc les 37 orbitales Kohn-Sham de plus basse énergie dans son état fondamental. Afin de simuler l'effet de l'interaction du pulse XUV avec la molécule, on s'est placé dans le cadre de l'approximation de l'ionisation soudaine et on a réalisé 37 intégrations des équations du mouvement électronique (TDKS) et nucléaire (Newton) pour chaque orbitale à laquelle on retire un électron. Le résultat de ces simulations nous donne l'évolution des états électroniques occupés de la molécule (comme attendu en TD-DFT) et les trajectoires classiques des noyaux. Ces dernières étant obtenues en fixant les positions initiales selon la géométrie du conformère E, présenté plus haut. Les vitesses initiales sont tirées au hasard, selon une distribution de probabilité de Maxwell-Boltzmann à 300K, l'expérience s'effectuant à température ambiante. Le pas de discrétisation utilisé pour intégrer les trajectoires nucléaires est fixé à 1,3 fs. Le calcul des états électroniques s'effectue bien sûr en tenant compte des corrections au second ordre de la fonctionnelle de Haris. Le critère de convergence du schéma d'auto-cohérence des charge est fixé à 10^{-7} . Pour plus de détails sur la technique utilisée, on pourra consulter [Niehaus et al. \[2005\]](#).

4.2.3.1 Sélection des trajectoires pertinentes

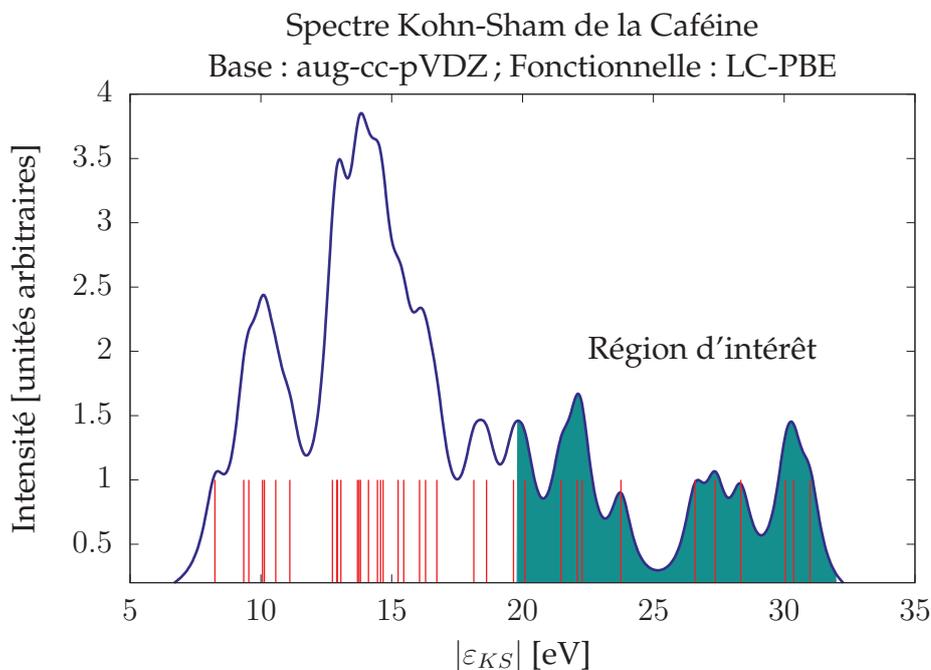


FIGURE 4.3 – Spectre de photoélectrons de la molécule de Caféine obtenue au niveau LC-PBE96-aug-cc-pVDZ de théorie.

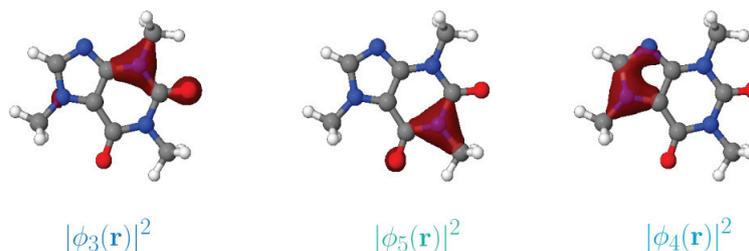


FIGURE 4.4 – Contribution à la densité de charge totale de la Caféine neutre de 3 orbitales de valence interne centrées sur des azotes liés à des groupes méthyles

Pour sélectionner les trajectoires pertinentes, on s'est basé sur le spectre en énergie du pulse XUV de l'expérience (Figure 3.5). La figure 4.3 présente le spectre photoélectronique de la Caféine obtenu au niveau LC-PBE96/aug-cc-pVDZ de la DFT par le programme NWCHEM. On représente par les barres verticales les différentes énergies d'états Kohn-Sham des électrons de valence du composé. La courbe en traits pleins est obtenue en sommant une série de fonctions Lorentziennes de largeurs constantes fixées de manière à favoriser la lisibilité de la figure et centrées sur ces énergies. On fait figurer sur ce graphe la région du spectre accessible à l'excitation par le pulse XUV utilisé dans l'expérience. On note que les échelles d'énergie auxquelles on accède sont telles que l'on peut accéder aux orbitales de valence interne du composé. 12 orbitales KS sont dans cette région (voir figure 4.5). Cela nous donne un premier filtre pour sélectionner les trajectoires.

Le deuxième facteur de sélection des orbitales nous est donné par l'analyse proprement dite des trajectoires. Nous savons par l'expérience qu'après son ionisation par le pulse XUV, le cation Caféine⁺ excité dans le processus peut se voir ouvrir des canaux de dissociation en petits fragments par le pulse IR. Il est dès lors vraisemblable que l'ionisation par l'XUV porte le cation dans un état où certaines de ses liaisons soient fragilisées. L'interaction avec le pulse IR à un moment propice pourrait expliquer ce que l'on observe dans l'expérience. Pour commencer l'investigation, nous avons donc extrait de nos simulations l'évolution des longueurs des liaisons des petits fragments au reste de la molécule à partir des trajectoires de MD obtenues par ionisation soudaine des orbitales Kohn-Sham dans la région d'intérêt. On présente sur la double page suivante, les résultats de cette démarche ainsi que les orbitales Kohn-Sham sélectionnées pour l'étude. Les figures 4.6(a) et 4.6(b) présentent l'évolution des longueurs des liaisons des groupes carbonyle CO-1 et méthyle CH₃-3 (respectivement) au reste de la molécule pour l'ensemble des orbitales de la région d'intérêt. Les comportements se distinguent très clairement des courbes obtenues des autres trajectoires par son amplitude et la lenteur de ses variations. Cela laisse clairement présager d'une fragilisation des liaisons N-CO-1 et N-CH₃-1. De prime abord, cela peut sembler attendu dans la mesure où l'orbitale KS5 contribue à la densité électronique totale de la Caféine neutre au niveau de l'azote qui lie ces 2 groupes (voir figure 4.4). Il semble logique qu'un trou formé sur cet atome à l'instant suivant l'ionisation puisse fragiliser ses liaisons avec ses voisins. On peut se dire que l'on observerait le même comportement si l'on ionisait la Caféine à partir d'une autre orbitale interne, au niveau des groupes entourant leur

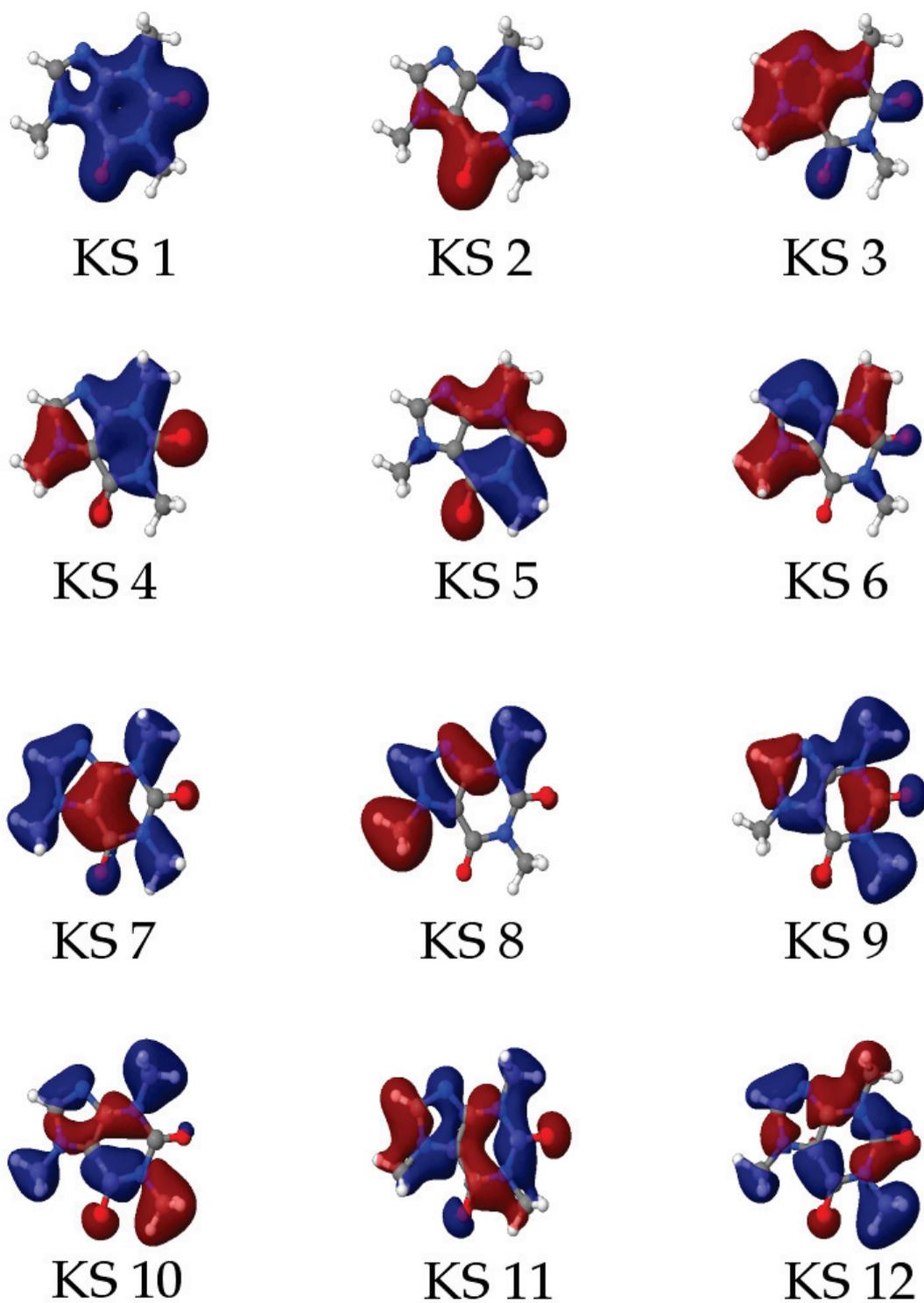


FIGURE 4.5 – Orbitales Kohn-Sham appartenant à la région d'intérêt du spectre de photo-électrons obtenu avec NCHEM. Elles sont indexées dans l'ordre croissant d'énergies d'orbitales obtenu avec DFTB+

trou de charge.

Pourtant, quand on analyse l'évolution des liaisons des autres groupes méthyles avec leur azote, l'ionisation depuis l'orbitale KS 5 semble réellement donner un comportement singulier. En effet si l'on considère les figures 4.7 (a),(b) et (c), on voit que ioniser la molécule depuis cette orbitale conduit à des élongations de liaisons du même ordre de grandeurs que celles qui créent un trou sur l'azote lié au méthyle correspondant. Il semble donc que l'ionisation depuis cette orbitale fragilise l'ensemble des liaisons du composé. Cela en faisait une excellente candidate pour commencer notre étude, nous avons donc concentré nos efforts sur l'étude de l'ionisation depuis cette orbitale.

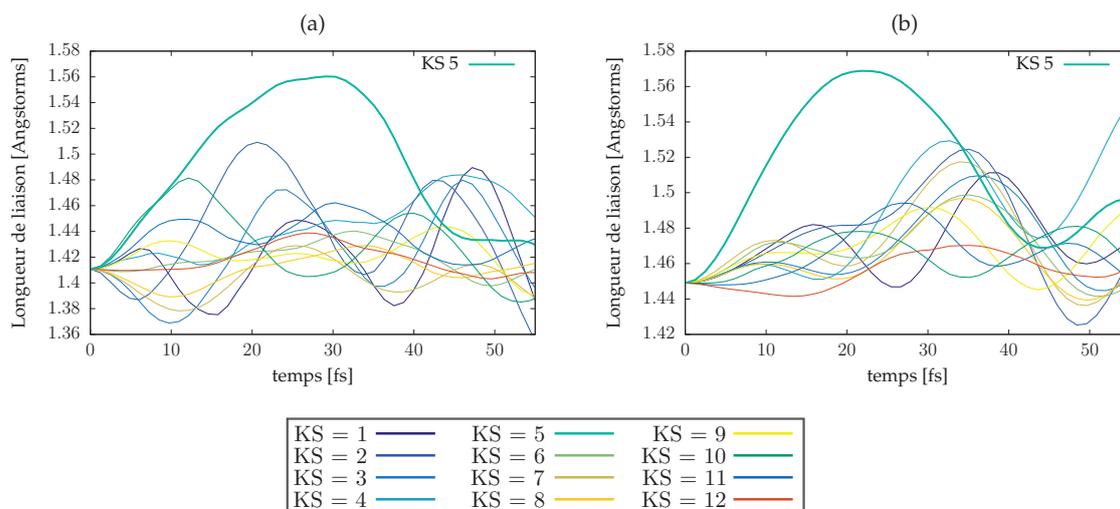


FIGURE 4.6 – Évolution temporelle des liaisons du reste de la molécule à (a) : le groupe CO-1 et (b) : le groupe CH3-1. Chaque courbe est obtenue par intégration des équations de la TD-DFTB à partir des états d'ionisation soudaine depuis les orbitales KS sélectionnées. Le code couleur est spécifié dans le cadre sous les figures.

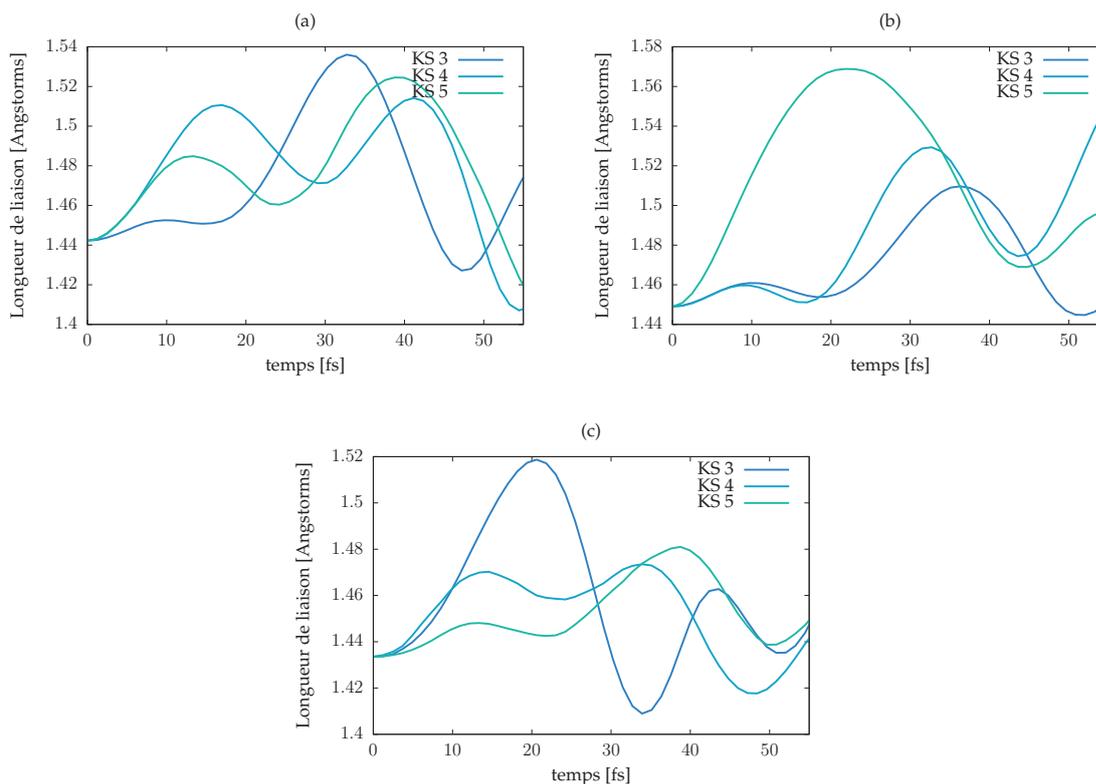


FIGURE 4.7 – Évolution temporelle des liaisons N-Méthyle pour les groupes CH3-1 (a), CH3-2 (b) et CH3-3 (c). On compare ici les trajectoires d’ionisation soudaine depuis les orbitales KS internes dont les profils de densité sont centrés sur les méthyles.

4.2.3.2 Analyse des modes propres et leur sélection

Nous avons donc établi de nous concentrer sur l’ionisation soudaine de l’orbitale KS 5 car elle constituait la meilleure candidate pour mener à une dissociation en petits fragments de la Caféine après interaction avec un pulse IR. Pour explorer le paysage énergétique du cation Caféine⁺, nous avons emprunté deux routes. La première d’entre elles suit les modes normaux excités par l’ionisation soudaine depuis l’orbitale KS 5. Pour obtenir ces derniers à partir de la trajectoire obtenue en dynamique moléculaire, il faut calculer la densité spectrale de puissance ou VDOS (pour *Vibrational Density of States*) dans la suite. Pour l’obtenir il faut commencer par calculer la fonction d’autocorrélation des vitesses définie comme :

$$C(t) = \frac{\sum_k^N \langle \mathbf{v}_k(0) \mathbf{v}_k(t) \rangle}{\sum_k^M \langle \mathbf{v}_k(0) \mathbf{v}_k(0) \rangle} \quad (4.2)$$

où \mathbf{v}_k est la vitesse de noyau k . La VDOS s’obtient alors par transformée de Fourier :

$$\text{VDOS}(\omega) = \int C(t) e^{i\omega t} dt \quad (4.3)$$

À partir de cette fonction, il est possible de déduire quels modes vibrationnels de la molécule ont été excités en conséquence du retrait d’un électron. Calculée par l’expression 4.3, elle présente encore l’avantage de prendre en compte les effets anharmoniques dans le mouvement nucléaire, si bien que tous les pics visibles sur le spectre ne correspondent pas exactement à un mode propre.

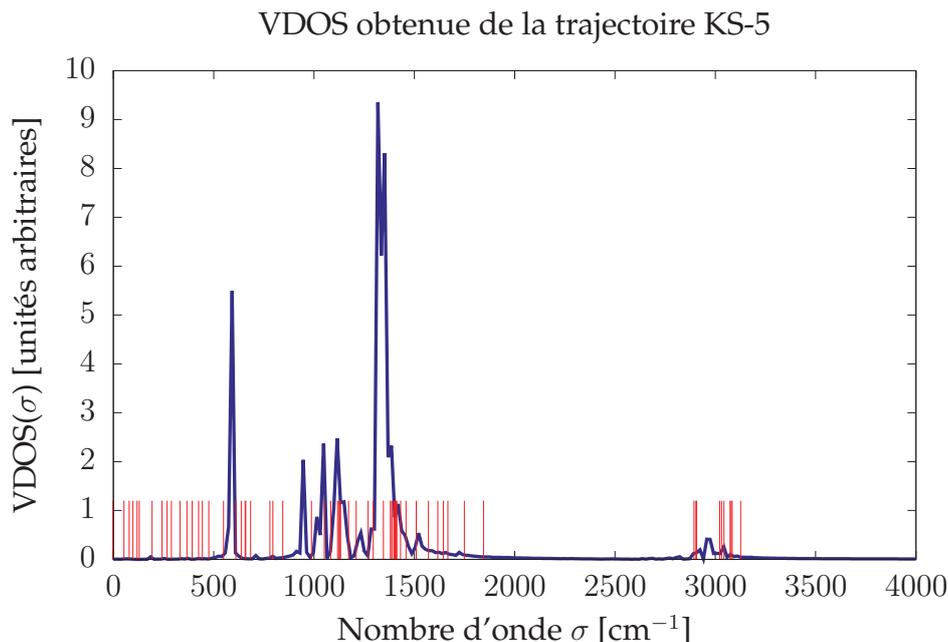


FIGURE 4.8 – Évolution de la liaison N-Méthyle dans le cas du groupe CH₃-1 au cours des trajectoires de dynamique moléculaire issues de l'ionisation soudaine des orbitales de valence internes de la Caféine.

Les modes vibrationnels identifiés comme les plus excités par cette approche nous donnent en plus quelques directions privilégiées dans l'investigation du paysage énergétique de la Caféine. On peut ainsi tracer selon chacun d'entre eux les surfaces d'énergie potentielles dans l'état fondamental et dans les différents états excités du système par une analyse TD-DFTB dans l'approche de Casida pour déterminer si une transition vers l'une d'entre elles - par excitation verticale ou par l'intermédiaire d'une intersection conique entre 2 surfaces d'énergie potentielle - peut mener à une dissociation du composé. Si cette hypothèse est confirmée alors cela veut dire que l'on peut expliquer la fragmentation de la Caféine en petit fragments par l'intermédiaire d'une désexcitation non-adiabatique de la molécule.

La figure 4.8 donne la VDOS obtenue pour la trajectoire issue de l'ionisation soudaine de l'orbitale KS5. Les pics les plus intenses observés sur cette fonction sont situés à 600 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} . Une étude par spectroscopie Raman et FTIR (*Fourier-Transformed Infra-Red [spectroscopy]*) rapportée dans la référence (Gunasekaran et al. [2005]) suggère d'associer le premier pic aux déformations des liaisons et aux variations des angles de flexion des structures : C=C-C, C=C-N, C-N-CH₃, O=C-C et O-C-N du composé. D'après cette étude, le second pic peut, lui, être associé à l'élongation (*stretching* - dans l'article) des liaisons C=C, C=O, C=N. Les pics situés autour de 1000 cm^{-1} correspondent aux vibrations des liaisons N-C et N-CH₃. Enfin, ceux situés dans la région autour de 3000 cm^{-1} correspondent aux vibrations des liaisons X-H avec X un atome parmi C ou N. L'allure des déplacements obtenus selon les modes propres calculés par analyse vibrationnelle en DFTB est cohérente avec ces résultats. Pour étudier notre problème, nous avons sélectionné les modes normaux correspondant aux pics les plus intenses de cette fonction, et ceux qui impliquent les groupes CO et CH₃ observés par spectrométrie de masse dans l'expérience de A.Marciniak. On a retenu en particulier les modes correspondants aux respirations

des cycles de la caféine qui correspondent aux pics autour de 1500 cm^{-1} (car ils impliquent des vibrations de type $C=X$; $X : O,N,C$) et ceux correspondant aux vibrations des liaisons $N-CH_3$. Au total, 24 modes normaux ont été étudiés selon ces critères et nous donnent autant de directions pour sonder la surface d'énergie potentielle selon cette voie.

Dans la suite, nous donnerons l'autre route empruntée pour sonder la surface d'énergie potentielle du cation Caféine⁺. Cette route consiste à suivre le chemin d'énergie minimum menant à dissociation de chacun des fragments de la molécule. Avant de présenter ces chemins, on décrira la méthode qui nous a permis de les obtenir, la méthode Nudged Elastic Band.

4.2.4 La méthode Nudged Elastic Band

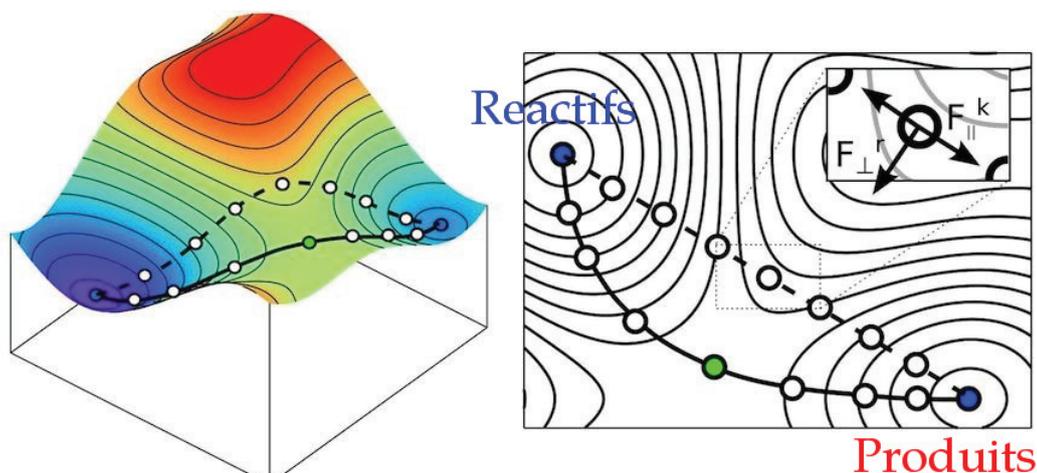


FIGURE 4.9 – Illustration de la méthode NEB RheoMan [2019]

Un problème courant et important en chimie théorique et en physique de la matière condensée est celui de la détermination du chemin de moindre énergie pour passer d'une configuration stable à l'autre. Ce chemin est usuellement appelé MEP pour *Minimum Energy Path*. Il est fréquemment utilisé pour définir les "coordonnées réactionnelles" associées à une réaction chimique ou à un processus de diffusion sur une surface solide par exemple [Jónsson et al. \[385\]](#) ou [Henkelman and Jónsson \[2000\]](#). Plusieurs méthodes ont été développées qui permettent de trouver les chemins réactionnels et états de transition d'une réaction chimique donnée. Parmi celles-ci, les méthodes de type « *chain-of-states* », consistent à prendre une série d'images (ou d'états du système, de géométries) et de les connecter pour former un chemin de l'état initial à l'état final désiré. Cette série est alors optimisée simultanément dans le but de tracer le MEP une fois la convergence atteinte. Ces images donnent alors une représentation discrète du chemin de moindre énergie et constituent une série d'instantanés des différentes étapes de la réaction (lorsque le calcul converge bien).

La méthode NEB est une méthode *chain-of-states* dans laquelle une série d'images est utilisée pour décrire le chemin réactionnel entre réactifs (R) et produits (P) - voir figure 4.9. Initialement, les images sont générées par interpolation linéaire entre l'état des réactifs et celui des produits. Un algorithme d'optimisation est alors utilisé pour faire converger la chaîne d'image - la *bande* - vers le MEP. En faisant cela, on se donne une vision plus claire du paysage énergétique du composé chimique d'intérêt - le MEP pouvant passer par plusieurs points critiques de la surface d'énergie potentielle. Les images sont connectées par des forces de rappel pour s'assurer d'un espacement égal entre elles le long du chemin. Si on note $\{\mathbf{R}_i\}$ les positions dans l'espace des configurations des K images formant la bande, on peut définir la fonction :

$$S(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_K) = \sum_{i=1}^{K-1} E(\mathbf{R}_i) + \sum_{i=1}^K \frac{k_i}{2} (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1})^2 \quad (4.4)$$

On reconnaît en S la fonction d'énergie potentielle d'une bande élastique faite de $K - 1$ perles et K ressorts de raideur k fixée à ses extrémités (qui sont les état (R) et (P)). La minimisation de S par rapport aux positions donne en théorie le MEP. Le

problème de cette formulation est que la bande tend à s'écarter du MEP sous l'action des forces de rappel des ressorts dans les régions où le MEP est courbe. Ces forces ont aussi l'inconvénient de tirer les images vers les extrémités de la bande, laissant un échantillonnage moindre dans les régions autour des points critiques (qui sont justement les plus intéressantes à étudier). Ces deux problèmes peuvent être réglés en projetant les forces (d'où l'expression *Nudged elastic band* - Bande élastique *pincée*). Les forces responsables de l'écartement des régions courbes sont les composantes perpendiculaires des forces de rappel. Celle responsable du regroupement vers les extrémités sont les « vraies » forces liées au gradient d'énergie totale. Étant donné une estimation du vecteur unitaire tangent au chemin $\hat{\tau}_i$, on projette les forces de telle sorte à ne plus avoir que :

$$\mathbf{F}_i = -\nabla E(\mathbf{R}_i)|_{\perp} + \mathbf{F}_i^k \cdot \hat{\tau}_i \hat{\tau}_i \quad (4.5)$$

où le gradient $\nabla E(\mathbf{R}_i)$ est pris par rapport aux coordonnées des atomes de l'image i , avec bien sûr :

$$\nabla E(\mathbf{R}_i)|_{\perp} = \nabla E(\mathbf{R}_i) - \nabla E(\mathbf{R}_i)|_{\parallel} \quad (4.6)$$

et \mathbf{F}_i^k est la force de rappel agissant sur cette image.

Pour s'assurer que les images sont espacées régulièrement (quand on choisit une même raideur pour toutes les images) même pour les régions de forte courbure pour lesquels l'angle entre les segments $[\mathbf{R}_{i-1}, \mathbf{R}_i]$ et $[\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_{i+1}]$ est important, on calcule les forces de rappel selon :

$$\mathbf{F}_i^k|_{\parallel} = k(|\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i| - |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1}|)\hat{\tau}_i \quad (4.7)$$

Dans ce travail, on a utilisé l'implémentation de la méthode NEB contenue dans les modules du package ASE - *Atomic Simulation Environment* [Kolsbjerg et al. \[2016\]](#) destinée à aider la communauté des physico-chimistes à réaliser des simulations atomistiques. Écrit en langage Python, je l'ai choisi pour sa simplicité d'utilisation et le nombre important d'outils d'analyse qu'ils fournissent. De plus, et surtout, cette suite de programmes contient une interface à de nombreux codes de structure électronique, dont DFTB+.

Concernant l'implémentation de la méthode NEB, ASE permet à ses utilisateurs de régler :

- La méthode de calcul de l'énergie totale à travers le choix du code de structure électronique à utiliser
- Le nombre d'images à prendre sur le chemin réactionnel ainsi que les constantes de raideurs de manière spécifique à chacune
- La méthode d'optimisation de la fonction S que l'on souhaite.

Nous avons choisi de travailler avec le programme DFTB+ pour sa rapidité d'exécution et sa précision satisfaisante dans la prédiction de la structure électronique de la Caféine. Chaque calcul NEB présenté dans la section suivante a été effectué avec 100 images intermédiaires entre les états initiaux et finaux. Les forces de rappel s'exerçant sur ces images ont toutes été prises égales et cela en suivant les réglages standards utilisés dans la référence [Henkelman et al. \[2000\]](#). Enfin, pour optimiser les images vers le MEP *i.e* minimiser la fonction S , j'ai utilisé l'algorithme FIRE (*Fast Inertial Relaxation Engine*) pour sa stabilité. Le réglage par défaut de ASE propose d'utiliser un algorithme type Quasi-Newton pour effectuer la minimisation mais il ne convergeait pas pour certains de nos calculs (notamment ceux concernant les groupes carbonyle de la molécule de Caféine).

Énergie totale du cation Caféine ⁺ = -908,379 5			
Groupe fonctionnel	Canal de fragmentation	Énergie totale des produits [eV]	Énergie d'activation [eV]
CO-1	Caféine ⁺ → Frag ⁺ + CO	-907,946 2	0,433 3
	Caféine ⁺ → Frag + CO ⁺	-900,952 8	7,426 7
CO-2	Caféine ⁺ → Frag ⁺ + CO	-907,221 4	1,158 1
	Caféine ⁺ → Frag + CO	-900,217 9	8,161 6
CH ₃ -1	Caféine ⁺ → Frag ⁺ + CH ₃	-903,751 6	4,627 9
	Caféine ⁺ → Frag + CH ₃ ⁺	-902,053 5	6,326
CH ₃ -2	Caféine ⁺ → Frag ⁺ + CH ₃	-904,032 7	4,346 8
	Caféine ⁺ → Frag + CH ₃ ⁺	-902,197 8	6,181 7
CH ₃ -3	Caféine ⁺ → Frag ⁺ + CH ₃	-904,327 2	4,052 3
	Caféine ⁺ → Frag + CH ₃ ⁺	-901,630 6	6,748 9

TABLEAU 4.2 – Résumé des canaux de fragmentation disponibles pour le cation Caféine⁺ en ses groupes fonctionnels. les énergies sont calculées avec DFTB⁺ et le jeu de paramètres *mio-0-1*.

4.3 Résultats

Dans l'expérience pompe-sonde que l'on cherche à comprendre, on sait que le pulse XUV ionise la molécule une fois. Dans cette section, on a donc conduit tout nos calculs en considérant le cation Caféine⁺. Ce système possède une couche de valence externe « ouverte » et par suite est polarisé en spin. Pour le traiter correctement en DFTB, on a utilisé les constantes de spin données dans sur le site [DFTBorg \[2019\]](#) calculées avec la fonctionnelle PBE, pour rester cohérent avec le choix des paramètres de l'ensemble *mio-1-1*.

4.3.1 Canaux de fragmentation disponibles dans l'état fondamental

Le tableau 4.2 montre une comparaison des différents canaux de fragmentations possibles pour la Caféine pour les petits fragments étudiés ici. Cela a été fait dans le but d'évaluer le coût en énergie d'une fragmentation en petits fragments chargés - ce qui est une condition nécessaire pour pouvoir les observer sur un spectromètre de masse - lorsque l'état initial est le cation Caféine⁺. Nous observons que les fragmentations les moins énergétiques ne produisent pas de « petits » fragments chargés pour un monocation, au moins dans l'état fondamental. Cela est cohérent avec les observations de nos collaborateurs.

4.3.2 Barrières dans l'état fondamental cationique

Dans cette section on présentera les résultats de l'application de la méthode NEB à la détermination des chemins d'énergie minimum pour retirer chacun de ses groupes fonctionnels à la molécule. Ce travail a été effectué dans l'état fondamental. Nous montrerons également les surfaces d'énergie potentielles excitées « parallèles »

aux barrières obtenues par calcul NEB. Elle ont été obtenues par calculs TDDFT dans le cadre de l'approche de Casida.

Pour chaque calcul, on prépare les images correspondant aux états initiaux et finaux de la manière suivante : L'état initial correspond à la géométrie de la Caféine dans son conformère le plus stable. On réalise une optimisation DFTB à partir de cette géométrie avec la condition supplémentaire de faire porter à la molécule une charge +1 correspondant à un état cationique. Comme le système est alors à couche de valence ouverte, ce calcul doit être spin-polarisé.

Pour chaque groupe fonctionnel de la figure 4.1, on réalise un état final en retirant « à la main » le groupe de la molécule et en le portant à distance de manière à réduire au maximum les interactions entre ce dernier et le reste du système. Le système obtenu est alors optimisé par l'algorithme du gradient ou de plus forte descente (*Steepest Descent*). Il consiste à faire évoluer le système en déplaçant les atomes selon les forces qui s'exercent sur eux. En faisant cela, on aboutit à la géométrie de l'état final.

Le fragment N2CH ne sera pas traité ici car le système [Molécule+N2CH] lorsque les deux composés sont portés à bonne distance l'un de l'autre n'atteint pas la convergence SCC. Cela s'explique par le fait qu'il existe, dans cette configuration, deux distributions de charge donnant des énergies très proches. Dans le cas du fragment N2CH la configuration dans laquelle la charge positive est portée par le fragment et très proche en énergie de celle où la charge est portée par le reste de la molécule. C'est ce qui mène à ces problèmes de convergence.

La figure 4.10 présente le chemin d'énergie minimum obtenu pour dissocier le groupe carbonyle labellisé CO-1. On observe que l'état final obtenu dans ce cas fait apparaître un deuxième 5-cycle sur la molécule. Pour parvenir à cet état, il faut d'abord que le groupe carbonyle s'arrache au reste du système en passant hors du plan des cycles de la Caféine. Pour se faire il doit passer par un état de transition (noté TS1 sur la figure). La barrière réactionnelle provient de la brisure simultanée des liaisons C-C et C-N qui liaient le carbonyle à la molécule. L'interaction à longue portée entre les constituants écarte tout le cycle ouvert formé avant d'arriver à un court plateau. Le processus laisse les atomes de carbone et d'azote restés sur la molécule avec un électron non apparié. Cet état retrouve sa stabilité en reformant une liaison C-N et formant un 5-cyle, ce qui se perçoit sur la figure par la légère décroissance au sommet de la barrière. Le carbonyle s'éloigne ensuite du reste du système en étant hors du plan de la molécule et retrouve ainsi la stabilité. On note aussi la présence d'un deuxième état de transition en fin de courbe lié à une réorientation du groupe carbonyle dans l'espace.

Le franchissement de cette barrière requiert à peu près 3.45 eV d'énergie. Le processus qui y conduit nous semble extrêmement improbable à cause de la présence de la rupture simultanée de deux liaisons et du mouvement global du groupe carbonyle à son commencement. Au début, il se déplace en effet selon l'axe de symétrie du 6-cycle contenant le groupe CO lorsque la molécule est dans sa géométrie stable. Cette symétrie ne correspond à aucune symétrie du système et cela achève de nous convaincre que la barrière trouvée pour ce groupe n'est pas valable. Pourtant, la barrière présentée ici est celle qui a le mieux convergé parmi celles que nous avons trouvées dans l'analyse du détachement du groupe CO, d'où sa présence dans la thèse. Nous discuterons des causes possibles de ses incohérences à la fin du chapitre.

La figure 4.11 présente le MEP obtenu pour dissocier le groupe CO-2. Comme

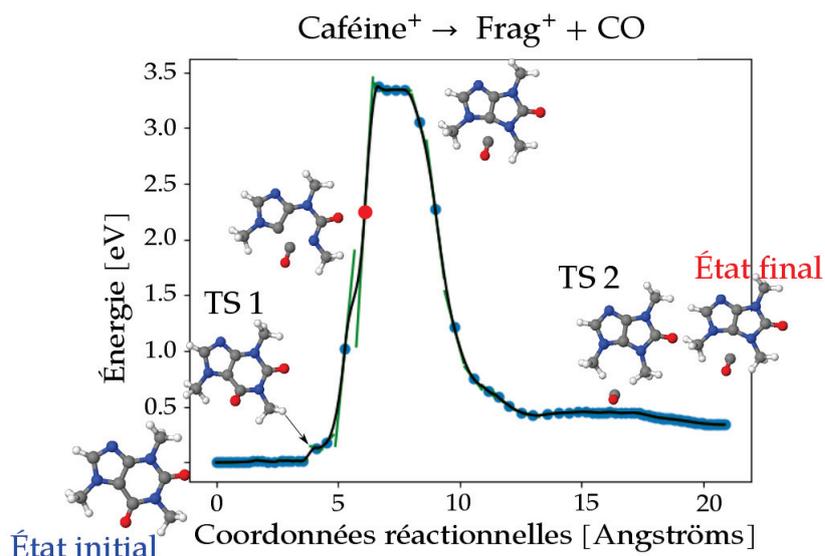


FIGURE 4.10 – Barrière réactionnelle associée au retrait du groupe CO-1

dans le cas précédent, l'état final fait apparaître un 5-cycle sur le reste du système, mais cette fois ci en fermant une liaison N-N laissée ouverte par la fragmentation. A la lumière de la figure, on voit que la transformation la plus coûteuse en énergie correspond encore à la rupture de la liaison C-N, sans surprise en comparant avec le résultat précédent car ce groupe est aussi lié à la Caféine par un carbone et un azote. La liaison C-C possédant une énergie de liaison plus forte que la liaison C-N. Ce résultat est donc attendu. Cette rupture porte le système sur le plateau observé sur la figure lorsque le système a parcouru 2.1 Angstroms de chemin réactionnel. Le groupe carbonyle y reste lié au reste du système par la liaison avec son carbone. La rupture de cette liaison correspond aux pic observé à l'extrémité du plateau. À partir de cette état, le fragment est sur une trajectoire dissociative traduite par la décroissance en énergie du chemin réactionnel. Durant la dissociation, le système passe par un état méta-stable lorsqu'il se trouve entre les deux groupes méthyl de la molécule.

Pour briser la liaison C-N, le système requiert 2.7 eV d'énergie. Une fois sur le plateau, on doit lui fournir une énergie correspondant 0.2 eV pour se dissocier complètement du reste de la molécule.

Les figures 4.12 et 4.13 présentent les chemins d'énergie minimum correspondant au retrait des groupes méthyles labellisés 1 et 2 sur la figure 4.1. Ces deux cas sont très similaires et peuvent donc être traités ensemble. On observe que ces fragments peuvent être arrachés en laissant le système stable. L'état final présente simplement les fragments dans une configuration planaire consécutive à l'hybridation sp_2 de l'atome de carbone. Il a également été nécessaire de changer de mixeur de charge passant de celui de Broyden à un mélange simple de charges, accéléré par la méthode de Broyden. Dans les deux cas, le système doit se voir communiquer une énergie au moins égale à 3.5 eV pour dissocier les méthyles. Sur la surface d'énergie potentielle de l'état fondamental, ce canal de fragmentation ne mène pas à éclatement car le plateau que l'on observe à la fin du chemin réactionnel correspond à un état stable du fragment - comme pour les deux cas précédents d'ailleurs.

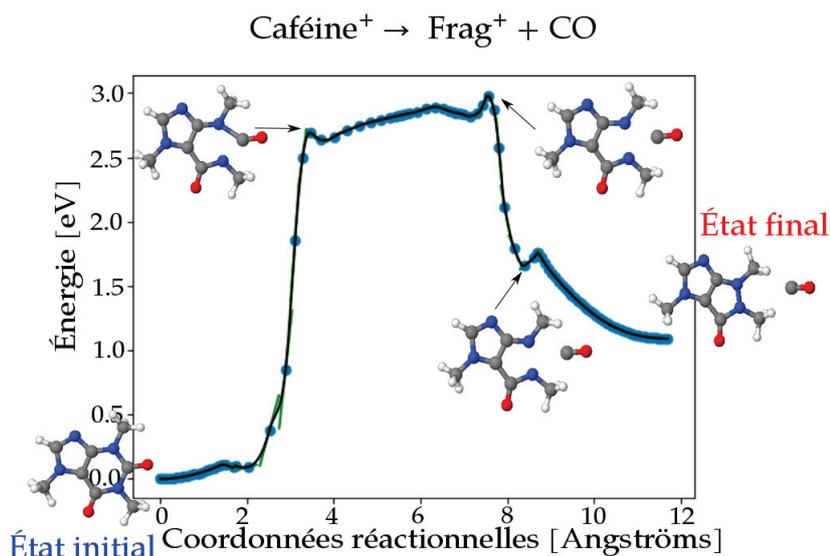


FIGURE 4.11 – Barrière réactionnelle associée au retrait du groupe CO-2

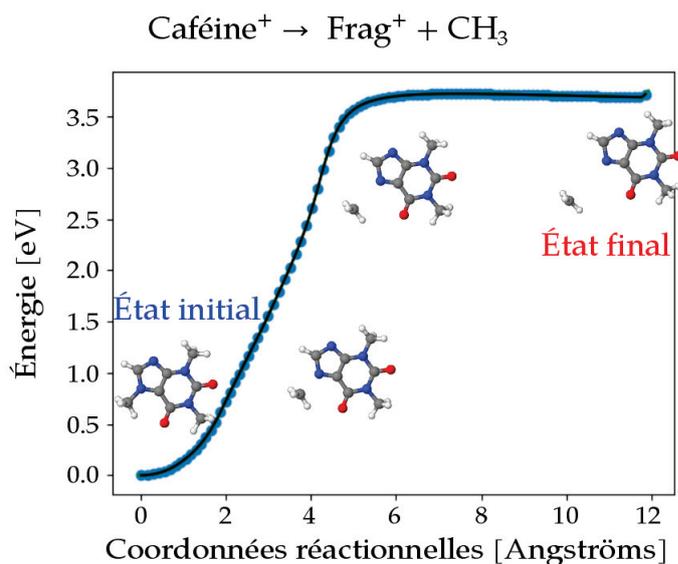


FIGURE 4.12 – Barrière réactionnelle associée au retrait du groupe CH3-1

La figure 4.14 gagne à être analysée séparément. L'état final obtenu après retrait de ce groupe méthyle, puis relaxation par la méthode steepest descent montre un état dans lequel la liaison C-N du groupe carbonyle est brisée. Le retrait du méthyl CH3-3 fragilise donc cette liaison. De manière surprenante, on constate en analysant la trajectoire du MEP que le retrait du méthyl et de son hybridation ne coûte que très peu d'énergie. On constate que la liaison C-N est effectivement un peu allongée par le processus. La présence d'une barrière de 3.3 eV entre les états intermédiaires montrés explicitement sur la figure est surprenante. Elle signifie que pour briser la liaison C-N, il faut tout de même fournir au système de l'énergie. La liaison est fragilisée mais encore stable. Ce n'est jusque là pas une trajectoire dissociative. Le plateau que l'on observe en fin de chemin est quant à lui légèrement décroissant ce

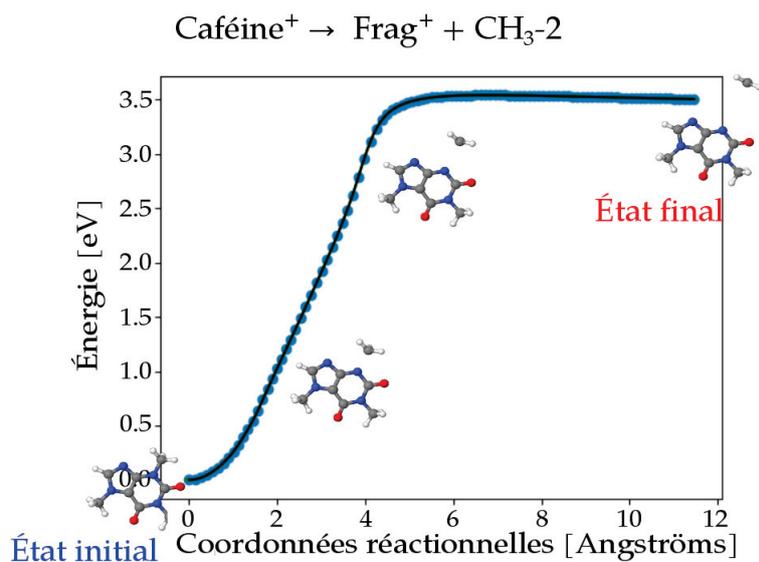


FIGURE 4.13 – Barrière réactionnelle associée au retrait du groupe $\text{CH}_3\text{-2}$

qui correspond à une relaxation. Au cours de celle-ci, le 6-cycle de la molécule de Caféine s'ouvre un peu plus qu'en sortie de barrière et les angles entre les liaisons $\text{N-CH}_3\text{-2}$ et N-C changent légèrement jusqu'à converger vers l'état final.

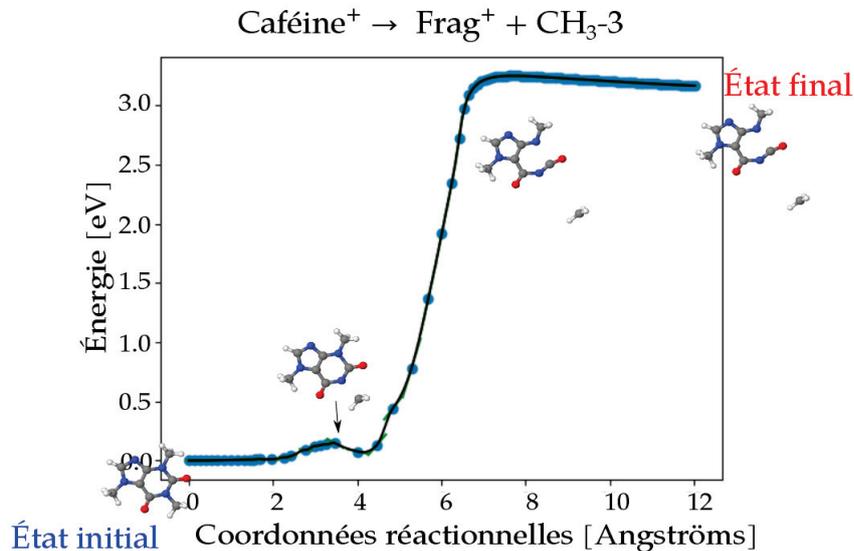


FIGURE 4.14 – Barrière réactionnelle associée au retrait du groupe $\text{CH}_3\text{-3}$

4.3.3 Etats excités

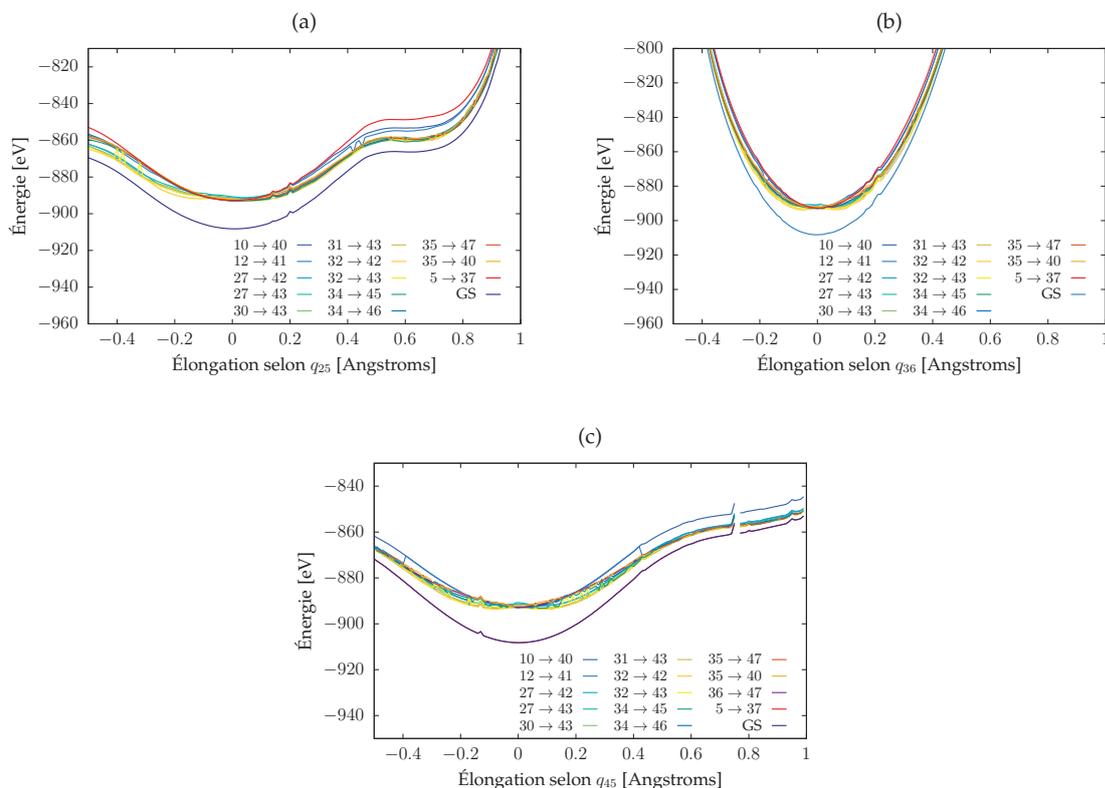


FIGURE 4.15 – Surfaces d'énergie potentielle d'états excités selon les modes **(a)** q_{27} , **(b)** q_{36} et **(c)** q_{45}

Les simulations de dynamique moléculaire présentées dans notre première approche du problème ont révélé qu'en DFTB, une ionisation soudaine depuis l'orbitale KS 5 du système mène à une fragilisation globale des liaisons de la Caféine. Nous voulions savoir si cette fragilisation pouvait mener à une dissociation en petits fragments comme cela a été le cas au cours de l'expérience pompe sonde.

Pour répondre à cette question, notre approche a été de rechercher les surfaces états excités voisins de celui décrit par l'état d'ionisation soudaine de l'orbitale KS 5. Pour ce faire, nous avons calculé les transitions verticales de la Caféine⁺ en tout points des surfaces d'énergie potentielles obtenues par élongation selon les modes propres que nous avons sélectionnés lors notre analyse vibrationnelle. Nous avons fait l'approximation que l'état d'ionisation soudaine de KS 5 pouvait être décrit par l'état excité correspondant à une transition entre l'orbitale 5 et l'orbitale 37 du cation. Nous le justifions par le fait que l'état excité produit par cette transition laisse un trou de charge au niveau de l'orbitale KS 5 du cation, qui est similaire, en ce qui concerne sa localisation spatiale à celui obtenu par ionisation soudaine de la molécule neutre. Il faut néanmoins prendre cela résultats avec prudence car à cause du mauvais comportement à longue portée de la fonctionnelle PBE, le théorème de Koopmans est violé. Nous reviendrons sur ce problème en conclusion. Nous avons cherché à tracer les surfaces d'énergie potentielles (PES - *Potential energy surface* dans la suite pour ne pas alourdir le texte inutilement) voisines de cette dernière pour vérifier si parmi elles, on trouverait un état dissociatif. Le même travail a été effectué en suivant les barrières réactionnelles obtenues par la méthode NEB, en complément

de cette approche.

Dans les pages suivantes, nous donnons les surfaces d'énergie potentielles obtenues par excitation verticale au dessus des déplacements selon 3 modes propres qui sont représentatifs des cas rencontrés pendant notre analyse (voir Figure 4.15), et au dessus des MEP trouvés par la méthode NEB (Figure 4.16). Pour ne pas surcharger les figures, nous ne représentons qu'une quinzaine de PES pour chacune d'entre elles. Nous avons adopté le même code couleur pour distinguer les états excités. Afin que les figures restent claires, nous n'avons pas nommées explicitement celles ci sur les figures montrant les barrières NEB. Sur certaines de ces figures, on observe des zones avec une absence de points dans les PES des états fondamental et excités. Elles sont dues à un défaut de convergence SCC du calcul DFTB dans l'état fondamental nécessaire pour amorcer le calcul des énergies d'excitation. Elles sont dues au fait qu'il existe plus d'une distribution de charge donnant des énergies électroniques très proches (de l'ordre du seuil de convergence).

On observe également des cas (particulièrement vrai pour les PES des modes propres) où il y'a des variations très rapides et discontinues entre 2 surfaces. Cela est dû au fait que l'ordre des transitions calculée peut varier de manière abrupte d'une géométrie à l'autre.

4.3.3.1 Discussion :

De tous les cas rencontrés, aucun n'a montré de caractère dissociatif, notamment ceux impliquant des vibrations des liaisons N-CH₃ (voir par exemple 4.15 (b)) et liaisons C=O (e.g 4.15(c)). S'ajoutant à cela, l'analyse des PES selon les modes propres montre même que ces régions du paysage énergétique permettrait une dynamique assez stable. En effet, de nombreuses surfaces gardent une forme de potentiel d'oscillateur harmonique pour des élongations qui dissocieraient complètement la molécule. Certaines présentent un aspect anharmonique comme la figure (4.15 (a)) et qui correspond à un mode de vibration de *stretching-bending* des liaisons C-N du composé.

Concernant les surfaces d'états excités au dessus des MEP (Figure 4.16), dans l'immense majorité des cas, on observe que les PES d'états excités sont parallèles au MEP de l'état fondamental. On note toujours la présence de barrières réactionnelles dans ces chemins donc aucun ne peut mener à une dissociation du composé. Pour appuyer cette idée, on montre dans les figures 4.17 et 4.18 des histogrammes donnant les énergies d'activation nécessaires pour outrepasser les barrières réactionnelles associées au retrait du groupe CH₃-3 pour différents états excités. En moyenne, elles sont situées à 6.01 eV pour CH₃-3 (ce qui correspond à un photon de 206 nm, dans l'UV), et à 2.24 eV (688 nm, dans le visible). Nous obtenons des valeurs très proches pour les autres groupes méthyle et carbonyle respectivement. Dans le scénario où le pulse XUV porterait le système dans un des états excités voisins, le pulse IR ne pourrait pas le dissocier dans son état cationique en communiquant de l'énergie interne à la molécule de Caféine par désexcitation au travers d'un couplage non-adiabatique entre degrés de libertés électroniques et nucléaires. Bien sûr, cela ne signifie pas que cela ne soit pas possible dans une autre région du paysage énergétique mais les deux méthodes que nous avons employé pour explorer celui-ci nous confortent dans l'idée que le cation Caféine⁺ est globalement stable à la dissociation en petits fragments. C'est en accord avec l'expérience puisqu'au cours de celle-ci, la Caféine ionisée une fois par le pulse XUV dissocie en gros fragments. S'ajoute à cela

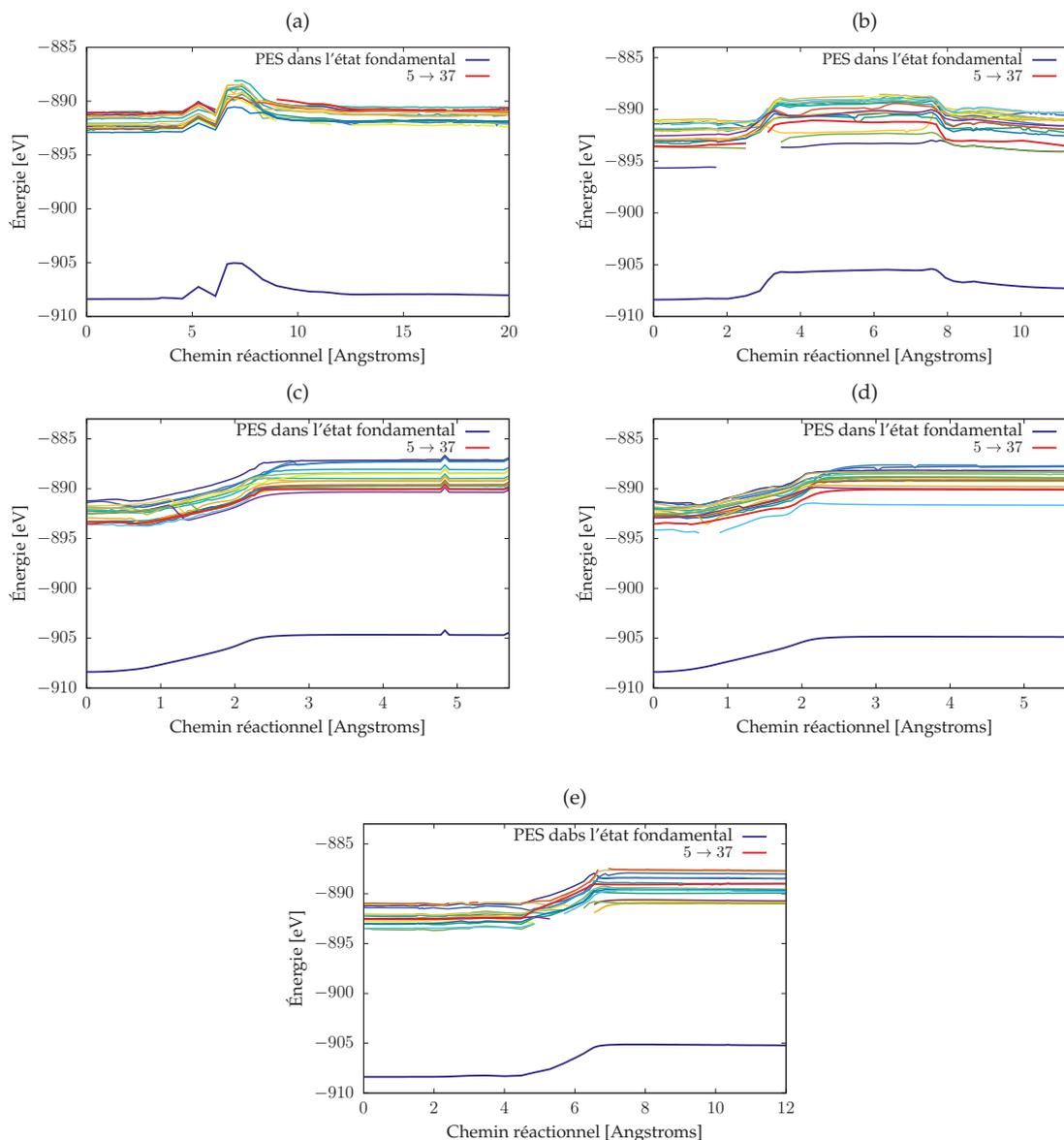


FIGURE 4.16 – Surfaces d'énergie potentielles verticales au MEP associé à la dissociation des groupes Méthyles et Carbonyle dans l'état fondamental et certains états excités voisins de la transition $5 \rightarrow 37$. **(a)** : retrait de CO-1 **(b)** CO-2 **(c)** CH₃-1 **(d)** CH₃-2 et **(e)** CH₃-3

le fait que, considérant de plus près le signal obtenu par spectrométrie de masse (figure 3.6), on constate qu'il est en moyenne 2 fois plus important dans la région des petits fragments que pour celle des gros. En d'autres termes, lorsque le dispositif expérimental est réglé dans le mode « pompe-sonde » où la caféine interagit avec les pulses XUV et IR ensemble, le détecteur VMIS collecte deux fois plus de charge que dans la configuration « XUV seul » dont nous savons qu'elle ionise le composé. Cela signifie que la dissociation en petits fragments s'effectue sur un dication.

4.3.4 Limites de l'approche :

Enfin, pour finir ce chapitre, nous dirons que **tout les raisonnements présentés ici ne sont valables qu'en DFTB et avec la fonctionnelle PBE**. Par l'approche présentée plus haut, nous n'avons aucune prétention descriptive sur les caractéristiques réelles de la Caféine dans son état cationique et sur les caractéristiques réelles de ses PES dans les états excités.

Les freins les plus notables à ces prétentions sont les suivants :

- Premièrement, lorsque nous étudions la dissociation du composé en calculant ses excitations verticales en tout points des surfaces d'énergie potentielles, nous ne pouvons pas exclure de rencontrer des transitions à fort à très fort caractère « transfert de charge » qui s'entend ici dans le sens où il y'a peu de recouvrement entre orbitales occupées et virtuelles du système (formellement, les éléments de la matrice de couplage K définie par l'expression 1.64 sont nuls). Or la fonctionnelle PBE utilisée donne des potentiels d'échange-corrélation dont le comportement asymptotique est trop rapide pour bien traiter de tels cas avec l'approche de Casida (Dreuw and Head-Gordon [2005]). En TD-DFT ce problème semble pouvoir être résolu si l'on adopte une approche allant au delà de la réponse linéaire (Ziegler and Krykunov [2010], Ziegler et al. [2009]), ou alors si l'on utilise des fonctionnelles dites à portée séparée (*Long-Range Corrected* Functional) (Baer et al. [2010]). Malheureusement, aucune de ces options n'était envisageable pour nous au moment de faire l'étude car le code utilisé ne va pas au delà de la réponse linéaire et que, bien qu'elles existent (Niehaus and Della Sala [2012], Kranz et al. [2017]), aucune paramétrisation basée sur une fonctionnelle à portée séparée n'était disponible dans la version du code DFTB+ que nous utilisons à notre connaissance et nous nous sommes portés sur une autre piste.
- Deuxièmement, rappelons que nous négligeons les intégrales à plus de 2 centres en DFTB. On a déjà remarqué dans la partie méthodologie que cela peut mener à des caractéristiques éronnées du paysage énergétique dans la détermination du conformère le plus stable de la Caféine. Ces intégrales peuvent devenir très importantes lorsque pour les géométries allongées selon les modes propres sélectionnés.
- Troisièmement, suivant la même idée, l'utilisation d'une base minimale de fonctions pour représenter l'opérateur Hamiltonien est certes commode numériquement mais pose problème dans la mesure où des géométries étudiées lors de notre analyse peuvent nécessiter un traitement plus fin des rééquilibrages de charges entre composants, pour les calculs NEB. Cette approximation est également problématique dans le calcul des états excités proches du continuum d'ionisation car, étant diffus, ils sont mal décrits par une base minimale.
- Quatrièmement, compte tenu de la complexité du paysage énergétique de composés complexes tels que la caféine, le nombre de surfaces étudiées est trop restreint pour espérer, par notre approche, avoir une connaissance précise des canaux de fragmentation de la molécule dans ses états excités. Pour résoudre ce problème il faudrait étudier plus de surfaces d'énergie potentielles, et plus de transitions.
- Enfin, le recours à l'approximation adiabatique nécessaire à l'utilisation du formalisme de Casida limite le calcul du spectre d'excitation de la Caféine aux transitions mono-electronique. Or dans les régimes qui nous intéressent, les pro-

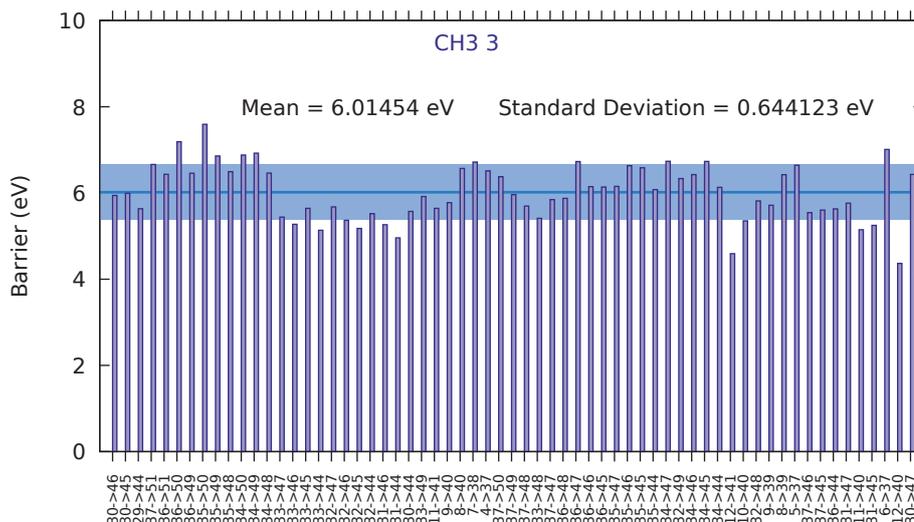


FIGURE 4.17 – Histogramme des énergies d’activation pour outrepasser la barrière réactionnelle liée au retrait du groupe CH_3 -3 lorsque celui-ci se trouve dans l’état excité correspondant à la transition donnée en abscisse.

cessus d’excitation impliqués peuvent avoir un caractère profondément multi-électronique. Un traitement précis de ces derniers peut s’effectuer en introduisant d’un noyau décharge corrélation dépendant des fréquences d’excitation (voir par exemple : [Maitra et al. \[2004\]](#) ou plus récemment [Elliott et al. \[2011\]](#))

Ces points étaient pour nous un obstacle trop important pour parvenir répondre à la question posée par la dissociation en petits fragments de la Caféine par l’approche présentée plus haut en TD-DFTB. Devant ces problèmes, nous avons décidé de concentrer nos efforts sur l’exploitation d’une autre observable acquise lors de nos simulations : Celui de la dynamique de charge portée par les fragments au cours de l’évolution de la fonction d’onde électronique Kohn-Sham du système.

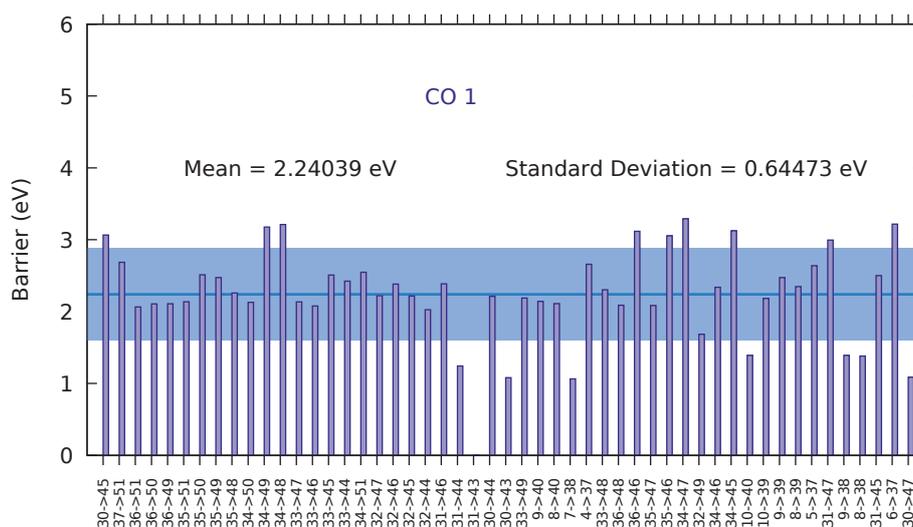


FIGURE 4.18 – Histogramme des énergies d’activation pour outrepasser la barrière réactionnelle liée au retrait du groupe CO₁-1 lorsque celui ci se trouve dans l’état excité correspondant à la transition donnée en abscisse.

Label	Nombre d’onde [cm ⁻¹]
<i>q</i> ₂₅	618.55
<i>q</i> ₂₆	640.53
<i>q</i> ₂₇	642.81
<i>q</i> ₂₈	661.43
<i>q</i> ₂₉	661.96
<i>q</i> ₃₀	787.39
<i>q</i> ₃₁	804.05
<i>q</i> ₃₂	852.82
<i>q</i> ₃₃	1005.76
<i>q</i> ₃₄	1072.20
<i>q</i> ₃₅	1097.13
<i>q</i> ₃₆	1116.82
<i>q</i> ₃₇	1118.09
<i>q</i> ₃₈	1140.85
<i>q</i> ₃₉	1142.49
<i>q</i> ₄₀	1177.42
<i>q</i> ₄₁	1213.03
<i>q</i> ₄₂	1309.19
<i>q</i> ₄₃	1319.06
<i>q</i> ₄₄	1353.10
<i>q</i> ₄₅	1378.26
<i>q</i> ₄₆	1380.20
<i>q</i> ₄₇	1388.21
<i>q</i> ₄₈	1400.49
<i>q</i> ₄₉	1408.08

TABEAU 4.3 – Modes propres sélectionnés donnés pour information.

4.4 Références

- Baer, R., Livshits, E., and Salzner, U. (2010). Tuned Range-Separated Hybrids in Density Functional Theory. *Annual Review of Physical Chemistry*, 61(1) :85–109. 95
- DFTBorg (2019). the DFTB Website. <https://www.dftb.org/parameters/download/mio/mio-1-1-cc/>, consulté le 30/10/2019 à 14 :16 GMT. 87
- Dreuw, A. and Head-Gordon, M. (2005). Single-Reference ab Initio Methods for the Calculation of Excited States of Large Molecules. *Chemical Reviews*, 105(11) :4009–4037. 95
- Elliott, P., Goldson, S., Canahui, C., and Maitra, N. T. (2011). Perspectives on double-excitations in tddft. *Chemical Physics*, 391(1) :110 – 119. Open problems and new solutions in time dependent density functional theory. 96
- Elstner, M., Porezag, D., Jungnickel, G., Elsner, J., Haugk, M., Frauenheim, T., Suhai, S., and Seifert, G. (1998). Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties. *Phys. Rev. B*, 58 :7260–7268. 75
- Ernzerhof, M. and Scuseria, G. E. (1999). Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange–correlation functional. *The Journal of Chemical Physics*, 110(11) :5029–5036. 75
- Gunasekaran, S., Sankari, G., and Ponnusamy, S. (2005). Vibrational spectral investigation on xanthine and its derivatives—theophylline, caffeine and theobromine. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 61(1) :117–127. 83
- Henkelman, G. and Jónsson, H. (2000). Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points. *The Journal of Chemical Physics*, 113(22) :9978–9985. 85
- Henkelman, G., Uberuaga, B. P., and Jónsson, H. (2000). A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *The Journal of Chemical Physics*, 113(22) :9901–9904. 86
- Jónsson, H., Mills, G., and Jacobsen, K. W. (385). Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions. 85
- Kolsbjerg, E. L., Groves, M. N., and Hammer, B. (2016). An automated nudged elastic band method. *The Journal of Chemical Physics*, 145(9) :94107. 86
- Kranz, J. J., Elstner, M., Aradi, B., Frauenheim, T., Lutsker, V., Garcia, A. D., and Niehaus, T. A. (2017). Time-Dependent Extension of the Long-Range Corrected Density Functional Based Tight-Binding Method. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 13(4) :1737–1747. 95
- Maitra, N. T., Zhang, F., Cave, R. J., and Burke, K. (2004). Double excitations within time-dependent density functional theory linear response. *The Journal of Chemical Physics*, 120(13) :5932–5937. :10.1063/1.1651060

- Niehaus, T. A. and Della Sala, F. (2012). Range separated functionals in the density functional based tight-binding method : Formalism. *physica status solidi (b)*, 249(2) :237–244. 95
- Niehaus, T. A., Heringer, D., Torralva, B., and Frauenheim, T. (2005). Importance of electronic self-consistency in the TDDFT based treatment of nonadiabatic molecular dynamics. *European Physical Journal D*, 35(3) :467–477. 75, 78
- RheoMan (2019). RheoMan - Nudged Elastic Band. umet.univ-lille1.fr/Projets/RheoMan/fr/pour-en-savoir-plus/nudged-elastic-band-2.php, consulté le 30/10/2019 à 14 :16 GMT. viii, 85
- SourceForge (2019). Jmol : an open-source browser-based HTML5 viewer and stand-alone Java viewer for chemical structures in 3D. 76
- Srivastava, S. K. and Singh, V. B. (2015). Spectroscopic signatures and structural motifs in isolated and hydrated serotonin : A computational study. *RSC Advances*, 5(36) :28141–28157. 76
- Xu, X. and Goddard, W. A. (2004). The X3LYP extended density functional for accurate descriptions of nonbond interactions, spin states, and thermochemical properties. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 101(9) :2673 LP – 2677. 76
- Ziegler, T. and Krykunov, M. (2010). On the calculation of charge transfer transitions with standard density functionals using constrained variational density functional theory. *The Journal of Chemical Physics*, 133(7) :74104. 95
- Ziegler, T., Seth, M., Krykunov, M., Autschbach, J., and Wang, F. (2009). Is charge transfer transitions really too difficult for standard density functionals or are they just a problem for time-dependent density functional theory based on a linear response approach. *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM*, 914(1) :106–109. 95

Chapitre 5

Étude de la migration de charge dans la Caféine par la méthode TD-DFTB

Sommaire

5.1	Introduction	102
5.1.1	Discussion préliminaire :	102
5.1.2	Calculs TD-DFTB à noyaux fixes dans le cadre de l'ionisation soudaine	103
5.2	Prise en compte du pulse laser par l'ajout d'un potentiel absorbant complexe	106
5.2.1	Le potentiel $\Delta\hat{V}$	106
5.2.2	Effets du CAP sur le spectre d'absorption de la Caféine	107
5.3	Profil du pulse et probabilité d'ionisation	107
5.3.1	Calcul des probabilités d'ionisation :	109
5.4	Dynamique de trou induite par le laser	110
5.5	Conclusion	113
5.6	Références	114

5.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté notre approche pour étudier le paysage énergétique du cation Caféine⁺ guidé par des simulations de dynamique moléculaire dans l'approche de Ehrenfest. Comme on l'a vu, ces dernières nous ont révélé qu'une ionisation soudaine depuis l'état Kohn-Sham KS5 conduit à une fragilisation des liaisons du composé.

Aucune des surfaces d'énergie potentielle étudiées précédemment n'ont révélé de chemins dissociatifs pour le cation Caféine⁺ en adoptant une approche basée sur l'analyse des modes propres du composé ainsi qu'une autre basée sur la méthode NEB. Concernant cette dernière, c'est en accord avec l'expérience puisqu'au cours de celle-ci, la Caféine ionisée une fois par le pulse XUV se dissocie en gros fragments. Nous avons évoqué dans nos conclusions les points qui nous en fait interrompre cette étude pour nous concentrer sur un autre aspect de la dynamique électronique ultrarapide dans la molécule de Caféine.

Dans ce chapitre, nous poursuivons dans un premier temps l'analyse des simulations de dynamique moléculaire présentées précédemment pour étudier le mouvement électronique induit par la présence d'un trou de charge dans la fonction d'onde du système. Dans un second temps, nous présenterons une approche tenant compte explicitement de la forme du pulse laser pour l'étudier.

5.1.1 Discussion préliminaire :

Ce mouvement électronique, nommé *migration de charge* par Cederbaum and Zobeley [1999] dans l'article qui a prédit le phénomène en 1999 est dû aux corrélations électroniques induites par leur interaction mutuelle. Cela provoque une migration rapide (à l'échelle de temps de la femto-seconde, ou en deça, du dixième de femtoseconde) de la charge électrique à travers la structure du système considéré. Cet effet est induit par la photo-ionisation du composé d'intérêt qui prépare le système électronique dans un état dynamique. Pour décrire la situation, la fonction d'onde du système peut être développée sur une base d'états de charge cationiques. Ces fonctions décrivent la présence de trous dans le composé qui peuvent être de localisation très différentes à travers le squelette moléculaire. C'est ce qui cause un déplacement à ces échelles de temps.

Expérimentalement, l'observation de ce mouvement est très difficile parce qu'elle requiert une résolution temporelle (as) et spatiale (sous l'angström) extrêmement haute. Elle se fait aujourd'hui typiquement de manière indirecte en mesurant par exemple le décalage spectral des pics d'absorption site-spécifiques (Lehr et al. [2005]) ou par des approches expérimentales de type pompe-sonde (Calegari et al. [2014]).

L'étude de ce mouvement se fait donc aujourd'hui principalement de manière théorique (Golubev and Kuleff [2015]). Au cours de notre étude du sujet, les principales approches rencontrées se basent sur un développement du propagateur du système à N corps à l'ordre n (Kuleff et al. [2016]) par la méthode *Algebraic-Diagrammatic Construction* (abrégée dans ces études ADC(n)), ou encore utilisent la méthode MCTDH (*Multi-Configurational Time Dependent Hartree*). L'utilisation de l'approximation de l'ionisation soudaine y est très fréquemment utilisée pour décrire l'état du système après retrait d'un électron par interaction avec une impulsion laser.

En TD-DFT(B), nous sommes restreint à l'utilisation d'un seul déterminant de Slater pour décrire le système. Dans l'approche Hartree-Fock, ce choix provoquerait

la non-inclusion des corrélations si importantes pour décrire la migration de charge mais en DFT, elles sont incluses par le terme d'échange corrélation. Quelques études existent (Mignolet et al. [2014]) qui font le choix de la TD-DFT pour approcher la migration de charge mais cette contrainte mono-déterminante est critiquée pour le sens physique ambigu des états utilisés dans l'approche Kohn-Sham (Kuleff and Dreuw [2009]), qui ne correspondent comme on la vu qu'à un système de particules fictives utilisées pour simplifier la complexité du problème à N corps. L'utilisation de l'approximation de l'ionisation soudaine dans ce contexte est douteuse car nous ne pouvons pas définir de procédure basée sur des motivations physiques pour le choix de l'orbitale à retirer. Dans d'autres travaux (Lara-Astiaso et al. [2016]), (Plésiat et al. [2018]), on trouve des approches limitant ce problème par l'inclusion explicite d'un continuum d'états par la méthode *Static-Exchange DFT*. problème par l'inclusion explicite d'un continuum d'états par la méthode *Static-Exchange DFT*.

Encore une fois ici, nous n'avons aucune prétention prédictive sur le mouvement de migration de charge réel dans la Caféine ionisée. Nous présentons cependant une approche permettant d'aller au delà de l'approximation de l'ionisation soudaine en tenant compte explicitement de l'impulsion laser. Nous rapporterons les résultats publiés dans l'article (Niehaus et al. [2018]) auquel nous avons collaboré et où nous discutons de l'influence de la polarisation du pulse dans le mouvement de migration de charge.

Avant d'en arriver là, nous présentons un calcul fait à noyaux fixes avec le programme utilisé pour réaliser nos simulations de dynamique moléculaire. Nous voulons par là donner les premières qualités de ce phénomène tel qu'observé avec la méthode TD-DFTB. Il nous permettra également d'introduire l'observable principale de ce chapitre, la *densité de trou*. Le jeu de paramètres utilisé est cette fois-ci *mio-0-1*, une version antérieure du jeu utilisé précédemment mais ne présentant aucune différence pour les calculs.

5.1.2 Calculs TD-DFTB à noyaux fixes dans le cadre de l'ionisation soudaine

À l'approximation de l'ionisation soudaine, à partir de l'état décrit par le déterminant 4.1, on peut calculer par l'expression la densité électronique $\rho_{N-1}(\mathbf{r})$ de l'état correspondant par l'expression 1.27 avec les nombres d'occupations appropriés. La densité de trou s'obtient alors par simple différence :

$$\rho_h(\mathbf{r}, t) = \rho_N(\mathbf{r}, t) - \rho_{N-1}(\mathbf{r}, t) \quad (5.1)$$

Dans les figures 5.1 et 5.2, on présente l'évolution temporelle de la charge portée par les différents groupes identifiés par l'image 4.1 mais que nous rappelons dans la figure 5.3 pour donner une convention d'orientation. Elles sont obtenues par ionisation soudaine des orbitales de valence interne KS 3 et KS 4,. Les charges de trou sont obtenues par une analyse de charge de Mulliken pour obtenir les charges partielles dans l'état neutre de la Caféine et dans son cation Caféine⁺. En DFTB cette approche est équivalente par construction de la méthode au calcul de la densité de trou moyennée sur chaque groupe.

À l'instant initial des simulations, la charge est localisée sur des groupes fonctionnels spécifiques qui reflètent les caractéristiques de l'état Kohn-Sham duquel on a effectué le retrait. Environ 0.1 fs plus tard, la charge se repartit sur l'ensemble du système. Cela est cohérent avec la prédiction de (Breidbach and Cederbaum [2005])

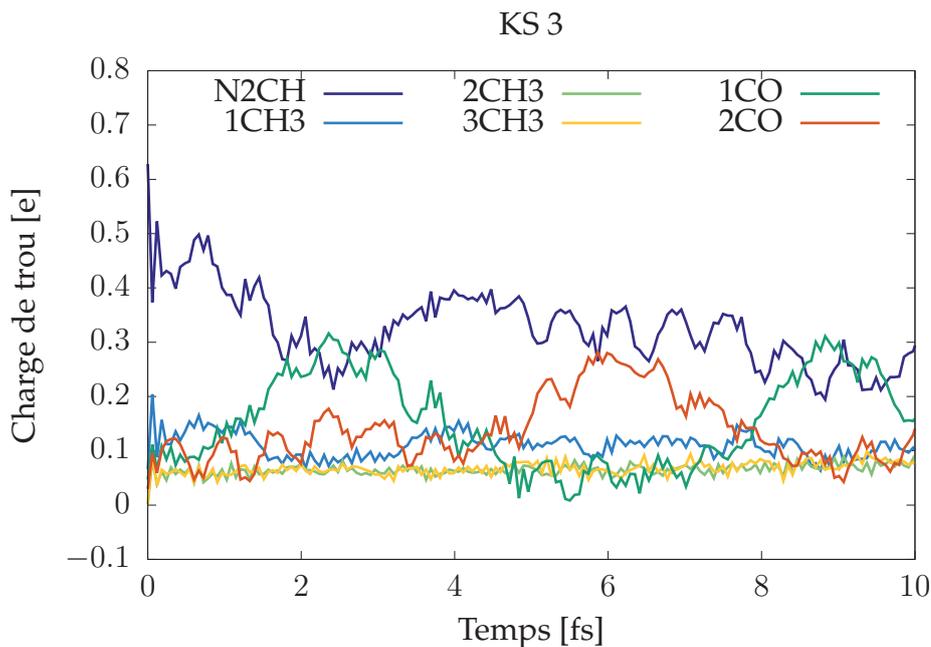


FIGURE 5.1 – Évolution du trou porté par différents groupes fonctionnels de la Caféine après ionisation soudaine de l'orbitale KS 3

qui prédisent l'existence d'une échelle de temps universel dans la relaxation de la densité de trou à travers tout système moléculaire, et prédit à partir un modèle de cation simple général et où la densité de trou est construite à partir d'états Hartree Fock.

Nous constatons de plus la présence de battements quantiques ultrarapides avec des fréquences différentes pour les différentes orbitales desquelles on a effectué l'ionisation soudaine. Comme nous le voyons, en fonction de l'orbitale considéré, les profils temporels sont tous extrêmement différents ce qui rends une analyse approfondie très compliquée. Cela a motivé l'utilisation du modèle présenté dans la section suivante.

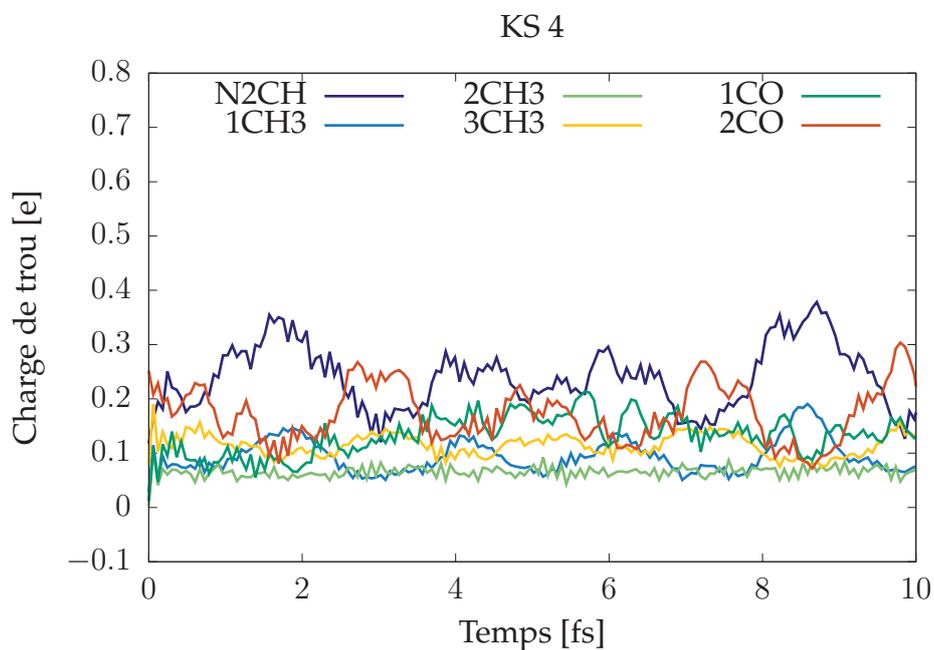


FIGURE 5.2 – Évolution du trou porté par différents groupes fonctionnels de la Caféine après ionisation soudaine de l'orbitale KS 4

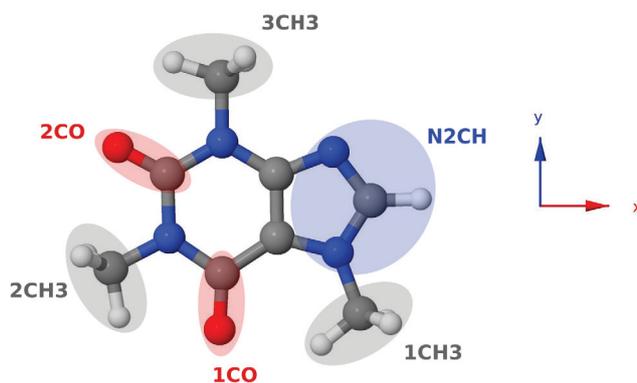


FIGURE 5.3 – Groupes fonctionnels de la molécule de Caféine

5.2 Prise en compte du pulse laser par l'ajout d'un potentiel absorbant complexe

5.2.1 Le potentiel $\Delta\hat{V}$

Afin de décrire l'ionisation dans le formalisme des orbitales atomiques, nous adoptons l'approche adoptée (Klinkusch et al. [2009]). L'idée principale est d'ajouter dans le Hamiltonien du système Kohn-Sham un potentiel imaginaire pur $\Delta\hat{V}$:

$$\Delta\hat{V} = \frac{i}{2} \sum_{k:\epsilon_k>0} \Gamma_k |\bar{\psi}_k\rangle\langle\bar{\psi}_k| \quad (5.2)$$

Ici, $|\bar{\psi}_k\rangle$ est un état propre du Hamiltonien Kohn-Sham pour le système à N particules avec des énergies propres ϵ_k , et la somme porte sur toutes les orbitales moléculaires d'énergie positive. Ce potentiel complexe absorbant (CAP - Pour *Complex absorbing potential* en anglais) a deux effets. Le premier est que les électrons excités vers des orbitales non-liées seront drainés « hors du système » avec un taux Γ_k . Le second est que les niveaux non-liés sont élargis, ce qui les fait ressembler à un continuum d'états. Les taux Γ_k peuvent être approximatés par $\Gamma_k = \frac{\sqrt{\epsilon_k}}{d}$, où d est un paramètre empirique. Puisqu'un électron dans une orbitale k a, classiquement, une vitesse $\sqrt{\epsilon_k}$, le paramètre d peut être interprété comme une distance de libération (Klinkusch et al. [2009]). Dans l'article introduisant le modèle, une valeur $d = 1$ était proposée. En utilisant cette valeur, Song et Schlegel (Song and Schlegel [2012]) ont trouvé un bon accord avec l'expérience pour les rapports de taux d'ionisation de plusieurs polyènes. Nous avons donc également cette valeur pour la présente étude.

Cette approche offre l'avantage d'être simple et d'être facile à implémenter à n'importe quel code de dynamique quantique qui utilise des orbitales atomiques (comme c'est le cas de nombreux programmes de chimie informatique). Cependant, nous devons aussi mentionner plusieurs désavantages. Pour commencer, les états non-liés sont une combinaison linéaire d'orbitales localisées, qui n'ont pas les caractéristiques d'onde planes des électrons libres ionisés. De plus, la méthode pour fixer Γ_k contient une part d'arbitraire et d'autres choix sont possibles pour le fixer (Lopata and Govind [2013]; Sommerfeld and Ehara [2015]) et mèneront à des probabilités d'ionisation différentes. Un autre défaut est que les énergies des orbitales Kohn-Sham, pour la fonctionnelle PBE utilisée ici, aux énergies associées au retrait ou à l'ajout d'électrons en tenant compte de la relaxation de la densité du fait du mauvais comportement asymptotique évoqué en conclusion du chapitre 4. En pratique, avec cette fonctionnelle, il y'a une sous-estimation de la liaison des électrons externe. Plus précisément, l'opposé de l'énergie de la HOMO (*Highest-occupied Molecular Orbital*) sous-estime significativement le potentiel d'ionisation expérimental. C'est également le cas en DFTB. Nous obtenons $-\epsilon_{\text{HOMO}} = 5.48$ eV, alors que le IP mesuré est de 7.95 eV (Dougherty et al. [1978]). Pour contourner ce problème, nous évaluons Γ_k en utilisant un décalage négatif uniforme du spectre Kohn-Sham DFTB par cette différence d'énergie. Par conséquent, les orbitales moléculaires 38 à 41 sont inoccupées mais liés dans l'état fondamental, alors que les 25 orbitales suivantes représentent les états finaux pour l'ionisation. Un tel décalage spectral est couramment utilisé pour le calcul DFT du spectre photo-électronique, mais constitue seulement une correction *ad-hoc* aux problèmes sous-jacents à l'utilisation de la fonctionnelle PBE (et d'autres :(Kronik et al. [2002])). L'utilisation de fonctionnelles à portées séparées pourrait améliorer ces imprécisions.

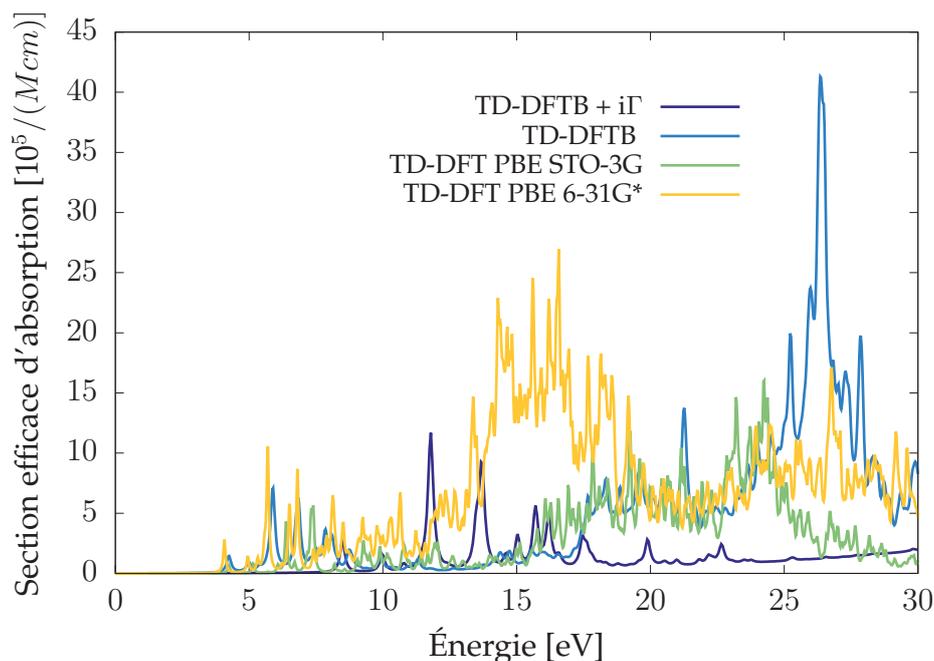


FIGURE 5.4 – La section efficace d’absorption de la Caféine donné par la TD-DFTB avec et sans CAP (noté $i\Gamma$) ainsi que pour des calculs *ab-initio* TDDFT (PBE) avec différentes bases. Les spectres TDDFT sont élargis par des lorentziennes de largeur 0.1 eV. L’élargissement des spectres TD-DFTB provient de la durée finie de simulation et du CAP.

5.2.2 Effets du CAP sur le spectre d’absorption de la Caféine

Afin de visualiser l’impact du potentiel absorbant, on montre dans la figure 5.4 le spectre d’absorption de la Caféine. Les résultats DFTB ont été obtenus par application sur la molécule d’un champ d’une durée très courte (proche d’un delta de Dirac), et par transformation de Fourier du moment dipolaire induit, comme expliqué dans Niehaus [2009]. Les résultats sont montrés avec et sans le CAP présenté plus haut.

L’effet le plus notable du CAP sur le spectre est un fort élargissement des pics de ce dernier dans la région de haute énergie, ce qui gomme tous les détails fins des états excités non liés, artificiellement discrets. Dans la partie de basse énergie (autour de 5 eV), plusieurs excitations sont observées qui ne sont pas affectées par le CAP. Elles sont dues à des transitions entre les orbitales liées et virtuelles. Pour des énergies supérieures au potentiel d’ionisation, l’élargissement augmente à cause du couplage avec les orbitales non-liées et on observe des résonances d’auto-ionisation (Lopata and Govind [2013]). L’accord de la TD-DFTB avec les calculs *ab-initio* sur de plus grandes bases est raisonnable dans la région de basse énergie. Cependant, les importants désaccords entre les différentes approches dans la région 10-30 eV, viennent de ce qu’en DFTB comme avec NWChem, l’approche LCAO est utilisée et cette dernière offre une très mauvaise description du continuum d’états.

5.3 Profil du pulse et probabilité d’ionisation

Le champ laser peut être inclus dans nos simulations en reprenant la forme du Hamiltonien de couplage minimal présentée dans le chapitre 2. Nous la rappelons

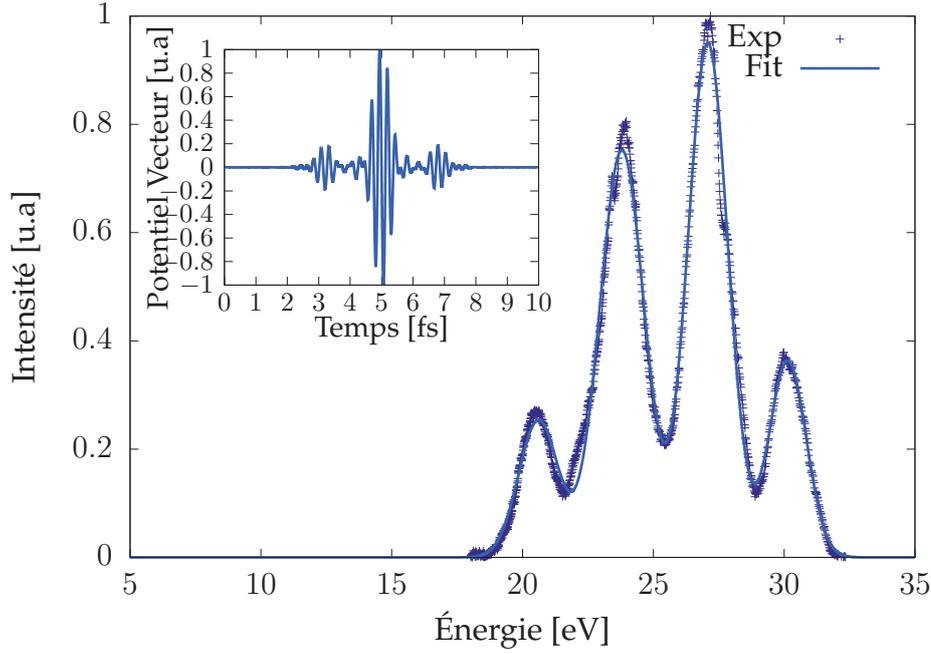


FIGURE 5.5 – Le spectre $I(\omega)$ du pulse expérimental et son fit. L’encart montre le potentiel-vecteur dépendant du temps qui lui est associé.

ici. Dans la limite des grandes longueurs d’onde, on peut mettre le Hamiltonien sous la forme :

$$H_{\mu\nu}[\mathbf{A}(t)] = \exp[i(\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B)\mathbf{A}(t)]H_{\mu\nu} \quad (5.3)$$

$$\mu \in A, \nu \in B$$

Cette approximation est valable même pour le pulse XUV de l’expérience décrite au chapitre 2. En effet, la longueur d’onde de ce dernier reste bien plus grande que les dimensions de la molécule. L’équation (5.3) exprime le Hamiltonien dépendant du champ laser en fonction des éléments de matrice connus du Hamiltonien non soumis à son influence. Le potentiel-vecteur est obtenu à partir du spectre en intensité expérimental donné par la figure 3.5 du chapitre 3. Pour l’obtenir, on fit d’abord le spectre $I(\omega)$ par une somme de 4 Gaussiennes centrées à 20.5 eV, 24 eV, 27 eV et 30 eV, respectivement (voir figure 5.5). On effectue ensuite une transformée de Fourier et une intégration temporelle par la méthode des trapèzes pour obtenir le potentiel-vecteur $A_0(t)$. A cette étape, nous avons supposé que le pulse est limité en Fourier. Nous avons de plus supposé une phase spectrale nulle pour celui de la figure, et dans l’article publié. Le champ résultant contient 3 courts sous-pulses et est d’une durée totale d’environ 6 fs. $A_0(t)$ est normalisé de telle sorte que l’intensité maximale corresponde à $1.0 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$, la valeur typique mesurée dans les expériences. Avec ces paramètres, on résout les équations Kohn-Sham dépendantes du temps et on extrait les probabilités d’ionisation selon la prescription avancée par Ullrich (Ullrich [2000]) et par la suite utilisée avec succès pour quantifier les rendements d’ionisation pour l’ionisation des atomes en champ fort (Crawford-Uranga et al. [2014]) :

5.3.1 Calcul des probabilités d'ionisation :

Pendant et après l'interaction avec un pulse laser ionisant, la fonction d'onde dépendante du temps Ψ_N pour un système de N particules peut s'écrire sous la forme générale suivante :

$$\Psi_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \sum_{k=0}^N \sum_j a_j^k(t) \bar{\Psi}_j^k(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (5.4)$$

ou $\bar{\Psi}_j^k$ dénote le j ème état propre du Hamiltonien à champ nul avec k électrons dans le continuum et $N - k$ électrons liés à la molécule. La probabilité de trouver le système dans un état cationique de charge k est donc donnée par $P^k(t) = \sum_j |a_j^k(t)|^2$. L'équation (5.4) devient utilisable en pratique en faisant l'hypothèse supplémentaire que les états à N particules peuvent être raisonnablement approximés par des déterminants de Slater. Pour de faibles perturbations, cependant, il a été montré que $P^k(t)$ est une fonctionnelle de la densité totale dépendante du temps et est par conséquent exacte dans le cadre de la TDDFT (Ullrich [2000]).

De plus, un critère pour l'association des électrons au continuum ou à la molécule doit être donnée. Ullrich [2000] résoud ce problème en définissant un V qui entoure la molécule. La probabilité d'être lié pour un électron dans l'orbitale de Kohn-Sham $|\psi_i(t)\rangle$ est simplement donnée par

$$N_i(t) = \int_V |\psi_i(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r \quad (5.5)$$

et la probabilité pour une ionisation unique, par exemple, peut être écrite sous la forme :

$$P^1(t) = \sum_{i=1}^N N_1(t) \dots \bar{N}_i(t) \dots N_N(t) \quad (5.6)$$

with $\bar{N}_i = 1 - N_i$. Cette approche est tout à fait adaptée aux implémentations de la TDDFT sur grille, dans lesquelles une boîte d'analyse est facilement intégrée. Pour notre procédure avec des orbitales atomiques, il est inutile de tenir compte explicitement des électrons éjectés. On évalue simplement $N_i(t)$ par intégration sur tout l'espace. Sous l'influence du pulse laser, les états Kohn-Sham dépendants du temps évoluent en des superpositions cohérentes d'orbitales y compris non-liées. Celles-ci sont associées au potentiel imaginaire (équation (5.2)), ce qui donne lieu à une perte continue de norme.

La figure 5.6 montre les résultats des simulations avec la forme du pulse définie précédemment pour une polarisation selon l'axe x de la molécule. La probabilité d'ionisation dans les 10 premières fs reflète directement le profil temporel du pulse. Après la fin du pulse, P^1 reste constante et il n'y a plus davantage d'ionisation. Pour les paramètres du dispositif expérimental, on est toujours en régime linéaire comme le montrent les résultats pour une intensité double. Cela peut également être quantifié par une évaluation de $P^n(t)$ pour $n > 2$, qui ne dépasse pas 10^{-9} . En considérant la section efficace d'absorption de la figure 5.4, il semble probable que la DFTB surestime le rendement d'ionisation. De fait, le pulse est localisé autour de 25 eV dans le domaine fréquentiel, une région où la DFTB prédit une section efficace bien plus grande que les calculs *ab-initio* avec des bases de taille raisonnable.

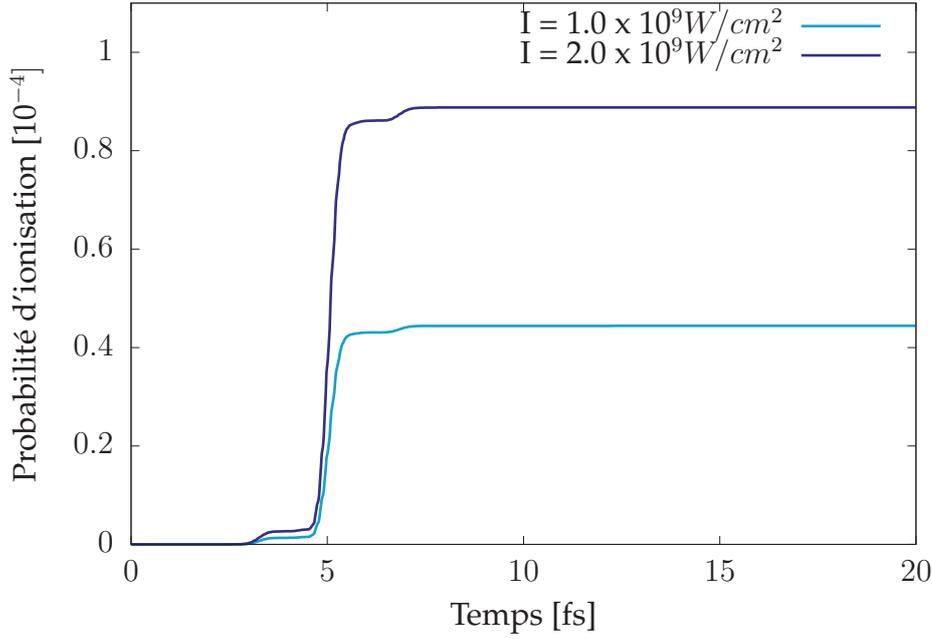


FIGURE 5.6 – La probabilité d’ionisation unique $P^1(t)$ pour une polarisation laser selon l’axe x et différentes intensités. Pour $I = 1.0 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$, approximativement 4.5×10^{-5} électrons quittent le système.

5.4 Dynamique de trou induite par le laser

On évalue ensuite la densité électronique du cation à partir de l’état Kohn-Sham dépendant du temps. L’approche présentée ici est très similaire au travail de Lara-Astiaso et al. (Lara-Astiaso et al. [2016]), qui utilise la théorie des perturbations dépendantes du temps avec une base de fonctions B-spline multi-centres afin de modéliser le continuum. A part ce traitement différent des états du continuum, on obtient les états Kohn-Sham dépendants du temps à partir d’une propagation temporelle numérique, qui en principe est aussi valide dans la limite de haute intensité.

Tout d’abord, on construit une matrice densité pour le système à $(N - 1)$ particules en traçant sur les états Kohn-Sham à une particule non-liés :

$$\hat{\Gamma}_{N-1}(t) = \frac{1}{F} \sum_{k:\epsilon_k>0} \langle \bar{\psi}_k | \Psi_N(t) \rangle \langle \Psi_N(t) | \bar{\psi}_k \rangle \quad (5.7)$$

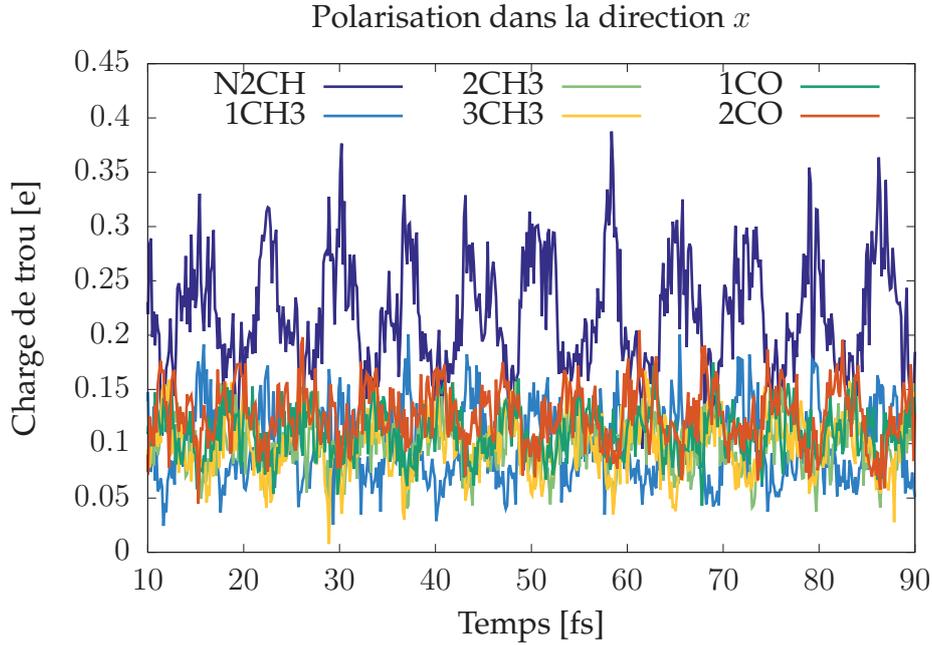
où le facteur de normalisation F est tel que la densité s’intègre au nombre correct de particules. En supposant de plus que l’état dépendant du temps $|\Psi_N(t)\rangle$ peut être approximé par le déterminant Kohn-Sham $|\psi_1(t), \dots, \psi_N(t)\rangle$, on arrive à l’expression suivant pour la densité électronique du cation ρ_{N-1} :

$$\rho_{N-1}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{F} \left(\sum_{i=1}^N D_{ii} \sum_{j=1, j \neq i}^N |\psi_j(\mathbf{r}, t)|^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N D_{ij} \psi_i^*(\mathbf{r}, t) \psi_j(\mathbf{r}, t) \right) \quad (5.8)$$

avec $F = N \text{tr}(\mathbf{D}) / (N - 1)$. La matrice \mathbf{D} est définie par le développement des états Kohn-Sham dépendants du temps sur l’ensemble des états Kohn-Sham du fondamental :

$$|\psi_i(t)\rangle = \sum_{k=1}^N d_{ik}(t) |\bar{\psi}_k\rangle \quad (5.9)$$

FIGURE 5.7 – Évolution du trou de charge sur plusieurs groupes fonctionnels après ionisation avec un pulse laser de 10 fs d'intensité $I = 1.0 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$.



$$D_{ij} = \sum_{k:\epsilon_k > 0} d_{ik}^*(t) d_{jk}(t) \quad (5.10)$$

L'équation (5.8) peut être utilisée pour évaluer la densité de trou, comme nous l'avons fait dans la section précédente, mais ici le profil du pulse ionisant est entièrement pris en compte.

L'une des conséquences de cette inclusion explicite est une forte dépendance de la dynamique de trou observée en fonction de la polarisation du laser. Plus précisément, une certaine orbitale moléculaire i contribue fortement à la densité de trou si l'amplitude de transition d_{ik} vers un état du continuum est non-négligeable. Cette amplitude est elle-même fonction des éléments de matrice de dipôle entre ces états, et dépend donc très fortement de l'orientation de la molécule par rapport à l'orientation du laser. Comme la Caféine est orientée aléatoirement dans le jet moléculaire, on doit donc moyenniser la densité de trou sur toutes les valeurs possibles de la polarisation (voir Kraus et al. [2015] pour une expérience récente dans laquelle l'orientation moléculaire pouvait être contrôlée). La figure 5.9 montre une moyenne sur 260 trajectoires avec des polarisations variables dans le plan moléculaire xy pour une intensité fixée à $I = 1.0 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$. Les excitations dans la direction z ne sont pas considérées puisqu'elles ne mènent pas à une ionisation appréciable. Comme on peut le voir, la dynamique de charge résultante ne ressemble pas aux résultats pour une ionisation soudaine d'une orbitale moléculaire individuelle. Ici, la dynamique de trou est donnée par une superposition complexe de ces traces gouvernée par la forme et le profil temporel du pulse laser. Il est intéressant de constater que l'on peut encore observer des formes oscillatoires après la moyenne. La charge du groupe N2CH migre principalement vers le groupe 2CO sur une échelle de temps d'environ 7 fs. On note que la dynamique de trou reste quasiment inchangée lorsque l'intensité du pulse est doublée. Cela confirme la cohérence interne des résultats donnés par la projection sur l'état à $N - 1$ particules dans l'équation (5.7).

FIGURE 5.8 – Évolution du trou de charge sur plusieurs groupes fonctionnels après ionisation avec un pulse laser de 10 fs d'intensité $I = 1.0 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$

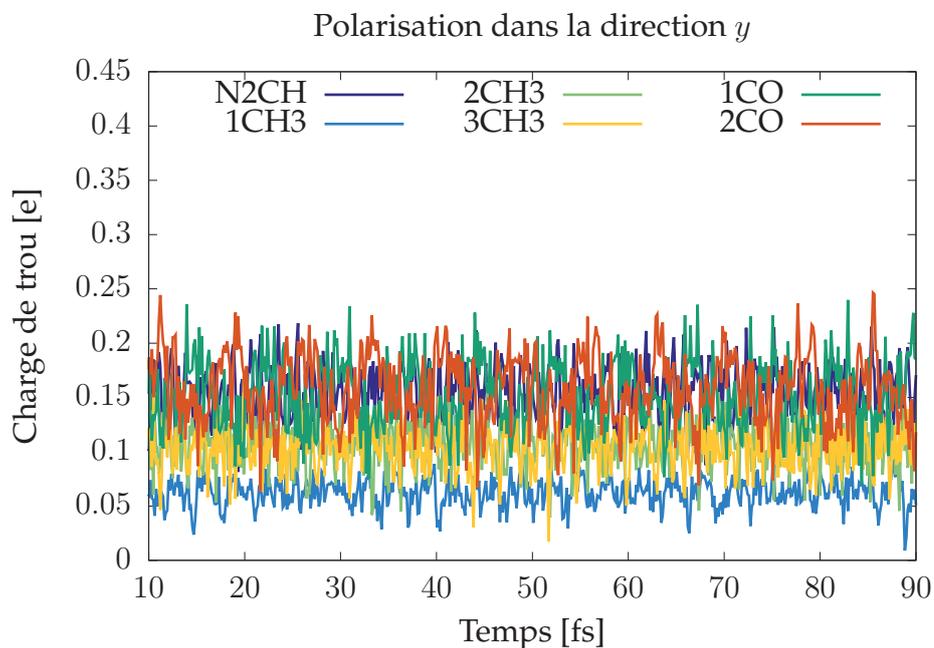
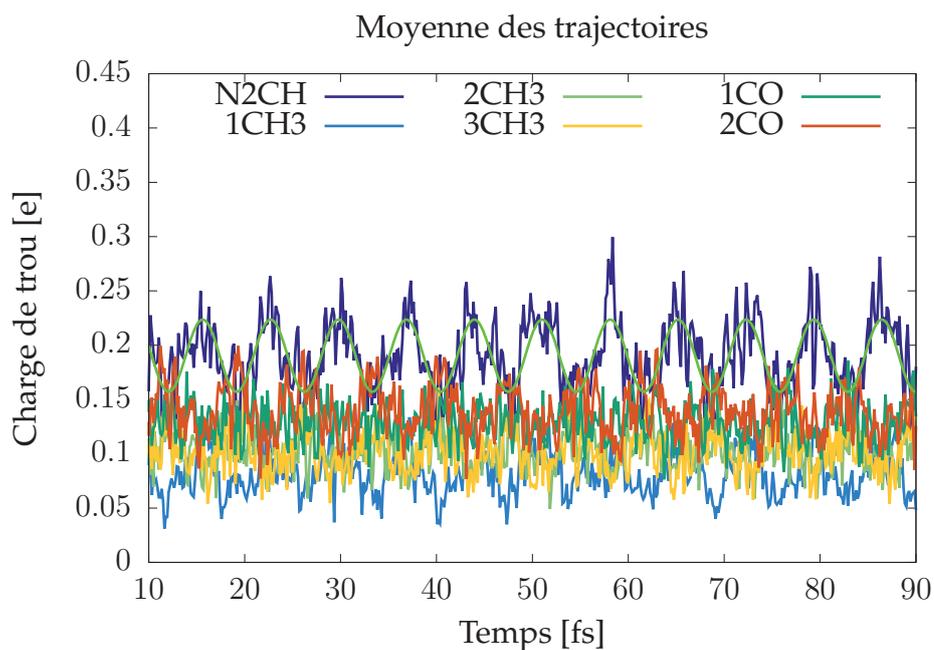


FIGURE 5.9 – Évolution du trou de charge sur plusieurs groupes fonctionnels après ionisation avec un pulse laser de 10 fs d'intensité $I = 1.0 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$.



5.5 Conclusion

Plusieurs aspects de la méthodologie présentée ici sont clairement en dehors de la zone de confort typique des calculs TDDFT. Cela inclut le traitement du continuum par des orbitales localisées associées à un CAP motivé de façon heuristique, ainsi que l'assimilation de certaines fonctions d'onde à N particules à de simples déterminants Kohn-Sham. Bien que l'erreur due à ces approximations soit difficile à évaluer, les résultats principaux de ce travail sont intuitifs et probablement assez généraux. L'image physique d'un électron retiré soudainement, qui est souvent employée pour justifier l'ionisation à partir d'une seule orbitale moléculaire, est douteuse dans le présent contexte des expériences pompe-sonde attosecondes. De fait, la dynamique de charge observée dépend du profil temporel spécifique du pulse laser ionisant et ne ressemble à la densité de trou d'aucune orbitale moléculaire individuelle. Elle est mieux décrite comme une dynamique d'électrons corrélés due à une superposition cohérente d'états ioniques. Du fait de cette dépendance par rapport au champ, la migration de charge dépend aussi de l'orientation moléculaire, et la comparaison avec les observables expérimentales requiert un échantillonnage correct des orientations. Pour la Caféine, on trouve des oscillations de charge caractéristiques qui survivent à cette procédure et pourraient être détectables. Il est alors naturel de se demander si le mouvement des noyaux pourraient brouiller cette signature de la migration de charge. Plusieurs groupes ont étudié cette question (Lara-Astiaso et al. [2016]; Vacher et al. [2015]), sans inclure cependant la dépendance au profil du pulse et à l'orientation moléculaire mentionnée précédemment. L'approche TD-DFTB utilisée ici se prête naturellement à une approche Ehrenfest de la dynamique électron-ion (Niehaus et al. [2005]). Il serait alors nécessaire d'évaluer les forces résultantes de la densité à $N - 1$ particule projetée, au lieu de la densité à N particules qui reste toujours proche de l'état fondamental pour une ionisation à faible champ. Des efforts dans ce sens ont été réalisés.

5.6 Références

- Breidbach, J. and Cederbaum, L. S. (2005). Universal Attosecond Response to the Removal of an Electron. *Physical Review Letters*, 94(3) :033901. [103](#)
- Calegari, F., Ayuso, D., Trabattoni, A., Belshaw, L., De Camillis, S., Anumula, S., Frassetto, F., Poletto, L., Palacios, A., Decleva, P., Greenwood, J. B., Martín, F., and Nisoli, M. (2014). Ultrafast electron dynamics in phenylalanine initiated by attosecond pulses. *Science*, 346(6207) :336 LP – 339. [102](#)
- Cederbaum, L. S. and Zobeley, J. (1999). Ultrafast charge migration by electron correlation. *Chemical Physics Letters*, 307(3) :205–210. [102](#)
- Crawford-Uranga, A., De Giovannini, U., Räsänen, E., Oliveira, M. J. T., Mowbray, D. J., Nikolopoulos, G. M., Karamatskos, E. T., Markellos, D., Lambropoulos, P., Kurth, S., and Rubio, A. (2014). Time-dependent density-functional theory of strong-field ionization of atoms by soft x rays. *Physical Review A*, 90(3) :33412. [108](#)
- Dougherty, D., Younathan, E. S., Voll, R., Abdulnur, S., and McGlynn, S. P. (1978). Photoelectron spectroscopy of some biological molecules. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 13(3) :379–393. [106](#)
- Golubev, N. V. and Kuleff, A. I. (2015). Controlling charge migration in molecules. *Journal of Physics : Conference Series*, 635(11) :1–5. [102](#)
- Klinkusch, S., Saalfrank, P., and Klamroth, T. (2009). Laser-induced electron dynamics including photoionization : A heuristic model within time-dependent configuration interaction theory. *The Journal of Chemical Physics*, 131(11) :114304. [106](#)
- Kraus, P. M., Mignolet, B., Baykusheva, D., Rupenyan, A., Horný, L., Penka, E. F., Grassi, G., Tolstikhin, O. I., Schneider, J., Jensen, F., Madsen, L. B., Bandrauk, A. D., Remacle, F., and Wörner, H. J. (2015). Measurement and laser control of attosecond charge migration in ionized iodoacetylene. *Science*, 350(6262) :790 LP–795. [111](#)
- Kronik, L., Fromherz, R., Ko, E., Ganteför, G., and Chelikowsky, J. R. (2002). Highest electron affinity as a predictor of cluster anion structures. *Nature Materials*, 1(1) :49–53. [106](#)
- Kuleff, A. I. and Dreuw, A. (2009). Theoretical description of charge migration with a single Slater-determinant and beyond. *Journal of Chemical Physics*, 130(3). [103](#)
- Kuleff, A. I., Kryzhevoi, N. V., Pernpointner, M., and Cederbaum, L. S. (2016). Core Ionization Initiates Subfemtosecond Charge Migration in the Valence Shell of Molecules. *Physical Review Letters*, 117(9) :1–5. [102](#)
- Lara-Astiaso, M., Ayuso, D., Tavernelli, I., Decleva, P., Palacios, A., and Martín, F. (2016). Decoherence, control and attosecond probing of XUV-induced charge migration in biomolecules. A theoretical outlook. *Faraday Discussions*, 194(0) :41–59. [103](#), [110](#), [113](#)

- Lehr, L., Horneff, T., Weinkauff, R., and Schlag, E. W. (2005). Femtosecond Dynamics after Ionization : 2-Phenylethyl-N,N-dimethylamine as a Model System for Non-resonant Downhill Charge Transfer in Peptides. *The Journal of Physical Chemistry A*, 109(36) :8074–8080. [102](#)
- Lopata, K. and Govind, N. (2013). Near and Above Ionization Electronic Excitations with Non-Hermitian Real-Time Time-Dependent Density Functional Theory. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 9(11) :4939–4946. [106](#), [107](#)
- Mignolet, B., Levine, R. D., and Remacle, F. (2014). Charge migration in the bifunctional PENNA cation induced and probed by ultrafast ionization : a dynamical study. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 47(12) :124011. [103](#)
- Niehaus, T. A. (2009). Approximate time-dependent density functional theory. *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM*, 914(1) :38–49. [107](#)
- Niehaus, T. A., Heringer, D., Torralva, B., and Frauenheim, T. (2005). Importance of electronic self-consistency in the TDDFT based treatment of nonadiabatic molecular dynamics. *Eur. Phys. J. D*, 35(3) :467–477. [113](#)
- Niehaus, T. A., Meziane, M., Lepine, F., Marciniak, A., Yamazaki, K., and Kono, H. (2018). Pulse shape and molecular orientation determine the attosecond charge migration in Caffeine. *European Physical Journal B*, 91(7). [103](#)
- Plésiat, E., Lara-Astiaso, M., Decleva, P., Palacios, A., and Martín, F. (2018). Real-Time Imaging of Ultrafast Charge Dynamics in Tetrafluoromethane from Attosecond Pump-Probe Photoelectron Spectroscopy. *Chemistry – A European Journal*, 24(46) :12061–12070. [103](#)
- Sommerfeld, T. and Ehara, M. (2015). Complex Absorbing Potentials with Voronoi Isosurfaces Wrapping Perfectly around Molecules. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 11(10) :4627–4633. [106](#)
- Sonk, J. A. and Schlegel, H. B. (2012). TD-CI Simulation of the Strong-Field Ionization of Polyenes. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116(26) :7161–7168. [106](#)
- Ullrich, C. A. (2000). Time-dependent Kohn–Sham approach to multiple ionization. *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM*, 501-502 :315–325. [108](#), [109](#)
- Vacher, M., Mendive-Tapia, D., Bearpark, M. J., and Robb, M. A. (2015). Electron dynamics upon ionization : Control of the timescale through chemical substitution and effect of nuclear motion. *The Journal of Chemical Physics*, 142(9) :94105. [113](#)

Conclusion Générale

Dans ce travail, nous avons présenté nos approches pour tenter d'étudier la dynamique électronique ultra-rapide suivant l'ionisation dans la molécule de Caféine à l'aide de la méthode TD-DFTB. Nos motivations étaient, au début de la thèse, d'expliquer une expérience de spectrométrie de masse pompe sonde menée dans l'équipe de Franck Lépine et conduite par Alexandre Marciniak pendant sa thèse à l'Institut Lumière Matière sur la molécule de Caféine.

Au chapitre 3, nous avons retranscrit les résultats de cette expérience. Avec un dispositif pompe-sonde, une cible de molécules de Caféine en phase gazeuse est irradiée par un pulse XUV d'un dixième de femtosecondes de durée, avec une fréquence centrale autour de 27 eV, et un pulse infrarouge femtoseconde de 1.55 eV. Le résultat principal se présente sous la forme d'une carte tridimensionnelle présentant un signal différentiel obtenu par spectrométrie de masse et comparant les situations où les deux pulses interagissent avec le composé, séparés d'un retard et celle où la molécule n'est soumise qu'à un seul d'entre eux. Il est constaté un excès de petits fragments dans la situation (XUV-IR) séparés de 383 fs de retard ainsi qu'un défaut de gros fragments. L'origine de cet excès peut être attribué à une dynamique ultra-rapide sous jacente que nous avons tenté d'expliquer.

Au chapitre 4, nous avons présenté notre approche pour résoudre le problème. Elle était fondée sur une exploration du paysage énergétique de la Caféine sur son mono-cation pour déterminer si la molécule dissociait en petits fragments, dans cet état, en TD-DFTB. Elle était guidée par une simulation de dynamique moléculaire dans l'approche de Ehrenfest à l'approximation de l'ionisation soudaine. Après analyse des résultats de la simulation sur les liaisons des petits fragments au reste du système il est apparu qu'une ionisation de l'orbitale Kohn-Sham 5 du système fragilisait l'ensemble des liaisons du composé. Nous avons donc exploré les surfaces d'énergie potentielles du composé aux états excités voisins de l'état d'ionisation soudaine correspondant. Ces surfaces étaient tracées selon les modes propres les plus actifs de la trajectoire associée à l'ionisation soudaine KS 5, et parallèlement aux barrières réactionnelles associées à la dissociation des groupes fonctionnels de la Caféine obtenus par la méthode Nudged Elastic Band.

Par cette approche nous n'avons trouvé aucune trajectoire dissociative autour de l'état excité considéré, et au contraire, ils nous montrent un cation plutôt stable dans cette région. Ces résultats sont à prendre avec précaution à cause de la fonctionnelle utilisée pour faire les calculs, qui n'a pas les bons comportements asymptotiques à longue portée. De plus, le nombre de trajectoires était peut-être trop peu important pour le trouver si il existe. Devant ces problèmes, nous avons décidé d'orienter nos efforts sur un autre aspect de la dynamique électronique ultra-rapide de la Caféine.

Au chapitre 5, nous avons présenté un modèle fondé sur l'introduction d'un potentiel absorbant imaginaire dans le Hamiltonien Kohn-Sham en vue d'étudier le phénomène de migration de charge dans cette molécule. Les résultats sont retrans-

crit d'un article publié auquel nous avons collaboré. Ce modèle permet l'inclusion explicite de la forme du pulse laser dans la simulation. L'efficacité numérique de la TD-DFTB discutée au chapitre 2 nous ont permis de faire une moyenne des polarisations du laser et ainsi arriver à la conclusion que l'orientation de la molécule avait une influence importante dans la migration de charge suivant son ionisation.

