

Étude AIM et expérience pompe-sonde de la réaction de tautomérie céto-énolique dans l'acétylacétone

Bastien Casier

▶ To cite this version:

Bastien Casier. Étude AIM et expérience pompe-sonde de la réaction de tautomérie céto-énolique dans l'acétylacétone. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Sorbonne Université, 2019. Français. NNT: 2019SORUS052. tel-03406142

HAL Id: tel-03406142 https://theses.hal.science/tel-03406142

Submitted on 27 Oct 2021

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.





THÈSE DE DOCTORAT DE SORBONNE UNIVERSITÉ

Spécialité : Chimie Physique

École doctorale : « Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris-Centre »

réalisée

au Laboratoire de Chimie Physique - Matière et Rayonnement

présentée par

Bastien CASIER

pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE SORBONNE UNIVERSITÉ

Sujet de la thèse :

Étude AIM et expérience pompe-sonde de la réaction de tautomérie céto-énolique dans l'acétylacétone

soutenue le

devant le jury composé de :

M.	Esmail Alikhani	Président du jury
M ^{me}	Nathalie CAPRON	Co-encadrante
M ^{me}	Ilaria Ciofini	Examinatrice
М.	Marius Lewerenz	Rapporteur
М.	Daniel Peláez-Ruiz	Rapporteur
M ^{me}	Maria-Novella Piancastelli	Examinatrice
M.	Nicolas Sisourat	Directeur de thèse

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier l'ancien directeur Alain Dubois, professeur, ainsi que le nouveau directeur Richard Taïeb, directeur de recherche, pour m'avoir permis d'effectuer cette thèse au sein du laboratoire.

Je tiens aussi à remercier grandement mon directeur de thèse, Nicolas Sisourat, pour m'avoir pris sous son aile pendant ces trois années passionnantes de travail durant lesquelles il m'a fait confiance et m'a appris énormément de choses au travers de discussions toujours plus enrichissantes. Je le remercie aussi pour son soutien lors des moments difficiles de la rédaction.

Je remercie aussi l'ensemble des membres de mon jury : les professeurs Marius Lewerenz et Daniel Peláez-Ruiz pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit, ainsi que les autres examinateurs, Ilaria Ciofini, et les professeurs Maria-Novella Piancastelli et Esmail Alikhani – avec un merci spécial aux professeurs Daniel Peláez-Ruiz et Esmail Alikhani pour m'avoir permis, au travers de séminaires, d'entretenir avec eux des discussions fortes enrichissantes.

Je tiens à remercier sincèrement le responsable de notre groupe Stéphane Carniato pour sa bienveillance et sa confiance. Principalement, lors de mon projet visant à comprendre l'origine de l'effet catalytique des molécules d'eau. Il m'a fortement encouragé dans cette voie et il a montré à l'égard de ma recherche un très grand intérêt, pour tout cela je lui dit un franc merci.

Je tiens aussi à remercier la personne qui est pour moi la plus importante, ma co-encadrante et amie, Nathalie Capron. Je l'ai rencontrée en licence à la suite d'un stage et depuis je n'ai eu de cesse de vouloir travailler avec elle. Elle représente pour moi l'idéal que je me fais de la recherche où le but n'est pas de fuir en avant mais de poser les questions et chercher les réponses au fond des choses. Ce fut pour moi un réel plaisir de travailler à ses côtés, même si parfois il y a eu quelques petites tensions – mais il y a toujours des tensions dans les relations humaines! Elle a continuellement cherché à ériger devant moi des obstacles pour que toujours je les dépasse, elle m'a fait apprendre la vie, et m'aimer tel que je suis. Je me suis dépassé grâce à elle, en oubliant parfois mes doutes, et surtout mon manque cruel de confiance en moi, legs de mon enfance. On oublie que la thèse est un apprentissage; comme un enfant qui vient de naître, avant de courir et de parler, il faut apprendre à marcher et à écouter, elle est donc pour moi ma « *maman* » scientifique, et pour toutes ces choses si belles : un GRAND Merci!

Si j'ai à comparer ces trois années de thèse, je prendrais volontiers l'image d'une traversé de l'Atlantique avec sa houle, ses vagues, ses hauts et ses bas. Je me suis vu comme un capitaine de navire tenant la barre et cherchant chaque jour à garder le cap avec pour équipage tous mes proches : ma mère, ma sœur, ma famille, mes amis. Je tiens à tous les remercier. Ils n'ont pas quitté le navire!

Enfin, je tiens à remercier l'ensemble des membres du laboratoire. Surtout Léna Mazaniello et David Massot pour m'avoir permis de travailler dans un cadre agréable, ainsi que l'ensemble des thésards pour leur joie de vivre et leurs petits conseils $\&T_EX$ et GNUPLOT! Je n'oublie pas non plus Patricia Selles et Jean-Michel Mariot pour la relecture de ce manuscrit. Je n'ai pas de mot assez fort pour leur dire un grand MERCI!

TABLE DES MATIÈRES

1 Introduction 3 1.1 Pourquoi étudier cette réaction? 4 1.2 Comment étudier cette réaction? 6 1.3 Présentation du manuscrit. 7 2 La méthode du Nudged Elastic Band 11 2.1 Discrétisation du chemin réactionnel. 12 2.2 La bande élastique. 14 2.2.1 La force de rappel : un problème tendu. 14 2.2.2 La projection des forces : une solution. 15 2.3 Les améliorations de la méthode. 18 2.3.1 Nouvelle estimation de la tangente. 18 2.3.2 La méthode du Climbing-Image NEB. 19 2.4 Implémentation de la méthode. 20 2.4.1 Optimisation de la bande élastique. 21 2.4.2 Discussion. 22 3 La réaction de tautomérie céto-énolique dans le vide. 27 3.1.1 Géométries optimales de la forme β -dicétone. 31 3.1.3 Chemin réactionnel d'energie minimale. 39 3.2.1 Première influence : l'énergie de réaction. 39 3.2.2	Ι	MÉ	MOIR	E DE THÈSE	1
1.1 Pourquoi étudier cette réaction? 4 1.2 Comment étudier cette réaction? 6 1.3 Présentation du manuscrit. 7 2 La méthode du Nudged Elastic Band 11 2.1 Discrétisation du chemin réactionnel. 12 2.2 La bande élastique. 14 2.2.1 La projection des forces : une solution. 14 2.2.2 La projection des forces : une solution. 14 2.3.2 La méthode du Climbing-Image NEB. 18 2.3.1 Nouvelle estimation de la tangente. 19 2.4 Implémentation de la méthode. 20 2.4.1 Optimisation de la bande élastique. 21 2.4.2 Discussion. 22 3.1 La réaction de tautomérie céto-énolique dans le vide. 27 3.1.1 Géométrie optimale de la forme β -dicétone. 31 3.1.3 Chemin réactionnel d'energie minimale. 34 Géométrie du complexe activé. 35 3.2 La réaction de tautomérie eque activé. 37 3.2.1 Première influence : l'énergie de réaction. 39 3.1.2<	1	Intro	oductio	n	3
1.2 Comment étudier cette réaction? 6 1.3 Présentation du manuscrit. 7 2 La méthode du Nudged Elastic Band 11 2.1 Discrétisation du chemin réactionnel. 12 2.2 La bande élastique. 14 2.2.1 La force de rappel : un problème tendu. 14 2.2.2 La projection des forces : une solution. 15 2.3 Les améliorations de la méthode. 18 2.3.1 Nouvelle estimation de la tangente. 18 2.3.2 La méthode du Climbing-Image NEE. 19 2.4 Implémentation de la bande élastique. 20 2.4.1 Optimisation de la bande élastique. 21 2.4.2 Discussion. 22 3 La réaction de tautomérie de la molécule d'acétylacétone dans le vide et en présence de molécules d'eau explicites 25 3.1.1 Géométrie optimale de la forme β -dicétone. 31 3.1.2 Géométrie optimales de la forme β -dicétone. 31 3.1.2 Géométrie optimales de la forme β -dicétone. 35 3.2.1 La réaction nel atutomérie et présence de molécules d'eau explicites. 37 <th></th> <th>1.1</th> <th>Pourq</th> <th>uoi étudier cette réaction?</th> <th>4</th>		1.1	Pourq	uoi étudier cette réaction?	4
1.3 Présentation du manuscrit. 7 2 La méthode du Nudged Elastic Band 11 2.1 Discrétisation du chemin réactionnel. 12 2.2 La bande élastique. 14 2.2.1 La force de rappel : un problème tendu. 14 2.2.2 La projection des forces : une solution. 15 2.3 Les améliorations de la méthode. 18 2.3.1 Nouvelle estimation de la tangente. 18 2.3.2 La méthode du Climbing-Image NEB. 19 2.4 Implémentation de la méthode. 20 2.4.1 Optimisation de la bande élastique. 21 2.4.2 Discussion. 22 3 La réaction de tautomérie de la molécule d'acétylacétone dans le vide et en présence de molécules d'eau explicites 25 3.1 La réaction de tautomérie céto-énolique dans le vide. 27 3.1.1 Géométrie optimale de la forme β -dicétone. 31 3.1.2 Géométrie optimales de la forme β -dicétone. 35 3.2 La réaction de tautomérie en présence de molécules d'eau explicites. 37 3.2.2 Seconde influence : l'énergie minimale. 35		1.2	Comm	nent étudier cette réaction?	6
2La méthode du Nudged Elastic Band112.1Discrétisation du chemin réactionnel.122.2La bande élastique.142.2.1La force de rappel : un problème tendu.142.2.2La projection des forces : une solution.152.3Les améliorations de la méthode.182.3.1Nouvelle estimation de la tangente.182.3.2La méthode du Climbing-Image NEB.192.4Implémentation de la bande élastique.202.4.1Optimisation de la bande élastique.212.4.2Discussion.223La réaction de tautomérie de la molécule d'acétylacétone dans le vide et en présence de mo-lécules d'eau explicites253.1La réaction de tautomérie céto-énolique dans le vide.273.1.2Géométrie optimale de la forme β -dicétone.313.1.3Chemin réactionnel d'énergie minimale.353.2La réaction de tautomérie e p-fisence de molécules d'eau explicites.373.2.1Première influence : l'énergie de réaction.393.2.2Seconde influence : la barrière d'activation.404Origine de l'effet catalytique des molécules d'eau sur la réaction de tautomérie de la molécules d'eau sur la réaction de tautomérie de la molécules d'eau sur la réaction de tautomérie de la molécules d'eau sur la réaction de tautomérie de la molécules d'eau sur la réaction de tautomérie de la molécules d'eau sur la réaction de tautomérie de la molécules d'eau sur la réaction de tautomérie de la molécules d'eau sur la réaction de tautomérie de la molécules d'eau sur la réaction de taut		1.3	Préser	ntation du manuscrit	7
2.1 Discrétisation du chemin réactionnel. 12 2.2 La bande élastique. 14 2.2.1 La force de rappel : un problème tendu. 14 2.2.1 La force de rappel : un problème tendu. 14 2.2.1 La projection des forces : une solution. 15 2.3 Les améliorations de la méthode. 18 2.3.1 Nouvelle estimation de la tangente. 18 2.3.2 La méthode du Climbing-Image NEB. 19 2.4 Implémentation de la bande élastique. 20 2.4.1 Optimisation de la bande élastique. 21 2.4.2 Discussion. 22 3 La réaction de tautomérie de la molécule d'acétylacétone dans le vide et en présence de molécules d'eau explicites 25 3.1.1 Géométrie optimale de la forme énol. 29 3.1.2 Géométries optimales de la forme β -dicétone. 31 3.1.3 Chemin réactionnel d'énergie minimale. 34 Géométrie ou complexe activé. 35 3.2 3.2.1 Première influence : l'énergie de réaction. 37 3.2.1 Première influence : la barrière d'activation. 40 <t< td=""><td>2</td><td>La n</td><td>néthode</td><td>e du Nudged Elastic Band</td><td>11</td></t<>	2	La n	néthode	e du Nudged Elastic Band	11
2.2La bande élastique.142.2.1La force de rappel : un problème tendu.142.2.2La projection des forces : une solution.152.3Les améliorations de la méthode.182.3.1Nouvelle estimation de la tangente.182.3.2La méthode du Climbing-Image NEB.192.4Implémentation de la méthode.202.4.1Optimisation de la bande élastique.212.4.2Discussion.223La réaction de tautomérie de la molécule d'acétylacétone dans le vide et en présence de molécules d'eau explicites253.1La réaction de tautomérie céto-énolique dans le vide.273.1.1Géométrie optimales de la forme énol.293.1.2Géométries optimales de la forme β -dicétone.313.1.3Chemin réactionnel d'énergie minimale.34Géométrie du complexe activé.353.2La réaction de tautomérie en présence de molécules d'eau explicites.373.2.1Première influence : l'énergie de réaction.393.2.2Seconde influence : la barrière d'activation.404Origine de l'effet catalytique des molécules d'eau sur la réaction de tautomérie de la molécule d'acétylacétone454.1Lu graphe moléculaire aux bassins atomiques.504.1.2Le bassin atomique comme outil de partitionnement.50Lie schéma de décomposition de l'énergie totale.52Le schéma de décomposition de l'énergie totale.544.1.3Les propriétés locales des points critique		2.1	Discré	tisation du chemin réactionnel.	12
2.2.1La force de rappel : un problème tendu.142.2.2La projection des forces : une solution.152.3Les améliorations de la méthode.182.3.1Nouvelle estimation de la tangente.182.3.2La méthode du Climbing-Image NEB.192.4Implémentation de la méthode.202.4.1Optimisation de la bande élastique.212.4.2Discussion.223La réaction de tautomérie de la molécule d'acétylacétone dans le vide et en présence de molécules d'eau explicites253.1La réaction de tautomérie céto-énolique dans le vide.273.1.1Géométrie optimale de la forme énol.293.1.2Géométries optimales de la forme β -dicétone.313.1.3Chemin réactionnel d'énergie minimale.34Géométrie du complexe activé.353.2La réaction de tautomérie en présence de molécules d'eau explicites.373.2.1Première influence : l'énergie de réaction.393.2.2Seconde influence : la barrière d'activation.404Origine de l'effet catalytique des molécules d'eau sur la réaction de tautomérie de la molécule d'acétylacétone454.1La topologie de la densité électronique.464.1.1Du graphe moléculaire aux bassins atomiques.504.1.2Le bassin atomique comme outil de partitionnement.50L'énergie atomique.5252Le schéma de décomposition de l'énergie totale.544.1.3Les propriétés locales des points crit		2.2	La bar	nde élastique	14
2.2.2La projection des forces : une solution.152.3Les améliorations de la méthode.182.3.1Nouvelle estimation de la tangente.182.3.2La méthode du Climbing-Image NEB.192.4Implémentation de la méthode.202.4.1Optimisation de la bande élastique.212.4.2Discussion.223La réaction de tautomérie de la molécule d'acétylacétone dans le vide et en présence de mo-lécules d'eau explicites253.1La réaction de tautomérie céto-énolique dans le vide.273.1.1Géométrie optimale de la forme énol.293.1.2Géométrie optimales de la forme β -dicétone.313.1.3Chemin réactionnel d'énergie minimale.34Géométrie du complexe activé.353.2La réaction de tautomérie en présence de molécules d'eau explicites.373.2.1Première influence : l'énergie de réaction.393.2.2Seconde influence : l'énergie de réaction.393.2.2Seconde influence : la barrière d'activation.404Origine de l'effet catalytique des molécules d'eau sur la réaction de tautomérie de la molécule d'acétylacétone454.1La topologie de la densité électronique.464.1.1Du graphe moléculaire aux bassins atomiques.504.1.2Le bassin atomique comme outil de partitionnement.50L'énergie atomique.5255Le schéma de décomposition de l'énergie totale.544.1.3Les propriétés lo			2.2.1	La force de rappel : un problème tendu	14
2.3 Les améliorations de la méthode. 18 2.3.1 Nouvelle estimation de la tangente. 18 2.3.2 La méthode du Climbing-Image NEB. 19 2.4 Implémentation de la méthode. 20 2.4.1 Optimisation de la bande élastique. 21 2.4.2 Discussion. 22 3 La réaction de tautomérie de la molécule d'acétylacétone dans le vide et en présence de molécules d'eau explicites 25 3.1 La réaction de tautomérie céto-énolique dans le vide. 27 3.1.1 Géométrie optimale de la forme énol. 29 3.1.2 Géométries optimales de la forme β -dicétone. 31 3.1.3 Chemin réactionnel d'énergie minimale. 34 Géométrie du complexe activé. 35 3.2 3.2 La réaction de tautomérie en présence de molécules d'eau explicites. 37 3.2.1 Première influence : l'énergie de réaction. 39 3.2.2 Seconde influence : la barrière d'activation. 40 4 Origine de l'effet catalytique des molécules d'eau sur la réaction de tautomérie de la molécule d'acétylacétone 45 4.1 La topologie de la densité électronique. 50 <td></td> <td></td> <td>2.2.2</td> <td>La projection des forces : une solution.</td> <td>15</td>			2.2.2	La projection des forces : une solution.	15
2.3.1Nouvelle estimation de la tangente.182.3.2La méthode du Climbing-Image NEB.192.4Implémentation de la méthode.202.4.1Optimisation de la bande élastique.212.4.2Discussion.223La réaction de tautomérie de la molécule d'acétylacétone dans le vide et en présence de mo-lécules d'eau explicites253.1La réaction de tautomérie céto-énolique dans le vide.273.1.1Géométrie optimale de la forme énol.293.1.2Géométries optimales de la forme β -dicétone.313.1.3Chemin réactionnel d'energie minimale.34Géométrie du complexe activé.353.2La réaction de tautomérie en présence de molécules d'eau explicites.373.2.1Première influence : l'énergie de réaction.393.2.2Seconde influence : la barrière d'activation.404Origine de l'effet catalytique des molécules d'eau sur la réaction de tautomérie de la moléculaire aux bassins atomiques.504.1.1Du graphe moléculaire aux bassins atomiques.504.1.2Le bassin atomique comme outil de partitionnement.50L'énergie atomique.52Le schéma de décomposition de l'énergie totale.544.1.3Les propriétés locales des points critiques.55Le laplacien de la densité électronique.55		2.3	Les an	néliorations de la méthode	18
2.3.2La méthode du Climbing-Image NEB.192.4Implémentation de la méthode.202.4.1Optimisation de la bande élastique.212.4.2Discussion.223La réaction de tautomérie de la molécule d'acétylacétone dans le vide et en présence de mo-lécules d'eau explicites253.1La réaction de tautomérie céto-énolique dans le vide.273.1.1Géométrie optimale de la forme énol.293.1.2Géométrie soptimales de la forme β -dicétone.313.1.3Chemin réactionnel d'énergie minimale.34Géométrie du complexe activé.353.2La réaction de tautomérie en présence de molécules d'eau explicites.373.2.1Première influence : l'énergie de réaction.393.2.2Seconde influence : la barrière d'activation.404Origine de l'effet catalytique des molécules d'eau sur la réaction de tautomérie de la moléculeire aux bassins atomiques.504.1.1Du graphe moléculaire aux bassins atomiques.504.1.2Le bassin atomique comme outil de partitionnement.50L'énergie atomique.5252Le schéma de décomposition de l'énergie totale.544.1.3Les propriétés locales des points critiques.55Le laplacien de la densité électronique.55Le laplacien de la densité électronique.55			2.3.1	Nouvelle estimation de la tangente.	18
2.4Implémentation de la méthode.202.4.1Optimisation de la bande élastique.212.4.2Discussion.223La réaction de tautomérie de la molécule d'acétylacétone dans le vide et en présence de mo-lécules d'eau explicites253.1La réaction de tautomérie céto-énolique dans le vide.273.1.1Géométrie optimale de la forme énol.293.1.2Géométrie optimales de la forme β -dicétone.313.1.3Chemin réactionnel d'énergie minimale.34Géométrie du complexe activé.353.2La réaction de tautomérie en présence de molécules d'eau explicites.373.2.1Première influence : l'énergie de réaction.393.2.2Seconde influence : la barrière d'activation.404Origine de l'effet catalytique des molécules d'eau sur la réaction de tautomérie de la molécule d'acétylacétone454.1La topologie de la densité électronique.464.1.1Du graphe moléculaire aux bassins atomiques.504.1.2Le bassin atomique comme outil de partitionnement.50L'énergie atomique.52Le schéma de décomposition de l'énergie totale.544.1.3Les propriétés locales des points critiques.55Le laplacien de la densité électronique.55Le laplacien de la densité électronique.55			2.3.2	La méthode du Climbing-Image NEB	19
2.4.1Optimisation de la bande élastique.212.4.2Discussion.223La réaction de tautomérie de la molécule d'acétylacétone dans le vide et en présence de molécules d'eau explicites253.1La réaction de tautomérie céto-énolique dans le vide.273.1.1Géométrie optimale de la forme énol.293.1.2Géométries optimales de la forme β -dicétone.313.1.3Chemin réactionnel d'énergie minimale.34Géométrie du complexe activé.353.2La réaction de tautomérie en présence de molécules d'eau explicites.373.2.1Première influence : l'énergie de réaction.393.2.2Seconde influence : la barrière d'activation.404Origine de l'effet catalytique des molécules d'eau sur la réaction de tautomérie de la molécule d'acétylacétone454.1La topologie de la densité électronique.464.1.1Du graphe moléculaire aux bassins atomiques.50L'énergie atomique comme outil de partitionnement.50L'énergie atomique.52Le schéma de décomposition de l'énergie totale.544.1.3Les propriétés locales des points critiques.55Le laplacien de la densité électronique.55		2.4	Implé	mentation de la méthode	20
2.4.2Discussion.223La réaction de tautomérie de la molécule d'acétylacétone dans le vide et en présence de mo- lécules d'eau explicites253.1La réaction de tautomérie céto-énolique dans le vide.273.1.1Géométrie optimale de la forme énol.293.1.2Géométries optimales de la forme β -dicétone.313.1.3Chemin réactionnel d'énergie minimale.34Géométrie du complexe activé.353.2La réaction de tautomérie en présence de molécules d'eau explicites.373.2.1Première influence : l'énergie de réaction.393.2.2Seconde influence : la barrière d'activation.404Origine de l'effet catalytique des molécules d'eau sur la réaction de tautomérie de la molécule d'acétylacétone454.1La topologie de la densité électronique.464.1.1Du graphe moléculaire aux bassins atomiques.504.1.2Le bassin atomique comme outil de partitionnement.50L'énergie atomique.52Le schéma de décomposition de l'énergie totale.544.1.3Les propriétés locales des points critiques.55Le laplacien de la densité électronique.55			2.4.1	Optimisation de la bande élastique.	21
3 La réaction de tautomérie de la molécule d'acétylacétone dans le vide et en présence de mo- lécules d'eau explicites 25 3.1 La réaction de tautomérie céto-énolique dans le vide. 27 3.1.1 Géométrie optimale de la forme énol. 29 3.1.2 Géométries optimales de la forme β -dicétone. 31 3.1.3 Chemin réactionnel d'énergie minimale. 34 Géométrie du complexe activé. 35 3.2 La réaction de tautomérie en présence de molécules d'eau explicites. 37 3.2.1 Première influence : l'énergie de réaction. 39 3.2.2 Seconde influence : la barrière d'activation. 40 4 Origine de l'effet catalytique des molécules d'eau sur la réaction de tautomérie de la molécule d'acétylacétone 45 4.1 La topologie de la densité électronique. 46 4.1.1 Du graphe moléculaire aux bassins atomiques. 50 4.1.2 Le bassin atomique comme outil de partitionnement. 50 L'énergie atomique. 52 Le schéma de décomposition de l'énergie totale. 54 4.1.3 Les propriétés locales des points critiques. 55 Le laplacien de la densité électronique. 55 </td <td></td> <td></td> <td>2.4.2</td> <td>Discussion.</td> <td>22</td>			2.4.2	Discussion.	22
Iécules d'eau explicites253.1La réaction de tautomérie céto-énolique dans le vide.273.1.1Géométrie optimale de la forme énol.293.1.2Géométries optimales de la forme β -dicétone.313.1.3Chemin réactionnel d'énergie minimale.34Géométrie du complexe activé.353.2La réaction de tautomérie en présence de molécules d'eau explicites.373.2.1Première influence : l'énergie de réaction.393.2.2Seconde influence : la barrière d'activation.404Origine de l'effet catalytique des molécules d'eau sur la réaction de tautomérie de la molécule d'acétylacétone454.1La topologie de la densité électronique.464.1.1Du graphe moléculaire aux bassins atomiques.504.1.2Le bassin atomique comme outil de partitionnement.50L'énergie atomique.52Le schéma de décomposition de l'énergie totale.544.1.3Les propriétés locales des points critiques.55Le laplacien de la densité électronique.55	3	La re	éaction	de tautomérie de la molécule d'acétylacétone dans le vide et en présence de mo-	
3.1 La réaction de tautomérie céto-énolique dans le vide. 27 3.1.1 Géométrie optimale de la forme énol. 29 3.1.2 Géométries optimales de la forme β -dicétone. 31 3.1.3 Chemin réactionnel d'énergie minimale. 34 Géométrie du complexe activé. 35 3.2 La réaction de tautomérie en présence de molécules d'eau explicites. 37 3.2.1 Première influence : l'énergie de réaction. 39 3.2.2 Seconde influence : la barrière d'activation. 40 4 Origine de l'effet catalytique des molécules d'eau sur la réaction de tautomérie de la molécule d'acétylacétone 45 4.1 La topologie de la densité électronique. 46 4.1.1 Du graphe moléculaire aux bassins atomiques. 50 4.1.2 Le bassin atomique comme outil de partitionnement. 50 L'énergie atomique. 52 52 Le schéma de décomposition de l'énergie totale. 54 4.1.3 Les propriétés locales des points critiques. 55 Le laplacien de la densité électronique. 55		lécu	les d'ea	u explicites	25
3.1.1Géométrie optimale de la forme énol.293.1.2Géométries optimales de la forme β -dicétone.313.1.3Chemin réactionnel d'énergie minimale.34Géométrie du complexe activé.353.2La réaction de tautomérie en présence de molécules d'eau explicites.373.2.1Première influence : l'énergie de réaction.393.2.2Seconde influence : la barrière d'activation.404Origine de l'effet catalytique des molécules d'eau sur la réaction de tautomérie de la molécule d'acétylacétone454.1La topologie de la densité électronique.504.1.2Le bassin atomique comme outil de partitionnement.50L'énergie atomique.52Le schéma de décomposition de l'énergie totale.544.1.3Les propriétés locales des points critiques.55Le laplacien de la densité électronique.55		3.1	La réa	ction de tautomérie céto-énolique dans le vide.	27
3.1.2Géométries optimales de la forme β -dicétone.313.1.3Chemin réactionnel d'énergie minimale.34Géométrie du complexe activé.353.2La réaction de tautomérie en présence de molécules d'eau explicites.373.2.1Première influence : l'énergie de réaction.393.2.2Seconde influence : la barrière d'activation.404Origine de l'effet catalytique des molécules d'eau sur la réaction de tautomérie de la molécule d'acétylacétone454.1La topologie de la densité électronique.464.1.1Du graphe moléculaire aux bassins atomiques.504.1.2Le bassin atomique comme outil de partitionnement.50L'énergie atomique.52Le schéma de décomposition de l'énergie totale.544.1.3Les propriétés locales des points critiques.55Le laplacien de la densité électronique.55			3.1.1	Géométrie optimale de la forme énol.	29
3.1.3 Chemin réactionnel d'énergie minimale. 34 Géométrie du complexe activé. 35 3.2 La réaction de tautomérie en présence de molécules d'eau explicites. 37 3.2.1 Première influence : l'énergie de réaction. 39 3.2.2 Seconde influence : la barrière d'activation. 40 4 Origine de l'effet catalytique des molécules d'eau sur la réaction de tautomérie de la molécule d'acétylacétone 45 4.1 La topologie de la densité électronique. 46 4.1.1 Du graphe moléculaire aux bassins atomiques. 50 4.1.2 Le bassin atomique comme outil de partitionnement. 50 L'énergie atomique. 52 Le schéma de décomposition de l'énergie totale. 54 4.1.3 Les propriétés locales des points critiques. 55 Le laplacien de la densité électronique. 55			3.1.2	Géométries optimales de la forme β -dicétone	31
Géométrie du complexe activé. 35 3.2 La réaction de tautomérie en présence de molécules d'eau explicites. 37 3.2.1 Première influence : l'énergie de réaction. 39 3.2.2 Seconde influence : la barrière d'activation. 40 4 Origine de l'effet catalytique des molécules d'eau sur la réaction de tautomérie de la molécule d'acétylacétone 45 4.1 La topologie de la densité électronique. 46 4.1.1 Du graphe moléculaire aux bassins atomiques. 50 4.1.2 Le bassin atomique comme outil de partitionnement. 50 L'énergie atomique. 52 Le schéma de décomposition de l'énergie totale. 54 4.1.3 Les propriétés locales des points critiques. 55 Le laplacien de la densité électronique. 55			3.1.3	Chemin réactionnel d'énergie minimale.	34
3.2 La réaction de tautomérie en présence de molécules d'eau explicites. 37 3.2.1 Première influence : l'énergie de réaction. 39 3.2.2 Seconde influence : la barrière d'activation. 40 4 Origine de l'effet catalytique des molécules d'eau sur la réaction de tautomérie de la molécule d'acétylacétone 40 4.1 La topologie de la densité électronique. 46 4.1.1 Du graphe moléculaire aux bassins atomiques. 50 4.1.2 Le bassin atomique comme outil de partitionnement. 50 L'énergie atomique. 52 Le schéma de décomposition de l'énergie totale. 54 4.1.3 Les propriétés locales des points critiques. 55 Le laplacien de la densité électronique. 55				Géométrie du complexe activé	35
3.2.1 Première influence : l'énergie de réaction. 39 3.2.2 Seconde influence : la barrière d'activation. 40 4 Origine de l'effet catalytique des molécules d'eau sur la réaction de tautomérie de la molécule d'acétylacétone 45 4.1 La topologie de la densité électronique. 46 4.1.1 Du graphe moléculaire aux bassins atomiques. 50 4.1.2 Le bassin atomique comme outil de partitionnement. 50 L'énergie atomique. 52 Le schéma de décomposition de l'énergie totale. 54 4.1.3 Les propriétés locales des points critiques. 55 Le laplacien de la densité électronique. 55		3.2	La réa	ction de tautomérie en présence de molécules d'eau explicites.	37
3.2.2 Seconde influence : la barrière d'activation. 40 4 Origine de l'effet catalytique des molécules d'eau sur la réaction de tautomérie de la molécule d'acétylacétone 45 4.1 La topologie de la densité électronique. 46 4.1.1 Du graphe moléculaire aux bassins atomiques. 50 4.1.2 Le bassin atomique comme outil de partitionnement. 50 L'énergie atomique. 52 Le schéma de décomposition de l'énergie totale. 54 4.1.3 Les propriétés locales des points critiques. 55 Le laplacien de la densité électronique. 55			3.2.1	Première influence : l'énergie de réaction.	39
4 Origine de l'effet catalytique des molécules d'eau sur la réaction de tautomérie de la molécule d'acétylacétone 45 4.1 La topologie de la densité électronique. 46 4.1.1 Du graphe moléculaire aux bassins atomiques. 50 4.1.2 Le bassin atomique comme outil de partitionnement. 50 L'énergie atomique. 52 Le schéma de décomposition de l'énergie totale. 54 4.1.3 Les propriétés locales des points critiques. 55 Le laplacien de la densité électronique. 55			3.2.2	Seconde influence : la barrière d'activation.	40
cule d'acétylacétone 45 4.1 La topologie de la densité électronique. 46 4.1.1 Du graphe moléculaire aux bassins atomiques. 50 4.1.2 Le bassin atomique comme outil de partitionnement. 50 L'énergie atomique. 52 Le schéma de décomposition de l'énergie totale. 54 4.1.3 Les propriétés locales des points critiques. 55 Le laplacien de la densité électronique. 55	4	Orig	ine de l	l'effet catalytique des molécules d'eau sur la réaction de tautomérie de la molé-	
4.1 La topologie de la densité électronique. 46 4.1.1 Du graphe moléculaire aux bassins atomiques. 50 4.1.2 Le bassin atomique comme outil de partitionnement. 50 L'énergie atomique. 52 Le schéma de décomposition de l'énergie totale. 54 4.1.3 Les propriétés locales des points critiques. 55 Le laplacien de la densité électronique. 55	_	cule	d'acéty	/lacétone	45
 4.1.1 Du graphe moléculaire aux bassins atomiques		4.1	La top	ologie de la densité électronique.	46
 4.1.2 Le bassin atomique comme outil de partitionnement			4.1.1	Du graphe moléculaire aux bassins atomiques.	50
L'énergie atomique 52 Le schéma de décomposition de l'énergie totale. 54 4.1.3 Les propriétés locales des points critiques. 55 Le laplacien de la densité électronique. 55			4.1.2	Le bassin atomique comme outil de partitionnement.	50
Le schéma de décomposition de l'énergie totale. 54 4.1.3 Les propriétés locales des points critiques. 55 Le laplacien de la densité électronique. 55			11112	L'énergie atomique	52
4.1.3Les propriétés locales des points critiques.55Le laplacien de la densité électronique.55				Le schéma de décomposition de l'énergie totale	54
Le laplacien de la densité électronique			4.1.3	Les propriétés locales des points critiques	55
				Le laplacien de la densité électronique.	55
La densité d'énergie				La densité d'énergie.	55

	4.2	Étude	es énergétiques de l'effet catalytique des molécules d'eau		57
		4.2.1	Partitionnement de l'énergie d'activation.		58
			Contributions de l'énergie propre et de l'énergie d'interaction.		59
		4.2.2	Études locales de l'effet catalytique des molécules d'eau.		61
5	Sche	éma no	ompe-sonde pour l'étude de la dynamique d'une réaction de tautomérie		67
Ū	5.1	Les vil	brations moléculaires.		70
		5.1.1	Les modes normaux.		71
		5.1.2	Les niveaux vibrationnels.		75
		5.1.3	Méthode de grille.		77
		01110	Paramétrage de la grille : taille et nombre de points.		78
			Ouels modes exciter?		80
	5.2	Intera	action laser-molécule		82
	0.2	5.2.1	Description classique de l'impulsion laser.		82
		5.2.2	Moment dipolaire électrique.		84
		5.2.3	Hamiltonien dipolaire électrique et moment de transition.		86
			Retour de la question : « <i>quels modes exciter</i> ? ».		89
		5.2.4	Équation de Schrödinger dépendante du temps.		90
		5.2.5	Détermination des populations vibrationnelles.		91
	5.3	Simul	ation de l'excitation vibrationnelle.		92
		5.3.1	Première observation avec une forte intensité : 10^{14} W/cm ²		94
		5.3.2	Seconde observation avec une intensité moindre : 10^{12} W/cm ²		96
		5.3.3	Troisième observation avec une intensité intermédiaire : 10^{13} W/cm ²		98
		5.3.4	Influence du champ laser sur les autres modes vibrationnels		99
	5.4	Étude	e « <i>semi-classique</i> » de la dynamique du paquet d'ondes vibrationnelles		100
		5.4.1	Transformation de Wigner dans le cas de l'oscillateur harmonique.		101
		5.4.2	Écriture d'un code Monte-Carlo pour la construction de la distribution de V	Vigner.	103
		5.4.3	Distribution de Wigner pour le huitième niveau vibrationnel associé à la vibr	ration	
			de la liaison O1–H1		104
		5.4.4	Première dynamique.		105
6	Algo	orithme	e d'apprentissage automatique appliqué à une surface d'énergie potentie	lle de	
	grar	nde dim	nension		107
	6.1	Quelq	lues notions de neurophysiologie.		109
		6.1.1	Qu'est-ce qu'un neurone?		110
		6.1.2	Le neurone : un processeur biophysique		111
			La membrane plasmique support de l'information nerveuse		111
			Traitement de l'information nerveuse, de sa réception à son émission		111
	6.2	Le rés	seau de neurones artificiels.	• • • •	112
		6.2.1	L'unité logique de seuil (ULS) : mère du neurone artificiel	• • • •	113
			Les fonctions d'activation		115
		6.2.2	Architectures des réseaux de neurones.		116
			Architecture simple couche.		117
			Architecture multicouches.	• • • •	118
		6.2.3	La théorie des perceptrons.		120
			Représentation du savoir.		120
			Algorithme d'apprentissage.		123
	6.3	Résult	tats du développement de notre algorithme.		126
		6.3.1	Construction de l'ensemble d'entraînement.		126
			Calcul du chemin d'énergie minimale de la réaction de tautomérie		126
			Echantillonnage de la surface d'énergie potentielle.		128

	Remarques sur la structure de l'ensemble d'entraînement
6.3.2	Conditionnement des vecteurs d'entrée
	La matrice coulombienne
6.3.3	De nouveaux descripteurs pour mieux séparer l'ensemble d'entraînement 135
	La position le long du chemin réactionnel
	Vers des informations plus globales
	Une première dynamique peu concluante

II ANNEXES

143

141

Ι	La T	'héorie	de la Fonctionnelle de la Densité	145
	I.1	Ľéqua	ation de Schrödinger	146
		I.1.1	L'approximation de Born-Oppenheimer.	147
	I.2	Résolu	ition de l'équation de Schrödinger et corrélation électronique.	148
		I.2.1	La théorie Hartree-Fock.	149
			Corrélation d'échange – Trou de Fermi	149
			Corrélation dynamique – Trou de Coulomb.	149
		I.2.2	Au-delà de la théorie Hartree-Fock.	150
	I.3	La thé	orie de la fonctionnelle de la densité.	152
		I.3.1	La densité électronique.	152
			Propriétés de la densité électronique.	153
		I.3.2	Théorèmes de Hohenberg-Kohn.	154
			Premier théorème : l'énergie comme fonctionnelle de la densité.	154
			Second théorème : le principe variationnel appliqué à la densité.	155
	I.4	Le mo	dèle de Kohn-Sham.	156
		I.4.1	Décomposition de la fonctionnelle universelle.	157
		I.4.2	Les équations Kohn-Sham.	158
	I.5	Les dif	fférentes approximations de la fonctionnelle d'échange et corrélation.	160
		I.5.1	L'approximation de la densité locale.	160
		I.5.2	L'approximation du gradient généralisé.	161
		I.5.3	Les fonctionnelles hybrides.	161
		I.5.4	Discussion.	161
	I.6	Simul	er une molécule avec un code « <i>périodique</i> »	162
		I.6.1	La boîte de simulation.	162
		I.6.2	Paramètre du nombre de points k	163
		I.6.3	La base d'ondes planes : un problème?	163
II	Imp	lément	ation de la théorie de la fonctionnelle de la densité dans le cas d'un code « <i>pério</i> -	
	diqı	ue»		165
	II.1	Les co	nditions aux limites périodiques.	165
	II.2	Le thé	orème de Bloch.	166
		II.2.1	Rayon de coupure des ondes planes.	167
		II.2.2	Limite du théorème de Bloch.	169
			Les méthodes linéarisées.	169
			Les méthodes des pseudo-potentiels.	170
	II.3	Échan	tillonnage de la zone de Brillouin	171

II.3.1 Résolution des équations Kohn-Sham et détermination de l'énergie électronique. 172

III.1	Géométries des formes tautomères.	175
III.2	Potentiels d'ionisation pour les systèmes micro-solvatés	181
III.3	Paramètres de la grille de points pour chaque mode normal	182
III.4	Composantes du moment dipolaire le long des coordonnées normales réduites	183
III.5	Fréquences et géométries associées aux onze points de référence pour la réaction de tau-	
	tomérie de la molécule d'acétone	184
III.6	Fonctionnement de l'algorithme d'apprentissage automatique	186
Bibliogr	aphie	187
Liste de	s abréviations les plus usitées	196
Symbol	es mathématiques	197

Première partie

MÉMOIRE DE THÈSE

Introduction

La réaction de tautomérie [1] est une réaction surprenante impliquant le déplacement conjoint d'un atome d'hydrogène et d'une liaison double, d'une région moléculaire à une autre [1]. Sous l'influence de la migration du proton, la structure topologique de la molécule change et ses groupements moléculaires se transforment; les propriétés de la molécule sont alors modifiées et la réaction se présente comme une sorte de « *transmutation* » moléculaire.

Suivant la nature des groupements fonctionnels affectés, il est possible de dresser toute une zoologie de ladite réaction, où les plus célèbres sont, sans nul doute, celles mettant en jeu une fonction cétone et énol, ou une fonction imine et énamine, comme illustrées dans la FIGURE 1.1.



Généralement, ces transformations sont régies par un équilibre, et les deux formes sujettes à cette réaction coexistent en phase gaz, ou liquide. Celles-ci sont appelées tautomères et leurs populations sont très changeantes suivant les conditions de leur environnement comme la température ou le potentiel hydrogène (pH). C'est pourquoi ces molécules sont souvent comparées à des « *caméléons* » en raison de leur caractère ondoyant, changeant.

1.1 Pourquoi étudier cette réaction?

Certaines formes peuvent avoir des conséquences dramatiques, principalement en biologie moléculaire, et tout particulièrement au sein de la molécule d'acide désoxyribonucléique (ADN), laquelle est une macromolécule essentielle à la vie [2]! Aussi apparaît-il important d'étudier cette transformation élémentaire de la chimie.

Lorsqu'elle est saine, la molécule d'ADN s'organise sous la forme de deux brins, aussi appelés séquences, lesquels interagissent entre eux par le biais d'un ensemble de liaisons hydrogène les forçant à adopter une forme de double hélice à la manière des fameux escaliers du château de Chambord.

Ces séquences se composent d'un ensemble d'unités appelées bases nucléotidiques, ou tout simplement nucléotides. Il en existe quatre : l'adénine, la thymine, la guanine et la cytosine. Elles s'associent par l'intermédiaire des liaisons hydrogène citées précédemment, mais leur appariement n'est pas aléatoire (FIGURE 1.2); il est rigoureusement contrôlé par leurs formes tautomères [2]. Par exemple, l'adénine d'un brin s'associera toujours avec la thymine d'un autre brin, et la guanine avec une cytosine, si bien que la connaissance d'une séquence nous permet de connaître implicitement la seconde.



Cependant, cette association parfaite ne peut être assurée que si lesdites bases adoptent une structure moléculaire particulière : par exemple, la thymine et la guanine doivent être sous leur forme lactame. Celle-ci est caractérisée par la présence d'un groupement amide composé d'une fonction cé-

1.1 Pourquoi étudier cette réaction?

tone et d'une fonction amine. Or, si les conditions du noyau cellulaire changent – principalement via une variation importante du pH – les tautomères lactames des bases nucléotidiques se transforment, laissant place à de nouvelles formes appelées lactimes. Sous cette configuration, les bases d'ADN présentent une fonction alcool et une fonction imine, et la réaction lactame-lactime peut être vue comme une double tautomérie céto-énol, d'une part, et amine-imine d'autre part [2].

La conséquence de ce changement de la structure des nucléotides est la modification d'une partie du réseau de liaisons hydrogène. En effet, sous cette forme tautomère, la thymine préfère s'associer avec une guanine (FIGURE 1.3). Aussi la conformation du double brin est-elle altérée; la double hélice cède place à une organisation autre où les liaisons hydrogène sont rompues, ou agencées différemment. Dans ces cas, les régions – *i.e.* les gênes – affectées par cette mauvaise structuration ne pourront être transcrit par l'approche d'une ARN polymérase ¹ et l'expression du gêne en question ne pourra se réaliser, entraînant ainsi des problèmes de mutation importants [2].



^{1.} Complexe enzymatique intervenant dans la transcription de l'ADN afin de créer un ARN messager, lequel est voué à être traduit pour finalement aboutir à la formation d'une protéine.

Nous comprenons alors, qu'au delà de l'approche fondamentale de l'étude de la réaction de tautomérie, se jouent des enjeux sociétaux majeurs [3] comme le traitement des maladies génétiques qu'elle peut induire. Toutefois, bien loin de la molécule d'ADN, nous avons étudié l'équilibre céto-énolique d'une molécule modèle : l'acétylacétone $C_5H_8O_2$, pour laquelle une compréhension similaire du mécanisme réactionnel peut être obtenue. De plus, cette molécule « *prototype* » présente de grands intérêts environnementaux [4], et se trouve très régulièrement utilisée dans la synthèse d'hétérocycles [5, 6].

Sous sa forme énol, elle possède aussi une liaison hydrogène intramoléculaire particulièrement forte en conséquence de la résonance de son système de liaisons π conjuguées. Cette petite molécule constitue donc un point de départ intéressant pour l'étude d'une prototropie soumise à l'influence d'une telle liaison; or, des systèmes présentant des liaisons hydrogène intramoléculaires sont légions en chimie organique. Enfin, notons que celle-ci est peu onéreuse et facilement manipulable expérimentalement, tandis que réaliser des paires de bases isolées reste un exercice technique délicat [7].

1.2 Comment étudier cette réaction?

In fine, l'objectif de notre étude est de suivre la dynamique de la réaction de tautomérie en temps réel. Cependant, il s'agit d'un processus chimique s'effectuant à une échelle de temps si petite qu'il ne peut être suivi à la paillasse d'un laboratoire de chimie. En effet, ce dernier se fait sur une durée un million de milliard de fois plus courte que la seconde ²! Aussi est-il nécessaire d'avoir recourt à un outillage particulier basé sur une physique ultra-rapide; or, cette physique est toute trouvée : la lumière, et l'outil : le laser.

Le développement depuis les années 1980 de sources lasers intenses et ultra-courtes a effectivement permis d'ouvrir la voie à un nouveau domaine de pointe pour l'étude de tels phénomènes ultrarapides : la femtochimie, baptisée ainsi par le prix Nobel de chimie 1999, l'égyptien Ahmed Zewail [8]. Sa stratégie expérimentale repose sur deux étapes que sont l'étape de pompe, d'une part, et l'étape de sonde d'autre part; d'où la terminologie d'expérience pompe-sonde. Le pompage vient préparer le système dans un état quantique excité, lequel est laissé libre d'évoluer dans le temps, puis, après un certain délai, l'état du système à un instant *t* donné est sondé par l'emploi d'une sonde reposant sur une spectroscopie particulière.

Une équipe de notre laboratoire a proposé une expérience initiale qui consistait à exciter électroniquement la molécule d'acétylacétone, prise sous sa forme énol, via la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ (état électronique S₂) en employant une pompe laser à la longueur d'onde de 260 nm, puis à sonder le système dans l'UV grâce à une source laser à électron libre³ – en anglais, *Free Electron Laser* (FEL) – afin de suivre par spectroscopie de photoélectrons la dynamique du processus en temps réel [9]. Malheureusement, cette approche expérimentale n'a pas abouti à l'observation de la réaction de tautomérie, mais plutôt à la fragmentation des groupements méthyle terminaux. Au cours de cette thèse, nous avons donc proposé une autre voie d'étude pour le suivi en temps de la transformation céto-énolique de la molécule d'acétylacétone, en passant, non par une excitation électronique, mais par une excitation vibrationnelle (FIGURE 1.4).

^{2.} Cette échelle de temps est appelée la femtoseconde et correspond à 10^{-15} s.

^{3.} Source FEL FERMI (Trieste).

1.3 Présentation du manuscrit.

Pour cela, une étape de pompe correspondant à l'excitation d'un mode propre de vibration de la molécule d'acétylacétone a été simulée. Celle-ci a pour finalité d'obtenir un paquet d'ondes vibrationnelles qui se propagera sur la totalité de la surface d'énergie potentielle (SEP) avec l'espoir d'aboutir à la transformation du système. Enfin, pour suivre la dynamique, un ensemble de spectres de photoélectrons a été calculé. Ceci permettra de vérifier que chacune des étapes de la prototropie peut effectivement être distinguée expérimentalement, afin, le cas échéant, de faciliter la caractérisation et l'identification des spectres.





Schéma de l'expérience pompe-sonde que nous avons simulée.

(i) étape de pompe : la molécule d'acétylacétone sous sa forme énol est excitée vibrationnellement par le biais d'une source laser dans le domaine des infrarouges (IR).

(ii) étape de dynamique : le paquet d'ondes est propagé sur la surface d'énergie potentielle (SEP) sur une durée Δt.

(iii) étape de sonde : le paquet d'ondes vibrationnelles est sondé par l'emploi d'une source laser dans le domaine des X-UV. Cette sonde permet de caractériser la transformation de la molécule par l'obtention de son spectre de photoélectrons.

1.3 Présentation du manuscrit.

Cependant, préparer le système dans un état vibrationnel, afin de lui permettre d'induire la réaction, nécessite de connaître la barrière d'activation du processus, c'est-à-dire la quantité d'énergie minimale qu'il faut fournir au système pour lui permettre de passer d'une configuration à l'autre. La première étape de cette thèse fut donc d'étudier le chemin d'énergie minimale (CEM) de la transformation, dans le but d'obtenir une estimation des niveaux d'énergie vibrationnels à peupler au cours de l'étape de pompe. À cette fin, nous avons utilisé la méthode dite de la bande élastique [10] – en anglais, *Nudged Elastic Band* (NEB) –, présentée dans le CHAPITRE 2. Elle présente l'avantage d'obtenir, par la discrétisation du chemin d'énergie, un ensemble de géométries tout le long de la coordonnée de réaction, avec, depuis les années 2000 [11, 12], une très bonne estimation de la barrière d'activation.

J'ai étudié cette réaction, dans un premier temps, en phase gaz – celle-ci a d'ailleurs fait l'objet d'une publication dans le journal *Physical Chemistry Chemical Physics* [13] –, puis dans un second temps, en présence de molécules d'eau explicites. La raison de cette investigation résulte du développement récent de techniques de jet supersonique permettant de préparer des systèmes moléculaires en phase gaz dans des conditions de micro-solvatation [14] – *i.e.* en présence d'un nombre très restreint de molécules d'eau. Nos études ont vérifié les calculs réalisés dans le cas d'une molécule très similaire : le malondialdéhyde [15]; la barrière d'activation en présence du solvant aqueux diminue et le processus en est facilité.

Cette nature catalytique m'a fortement surpris, et je me suis interrogé sur son origine. J'ai donc entrepris, hors du cadre premier de cette thèse, une étude topologique de la densité, aussi appelée théorie quantique des atomes dans la molécule – en anglais, *Quantum Theory of Atoms In Molecule* (QTAIM) [16]. Cela m'a permis de mettre en évidence un comportement énergétique très surprenant des molécules d'eau. En effet, à l'état de transition, c'est-à-dire à l'étape limitante de la réaction, celles-ci présentent une énergie d'activation fortement stabilisante. Cette stabilisation peut d'ailleurs être mise en exergue par le rôle central joué par les liaisons hydrogène du système. En effet, ces liaisons sont renforcées à l'état de transition entraînant ainsi une contraction de l'ensemble du réseau d'eau. Ces résultats sont présentés dans les CHAPITRES 3 et 4 et ont fait l'objet d'une publication dans le journal *Theoretical Chemistry Accounts* en 2018 [17].

La simulation de l'expérience pompe-sonde arrive au CHAPITRE 5 de ce manuscrit. Je présente, dans un premier temps, la pertinence de l'emploi d'une sonde X-UV pour le suivi de la dynamique de la transformation. Puis, dans un second temps, je dresse l'ensemble des approximations sur lequel repose le modèle que j'ai choisi pour décrire l'interaction rayonnement-matière entre la molécule d'acétylacétone et l'impulsion laser.

L'effet de différents champs laser sur l'excitation de la molécule a été évalué en faisant varier l'intensité et la durée de leur impulsion. De l'ensemble de ces évaluations je montre qu'il est parfaitement possible de préparer un paquet d'ondes vibrationnelles composé de niveaux d'énergie supérieurs à la barrière d'activation. Par contre, nous verrons que l'étude de la dynamique par l'analyse des trajectoires dudit paquet d'ondes ne peut être réalisée en un temps de calcul raisonnable, même dans le cadre d'une approximation « *semi-classique* ». Aussi, afin de réduire ces temps de simulation, ai-je choisi de développer mon propre algorithme d'apprentissage automatique pour construire la SEP associée au transfert de proton.

Les algorithmes d'apprentissage automatique sont issus de l'intelligence artificielle [18] et connaissent, depuis les années 1990, un engouement certain de la part de la communauté des chimistes théoriciens. En effet, ces algorithmes permettent d'obtenir en un point de la SEP une estimation très rapide de l'énergie avec, en principe, la précision d'un calcul *ab initio*. Ils se basent sur la définition d'un réseau de neurones, lequel est paramétré par un ensemble de valeurs appelées poids synaptiques, s'organisant sous la forme de matrices et de vecteurs. Son fonctionnement est simple, la géométrie du système est initialement encodée par un ensemble de descripteurs, puis transformée par les poids synaptiques au

8

1.3 Présentation du manuscrit.

travers du réseau. Ces transformations ont pour objet d'aboutir à l'estimation de l'énergie associée à la géométrie. Nous verrons que la propagation de l'information contenue dans les descripteurs se fait par produits matriciels successifs, lesquels réduisent considérablement les temps de calcul. Cependant, la paramétrisation du réseau de neurones, principalement le choix des descripteurs, n'est pas triviale et des choses restent à comprendre.



La méthode du Nudged Elastic Band

Toute transformation chimique implique un chemin de réaction le long duquel la molécule subit des changements conformationnels. Cependant, ces modifications ne sont pas spontanées. Les forces intramoléculaires tendent à maintenir continuellement les atomes dans leur position la plus stable. Pour que la transformation se fasse, il est alors nécessaire de fournir au système moléculaire suffisamment d'énergie pour lui permettre de surpasser ces forces; c'est la barrière d'activation. Comprendre le mécanisme réactionnel d'un système chimique c'est donc connaître quelles sont les modifications géométriques et énergétiques tout au long de sa transformation.

Les énergies accessibles au système, et associées à une géométrie particulière, définissent ce que nous appelons une surface d'énergie potentielle (SEP). Cette surface est très complexe et présente un relief très varié de sommets, de cols et de creux. Chacune de ces caractéristiques de relief définit un point stationnaire, pour lequel les forces intramoléculaires sont nulles. Les « *creux* » de cette surface correspondent aux conformations les plus stables, tandis que les « *cols* » représentent des états métastables appelés états de transition (ET). Un état de transition joint les bassins contigus de deux conformations stables associées au(x) réactif(s) et au(x) produit(s) d'une réaction. Ainsi toute transformation chimique – impliquant plus de deux atomes – doit-elle nécessairement passer par un tel point.

Cet état décrit d'ailleurs une topographie particulière de la SEP. Dans cette zone, la SEP est maximale le long d'une direction et minimale suivant celles qui lui sont orthogonales, comme l'illustre la FIGURE 2.1. Ce type de point stationnaire est appelé point selle – en raison de la forme en selle de cheval que la surface adopte dans un cas usuel à deux dimensions. La direction suivant laquelle la SEP devient maximale est qualifiée de coordonnée de réaction. Tout au long de cette coordonnée, l'énergie est minimale vis-à-vis des directions qui lui sont perpendiculaires, et la SEP, de part et d'autre de l'état de transition, peut alors être comparée à l'image d'un toboggan. Le mécanisme réactionnel correspond alors sur cette surface à un chemin d'énergie minimale (CEM), vérifiant le principe de moindre action.

Malgré le développement des méthodes spectroscopiques, et l'emploi de lasers d'impulsion de plus en plus courte, permettant de résoudre temporellement des phénomènes de l'ordre de la femtoseconde, il n'est pas toujours aisé d'extraire des données expérimentales une image intelligible du mécanisme réactionnel. La simulation numérique apparaît alors comme un secours dans l'interprétation et l'analyse des résultats expérimentaux. Tout mécanisme réactionnel doit donc être modélisé. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à la transformation élémentaire d'une fonction cétone en une fonction alcool par un simple transfert de proton : la réaction de tautomérisation cétoénolique. Pour obtenir une image de ce processus et estimer sa barrière d'activation – grandeur qui va nous intéresser tout au long de ce manuscrit –, nous avons employé la méthode dite du Nudged Elastic Band (NEB) [10].

Dans la suite de ce chapitre, nous commencerons par expliquer le principe de cette méthode. Puis nous présenterons les améliorations apportées par Henkelman *et al.* [11, 12], lesquelles en font une méthode de choix dans l'obtention des CEMs associés aux mécanismes réactionnels. Enfin nous décrirons son implémentation générale dans les codes de chimie quantique et nous discuterons des différents optimiseurs que nous pouvons employer pour minimiser le chemin de réaction.



2.1 Discrétisation du chemin réactionnel.

La première étape dans l'exécution d'un calcul NEB consiste à discrétiser le chemin réactionnel. Cette discrétisation se fait le plus généralement par le biais d'une simple interpolation linéaire (ENCA-DRÉ 2.1) entre les géométries des états de départ et d'arrivée de la transformation [10, 19]. Cela permet ainsi d'obtenir un nombre *N* d'images géométriquement cohérentes entre elles (FIGURE 2.2a), lesquelles seront notées :

$$\{\bar{\mathbf{R}}_{\kappa}\}_{\kappa=0}^{N+1} = \{\bar{\mathbf{R}}_{0}, \bar{\mathbf{R}}_{1}, \bar{\mathbf{R}}_{2}, \dots, \bar{\mathbf{R}}_{N}, \bar{\mathbf{R}}_{N+1}\}, \qquad (2.1)$$

où $\mathbf{\bar{R}}_0$ et $\mathbf{\bar{R}}_{N+1}$ sont associés respectivement aux géométries de l'état initial et de l'état final. Les éléments de cet ensemble sont des vecteurs constituant une chaîne d'images. Ils contiennent toutes les informations relatives aux vecteurs positions \mathbf{R}_I des atomes qui composent le système :

$$\bar{\mathbf{R}}_{\kappa} = \{\mathbf{R}_{I}^{\kappa}\}_{I=1}^{N_{\text{at}}} .$$
(2.2)

2.1 Discrétisation du chemin réactionnel.

ENCADRÉ 2.1 Interpolation linéaire

Cette interpolation repose sur une simple différence vectorielle des positions atomiques entre la conformation de l'état final β et celle de l'état initial α , telle que :

$$\mathbf{R}_{I}^{\kappa} = \mathbf{R}_{I}^{lpha} + rac{\kappa \left(\mathbf{R}_{I}^{eta} - \mathbf{R}_{I}^{lpha}
ight)}{N+1},$$

où \mathbf{R}_{I}^{κ} renvoie au vecteur position de l'atome *I* du système moléculaire, ou solide, pris dans la conformation de l'image κ ; κ étant un entier naturel.

Cependant, cette interpolation est quelque fois trop brutale. Il n'est pas rare, le long de la chaîne d'images initiale, qu'un des atomes impliqué dans la transformation passe trop près d'un autre. Dans ce cas, la géométrie intermédiaire, au sein de laquelle a lieu ce phénomène, aura une énergie potentielle extrêmement élevée, et la chaîne sera malheureusement très instable. Il est alors nécessaire d'utiliser d'autres méthodes d'initialisation [19].

Un processus correctif simple consiste à imposer une distance limite entre les atomes. Après avoir généré les différentes images, un calcul des distances interatomiques est réalisé au sein de chaque géométrie. Les paires d'atomes présentant une distance inférieure à la limite imposée sont alors corrigées en translatant l'atome le plus léger le long de l'axe interatomique. Bien entendu, le chemin ne sera dès lors plus linéaire et des cassures peuvent survenir le long de celui-ci.



(a) Illustration d'un chemin réactionnel quelconque obtenu à partir de l'état initial et de l'état final par interpolation linéaire (Chaîne initiale).
(b) Illustration du principe de la méthode NEB. L'objectif est de trouver le chemin d'énergie minimale (CEM) à partir de la chaîne initiale en optimisant les forces mises en jeu.

Notons que d'autres initialisations existent comme celle de Smidstrup *et al.* [19], ou d'Halgren et Lipscomb [20]. Pour ces méthodes, l'initialisation du chemin réactionnel est affinée en venant minimiser la chaîne d'images sur une surface d'énergie potentielle effective construite à partir de potentiels d'interaction de paire – potentiel de Morse. Citons son utilité dans le cas où de grandes modifications conformationnelles sont attendues au cours de la réaction – par exemple, si certains groupements chimiques sont soumis à des rotations internes de grande amplitude.

2.2 La bande élastique.

Bien entendu, la première estimation du chemin réactionnel ne correspond en rien au CEM, et il convient de minimiser la chaîne d'images initiale [10] (FIGURE 2.2b). Cela constitue la seconde étape d'un calcul NEB. Pour cela, nous devons déterminer l'énergie minimale de la bande. En pratique, cela revient à minimiser la fonction suivante :

$$E_{\text{Bande}}\left(\bar{\mathbf{R}}_{0}, \bar{\mathbf{R}}_{1}, \bar{\mathbf{R}}_{2}, \dots, \bar{\mathbf{R}}_{N}, \bar{\mathbf{R}}_{N+1}\right) = \sum_{\kappa=1}^{N} E_{\kappa} + \frac{k}{2} \sum_{\kappa=1}^{N+1} \left(\left\|\bar{\mathbf{R}}_{\kappa+1} - \bar{\mathbf{R}}_{\kappa}\right\| - \left\|\bar{\mathbf{R}}_{\kappa} - \bar{\mathbf{R}}_{\kappa-1}\right\|\right)^{2}.$$
 (2.3)

Le développement de l'équation (2.3) approxime le chemin réactionnel au voisinage des points considérés – *i.e.* les images. Les termes de la première somme représentent l'énergie moléculaire E_{κ} de chaque image κ , tandis que les termes de la seconde somme modélisent l'énergie potentielle d'un ressort, de constante de raideur k, qui s'exercerait entre les deux images adjacentes à l'image κ . Nous comprenons alors que cette fonction simule bien une bande élastique par l'introduction de cette force de rappel, d'où l'expression « *Elastic Band* ».

2.2.1 La force de rappel : un problème tendu.

La force de rappel joue un rôle crucial dans toute théorie basée sur le modèle de la « *bande élas-tique* » [21, 22, 23], car elle permet de lever le problème de la discrétisation du chemin réactionnel en couplant les images entre elles [10]. En effet, si cette force disparaissait, c'est-à-dire pour une constante de raideur k égale à zéro, le contrôle des images serait perdu. Celles-ci suivraient le gradient de la SEP et glisseraient dans les deux bassins définis de part et d'autre de l'état de transition. On obtiendrait alors un chemin réactionnel totalement plat. Aussi cette force permet-elle, d'une part, de maintenir les images équidistantes entre elles, et, d'autre part, de donner une allure générale de la SEP le long de la coordonnée de réaction.

Malheureusement, l'emploi d'une telle force tend à « *casser* » les régions fortement incurvées du CEM, c'est-à-dire proches des états de transition et des minima. Nous pouvons illustrer cela si nous considérons une constante de raideur trop grande. Dans ce cas, la bande devient alors rigide et cassante. Les images « *sortent* » du CEM, et la prédiction de ce dernier tend à renvoyer une surestimation de la barrière d'activation (FIGURE 2.3a). Cet effet est qualifié en anglais de « *corner cutting* » [10].

Nous pouvons imaginer aussi que la constante de raideur *k* puisse être choisie trop petite. Ici, les images se relaxeront fortement et descendront le gradient de la SEP, ce qui conduira à une mauvaise résolution du CEM, et la barrière d'activation sera dans ce cas sous-estimée (FIGURE 2.3b). Cet effet est appelé en anglais « *down sliding* » [10].

2.2 La bande élastique.

Toutes les modélisations cherchant à minimiser l'équation (2.3) sont confrontées à ces deux problèmes, quelle que soit la valeur de *k*. Néanmoins, ces difficultés peuvent être levées par la projection des forces mises en jeu, d'où le premier terme de « *Nudged* ».



(a) Illustration schématique du « *corner cutting* » dans un cas simpliste à une dimension – courbe d'énergie potentielle (CEP). Nous observons que si la constante de raideur des ressorts appliqués entre les images (segments rouges) est prise trop grande, la chaîne se casse dans les régions incurvées (minima et extremum). L'interpolation entre les points nous renverra alors une surestimation de la valeur d'énergie associée à l'état de transition (ET).

(b) Illustration schématique du « *down sliding* ». À l'opposé du cas précédent, si la constante de raideur est prise trop faible, les images ne seront plus retenues. Elles glisseront, le long de la courbe (CEP), de part et d'autre de l'état de transition (ET) et l'interpolation des points nous donnera alors une sous-estimation de l'énergie d'activation.

2.2.2 La projection des forces : une solution.

La force totale s'exerçant sur une image κ peut s'exprimer simplement comme :

$$\mathbf{F}_{\kappa} = -\nabla E_{\kappa} + \mathbf{F}_{\kappa}^{\mathrm{S}}, \qquad (2.4)$$

où $-\nabla E_{\kappa}$ représente la force intramoléculaire ¹ et \mathbf{F}^{S}_{κ} la force de rappel – rappelons que la force de rappel n'est autre qu'une force fictive permettant de coupler les images entre elles. Dans le cas du NEB, ces forces sont définies par rapport à la tangente au chemin réactionnel [10]. Nous pouvons alors les ré-écrire en introduisant pour chacune d'elle deux composantes qualifiées d'orthogonale \perp et de parallèle \parallel , construites vis-à-vis de la tangente, telles que :

$$\begin{cases} \mathbf{F}_{\kappa}^{S} = \mathbf{F}_{\kappa_{\perp}}^{S} + \mathbf{F}_{\kappa_{\parallel}}^{S} \\ \nabla E_{\kappa} = \nabla E_{\kappa_{\perp}} + \nabla E_{\kappa_{\parallel}} \end{cases},$$
(2.5)

^{1.} Le symbole ∇ correspond au vecteur Nabla (opérateur vectoriel gradient).

CHAPITRE 2 : La méthode du Nudged Elastic Band

Le problème du « *corner cutting* », évoqué plus haut, provient en grande partie de la composante orthogonale de la force de rappel $\mathbf{F}_{\kappa_{\perp}}^{S}$, tandis que le phénomène de « *down sliding* » provient de la composante parallèle de la force intramoléculaire $\nabla E_{\kappa_{\parallel}}$. Aussi l'idée maîtresse du NEB consiste-t-elle à s'affranchir de ces composantes [10]. La force s'exerçant sur chaque image est alors :

$$\mathbf{F}_{\kappa}^{\text{NEB}} = -\nabla E_{\kappa_{\perp}} + \mathbf{F}_{\kappa_{\parallel}}^{\text{S}} \,. \tag{2.6}$$

Nous pouvons réécrire l'expression de cette force en fonction de la tangente, sous la forme :

$$\mathbf{F}_{\kappa}^{\text{NEB}} = -\left(\nabla E_{\kappa} - \left(\nabla E_{\kappa} \cdot \tilde{\boldsymbol{\tau}}_{\kappa}\right) \tilde{\boldsymbol{\tau}}_{\kappa}\right) + k\left(\left\|\bar{\mathbf{R}}_{\kappa+1} - \bar{\mathbf{R}}_{\kappa}\right\| - \left\|\bar{\mathbf{R}}_{\kappa} - \bar{\mathbf{R}}_{\kappa-1}\right\|\right) \tilde{\boldsymbol{\tau}}_{\kappa}.$$
(2.7)

où $\tilde{\tau}_{\kappa}$ est le vecteur unitaire tangent au chemin réactionnel pour l'image κ . L'estimation de la tangente est assurée par la relation suivante :

$$\tilde{\boldsymbol{\tau}}_{\kappa} = \frac{\mathbf{R}_{\kappa+1} - \mathbf{R}_{\kappa-1}}{\left\|\bar{\mathbf{R}}_{\kappa+1} - \bar{\mathbf{R}}_{\kappa-1}\right\|} \,. \tag{2.8}$$



La projection des forces (FIGURE 2.4) permet de découpler la dynamique des images constituant la bande élastique. Les différentes forces n'interfèrent alors plus entre elles [10]. De cette manière, chaque image est entraînée vers le CEM en minimisant la force perpendiculaire au chemin, tandis que la force de rappel assure l'équidistance entre les images – elle contraint l'image κ à rester dans une zone particulière de la SEP. Cependant, cette projection des forces sur la tangente au chemin réactionnel

2.2 La bande élastique.

entraîne des instabilités qui se manifestent par des cassures nettes dans la bande (ENCADRÉ 2.2), principalement dans les régions de grandes variations d'énergie – *i.e.* zone d'inflexion. Cela est dû au fait que l'évaluation de la tangente par l'expression (2.8) n'est pas optimale [11], et la relaxation des images vers le CEM devient délicate dans certains cas.

ENCADRÉ 2.2 Origine des cassures

L'explication de l'origine des cassures du CEM est très bien illustrée dans l'article de Henkelman et Jónsson [11]. Comme eux, considérons cinq images idéalement espacées d'une distance *R* entre elles. Les points sont supposés être positionnés le long du CEM, excepté un point situé légèrement en dehors d'un écart d*l*. Ces derniers sont de plus ordonnés de $\kappa - 2$ à $\kappa + 2$ par énergie croissante et la force intramoléculaire $-\nabla E$ le long du CEM est supposée constante.

D'après l'estimation de la tangente par la relation (2.8), la composante perpendiculaire de la force intramoléculaire de l'image κ est strictement orthogonale au CEM. Par contre, l'image adjacente κ – 1 étant située sur le CEM, sa force intramoléculaire ne devrait pas avoir de composante perpendiculaire. Cependant, sa tangente n'étant plus le long du chemin – du fait que l'image κ est en dehors de ce dernier – une composante perpendiculaire de la force intramoléculaire apparaît alors. Celle-ci s'exprime par :

$$\left\|\nabla E_{\kappa-1_{\perp}}\right\| = \frac{\left\|\nabla E_{\kappa-1}\right\|}{\left\|\boldsymbol{\tau}_{\kappa-1}\right\|} \mathrm{d}l.$$

Cette bande devient alors instable lorsque la composante précédemment citée dépasse en norme la composante perpendiculaire de la force intramoléculaire de l'image κ :

$$\left\|\nabla E_{\kappa-1_{\perp}}\right\| > \left\|\nabla E_{\kappa_{\perp}}\right\|,$$
$$\Rightarrow \left\|\nabla E\right\| = \left\|\nabla E_{\kappa-1}\right\| > \frac{\left\|\nabla E_{\kappa_{\perp}}\right\| \cdot \left\|\boldsymbol{\tau}_{\kappa-1}\right\|}{dI}$$

Nous comprenons alors que cette cassure survient dans les zones du chemin réactionnel où la norme du gradient de la SEP, $\|\nabla E\|$, est importante. De plus, plus la norme de la tangente est petite, plus le risque de cassure est grand. Cela implique que le nombre d'images dans la bande doit être restreint – nous limitons généralement le nombre d'images à une vingtaine.



 $\nabla E_{\kappa-1}$

2.3 Les améliorations de la méthode.

C'est en 2000 que Henkelman *et al.* [11, 12] ont apporté les premières modifications majeures à la méthode NEB « *classique* ». Le premier changement réside dans l'estimation de la tangente au chemin réactionnel, tandis que le second consiste à formaliser d'une manière différente le traitement des forces pour l'image d'énergie maximale. Ces deux changements permettent d'obtenir une bien meilleure estimation du chemin réactionnel et de la barrière d'activation.

2.3.1 Nouvelle estimation de la tangente.

La première solution pour palier le problème des cassures a été d'inclure une fraction de la composante perpendiculaire de la force de rappel [10]. Cependant, cela durcit la bande élastique et entraîne l'apparition de « *corner cutting* » générant, comme présenté précédemment, une surestimation de la barrière d'activation. Une seconde solution a donc été apportée par Henkelman et Jónsson [11] en évaluant d'une autre manière la tangente au chemin réactionnel.

Tout d'abord, l'estimation de la tangente ne se fait plus vis-à-vis de la géométrie des deux images adjacentes $\mathbf{\bar{R}}_{\kappa-1}$ et $\mathbf{\bar{R}}_{\kappa+1}$, mais seulement à partir de la géométrie de l'image considérée et de celle de l'image adjacente présentant la plus haute énergie [11]; ceci conduit à une double condition suivant la variation de la pente – *i.e.* montante ou descendante –, telle que :

$$\boldsymbol{\tau}_{\kappa} = \begin{cases} \boldsymbol{\tau}_{\kappa}^{+} = \bar{\mathbf{R}}_{\kappa+1} - \bar{\mathbf{R}}_{\kappa} & E_{\kappa+1} > E_{\kappa} > E_{\kappa-1} \\ \boldsymbol{\tau}_{\kappa}^{-} = \bar{\mathbf{R}}_{\kappa} - \bar{\mathbf{R}}_{\kappa-1} & E_{\kappa+1} < E_{\kappa} < E_{\kappa-1} \end{cases}$$
(2.9)

Par la suite, si l'image considérée décrit un minimum, ou un maximum, c'est-à-dire si l'énergie des deux images voisines sont soit toutes deux supérieures, ou toutes deux inférieures, alors la tangente devient une moyenne pondérée des vecteurs positions des deux images adjacentes [11], soit :

$$\boldsymbol{\tau}_{\kappa} = \begin{cases} \boldsymbol{\tau}_{\kappa}^{+} \Delta E_{\kappa}^{\max} + \boldsymbol{\tau}_{\kappa}^{-} \Delta E_{\kappa}^{\min} & E_{\kappa+1} > E_{\kappa-1} \\ \boldsymbol{\tau}_{\kappa}^{+} \Delta E_{\kappa}^{\min} + \boldsymbol{\tau}_{\kappa}^{-} \Delta E_{\kappa}^{\max} & E_{\kappa+1} < E_{\kappa-1} \end{cases},$$
(2.10)

avec

$$\Delta E_{\kappa}^{\max} = \max(|E_{\kappa+1} - E_{\kappa}|, |E_{\kappa} - E_{\kappa-1}|),$$

$$\Delta E_{\kappa}^{\min} = \min(|E_{\kappa+1} - E_{\kappa}|, |E_{\kappa} - E_{\kappa-1}|).$$
(2.11)

Nous pouvons remarquer que cette estimation de la tangente, proche des points stationnaires, est réalisée en prenant en compte l'évolution locale de l'énergie dans la bande. Cela a pour finalité d'adoucir la transition existant entre les deux vecteurs τ_{κ}^+ et τ_{κ}^- . Avec cette nouvelle estimation de la tangente², le calcul de la bande élastique converge correctement vers le chemin réactionnel – à la condition toutefois que le nombre d'images soit suffisant.

Les points le long du CEM sont reliés entre eux suivant une interpolation polynomiale de degré trois (ENCADRÉ 2.3) et l'estimation de la barrière d'activation dépend de la position des deux points les plus hauts en énergie – à l'instar des FIGURES 2.3a et 2.3b. Aussi la méthode NEB s'inscrit-elle comme une méthode qualitative ne donnant qu'une idée générale de la barrière d'activation. En effet, comme

^{2.} Il est important de préciser que la tangente, une fois estimée, doit être impérativement normalisée; ce qui n'est pas le cas des équations (2.9) et (2.10).

2.3 Les améliorations de la méthode.

les images sont maintenues équidistantes, il est impossible d'obtenir une image précise du complexe activé ³ associé au processus étudié. Il est alors généralement nécessaire, soit d'augmenter le nombre d'images au sein de la bande élastique, soit d'accumuler des calculs NEB de plus en plus resserrés autour de la zone de transition ⁴.

ENCADRÉ 2.3 Interpolation polynomiale de degré trois

Parce que le chemin réactionnel, dans le cas de la méthode NEB, est discrétisé, l'analyse des résultats requiert une interpolation entre les images.

À la suite des calculs, nous obtenons, en certains points du CEM, une estimation de l'énergie et des forces en présence. La connaissance de la dérivée première est d'une importance capitale, car elle permet une interpolation de grande qualité. En effet, cette dérivée permet d'estimer la présence éventuelle d'extrema – *i.e.* minima ou maxima. Or, ceci est impossible dans le cas où seules les énergies sont connues. L'équation d'interpolation utilisée pour chaque segment S_i entre deux images κ et κ + 1 est un polynôme de degré trois de la forme :

$$a_i x^3 + b_i x^2 + c_i x + d_i$$

avec

$$a_{i} = \frac{2E_{\kappa+1} - E_{\kappa}}{S_{i}^{3}} - \frac{F_{\kappa} + F_{\kappa+1}}{S_{i}^{2}},$$

$$b_{i} = \frac{2E_{\kappa+1} - E_{\kappa}}{S_{i}^{2}} - \frac{2F_{\kappa} + F_{\kappa+1}}{S_{i}},$$

$$c_{i} = -F_{\kappa},$$

$$d_{i} = E_{\kappa}.$$

2.3.2 La méthode du Climbing-Image NEB.

Afin de remédier à la nature qualitative de la méthode NEB, Henkelman *et al.* [12] ont développé un nouveau schéma de forces à appliquer au sein de la bande : la méthode de l'image montante – en anglais, *Climbing-Image* NEB (CI-NEB).

Après quelques itérations de minimisation de la bande élastique soumise aux forces NEB, l'image de plus haute énergie est évaluée. La force considérée en ce point est alors reformulée, comme :

$$\mathbf{F}_{\kappa}^{\text{CI-NEB}} = -\nabla E_{\kappa} + 2\nabla E_{\kappa_{\parallel}} \operatorname{avec} E_{\kappa} = \max\left(\{E_{\kappa}\}_{\kappa=1}^{N}\right), \qquad (2.12)$$

ce qui donne, d'après l'équation (2.5) :

$$\mathbf{F}_{\kappa}^{\text{CI-NEB}} = -\nabla E_{\kappa_{\perp}} + \nabla E_{\kappa_{\parallel}} \,. \tag{2.13}$$

Cette force permet à l'image de « remonter » la SEP le long du chemin réactionnel par le terme

^{3.} Le complexe activé est la structure du système moléculaire à l'état de transition.

^{4.} Une autre façon d'agir est d'effectuer un premier calcul NEB, puis de sélectionner l'image de plus haute énergie et de réaliser un calcul de fréquence. L'idée est alors de remonter la SEP suivant le mode propre aligné le long du gradient de cette surface.

 $\nabla E_{\kappa_{\parallel}}$, et de « *descendre* » perpendiculairement au chemin cette même surface par le terme $-\nabla E_{\kappa_{\perp}}$ [12] (FIGURE 2.5). En effet, rappelons que, le long du CEM, chaque point présente une énergie minimale, tandis que, dans toutes les directions orthogonales à ce chemin, l'énergie est toujours supérieure.

Cette nouvelle implémentation de la méthode NEB permet d'obtenir une image précise de la structure du complexe activé en estimant exactement la position de l'état de transition [12]; celle-ci devient alors quantitative. Dans ce nouveau formalisme, l'image remontante n'est plus inquiétée par la force de rappel. Elle est libre de se déplacer sur la SEP sans se soucier de ses voisines. Le rôle de ces dernières est, d'ailleurs, d'estimer au mieux la tangente et donc la direction de l'extremum. Il est à noter aussi que l'absence de la force de rappel pour l'image de plus haute énergie ne la maintient plus équidistante de ses voisines. Cependant, cela n'affecte en rien la convergence du CEM [12].

Enfin, il est possible qu'il y ait plusieurs images montantes au sein de la bande élastique, si plusieurs extrema sont évalués le long du chemin réactionnel. Toutefois, la résolution du chemin et l'efficacité de la recherche des états de transitions dépendent du nombre d'images, car ce sont elles qui imposent la direction de l'ascension.





Illustration de la projection des forces agissant sur les images de la bande dans le cas de la méthode de l'image montante CI-NEB. L'image κ la plus haute en énergie ne subit plus le potentiel de rappel, elle est libre de se déplacer sur la surface d'énergie potentielle. Le schéma de projections est alors différent. Seules les composantes, par rapport à la tangente $\tilde{\tau}_{\kappa}$, de la force intramoléculaire $-\nabla E_{\kappa}$ sont conservées. Cependant, la composante parallèle $\nabla E_{\kappa_{\parallel}}$ est prise opposée à sa composante réelle ce qui permet au système de remonter le gradient et ainsi d'atteindre l'état de transition. Les images $\kappa - 1$ et $\kappa + 1$ ne servent qu'à estimer au mieux la tangente au chemin réactionnel $\tilde{\tau}_{\kappa}$.

2.4 Implémentation de la méthode.

Le fonctionnement de l'algorithme est relativement simple. En premier lieu, l'énergie, ainsi que la force intramoléculaire, sont calculées pour chaque image au sein de la chaîne. Dans le cadre de cette

2.4 Implémentation de la méthode.

thèse, l'évaluation de ces grandeurs a été effectuée par le biais d'une méthode de premier principe reposant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité [24] (DFT) (ANNEXE I), via le logiciel VASP (ANNEXE II) [25, 26, 27]. Bien sûr, d'autres méthodes de calcul peuvent être employées comme, par exemple, des méthodes utilisant des champs de forces classiques.

En second lieu, chaque image a besoin de la géométrie et de l'énergie des images adjacentes pour construire le vecteur tangent au chemin réactionnel et y projeter les forces en vigueur dans la bande. Cette méthode doit alors être impérativement parallélisée [10], c'est-à-dire que les calculs effectués pour chaque image sont affectés à un processeur particulier. Ainsi le nombre d'images utilisées pour discrétiser le chemin réactionnel doit-il être un multiple entier du nombre de processeurs physiques présents dans l'ordinateur de calcul. Par exemple, si une machine est équipée seulement de quatre processeurs, alors la bande ne pourra contenir que 4n images; avec $n \in \mathbb{N}^*$ – soit quatre, huit ou douze images, *etc*.

Les images sont ensuite propagées, non pas suivant les forces réelles de la bande élastique, mais le long des forces NEB (équation (2.6)). D'après l'ouvrages de référence [10] portant sur cette méthode, de nombreux algorithmes de minimisation peuvent être utilisés. Cependant, afin de faire converger le calcul vers le CEM, le choix de la méthode d'optimisation appropriée reste délicat [28, 29].

2.4.1 Optimisation de la bande élastique.

Dans la plupart des implémentations de la méthode NEB, comme dans les codes CRYSTAL [30] et VASP [25, 26], l'obtention du CEM se fonde sur la minimisation de la fonction résumée par l'équation (2.3). Celle-ci est dite minimale lorsque le vecteur gradient de la fonction s'annule :

$$\nabla E_{\text{Bande}}\left(\bar{\mathbf{R}}_{0}, \bar{\mathbf{R}}_{1}, \bar{\mathbf{R}}_{2}, \dots, \bar{\mathbf{R}}_{N}, \bar{\mathbf{R}}_{N+1}\right) = \sum_{\kappa=1}^{N} -\nabla E\left(\bar{\mathbf{R}}_{\kappa}\right) + k \sum_{k=1}^{N} \left(\left\|\bar{\mathbf{R}}_{\kappa+1} - \bar{\mathbf{R}}_{\kappa}\right\| - \left\|\bar{\mathbf{R}}_{\kappa} - \bar{\mathbf{R}}_{\kappa-1}\right\|\right) = \mathbf{0}.$$
(2.14)

Aussi cette condition impose-t-elle qu'à la fin de l'étape de minimisation, l'ensemble des forces appliquées à chaque image soient nulles – *i.e.* que le système est au repos.

Cependant, la méthode ne repose pas sur les forces réelles, mais sur la projection de ces dernières sur la tangente au chemin réactionnel. Malheureusement, la force NEB, ainsi construite, ne découle plus d'un potentiel et celle-ci n'est alors plus conservative [28, 29]. La solution serait donc de développer une fonction de minimisation – *i.e.* lagrangien ⁵ – pour laquelle la dérivée nous donnerait directement les composantes parallèle et perpendiculaire. Or, cela n'est pas possible – hormis dans le cas continu, où serait prise une infinité d'images [10]. En effet, toute la difficulté réside dans la discrétisation du chemin réactionnel et dans le traitement de la force de rappel, laquelle n'est présente que dans le but de lever le handicap de la discrétisation. Toutefois, d'autres lagrangiens peuvent-être développés, comme le travail le long du chemin, lequel est inspiré des dynamiques browniennes [29]. Mais cette implémentation reste anecdotique.

Comme nous venons de le voir, la conséquence de ces projections multiples est la non conservation des forces optimisées. Aussi les méthodes d'optimisation basées sur les informations relatives à la courbure de la surface sont-elles instables lorsqu'elles sont employées dans le cadre de la méthode NEB. Malgré cela, Sheppard *et al.* [28] ont montré qu'une méthode avec une matrice hessienne⁶ estimée

^{5.} Est appelée ici « *lagrangien* » la fonction de minimisation.

^{6.} La matrice hessienne est une matrice contenant les dérivées secondes d'une surface en un point et ses valeurs propres nous renseignent sur sa courbure en ce point.

sur la totalité du NEB (GL-BFGS), c'est-à-dire pour laquelle l'ensemble des interactions entre les images est pris en compte, approxime correctement la matrice hessienne exacte et se présente comme la plus efficace des méthodes d'optimisation (TABLEAU 2.1). À l'opposé, l'emploi de la matrice hessienne pour chaque image prise isolément (L-BFGS) se présente comme la pire des méthodes d'optimisation, car le nombre d'itérations est beaucoup trop grand.

TABLEAU 2.1 Efficacité des méthodes d'optimisation

Méthodes d'optimisation	Nombres d'itérations
SD : Steepest Descent	412
QM : Quick-Min	190
FIRE : Fast Inertial Relaxation Engine	77
L-BFGS : Limited-memory Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno	351
GL-BFGS : Global L-BFGS	49

Tableau récapitulatif des travaux menés par Sheppard *et al.* [28] sur la convergence des méthodes d'optimisation couramment utilisées lors d'un calcul NEB. Leur simulation a porté sur un mécanisme de réarrangement par diffusion d'un conglomérat de six atomes de platine sur une surface (111) d'un système cubique faces centrées de platine.

Néanmoins, la méthode GL-BFGS n'est pas si optimale que le laisse supposer l'article de Sheppard *et al.* [28] Il est vrai que pour certains systèmes, comme l'inversion de la molécule d'ammoniac, ou la réaction de tautomérie céto-énolique de l'acétone, la convergence du NEB vers le CEM est rapide et d'une très grande efficacité par le biais de cette méthode – de l'ordre d'une cinquantaine d'itérations. Cependant, celle-ci n'est pas stable pour d'autres systèmes, par exemple, lorsque nous cherchons à étudier le processus de tautomérie au sein de la molécule d'acétylacétone. En effet, le calcul n'est en aucune manière capable de converger vers le CEM, et nous pouvons observer une forte instabilité dans l'estimation des forces en présence car la convergence de ces dernières est caractérisée par de fortes oscillations.

À l'inverse, une minimisation menée par l'emploi d'une méthode strictement fondée sur le gradient – méthode Quick-Min (QM) – présente l'avantage d'être stable. L'évolution de la force est lisse en fonction du nombre d'itérations, et le calcul converge, de manière certaine, vers le chemin réactionnel le plus proche de l'estimation initiale. Néanmoins, le nombre d'itérations est grand et la simulation peut être longue – 800 itérations dans le cas de la réaction de tautomérie de la molécule d'acétylacétone.

2.4.2 Discussion.

En conclusion, il est préférable d'utiliser des méthodes reposant exclusivement sur le calcul du gradient, car actuellement nous ne comprenons pas pourquoi les techniques d'optimisation fondées sur la matrice hessienne – *i.e.* la courbure de la SEP – fonctionnent pour certains systèmes, tandis que pour d'autres, elles n'aboutissent à aucune convergence des calculs [28]. Enfin, notons que, malgré le traitement global de la matrice hessienne, ce problème persiste et l'idée avancée suivant laquelle la méthode GL-BFGS serait optimale reste conditionnelle. Nous préconisons donc l'emploi d'algorithmes de minimisation basés uniquement sur le gradient, comme les optimiseurs QM et FIRE (ENCADRÉ 2.4).

Un débat a récemment éclaté quant à savoir si les calculs NEB convergeaient effectivement vers

2.4 Implémentation de la méthode.

le CEM. Par exemple, selon Quapp et Bofill [31], la méthode NEB ne permettrait que d'obtenir le chemin de gradient maximal. Cependant, Sheppard et Henkelman [32] ont répondu par une démonstration rigoureuse que tout calcul NEB ne pouvait mener qu'au CEM. Pour eux, toute autre observation ne peut résulter que d'une erreur d'implémentation de la méthode.

La méthode NEB est donc une méthode très robuste et simple de recherche de chemins de réaction, ainsi que d'états de transition, surtout depuis le développement de l'image montante CI-NEB. Cependant, il faut être conscient que cette méthode s'appuie sur une estimation unique du chemin, laquelle est généralement une simple interpolation linéaire. Aussi le CEM obtenu est-il toujours le plus proche de cette estimation initiale. Or, la SEP est généralement de grande dimension et suffisamment complexe pour supposer l'existence de bien d'autres chemins pouvant être caractérisés par des barrières d'activation plus ou moins favorables. Ainsi cette méthode, à l'instar de toute simulation, doit être vue comme une première appréciation permettant de guider notre raisonnement des phénomènes physico-chimiques ayant lieu au sein des réactions étudiées.

ENCADRÉ 2.4 Les algorithmes d'optimisation [28]

La méthode Steepest Descent (SD) :

Cette méthode est la plus simple de toutes les méthodes d'optimisation. Elle est rudimentaire et lente, mais très fiable dans le cadre de la méthode NEB car c'est une méthode s'appuyant purement sur le gradient, telle que :

$$ar{\mathbf{R}}_{\kappa}^{i+1} = ar{\mathbf{R}}_{\kappa}^{i} + lpha \mathbf{F}_{\kappa}^{ ext{NEB},i}$$
 ,

où *i* correspond à l'étape d'optimisation et où α est un paramètre ajustable. Le choix de la valeur du paramètre α influe sur l'efficacité et la stabilité de l'algorithme. Il doit être testé par l'utilisateur. La méthode Quick-Min (QM) :

La méthode Quick-Min est une amélioration de la méthode SD. Elle accélère le système dans la direction de la force en projetant le vecteur vitesse le long de la force NEB :

$$\mathbf{V}_{\kappa}^{i} = \begin{cases} \left(\mathbf{V}_{\kappa}^{i} \cdot \tilde{\mathbf{F}}_{\kappa}^{\text{NEB}, i} \right) \tilde{\mathbf{F}}_{\kappa}^{\text{NEB}, i} & \text{si } \mathbf{V}_{\kappa}^{i} \cdot \tilde{\mathbf{F}}_{\kappa}^{\text{NEB}, i} > 0 \\ 0 & \text{si } \mathbf{V}_{\kappa}^{i} \cdot \tilde{\mathbf{F}}_{\kappa}^{\text{NEB}, i} < 0 \end{cases}$$

Le symbole \sim renvoie à un vecteur normalisé. L'estimation des nouvelles positions et des nouvelles vitesses est ensuite obtenue en couplant la méthode à un algorithme de Verlet, ou à un propagateur eulérien, tel que :

$$\bar{\mathbf{R}}_{\kappa}^{i+1} = \bar{\mathbf{R}}_{\kappa}^{i} + \alpha \mathbf{V}_{\kappa}^{i} ,$$

$$\mathbf{V}_{\kappa}^{i+1} = \mathbf{V}_{\kappa}^{i} + \alpha \mathbf{F}_{\kappa}^{\text{NEB},i} ,$$

où α est un paramètre à déterminer à l'instar de la méthode SD. Cet algorithme de minimisation est le plus usité lors des simulations NEB.

La méthode Fast Inertial Relaxation Engine (FIRE) :

La méthode d'optimisation FIRE est entièrement basée sur la précédente technique de minimisation (QM), à la différence que cet algorithme présente un pas d'intégration α non constant, sujet à évoluer au cours de la relaxation. De plus, seule une certaine composante du vecteur vitesse est projetée le long du vecteur force. Ces modifications de la méthode QM tendent à rendre plus agressif l'algorithme de minimisation en accélérant la convergence de la bande élastique vers le CEM.

La méthode (Global) Limited-memory Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shano ((G)L-BFGS) :

L'algorithme L-BFGS est une méthode appartenant à la famille des méthodes quasi-newtoniennes. Il utilise, au cours de ses itérations, les informations relatives aux dérivées secondes afin de converger vers le minimum désiré. Les dérivées secondes sont contenues dans la matrice hessienne $\mathbf{H}_{\kappa,i}$. Celle-ci est construite à partir des pas itératifs antérieurs, d'où le terme de « *Limited-memory* ». De manière générale, plus le nombre d'itérations antérieures conservées en mémoire est grand, plus l'algorithme est stable – c'est d'ailleurs un paramètre important qui doit être défini par l'utilisateur. Les nouvelles positions sont alors calculées telles que :

$$\mathbf{\bar{R}}_{\kappa}^{i+1} = \mathbf{\bar{R}}_{\kappa}^{i} + \mathbf{H}_{\kappa,i}^{-1} \mathbf{F}_{\kappa}^{\text{NEB},i}$$
 ,

où le symbol ⁻¹ représente l'inversion de la matrice $\mathbf{H}_{\kappa,i}$.

La méthode GL-BFGS est une version globale du précédent algorithme brièvement introduit. Dans cette approche, toutes les images de la bande élastique sont optimisées simultanément en une seule itération au lieu d'optimiser individuellement les *N* images de la bande. De cette manière, les interactions entre les images sont recouvrées dans l'expression de la matrice hessienne. L'optimisation de la chaîne d'images devient alors plus stable que dans le cas précédent.



La réaction de tautomérie de la molécule d'acétylacétone dans le vide et en présence de molécules d'eau explicites

La méthode du Nudged Elastic Band (NEB) [10] se présente comme une méthode de choix lorsqu'il s'agit de représenter globalement la transformation d'un système chimique, ou solide; tout particulièrement depuis 2000 où cette méthode permet d'estimer quantitativement la valeur de la barrière d'activation par la méthode de l'image montante CI-NEB [12]. Ainsi un premier raisonnement thermodynamique peut-il être entrepris. Cependant, il s'agit d'une technique de simulation « *statique* », dans le sens où aucune propriété dynamique ne peut être dégagée d'une telle méthode. Elle ne peut représenter qu'une estimation du mécanisme réactionnel pris à la température du zéro absolu. Historiquement, cette méthode a été développée pour des études menées en phase condensée, comme, par exemple, l'adsorption d'une molécule [33, 34], ou encore la diffusion de défauts ponctuels à la surface d'un métal [35] – ou à travers des joints de grain. Cette méthode a donc été largement implémentée dans la plupart des codes employant des conditions aux limites périodiques et se reposant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Dans la suite de ce chapitre, nous avons cherché à étudier le processus de tautomérie de la molécule d'acétylacétone (ACAC) à l'aide de ladite méthode CI-NEB. La réaction a été simulée dans le vide et en présence de molécules d'eau explicites. L'objectif de ces modélisations est de déterminer la barrière d'activation des transformations céto-énoliques. En effet, la connaissance de cette grandeur est essentielle pour préparer, par le biais d'une expérience pompe-sonde, le système moléculaire dans une excitation vibrationnelle propice permettant d'induire la réaction.

Avant de présenter l'ensemble de nos résultats, précisons que la technique de recherche d'état de transition CI-NEB nécessite la connaissance de l'état de départ et de l'état d'arrivée. Aussi est-il impératif d'avoir une connaissance précise de ces états, lesquels doivent être d'énergie minimale. Les géométries de la molécule d'ACAC seule, et en présence de molécules d'eau, sous sa forme β -dicétone et sous sa forme énol, ont donc été optimisées (ENCADRÉ 3.2). Ces optimisations de géométrie ont toutes été réa-lisées à l'aide du programme VASP [25, 26] au niveau de théorie PAW/PW91/PW¹ (ENCADRÉ 3.1).

Il existe, toutefois, un questionnement, au sein de la communauté scientifique, quant à l'emploi de tels programmes pour la modélisation de molécules isolées. Cependant, nous montrerons l'efficacité que peuvent présenter ces codes « *périodiques* » (ANNEXE II) dans l'étude des transformations moléculaires.

^{1.} L'acronyme PW renvoie aux fonctions de la base employée, lesquelles sont des ondes planes – en anglais, *Plane Waves* (PW) –, et l'acronyme PAW correspond au pseudo-potentiel issu de la méthode *Projector Augmented Wave* (PAW) [27].

ENCADRÉ 3.1 Nomenclature des calculs

Chaque calcul sera donné suivant cette nomenclature : (i) l'acronyme du niveau de théorie (HF, DFT, PAW, MP, *etc*), (ii) la fonctionnelle d'échange et corrélation (ANNEXE I) utilisée (B3LYP, PW91, BHLYP, *etc*) – uniquement dans le cas des méthodes DFT – et (iii) la base de fonctions employée (PW, 6-31G, ccPVDZ, *etc*).

Dans ce chapitre, nous détaillerons, dans un premier temps, les résultats obtenus pour le transfert de proton intramoléculaire ayant lieu au sein de la molécule d'ACAC seule. Nous mettrons l'accent sur la pertinence du choix de notre fonctionnelle et nous insisterons sur le fait que le code « *périodique* » VASP est tout à fait en mesure de décrire un système isolé. Puis, dans un seconde temps, nous présenterons les simulations que nous avons effectuées en présence de molécules d'eau et nous mettrons en avant les propriétés catalytiques de ces dernières sur la réaction de tautomérie céto-énolique.

ENCADRÉ 3.2 Optimisation de géométrie

Une optimisation de géométrie consiste à déplacer le système sur la surface d'énergie potentielle (SEP) – construite dans l'approximation de Born-Oppenheimer (ANNEXE I) – à partir d'une géométrie initiale. Comme toute optimisation, celle de la géométrie de la molécule repose sur l'évaluation du gradient de la surface. Le système se déplace alors le long de ce dernier, jusqu'à ce que celui-ci s'annule ^{*a*}.

Malheureusement, la SEP présente, dans la grande majorité des cas, un très grand nombre de minima ^b. De l'ensemble de ces minima se distingue celui de plus basse énergie : le minimum global; les autres sont qualifiés de minima locaux. Il est impossible de savoir, à la suite d'une optimisation de géométrie, si la structure vers laquelle le calcul a convergé correspond à l'état de plus basse énergie, car le minimum obtenu dépend entièrement de la géométrie initialement choisie. La recherche du minimum global est donc très délicate, même en passant par des méthodes de dynamique moléculaire « *classique* »^c. En effet, si l'énergie cinétique de la molécule n'est pas suffisante, le système peut rester piégé au sein d'un bassin et ne jamais s'en échapper; atteindre le minimum voisin, lequel pouvant être potentiellement global, lui est alors impossible. De plus, de pareilles méthodes peuvent être extrêmement coûteuses en temps de calcul car il faut échantillonner suffisamment longtemps la SEP afin d'être sûr d'avoir atteint effectivement le minimum global recherché. Il est donc essentiel de rester critique vis-à-vis des structures que nous pouvons obtenir. Encore une fois, toute modélisation n'est qu'une image limite servant à guider l'interprétation rationnelle de la réalité.

a. Le gradient de la SEP représente la force intramoléculaire qu'exerce le cortège électronique sur les noyaux, celleci est aussi connue sous le nom de force d'Hellmann-Feynman.

b. Principalement lorsque la molécule se compose de plus de trois atomes.

c. J'entends ici par « *classique* » les dynamiques microcanoniques pour lesquelles la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle est égale à une constante, et les dynamiques canoniques où la température du système est maintenue fixe par l'emploi d'un thermostat.

3.1 La réaction de tautomérie céto-énolique dans le vide.

3.1 La réaction de tautomérie céto-énolique dans le vide.

Une réaction de tautomérie est un équilibre entre deux groupements chimiques impliquant le transfert d'un proton d'un site moléculaire vers un autre (FIGURE 3.1). Dans le cas de la molécule d'ACAC, il s'agit d'un équilibre qualifié de céto-énolique car celui-ci met en jeu une fonction cétone et une fonction énol – *i.e.* alcool.



proton entre le carbone central et un des deux atomes d'oxygène. Les flèches symbolisent le réarrangement des doublets électroniques.

Sous sa forme cétone, la molécule d'ACAC présente deux groupements carboxylique situés en β l'un de l'autre; d'où son nom de β -dicétone. Expérimentalement [36, 37], on recense pour ce tautomère deux conformations stables dans le vide, lesquelles seront notées **K1** et **K2** dans la suite de ce chapitre. Il s'agit de deux rotamères se distinguant par la rotation des deux groupements carbonyle autour des liaisons σ carbone-carbone C1–C2 et C1–C3 (FIGURE 3.2).

Dans le vide, la forme β -dicétone n'est pas le tautomère le plus stable. Le proton préfère se localiser autour d'un des atomes d'oxygène formant ainsi une fonction alcool. Le fait que la molécule d'ACAC, dans le vide, affectionne particulièrement la forme énol **E** (FIGURE 3.2) s'explique par la présence d'une liaison hydrogène intramoléculaire fortement stabilisante entre le groupement hydroxyle et le groupement carbonyle. Celle-ci se voit d'ailleurs couplée à un système de liaisons π conjuguées, où la délocalisation des électrons tend à renforcer, par résonance, la liaison hydrogène. Elle devient alors extrêmement forte, et nous parlons, dans ce cas, de liaison hydrogène assistée par résonance [38] (FI-GURE 3.3).

Dans un cas limite, la forte conjugaison du système de liaisons π peut mener la liaison hydrogène à devenir symétrique (O–H···O \longrightarrow O–H–O). Le proton est alors partagé de manière égale entre les deux atomes d'oxygène donneur et accepteur. En d'autres termes, il n'y a plus de distinction entre la liaison covalente O–H et la liaison non-covalente H···O. Dans ce cas, les liaisons impliquées dans la structure annulaire centrale sont toutes égales et les deux atomes d'oxygène deviennent proches l'un de l'autre. L'atome d'hydrogène se situe alors à mi-chemin des deux atomes d'oxygène et le groupe ponctuel de symétrie de la molécule se trouve changée en C_{2v}, tandis qu'au préalable celle-ci était de symétrie C_s [38]. Cependant, la question de la symétrie adoptée par la molécule d'acétylacétone sous sa forme énol, dans son état fondamental, se pose encore.

CHAPITRE 3 : La réaction de tautomérie de la molécule d'acétylacétone dans le vide et en présence de molécules d'eau explicites





En effet, nous pouvons trouver dans la littérature une pléthore d'études théoriques et expérimentales visant à résoudre la structure géométrique du tautomère énol, et deux écoles s'affrontent sur ce sujet capital pour comprendre le comportement de la liaison hydrogène. Expérimentalement, par exemple, Lowrey *et al.* [39] et Caminati et Grabow [40], ont prouvé par diffraction électronique et par spectroscopie rotationnelle que la molécule présente une symétrie de type $C_{2\nu}$, tandis que Camerman

3.1 La réaction de tautomérie céto-énolique dans le vide.

et al. [41] et Srinivasan *et al.* [42], concluent à une symétrie de type C_s à partir d'expériences de diffraction X et de diffraction électronique. Pour ce qui est des études théoriques, la très grande majorité des articles confirme l'hypothèse selon laquelle la symétrie C_s serait celle du conformère le plus stable de la forme énol [36, 43, 44, 45, 46]. Seul un article rapporte, via un calcul MP2/D95++** l'obtention d'une structure stable de symétrie $C_{2\nu}$ [47].

Dans la suite de cette section, nous allons discuter des différents conformères **K1**, **K2** et **E** que nous avons obtenus avec notre niveau de calcul PAW/PW91/PW. Nous mettrons principalement l'accent sur l'efficacité de la fonctionnelle choisie, ainsi que sur la base de fonctions employée, en comparant nos résultats avec un ensemble de données issues de la littérature. Cette discussion résulte des remarques que j'ai pu avoir au cours de mes différentes présentations posters et orales, lesquelles m'ont motivé à vérifier la qualité de notre approche.

3.1.1 Géométrie optimale de la forme énol.

D'après le TABLEAU 3.1, les paramètres géométriques que nous avons obtenus sont très proches de ceux issus de l'expérience [39], ainsi que d'autres niveaux de calcul – la structure moléculaire est représentée en FIGURE 3.2 au conformère **E**. Cependant, à l'instar des données expérimentales, nous pouvons observer une forte fluctuation de la position du proton H1 au regard des différentes simulations rencontrées dans la littérature [36, 37]. Par exemple, la liaison hydrogène peut varier de 0,5 Å et l'angle de la liaison C1–O1–H1 peut être compris entre 100° et 110°. L'interaction O1–H1…O2 ne semble donc pas évidente à décrire. Néanmoins, la structure annulaire que nous avons obtenue constitue un entre deux entre les structures de symétrie $C_{2\nu}$ et C_s . Notre géométrie apparaît donc comme un bon compromis au milieu de ce débat.

Toutefois, l'idée première de cette thèse est d'induire la réaction de tautomérie par l'utilisation d'un champ électromagnétique intense et ultra-court. Or, comme le tautomère énol est la forme la plus stable de la molécule, il va donc être nécessaire de rompre la liaison hydrogène intramoléculaire – la-quelle est particulièrement forte au sein de la molécule. Aussi faut-il s'assurer que la méthode employée décrive bien cette liaison.

Nous constatons d'après le TABLEAU 3.2 que, là encore, les différents niveaux de théorie [48] ne sont pas égaux vis-à-vis de la description de la force de la liaison hydrogène. Par exemple, les méthodes n'incluant pas de corrélation dynamique (ANNEXE I), ou usant d'un traitement perturbatif, ne peuvent correctement décrire cette liaison car son énergie se voit sous-estimée. Par exemple, la méthode Hartree-Fock (HF) (ANNEXE I) présente une énergie de liaison de l'ordre de 60 kJ/mol, soit 20 kJ/mol en-dessous de la valeur expérimentale (80 kJ/mol). Il semble donc nécessaire d'utiliser des méthodes qui traitent la corrélation de façon explicite, comme les méthodes DFT. En effet, dans notre approche, l'énergie de la liaison hydrogène semble correcte; il n'y a que quatre kilojoules par mole (kJ/mol) d'écart avec l'énergie mesurée expérimentalement.

De plus, soulignons que, selon Fellers *et al.* [49], la complétude d'une base d'ondes planes permet de mieux décrire les régions interatomiques² et donc les zones impliquant des liaisons hydrogène. Voilà pourquoi, dans le cadre de nos simulations, la liaison hydrogène est bien décrite.

^{2.} En effet, les régions interatomiques sont caractérisées par de faibles variations de potentiel. Ainsi l'emploi d'une base d'ondes planes, dans ces zones, est-il apprécié pour décrire les électrons.
CHAPITRE 3 : La réaction de tautomérie de la molécule d'acétylacétone dans le vide et en présence de molécules d'eau explicites

Paramètres géométriques **AM1** [36] **BHLYP** [37] **MP2** [37] **Exp. (C_s)** [42] **Exp.** (C_{2v}) [39] Nous **Distances** (Å) 1,360 1,311 1,325 1,321 1,323 1,315 $r_{\rm C2-O1}$ 1,243 1,224 1,247 1,262 1,315 1,272 *r*_{C3=O2} 1,366 1,366 1,359 1,384 1,353 1,416 $r_{C1=C2}$ 1,458 1,439 1,441 1,443 1,416 1,426 $r_{\rm C1-C3}$ 1,496 1,483 1,488 1,504 1,497 1,506 $r_{\rm C2-CH_3}$ 1,490 1,499 1,504 1,518 1,497 1,494 $r_{\rm C3-CH_3}$ 1,100 1,071 1,078 1,102 1,088 *r*_{C1-H2} _ 0,975 0,980 1,004 1,003 1,192 1,061 *r*_{01–H1} 2,044 1,664 1,598 1,683 1,192 1,470 *r*_{H1}...02 2,830 2,542 2,525 2,592 2,381 2,469 *r*₀₁...02 Angles (°) 123,2 121,9 121,7 123,1 120,0 121,1 $\delta_{\text{O2}=\text{C3}-\text{C1}}$ 125,1 120,9 120,3 120,4 118,0 119,8 $\delta_{C2-C1-C3}$ 122,4 120,7 125,8 121,9 123,5 120,0 $\delta_{\mathrm{C1-C2-O1}}$ 116,1 119,4 119,5 121,0 120,5 $\delta_{\rm C2-C1-H2}$ 103,7 $\delta_{\mathrm{C2-O1-H1}}$ 110,2 107,2 104,7 116,1 88,0 99,3 100,8 100,0 108,5 88,0 100,4 $\delta_{C3=O2\cdots H1}$ 136,3 146,8 151,3 148,4 174,0 154,3 $\delta_{\rm O1-H1\cdots O2}$ Angles dièdres (°) 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0,3 $\omega_{\text{C1-C2-O1-H1}}$ 0,0 0,0 0,0 0,0 0,0 0,0 *ω*_{01-C3-C2=O2}

TABLEAU 3.1Paramètres géométriques du tautomère énol E

Tableau des paramètres géométriques pour la molécule d'acétylacétone sous sa forme énol E. Les valeurs obtenues par nos calculs PAW/PW91/PW sont comparées à celles d'un calcul semi-empirique AM1 [36], ainsi qu'à celles provenant de deux autres calculs *ab initio* MP2/TZVPP [37] et DFT/BHLYP/TZVPP [37]. Les paramètres expérimentaux sont donnés pour les deux symétries C_s et C_{2v} . La structure C_s est issue de l'article de Srinivasan *et al.* [42], tandis que la structure C_{2v} est issue du travail expérimental de Lowrey *et al.* [39]

TABLEAU 3.2

Énergies de la liaison hydrogène

Liaison hydrogène	HF [48]	MP2 [48]	B3LYP [48]	Exp. [38, 50]	Nous
<i>r</i> _{O1···O2} (Å)	2,627	2,559	2,519	~ 2,550	2,469
$E_{\rm LH}$ (kJ/mol)	63	68	73	~ 80	76

Tableau des différentes valeurs d'énergie de la liaison hydrogène intramoléculaire obtenues pour différents niveaux de théorie [48] (HF/6-31G**, MP2/6-31G**, B3LYP/6-31G**). Ces données sont comparées aux résultats expérimentaux moyennés sur un ensemble d'articles de la littérature [38, 50], ainsi qu'à notre résultat PAW/PW91/PW.

3.1.2 Géométries optimales de la forme β -dicétone.

Le conformère le plus couramment étudié dans la littérature est le conformère **K1** [46, 51, 43, 44] (FIGURE 3.2). Il est caractérisé par une forte répulsion des deux fonctions cétone, où l'angle dièdre entre ces deux groupements peut être proche d'une centaine de degré (cela lui confère, d'ailleurs, une belle allure de « *papillon* »!). Sa symétrie appartient au groupe ponctuel C_2 et il correspond à la conformation la plus stable rencontrée en phase gaz pour la forme β -dicétone.

Le second conformère **K2** (FIGURE 3.2) est, quant à lui, rarement étudié [37] – c'est d'ailleurs sur ce dernier que nous allons nous concentrer dans la suite de cette partie. Celui-ci a la propriété de conserver sa stabilité même lorsque la molécule d'ACAC se retrouve en milieu solvaté. Il est d'ailleurs d'autant plus stabilisé que le milieu est plus polaire [37]. L'étude de ce conformère apparaît donc comme capitale pour comprendre les différences notoires existant au sein du processus de tautomérie entre la phase gaz et la phase solvatée. De plus, la différence d'énergie entre ces deux rotamères n'est que d'environ 4 à 8 kJ/mol. Comparée à l'agitation thermique $k_{\rm B}T$, prise à la température ambiante ³, cette énergie indique que ce rotamère n'apparaît pas comme une géométrie chimérique inaccessible au système. Mais pour-quoi est-il alors si peu étudié?

Selon Schlund *et al.* [37], l'emploi d'une fonctionnelle n'incluant pas, ou peu, d'échange exact HF ne permettrait pas de localiser le minimum d'énergie associé à la forme **K2**. Par exemple, la fonctionnelle B3LYP [52, 53] est incapable de déterminer ce minimum. Or, cette fonctionnelle étant très largement employée par la communauté scientifique, cela pourrait expliquer que cette conformation de la forme β -dicétone soit très peu présente dans la littérature. Cependant, il est à souligner qu'au cours de notre étude, le conformère **K2** a pu être facilement obtenu par l'emploi de la fonctionnelle PW91 [54], laquelle, appartenant à la famille des fonctionnelles GGA (ANNEXE I), n'inclut pourtant aucun terme d'échange exact HF. Aussi le problème ne semble-t-il pas uniquement lié à la description du terme d'échange au sein de la fonctionnelle, comme le présupposent Schlund *et al.* [37].

Pour obtenir ce conformère, nous sommes partis de la conformation pour laquelle l'angle dièdre de la fonction cétone est nul (FIGURE 3.4) – la géométrie de la molécule est alors associée au groupe ponctuel C_{2v} . Nous avons ensuite appliqué une légère rotation autour de la liaison σ établie entre les atomes de carbone C1 et C2, et une optimisation basée sur un algorithme du gradient conjugué nous a alors permis de converger vers le minimum associé à la conformation **K2**.

Nous avons pris plusieurs valeurs de départ pour l'angle dièdre $\omega_{C3-C1-C2=O1}$ (points cyan de la FIGURE 3.4) et nos optimisations ont mis en évidence un intervalle compris entre 100° et 135° pour lequel l'énergie de la molécule est quasiment constante avec une énergie « *absolue* » d'environ –88,15 eV (FIGURE 3.4) ^{4 5}. De plus, les structures présentant un angle $\omega_{C3-C1-C2=O1}$ égal à 0° et 180° apparaissent comme des maxima le long de cette coordonnée interne. Aussi ne s'agit-il en rien de minima comme l'ont proposé Nagy *et al.* [46] et Alagona et Ghio [51] dans leurs articles de 2008.

Notons, cependant, que les auteurs ont utilisé une fonctionnelle B3LYP associée à une base de fonctions 6-31G^{*}. Or, d'après les considérations de Schlund *et al.* [37], cela prouve bien que la fonction-

^{3.} $k_{\rm B}T \sim 8 \text{ kJ/mol}$, pour T = 300 K.

^{4.} Notons que les valeurs d'angle obtenues après les optimisations de géométrie de la molécule d'ACAC dépendent de la précision appliquée pour la convergence des forces, soit 0,01 eV/Å; ce qui est la précision DFT.

^{5.} L'énergie absolue de la molécule est donnée en électronvolt (eV) car c'est sous cette unité que sont calculées les énergies avec le programme VASP; 1 eV ~ 96 kJ/mol.

CHAPITRE 3 : La réaction de tautomérie de la molécule d'acétylacétone dans le vide et en présence de molécules d'eau explicites

nelle B3LYP n'est pas en mesure de décrire correctement cette structure. En effet, la forme **K2** étant une conformation rotationnelle intermédiaire entre les deux formes limites, pour lesquelles $\omega_{C3-C1-C2=O1}$ est égal à 0° ou à 180°, si aucun calcul B3LYP n'est en mesure de décrire la conformation **K2**, cela implique que, dans le paradigme de cette fonctionnelle, celle-ci correspond à un extremum – ou à un quelconque point non stationnaire. Or, les formes limites ne peuvent posséder, physiquement, une quelconque stabilité compte tenu des interactions électroniques existant entre les deux groupements carbonyle, ainsi qu'au regard de l'encombrement stérique inhérent au groupement méthyle. Nous pouvons donc avancer que les propos tenus par Nagy *et al.* [46] et Alagona et Ghio [51] ne sont pas consistants, et que la fonctionnelle B3LYP ne peut constituer un choix judicieux pour l'étude de ce système.



FIGURE 3.4 Énergie du conformère **K2** le long de l'angle dièdre $\omega_{C3-C1-C2=O1}$

Les données géométriques, ainsi que les énergies, issues d'autres méthodes de calcul sont reportées dans le TABLEAU 3.3. Les énergies se présentent sous la forme d'une énergie relative évaluée par rapport à l'énergie minimale de la forme énol⁶ ($\Delta E = E_{0,él}(\beta$ -dicétone) – $E_{0,él}(énol)$) – *i.e.* énergie de réaction.

D'après le TABLEAU 3.3, nous pouvons observer, d'une part, que les paramètres géométriques de la conformation **K2** calculés à partir de notre niveau de calcul PAW/PW91/PW sont très proches de ceux obtenus expérimentalement [39], et d'autre part, qu'ils sont très semblables à ceux trouvés par d'autres familles de simulation (méthode semi-empirique AM1 [36], méthode des perturbations MP2 [37] (AN-NEXE I)), ou par toute autre fonctionnelle (BHLYP) [37].

Par contre, l'énergie de réaction calculée par notre méthode de simulation est surestimée en comparaison avec les données de la littérature. Cela peut être relié à la base de fonctions employée. En effet, le fait d'utiliser une base d'ondes planes nous permet de tendre vers la limite de la base complète, ce qui

^{6.} Celle-ci est prise en tant que référence en raison de sa grande stabilité.

3.1 La réaction de tautomérie céto-énolique dans le vide.

pourrait expliquer, en partie, cette surestimation de l'énergie de réaction vis-à-vis des autres méthodes de simulation [49]. Nous pouvons alors supposer que la bonne adéquation des résultats obtenus par les calculs issus de l'emploi d'une base de fonctions localisées (TZVPP) avec les données expérimentales résulte peut-être d'une heureuse compensation d'erreur.

Paramètres géométriques	AM1 [36]	BHLYP [37]	MP2 [37]	Exp. [39]	Nous
Distances (Å)					
<i>r</i> _{C2=O1}	1,235	1,195	1,217	1,225	1,224
<i>r</i> _{C1-C2}	1,509	1,516	1,517	1,540	1,534
<i>r</i> _{C2-CH3}	1,492	1,500	1,506	-	1,504
<i>r</i> _{C1-H1}	1,223	1,082	1,089	-	1,098
<i>r</i> _{C-H(CH3)}	1,118	1,084	1,085	1,109	1,101
Angles (°)					
$\delta_{\mathrm{O1=C2-C1}}$	121,2	119,7	120,3	120,0	120,2
$\delta_{\mathrm{C2-C1-C3}}$	111,2	114,4	112,0	114,0	114,2
$\delta_{\mathrm{C1-C2-C(CH_3)}}$	115,6	117,7	116,7	125,0	116,7
$\delta_{ m H1-C1-H2}$	108,5	107,5	108,1	-	107,1
$\delta_{\text{C2-C-H(CH_3)}}$	110,1	109,9	110,0	109,3	109,1
$\delta_{ m C2-C1-H1}$	109,1	108,4	109,2	-	109,2
Angles dièdres (°)					
ω _{C3-C1-C2=O1}	103,7	108,3	100,5	-	105,8
$\omega_{\text{H1-C(CH_3)-C2=O1}}$	4,3	7,3	9,3	-	8,1
$\omega_{O2=C3-C2=O1}$		103,8	92,4	-	95,6
Énergie (kJ/mol)					
ΔE	_	25	28	-	45
Δ <i>H</i> (300 K)	_	_	_	17	40

TABLEAU 3.3 Paramètres géométriques du tautomère β -dicétone **K2**

Tableau des paramètres géométriques et des énergies relatives de la molécule d'acétylacétone sous sa forme β -dicétone K2. Les valeurs obtenues par nos calculs PAW/PW91/PW sont comparées à celles résultant d'un calcul semi-empirique AM1 [36], ainsi qu'à celles de deux autres calculs *ab initio* MP2/TZVPP et DFT/BHLYP/TZVPP [37]. Les paramètres expérimentaux sont issus d'une expérience de diffraction électronique menée par Lowrey *et al.* [39], tandis que l'enthalpie de réaction Δ H expérimentale est une moyenne d'un ensemble de données expérimentales déterminées à 300 K [55].

La valeur expérimentale moyenne, elle, a été obtenue à température ambiante (300 K) [55] – il s'agit en réalité d'une enthalpie de réaction ⁷ ($\Delta H = \Delta E + \Delta E_{vib}$). Nous avons alors cherché à inclure la contribution des degrés vibrationnels afin d'établir une meilleure évaluation des énergies; correction ZPE – en anglais, *Zero Point Energy* (ZPE). Cependant, en agissant de la sorte, la différence d'énergie entre les deux tautomères n'est corrigée que de quatre kilojoules par mole; notre énergie de réaction reste donc surestimée. Néanmoins, Bauer et Wilcox [55] ont soulevé l'idée suivant laquelle il n'est peut

^{7.} L'enthalpie s'exprime par : $H = E_{0,\text{él}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{trans}} + E_{\text{rot}} + PV$.

CHAPITRE 3 : La réaction de tautomérie de la molécule d'acétylacétone dans le vide et en présence de molécules d'eau explicites

être pas possible de décrire, par des calculs *ab initio*, la différence d'énergie des tautomères avec une précision expérimentale. Ainsi, la valeur que nous avons obtenue doit être vue comme un ordre de grandeur renseignant sur la stabilité relative des deux formes de la molécule d'ACAC.

Toutefois, au regard de l'ensemble de nos résultats, notre approche fondée sur l'utilisation de la fonctionnelle PW91 et sur l'emploi d'une base d'ondes planes semble assez robuste pour décrire correctement l'ensemble des structures géométriques ainsi que les énergies de liaisons, lesquelles sont des propriétés importantes dans l'étude d'une transformation chimique.

Convaincus de la qualité de notre niveau de calcul, nous allons maintenant étudier le chemin de réaction reliant les deux tautomères stables **K2** et **E** de la molécule d'ACAC afin d'évaluer sa barrière d'activation et la géométrie de son complexe activé. Pour cela nous avons utilisé la méthode présentée au chapitre précédent : la méthode CI-NEB.

3.1.3 Chemin réactionnel d'énergie minimale.

L'initialisation de la bande élastique a été réalisée grâce à une interpolation linéaire entre les formes tautomères **K2** et **E** en utilisant un ensemble de huit images. Malheureusement, cette première estimation du chemin faisait passer le proton H1 beaucoup trop près du carbone central C1. Nous avons donc corrigé la géométrie des images composant la bande en imposant une distance interatomique minimale de 1,0 Å. Le chemin d'énergie a finalement été obtenu, à la suite d'une minimisation de 800 itérations, en utilisant l'algorithme Quick-Min [28].

200ET 150Énergie (kJ/mol) ΔE^{\ddagger} = 207 kJ/mol100 Forme β -dicétone **K2** 50Forme énol E 0 $\Delta E = -45 \text{ kJ/mol}$ -50-3-2 $^{-1}$ 0 1 23 4 5Coordonnée de réaction ζ

FIGURE 3.5 Chemin d'énergie minimale pour la réaction de tautomérie dans vide

Chemin d'énergie minimale de la réaction de tautomérie, ayant lieu au sein de la molécule d'acétylacétone, obtenu à l'aide de la méthode CI-NEB PAW/PW91/PW en utilisant 8 images (points cyan) à l'intérieur de la bande.

3.1 La réaction de tautomérie céto-énolique dans le vide.

Le profil de la réaction est donné dans la FIGURE 3.5. L'origine de la coordonnée de réaction est déterminée à partir de la position de l'état de transition $\mathbf{ET} - i.e.$ maximum de la courbe. De cette manière, lorsque celle-ci est positive le système est décrit à l'intérieur du puits de potentiel associé à la forme énol **E**, et, à l'inverse, lorsque celle-ci est négative le système se situe au sein du puits de potentiel associé à la forme énol **E**, et, à l'inverse, lorsque celle-ci est négative le système se situe au sein du puits de potentiel associé à la forme β -dicétone **K2**. Le CEM se lit de gauche à droite et l'origine des énergies électroniques est prise par rapport à l'énergie de la forme **K2**. En d'autres termes, nous avons regardé la transformation de la molécule de sa forme β -dicétone vers sa forme énol. Dans ce sens de réaction, l'état final est de plus basse énergie et la réaction est alors qualifiée d'exothermique. Cela signifie que le système se stabilise en dissipant de l'énergie sous forme de chaleur. Le processus inverse⁸, est, lui, qualifié d'endothermique, le système doit absorber de l'énergie pour atteindre sa forme plus « *instable* ».

Néanmoins, pour qu'une telle réaction se fasse, il faut que le système franchisse un « *mur* » de potentiel, aussi appelé barrière d'activation, ou encore énergie d'activation. Cette énergie représente donc l'énergie minimale qu'il faut fournir au système pour que la transformation se produise. C'est une énergie relative ΔE^{\ddagger} calculée entre l'énergie de l'état de transition et l'énergie d'un des deux minima auxquels l'état de transition est relié. Pour la réaction de tautomérie, nous avons estimé cette barrière de réaction à 207 kJ/mol pour la forme β -dicétone et à 251 kJ/mol pour la forme énol. Aussi pouvons-nous avancer, au regard des fortes différences d'énergie existant entre les structures clefs de la transformation, que le processus de tautomérie n'est pas spontané à basse température. Cela signifie que cette transformation ne peut exister que si l'environnement est en mesure de fournir suffisamment d'énergie, soit sous forme de rayonnement, soit sous forme de chaleur.

Géométrie du complexe activé.

Dans la suite de cette section, nous allons discuter de la géométrie du complexe activé **ET** obtenu via notre calcul CI-NEB et nous chercherons à comprendre par de simples considérations géométriques pourquoi cette barrière d'activation est si haute.

FIGURE 3.6 Complexe activé **ET** de la molécule d'acétylacétone



Structure géométrique du complexe activé obtenu à partir de la méthode CI-NEB PAW/PW91/PW pour la réaction de tautomérie de la molécule d'acétylacétone dans le vide.

^{8.} Dans l'hypothèse d'une réaction réversible.

CHAPITRE 3 : La réaction de tautomérie de la molécule d'acétylacétone dans le vide et en présence de molécules d'eau explicites

La FIGURE 3.6 révèle que cette géométrie est caractérisée par un partage du proton H1 entre l'atome de carbone central C1 et l'atome d'oxygène O1. La liaison C1–H1 y est fortement étirée d'environ 0,5 Å, tandis que la distance $r_{H1...O1}$ est proche de celle d'une liaison O–H courante (1,061 Å), ce qui laisse supposer que la fonction alcool commence à se former à l'état de transition. Aussi le complexe activé est-il plus proche de la forme énol et le postulat de Hammond ⁹ n'est, par conséquent, pas vérifié dans ce cas; ce qui explique cette forte barrière d'activation. En effet, atteindre l'état de transition nécessite une grande modification conformationnelle, principalement l'élongation de la liaison C1–H1. Or, c'est une liaison très forte. Il est donc nécessaire d'apporter beaucoup d'énergie pour parvenir à l'étirer suffisamment. D'ailleurs, nous pouvons remarquer que les énergies d'activation calculées sont corrélées à l'élongation de cette liaison. Par exemple, d'après le TABLEAU 3.4, plus la liaison C1–H1 est étirée – *i.e.* longue –, plus la barrière d'activation est élevée.

 TABLEAU 3.4
 Paramètres géométriques du complexe activé ET

État de transition	Alagona et al. [51]	Kaweetirawatt et al. [56]	Nous
Paramètres géométriques (Å)			
<i>r</i> _{C1-H1}	1,544	1,518	1,483 (1,098)
<i>r</i> _{H1···O1}	1,239	1,269	1,289 (2,518)
Énergie (kJ/mol)			
ΔE^{\ddagger}	258	224	207
CIR (i cm ⁻¹)	1885,79	-	1873,39

Valeurs de la barrière d'activation pour le processus de tautomérie dans le vide et paramètres géométriques des liaisons impliquées dans le transfert de proton (les valeurs entre parenthèses sont celles de l'état initial – forme β -dicétone). Ces données sont comparées à celles de la littérature [51, 56], toutes obtenues via un calcul DFT/B3LYP/6-31G^{*}. Enfin, la fréquence imaginaire (CIR) (ENCADRÉ 3.3) de l'état de transition a été calculée afin de s'assurer de la bonne qualité de nos simulations.

Ainsi pouvons-nous avancer que : l'énergie de la barrière d'activation provient en grande partie de l'étirement de la liaison C1–H1. Nous verrons, dans le prochain chapitre, que ce raisonnement intuitif basé sur des notions de distances peut être parfaitement rationalisé en introduisant des considérations topologiques issues de la densité électronique via la théorie quantique des atomes dans la molécule – en anglais, *Quantum Theory of Atoms In Molecule* (QTAIM) [16].

Toutefois, remarquons encore que la géométrie du complexe activé, ainsi que la valeur de la barrière d'activation, sont assez proches de celles trouvées dans la littérature, comme le montre le TABLEAU 3.4. Cependant, notre barrière d'activation est plus faible et la liaison C1–H1 est moins étirée. En conclusion de cette première section, nos calculs viennent enrichir la base de données de la littérature, laquelle fournit peu d'informations relatives à cette transformation. De plus, les données existantes proviennent de calculs DFT/B3LYP avec une base de fonctions 6-31G^{*} relativement petite. Or, nous avons vu que cette fonctionnelle n'est pas adaptée pour l'étude d'un tel système, car le degré de liberté associé à

^{9.} Le postulat de Hammond stipule que la structure du complexe activé est plus proche de celle des réactifs dans le cas d'une réaction exothermique, et plus proche de celle des produits dans le cas d'une réaction endothermique. Aussi, plus la géométrie du complexe activé est proche du réactif – ou du produit suivant le sens de la réaction – plus la barrière d'activation est basse.

3.2 La réaction de tautomérie en présence de molécules d'eau explicites.

l'angle dièdre $\omega_{C3-C1-C2=O1}$ est mal décrit. Nos simulations apportent donc un regard plus précis, et confirment l'infaisabilité, sans un apport d'énergie conséquent, de cette transformation en phase gaz.

ENCADRÉ 3.3 Fréquence imaginaire et CIR

Chaque recherche de point stationnaire sur la SEP – *i.e.* minimum d'énergie ou état de transition – doit être impérativement accompagnée d'une analyse des modes de vibration de la molécule. Cette analyse se base sur la diagonalisation de la matrice hessienne dont les valeurs propres nous renseignent sur la courbure de la SEP au point associé à la géométrie considérée.

Une géométrie moléculaire est attribuée à un minimum d'énergie, si et seulement si, chaque valeur propre de la matrice hessienne présente une valeur positive. À l'inverse, si une unique valeur propre est négative, celle-ci elle est affectée à une fréquence imaginaire, et il s'agit alors d'un état de transition. Le vecteur propre associé à la fréquence imaginaire est, quant à lui, appelé co-ordonnée intrinsèque de réaction (CIR).

3.2 La réaction de tautomérie en présence de molécules d'eau explicites.

Les propriétés de la molécule d'ACAC sont totalement différentes en solution [57]. Principalement au sein des solutions dites « *protiques*¹⁰ », où l'énol n'est plus la forme la plus stable. En effet, la polarité des molécules du solvant, ainsi que leur capacité à établir des liaisons hydrogène, perturbent fortement la distribution de la densité électronique au sein du soluté [57]. Il y a transfert de charge entre les atomes d'oxygène de la molécule d'ACAC et les molécules de solvant, ce qui affaiblit la liaison hydrogène intramoléculaire. D'ailleurs, dans les solvants de forte polarité, comme l'eau, les molécules du solvant tendent même à extraire du plan moléculaire – défini par la structure annulaire – le proton H1. La fonction alcool préfère alors interagir directement avec les molécules d'eau, plutôt qu'avec l'atome d'oxygène de la molécule d'ACAC, et la forme β -dicétone devient alors plus stable [57]. Nous avons donc voulu étudier l'influence des molécules d'eau sur la molécule d'ACAC et tout particulièrement sur le processus de tautomérie.

Actuellement, le développement technique des appareillages spectroscopiques nous permet d'étudier des molécules dans des environnements micro-solvatés, c'est-à-dire composés d'un nombre restreint de molécules d'eau [14]. De tels systèmes constituent des prototypes permettant de faire le lien entre les propriétés des molécules solvatées et celles des molécules isolées. En effet, nous pouvons dès lors avoir accès à des effets individualisés associés à chaque groupement moléculaire afin de décortiquer plus précisément le mécanisme réactionnel, plutôt que de n'avoir accès qu'à des effets moyens résultant d'un comportement global. À notre connaissance, très peu d'études ont été menées sur la question de la réaction de tautomérie de la molécule d'ACAC dans un contexte de micro-solvatation [56, 3, 15].

Selon Yamabe et al. [15], le processus de tautomérie¹¹ présente une barrière d'activation plus

^{10.} Une solution « *protique* » est une solution polaire où les molécules de solvant sont en mesure d'établir des liaisons hydrogène.

^{11.} Leurs simulations de la réaction céto-énolique ont porté sur la molécule de malondialdéhyde, laquelle est une mo-

CHAPITRE 3 : La réaction de tautomérie de la molécule d'acétylacétone dans le vide et en présence de molécules d'eau explicites

faible si le réseau de molécules d'eau approche le soluté sous la forme d'un « *pont* » reliant le proton H1 de l'atome de carbone central C1 et l'un des atomes d'oxygène des deux fonctions cétone ¹². Dans ce contexte, les molécules d'eau peuvent être comparées, au cours de la prototropie, à des coureurs athlétiques impliqués dans une course de relais se passant à tour de rôle le témoin de la course – ici un atome d'hydrogène (FIGURE 3.7). Dans leur étude, les auteurs [15] ont regardé l'influence du nombre de molécules de solvant impliquées dans ce transfert en faisant intervenir une à quatre molécule(s) d'eau. Ils ont alors observé un fait surprenant : outre l'effet catalytique des molécules d'eau, au-delà de trois molécules de solvant impliquées dans le transfert de proton, la barrière d'activation subit une augmentation soudaine.

FIGURE 3.7 Relais adoptés par les molécules d'eau lors de la prototropie



Illustration des réseaux de molécules d'eau (XW). Dans un contexte de micro-solvatation, les molécules de solvant forment une structure pontant avec la portion de la molécule d'acétylacétone (K2) définie entre l'atome de carbone central et une des fonctions cétone. Le proton impliqué dans le processus de tautomérie est alors transféré de proche en proche via les molécules d'eau jusqu'à la fonction cétone (flèches noires).

Au cours de cette thèse, nous avons cherché à savoir si cet effet était également présent au sein de la molécule d'ACAC. Nous avons donc modélisé une interaction semblable entre l'ACAC et la chaîne de molécules d'eau. La réaction de tautomérie céto-énolique a été simulée en impliquant, dans le transfert de proton, un nombre croissant de molécules d'eau explicites compris entre un et quatre. Ces études nous ont ainsi permis de confirmer la nature catalytique de ces dernières en mettant en évidence une diminution notoire de la barrière d'activation et de vérifier que la transformation est moins favorable avec quatre molécules de solvant – l'ensemble des résultats présentés dans la suite ont été obtenus au

lécule appartenant à la famille des β -dicétones mais qui diffère de l'acétylacétone par l'absence de groupements méthyle terminaux, ces derniers étant remplacés par des atomes d'hydrogène.

^{12.} Par ailleurs, dans le cas d'une micro-solvatation, ces organisations en « *pont* » sont très probables comme le démontrent les résultats expérimentaux récents de Pérez *et al.* [14].

3.2 La réaction de tautomérie en présence de molécules d'eau explicites.

niveau de théorie PAW/PW91/PW via le programme VASP.

3.2.1 Première influence : l'énergie de réaction.

Dans cette section, nous allons présenter le protocole mis en place pour les optimisations de géométrie appliquées aux complexes moléculaires : acétylacétone (**K2**) plus molécule(s) d'eau (**XW**). Puis, nous discuterons des différences d'énergie entre les formes énols et β -dicétones, lesquelles, de nouveau, sont en bonne adéquation avec les observations expérimentales. Cette comparaison théorie-expérience sera en outre illustrée par la déstabilisation de la liaison hydrogène intramoléculaire survenant au-delà de deux molécules d'eau [57].

Pour obtenir les géométries optimales de la molécule d'ACAC en interaction avec des molécules d'eau explicites, nous sommes partis de la géométrie **K2** où nous avons inclus une molécule d'eau initialement en interaction avec l'atome d'oxygène O1. Nous avons réalisé, dans un premier temps, une optimisation de géométrie en maintenant la molécule dans sa conformation **K2**; ainsi, seule la molécule d'eau a été initialement relaxée. Dans un deuxième temps, nous avons relaxé la molécule d'ACAC sous la contrainte du potentiel imposé par l'orientation de la molécule d'eau et nous avons finalement terminé la relaxation en optimisant l'ensemble du complexe moléculaire (FIGURE 3.8). Le reste des structures, incluant un nombre supplémentaire de molécules d'eau, a été relaxé en réitérant la systématique précédente mais en partant de la géométrie optimale obtenue avec une, deux, puis trois molécule(s) d'eau.



Illustration schématique de l'optimisation employé. (I) Relaxation du réseau de molécules d'eau (XW) sous l'influence du potentiel imposé par la molécule d'acétylacétone (K2). (II) Relaxation de la molécule d'acétylacétone dans le potentiel fixe des molécules d'eau. (III) Optimisation simultanée de l'ensemble des groupements moléculaires. (IV) Obtention de la géométrie optimale.

Les différences d'énergie obtenues entre la forme β -dicétone et la forme énol sont présentées dans le TABLEAU 3.5. Nous observons, à la lecture de celui-ci, que l'énergie de réaction entre les deux formes tautomères diminue au fur et à mesure que le nombre de molécules d'eau augmente. Cela confirme l'observation expérimentale suivant laquelle le tautomère énolique ne se présente plus comme le tautomère le plus représentatif, mais qu'il existe en solution une plus grande proportion de forme β -dicétone [57]. De même, l'hypothèse suivant laquelle un solvant « *protique* » puisse déstabiliser la liaison hydrogène intramoléculaire est vérifiée dans le contexte d'une micro-solvatation impliquant trois et quatre molécules d'eau. Par exemple, d'après le TABLEAU 3.5 pour trois molécules de solvant, lorsque la liaison hydrogène est intramoléculaire, la différence d'énergie entre la forme β -dicétone et la forme énol est

CHAPITRE 3 : La réaction de tautomérie de la molécule d'acétylacétone dans le vide et en présence de molécules d'eau explicites

de 5 kJ/mol. Par contre, lorsque la fonction alcool interagit avec une des molécules d'eau, cette différence augmente (12 kJ/mol), ce qui laisse penser que la mise en place d'une liaison hydrogène intramoléculaire est effectivement défavorable, comme l'avancent Spencer *et al.* [57]. Néanmoins, la forme tautomère la plus stable, dans tout ce contexte de micro-solvatation, reste malgré tout la forme énol.

TABLEAU 3.5 Énergie de réaction des différents environnements

Énergies de réaction (kJ/mol)	K2	K2(1W)	K2(2W)	K2(3W)	K2(4W)
$\Delta E = E_{0,\text{\'el}}(\beta \text{-dic\'etone}) - E_{0,\text{\'el}}(\text{\'enol})$	45	39	19	5 (12)	3 (12)

Tableau récapitulatif des différentes énergies de réaction du processus de tautomérie céto-énolique dans les différents environnements microsolvatés. Nous observons bien que la différence d'énergie entre les deux formes tautomères diminue à mesure que le nombre de molécules d'eau augmente. Les valeurs entre parenthèses correspondent aux énergies de réaction lorsque la fonction alcool de la molécule d'acétylacétone n'établit plus de liaison hydrogène intramoléculaire (FIGURE 3.9). Nous remarquons que, dans ce cas, la forme énol est plus stabilisée, ce qui confirme l'hypothèse que la liaison hydrogène intramoléculaire est affaiblie en milieu polaire « *protique* ».

FIGURE 3.9 Liaison hydrogène entre la molécule d'ACAC et le réseau d'eau



Illustration zoomée sur la liaison hydrogène offerte par la fonction alcool à une des molécules du réseau d'eau. Dans cette conformation, la forme énol présente une plus grande stabilité, comparativement à la situation où la fonction alcool établirait une liaison hydrogène intramoléculaire.

3.2.2 Seconde influence : la barrière d'activation.

Dans le vide, où le transfert de proton est direct entre l'atome de carbone central et un des deux atomes d'oxygène, la barrière d'activation est particulièrement élevée (207 kJ/mol). Or, nous allons voir dans cette dernière partie qu'en présence de molécules d'eau, la faisabilité du processus est très différente.

En premier lieu, la réaction de tautomérie a été étudiée en mettant en interaction le soluté avec une molécule d'eau, et l'estimation du chemin réactionnel a été réalisée via la méthode CI-NEB en employant six images au sein de la bande élastique. Nous avons alors pu observer qu'en présence de cette

3.2 La réaction de tautomérie en présence de molécules d'eau explicites.

unique molécule d'eau la barrière d'activation s'abaisse, de plus de la moitié, par rapport à celle que l'on obtient pour la molécule isolée, soit 83 kJ/mol. Ceci confirme la « *puissante* » nature catalytique de ces molécules polaires. Mais qu'en est-il si le nombre de molécules de solvant augmente? Le comportement est-il semblable à celui observé par Yamabe *et al.* [15] pour le malondialdéhyde?

ENCADRÉ 3.4 Remarque sur l'emploi du CI-NEB

D'un point de vue pratique, il faut avoir à l'esprit que le fait d'augmenter le nombre de molécules d'eau complexifie la SEP. Il est alors nécessaire d'augmenter le nombre d'images composant la bande élastique afin d'obtenir une représentation suffisamment précise de la réaction. Par exemple, à partir de trois molécules d'eau, il a fallu utiliser une chaîne composée de seize images. En effet, pour un nombre trop petit d'images, le calcul ne parvient pas à converger correctement vers l'état de transition. Ce problème est lié à l'estimation de la tangente servant à guider l'image montante. Or, nous avons vu dans le chapitre précédent que l'estimation de cette tangente dépend entièrement de la discrétisation du chemin réactionnel.

	1W	2W	3W	4W
Images dans la chaîne CI-NEB	6	8	16	16

TABLEAU 3.6 Énergie d'activation des différents environnements

État de transition	ET	ET(1W)	ET(2W)	ET(3W)	ET(4W)
Énergie (kJ/mol)					
$\Delta E^{\ddagger} = E_{0,\text{\'el}}(\text{ET}) - E_{0,\text{\'el}}(\beta \text{-dicétone})$	207	83	46	41	52
CIR (i cm ⁻¹)	1873,39	1119,88	1162,37	1087,51	989,82

Tableau recensant les barrières d'activation et les fréquences imaginaires (CIR) (ANNEXE III, FIGURE III.6) obtenues pour les cinq réactions de tautomérie céto-énolique étudiées. Les valeurs des fréquences imaginaires sont moins importantes que celle rencontrée dans le vide. Cela traduit un état de transition moins abrupt et plus aplati.

En second lieu, l'ajout d'une seconde molécule d'eau amplifie l'effet catalytique précédent en divisant une nouvelle fois par deux la valeur obtenue dans le cas d'une molécule d'eau, soit 46 kJ/mol, alors que la présence de trois molécules d'eau ne change pas de façon notoire la barrière d'activation. Celle-ci diminue, mais très faiblement, de l'ordre de cinq kilojoules par mole – *i.e.* 41 kJ/mol.

Par contre, le chemin réactionnel impliquant quatre molécules d'eau est, lui, en totale opposition avec les observations précédentes. De façon surprenante, la barrière d'activation devient plus défavorable que lorsque trois ou deux molécules de solvant composent le réseau de liaisons hydrogène. En effet, cette barrière augmente de près d'une dizaine de kilojoules par mole – *i.e.* 52 kJ/mol. Ainsi, comme pour Yamabe *et al.* [15] au sujet du malondialdéhyde : cette barrière diminue effectivement bien avec le nombre de molécules d'eau impliquées dans le transfert de proton et augmente à partir d'une certaine

CHAPITRE 3 : La réaction de tautomérie de la molécule d'acétylacétone dans le vide et en présence de molécules d'eau explicites

limite – *i.e.* au-delà de trois molécules de solvant (FIGURE 3.10).





Structures géométriques des différents complexes activés obtenus à partir de la méthode CI-NEB PAW/PW91/PW pour les réactions de tauto-

3.2 La réaction de tautomérie en présence de molécules d'eau explicites.

mérie céto-énolique impliquant un nombre de molécules d'eau croissant.

Si nous nous intéressons maintenant aux structures des complexes activés pour les différentes réactions étudiées (FIGURE 3.11), nous pouvons remarquer que ces dernières présentent un plan de symétrie défini par les centres atomiques C1, H1 et l'ensemble des atomes d'oxygène composant le réseau de molécules d'eau.

D'après le TABLEAU 3.7, à l'état de transition, l'ensemble du sous-système d'eau interagit de manière plus contiguë avec la molécule d'ACAC, comme le révèle la diminution des longueurs de liaison $H1\cdots O1_w$ et $H2\cdots O1^{13}$. Une contraction des liaisons hydrogène au sein du réseau de molécules d'eau est de même observée en raison d'une variation « *négative* » de leur distance (Δr). Enfin, la longueur de la liaison C1–H1 semble être fortement affectée par le nombre de molécules impliquées dans le transfert de proton. En effet, celle-ci suit la tendance de l'énergie d'activation. Elle diminue, puis augmente, lorsque le sous-système d'eau est composé de quatre molécules – *i.e.* 1,493 Å \rightarrow 1,430 Å \rightarrow 1,420 Å \rightarrow 1,456 Å. Aussi peut-on tirer une conclusion similaire au cas du vide : seule l'élongation de la liaison C1–H1 semble influer sur la valeur d'énergie de la barrière d'activation.

Néanmoins, une interrogation demeure. Quelle est la cause principale de l'effet catalytique des molécules d'eau? Pour répondre à cette question, et ainsi aller plus loin dans l'interprétation de ces résultats, j'ai voulu utiliser, de manière novatrice dans l'équipe, la QTAIM. Cette théorie fait appel à des grandeurs topologiques de la densité électronique et se présente comme un outil de choix pour rationaliser les interactions, les modifications structurales, ainsi qu'électroniques, d'un système moléculaire.

^{13.} La littérature est très peu fournie au sujet de l'étude de la réaction de tautomérie en présence de molécules d'eau explicites. Néanmoins, en s'appuyant sur les résultats de Kaweetirawatt *et al.* [56] et Alagona *et al.* [3], nous pouvons constater que dans nos simulations les molécules d'eau interagissent plus intimement avec la fonction cétone comme le révèlent les distances $r_{H2...O1}$.

TADLEAU J.I	i ulumetres geometriques			
	Paramètres géométriques (Å)	K2(XW)	ET(XW)	Δr
	1W			
	<i>r</i> _{C1-H1}	1,103	1,493 (1,573)	0,390
	<i>r</i> _{H1···O1w}	2,554	1,208 (1,160)	-1,346
	r _{O1w} -H2	0,988	1,060 (1,019)	0,072
	<i>r</i> _{H2···O1}	1,868	1,495 (1,643)	-0,373
	2W			
	<i>r</i> _{C1-H1}	1,112	1,430 (1,390)	0,318
	$r_{\rm H1\cdots O1_{\rm W}}$	2,056	1,230 (1,200)	-0,826
	$r_{\rm O1w-H1w}$	1,000	1,172	0,172
	$r_{\mathrm{H1}_{\mathrm{W}}\cdots\mathrm{O2}_{\mathrm{W}}}$	1,780	1,288	-0,492
	<i>r</i> _{H2···O1}	1,770	1,579 (1,787)	-0,191
	3W			
	<i>r</i> _{C1-H1}	1,120	1,420	0,300
	$r_{\rm H1\cdots O1_{\rm W}}$	1,981	1,228	-0,753
	r _{O1w} -H1w	1,005	1,176	0,171
	$r_{\rm H1_w\cdots O2_w}$	1,689	1,256	-0,433
	$r_{\rm H2_w\cdots O3_w}$	1,668	1,339	-0,329
	<i>r</i> _{H2···O1}	1,752	1,649	-0,103
	4W			
	<i>r</i> _{C1-H1}	1,100	1,456	0,356
	r _{H1···O1w}	2,314	1,195	-1,119
	$r_{\rm O1_W-H1_W}$	0,995	1,183	0,188
	$r_{\mathrm{H1}_{\mathrm{W}}\cdots\mathrm{O2}_{\mathrm{W}}}$	1,741	1,244	-0,497
	$r_{\mathrm{H2}_{\mathrm{W}}\cdots\mathrm{O3}_{\mathrm{W}}}$	1,659	1,336	-0,323
	<i>r</i> _{H3_w_{O4_w}}	1,646	1,387	-0,259
	<i>r</i> _{H2···O1}	1,768	1,677	-0,091

TABLEAU 3.7Paramètres géométriques des complexes activés ET(XW)

Tableau présentant les paramètres géométriques les plus affectés au cours de la migration du proton. La valeur Δ*r* représente la variation des longueurs de liaison entre l'état initial β-dicétone (K2(XW)) et l'état de transition (ET(XW)). Les valeurs entre parenthèses sont celles issues de la littérature [3, 56]. Nous constatons que l'ensemble des liaisons hydrogène est contracté à l'état de transition et que la liaison C1–H1 est étirée. D'ailleurs, l'élongation de la liaison C1–H1 semble refléter le comportement de la barrière d'activation en fonction du nombre de molécules d'eau.

La chimie s'attache, entre autre, à rechercher le lien étroit unissant la structure de la matière à ses propriétés. Cette bivalence de la chimie, au regard de la structure et des propriétés, s'est d'ailleurs toujours exprimée dans le formalisme même des équations chimiques. En effet, Bachelard [58], par une démarche épistémologique, nous enseigne que l'écriture topologique adoptée par la communauté des chimistes a de tout temps cherché à inclure la physique de son époque. Par exemple, quand fut avancée la notion de valence, la liaison chimique fut décrite par deux uniques points (••) visant à montrer l'appariement de deux électrons, mais quand il fut nécessaire d'introduire sa force, ou encore sa nature σ ou π , le tiret (–) s'est imposé; comme disait le chimiste Robinson [59] :

«[...] le tiret a acquis de la substance.»

Toutefois, la liaison chimique n'est qu'une pure figuration de l'esprit, un dessin pour comprendre, et expliquer. Elle est ce que l'on appelle un noumène, c'est-à-dire qu'aucune expression de la réalité via un quelconque phénomène ne peut la mettre en exergue, et nous n'avons généralement accès qu'à des indices de son existence. C'est le cas, par exemple, des spectres vibrationnels, lesquels s'expliquent et s'interprètent facilement en considérant un modèle de ressort pour la liaison.

Mais alors que sont la liaison chimique et la structure moléculaire, et comment rendre compte d'un mécanisme réactionnel? Ce que nous pouvons affirmer, c'est que la notion de liaison chimique résulte d'une interaction atomique impliquant le cortège électronique, tandis que la notion de structure moléculaire est le résultat de cet ensemble d'interactions et renvoie à la distribution, dans l'espace, des centres atomiques. Cependant, les noyaux atomiques sont sujets à se déplacer; en réponse, l'ensemble des électrons composant la molécule réagit et leur distribution est modifiée. La topologie de la densité électronique apparaît alors comme une voie de caractérisation des modifications structurales.

La théorie quantique des atomes dans la molécule – en anglais, *Quantum Theorie of Atoms In Molecule* (QTAIM) [16] – introduite par Bader [60] à la fin des années soixante repose sur cette topologie. Cette théorie, comme nous le verrons, consiste à caractériser la structure moléculaire par un ensemble de points représentatifs de la distribution de charge dont les modifications permettent de rendre compte des changements de la structure moléculaire. Aussi, comme la densité est une observable, c'est-à-dire qu'elle peut être mise en évidence par l'expérience, la notion de liaison chimique n'apparaît-elle plus comme le fruit de l'imagination, mais possède une réalité « *plus* » tangible. Cette théorie constitue donc un aboutissement de la chimie par l'étude du mécanisme; Bachelard ne disait-il pas [58] :

« On a en effet l'impression que si l'on réussissait à expliquer par l'activité d'une substance [la densité], les caractéristiques géométriques des attributs [la structure moléculaire], on aurait résolu l'énigme essentielle du réel. »

Avant d'entreprendre la simulation de l'étape de pompe vibrationnelle que nous nous proposons d'appliquer sur la molécule d'acétylacétone pour induire sa transformation céto-énolique, nous avons choisi d'étudier sa réaction au travers de ces considérations topologiques. Principalement, afin de mettre en lumière l'origine catalytique des molécules d'eau. Pour cela nous avons cherché à partitionner l'énergie d'activation calculée précédemment dans les différents groupements moléculaires : la molécule d'acétylacétone (ACAC) et les molécules d'eau (EAU). De ce partitionnement est apparu un comportement énergétique très dissemblable entre ces deux entités, révélant le rôle notoire des molécules d'eau sur l'abaissement de la barrière d'activation par le biais de l'énergie d'interaction. Cependant, cela ne nous permet pas de donner une image exacte de l'origine catalytique des molécules d'eau. Aussi avons-nous regardé l'influence des deux groupements à une échelle plus locale – *i.e.* au niveau des liaisons impliquées dans la prototropie. Nous avons ainsi pu mettre en évidence l'importance des contractions des liaisons hydrogène à l'état de transition.

Dans la suite de ce chapitre, nous présenterons, dans un premier temps, les principales idées de la QTAIM en introduisant la notion de point critique, ainsi que la définition d'un atome dans une molécule. Puis, dans un deuxième temps, nous dresserons une liste non exhaustive des propriétés globales et locales que nous pouvons déduire des bassins atomiques, d'une part, et des points critiques d'autre part. Enfin, dans un troisième et dernier temps, nous montrerons les résultats que nous avons pu extraire d'une telle analyse en ce qui concerne le mécanisme réactionnel, ainsi qu'une voie d'explication de l'effet catalytique des molécules d'eau.

4.1 La topologie de la densité électronique.

Nous imaginons, facilement, que toute structure moléculaire est avant tout caractérisée par un ensemble de paramètres géométriques qui n'a de sens que dans notre espace réel à trois dimensions. Aussi est-il nécessaire de construire une théorie quantique des atomes dans la molécule sur une observable qui soit et représentative de la géométrie de la molécule et définie dans un tel espace. Or, selon le premier théorème de Hohenberg et Kohn (ANNEXE I), la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ semble parfaitement répondre à ces attentes, car les principales caractéristiques physiques du système y sont contenues [61].

La FIGURE 4.1 illustre la distribution électronique $\rho(\mathbf{r})$ dans le plan défini par l'ensemble des atomes de la molécule de malondialdéhyde¹. À l'instar de la surface d'énergie potentielle (SEP), le relief de la densité apparaît tourmenté avec la présence de maxima, de points selles et de minima. La position, ainsi que la nature de ces points, sont des descripteurs univoques de la topologie de la distribution de charge et sont représentatifs des forces attractives et répulsives mises en jeu. Par définition, de tels points sont qualifiés de points critiques (PC) et leur position dans l'espace cartésien est caractérisée par l'annulation

^{1.} Les illustrations seront données pour le malondialdéhyde car le logiciel de visualisation AIMA11 que j'ai utilisé pour les FIGURES est une version d'essai applicable uniquement à des systèmes inférieurs à douze atomes; or, l'ACAC se compose de quinze atomes.

4.1 La topologie de la densité électronique.

du gradient de la densité, lequel se traduit mathématiquement par :

$$\nabla \rho(\mathbf{r}_c) = \left. \frac{\partial \rho}{\partial x} \right|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_c} \tilde{\mathbf{e}}_x + \left. \frac{\partial \rho}{\partial y} \right|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_c} \tilde{\mathbf{e}}_y + \left. \frac{\partial \rho}{\partial z} \right|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_c} \tilde{\mathbf{e}}_z = \mathbf{0} \,. \tag{4.1}$$

où \mathbf{r}_c est le vecteur position, dans \mathbb{R}^3 , du PC². Cette propriété est une conséquence directe de l'équilibrage des forces au voisinage des atomes et au sein des liaisons chimiques établies [61].



Au vu de la variété de points critiques, la simple évaluation du gradient de la densité ne suffit pas à les distinguer. Il est alors nécessaire de déterminer le rang ω , ainsi que la signature σ , de ce point. Les PCs sont d'ailleurs généralement renseignés de la façon suivante : (ω , σ). Ces nouveaux paramètres nous informent sur la courbure du point critique et s'obtiennent en analysant les valeurs propres { λ_i } de la matrice hessienne **H** en **r**_c :

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}_{c}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^{2}\rho(\mathbf{r}_{c})}{\partial x^{2}} & \frac{\partial^{2}\rho(\mathbf{r}_{c})}{\partial x\partial y} & \frac{\partial^{2}\rho(\mathbf{r}_{c})}{\partial x\partial z} \\ \frac{\partial^{2}\rho(\mathbf{r}_{c})}{\partial y\partial x} & \frac{\partial^{2}\rho(\mathbf{r}_{c})}{\partial y^{2}} & \frac{\partial^{2}\rho(\mathbf{r}_{c})}{\partial y\partial z} \\ \frac{\partial^{2}\rho(\mathbf{r}_{c})}{\partial z\partial x} & \frac{\partial^{2}\rho(\mathbf{r}_{c})}{\partial z\partial y} & \frac{\partial^{2}\rho(\mathbf{r}_{c})}{\partial z^{2}} \end{pmatrix}.$$
(4.2)

Le rang ω d'un PC est le nombre total de valeurs propres non nulles et la signature σ est la somme algébrique des signes de ces mêmes valeurs propres. Communément, le rang est égal à trois ($\omega = 3$) et renvoie à la pérennité du point considéré. En effet, des rangs inférieurs caractérisent un point avec des interactions métastables, qu'une petite variation de la conformation du système ferait disparaître ou bifurquer vers deux nouveaux points de rang trois. Une géométrie moléculaire présentant des PCs de ce type ne peut en aucune manière correspondre à un minimum d'énergie ou un état de transition [61]. Ces points sont l'expression d'une « *catastrophe* » dans la topologie de la densité et sont la marque d'une modification de structure.

Dans la suite de ce chapitre, nous nous intéresserons uniquement aux PCs de rang trois (FIGURE 4.2a), lesquels sont au nombre de quatre selon la valeur de la signature σ [61] :

1. $(3,\sigma = -3)$: les trois valeurs propres de la matrice hessienne sont négatives et le point est alors at-

^{2.} Le vecteur nul **0** signifie ici que les trois composantes du vecteur gradient $\frac{\partial \rho}{\partial i}\Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_c}$, au point critique, doivent être nulles et pas simplement leur somme.

tribué à un maximum. Dans la QTAIM, il s'agit d'un point critique nucléaire (PCN) car il coïncide généralement avec la position d'un noyau³.

- 2. $(3,\sigma = -1)$: seules deux valeurs propres sont négatives et le PC est associé à un point selle. Cette courbure du PC définit ce que l'on appelle un point critique de liaison (PCL). Les vecteurs propres associés aux deux valeurs propres négatives définissent, au niveau du PCL, un plan où s'accumule la densité de charge, tandis que le troisième vecteur propre est associé à une direction, normale au plan, le long de laquelle la densité connaît une déplétion. La distribution de la densité électronique dans cette zone adopte alors la forme d'un « *cylindre* » (FIGURE 4.2b).
- 3. $(3,\sigma = +1)$: une seule valeur propre est négative et le PC est aussi un point selle, mais de forme opposée au précédent. Cette signature est caractéristique des PCs rencontrés au centre des structures annulaires. Ils sont donc appelés points critiques d'anneau (PCA). Les deux vecteurs propres associés aux valeurs propres positives définissent un plan contenant la structure annulaire dans lequel la densité est minimale. Par contre, la densité est maximale dans la direction normale à cet anneau moléculaire et la densité prend alors la forme d'un « *tore* » centré autour du PCA (FIGURE 4.2c).
- 4. $(3,\sigma = +3)$: aucune valeur propre n'est négative et la densité décrit un minimum. Ce point est appelé point critique de cage (PCC) et il traduit une importante déplétion de charge électronique. Ce type de PC est fréquemment rencontré dans l'analyse topologique de la densité électronique des solides. Par exemple, nous pouvons trouver ce point au centre d'une maille cubique primitive où celui-ci peut s'interpréter comme la caractérisation d'un espace vide de charge dans un interstice d'empilement de sphères dures.

Les PCs dont la signature est négative résultent généralement d'une prédominance des forces attractives – potentiel noyau-électron –, tandis que ceux présentant une signature positive sont la conséquence d'interactions répulsives – potentiel électron-électron.

De manière générale, le nombre total de PCs pouvant coexister dans une molécule doit respecter la formule de Poincaré-Hopf, telle que :

$$n_{\rm PCN} - n_{\rm PCL} + n_{\rm PCA} - n_{\rm PCC} = 1$$
. (4.3)

L'ensemble { n_{PCN} , n_{PCL} , n_{PCA} , n_{PCC} } est qualifié d'ensemble caractéristique. Il est dit complet si cette équation est vérifiée. La complétude de cet ensemble est importante non seulement pour s'assurer de la stabilité de la géométrie moléculaire, mais aussi pour affirmer que la totalité des PCs a bien été obtenue. Cependant, cette validité de la structure moléculaire, ainsi que de l'analyse topologique, ne présente qu'une faible fiabilité car, par exemple, l'oubli d'un PCL et d'un PCA laisse inchangée la formulation de Poincaré-Hopf [61].

^{3.} Conséquence de la force attractive du noyau sur les électrons, ce caractère topologique de la densité ne représente cependant pas un point, mais une discontinuité en raison du théorème de Kato (ANNEXE I). Malgré tout, en pratique, ce point est toujours associé à un maximum.

4.1 La topologie de la densité électronique.



(a) Représentation de la densité électronique ρ (r) sous la forme d'isocontours (courbes cyan). La position des trois principaux points critiques que nous pouvons rencontrer dans une molécule est également donnée. Nous observons qu'une structure annulaire est caractérisée par la présence d'un PCA et que deux atomes en interaction impliquent l'existence d'un PCL.

(b) Représentation d'une isosurface de la densité électronique (ρ (r) = 0, 1 u.a.). Nous observons au voisinage du PCL entre l'atome C3 et l'atome O1 que la densité adopte une distribution cylindrique.

(c) Représentation d'une autre isosurface de la densité électronique (ρ (r) = 0,05 u.a.). Il apparaît clairement que la distribution de la densité prend, autour du PCA, une forme torique.

1 u.a. $\left(\frac{N_{\acute{el}}}{\mathbf{bohr}^3}\right) = 6,76 \frac{N_{\acute{el}}}{\mathring{A}^3}$.

4.1.1 Du graphe moléculaire aux bassins atomiques.

La conséquence importante du traitement topologique de la densité par la recherche des PCs est le partitionnement de l'espace moléculaire en plusieurs bassins atomiques, ce qui permet de donner une image des atomes au sein de la molécule. Dans la QTAIM, on définit un atome comme un volume de l'espace réel borné par au moins une surface où le flux du champ de gradient de la densité électronique est nul [61]. En d'autres termes, les vecteurs gradients ne traversent pas cette surface et cette condition s'écrit :

$$\nabla \rho(\mathbf{r}) \cdot \tilde{\mathbf{n}}(\mathbf{r}) = 0, \qquad (4.4)$$

où **r** est le vecteur position et $\tilde{\mathbf{n}}(\mathbf{r})$ le vecteur unitaire normal à cette surface à la position **r**. De plus, un atome est également caractérisé par un point où toutes les lignes de champ du gradient convergent. Ce dernier est appelé centre attracteur; il s'agit généralement d'un PCN dont la position est confondue avec celle du noyau.

La FIGURE 4.3a illustre les lignes de champ du gradient de la densité électronique pour les différents atomes de la molécule de malondialdéhyde. Ces lignes de champ ne sont définies que dans une zone particulière de l'espace, appelée bassin atomique, et convergent vers les PCNs de la molécule. De surcroît, celles-ci ne croisent jamais une certaine surface, laquelle est la surface de flux zéro. Ainsi comprenons-nous qu'à partir du point de convergence et de(des) la(les) surface(s) de flux zéro, il est possible de définir un bassin atomique et donc un atome dans une molécule (FIGURE 4.3b).

La présence d'une surface interatomique jouxtant deux atomes en interaction induit une nouvelle propriété topologique qui est le chemin de liaison (FIGURE 4.3b). Un tel chemin est une ligne de l'espace réel passant par un ensemble de points où la densité électronique est maximale. Elle est définie entre deux centres attracteurs et présente un minimum au PCL, où elle traverse la surface de flux zéro en ce même point. C'est un indicateur universel de la liaison chimique, quelle qu'en soit la nature – *i.e.* liaison covalente, ionique, Van der Waals, *etc.* L'ensemble des chemins de liaison, ainsi que l'ensemble des PCs, forment le graphe moléculaire ⁴. Celui-ci se présente comme une voie de caractérisation précieuse des interactions, même pour celles les plus insoupçonnées – comme, par exemple, la liaison hydrogène-hydrogène ⁵. Il confère ainsi une définition universelle de la structure moléculaire et peut être utilisé pour identifier la moindre modification de structure le long du chemin réactionnel [61].

4.1.2 Le bassin atomique comme outil de partitionnement.

Du partitionnement de l'espace en différents bassins, il est possible d'isoler en leur sein des propriétés importantes, comme l'énergie atomique ou la charge partielle [61]. Ainsi ce partitionnement permet-il d'apporter une information sur les contributions, atomiques ou moléculaires, aux grandeurs physiques d'intérêt, comme l'énergie électronique totale. Par exemple, il est utilisé pour comprendre la différence d'énergie entre deux isomères [62, 63] ou l'origine de l'énergie d'activation d'un processus [17]. Cependant, celui-ci reste très anecdotique et se concentre sur les contributions atomiques.

Notre approche est toute autre. Nous nous sommes focalisés, non pas sur les atomes, mais sur les groupements moléculaires. En agissant de la sorte, nous avons pu mettre en évidence l'impact énergé-

^{4.} Pour des géométries hors de l'équilibre, il s'agit davantage de lignes d'interaction atomiques.

^{5.} En effet, des analyses reposant sur la QTAIM ont permis de mettre en évidence des interactions caractérisées par la présence d'un PCL entre deux atomes d'hydrogène; par exemple dans la molécule de phénanthrène [62].

4.1 La topologie de la densité électronique.

tique important des molécules d'eau sur la barrière d'activation, principalement en regardant la variation d'énergie se produisant entre la forme β -dicétone et le complexe activé.

Dans la suite, nous présenterons le principe d'intégration de l'énergie électronique au sein du bassin atomique en introduisant la notion d'énergie atomique au sens de la QTAIM, puis nous expliquerons le schéma de décomposition énergétique que nous avons adopté pour analyser l'effet catalytique des molécules d'eau.



(a) Représentation dans le plan moléculaire des lignes de champ du gradient (courbes colorées), des surfaces de flux zéro entre atomes et des bassins moléculaires composant la molécule. Chaque atome est caractérisé par au moins une surface de flux zéro et un centre attracteur confondu avec le PCN.

(b) Représentation dans l'espace réel à trois dimensions des surfaces de flux zéro et des bassins moléculaires, lesquels sont délimités par la surface de Van der Waals – *i.e.* isosurface de densité 0,001 u.a. 1 u.a. $\left(\frac{N_{\text{el}}}{\text{bohr}^3}\right) = 6,76 \frac{N_{\text{el}}}{A^3}$.

L'énergie atomique.

Dans la QTAIM, un bassin atomique Ω est défini comme une région de l'espace réel délimitée par au moins une surface de flux zéro du champ de vecteur gradient de la densité électronique. Au sein de ce volume, l'énergie électronique – dans l'approximation Born-Oppenheimer – est définie comme la somme d'une contribution cinétique et d'une contribution potentielle [64, 65, 66] :

$$E(\Omega) = T_{\text{\acute{e}l}}(\Omega) + \mathcal{V}(\Omega), \qquad (4.5)$$

où $T_{\acute{el}}(\Omega)$ représente le terme cinétique associé aux électrons et $\mathcal{V}(\Omega)$ le viriel⁶, lesquels sont tous deux intégrés sur l'ensemble du domaine atomique Ω . Le viriel inclut le terme attractif noyau-électron $V_{\text{nuc-él}}(\Omega)$, ainsi que les deux termes répulsifs électron-électron $V_{\acute{el}-\acute{el}}(\Omega)$ et noyau-noyau $V_{\text{nuc-nuc}}(\Omega)$, soit :

$$\mathcal{V}(\Omega) = V_{\text{nuc-él}}(\Omega) + V_{\text{\acute{el-él}}}(\Omega) + V_{\text{nuc-nuc}}(\Omega) + V_{\text{ext}}(\Omega) .$$
(4.6)

Remarquons que le terme $V_{\text{ext}}(\Omega)$ correspond au potentiel issu des forces extérieures agissant sur les noyaux et résultant du théorème de Hellmann-Feynman [67]; celui-ci est précisé dans un contexte où la géométrie du système serait hors équilibre [64, 65, 66].

La principale difficulté, dans le calcul de l'énergie atomique, réside dans le fait que nous ne pouvons avoir accès directement à un partitionnement de l'ensemble des contributions à l'énergie potentielle. Cela s'explique essentiellement par le terme de répulsion noyau-noyau, lequel ne peut être clairement défini au sein d'un volume atomique. Aussi la quantité importante à intégrer est-elle l'énergie cinétique électronique [64, 65, 66]. En effet, en raison du théorème du viriel atomique, connaître l'énergie cinétique $T_{él}(\Omega)$, revient à déterminer l'énergie potentielle totale et ainsi l'énergie atomique :

$$-2T_{\text{él}}(\Omega) = V(\Omega)$$
 (Théorème du viriel), (4.7)

$$\Rightarrow E(\Omega) = T_{\text{él}}(\Omega) + V(\Omega) = -T(\Omega).$$
(4.8)

Il est à noter que ce théorème n'est rigoureusement valable que lorsque le système se trouve dans sa géométrie d'équilibre ou à l'état de transition – *i.e.* pour une force d'Hellmann-Feynman nulle, soit $V_{\text{ext}}(\Omega) = 0$.

Pour intégrer l'énergie cinétique, deux formes s'offrent à nous : la forme gradient

$$G(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} N_{\acute{e}l} \int_{d\tau} \nabla \Psi_{0,\acute{e}l}^* \left(\{\mathbf{r}_i\}_{i=1}^{N_{\acute{e}l}} \right) \cdot \nabla \Psi_{0,\acute{e}l} \left(\{\mathbf{r}_i\}_{i=1}^{N_{\acute{e}l}} \right) \prod_{i=1}^{N_{\acute{e}l}} d\mathbf{r}_i , \qquad (4.9)$$

et la forme, plus connue

$$K(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4} N_{\text{\acute{e}l}} \int_{\mathrm{d}\tau} \left[\Psi_{0,\text{\acute{e}l}} \left\{ \{\mathbf{r}_i\}_{i=1}^{N_{\text{\acute{e}l}}} \right\} \nabla^2 \Psi_{0,\text{\acute{e}l}}^* \left\{ \{\mathbf{r}_i\}_{i=1}^{N_{\text{\acute{e}l}}} \right\} + \Psi_{0,\text{\acute{e}l}}^* \left\{ \{\mathbf{r}_i\}_{i=1}^{N_{\text{\acute{e}l}}} \right\} \nabla^2 \Psi_{0,\text{\acute{e}l}} \left\{ \{\mathbf{r}_i\}_{i=1}^{N_{\text{\acute{e}l}}} \right\} \prod_{i=1}^{N_{\text{\acute{e}l}}} \mathrm{d}\mathbf{r}_i , \qquad (4.10)$$

^{6.} Le terme de « *viriel* » est un terme vieilli de « *potentiel* » : il est employé ici pour exprimer l'ensemble des interactions s'exerçant sur le cortège électronique. À la géométrie d'équilibre, nous ne parlerons plus de viriel mais plutôt de potentiel *V*, car aucune force ne s'exerce sur la distribution de charge ou sur les noyaux.

4.1 La topologie de la densité électronique.

qualifiée de forme Schrödinger [61]; le terme $N_{\text{él}}$ est le nombre total d'électrons et $\Psi_{0,\text{él}}\left(\{\mathbf{r}_i\}_{i=1}^{N_{\text{él}}}\right)$ la fonction d'onde multi-électronique du système moléculaire – dans son état fondamental. Ces deux expressions de l'énergie cinétique ne sont pas égales et sont jaugées localement par le laplacien $L(\mathbf{r})$

$$-\frac{1}{4}\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = L(\mathbf{r}) = K(\mathbf{r}) - G(\mathbf{r}).$$
(4.11)

Cependant cette jauge disparaît si nous intégrons les deux expressions sur un volume idoine – *i.e.* le bassin atomique Ω [64, 65, 66]. Effectivement, si l'intégration est menée sur un volume quelconque ω , la différence des deux grandeurs $G(\omega)$ et $K(\omega)$ ne s'annule pas nécessairement. Aussi la mesure du laplacien intégral apparaît-elle comme un indicateur de la qualité de l'intégration atomique. Par exemple, pour les éléments de la deuxième et de la troisième période, un laplacien total $L(\Omega)$ de l'ordre de 10^{-3} u.a.⁷, ou de 10^{-4} u.a. pour l'atome d'hydrogène, est une valeur acceptable [61]. Pour l'ensemble de nos calculs de partitionnement de l'énergie atomique, la valeur du laplacien a été vérifiée. Celle-ci était généralement inférieure à 10^{-3} u.a.; ce qui valide nos intégrations.

Bien sûr, la somme de l'ensemble des contributions atomiques doit conduire à l'énergie moléculaire totale obtenue à partir d'un calcul de premier principe :

$$E_{0,\text{\'el}} = \sum_{\Omega} E(\Omega) . \tag{4.12}$$

Il faut noter que, la précision numérique dépend grandement de la qualité du volume atomique sur lequel est effectuée l'intégration. Il n'est donc pas rare d'avoir de petits écarts entre la somme des énergies atomiques et l'énergie électronique totale. Toutefois, une intégration est considérée comme correcte lorsque l'écart en énergie entre la valeur calculée *ab initio* et intégrée ne dépasse pas plus d'une dizaine de kilojoules par mole.

ENCADRÉ 4.1 Autre exemple de partitionnement : la population électronique

La population électronique totale d'un atome $N(\Omega)$ peut être évaluée en intégrant la densité de charge sur l'ensemble du bassin atomique Ω délimité par la surface de flux zéro

$$N(\Omega) = \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) \mathrm{d}\mathbf{r}$$

Par suite, la charge partielle atomique est obtenue en soustrayant la population électronique totale à la charge nucléaire Z_{at} . On obtient alors la charge partielle atomique définie, selon Bader [61] par :

$$q(\Omega) = Z_{\rm at} - N(\Omega)$$

^{7. 1} u.a. (hartree) = 27,21 eV.

Le schéma de décomposition de l'énergie totale.

Schéma de décomposition de l'énergie d'activation FIGURE 4.4 $\Delta E^{\ddagger} = \Delta E^{\ddagger} (\text{ACAC}) + \Delta E^{\ddagger} (\text{EAU})$ Énergie propre de EAU la molécule \mathcal{M} prise Énergie d'activation totale partitionnée au isolément et maintenue sein des deux groupements moléculaires dans sa conformation au ACAC et EAU. sein du système total. $\Delta E_{\rm net}^{\ddagger}(\mathcal{M})$ ACAC $\Delta E_{\rm int}^{\ddagger}$ $\Delta E_{\rm net}^{\ddagger}$ (ACAC) (EAU) (EAU)Énergie d'interaction déduite par simple différence entre l'énergie totale partitionnée et l'énergie propre. $\Delta E_{\rm int}^{\ddagger}(\mathcal{M}) = \Delta E^{\ddagger}(\mathcal{M}) - \Delta E_{\rm net}^{\ddagger}(\mathcal{M})$ Schéma de décomposition de l'énergie d'activation $\Delta E^{\ddagger} = E_{0,\acute{e}l}(\text{ET}) - E_{0,\acute{e}l}(\beta$ -dicétone) que nous avons choisi pour analyser l'effet catalytique

Schéma de décomposition de l'énergie d'activation $\Delta E^{\ddagger} = E_{0,\text{él}}(\text{ET}) - E_{0,\text{él}}(\beta$ -dicétone) que nous avons choisi pour analyser l'effet catalytique des molécules d'eau.

À partir de la définition précédente de l'énergie atomique, et en introduisant la notion de bassin moléculaire \mathcal{M} , lequel est une association de bassins atomiques Ω , nous pouvons réécrire l'énergie totale d'un système moléculaire sous la forme d'une somme portant sur l'ensemble de ces groupes :

$$E_{0,\text{\acute{e}l}} = \sum_{\mathcal{M}} \left(\sum_{\Omega \in \mathcal{M}} E(\Omega) \right).$$
(4.13)

Blanco *et al.* [68] définissent, à partir de ces groupements d'atomes \mathcal{M} , deux sortes d'énergie : l'énergie propre du bassin moléculaire $E_{net}^{\mathcal{M}}$ et l'énergie d'interaction entre les groupements moléculaires en jeu $E_{int}^{\mathcal{M}\mathcal{N}}$. L'énergie globale est alors recouvrée, telle que :

$$E_{0,\text{\acute{e}l}} = \sum_{\mathcal{M}} E_{\text{net}}^{\mathcal{M}} + \sum_{\mathcal{M}} \sum_{\mathcal{N} \neq \mathcal{M}} E_{\text{int}}^{\mathcal{M},\mathcal{N}} .$$
(4.14)

L'énergie propre de chaque groupe est obtenue par un simple calcul d'énergie de la molécule prise isolément et maintenue dans la conformation qu'elle adopte dans le système total. L'énergie d'interaction est par conséquent la différence entre l'énergie totale partitionnée dans la QTAIM et l'énergie propre associée, soit :

$$E_{\text{int}}^{\mathcal{M}\mathcal{N}} = \left(\sum_{\Omega \in \mathcal{M}} E(\Omega)\right) - E_{\text{net}}^{\mathcal{M}}.$$
(4.15)

4.1 La topologie de la densité électronique.

4.1.3 Les propriétés locales des points critiques.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux variations d'énergie survenant au sein des groupements moléculaires associés à la molécule d'acétylacétone ($\mathcal{M} =$ ACAC), ainsi qu'au réseau d'eau ($\mathcal{N} =$ EAU). Ce partitionnement ne suffit toutefois pas à comprendre les modifications apparaissant dans le graphe moléculaire, ni à donner une représentation des conséquences de ces variations. Or, ces informations peuvent être trouvées en étudiant la variation des propriétés locales des PCLs, comme la densité d'énergie. Dans la suite, nous présentons brièvement une liste non exhaustive des caractéristiques locales des PCLs en se focalisant tout particulièrement sur celles qui nous renseignent sur la nature de la liaison.

Le laplacien de la densité électronique.

Le laplacien de la densité électronique $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ est une grandeur locale définie en un point comme étant la trace, ou la somme des valeurs propres { $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ }, de la matrice hessienne **H**(**r**) (équation (4.2)) :

$$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = \begin{cases} \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3, \\ \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial z^2}. \end{cases}$$
(4.16)

Au niveau du PCL (\mathbf{r}_c), seul PC exploité dans la suite de ce manuscrit, la diagonalisation de la matrice hessienne $\mathbf{H}(\mathbf{r}_c)$ conduit à l'obtention de trois valeurs propres, dont deux sont négatives. Les courbures négatives traduisent une accumulation des charges électroniques dans le plan \mathcal{P} défini par les vecteurs propres auxquels elles sont associées, tandis que le caractère positif traduit une déplétion de densité électronique dans la direction perpendiculaire à ce plan. Ceci implique que le laplacien apparaît comme une balance de l'influence de ces différentes courbures permettant de caractériser la nature de la liaison [61].

En effet, dans le cas d'une liaison covalente, les courbures négatives sont dominantes et la courbure positive est faible; le laplacien est alors négatif ($\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c) < 0$). L'accumulation de charge forme alors un « *cylindre* » – plus ou moins déformé par le caractère π de la liaison ⁸ – qui relie les deux centres atomiques via le chemin de liaison.

À l'inverse, les liaisons non covalentes, comme les interactions ioniques, de Van der Waals ou les liaisons hydrogène, sont caractérisées par un laplacien positif ($\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c) > 0$). La courbure positive l'emporte alors sur les courbures négatives. Il y a une forte déplétion de la densité électronique autour de la région liant les deux atomes – *i.e.* autour du PCL – et les charges électroniques s'accumulent de part et d'autre du plan \mathcal{P} , ce qui traduit une interaction de couche fermée – en anglais, *closed-shell bonding*. Cependant, l'interaction ne peut être décrite, et quantifiée, par le simple emploi du laplacien; il est alors nécessaire d'ajouter d'autres descripteurs comme la densité d'énergie. La densité d'énergie.

La densité d'énergie $H(\mathbf{r}_c)$ est employée afin de résumer le « *mécanisme* » de liaison. Cremer et Kraka [69] proposent, dans un article de 1984, de définir cette quantité par :

$$H(\mathbf{r}_c) = G(\mathbf{r}_c) + \mathcal{V}(\mathbf{r}_c), \qquad (4.17)$$

^{8.} Le caractère π de la liaison peut être relié à l'ellipticité; autre descripteur de la topologie de la densité.

où $\mathcal{V}(\mathbf{r}_c)$ représente le viriel local et $G(\mathbf{r}_c)$ la forme gradient de l'énergie cinétique exprimée localement comme dans l'équation (4.9). Notons que le viriel $\mathcal{V}(\mathbf{r}_c)$ est une grandeur toujours négative qui exprime le potentiel effectif moyen induit par les autres particules du système et ressenti par un électron au point \mathbf{r}_c . À l'inverse, la densité d'énergie cinétique $G(\mathbf{r}_c)$ est une quantité toujours positive. Ces quantités sont reliées au laplacien par le théorème du viriel local, tel que :

$$\frac{1}{4}\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c) = 2G(\mathbf{r}_c) + \mathcal{V}(\mathbf{r}_c) .$$
(4.18)

Aussi pouvons-nous en conclure qu'un laplacien négatif traduira une interaction dirigée par l'énergie potentielle, tandis qu'un laplacien positif traduira une interaction où un excès d'énergie cinétique opère [61].

La littérature [70, 71] indique une classification possible des interactions à partir du laplacien $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c)$ et de la densité d'énergie $H(\mathbf{r}_c)$ (TABLEAU 4.1). Une liaison covalente est, par exemple, définie dans le cas où le laplacien et la densité d'énergie sont tous deux négatifs. Une interaction non covalente, elle, verra son laplacien et sa densité d'énergie, au niveau du PCL, présenter des valeurs positives. De manière générale, l'amplitude de cette densité d'énergie reflète la « *force* » de la liaison.

Classif	Classification des interactions			
	Nature de la liaison	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c)$	H(r _c)	
	Covalente	< 0	< 0	
	Partiellement covalente	> 0	< 0	
	Non covalente	> 0	>0	
	Classif	Classification des interactions Nature de la liaison Covalente Partiellement covalente Non covalente	Classification des interactionsNature de la liaison $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c)$ Covalente< 0	

Tableau récapitulant les types d'interaction en fonction des signes du laplacien $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c)$ et de la densité d'énergie $H(\mathbf{r}_c)$.

ENCADRÉ 4.2

La densité électronique

La densité électronique $\rho(\mathbf{r}_c)$ est un critère local permettant de caractériser l'ordre de liaison, ou, à l'instar de la densité d'énergie, la force de celle-ci. En effet, de nombreuses études [72, 73] ont montré que la densité électronique locale prise au PCL est fortement corrélée à l'énergie de liaison, ainsi qu'à la fréquence des modes de vibration associés [74].

Une liaison est considérée comme covalente si la valeur de la densité est supérieure à 0,20 u.a. ^{*a*} [61], tandis qu'elle sera considérée comme une liaison de Van der Waals si cette valeur est inférieure à 0,10 u.a. [61]. Cependant, nous remarquons que ce paramètre n'est pas très pertinent pour caractériser une modification de la nature de la liaison chimique. En effet, la densité électronique au point critique $\rho(\mathbf{r}_c)$ est une grandeur toujours positive, laquelle varie suivant l'environnement chimique des atomes. Aussi, les valeurs données plus haut ne sont qu'indicatives. Ensuite, le fait que la densité ne change jamais de signe ne permet pas d'identifier des interactions « *ambiguës* », comme celles partiellement covalentes. Nous avons donc préféré nous concentrer sur le laplacien et la densité d'énergie, que nous jugeons plus fiables.

```
a. 1 u.a. \left(\frac{N_{\text{él}}}{\text{bohr}^3}\right) = 6,76 \frac{N_{\text{él}}}{\text{Å}^3}
```

4.2 Études énergétiques de l'effet catalytique des molécules d'eau.



FIGURE 4.5 Résumé des propriétés globales et locales déduites de la QTAIM

4.2 Études énergétiques de l'effet catalytique des molécules d'eau.

Nous avons vu que l'organisation en réseau des molécules d'eau, où le proton est échangé de proche en proche, facilite la prototropie de l'atome d'hydrogène H1 avec, en conséquence, la diminution notoire de la barrière d'activation. Cependant, ces observations n'ont fait qu'apporter une vérification du phénomène, lequel a déjà été mis en avant par quelques articles de la littérature [3, 56, 15]. Or, aucune tentative d'explication n'a été apportée sur l'origine de cet effet. Nous avons donc cherché à donner une analyse plus fine de l'effet catalytique des molécules de solvant en utilisant les concepts de topologie de la densité introduits précédemment.

Pour cela, nous avons commencé par analyser la contribution de chaque groupement moléculaire à la barrière d'activation en partitionnant l'énergie d'activation totale au sein des deux bassins moléculaires associés à la molécule d'acétylacétone (ACAC) et au réseau de molécules d'eau (EAU). Puis, nous avons disséqué cette énergie en deux nouvelles contributions, l'énergie propre et l'énergie d'interaction, suivant le schéma présenté plus haut (FIGURE 4.4).

Il est important de préciser que l'ensemble des analyses basées sur la QTAIM a été réalisé à partir de fonctions d'onde électronique issues de calculs de points d'énergie en employant une base de fonctions gaussiennes 6-311++G^{**} via le code GAUSSIAN09 [75]. Ce changement de programme s'est imposé, car ne pas prendre en compte, de façon explicite, la contribution des électrons de cœur dans la fonction d'onde électronique ne permet pas de caractériser certaines liaisons chimiques, comme la liaison O–H [76]. De ce fait, aucune étude topologique correcte ne peut être menée sur une densité extraite d'un calcul pseudo-potentiel sans y inclure la contribution des électrons de cœur. Cependant, ce changement ne pose aucun problème vis-à-vis des énergies d'activation car la différence entre celles obtenues avec le logiciel VASP [25, 26] et celles évaluées avec le code GAUSSIAN09 est minime. Nous avons d'ailleurs étudié l'influence de la taille de la base sur l'énergie d'activation, et nous avons observé que la diffé-

rence d'énergie diminue à mesure que le nombre de fonctions de base augmente. Toutefois, l'énergie issue du calcul d'ondes planes constitue toujours une limite inférieure; ce qui place effectivement les calculs PAW/PW91/PW dans le paradigme d'une base complète.

4.2.1 Partitionnement de l'énergie d'activation.

ABLEAU 4.2 Partitionnements de l'énergie d'activation totale						
	Nombre de molécules d'eau	1W	2W	3W	4W	
	Énergie d'activation (kJ/mol)					
	ΔE^{\ddagger} (DFT/PW91/6-311++G ^{**})	88	55	51	63	
	ΔE^{\ddagger} (Partitionnée)	86	57	52	64	
	ΔE^{\ddagger} (ACAC)	165	172	185	224	
	ΔE^{\ddagger} (EAU)	-79	-115	-133	-160	

Énergie d'activation totale $\Delta E^{\ddagger} = E_{0,\acute{el}}(\text{ET}) - E_{0,\acute{el}}(\beta$ -dicétone) et partitionnée dans les deux groupements moléculaires ACAC et EAU en fonction du nombre de molécules d'eau. Nous remarquons que la différence entre les énergies d'activation calculée et partitionnée au sein des bassins atomiques est faible, ce qui valide nos intégrations – l'énergie d'activation est calculée entre l'état de transition ET(XW) et la forme β -dicétone K2(XW) (cf. CHAPITRE 3).

FIGURE 4.6 Évolution des énergies d'activation totales et partitionnées





Le partitionnement de l'énergie d'activation révèle un comportement très dissemblable entre les deux groupements moléculaires ACAC et EAU. En effet, au regard du TABLEAU 4.2, nous pouvons remarquer qu'à l'état de transition la molécule d'ACAC et le réseau de molécules d'eau présentent, respectivement, des énergies d'activation positive et négative. Le signe de cette variation d'énergie sous-tend l'idée que le groupement ACAC est déstabilisé, tandis que le groupement EAU, lui, est stabilisé.

L'énergie partitionnée au sein du soluté reste particulièrement élevée avec des valeurs comprises entre 165 kJ/mol et 224 kJ/mol suivant le système étudié. En effet, celle-ci augmente et présente un

4.2 Études énergétiques de l'effet catalytique des molécules d'eau.

saut important lorsque le sous-système EAU se compose de quatre molécules. Il apparaît donc clairement que la diminution de la barrière d'énergie provient directement du rôle joué par le relais des molécules d'eau. En effet, la forte élévation d'énergie au sein de la molécule d'ACAC, à l'état de transition, est contrebalancée par la variation négative de l'énergie au sein du groupement EAU. Cet effet stabilisant présente d'ailleurs un comportement *quasi* linéaire suivant le nombre de molécules d'eau impliquées dans le relais du proton (FIGURE 4.6). Cela laisse supposer que chaque molécule, prise isolément, possède un rôle catalytique en participant directement à l'abaissement de la barrière d'activation.

Ainsi pouvons-nous déjà conclure que : l'augmentation de l'énergie d'activation totale observée lorsque le système global se compose de quatre molécules d'eau n'est en aucune manière liée au solvant, mais à une perturbation intrinsèque au soluté.

En regroupant les considérations géométriques du chapitre précédent, ainsi que nos données énergétiques, nous pouvons dresser une première image de l'effet catalytique des molécules d'eau. En premier lieu, l'élongation de la liaison C1–H1 induit une élévation d'énergie au sein de la molécule d'ACAC. Comme dans le vide, il est nécessaire de fournir au système beaucoup d'énergie pour permettre à cette liaison de s'étirer, étant donné que celle-ci possède une nature covalente prononcée. En second lieu, cet apport d'énergie semble être dissipé par le biais de nouvelles interactions entre le soluté et les molécules de solvant, provoquant une forte stabilisation de ces dernières à l'état de transition, et entraînant ainsi une diminution de l'énergie d'activation du processus de tautomérie.

Partitionnements des énergies propre et d'interaction

Nombre de molécules d'eau	1W	2W	3W	4W
Énergie propre (kJ/mol)				
$\Delta E_{ m net}^{\ddagger}$	193	192	203	224
$\Delta E_{\rm net}^{\ddagger}$ (ACAC)	174	106	107	128
$\Delta E_{\rm net}^{\ddagger}$ (EAU)	19	86	96	96
Énergie d'interaction (kJ/mol)				
$\Delta E_{ m int}^{\ddagger}$	-107	-135	-151	-160
$\Delta E_{\rm int}^{\ddagger}$ (ACAC)	-10	66	78	96
$\Delta E_{\rm int}^{\ddagger}$ (EAU)	-97	-201	-229	-256

Contributions de l'énergie propre et de l'énergie d'interaction.

TABLEAU 4.3

Tableau des énergies propres $\Delta E_{net}^{\ddagger} = E_{net}(ET) - E_{net}(\beta$ -dicétone) et des énergies d'interaction $\Delta E_{int}^{\ddagger} = E_{int}(ET) - E_{int}(\beta$ -dicétone) totales et partitionnées dans les deux groupements moléculaires ACAC et EAU en fonction du nombre de molécules d'eau.

Pour aller un peu plus loin dans l'étude du mécanisme et l'analyse des énergies, nous avons regardé l'énergie propre E_{net} ainsi que l'énergie d'interaction E_{int} des groupements moléculaires ACAC et EAU. En disséquant de la sorte l'énergie d'activation globale, nous montrons que la variation – à l'état de transition – de l'énergie propre totale est toujours positive, tandis que la somme des variations de l'énergie d'interaction de chaque groupement moléculaire est négative (TABLEAU 4.3). Aussi semblet-il évident que la diminution de la barrière d'activation résulte uniquement des interactions entre les deux sous-systèmes. Mais comment interpréter ces observations nouvelles?

La séparation de l'énergie d'interaction dans les deux bassins moléculaires révèle que les molécules d'eau tendent à perturber la molécule d'ACAC, alors que celle-ci, à l'inverse, les stabilise. En effet, la variation de l'énergie d'interaction $\Delta E_{int}^{\ddagger}$ au sein du soluté est positive – sauf dans le cas où une seule molécule d'eau est présente dans le système. Cette déstabilisation de l'ACAC par les molécules d'eau survient lorsque le système se compose de deux molécules d'eau et augmente avec leur nombre. Par exemple, entre deux et quatre molécules d'eau, la variation de l'énergie d'interaction au sein du soluté passe de 66 kJ/mol à 96 kJ/mol. Par contre, l'énergie d'interaction partitionnée au sein du sous-système EAU présente à l'état de transition une très forte stabilisation. Dans la situation où une unique molécule d'eau intervient, cette stabilisation est d'une centaine de kilojoules par mole, et lorsque est ajoutée une seconde molécule d'eau, cet effet est doublé; on voit là l'influence potentielle de la liaison hydrogène. Aussi, comme ces interactions ne sont pas égales : le soluté stabilise davantage les molécules de solvant que celles-ci ne déstabilisent l'ACAC. Il en résulte une énergie d'interaction totale négative, laquelle abaisse la barrière d'activation (FIGURE 4.7a).



tion du nombre de molécules d'eau.

(b) Représentation graphique de l'énergie propre totale $\Delta E_{net}^{\ddagger}$ et partitionnée dans les groupements moléculaires ACAC et EAU en fonction du nombre de molécules d'eau – l'origine des énergies est prise pour une molécule d'eau dans un soucis de clarté des graphiques.

À l'inverse, le fait que la variation de l'énergie propre des différents bassins moléculaires à l'état de transition soit positive traduit une perturbation conformationnelle des structures moléculaires. Par exemple, le saut important de 19 kJ/mol à 86 kJ/mol observé pour l'énergie propre du groupement EAU (FIGURE 4.7b) entre une et deux molécule(s) d'eau s'explique par une élongation de la liaison $O1_w-H1_w$ de l'ordre de 0,170 Å (cf. TABLEAU 3.7). Celle-ci persiste pour trois et quatre molécules d'eau, et constitue la seule modification majeure du réseau d'eau, d'où, le fait que cette énergie reste relativement constante. Par contre, l'énergie propre de la molécule d'ACAC présente davantage de variations (FI-GURE 4.7b). Pour deux et trois molécules de solvant impliquées dans le transfert de proton, la structure du soluté est plus favorable du fait que l'élévation de l'énergie propre à l'état de transition n'est que

4.2 Études énergétiques de l'effet catalytique des molécules d'eau.

d'une centaine de kilojoules par mole, alors que pour une et quatre molécule(s) d'eau le soluté possède une conformation plus défavorable avec une augmentation d'énergie de 174 kJ/mol et 128 kJ/mol. L'élévation de l'énergie d'activation totale, et de celle partitionnée au sein de la molécule d'ACAC – lorsque quatre molécules d'eau composent le système –, semblent donc résulter de cette énergie conformationnelle, laquelle peut être corrélée à l'étirement de la liaison C1–H1, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent (cf. TABLEAU 3.7). Cette analyse nous permet ainsi d'affirmer les résultats majeurs suivants : (i) le nombre de molécules d'eau possède une action directe sur l'élongation de ladite liaison et influe sur la barrière d'activation par ce même biais, et (ii) l'origine de l'abaissement de la barrière résulte des interactions mises en jeu et particulièrement de l'influence de l'ACAC, laquelle stabilise fortement le sous-système EAU.

4.2.2 Études locales de l'effet catalytique des molécules d'eau.

Nombre de molécules d'eau	1W	2W	3W	4W
Densité d'énergie C1–H1				
$\Delta H_{\rm net}^{\ddagger} \ (10^{-1} { m u.a.})$	1,89	1,64	1,71	1,82
ΔH^{\ddagger} (10 ⁻¹ u.a.)	1,96	1,74	1,89	2,01
Densité d'énergie $H1_w \cdots O2_w$				
$\Delta H_{\rm net}^{\ddagger} \ (10^{-2} { m u.a.})$		-8,02	-9,84	-10,90
$\Delta H^{\ddagger} (10^{-2} \text{ u.a.})$		-9,19	-10,90	-12,00
Densité d'énergie H2 _w -O3 _w				
$\Delta H_{\rm net}^{\ddagger} \ (10^{-2} { m u.a.})$			-5,58	-5,48
ΔH^{\ddagger} (10 ⁻² u.a.)			-6,16	-5,85
Densité d'énergie H3 _w -O4 _w				
$\Delta H_{\rm net}^{\ddagger} \ (10^{-2} { m u.a.})$				-3,80
ΔH^{\ddagger} (10 ⁻² u.a.)				-4,17

 TABLEAU 4.4
 Variations des densités d'énergie des différents environnements

Variations des densités d'énergie entre l'état initial et l'état de transition des liaisons d'intérêt (liaison C1–H1 et liaisons hydrogène). Ces différences de densités d'énergie ont été calculées en présence, ΔH^{\ddagger} , ainsi qu'en absence, $\Delta H^{\ddagger}_{net}$, d'un des deux sous-systèmes (ACAC ou EAU) – *i.e.* sans interaction.

1 u.a. (hartree) = 27,21 eV

Grâce au partitionnement des énergies, nous avons pu mettre en évidence le rôle essentiel des interactions sur la diminution des barrières d'activation. Par ailleurs, il nous a semblé intéressant d'étudier le processus de tautomérie, ainsi que l'influence des groupements moléculaires à une échelle plus locale, c'est-à-dire vis-à-vis des liaisons impliquées au cours de la prototropie. En effet, l'étude des propriétés des PCLs va permettre d'établir, d'une part, une image précise des modifications structurales et, d'autre part, de mettre en avant l'impact des interactions sur les liaisons chimiques.

De *prime abord*, l'analyse des PCLs à l'état de transition pour les liaisons impliquées dans le transfert de proton (TABLEAU 4.6) dévoile qu'aucune liaison initialement covalente (TABLEAU 4.5) n'est rompue malgré une forte élongation de la liaison C1–H1. En effet, le laplacien $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c)$ et la densité d'énergie

 $H(\mathbf{r}_c)$ restent tous deux négatifs. À l'inverse, soulignons la formation d'une liaison covalente H–O entre l'atome d'hydrogène H1, lequel quitte le carbone central, et l'atome d'oxygène O1_w de la molécule d'eau la plus proche. Or, cette liaison n'existe pas à l'état initial ⁹ (TABLEAU 4.5); l'interaction est non covalente en vertu du TABLEAU 4.1, car le laplacien $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c)$ et la densité d'énergie $H(\mathbf{r}_c)$ sont positifs. Cependant, à l'état de transition, sa nature change et la liaison H1···O1_w devient covalente – *i.e.* $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c) < 0$ et $H(\mathbf{r}_c) < 0$. Enfin, remarquons aussi qu'aucune fonction alcool n'est établie à l'état de transition, quel que soit le nombre de molécules d'eau impliquées dans la réaction de tautomérie. En effet, au regard des TABLEAUX 4.5 et 4.6, la liaison H2–O1 garde sa nature non covalente, dans le sens où le laplacien $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c)$ reste positif entre l'état initial et l'état de transition. Toutefois, sa densité d'énergie $H(\mathbf{r}_c)$ devient négative et se renforce dans le complexe activé.

FIGURE 4.8 Graphe moléculaire pour les complexes activés **ET(XW)**



Ces observations sont différentes de celles faites lorsque le système est pris dans le vide. En effet, le groupement alcool est, dans cette circonstance, déjà formé à l'état de transition. Or, les graphes moléculaires de la molécule d'ACAC en présence d'eau (TABLEAUX 4.5 et 4.6) montrent que la structure géométrique est plus proche de la forme β -dicétone, vérifiant ainsi le postulat de Hammond, selon

^{9.} lequel correspond à la forme β -dicétone **K2(XW)**.

4.2 Études énergétiques de l'effet catalytique des molécules d'eau.

lequel l'énergie d'activation d'une réaction exothermique est d'autant plus basse que la structure du complexe activé est proche du réactif.

L'analyse générale des graphes moléculaires (FIGURE 4.8) nous permet d'affirmer que la liaison C1-H1 est la liaison la plus perturbée de la molécule d'ACAC et, qu'*a contrario*, les liaisons covalentes dans le groupement moléculaire EAU ne sont pas significativement perturbées – hormis, la liaison $O1_w$ -H1_w, laquelle est étirée, ce qui explique l'augmentation de l'énergie propre du réseau d'eau. Toutefois, nous avions montré que les liaisons hydrogène sont quant à elles contractées à l'état de transition (cf. TABLEAU 3.7). Dans la suite de ce chapitre, nous porterons donc une attention particulière à la liaison C1-H1 de la molécule d'ACAC, ainsi qu'aux liaisons hydrogène établies entre les molécules de solvant.

Nous allons tenter d'expliquer à présent pourquoi l'énergie d'interaction est responsable de la diminution de l'énergie d'activation totale quand le nombre de molécules d'eau au sein du réseau augmente. Pour comprendre cet effet, nous avons considéré les variations de la densité d'énergie des PCLs des liaisons d'intérêt – liaisons hydrogène et liaison C1–H1 – et nous les avons comparées aux cas où les molécules sont soit prises isolément, soit en interaction. Le TABLEAU 4.4 montre cette variation de la densité d'énergie pour la liaison C1–H1 et pour les liaisons hydrogène établies entre les molécules d'eau lorsque le système passe de sa forme β -dicétone au complexe activé.

D'après ce dernier (TABLEAU 4.4), nous remarquons que la variation de la densité d'énergie associée à la liaison vouée à se rompre – *i.e.* la liaison C1–H1 – est plus positive lorsque le système est pris dans sa globalité que lorsqu'il est pris isolément. Par exemple, lorsque nous regardons la variation de la densité d'énergie ΔH_{net}^{\dagger} de la liaison C1–H1 si la molécule d'ACAC seule adoptait la conformation du complexe activé qu'elle aurait en présence d'une molécule d'eau, celle-ci est de 1,89.10⁻¹ u.a.; cette valeur est positive et traduit un affaiblissement de la liaison. Cependant, si nous prenons le système dans sa globalité – *i.e.* en présence de la molécule d'eau –, cet effet est exacerbé à l'état de transition et la variation de la densité d'énergie ΔH^{\ddagger} de la liaison C1–H1 est alors de 1,96.10⁻¹ u.a. Cette observation est d'autant plus vraie que la taille du réseau d'eau augmente. Aussi ce dernier perturbe-t-il cette liaison et cela principalement par la formation de la nouvelle liaison covalente H1–O1_w, ce qui explique l'augmentation de l'énergie d'interaction au sein de la molécule d'ACAC.

Nous avions vu qu'au contraire le sous-système d'eau était stabilisé par l'énergie d'interaction. Au regard du TABLEAU 4.4, nous pouvons observer que les liaisons hydrogène – en l'absence de la molécule d'ACAC – sont renforcées à l'état de transition en raison d'une variation négative des densités d'énergie $\Delta H_{net}^{\ddagger}$, avec pour conséquence la contraction de ces liaisons. Ce fait est d'ailleurs, pour moi, contre-intuitif. Nous attendrions en effet, en raison de l'interpénétrabilité du cortège électronique, à ce que la densité d'énergie cinétique, en ces points, augmente et que les liaisons hydrogène se déstabilisent étant donné que les liaisons sont initialement des interactions de couche fermée – *i.e.* que le laplacien au niveau des PCLs est positif (TABLEAU 4.5; $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c) > 0$). Or, ce n'est pas le cas; l'énergie d'échange doit donc jouer un rôle très important dans la stabilisation de ces liaisons. Cependant, contrairement à la liaison C1–H1, nous montrons, qu'en présence de la molécule d'ACAC, la force des liaisons hydrogène est renforcée. Par exemple, dans le cas où le réseau se compose de deux molécules d'eau, la stabilisation de la liaison hydrogène en présence du soluté, ΔH^{\ddagger} , est de –9,19.10⁻² u.a., tandis que celle-ci n'est que de –8,02.10⁻² u.a. en l'absence de l'ACAC ($\Delta H_{net}^{\ddagger}$). La forte variation de la densité d'énergie ren-

contrée pour la première liaison hydrogène $H1_w \cdots O2_w$ des trois réseaux de molécules d'eau (**2W**, **3W** et **4W**) résulte de la liaison covalente formée entre les deux premières molécules d'eau. En effet, celle-ci est initialement partiellement covalente avec un laplacien $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c)$ positif; or, à l'état de transition, ce descripteur change de signe et la liaison change de nature. Toutefois, l'observation suivant laquelle l'interaction avec la molécule d'ACAC renforce les liaisons hydrogène du sous-système d'eau reste valable pour cette liaison car la variation de la densité d'énergie est, là aussi, plus négative. Aussi pouvons-nous affirmer que l'interaction stabilisante se répercute directement dans le renforcement desdites liaisons hydrogène.

FIGURE 4.9 Résumé de l'effet catalytique des molécules d'eau



Mécanisme réactionnel et rôle énergétique joué par les molécules d'eau lors de la réaction de tautomérie.

À titre de conclusion (FIGURE 4.9), le phénomène catalytique se produisant au sein du processus de tautomérie de la molécule d'acétylacétone en présence de molécules d'eau peut se décomposer en deux étapes : (i) le réseau d'eau, par l'établissement de la liaison H1–O1_w, « *active* » la liaison C1–H1 en l'affaiblissant – mais sans modifier la conformation de la molécule – ce qui provoque une déstabilisation de la molécule d'ACAC, et (ii) les liaisons hydrogène du sous-système d'eau sont, quant à elles, « *renforcées* » sous l'influence du soluté, ce qui stabilise le réseau de molécules d'eau et ainsi abaisse la barrière d'activation.

ABLEAU 4.5 Proprietes des PCLs pour les différents environnements (K2()									
	β -dicétone		$\rho(\mathbf{r_c})$	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r_c})$	G(r _c)	V(r _c)	H(r _c)		
	1W								
	C1-H1	С	$2,65.10^{-1}$	$-8,50.10^{-1}$	3,93.10 ⁻²	$-2,91.10^{-1}$	-2,52.10 ⁻¹		
	H1…01 _w	NC	9,53.10 ⁻³	2,87.10 ⁻²	6,27.10 ⁻³	-5,35.10 ⁻³	9,15.10 ⁻⁴		
	01 _w -H2	С	3,38.10 ⁻¹	-2,24	7,10.10 ⁻²	-7,03.10 ⁻¹	-6,32.10 ⁻¹		
	H2…01	NC	3,06.10 ⁻²	1,01.10 ⁻¹	2,42.10 ⁻²	-2,33.10 ⁻²	9,38.10 ⁻⁴		
	2W								
	C1-H1	С	2,59.10 ⁻¹	-8,16.10 ⁻¹	3,88.10 ⁻²	-2,82.10 ⁻¹	$-2,43.10^{-1}$		
	$H1\cdots O1_w$	NC	2,07.10 ⁻²	7,57.10 ⁻²	$1,64.10^{-2}$	-1,38.10 ⁻²	2,58.10 ⁻³		
	O1 _w -H1 _w	С	3,22.10 ⁻¹	-2,12	6,96. 10 ⁻²	$-6,70.10^{-1}$	-6,01.10 ⁻¹		
	$H1_w \cdots O2_w$	PC	4,15.10 ⁻²	1,19.10 ⁻¹	3,25.10 ⁻²	-3,52.10 ⁻²	-2,70.10 ⁻³		
	О2 _w -Н2	С	3,29.10 ⁻¹	-2,20	6,78.10 ⁻²	-6,86.10 ⁻¹	-6,18.10 ⁻¹		
	H2…01	NC	3,71.10 ⁻²	1,20.10 ⁻¹	3,12.10 ⁻²	-3,06.10 ⁻²	5,88.10 ⁻⁴		
	3W								
	C1-H1	С	2,71.10 ⁻¹	-8,78.10 ⁻¹	4,06.10 ⁻²	-3,01.10 ⁻¹	-2,60.10 ⁻¹		
	$H1\cdots O1_w$	NC							
	$O1_w - H1_w$	С	3,22.10 ⁻¹	-2,13	6,92.10 ⁻²	$-6,71.10^{-1}$	-6,02.10 ⁻¹		
	$H1_w \cdots O2_w$	PC	4,21.10 ⁻²	$1,23.10^{-1}$	3,35.10 ⁻²	-3,64.10 ⁻²	-2,86.10 ⁻³		
	$O2_w - H2_w$	С	3,16.10 ⁻¹	-2,07	6,86.10 ⁻²	$-6,55.10^{-1}$	-5,87.10 ⁻¹		
	$H2_w \cdots O3_w$	PC	4,60.10 ⁻²	$1,26.10^{-1}$	3,63.10 ⁻²	-4,10.10 ⁻²	-4,73.10 ⁻³		
	О3 _w -Н2	С	3,32.10 ⁻¹	-2,24	6,72.10 ⁻²	-6,95.10 ⁻¹	-6,28.10 ⁻¹		
	H2…01	NC	3,43.10 ⁻²	1,19.10 ⁻¹	2,93.10 ⁻²	-2,87.10 ⁻²	$5,53.10^{-4}$		
	4W								
	C1-H1	С	2,73.10 ⁻¹	$-8,97.10^{-1}$	3,89.10 ⁻²	-3,02.10 ⁻¹	-2,63.10 ⁻¹		
	$H1{\cdots}O1_w$	NC	1,05.10 ⁻²	3,37.10 ⁻²	7,27.10 ⁻³	-6,12.10 ⁻³	1,15.10 ⁻³		
	$O1_w$ - $H1_w$	С	3,27.10 ⁻¹	-2,19	6,84.10 ⁻²	-6,84.10 ⁻¹	-6,16.10 ⁻¹		
	$H1_w \cdots O2_w$	PC	3,86.10 ⁻²	$1,25.10^{-1}$	3,24.10 ⁻²	-3,35.10 ⁻²	-1,09.10 ⁻³		
	$O2_w - H2_w$	С	3,12.10 ⁻¹	-2,05	6,84.10 ⁻²	-6,49.10 ⁻¹	-5,81.10 ⁻¹		
	$H2_w \cdots O3_w$	PC	4,96.10 ⁻²	1,36.10 ⁻¹	4,03.10 ⁻²	-4,65.10 ⁻²	-6,25.10 ⁻³		
	O3 _w -H3 _w	С	3,11.10 ⁻¹	-2,03	6,89.10 ⁻²	-6,44.10 ⁻¹	-5,75.10 ⁻¹		
	$H3_w \cdots O4_w$	PC	5,11.10 ⁻²	1,34.10 ⁻¹	4,06.10 ⁻²	-4,77.10 ⁻²	- 7,15.10 ⁻³		
	O4 _w -H2	С	3,32.10 ⁻¹	-2,24	6,72.10 ⁻²	$-6,94.10^{-1}$	-6,26.10 ⁻¹		
	H2…O1	NC	3,52.10 ⁻²	$1,20.10^{-1}$	2,98.10 ⁻²	$-2,97.10^{-2}$	$1,92.10^{-4}$		

+c (**K)(X** and a south **/)**)

Ensemble des propriétés locales des PCLs impliqués dans le transfert de proton pour les formes β -dicétones (K2(XW)) – toutes les grandeurs

sont données en u.a.

 $\rho:1$ u.a. = 6,76 $\frac{N_{\rm \acute{e}l}}{\dot{\rm A}^3}$; $\nabla^2\rho,\,G,\,V,\,H:1$ u.a. (hartree) = 27,21 eV.
TABLEAU 4.6		Propriét	és des PCI	_s pour les	différents	environnen	nents (ET(X
	État de	transition	$\rho(\mathbf{r}_c)$	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c)$	G (r _c)	$V(\mathbf{r}_c)$	H(r _c)
	1W						
	C1-H1	С	$1,04.10^{-1}$	-8,07.10 ⁻²	3,58.10 ⁻²	-9,18.10 ⁻²	-5,60.10 ⁻²
	H1····O	l _w C	$1,82.10^{-1}$	-3,30.10 ⁻¹	7,98.10 ⁻²	-2,42.10 ⁻¹	$-1,62.10^{-1}$
	O1 _w -H	2 C	2,70.10 ⁻¹	-1,48	7,59.10 ⁻²	-5,21.10 ⁻¹	$-4,45.10^{-1}$
	H2····O	1 PC	8,23.10 ⁻²	1,32.10 ⁻¹	6,07 .10 ⁻²	-8,83.10 ⁻²	-2,76.10 ⁻²
	2W						
	C1-H1	С	1,19.10 ⁻¹	$-1,33.10^{-1}$	3,58 .10 ⁻²	$-1,05.10^{-1}$	-6,89.10 ⁻²
	H10	l _w C	$1,67.10^{-1}$	$-2,06.10^{-1}$	8,31.10 ⁻²	-2,18.10 ⁻¹	$-1,35.10^{-1}$
	O1 _w -H	1 _w C	$1,91.10^{-1}$	$-4,67.10^{-1}$	8,74.10 ⁻²	-2,92.10 ⁻¹	$-2,04.10^{-1}$
	$H1_w \cdots 0$	$O2_w$ C	$1,41.10^{-1}$	-5,06.10 ⁻²	8,19.10 ⁻²	$-1,76.10^{-1}$	-9,46.10 ⁻²
	O2 _w -H	2 C	2,96.10 ⁻¹	-1,84	7,10.10 ⁻²	-6,02.10 ⁻¹	$-5,30.10^{-1}$
	H2···O	1 NC	6,32.10 ⁻²	$1,43.10^{-1}$	4,99.10 ⁻²	-6,40.10 ⁻²	-1,41.10 ⁻²
	3W						
	C1-H1	С	$1,21.10^{-1}$	$-1,40.10^{-1}$	3,60.10 ⁻²	$-1,07.10^{-1}$	-7,11.10 ⁻²
	H10	l _w C	$1,67.10^{-1}$	$-2,01.10^{-1}$	8,41.10 ⁻²	-2,18.10 ⁻¹	$-1,34.10^{-1}$
	O1 _w -H	1 _w C	$1,87.10^{-1}$	$-4,37.10^{-1}$	8,89.10 ⁻²	-2,87.10 ⁻¹	$-1,98.10^{-1}$
	$H1_w \cdots 0$	$O2_w$ C	$1,50.10^{-1}$	-9,76.10 ⁻²	8,74.10 ⁻²	$-1,99.10^{-1}$	-1,12.10 ⁻¹
	O2 _w -H	2 _w C	2,18.10 ⁻¹	-8,01.10 ⁻¹	8,57.10 ⁻²	$-3,72.10^{-1}$	-2,86.10 ⁻¹
	$H2_w \cdots 0$	03 _w PC	$1,21.10^{-1}$	$4,79.10^{-2}$	7,83.10 ⁻²	$-1,45.10^{-1}$	-6,63.10 ⁻²
	O3 _w -H	2 C	3,14.10 ⁻¹	-2,04	6,94.10 ⁻²	-6,49.10 ⁻¹	$-5,79.10^{-1}$
	H2···O	1 NC	5,19.10 ⁻²	$1,42.10^{-1}$	4,28.10 ⁻²	-5,02.10 ⁻²	-7,32.10 ⁻³
	4W						
	C1-H1	С	1,11.10 ⁻¹	$-1,05.10^{-1}$	3 , 56.10 ⁻²	-9,74.10 ⁻²	-6,18.10 ⁻²
	H1···O	l _w C	1,82.10 ⁻¹	$-3,29.10^{-1}$	8,56.10 ⁻²	$-2,54.10^{-1}$	$-1,68.10^{-1}$
	O1 _w -H	1_w C	1,83.10 ⁻¹	$-3,95.10^{-1}$	8,92.10 ⁻²	$-2,77.10^{-1}$	-1,88.10 ⁻¹
	$H1_w \cdots 0$	$O2_w$ C	$1,54.10^{-1}$	$-1,31.10^{-1}$	8,82.10 ⁻²	-2,09.10 ⁻¹	$-1,21.10^{-1}$
	O2 _w -H	2 _w C	2,20.10 ⁻¹	$-8,57.10^{-1}$	8,43.10 ⁻²	-3,83.10 ⁻¹	$-2,99.10^{-1}$
	$H2_w \cdots 0$	03 _w PC	$1,20.10^{-1}$	6,04.10 ⁻²	7,98.10 ⁻²	-1,44.10 ⁻¹	$-6,47.10^{-2}$
	O3 _w -H	3 _w C	2,38.10 ⁻¹	-1,08	8,26.10 ⁻²	-4,34.10 ⁻¹	$-3,51.10^{-1}$
	$H3_w \cdots 0$	$O4_w$ PC	1,06.10 ⁻¹	9,73.10 ⁻²	7,31.10 ⁻²	-1,22.10 ⁻¹	-4,88.10 ⁻²
	O4 _w -H	2 C	3,20.10 ⁻¹	-2,11	6,89.10 ⁻²	-6,65.10 ⁻¹	$-5,96.10^{-1}$
	H2····O	1 PC	$4,76.10^{-2}$	$1,40.10^{-1}$	4,02.10 ⁻²	-4,52.10 ⁻²	-5,05.10 ⁻³

Propriétés des PCLs pour les différents environnements (**ET(XW)**)

Ensemble des propriétés locales des PCLs impliqués dans le transfert de proton pour les complexes activés (ET(XW)) – toutes les grandeurs

sont données en unité atomique u.a.

 $\rho:1$ u.a. = 6,76 $\frac{N_{el}}{\bar{A}^3}; \nabla^2 \rho, G, V, H:1$ u.a. (hartree) = 27,21 eV.

L'objectif de ce travail de thèse a été d'étudier en temps réel la réaction de tautomérie de la molécule d'acétylacétone (ACAC). Pour cela, nous avons cherché à simuler complètement une expérience pompesonde. Une telle investigation est essentielle afin d'obtenir une description détaillée du mécanisme en jeu, ainsi que ses multiples voies réactionnelles. Comme nous l'avons vu dans l'introduction (FIGURE 5.1), une telle expérience comporte trois étapes majeures que sont : (i) l'étape de pompage pour exciter le système, (ii) l'évolution temporelle du système ainsi excité et (iii) l'étape de sonde pour caractériser la dynamique.



Schéma de l'expérience pompe-sonde que nous avons simulée.

(i) étape de pompe : la molécule d'acétylacétone sous sa forme énol est excitée vibrationnellement par le biais d'une source laser dans le domaine des infrarouges (IR).

(ii) étape de dynamique : le paquet d'ondes est propagé sur la surface d'énergie potentielle (SEP) sur une durée Δt .

(iii) étape de sonde : le paquet d'ondes vibrationnelles est sondé par l'emploi d'une source laser dans le domaine des X-UV. Cette sonde permet de caractériser la transformation de la molécule par l'obtention de son spectre de photoélectrons.

Toutefois, avant d'entreprendre la simulation de la première étape de pompe, nous avons cherché à déterminer si la sonde utilisée est adaptée au suivi de la dynamique de la réaction. Cette sonde repose sur l'emploi d'un laser fonctionnant dans le domaine proche des X-UV. Ce choix vient du fait que les premiers potentiels d'ionisation (PI) des électrons de valence¹ d'une molécule sont situés dans ce domaine d'énergie. De plus, ces derniers sont caractéristiques de l'environnement chimique. Or, comme la réaction de tautomérie implique une modification importante de la molécule, nous pouvons espérer suivre sa transformation par le sondage de ses PIs.

Nous avons vu que la méthode du Nudged Elastic Band (NEB) nous a permis d'obtenir une estimation précise du chemin réactionnel du processus dans le vide (FIGURE 3.5). Ainsi, connaissant les géométries clefs de la transformation, nous sommes en mesure de savoir s'il est possible, via une sonde X-UV, de caractériser expérimentalement les différents changements moléculaires. Pour cela, nous avons développé un code fondé sur la méthode des fonctions de Green appliquées aux électrons de valence [77] – en anglais, *Outer Valence Green's Functions* (OVGF)² afin de calculer les spectres d'ionisation associés à chaque géométrie NEB.



La FIGURE 5.2 présente les PIs associés à l'état de transition, ainsi qu'aux formes tautomères énol et β -dicétone. Ils ont été obtenus avec une base 6-311G et ont été convolués par une fonction gaus-

^{1.} Ces potentiels d'ionisation représentent les énergies qu'il est nécessaire de fournir au système pour extraire les électrons de leurs orbitales.

^{2.} Cette méthode résout l'équation de Dyson avec un développement perturbatif au troisième ordre permettant ainsi d'aller au-delà du théorème de Koopmans dans l'estimation des énergies d'ionisation.

sienne d'une largeur à mi hauteur de 0,3 eV afin de prendre en compte l'élargissement rovibrationnel. De cette FIGURE 5.2, nous pouvons observer que la position des deux premiers PIs associés aux deux formes tautomères changent fortement; surtout le premier PI. En effet, lorsque la molécule passe de la forme énol à la forme β -dicétone, celui-ci, initialement situé autour de 8,5 eV, disparaît pour apparaître vers 9,5 eV. Par contre, la caractérisation de l'état de transition peut être déterminée par la position du second PI. Effectivement, la position du premier PI ne change pas – elle reste proche de celle associée à la forme énol – alors que la position du second PI, elle, change fortement. Par exemple, lorsque la molécule est sous sa forme énol, celle-ci est située autour de 10,0 eV, tandis qu'à l'état de transition, ce dernier apparaît à 9,5 eV, pour ensuite apparaître à 10,3 eV lorsque la β -dicétone se forme.

Il sera donc aisé de distinguer l'ensemble de ces géométries et donc de suivre la totalité de l'évolution de la réaction par l'étude de ces deux premiers PIs. Notons aussi que ces observations nous renseignent sur la structure électronique et nous permettent de préciser que le caractère de la molécule, à l'état de transition, est proche de la structure énol, étant donné que la première orbitale de valence – *i.e.* premier PI – n'est pas affectée. Cela valide ainsi notre discussion précédente vis-à-vis du postulat de Hammond et donc l'origine de cette haute barrière d'activation.

Nous venons de montrer qu'il est possible de suivre l'évolution de la réaction par l'emploi d'une sonde X-UV. Par la suite, nous avons cherché à étudier l'étape de pompage associée à l'expérience pompe-sonde. En effet, nous avons vu, dans l'introduction, que l'étude de la tautomérie céto-énolique de l'ACAC via une excitation électronique initiale n'a pas permis d'aboutir à l'observation de cette réaction [9]. Aussi est-il important de trouver une autre voie d'excitation.

Notre idée est de fournir de l'énergie vibrationnelle au système sous la forme d'un rayonnement électromagnétique, c'est-à-dire un laser intense et ultra-court pris dans l'infrarouge moyen³. Nous espérons que, sous ce champ, la molécule va s'exciter vibrationnellement jusqu'à atteindre des niveaux d'énergie proche de la barrière d'activation. Toutefois, nous ne connaissons ni le mode de vibration à cibler, ni les paramètres du champ laser à utiliser pour permettre à la molécule d'ACAC d'être suffisamment excitée. C'est donc là tout l'objectif de ce chapitre.

Dans un premier temps, nous présenterons l'analyse des modes de vibration de la molécule d'ACAC prise sous sa forme énol, en nous plaçant dans l'approximation harmonique. Puis, par un exposé détaillé du code que nous avons développé, nous montrerons comment nous avons mis en évidence les modes normaux permettant d'accéder à l'énergie d'activation nécessaire.

Dans un second temps, nous introduirons l'approximation dipolaire que nous avons utilisée pour décrire l'interaction rayonnement-matière. Puis, nous présenterons la méthode numérique que nous avons utilisée pour résoudre l'équation de Schrödinger dépendante du temps (ESDT). En effet, l'hamiltonien décrivant le système total – *i.e.* la molécule plus le champ laser – devient fonction du temps. La fonction d'onde décrivant l'état vibrationnel de la molécule évolue alors en présence de la perturbation laser et se compose peu à peu d'une superposition d'états vibrationnels excités. Résoudre l'ESDT revient donc à déterminer les populations des différents niveaux d'énergie vibrationnelle après l'interaction, et il devient alors possible d'étudier l'influence des différents paramètres laser sur l'excitation de la molécule.

^{3.} En effet, pour que les niveaux vibrationnels soient mis en résonance – *i.e.* excités – ils est nécessaire d'utiliser de telles longueurs d'onde.

Dans un troisième et dernier temps, nous aborderons l'étude de la dynamique du paquet d'ondes. Celle-ci n'a pas été entreprise de façon purement quantique, compte tenu du grand nombre de degrés de liberté de la molécule : trente-neuf! Aussi nous sommes-nous placés dans l'approximation dite « *semi-classique* ». Cette approximation vise à représenter le paquet d'ondes, non pas dans l'espace des fonctions d'onde, mais dans l'espace classique des phases. Dans le paradigme de cette approximation la fonction d'onde associée à un état vibrationnel peut être vue comme un ensemble de trajectoires indépendantes. Néanmoins, nous verrons que le nombre de trajectoires à prendre en compte est considérable et que le temps de calcul de chacune d'elle est très long, ce qui nous a obligés de développer notre propre surface d'énergie potentielle (SEP).

5.1 Les vibrations moléculaires.

L'étude des modes normaux est l'étape élémentaire lorsqu'il s'agit d'étudier les degrés de liberté associés à la vibration d'une molécule autour de sa position d'équilibre. Nous verrons que ces derniers sont des vibrations associées à des déplacements collectifs, et spécifiques des centres atomiques, liés à la courbure – *i.e.* à la symétrie – de la SEP [78].

ENCADRÉ 5.1 Les coordonnées réduites

Les coordonnées dites réduites q_i simplifient la forme des équations de mouvement contrairement à l'emploi des $3N_{at}$ coordonnées cartésiennes en s'affranchissant de la masse des atomes [78]. Elles se définissent ainsi :

$$q_i^{(I)} = \sqrt{M_I} \left(x_i^{(I)} - x_{i,0}^{(I)} \right)$$
 ,

où M_I est la masse, $x_i^{(I)}$ une des coordonnées cartésiennes x, y ou z de l'atome I et $x_{i,0}^{(I)}$ la coordonnée cartésienne de ce même atome I prise à la géométrie d'équilibre.

Par la suite, nous ne marquerons plus le distinguo des atomes *I* de la molécule et nous repérerons l'ensemble des $3N_{at}$ coordonnées réduites du système, ainsi que l'ensemble de leurs dérivées temporelles – *i.e.* vitesses –, par :

$$\{q_i\}_{i=1}^{3N_{
m at}}$$
 et $\{\dot{q}_i\}_{i=1}^{3N_{
m at}}$.

Ainsi les coordonnées atomiques du système pourront-elles être repérées par un unique vecteur **q**, tel que :

$$\mathbf{q} = \sum_{i=1}^{3N_{\mathrm{at}}} q_i \tilde{\mathbf{e}}_i = \begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \\ \vdots \\ q_{3N_{\mathrm{at}}} \end{pmatrix}$$

où $\tilde{\mathbf{e}}_i$ est le vecteur unitaire de la base cartésienne à $3N_{\rm at}$ dimensions – *idem* pour l'ensemble des vitesses $\dot{\mathbf{q}}$.

5.1 Les vibrations moléculaires.

5.1.1 Les modes normaux.

Les modes normaux peuvent être obtenus en cherchant à résoudre l'équation de mouvement « *classique* » qui régit le déplacement des centres atomiques constituant le système moléculaire. Dans le formalisme d'Hamilton, cette équation, lorsqu'elle est appliquée à chaque coordonnée réduite q_i (ENCADRÉ 5.1), conduit au système d'équations suivant [78] :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \left(\frac{\partial T_{\mathrm{nuc}} \left(\left\{ \dot{q}_i \right\}_{i=1}^{3N_{\mathrm{at}}} \right)}{\partial \dot{q}_i} \right) + \frac{\partial V \left(\left\{ q_i \right\}_{i=1}^{3N_{\mathrm{at}}} \right)}{\partial q_i} = 0 \quad \text{avec } i = 1, 2, 3, \dots, 3N_{\mathrm{at}} , \tag{5.1}$$

où le terme d'énergie cinétique T_{nuc} s'exprime comme :

$$T_{\text{nuc}}\left(\left\{\dot{q}_{i}\right\}_{i=1}^{3N_{\text{at}}}\right) = \frac{1}{2}\left(\dot{\mathbf{q}}^{T} \cdot \dot{\mathbf{q}}\right) = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N_{\text{at}}}\sum_{j=1}^{3N_{\text{at}}}\dot{q}_{i}\dot{q}_{j}\delta_{ij} \quad (\text{avec }\delta_{ij} \text{ le symbol de Kronecker}), \quad (5.2)$$

et où le potentiel V, au minimum d'énergie $\mathbf{\bar{R}_0}$, peut se développer en une série de Taylor, laquelle s'écrit pour une fonction de plusieurs variables :

$$V\left(\left\{q_{i}\right\}_{i=1}^{3N_{\text{at}}}\right) = V(\bar{\mathbf{R}}_{\mathbf{0}}) + \mathbf{F}(\bar{\mathbf{R}}_{\mathbf{0}}) \cdot \mathbf{q} + \frac{1}{2}\left(\mathbf{q}^{T}\mathbf{H}(\bar{\mathbf{R}}_{\mathbf{0}})\mathbf{q}\right) + \dots = V(\bar{\mathbf{R}}_{\mathbf{0}}) + \sum_{i=1}^{3N_{\text{at}}} \frac{\partial V}{\partial q_{i}}\Big|_{\bar{\mathbf{R}}_{\mathbf{0}}} q_{i} + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N_{\text{at}}} \sum_{j=1}^{3N_{\text{at}}} H_{ij}\left(\bar{\mathbf{R}}_{\mathbf{0}}\right) q_{i}q_{j} + \dots$$
(5.3)

Comme nous sommes à la géométrie d'équilibre – par convention le potentiel en ce point est pris égal à zéro ($V(\bar{\mathbf{R}}_0) = 0$) –, la force intramoléculaire $\mathbf{F}(\bar{\mathbf{R}}_0)$ s'annule :

$$\mathbf{F}(\bar{\mathbf{R}}_{\mathbf{0}}) = \sum_{i=1}^{3N_{\mathrm{at}}} \left. \frac{\partial V}{\partial q_i} \right|_{\bar{\mathbf{R}}_{\mathbf{0}}} \tilde{\mathbf{e}}_i = \mathbf{0} , \qquad (5.4)$$

mais pas les autres termes du développement. Dans la suite, nous nous limiterons à un développement à l'ordre deux de la SEP, ce qui nous place dans l'approximation dite de l'oscillateur harmonique ⁴ [78]. La forme de la SEP est alors confondue, localement, à une paraboloïde de dimensions $3N_{at}$. De façon plus imagée, cela implique que la totalité du potentiel dans lequel baignent les noyaux peut être vue comme un ensemble de ressorts liant les centres atomiques entre eux. Finalement, le potentiel s'approxime sous la forme approchée :

$$V\left(\{q_i\}_{i=1}^{3N_{\rm at}}\right) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N_{\rm at}} \sum_{j=1}^{3N_{\rm at}} H_{ij}(\bar{\mathbf{R}}_0) q_i q_j \quad \text{avec } H_{ij}(\bar{\mathbf{R}}_0) = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right|_{\bar{\mathbf{R}}_0},\tag{5.5}$$

où $H_{ii}(\mathbf{\bar{R}_0})$ correspond à un élément de la matrice hessienne ⁵ $\mathbf{H}(\mathbf{\bar{R}_0})$.

En injectant les expressions de T et V issues des équations (5.2) et (5.5) dans l'équation (5.1), nous

^{4.} Cette approximation fut initialement introduite par Wilson et Decius [79] et ne s'applique que dans la limite des faibles déplacements, c'est-à-dire près de la géométrie d'équilibre.

^{5.} Rappelons que la matrice hessienne correspond à la matrice des dérivées secondes et nous renseigne sur la courbure – *i.e.* la forme – de la surface en un point.

obtenons les équations de mouvement suivantes :

$$\frac{\mathrm{d}^2 q_i}{\mathrm{d}t^2} + \sum_{j=1}^{3N_{\mathrm{at}}} H_{ij}(\bar{\mathbf{R}}_0) q_j = 0 \quad \text{avec } i = 1, 2, 3, \dots, 3N_{\mathrm{at}} \,.$$
(5.6)

L'expression (5.6) correspond à un système d'équations qui couple l'ensemble des coordonnées réduites par le terme hessien $H_{ij}(\mathbf{\bar{R}_0})$ – c'est d'ailleurs par ce terme qu'il est tenu compte de toutes les caractéristiques du système, comme la symétrie et les forces de liaison. Aussi la résolution de l'équation (5.6) n'est-elle pas aisée dans l'espace des coordonnées réduites.

L'idée est donc de trouver une combinaison linéaire desdites coordonnées q_j de manière à réduire le problème initial en un ensemble de $3N_{at}$ problèmes indépendants, soit :

$$\frac{\mathrm{d}^2 Q_i}{\mathrm{d}t^2} + \lambda_i Q_i^2 = 0 \text{ avec } i = 1, 2, 3, \dots, 3N_{\mathrm{at}},$$
(5.7)

où

$$Q_{i} = \sum_{j}^{3N_{\rm at}} C_{ij} q_{j} \,. \tag{5.8}$$

Il a été démontré [78] qu'une telle réécriture du problème revient à diagonaliser la matrice hessienne $H(\bar{R}_0)$ comme suit :

$$\begin{pmatrix} \lambda_{1} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \lambda_{2} & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & \lambda_{3N_{at}} \end{pmatrix} = \mathbf{C}^{-1} \underbrace{ \begin{pmatrix} \frac{\partial^{2}V}{\partial q_{1}\partial q_{1}} \Big|_{\bar{\mathbf{R}}_{\mathbf{0}}} & \frac{\partial^{2}V}{\partial q_{1}\partial q_{2}} \Big|_{\bar{\mathbf{R}}_{\mathbf{0}}} & \cdots & \frac{\partial^{2}V}{\partial q_{1}\partial q_{3N_{at}}} \Big|_{\bar{\mathbf{R}}_{\mathbf{0}}} \\ \frac{\partial^{2}V}{\partial q_{2}\partial q_{1}} \Big|_{\bar{\mathbf{R}}_{\mathbf{0}}} & \frac{\partial^{2}V}{\partial q_{2}\partial q_{2}} \Big|_{\bar{\mathbf{R}}_{\mathbf{0}}} & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^{2}V}{\partial q_{3N_{at}}\partial q_{1}} \Big|_{\bar{\mathbf{R}}_{\mathbf{0}}} & \cdots & \frac{\partial^{2}V}{\partial q_{3N_{at}}\partial q_{3N_{at}}} \Big|_{\bar{\mathbf{R}}_{\mathbf{0}}} \end{pmatrix} \mathbf{C} ,$$
(5.9)

où les paramètres λ_i sont les valeurs propres de la matrice hessienne et **C** la matrice de passage entre l'ensemble des coordonnées réduites **q** et l'ensemble des coordonnées **Q**, encore appelées coordonnées normales réduites :

$$\begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ \vdots \\ Q_{3N_{\text{at}}} \end{pmatrix} = \mathbf{C} \begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \\ \vdots \\ q_{3N_{\text{at}}} \end{pmatrix}.$$
 (5.10)

Sous cette forme, la résolution des équations différentielles (5.7) est simple et directe :

$$Q_i(t) = A_i \cos\left(\sqrt{\lambda_i} t\right).$$
(5.11)

Il apparaît alors clairement que les mouvements associés à chaque coordonnée normale réduite sont périodiques dans le temps et « *vibrent* » suivant une pulsation :

$$\omega_i = 2\pi v_i = \sqrt{\lambda_i} \,. \tag{5.12}$$

5.1 Les vibrations moléculaires.

Ces vibrations sont appelées modes normaux, et nous comprenons que, par la définition même des coordonnées normales réduites Q_i (équation (5.8)), ce sont des déplacements collectifs et spécifiques des centres atomiques ⁶.

ENCADRÉ 5.2 Les modes de translation et de rotation.

L'énergie interne de la molécule est invariante par translation (Tr) et rotation (Ro) du centre de masse. Aussi, lorsque la matrice hessienne est diagonalisée, existe-t-il un ensemble de six valeurs propres nulles associées auxdits déplacements – Tr_x , Tr_y , Tr_z et Ro_x , Ro_y , Ro_z . Le nombre total de modes de vibrations au sein de la molécule est donc de $3N_{\text{at}}$ – 6, ou $3N_{\text{at}}$ – 5 dans le cas d'une molécule linéaire [78].

D'un point de vue numérique, obtenir pour les translations et les rotations des valeurs propres nulles n'est pas évident. En effet, cela dépend fortement de la qualité de l'optimisation de géométrie, et tout particulièrement du critère de tolérance de la convergence des forces. Aussi ces modes apparaissent-ils généralement avec de très bas nombres d'onde de l'ordre d'une dizaine de cm⁻¹ – voire imaginaires dans certains cas!

ENCADRÉ 5.3 Les modes normaux et la spectroscopie infrarouge

Un spectre infrarouge peut se diviser en deux parties : la région des groupes fonctionnels de 3700 cm^{-1} à 1300 cm^{-1} , et la région d'empreinte digitale en dessous de 1300 cm^{-1} [80].

Les bandes d'absorption de la région des groupes fonctionnels sont caractérisées par des modes normaux pour lesquels les déplacements atomiques sont fortement localisés dans la molécule et facilement attribuables. Ce sont dans la grande majorité des cas des vibrations de liaison, dont la fréquence renseigne sur la force de la liaison. Ils impliquent généralement des atomes de masses différentes (C–H, O–H, N–H, *etc*), ou des chaînes carbonées avec des liaisons de nature différente (simple, double ou triple). L'ensemble de ces vibrations ne sont pas caractéristiques d'une molécule et sont très souvent transférables d'un système l'autre.

Au contraire, l'empreinte digitale du spectre est propre à chaque système moléculaire. Les mouvements vibrationnels sont peu localisés et impliquent un grand nombre d'atomes. L'attribution des déplacements internes est alors délicate, car il s'agit généralement d'une combinaison de ces derniers.

Dans le cas de la molécule d'acétylacétone (ACAC), nous pouvons dénombrer $3N_{at}$ – 6 modes normaux associés à de purs mouvements vibrationnels (ENCADRÉ 5.2), soit un total de trente neuf. Ces derniers ont été calculés en diagonalisant la matrice hessienne provenant d'un calcul MP2/cc-pVDZ sous GAMESS–US [81]. Les « *fréquences* »⁷ associées aux modes de vibration, ainsi que leurs attributions, sont données dans le TABLEAU 5.1. Nous pouvons remarquer que nos résultats sont très proches des

^{6.} Par la suite, nous ne distinguerons plus le terme de coordonnée normale réduite et de mode normal; tous deux seront confondus.

^{7.} Une vibration moléculaire est toujours caractérisée par un nombre d'onde donné en cm⁻¹. Cependant, ce dernier est usuellement, et abusivement, qualifié de «*fréquence*». C'est d'ailleurs cette terminologie que nous emploierons dans la suite de ce manuscrit. Néanmoins, les raisonnements seront les mêmes puisque le nombre d'onde σ et la fréquence v sont tous deux proportionnels à la vitesse de l'oscillation v, tel que : $v = v\sigma$.

valeurs expérimentales [82] avec un écart moyen d'environ 4,50%. De plus, en comparaison avec les résultats théoriques antérieurs (MP2/6-31G^{*}), ces derniers sont, par l'emploi de la base de Dunning double zêta (cc-pVDZ), améliorés d'environ 1%. L'accord avec l'expérience valide ainsi notre approche numérique visant à décrire les modes normaux de la molécule d'ACAC prise sous sa forme énol.

Frequence des modes normaux (cm ⁻¹)			
Nous	MP2/6-31G * [82]	Exp. [82]	Attributions des modes normaux
3278	3272	NC	v C1–H2
3235	3234	3017	v_a CH ₃ (atomes dans le plan moléculaire)
3214	3235	3017	v_a CH ₃ (atomes dans le plan moléculaire)
3187	3196	2976	v_a CH ₃ (atomes hors du plan moléculaire)
3186	3191	2976	v_a CH ₃ (atomes hors du plan moléculaire)
3099	3114	2941	$v_s \mathrm{CH}_3$
3086	3108	2941	$v_s \mathrm{CH}_3$
3037	3155	2800	v O1–H1
1723	1731	1642	$v_a C2 = C1 - C3 = O2 + \delta O1 - H1$
1697	1689	1624	v_s C2=C1-C3=O2 + δ O1-H1
1507	1502	NC	$v_a \text{C3-C1=C2-O1} + \delta \text{O1-H1} + \delta \text{C1-H2}$
1474	1534	NC	δ_a CH ₃ (atomes hors du plan)
1474	1530	NC	δ_a CH ₃ (atomes hors du plan)
1469	1548	1464	δ_a CH ₃ (atomes dans le plan)
1460	1531	1464	δ_a CH ₃ (atomes dans le plan)
1439	1427	1427	v_s C3-C1=C2-O1 + v C3=O2 + δ O1-H1
1400	1467	1365	$\delta_s \operatorname{CH}_3$
1382	1440	1365	$\delta_s \operatorname{CH}_3$
1299	1312	1250	$v_s C2 = C1 - C3 + v C - CH_3 + \delta O1 - H1$
1190	1224	1171	δ C1-H1
1056	1094	NC	ho CH ₃ (atomes hors du plan moléculaire)
1037	1069	NC	ρ CH ₃ (atomes hors du plan moléculaire)
1030	1065	1025	ρ CH ₃ (atomes dans le plan moléculaire)
1013	1035	1000	ρ CH ₃ (atomes dans le plan moléculaire)
1003	979	952	γ01–H1
952	962	NC	$\rho CH_3 + \nu C1 - C3 + \delta C2 = C1 = C3$
929	939	913	v C2–O1 (léger) + v C–CH3 + ρ CH ₃
777	755	768	γ C1-H2
657	658	636	Δ Anneau + ρ CH ₃
635	621	NC	Γ Anneau + π CH ₃
548	545	NC	Γ Anneau + π CH ₃
509	512	508	Δ Anneau + δ C–CH ₃
393	397	397	Δ Anneau + δ C–C2=C1 + δ C1–C3–C
369	372	362	$v H1 \cdots O2 + \rho CH_3$
233	232	210	Δ Anneau + δ C–CH ₃
189	182	NC	Γ Anneau + τ CH ₃
154	149	120	Γ Anneau + τ CH ₃
116	113	NC	au CH ₃
		NC	OT .

TABLEAU 5.1

Fréquence des modes normaux

Présentation des différents modes propres de la molécule d'acétylacétone sous sa forme énol C_s (FIGURE 5.3) (ν vibration de liaison, δ déformation d'angle dans le plan de la molécule, γ déformation d'angle en dehors du plan de la molécule, ρ balancement, Δ déformation du cycle dans le plan de la molécule, Γ déformation du cycle en dehors du plan de la molécule, τ torsion).

Par contre, il est important de souligner que les attributions des mouvements vibrationnels ne constituent que des suggestions – principalement pour les modes inférieurs à 1 500 cm⁻¹ (ENCADRÉ 5.3). En effet, dans l'approximation harmonique, les centres nucléaires sont comme reliés par des ressorts. Aussi est-il simple d'imaginer que la moindre élongation de liaison, ou la moindre variation d'angle,

5.1 Les vibrations moléculaires.

va entraîner un mouvement très complexe de la totalité de la molécule appelé mouvement de Lissajous [80]. C'est pourquoi certains modes propres sont très difficilement attribuables, car il s'agit généralement d'une combinaison de déplacements internes⁸.



5.1.2 Les niveaux vibrationnels.

De par la nature quantique de la matière, le modèle « *classique* » présenté plus haut ne suffit pas à décrire les phénomènes physiques que nous observons à l'échelle moléculaire – *i.e.* la quantification des énergies vibrationnelles [78]. Effectivement, à l'instar du cortège électronique, les noyaux sont eux aussi régis par une équation d'onde, laquelle résolue donne tous les niveaux d'énergie accessibles au système.

En raison de l'approximation de Born-Oppenheimer, l'équation de Schrödinger indépendante du temps (ESIT) (ANNEXE I) associée aux centres atomiques s'écrit dans l'espace des fonctions d'onde nucléaire sous la forme :

$$\mathscr{H}_{\rm nuc} |\Psi_{\rm nuc}\rangle = E |\Psi_{\rm nuc}\rangle , \qquad (5.13)$$

$$\Rightarrow (\mathcal{T}_{\text{nuc}} + \mathcal{V}) |\Psi_{\text{nuc}}\rangle = E |\Psi_{\text{nuc}}\rangle , \qquad (5.14)$$

où l'opérateur potentiel \mathcal{V} représente la SEP. Il se compose de l'énergie électronique ⁹ $E_{0,él}$, ainsi que de l'opérateur associé au potentiel nucléaire $\mathcal{V}_{nuc-nuc}$, tel que :

$$\mathcal{V} = \mathcal{V}_{\text{nuc-nuc}} + E_{0,\text{\'el}}\left(\bar{\mathbf{R}}\right). \tag{5.15}$$

Les degrés de liberté translationnels, rotationnels et vibrationnels peuvent être considérés comme indépendants, et il est alors possible d'approximer la fonction d'onde nucléaire totale comme un produit

^{8.} Les mouvements internes sont multiples et variés. Citons, par exemple, les vibrations de liaison, les déformations d'angle, les mouvements de torsion, de déformation ou encore de balancement.

^{9.} Tout au long de cette thèse, nous nous sommes intéressés uniquement à une dynamique nucléaire dans l'état électronique fondamental $E_{0,\acute{e}l}$. Les états électroniques excités ne seront donc jamais discutés dans la suite de ce manuscrit.

de trois fonctions associées à ces degrés de liberté :

$$|\Psi_{\rm nuc}\rangle = |\Psi_{\rm Tr}\rangle \otimes |\Psi_{\rm Ro}\rangle \otimes |\Psi_{\rm vib}\rangle . \tag{5.16}$$

Aussi l'énergie totale *E* peut-elle s'exprimer comme une somme de l'énergie de translation E_{Tr} , de l'énergie de rotation E_{Ro} et de l'énergie de vibration E_{vib} :

$$E = E_{\rm Tr} + E_{\rm Ro} + E_{\rm vib} . \tag{5.17}$$

Dans la suite, seuls les degrés vibrationnels nous intéresserons.





Dans l'approximation de l'oscillateur harmonique l'équation (5.14) peut être réécrite de la façon suivante :

$$\sum_{i=1}^{3N_{\rm at}-6} -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \omega_i^2 Q_i^2 \bigg| |\Psi_{\rm vib}\rangle = \left(\sum_{i=1}^{3N_{\rm at}-6} E_{\rm vib}^{\nu,i}\right) |\Psi_{\rm vib}\rangle , \qquad (5.18)$$

où

$$\mathcal{T}_{\text{nuc}} = \sum_{i=1}^{3N_{\text{at}}-6} -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} \quad \text{et} \quad \mathcal{V} = \sum_{i=1}^{3N_{\text{at}}-6} \omega_i^2 Q_i^2 \,.$$
(5.19)

Cette expression, sous la forme d'une somme, découle de la nature indépendante des modes normaux, et la fonction d'onde vibrationnelle totale peut se mettre sous la forme d'un produit de fonctions associées à chaque coordonnée normale réduite ¹⁰ Q_i , soit :

$$\Psi_{\rm vib}\left(\left\{Q_i\right\}_{i=1}^{3N_{\rm at}-6}\right) = \prod_{i=1}^{3N_{\rm at}-6} \psi_{\nu,i}(Q_i) \,. \tag{5.20}$$

^{10.} Cette approximation est semblable à l'approximation orbitale dans le modèle des électrons indépendants (ANNEXE I), mais la fonction d'onde n'est pas antisymétrisée dans ce cas.

5.1 Les vibrations moléculaires.

Il est possible de traiter individuellement chaque mode normal. Le problème vibrationnel se réduit alors à $3N_{at} - 6$ problèmes indépendants, comme dans le cas « *classique* ».

De cette manière, l'équation (5.18) peut être simplifiée et les solutions obtenues analytiquement [78] :

$$-\frac{1}{2}\frac{\partial^2 \psi_{\nu,i}(Q_i)}{\partial Q_i^2} + \left(\omega_i^2 Q_i^2 - E_{\rm vib}^{\nu,i}\right)\psi_{\nu,i}(Q_i) = 0, \qquad (5.21)$$

avec

$$E_{\rm vib}^{\nu,i} = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)\omega_i , \qquad (5.22)$$

et

$$\psi_{\nu,i}(Q_i) = N_{\nu,i} e^{-\frac{1}{2}\omega_i Q_i^2} H_{\nu}\left(\sqrt{\omega_i} Q_i\right),$$
(5.23)

où $H_v(\sqrt{\omega_i}Q_i)$ correspond au polynôme d'Hermite associé au niveau vibrationnel v, et $N_{v,i}$ à un coefficient de normalisation. La fonction $\psi_{v,i}(Q_i)$ est appelée état propre vibrationnel pour le mode normal Q_i – lorsque v = 0 nous parlons d'état vibrationnel fondamental, ou si ce dernier est supérieur à zéro, d'état vibrationnel excité – une représentation des fonctions d'onde vibrationnelle pour l'état fondamental et les trois premiers états excités de l'oscillateur harmonique est donnée en FIGURE 5.4.

5.1.3 Méthode de grille.

Dans ce travail, nous avons résolu l'équation (5.21) par une méthode de grille. Dans cette méthode, l'espace le long d'une coordonnée Q_i est discrétisé en un ensemble de points $\{Q_{n,i}\}_{n=1}^N$. Pour cela, nous définissons une boîte de simulation – centrée en zéro – unidimensionnelle ¹¹ de longueur *L* que nous tronçonnons par *N* points régulièrement espacés d'une distance :

$$\Delta Q = \frac{L}{N-1} \,. \tag{5.24}$$

À chaque point $Q_{n,i}$ de la grille est associée une fonction de base $\phi_n(Q_i)$, telle que :

$$|n\rangle = \phi_n(Q_i) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Delta Q}} & \text{si } Q_{n,i} - \frac{\Delta Q}{2} < Q_i < Q_{n,i} + \frac{\Delta Q}{2} \\ 0 & \text{autrement} \end{cases}$$
(5.25)

Nous pouvons remarquer que ces fonctions forment une base orthonormée, avec la condition

$$\langle n | p \rangle = \int \phi_n^*(Q_i) \phi_p(Q_i) dQ_i = \delta_{np},$$
(5.26)

où δ_{np} est le symbol de Kronecker. Dans cette base de fonctions, l'opérateur associé à l'énergie cinétique nucléaire – le long d'une coordonnée normale réduite Q_i – peut être déterminé par une différence finie appliquée à la grille de points, soit :

$$\mathcal{T}_{\text{nuc}}^{i}|n\rangle = -\frac{1}{2}\lim_{\Delta Q \to 0} \frac{|n+1\rangle - 2|n\rangle + |n-1\rangle}{\Delta Q^{2}} \,. \tag{5.27}$$

^{11.} Effectivement, le fait que les modes normaux sont indépendants permet d'étudier les niveaux vibrationnels, d'un mode, le long d'une unique coordonnée normale réduite.

L'opérateur potentiel est, quant à lui, défini localement en chaque point $Q_{n,i}$ par :

$$\mathcal{V}^{i}|n\rangle = \omega_{i}^{2}Q_{n,i}^{2}|n\rangle , \qquad (5.28)$$

et la fonction d'onde vibrationnelle peut être vue comme une combinaison linéaire des fonctions de base $|n\rangle$, telle que :

$$\left|\psi_{\nu,i}\right\rangle = \sum_{n=1}^{N} c_n^{\nu,i} \left|n\right\rangle , \qquad (5.29)$$

où les coefficients $c_n^{\nu,i}$ représentent l'amplitude de la fonction d'onde $\psi_{\nu,i}(Q_{n,i})$ au point $Q_{n,i}$.

L'équation de Schrödinger (5.21) pour un mode normal *i* peut alors s'exprimer d'une manière matricielle, telle que :

$$\mathbf{H}_{\mathrm{nuc}}^{i} \mathbf{\Psi}^{\nu,i} = E_{\mathrm{vib}}^{\nu,i} \mathbf{\Psi}^{\nu,i} , \qquad (5.30)$$

avec

$$\mathbf{H}_{\text{nuc}}^{i} = -\frac{1}{2\Delta Q^{2}} \begin{pmatrix} -2 & 1 & 0 & \cdots & 0\\ 1 & -2 & 1 & \ddots & \vdots\\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots\\ \vdots & \ddots & 1 & -2 & 1\\ 0 & \cdots & 0 & 1 & -2 \end{pmatrix} + \omega_{i}^{2} \begin{pmatrix} Q_{1}^{2} & 0 & 0 & \cdots & 0\\ 0 & Q_{2}^{2} & 0 & \ddots & \vdots\\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots\\ \vdots & \ddots & 0 & Q_{N-1}^{2} & 0\\ 0 & \cdots & 0 & 0 & Q_{N}^{2} \end{pmatrix},$$
(5.31)

et

$$\Psi^{\nu,i} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix}.$$
(5.32)

Le problème de la résolution des niveaux vibrationnels par la méthode de grille se réduit à une équation aux valeurs propres, laquelle consiste à diagonaliser la matrice trigonale \mathbf{H}_{nuc}^{i} . Numériquement, cela s'effectue très facilement avec l'emploi d'un algorithme basé sur un simple pivot de Gauss. Dans le cadre de cette thèse, nous avons écrit un code FORTRAN90 et avons résolu l'équation (5.30) à l'aide de la fonction tqli¹²¹³ [83].

Paramétrage de la grille : taille et nombre de points.

1

Le bon fonctionnement de la méthode dépend de deux paramètres : (i) la taille L de la boîte de simulation et (ii) le nombre de points N composant la grille. Il est donc nécessaire d'étudier l'influence de ces deux paramètres sur le calcul des valeurs propres et des vecteurs propres de chaque mode de vibration.

Nous avons étudié la convergence des énergies $E_{vib}^{v,i}$ des quinze premiers niveaux vibrationnels

^{12.} Les valeurs propres, ainsi que les vecteurs propres associés, ne sortent pas de la fonction tqli par ordre croissant – *i.e.* de l'état fondamental aux états les plus excités. Il est alors conseillé, par commodité, de trier les sorties de la fonction à l'aide d'un algorithme de tri eigstr [83].

^{13.} Notons que la matrice \mathbf{H}_{nuc}^{i} est carrée, nous obtenons un nombre de solutions – *i.e.* un nombre de valeurs propres $E_{vib}^{v,i}$ et de vecteurs propres $\Psi^{v,i}$ – égal au nombre de points N définis sur la grille.

5.1 Les vibrations moléculaires.

pour le $39^{\text{ème}}$ mode associé aux torsions des groupements méthyle (τ CH₃; 29 cm⁻¹) en fonction de la taille *L* de la boîte, d'une part, et en fonction du nombre de points *N* composant la grille d'autre part (FIGURES 5.5a et 5.5b) – cette étude est donnée à titre d'exemple car les paramètres de la grille ont été évalués pour chaque mode normal.

La FIGURE 5.5a nous montre que plus la taille de la boîte augmente, plus la valeur absolue de la différence d'énergie entre la valeur théorique (équation (5.22)) et la valeur calculée par notre méthode, $\left|\Delta E_{\rm vib}^{\nu,39}\right|$, diminue, pour finalement atteindre une valeur proche de zéro à partir de 1 000 bohr¹⁴. Cette observation concerne principalement le quatorzième niveau vibrationnel excité $\nu = 14$, lequel est fortement influencé par la taille *L* de la boîte. En effet, l'état fondamental est déjà très bien décrit avec une petite boîte de simulation de 200 bohr Cette forte influence de la taille de la boîte sur le niveau vibrationnel $\nu = 14$ résulte de la troncature brusque du potentiel sur la grille. Aussi, si le potentiel décrit une trop petite gamme d'énergies – comme c'est le cas pour de petites boîtes de simulation – alors les niveaux d'énergie élevés seront mal décrits. Ces derniers ne seront alors plus équidistants – comme le prédit la relation (5.22) – : il est donc important d'utiliser une taille de boîte suffisamment grande lorsque l'on cherche à décrire des états vibrationnels fortement excités.



(a) Représentation de la valeur absolue de la différence d'énergie entre la valeur théorique et la valeur calculée par notre code $\Delta E_{vib}^{\nu,39}$. L'évolution est donnée pour le niveau vibrationnel fondamental $\nu = 0$, et le quatorzième niveau excité $\nu = 14$, en fonction de la taille *L* de la boîte de simulation – notons que l'ensemble des calculs a été réalisé en maintenant le nombre de points *N* sur la grille égal à 200.

(b) *Idem*, mais cette fois en fonction du nombre de points *N* et en gardant la dimension de la boîte égale à 1 200 bohr – valeur optimale de la FIGURE 5.5a.

1 bohr (u.a.) = 0,529 Å.

Par la suite, nous avons aussi regardé l'influence du nombre de points pour une taille de boîte de 1 200 bohr (FIGURE 5.5b) – valeur pour laquelle $\left|\Delta E_{\text{vib}}^{\nu,39}\right|$ est minimale. Là encore, la différence d'énergie décroît et converge vers une valeur proche de zéro lorsque le nombre de points *N* augmente sur la grille. Finalement, pour un nombre de points *N* = 1 200 et une taille de boîte *L* = 1 200 bohr, une précision numérique de l'ordre de 10⁻⁶ eV a pu être obtenue pour l'ensemble des niveaux d'énergie vibrationnelle

^{14. 1} bohr (u.a.) = 0,529 Å.

associés au mode de torsion des groupements méthyle.

Il n'est pas possible de décrire par un unique jeu de paramètres une même boîte de simulation pour l'ensemble des modes normaux. Nous avons donc choisi de prendre pour les vibrations de fréquence comprise entre 3 278 cm⁻¹ et 1 190 cm⁻¹ une boîte de simulation d'une longueur de 200 bohr et composée de 1 200 points, tandis que pour les vibrations de fréquence comprise entre 1 056 cm⁻¹ et 29 cm⁻¹, nous avons préféré employer une boîte d'une taille de 1 200 bohr, avec toujours le même nombre de points composant la grille, soit 1 200 – le TABLEAU III.6 récapitule la précision numérique de la méthode sur les niveaux d'énergie limites v = 0 et v = 14 pour chaque mode de vibration, celui-ci est fourni en ANNEXE III.

Quels modes exciter?

Nous cherchons à exciter vibrationnellement la molécule d'ACAC afin de lui fournir une énergie suffisante pour franchir la barrière d'activation, laquelle est d'environ 251 kJ/mol, soit 2,6 eV, lorsque le système se trouve initialement sous sa forme énol (cf. FIGURE 3.5). L'idée première est donc de savoir quel mode exciter pour espérer peupler des niveaux vibrationnels d'énergies supérieures à cette barrière. Aussi, pour répondre à cette question, faut-il regarder la gamme d'énergies couverte par les quatorze premiers états excités de chaque mode.

La raison pour laquelle nous nous sommes intéressés à ces quatorze premiers niveaux est simple : au-delà, l'approximation harmonique ne serait plus valable ¹⁵. En effet, rappelons que celle-ci ne peut être appliquée que pour des déplacements relativement proches de la géométrie d'équilibre. Or, de trop grands niveaux d'énergie impliqueraient de forts déplacements. Il n'est donc pas nécessaire d'en considérer de plus haut.

Au regard du TABLEAU 5.2, nous pouvons remarquer que seuls les modes de haute fréquence entrent dans le cadre de cette étude. En effet, pour les vibrations comprises entre 1 507 cm⁻¹ et 3 278 cm⁻¹ l'énergie associée à l'état v = 14 est comprise entre 2,7 eV et 5,89 eV. À l'inverse, les modes inférieurs à 500 cm⁻¹ présentent pour leurs états excités limites (v = 14) une énergie inférieure à 1,0 eV. De tels modes de vibration ne peuvent donc être suffisamment excités pour induire la réaction que nous étudions.

Dans le cadre de ce rapport, nous nous sommes intéressés à la vibration de la liaison O1–H1 de fréquence 3 037 cm⁻¹. La raison de ce choix provient simplement du fait que celle-ci est vouée à se rompre au cours de la réaction de tautomérie. Cependant, nous ignorons comment l'énergie va se redistribuer au sein des autres modes, et si la vibration choisie peut provoquer cette transformation céto-énolique. Il est donc important de garder en mémoire que nous ne connaissons absolument pas le mode normal à exciter. En effet, celui-ci peut très bien être un mode de haute fréquence, comme un mode de basse fréquence. Il est aussi probable de devoir exciter, non pas un mode, mais plusieurs. Là encore, l'énigme reste totale.

^{15.} Cela est d'ailleurs encore plus vrai pour les modes de basse fréquence.

5.1 Les vibrations moléculaires.

TABLEAU 5.2

Énergies vibrationnelles limites de chaque mode

Énergies (eV)		ies (eV)					
Fréquences (cm ⁻¹)	<i>v</i> = 0	<i>v</i> = 14	Attributions des modes normaux				
3278	0,203	5,891	v C1-H2				
3235	0,200	5,792	v_a CH ₃ (atomes dans le plan moléculaire)				
3214	0,198	5,754	v_a CH ₃ (atomes dans le plan moléculaire)				
3187	0,197	5,704	v_a CH ₃ (atomes hors du plan moléculaire)				
3186	0,197	5,706	v_a CH ₃ (atomes hors du plan moléculaire)				
3099	0,191	5,527	$v_s \mathrm{CH}_3$				
3086	0,191	5,548	$v_s \mathrm{CH}_3$				
3037	0,188	5,438	v O1–H1				
1723	0,106	3,086	$v_a C2 = C1 - C3 = O2 + \delta O1 - H1$				
1697	0,105	3,040	v_s C2=C1-C3=O2 + δ O1-H1				
1507	0,093	2,700	$v_a \text{C3-C1=C2-O1} + \delta \text{O1-H1} + \delta \text{C1-H2}$				
1474	0,091	2,640	δ_a CH ₃ (atomes hors du plan)				
1474	0,091	2,640	δ_a CH ₃ (atomes hors du plan)				
1469	0,091	2,631	$\delta_a \mathrm{CH}_3$ (atomes dans le plan)				
1460	0,090	2,615	$\delta_a \mathrm{CH}_3$ (atomes dans le plan)				
1439	0,089	2,578	v_s C3-C1=C2-O1 + v C3=O2 + δ O1-H1				
1400	0,085	2,476	$\delta_s \operatorname{CH}_3$				
1382	0,080	2,327	$\delta_s \operatorname{CH}_3$				
1299	0,074	2,131	v_s C2=C1-C3 + v C-CH ₃ + δ O1-H1				
1190	0,073	2,121	δ C1-H1				
1056	0,065	1,883	ho CH ₃ (atomes hors du plan moléculaire)				
1037	0,064	1,850	ho CH ₃ (atomes hors du plan moléculaire)				
1030	0,064	1,837	ho CH ₃ (atomes dans le plan moléculaire)				
1013	0,063	1,807	ho CH ₃ (atomes dans le plan moléculaire)				
1003	0,062	1,789	γ O1–H1				
952	0,059	1,698	$\rho \text{CH}_3 + \nu \text{C1} - \text{C3} + \delta \text{C2} = \text{C1} = \text{C3}$				
929	0,057	1,657	$v \text{ C2-O1}$ (léger) + $v \text{ C-CH3}$ + $\rho \text{ CH}_3$				
777	0,048	1,387	γ C1-H2				
657	0,041	1,173	Δ Anneau + ρ CH ₃				
635	0,039	1,134	Γ Anneau + π CH ₃				
548	0,034	0,979	Γ Anneau + π CH ₃				
509	0,031	0,910	Δ Anneau + δ C–CH ₃				
393	0,024	0,703	Δ Anneau + δ C-C2=C1 + δ C1-C3-C				
369	0,023	0,659	$v \operatorname{H1} \cdots \operatorname{O2} + \rho \operatorname{CH}_3$				
233	0,014	0,417	Δ Anneau + δ C–CH ₃				
189	0,012	0,339	Γ Anneau + τ CH ₃				
154	0,010	0,276	Γ Anneau + τ CH ₃				
116	0,007	0,207	au CH ₃				
29	0,002	0,051	au CH ₃				

Énergies associées au niveau vibrationnel fondamental v = 0 et au niveau vibrationnel excité v = 14 pour l'ensemble des modes normaux de la molécule d'acétylacétone sous sa forme énol C_s (FIGURE 5.3) (v vibration de liaison, δ déformation d'angle dans le plan de la molécule, ρ balancement, γ déformation d'angle en-dehors du plan de la molécule, Δ déformation du cycle dans le plan de la molécule, Γ déformation du cycle en-dehors du plan de la molécule, τ torsion).

5.2 Interaction laser-molécule.

Pour exciter les modes de vibration de la molécule et induire la réaction de tautomérie dans le vide, cela peut être réalisé expérimentalement par l'emploi d'une source laser ultra-courte prise dans l'infrarouge moyen; c'est l'étape de pompe vibrationnelle.

Aussi, pour simuler cette étape de pompage avons-nous développé notre propre code numérique permettant de calculer les « *populations* » des états vibrationnels d'un mode à la suite d'une perturbation laser. Mais tout d'abord, qu'est ce qu'une impulsion laser et comment la modéliser?

5.2.1 Description classique de l'impulsion laser.

Une impulsion laser est un paquet d'ondes lumineuses de forte intensité possédant une grande cohérence spatiale et temporelle et généralement polarisée linéairement. Comme toute onde lumineuse, il s'agit d'une onde électromagnétique construite sur la base de deux composantes, une électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ et une magnétique $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$.



La source laser que nous avons modélisée (FIGURE 5.6) consiste en une impulsion intense et ultra-courte qui peut être approximée par une fonction sinusoïdale $\cos(\mathbf{k}_c \cdot \mathbf{r} - \omega_c t)$ modulée par une fonction gaussienne $g(\mathbf{r}, t)$, laquelle rend compte de la distribution spatiale et temporelle de l'impulsion, telle que :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r},t) = E_0 g(\mathbf{r},t) \cos\left(\mathbf{k}_c \cdot \mathbf{r} - \omega_c t\right) \tilde{\mathbf{e}}_z, \qquad (5.33)$$

5.2 Interaction laser-molécule.

où \mathbf{k}_c est le vecteur d'onde central indiquant la direction de propagation de l'impulsion, ω_c la pulsation centrale et E_0 l'amplitude maximale du champ électrique; ce dernier est d'ailleurs polarisé linéairement suivant la direction $\tilde{\mathbf{e}}_z$ du référentiel supposé fixe associé au laboratoire. Remarquons que la composante magnétique n'est pas prise en compte dans ce modèle. En effet, nous proposons d'étudier les transitions vibrationnelles de la molécule d'ACAC, lesquelles résultent d'interactions dipolaires uniquement sensibles à la composante électrique. Aussi, comme le terme d'interaction impliquant la composante magnétique du champ incident n'est pas prise en compte, celle-ci peut être négligée; c'est l'approximation dipolaire.

ENCADRÉ 5.4 Justification du modèle classique du champ

Une onde électromagnétique lorsqu'elle interagit avec une molécule peut être décrite de façon « *classique* » si le processus implique un nombre de photons très petit comparé au nombre de photons portés par l'onde lumineuse. Ce dernier est d'ailleurs proportionnel à son intensité $n_{\text{photon}} \propto I$.

Dans la suite de ce chapitre, nous n'étudierons que des interactions rayonnement-matière mettant en jeu un unique photon. Or, l'intensité lumineuse que nous utiliserons sera comprise entre 10^{12} W/cm² et 10^{14} W/cm². Celle-ci est donc suffisamment intense pour considérer le nombre de photons portés par l'onde suffisamment grand devant le processus photonique étudié. Ainsi notre approche « *classique* » du champ électromagnétique est-elle parfaitement justifiée.

La résonance – *i.e.* l'excitation – de deux états propres vibrationnels d'un mode normal ne peut être obtenue qu'en utilisant une impulsion laser prise dans le domaine du proche infrarouge ou de l'infrarouge moyen, pour lesquels la longueur d'onde moyenne λ_c est de l'ordre de 3 μ m. Or, au regard de la dimension de la molécule $T_{\text{molécule}}$ qui est d'environ 6,0.10⁻¹⁰ m, la variation spatiale du champ est faible le long de celle-ci. En effet, nous avons

$$\mathbf{k}_c \cdot \mathbf{r} \sim \frac{2\pi T_{\text{molécule}}}{\lambda_c} \sim 1,25.10^{-3} \,, \tag{5.34}$$

et l'onde électromagnétique peut être vue comme une perturbation du champ électrique dépendant uniquement du temps, l'équation (5.33) devient alors :

$$\mathbf{E}(t) = E_0 g(t) \cos\left(\omega_c t\right) \tilde{\mathbf{e}}_z, \qquad (5.35)$$

avec

$$g(t) = e^{-2\ln 2\left(\frac{t-t_c}{\gamma}\right)^2}$$
. (5.36)

où γ est la largeur à mi-hauteur de l'impulsion laser et t_c le temps au maximum du champ (FIGURE 5.6). Enfin, notons que son intensité moyennée dans le temps vaut :

$$I = \frac{cE_0^2}{8\pi},$$
 (5.37)

et l'amplitude maximale du champ est alors définie, telle que :

$$E_0 = \sqrt{\frac{8\pi I}{c}} \,. \tag{5.38}$$

5.2.2 Moment dipolaire électrique.

Comme nous l'avons présenté plus haut, le champ laser interagit avec la molécule via son moment dipolaire électrique μ , c'est donc une grandeur capitale lorsque qu'il s'agit de décrire l'interaction rayonnement-matière.

Par définition, le moment dipolaire est une mesure de l'asymétrie de la densité de charge électronique de la molécule. Cette asymétrie résulte généralement d'une interaction liante, ou non, entre deux atomes d'électronégativité différente. En effet, les atomes électronégatifs vont attirer vers eux une certaine densité électronique, créant localement des accumulations de charges négatives, aussi appelées charges partielles et notées δ^- . À l'inverse, les atomes plus électropositifs ¹⁶ verront, eux, leur densité de charges s'amoindrir, laissant apparaître localement une charge partielle positive δ^+ . De telles interactions conduisent à un moment dipolaire de liaison, et le moment dipolaire total peut alors être estimé comme la somme vectorielle de tous les moments dipolaires de liaison de la molécule.

Plus directement, le moment dipolaire peut être vu comme le vecteur défini entre les barycentres associés aux charges partielles négatives \mathbf{b}_{-} et aux charges partielles positives \mathbf{b}_{+} , multiplié par la somme des charges positives du système, tel que :

$$\boldsymbol{\mu}\left(\bar{\mathbf{R}} = \left\{\mathbf{R}_{I}\right\}_{I=1}^{N_{\text{at}}}\right) = Z\left(\mathbf{b}_{+} - \mathbf{b}_{-}\right), \qquad (5.39)$$

$$\Rightarrow \boldsymbol{\mu}\left(\bar{\mathbf{R}}\right) = \sum_{I=1}^{N_{\text{at}}} Z_{I} \mathbf{R}_{I} - \sum_{i=1}^{N_{\text{el}}} \left\langle \Psi_{0,\text{el}}\left(\left\{\mathbf{r}_{i}\right\}_{i=1}^{N_{\text{el}}}, \bar{\mathbf{R}}\right)\right| \mathbf{r}_{i} \left|\Psi_{0,\text{el}}\left(\left\{\mathbf{r}_{i}\right\}_{i=1}^{N_{\text{el}}}, \bar{\mathbf{R}}\right)\right\rangle \right\rangle.$$
(5.40)

Le moment dipolaire dépend directement de la géométrie moléculaire $\mathbf{\bar{R}}$ et varie donc le long d'une coordonnée normale réduite Q_i . Une stratégie simple consiste à approximer le moment dipolaire, autour de la géométrie d'équilibre $\mathbf{\bar{R}_0}$ de la molécule, par un développement de Taylor¹⁷ :

$$\boldsymbol{\mu}(Q_i) = \boldsymbol{\mu}\left(\bar{\mathbf{R}}_{\mathbf{0}}\right) + \left.\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial Q_i}\right|_{\bar{\mathbf{R}}_{\mathbf{0}}} Q_i + \frac{1}{2} \left.\frac{\partial^2 \boldsymbol{\mu}}{\partial Q_i^2}\right|_{\bar{\mathbf{R}}_{\mathbf{0}}} Q_i^2 + \cdots .$$
(5.41)

Dans le cadre de l'approximation harmonique, ce développement est limité à l'ordre un, comme :

$$\boldsymbol{\mu}(Q_i) = \boldsymbol{\mu}\left(\bar{\mathbf{R}}_{\mathbf{0}}\right) + \left.\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial Q_i}\right|_{\bar{\mathbf{R}}_{\mathbf{0}}} Q_i \ . \tag{5.42}$$

Le moment dipolaire est un vecteur invariant par rotation et translation du centre de masse du système. Il peut donc être décomposé dans le référentiel tournant O_{XYZ} associé à la molécule comme

^{16.} Atomes de plus faible électronégativité.

^{17.} l'origine des coordonnées normales réduites est prise à la position d'équilibre, telle que : $Q_i|_{\mathbf{R}_0} = 0$.

5.2 Interaction laser-molécule.

suit :

$$\boldsymbol{\mu}(Q_i) = \mu_X(Q_i)\tilde{\mathbf{e}}_X + \mu_Y(Q_i)\tilde{\mathbf{e}}_Y + \mu_Z(Q_i)\tilde{\mathbf{e}}_Z = \begin{pmatrix} \mu_X(Q_i) = \mu_X(\bar{\mathbf{R}}_0) + \frac{\partial\mu_X}{\partial Q_i} \Big|_{\bar{\mathbf{R}}_0} Q_i \\ \mu_Y(Q_i) = \mu_Y(\bar{\mathbf{R}}_0) + \frac{\partial\mu_Y}{\partial Q_i} \Big|_{\bar{\mathbf{R}}_0} Q_i \\ \mu_Z(Q_i) = \mu_Z(\bar{\mathbf{R}}_0) + \frac{\partial\mu_Z}{\partial Q_i} \Big|_{\bar{\mathbf{R}}_0} Q_i \end{pmatrix},$$
(5.43)

où les vecteurs $\tilde{\mathbf{e}}_k$ (avec k = X, Y ou Z) sont des vecteurs unitaires orthogonaux générant le référentiel tournant O_{XYZ} associé à la molécule.

ENCADRÉ 5.5 Étalement de la fonction d'onde vibrationnelle à l'état fondamental

Pour caractériser l'étalement de la fonction d'onde associée à l'état vibrationnel fondamental, partons de son expression :

$$\psi_{0,i}(Q_i) = N_{0,i} e^{-\frac{1}{2}\omega_i Q_i^2}$$
.

Celle-ci adopte une forme gaussienne centrée en zéro et devient négligeable lorsque Q_i commence à tendre vers une certaine valeur limite $Q_{i,max}$. Pour estimer cette valeur limite, il suffit simplement d'utiliser la propriété de réciprocité des fonctions exponentielle et logarithme népérien, telle que :

$$e^{-\frac{1}{2}\omega_i Q_{i,\max}^2} = \epsilon$$

 $\Rightarrow Q_{i,\max} = \sqrt{\frac{-2\ln(\epsilon)}{\omega_i}},$

où *c* représente le critère suivant lequel nous pouvons négliger l'enveloppe gaussienne – typiquement ce dernier doit tendre vers zéro. Nous comprenons alors que plus la fréquence du mode est grande, plus le potentiel harmonique sera resserré et la fonction d'onde s'étalera peu.



L'équation (5.42) montre que le moment dipolaire le long d'une coordonnée normale réduite Q_i peut être approximé par une fonction affine dont le coefficient directeur est la dérivée première du moment dipolaire autour de la géométrie d'équilibre. Dans notre programme FORTRAN90, cette dérivée est évaluée par une différence finie entre les deux valeurs limites $+Q_{i,max}$ et $-Q_{i,max}$ de la fonction d'onde vibrationnelle prise dans son état fondamental (ENCADRÉ 5.5), soit :

$$\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial Q_{i}}\Big|_{\tilde{\mathbf{R}}_{0}} = \frac{\boldsymbol{\mu}(+Q_{i,\max}) - \boldsymbol{\mu}(-Q_{i,\max})}{2Q_{i,\max}} = \begin{pmatrix} \frac{\mu_{X}(+Q_{i,\max}) - \mu_{X}(-Q_{i,\max})}{2Q_{i,\max}} \\ \frac{\mu_{Y}(+Q_{i,\max}) - \mu_{Y}(-Q_{i,\max})}{2Q_{i,\max}} \\ \frac{\mu_{Z}(+Q_{i,\max}) - \mu_{Z}(-Q_{i,\max})}{2Q_{i,\max}} \end{pmatrix},$$
(5.44)

ou les paramètres $\mu_k(\pm Q_{i,\max})$ (avec k = X, Y ou Z) et $2Q_{i,\max}$ sont lus au sein du fichier d'entrée. Bien entendu, l'estimation du moment dipolaire nécessite aussi de connaître ses composantes à la position d'équilibre de la molécule d'ACAC¹⁸ – ces dernières sont données dans le TABLEAU 5.3¹⁹.



5.2.3 Hamiltonien dipolaire électrique et moment de transition.

Nous allons maintenant voir le rôle central joué par le moment dipolaire dans l'interaction rayonnement-matière. Comme nous l'avons vu, le terme d'interaction lié à la composante magnétique du champ électromagnétique a été négligée; nous nous sommes placés dans l'approximation dipolaire [84]. Dans ce modèle, l'hamiltonien décrivant l'interaction du champ laser avec la molécule, \mathcal{H}_{int}^{i} , peut se mettre sous la forme :

$$\mathscr{H}_{\rm int}^i(t) = -\boldsymbol{\mu}(Q_i) \cdot \mathbf{E}(t) . \tag{5.45}$$

Cet hamiltonien est parfois appelé hamiltonien dipolaire électrique [84]. Il couple les différents états propres vibrationnels $\psi_{\nu,i}(Q_i)$ et $\psi_{\nu',i}(Q_i)$ par ses éléments de matrice $\langle \psi_{\nu,i} | \boldsymbol{\mu} | \psi_{\nu',i} \rangle$ appelés moments de transition. Ces éléments représentent la susceptibilité [84] qu'un champ électromagnétique induise une transition entre deux états vibrationnels. Ils sont de signe quelconque, ou nuls, et conduisent aux

^{18.} Les moments dipolaires ont tous été calculés avec le code GAMESS–US au niveau de théorie MP2/cc-pVDZ. Les géométries associées aux coordonnées $\pm Q_{i,\max}$ ont été transformées dans l'espace des coordonnées réduites par l'équation inverse de l'équation (5.10), lesquelles ont été à nouveau transformées en coordonnées cartésiennes en considérant la masse atomique de chaque atome.

^{19.} Les composantes du moment dipolaire prises aux positions $\pm Q_{i,\max}$ pour chaque mode de vibration sont, elles, fournies en ANNEXE III au sein du TABLEAU III.7.

5.2 Interaction laser-molécule.

règles de sélection de la spectroscopie étudiée (ENCADRÉ 5.6).

ENCADRÉ 5.6 Moment de transition et règle de sélection

Les moments de transition se calculent au sein du référentiel tournant O_{XYZ} de la molécule, tel que :

$$\left\langle \psi_{\nu,i} \right| \boldsymbol{\mu} \left| \psi_{\nu',i} \right\rangle = \begin{pmatrix} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{\nu,i}^{*}(Q_{i}) \mu_{X}(Q_{i}) \psi_{\nu',i}(Q_{i}) \mathrm{d}Q_{i} \\ \int_{+\infty}^{-\infty} \psi_{\nu,i}^{*}(Q_{i}) \mu_{Y}(Q_{i}) \psi_{\nu',i}(Q_{i}) \mathrm{d}Q_{i} \\ \int_{-\infty}^{-\infty} \psi_{\nu,i}^{*}(Q_{i}) \mu_{Z}(Q_{i}) \psi_{\nu',i}(Q_{i}) \mathrm{d}Q_{i} \end{pmatrix}$$

Dans l'approximation harmonique, les fonctions d'onde $\psi_{v,i}(Q_i)$ sont paires pour des niveaux vibrationnels v = 2n, et impaires pour des niveaux vibrationnels $v = 2n + 1 - \text{avec } n \in \mathbb{N}$. De plus, le moment dipolaire, en raison de son développement (5.42), est une fonction toujours impaire centrée en zéro. Aussi, en considérant les règles suivantes :

- 1. le produit d'une fonction paire et d'une fonction impaire est impair,
- 2. l'intégrale d'une fonction impaire et d'une fonction paire est nulle,

il vient alors que, le moment de transition, pour exister, doit forcément impliquer deux niveaux vibrationnels de parité différente; c'est la règle de sélection pour une excitation vibrationnelle. Celle-ci s'écrit telle que :

$$\Delta v = \pm 1$$
.

Cela peut être vérifié en regardant les moments de transition entre l'état fondamental et les premiers états excités du mode de vibration de la liaison O1–H1. Par exemple, entre v = 0 et v = 1 les composantes du moment de transition sont non nulles – de l'ordre de 10^{-2} u.a. a – et la transition est autorisée. Par contre, entre v = 0 et v = 2 les composantes du moment de transition sont strictement nulles et la transition est interdite. Pour exciter de façon vibrationnelle une molécule, il faut donc grimper les niveaux d'énergie un peu à la manière d'une échelle!

Niveaux vibrationnels	Moments de transition (u.a.)						
\mathbf{v}'	$\langle \psi_{0,i} \mu_X \psi_{\nu',i} \rangle$	$\langle \psi_{0,i} \mu_Y \psi_{ u',i} angle$	$ig\langle \psi_{0,i} ig \mu_Z ig \psi_{ u',i} ig angle$				
1	3,003.10 ⁻⁴	-9,524.10 ⁻²	$-2,525.10^{-2}$				
2	$-3,153.10^{-18}$	$6,400.10^{-16}$	$6,053.10^{-16}$				
3	$-1,622.10^{-7}$	$5,145.10^{-5}$	$1,364.10^{-5}$				
4	$-2,798.10^{-18}$	$-4,931.10^{-16}$	$-6,013.10^{-16}$				

a. 1 u.a. = 2,54 D (Debye).

Dans la suite, nous avons supposé que l'une des composantes X, Y ou Z du moment dipolaire était parfaitement alignée avec la polarisation du champ laser incident²⁰ – cela implique que nous

^{20.} Rappelons que la polarisation de l'impulsion laser incidente est linéaire et orientée suivant l'axe O_z du référentiel O_{xyz} supposé fixe associé au laboratoire.

avons négligé les degrés de liberté liés aux rotations de la molécule au cours de son interaction. Cependant, comme le moment dipolaire n'est pas une grandeur isotrope, la réponse de la molécule vis-à-vis de l'excitation infrarouge sera donc différente suivant l'orientation de la molécule. L'hamiltonien dipolaire électrique s'exprime alors différemment suivant l'orientation k du référentiel tournant et trois cas de figure se présentent alors :

$$\mathcal{H}_{\text{int},k}^{i}(t) \begin{cases} \mathcal{H}_{\text{int},X}^{i}(t) = -E_{0}g(t)\cos(\omega_{c}t)\mu_{X}(Q_{i}) \\ \mathcal{H}_{\text{int},Y}^{i}(t) = -E_{0}g(t)\cos(\omega_{c}t)\mu_{Y}(Q_{i}) \\ \mathcal{H}_{\text{int},Z}^{i}(t) = -E_{0}g(t)\cos(\omega_{c}t)\mu_{Z}(Q_{i}) \end{cases}$$
(5.46)

L'hamiltonien total, le long d'une coordonnée normale réduite Q_i , s'écrit finalement comme la somme d'un hamiltonien indépendant du temps \mathscr{H}^i_{nuc} pour lequel toutes les fonctions d'onde $|\psi_{v,i}\rangle$ sont des états propres, et d'un hamiltonien dépendant du temps $\mathscr{H}^i_{int,k}(t)$ rendant compte de l'interaction rayonnement-matière en couplant les états vibrationnels entre eux :

$$\mathcal{H}^{i}(t) = \mathcal{H}^{i}_{\mathrm{nuc}} + \mathcal{H}^{i}_{\mathrm{int},k}(t) .$$
(5.47)

Ce qui, exprimé sur notre grille de points, donne :

$$\mathbf{H}^{i}(t) = \mathbf{H}^{i}_{\text{nuc}} - E_{0}g(t)\cos(\omega_{i}t) \begin{pmatrix} \mu_{k}(Q_{1,i}) & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \mu_{k}(Q_{2,i}) & 0 & \ddots & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & 0 & \mu_{k}(Q_{N-1,i}) & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & 0 & \mu_{k}(Q_{N,i}) \end{pmatrix},$$
(5.48)

où

$$\mu_k(Q_{n,i}) = \mu_k\left(\bar{\mathbf{R}}_{\mathbf{0}}\right) + \left.\frac{\partial\mu_k}{\partial Q_i}\right|_{\bar{\mathbf{R}}_{\mathbf{0}}} Q_{n,i} \text{ , avec } k = X, Y \text{ ou } Z.$$
(5.49)

Précisons aussi que la dérivée partielle $\frac{\partial \mu_k}{\partial Q_i}\Big|_{\mathbf{\tilde{R}}_0}$ est, dans la méthode de grille, défini par l'équation (5.44).

ENCADRÉ 5.7 Quid d'une orientation quelconque

Nous avons aussi supposé une orientation quelconque de la molécule. Dans ce cas, la polarisation du laser infrarouge incident peut être vue comme un rayon vecteur $\mathbf{E}(t)$ repéré, dans le référentiel O_{XYZ} de la molécule, par ses angles sphériques θ et ϕ , tel que :

$$\mathbf{E}(t) = E_X(t)\tilde{\mathbf{e}}_X + E_Y(t)\tilde{\mathbf{e}}_Y + E_Z(t)\tilde{\mathbf{e}}_Z = \begin{pmatrix} E_0g(t)\cos(\omega_c t)\cos(\theta)\cos(\phi)\\ E_0g(t)\cos(\omega_c t)\cos(\theta)\sin(\phi)\\ E_0g(t)\cos(\omega_c t)\cos(\theta) \end{pmatrix},$$

et l'hamiltonien dipolaire s'exprime alors :

$$\mathscr{H}_{\text{int}}^{i}(t) = -\left(E_X(t)\mu_X(Q_i) + E_Y(t)\mu_Y(Q_i) + E_Z(t)\mu_Z(Q_i)\right).$$

5.2 Interaction laser-molécule.

TABLEAU 5.4

Retour de la question : « quels modes exciter? ».

Moments de transition

Parmi les vibrations susceptibles d'être excitées sur des niveaux d'énergie de l'ordre de la barrière d'activation, nous avons aussi cherché à savoir quels modes pouvaient être aisément excitables sous l'effet du champ électrique porté par l'impulsion laser. Pour cela, nous avons analysé l'ensemble des moments de transition des niveaux v = 0 et v = 1 de chaque mode normal de la molécule d'ACAC²¹.

Fréquences	Mor	nents de transition (
(cm^{-1})	$\langle \psi_{0,i} \mu_X \psi_{1,i} \rangle$	$\langle \psi_{0,i} \mu_Y \psi_{1,i} \rangle$	$\langle \psi_{0,i} \mu_Z \psi_{1,i} \rangle$	Attributions des modes normaux
3278	1,09.10 ⁻⁵	-4,13.10 ⁻³	-6,64.10 ⁻³	v C1-H2
3235	1,15.10 ⁻³	$5,43.10^{-3}$	$-1,59.10^{-2}$	v_a CH ₃ (dans le plan moléculaire)
3214	$-2,91.10^{-3}$	$-1,37.10^{-2}$	$-1,02.10^{-2}$	v_a CH ₃ (dans le plan moléculaire)
3187	$-1,34.10^{-2}$	$-1,15.10^{-3}$	$-1,64.10^{-3}$	v_a CH ₃ (hors du plan moléculaire)
3186	$1,56.10^{-2}$	$-3,22.10^{-3}$	$-1,07.10^{-3}$	v_a CH ₃ (hors du plan moléculaire)
3099	$-1,50.10^{-3}$	$1,82.10^{-2}$	$3,12.10^{-3}$	$v_s \mathrm{CH}_3$
3086	1,49.10 ⁻³	$2,50.10^{-3}$	-8,56.10 ⁻³	v _s CH ₃
3037	3,00.10 ⁻⁴	$-9,52.10^{-2}$	$-2,52.10^{-2}$	v O1–H1
1723	2,85.10 ⁻⁴	$-1,19.10^{-1}$	9,06.10 ⁻²	$v_a C2 = C1 - C3 = O2 + \delta O1 - H1$
1697	5,69.10 ⁻⁴	$1,01.10^{-1}$	$-4,32.10^{-2}$	v_{s} C2=C1-C3=O2 + δ O1-H1
1507	3,08.10 ⁻⁴	$-5,02.10^{-2}$	$-4,72.10^{-2}$	v_a C3-C1=C2-O1 + δ O1-H1 + δ C1-H2
1474	$-1,45.10^{-2}$	$5,12.10^{-3}$	$2,24.10^{-2}$	δ_a CH ₃ (hors du plan)
1474	$-6,39.10^{-3}$	$-9,99.10^{-3}$	$-4,51.10^{-2}$	δ_a CH ₃ (hors du plan)
1469	1,95.10 ⁻²	$6,15.10^{-4}$	$1,65.10^{-3}$	$\delta_a CH_3$ (dans le plan)
1460	$-1,43.10^{-4}$	$-9,21.10^{-3}$	5,01.10 ⁻²	$\delta_a CH_3$ (dans le plan)
1439	$-4,67.10^{-4}$	$7,51.10^{-2}$	$1,32.10^{-2}$	v_s C3-C1=C2-O1 + v C3=O2 + δ O1-H1
1400	$-1,55.10^{-4}$	$-4,76.10^{-3}$	$2,62.10^{-2}$	$\delta_s \operatorname{CH}_3$
1382	1,03.10 ⁻⁴	$2,56.10^{-2}$	$-3,29.10^{-2}$	$\delta_s CH_3$
1299	2,00.10 ⁻⁴	$-6,93.10^{-2}$	$4,27.10^{-2}$	v_s C2=C1-C3 + v C-CH ₃ + δ O1-H1
1190	1,12.10 ⁻⁴	$-2,39.10^{-2}$	$-1,37.10^{-2}$	δ C1-H1
1056	$-7,50.10^{-3}$	8,99.10 ⁻⁵	$-2,00.10^{-4}$	π CH ₃
1037	3,18.10 ⁻²	$2,09.10^{-4}$	-6,63.10 ⁻⁵	π CH ₃
1030	1,26.10 ⁻⁵	$1,54.10^{-2}$	$-2,09.10^{-2}$	$ ho CH_3$
1013	$-1,35.10^{-3}$	$-2,03.10^{-2}$	$-2,18.10^{-2}$	ρ CH ₃
1003	-8,17.10 ⁻²	9,76.10 ⁻⁵	$1,81.10^{-4}$	γ O1-H1
952	7,30.10 ⁻⁵	$-3,31.10^{-3}$	$3,77.10^{-3}$	$\rho CH_3 + \nu C1 - C3 + \delta C2 = C1 = C3$
929	9,77.10 ⁻⁵	$3,93.10^{-2}$	$-7,36.10^{-3}$	v C2–O1 (léger) + v C–CH3 + ρ CH ₃
777	5,78.10 ⁻²	$2,35.10^{-4}$	$1,06.10^{-4}$	γ C1-H2
657	5,01.10 ⁻⁴	$-3,93.10^{-2}$	$2,15.10^{-2}$	Δ Anneau + ρ CH ₃
635	$-2,37.10^{-2}$	$-5,23.10^{-4}$	$1,46.10^{-4}$	Γ Anneau + π CH ₃
548	1,33.10 ⁻³	$-1,17.10^{-4}$	$-3,54.10^{-6}$	Γ Anneau + π CH ₃
509	$2,26.10^{-4}$	$-4,75.10^{-2}$	$-1,80.10^{-2}$	Δ Anneau + δ C–CH ₃
393	$-1,10.10^{-4}$	$2,58.10^{-2}$	6,39.10 ⁻³	Δ Anneau + δ C-C2=C1 + δ C1-C3-C
369	$-1,20.10^{-4}$	$1,44.10^{-2}$	$-2,79.10^{-2}$	$v \operatorname{H1} \cdots \operatorname{O2} + \rho \operatorname{CH}_3$
233	$-2,34.10^{-4}$	$2,74.10^{-2}$	$6,74.10^{-3}$	Δ Anneau + δ C–CH ₃
189	$-3,77.10^{-3}$	6,10.10 ⁻⁵	$-2,50.10^{-5}$	Γ Anneau + τ CH ₃
154	9,20.10 ⁻⁴	$-1,98.10^{-4}$	$-1,27.10^{-4}$	Γ Anneau + τ CH ₃
116	2,85.10 ⁻²	2,23.10 ⁻⁵	4,05.10 ⁻⁵	au CH ₃
29	$9,68.10^{-2}$	$-1.38.10^{-5}$	$-2.28.10^{-4}$	τ CH ₃

Composantes des moments de transition, entre les niveaux vibrationnels v = 0 et v = 1, pour l'ensemble des modes de vibration de la molécule d'ACAC prise sous sa forme énol C_s (FIGURE 5.3) (v vibration de liaison, δ déformation d'angle dans le plan de la molécule, ρ balancement, γ déformation d'angle en-dehors du plan de la molécule, Δ Déformation du cycle dans le plan de la molécule, Γ déformation du cycle en-dehors du plan de la molécule, τ torsion) – 1 u.a. = 2,54 D.

21. En effet, d'après la règle de sélection les transitions vibrationnelles ne se font que par saut d'une unité de *v*. Aussi convient-il de ne considérer de *prime abord* que ce moment de transition.

D'après le TABLEAU 5.4, nous pouvons constater que les modes présentant de forts moments de transition – de l'ordre de 10^{-1} u.a. – sont ceux associés à la vibration de la liaison O–H, ainsi qu'aux vibrations symétrique et antisymétrique des liaisons doubles du cycle moléculaire. Pour ces modes, le moment de transition est d'ailleurs particulièrement important suivant l'axe moléculaire O_Y et O_Z . Cela se comprend aisément en considérant les éventuelles variations du moment dipolaire.

D'après le TABLEAU 5.3, nous pouvons remarquer que le moment dipolaire présente une forte composante suivant l'axe O_Z et une petite composante suivant l'axe O_Y ; la composante le long de O_X est, quant à elle, négligeable. Nous pouvons donc dire que le moment dipolaire est inclus dans le plan de la molécule d'ACAC. De plus, les atomes d'oxygène sont les seuls atomes de forte électronégativité. Les liaisons C2–O1 et C3=O2 sont donc fortement polarisées et contribuent fortement à la composante μ_Z du moment dipolaire. De ce fait, la moindre variation de la longueur de ces liaisons va entraîner une modification importante du moment dipolaire, d'où des moments de transition importants. Le raisonnement peut s'appliquer aussi au cas de la vibration de la liaison O1–H1. Ici, l'atome d'hydrogène H1 sous l'influence des deux atomes d'oxygène est très pauvre en électron et son déplacement va fortement modifier le barycentre des charges partielles positives, et par conséquent le moment dipolaire. C'est pourquoi, là encore, le moment de transition est grand dans le plan O_{YZ} de la molécule. À l'inverse, les variations de la liaison C1–H2 modifient peu le moment dipolaire permanent et le moment de transition est donc faible – de l'ordre de 10^{-3} u.a.

Cette analyse montre que pour exciter facilement la molécule d'ACAC, nous devons cibler des modes normaux impliquant soit une déformation importante du cycle moléculaire, soit une modification de la liaison O1–H1. Ces considérations valident donc le choix que nous avons fait d'étudier la vibration de la liaison O1–H1.

5.2.4 Équation de Schrödinger dépendante du temps.

Étudions maintenant la manière de modéliser l'évolution du système en présence de la perturbation électromagnétique. On considère le système initialement dans son état vibrationnel fondamental. Au début de la simulation, celui-ci n'est pas perturbé par le champ laser incident et le système reste vecteur propre de l'hamiltonien total $\mathcal{H}(t)^{22}$. Lorsque arrive la perturbation, l'hamiltonien est modifié par le terme $\mathcal{H}_{int}(t)$ et la fonction d'onde décrivant initialement l'état vibrationnel de la molécule n'est alors plus vecteur propre de l'hamiltonien total [84]; le système va alors évoluer dans le temps. Cette évolution de la fonction d'onde est alors régie par l'équation de Schrödinger dite dépendante du temps (ESDT), telle que :

$$i\frac{\partial \left|\Phi_{\text{vib}}\left(t\right)\right\rangle}{\partial t} = \mathcal{H}\left(t\right) \left|\Phi_{\text{vib}}\left(t\right)\right\rangle, \qquad (5.50)$$

$$\Rightarrow i \frac{\partial |\Phi_{\text{vib}}(t)\rangle}{\partial t} = (\mathcal{H}_{\text{nuc}} + \mathcal{H}_{\text{int}}(t)) |\Phi_{\text{vib}}(t)\rangle , \qquad (5.51)$$

Or, comme l'ensemble des modes normaux sont indépendants les uns des autres, nous pouvons réécrire

^{22.} En effet, l'équation qui régit la fonction d'onde vibrationnelle en l'absence de champ électrique n'est autre que l'ESIT (5.14).

5.2 Interaction laser-molécule.

cette équation pour chacun d'eux :

$$i\frac{\partial|\Phi_i(t)\rangle}{\partial t} = \mathcal{H}^i(t)|\Phi_i(t)\rangle.$$
(5.52)

Cette équation admet une solution formelle de la forme :

$$|\Phi_i(t)\rangle = \mathcal{U}(t, t_0) |\Phi_i(t_0)\rangle , \qquad (5.53)$$

où $\mathscr{U}(t, t_0)$ est l'opérateur évolution. Si le temps est discrétisé par pas Δt et que ce pas est pris suffisamment court pour considérer l'hamiltonien constant sur l'intervalle $[t; t + \Delta t]$, alors cet opérateur évolution peut s'exprimer comme :

$$\mathscr{U}(t+\Delta t,t) = e^{-i\mathscr{H}^{i}(t+\frac{\Delta t}{2})\cdot\Delta t} \cong \frac{1-i\mathscr{H}^{i}\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right)\frac{\Delta t}{2}}{1+i\mathscr{H}^{i}\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right)\frac{\Delta t}{2}},$$
(5.54)

et la fonction d'onde au pas $t + \Delta t$ se déduit alors par :

$$|\Phi_{i}(t+\Delta t)\rangle = \frac{1-i\mathcal{H}^{i}\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right)\frac{\Delta t}{2}}{1+i\mathcal{H}^{i}\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right)\frac{\Delta t}{2}}|\Phi_{i}(t)\rangle .$$
(5.55)

D'un point de vue numérique, il est plus commode de reformuler l'équation précédente sous la forme suivante :

$$\left[1 + i\mathcal{H}^{i}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)\frac{\Delta t}{2}\right]|\Phi_{i}(t + \Delta t)\rangle = \left[1 - i\mathcal{H}^{i}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)\frac{\Delta t}{2}\right]|\Phi_{i}(t)\rangle, \qquad (5.56)$$

laquelle appliquée à la méthode de grille donne finalement :

$$\underbrace{\left[\mathbf{1} + \mathbf{i}\mathbf{H}^{i}\left(Q_{n,i}, t + \frac{\Delta t}{2}\right)\frac{\Delta t}{2}\right]}_{\text{Matrice trigonale}} \mathbf{\Phi}(Q_{n,i}, t + \Delta t) = \underbrace{\left[\mathbf{1} - \mathbf{i}\mathbf{H}^{i}\left(Q_{n,i}, t + \frac{\Delta t}{2}\right)\frac{\Delta t}{2}\right]\mathbf{\Phi}(Q_{n,i}, t)}_{\text{vecteur}}.$$
(5.57)

Le terme $\left[\mathbf{1} + \mathbf{i}\mathbf{H}^{i}\left(Q_{n,i}, t + \frac{\Delta t}{2}\right)\frac{\Delta t}{2}\right]$ est une matrice trigonale, tandis que le terme de droite est un vecteur de dimension N parfaitement connu à l'instant t. Cette méthode de résolution de l'ESDT est connue sous le nom de méthode Crank-Nicolson; elle est itérative sur une durée T et paramétrée par la variable Δt^{23} . La force de cette méthode est, d'une part, sa robustesse, et d'autre part, sa simplicité de mise en œuvre. Par exemple, dans un cas unidimensionnel comme le nôtre, la fonction d'onde $\Phi(Q_{n,i}, t + \Delta t)$ de l'équation (5.57) s'obtient aisément en employant la fonction tridag [83]. Cette fonction permet de résoudre un problème d'algèbre linéaire de la forme $A\mathbf{a} = \mathbf{b}$, où \mathbf{A} est une matrice et \mathbf{a} , \mathbf{b} deux vecteurs dont \mathbf{a} est inconnu. Toutefois, il faut que la matrice \mathbf{A} soit inversible!

5.2.5 Détermination des populations vibrationnelles.

La fonction d'onde $|\Phi_i(t)\rangle$, pour une durée de simulation *T* grande devant la durée de l'impulsion

^{23.} Remarquons que cette variable doit être choisie suffisamment petite pour que la supposition selon laquelle l'hamiltonien est constant sur l'intervalle Δt soit vraie.

laser, peut s'écrire comme une superposition d'états vibrationnels :

$$\left|\Phi_{i}(t \to T)\right\rangle = \sum_{\nu=0}^{\infty} c_{\nu,i}(t \to T) \left|\psi_{\nu,i}\right\rangle, \qquad (5.58)$$

où $|\psi_{\nu,i}\rangle$ sont les états propres de l'hamiltonien \mathcal{H}_{nuc}^{i} associés au mode normal *i*.

Une telle superposition (équation (5.58)) est appelée paquet d'ondes vibrationnelles, où les coefficients $c_{v,i}(t \to T)$ sont des variables complexes. Ces coefficients sont calculés à partir de la fonction d'onde totale de la façon suivante :

$$c_{\nu,i}(t \to T) = \left\langle \psi_{\nu,i} | \Phi_i(t \to T) \right\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{\nu,i}^*(Q_i) \Phi_i(Q_i, t \to T) \mathrm{d}Q_i \,. \tag{5.59}$$

Cependant, ces coefficients n'ont pas de sens physique. Par contre, leur module au carré, lui, en possède un; c'est la probabilité de trouver la molécule dans un état vibrationnel *v* associé au mode normal *i* :

$$\mathscr{P}_{\nu,i} = \left| c_{\nu,i}(t \to T) \right|^2 \,. \tag{5.60}$$

Notons qu'il est important que le paquet d'ondes soit normalisé de manière à ce que la somme des probabilités valent un $\left(\sum_{\nu=0}^{\infty} \mathscr{P}_{\nu,i} = 1\right)$. Par abus de langage, ces grandeurs sont aussi assimilées aux populations des niveaux vibrationnels. Cependant, celles-ci – *i.e.* probabilité et population – ne sont pas rigoureusement égales. En effet, la population d'un niveau vibrationnel $\mathbb{P}_{\nu,i}$ se détermine vis-à-vis d'un grand nombre de molécules. Elle s'exprime comme le produit de la probabilité de trouver une molécule dans l'état ν par le nombre total de molécules \mathcal{N}_{mol} se trouvant dans la chambre expérimentale, telle que :

$$\mathbb{P}_{\nu,i} = \mathcal{N}_{\mathrm{mol}}\mathcal{P}_{\nu,i} \,. \tag{5.61}$$

Néanmoins, dans la suite de cet exposé, nous emploierons plus souvent le terme de population vibrationnelle, même si cet emploi est quelque peu abusif.

5.3 Simulation de l'excitation vibrationnelle.

Nous nous sommes intéressés à l'excitation vibrationnelle de la molécule via le mode de vibration associé à la liaison O1–H1, car ce dernier a l'avantage de présenter des niveaux vibrationnels bas de haute énergie – ceux-ci ont été calculés avec une grille d'une taille de 200 bohr et composée de 1 200 points. D'après le TABLEAU 5.5, au niveau v = 7, l'énergie de l'état vibrationnel est proche de la barrière d'activation du processus de tautomérie dans le vide, soit 2,60 eV. Le nombre de niveaux que le système doit « *grimper* » est donc petit; l'approximation harmonique reste valable dans ce cas²⁴. De plus, nous pouvons espérer peupler ces états dans une proportion suffisante pour s'assurer d'une statistique satisfaisante – *i.e.* de l'ordre de 10%. Néanmoins, pour que les transitions soient résonantes – *i.e.* efficaces – la pulsation centrale ω_c de l'onde lumineuse doit être choisie telle que :

$$\Delta E_{\rm vib}^{\Delta\nu,i} = E_{\rm vib}^{\nu',i} - E_{\rm vib}^{\nu,i} = \omega_c \text{ avec } \nu' - \nu = \pm 1 , \qquad (5.62)$$

^{24.} En effet, des études antérieures menées par notre groupe ont montré que la correction anharmonique le long de ce mode ne modifiait pas les résultats de la simulation. Cette étude concernait la molécule de malondialdéhyde, laquelle est très voisine de l'ACAC.

5.3 Simulation de l'excitation vibrationnelle.

appliqué à la vibration de la liaison O1–H1, cela nous donne $\omega_c = 0,0138$ u.a., soit 527 nm; ce qui est le très proche infrarouge.

Cependant, nous ne savons pas quel paramétrage du champ laser utiliser pour parvenir à créer un paquet d'ondes vibrationnelles d'intérêt. Nous avons donc étudié l'effet de différentes sources lasers sur l'excitation du mode de vibration O1–H1 en faisant varier deux paramètres : (i) la largeur à mi-hauteur γ , laquelle sera assimilée à la durée de l'impulsion laser, et (ii) l'intensité *I* du champ.

Les durées d'impulsion que nous avons testées étaient comprises entre 20 fs et 200 fs. L'emploi de durées d'impulsion plus grandes induirait un effet non pris en compte dans notre modèle : la redistribution d'énergie vibrationnelle intramoléculaire (RVI). En effet, l'approximation harmonique repose sur le fait que les modes normaux sont indépendants les uns des autres, et par conséquent non couplés. Cependant, ces couplages vibrationnels ne sont pas, en réalité, strictement nuls et l'énergie peut se redistribuer entre les modes. Aussi, si le temps caractéristique de la redistribution de l'énergie au sein de la molécule est inférieur à la durée de la perturbation, il devient nécessaire de prendre en compte ces couplages. Nous jugeons donc cette gamme de temps raisonnable devant la durée caractéristique du mécanisme de redistribution, lequel peut être compris entre une demi picoseconde et quelques nanosecondes suivant les modes. Les intensités, quant à elles, ont été prises entre 10^{12} W/cm² et 10^{14} W/cm².

Enfin précisons que les résultats présentés dans la suite ont tous été obtenus en supposant la molécule orientée de manière à ce que la composante du moment dipolaire suivant l'axe O_Y soit colinéaire à la polarisation du laser infrarouge incident²⁵ (FIGURE 5.7).

États vibrationnels	Énergies vibrationnelles (eV)
$ oldsymbol{\psi}_{oldsymbol{v},oldsymbol{i}} angle$	$E_{\rm vib}^{\nu,i}$
v = 0	0,19
v = 1	0,56
v = 2	0,94
v = 3	1,31
$\nu = 4$	1,69
v = 5	2,06
v = 6	2,43
v = 7	2,80
$\nu = 8$	3,18
v = 9	3,55
$\nu = 10$	3,92
$\nu = 11$	4,29
v = 12	4,66
v = 13	5,04
v = 14	5,40

 TABLEAU 5.5
 Niveaux vibrationnels pour la vibration de la liaison O1–H1

Présentation des énergies vibrationnelles pour les quinze premiers états propres associés au mode de vibration de la liaison O1-H1 de la molécule d'ACAC prise sous sa forme énol C_s (FIGURE 5.3).

^{25.} En effet, c'est suivant cette orientation du référentiel tournant que le moment de transition est le plus important (TA-BLEAU 5.4), c'est donc dans cette conformation rotationnelle que nous aurons le plus de chance d'exciter la molécule.

FIGURE 5.7 Interaction entre le rayonnement et la molécule d'acétylacétone



5.3.1 Première observation avec une forte intensité : 10¹⁴ W/cm².

Dans un premier temps, nous avons commencé par regarder l'effet d'un champ intense de 10^{14} W/cm². Les simulations ont été effectuées avec un pas de temps Δt de 2,4.10⁻⁴ fs, sur une durée *T* double devant les largeurs à mi-hauteur γ des impulsions laser évaluées.

La FIGURE 5.8 montre l'évolution des populations vibrationnelles, prises à la fin des simulations, en fonction de la durée des différentes impulsions laser évaluées. Nous constatons qu'à cette forte intensité l'excitation de la molécule est extrêmement forte. Effectivement, au delà de 60 fs la molécule se trouve dans des états vibrationnels d'indices supérieurs à quinze, et la simulation sort alors du cadre de l'approximation harmonique.

ENCADRÉ 5.8 Oscillation de Rabi

L'observation de la FIGURE 5.8 révèle que, à partir de 140 fs, les niveaux vibrationnels inférieurs à v = 14 commencent à être repeuplés. Cela est caractéristique d'une oscillation de Rabi. En théorie, dans l'approximation harmonique, ce type d'oscillations n'apparaît pas car les niveaux sont régulièrement espacés et leur nombre est infini. Cependant, il s'agit là d'un artefact lié au fait que le nombre d'états vibrationnels dans notre simulation n'est pas infini, en raison de la limitation de la boîte de simulation. Aussi, lorsque le dernier niveau vibrationnel se retrouve complètement peuplé, il se dépeuple vers des niveaux plus bas, ce qui prouve effectivement que l'excitation vibrationnelle avec une telle intensité est très forte. Cela est montré dans un but pédagogique afin de mettre en garde sur les limites de nos simulations et de nos modèles.



Par contre, pour de faibles durées d'impulsion – *i.e.* inférieures à 60 fs – les premiers niveaux se peuplent, et ce, sur un grand nombre d'états vibrationnels. Par exemple, d'après le TABLEAU 5.6, pour une durée d'impulsion de 20 fs le système s'étale sur huit niveaux allant de v = 0 à v = 7. Cependant, cette préparation du paquet d'ondes n'est pas pertinente étant donné que les états vibrationnels d'intérêt, c'est-à-dire ceux supérieurs à v = 7, ne sont pas peuplés.

Maintenant, si nous prenons un temps d'impulsion double -i.e. 40 fs -, le paquet d'ondes se compose d'états vibrationnels compris entre v = 3 à v = 14, avec une population plus importante pour les niveaux v = 7 à v = 12; la préparation du système semble donc correcte. Par contre, la norme n'est pas conservée sur l'ensemble des quinze niveaux considérés étant donné que la population totale chute à 91%. Aussi cela laisse-t-il présager que des niveaux d'énergie supérieurs commencent à être peuplés, ce qui confirme une excitation forte et rapide de la molécule. En conclusion, si l'on désire construire un paquet d'ondes vibrationnelles avec un temps d'impulsion court un tel champ laser semble adéquat. Toutefois, notons qu'à cette intensité il est possible de ioniser les couches de valence de la molécule. Or, notre modèle ne prend nullement en compte ce type d'interaction supplémentaire.

États vibrationnels	Durée	s des impulsio	ns laser évalu	ées (fs)
$ oldsymbol{\psi}_{oldsymbol{v},oldsymbol{i}} angle$	20	40	60	120
v = 0 (0, 19 eV)	8%	0%	0%	0%
v = 1 (0,56 eV)	21%	0%	0%	0%
v = 2 (0,94 eV)	26%	0%	0%	0%
v = 3 (1, 31 eV)	21%	1%	0%	0%
v = 4 (1,69 eV)	13%	2%	0%	0%
v = 5 (2,06 eV)	7%	4%	0%	0%
v = 6 (2, 43 eV)	3%	6%	0%	0%
v = 7 (2,81 eV)	1%	9%	0%	0%
v = 8 (3, 18 eV)	0%	11%	0%	0%
v = 9 (3,55 eV)	0%	13%	0%	0%
v = 10 (3,92 eV)	0%	13%	0%	0%
v = 11 (4,29 eV)	0%	11%	0%	0%
v = 12 (4,66 eV)	0%	9%	1%	0%
v = 13 (5,04 eV)	0%	7%	1%	0%
v = 14 (5,41 eV)	0%	5%	2%	0%
Total	100%	91%	4%	0%

TABLEAU 5.6 Populations des niveaux vibrationnels pour $I = 10^{14} \text{ W/cm}^2$

Populations des quinze premiers niveaux vibrationnels pour la vibration de la liaison O1–H1 en fonction des différentes durées de l'impulsion laser d'intensité $I = 10^{14}$ W/cm².

5.3.2 Seconde observation avec une intensité moindre : 10^{12} W/cm².

Dans un deuxième temps, nous avons considéré un champ incident moins intense, de 10^{12} W/cm² – l'ensemble des simulations a été effectué avec un pas de temps Δt de 2,4.10⁻³ fs. Dans ce cas, la FI-GURE 5.9 montre que le champ laser est cette fois insuffisamment intense pour permettre une excitation des niveaux vibrationnels d'intérêt.

En effet, d'après le TABLEAU 5.7, pour une durée d'impulsion laser de 200 fs, seuls les six premiers niveaux vibrationnels sont excités de manière significative – *i.e.* de l'ordre du pourcent. Or, si nous nous référons aux énergies associées aux états vibrationnels, nous constatons qu'au regard de la barrière d'activation (2,60 eV) ces niveaux ne sont, en aucune manière, assez énergétiques pour induire le transfert de proton que nous étudions. D'ailleurs, cette observation est d'autant plus vraie que la durée d'impulsion est prise courte. Par exemple, pour 160 fs, l'état vibrationnel excité le plus haut est celui associé à v = 3. Or, celui-ci présente une énergie de 1,31 eV, ce qui est très en-dessous des 2,60 eV requis. Aussi est-il clair qu'il n'est pas possible d'induire la réaction de tautomérie avec une telle intensité étant donné que l'interaction laser n'est pas en mesure d'exciter suffisamment la molécule.

Néanmoins, une autre manière d'agir serait d'utiliser une impulsion laser temporellement plus large que 200 fs. Cependant, en raison du RVI, il faudrait dans ce cas inclure les couplages éventuels entre les modes.

5.3 Simulation de l'excitation vibrationnelle.





Évolution des populations vibrationnelles des quinze premiers niveaux associés à la vibration de la liaison O1–H1 en fonction des différentes durées de l'impulsion laser d'intensité $I = 10^{12}$ W/cm².

TABLEAU 5.7

Populations des niveaux vibrationnels pour $I = 10^{12} \text{ W/cm}^2$

1	D	< 1 ·			<u> </u>	(6.)
Etats vibrationnels	Dur	ées des i	mpulsio	ns laser	évaluée	s (fs)
$ \psi_{v,i} angle$	20	60	100	160	180	200
v = 0 (0, 19 eV)	98%	80%	54%	20%	13%	8%
$v = 1 \; (0,56 \; \text{eV})$	2%	19%	34%	33%	27%	21%
v = 2 (0,94 eV)	0%	1%	10%	26%	27%	26%
v = 3 (1, 31 eV)	0%	0%	2%	14%	18%	22%
v = 4 (1,69 eV)	0%	0%	2%	5%	9%	13%
v = 5 (2,06 eV)	0%	0%	0%	2%	4%	7%
v = 6 (2,43 eV)	0%	0%	0%	0%	2%	3%
v = 7 (2,81 eV)	0%	0%	0%	0%	0%	0%
v = 8 (3, 18 eV)	0%	0%	0%	0%	0%	0%
v = 9 (3,55 eV)	0%	0%	0%	0%	0%	0%
v = 10 (3,92 eV)	0%	0%	0%	0%	0%	0%
v = 11 (4,29 eV)	0%	0%	0%	0%	0%	0%
v = 12 (4,66 eV)	0%	0%	0%	0%	0%	0%
v = 13 (5,04 eV)	0%	0%	0%	0%	0%	0%
v = 14 (5,41 eV)	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Total	100%	100%	100%	100%	100%	100%

Populations des quinze premiers niveaux vibrationnels pour la vibration de la liaison O1–H1 en fonction des différentes durées de l'impulsion laser d'intensité $I = 10^{12}$ W/cm².

5.3.3 Troisième observation avec une intensité intermédiaire : 10¹³ W/cm².

Dans un troisième temps, nous avons choisi d'étudier l'influence d'un champ laser d'intensité comprise entre celle des deux situations limites précédentes, soit 10^{13} W/cm² – l'ensemble des simulations a été effectué avec un pas de temps Δt de 2,4.10⁻³ fs. La FIGURE 5.10 révèle que, dans ce cas, les populations vibrationnelles obtenues après le passage de la perturbation évoluent plus progressivement suivant la durée d'impulsion choisie; l'excitation n'est ni forte, ni inefficace.

D'après le TABLEAU 5.8, une bonne préparation du paquet d'ondes peut être obtenue pour une durée d'impulsion de 120 fs. Effectivement, si l'on se base sur les énergies des états vibrationnels, nous parvenons avec une telle durée d'impulsion à peupler, de l'ordre de 10%, des niveaux vibrationnels supérieurs à v = 8 - i.e. supérieurs à 3,0 eV. Par exemple, le niveau vibrationnel v = 9 est peuplé à près de 14%; pour le niveau v = 11, cette population est de l'ordre de 10%. Ces valeurs sont acceptables pour espérer observer le mécanisme réactionnel – si, toutefois, ce dernier a lieu par l'excitation de ce mode normal. Par contre, pour une durée d'impulsion supérieure à 140 fs, l'excitation du mode vibrationnel est importante puisque la population totale sur l'ensemble des niveaux vibrationnels considérés chute à 15% pour 180 fs, et à 3% pour 200 fs. Ce qui, là encore, laisse supposer que le système est excité sur de hauts niveaux d'énergie et sort de notre approximation harmonique.

Ainsi proposons-nous, pour une étape de pompe vibrationnel optimale de la molécule, un champ laser infrarouge paramétré par une intensité *I* et une durée d'impulsion telles que :

$$I = 1,0.10^{13} \text{ W/cm}^2$$
 $\gamma = 120 \text{ fs}$

Néanmoins, soulignons que : ce jeu de paramètres du laser n'est valable que pour une pulsation ω_c à la résonance du mode de vibration de la liaison O1–H1.

					1		-
États vibrationnels	Du	urées des	impuls	ions las	er éval	uées (f	s)
$ \psi_{v,i} angle$	20	60	100	120	140	180	200
v = 0 (0,187 eV)	78%	11%	0%	0%	0%	0%	0%
v = 1 (0,562 eV)	19%	24%	1%	0%	0%	0%	0%
v = 2 (0,937 eV)	3%	27%	4%	1%	0%	0%	0%
v = 3 (1,311 eV)	0%	20%	8%	2%	0%	0%	0%
v = 4 (1,685 eV)	0%	11%	12%	3%	0%	0%	0%
v = 5 (2,058 eV)	0%	5%	16%	6%	1%	0%	0%
v = 6 (2,432 eV)	0%	2%	16%	9%	2%	0%	0%
v = 7 (2,805 eV)	0%	0%	14%	12%	4%	0%	0%
v = 8 (3,177 eV)	0%	0%	11%	14%	7%	0%	0%
v = 9 (3,549 eV)	0%	0%	8%	14%	9%	0%	0%
v = 10 (3,921 eV)	0%	0%	5%	12%	11%	1%	0%
v = 11 (4,293 eV)	0%	0%	3%	10%	12%	2%	0%
v = 12 (4,664 eV)	0%	0%	1%	7%	13%	2%	0%
v = 13 (5,035 eV)	0%	0%	1%	5%	12%	4%	1%
v = 14 (5,405 eV)	0%	0%	0%	3%	10%	6%	2%
Total	100%	100%	100%	98%	81%	15%	3%

TABLEAU 5.8 Populations des niveaux vibrationnels pour $I = 10^{13} \text{ W/cm}^2$

Populations des quinze premiers niveaux vibrationnels pour la vibration de la liaison O1-H1 en fonction des différentes durées de l'impulsion

laser d'intensité $I = 10^{13}$ W/cm².

5.3 Simulation de l'excitation vibrationnelle.





5.3.4 Influence du champ laser sur les autres modes vibrationnels.

En raison de la relation duale existant entre le temps d'impulsion t et la pulsation $\omega - i.e.$ l'énergie – d'une source lumineuse²⁶, la largeur temporelle induit une distribution de pulsations centrée autour de la valeur centrale ω_c . L'impulsion laser peut donc être vue non pas comme une onde électromagnétique monochromatique mais comme un paquet d'ondes lumineuses composé de différentes pulsations. Aussi, est-il possible qu'au sein de cette distribution, certaines soient à la résonance d'autres modes normaux – principalement ceux proches en fréquence; cela est, d'ailleurs, d'autant plus vrai que la durée de l'impulsion est courte.

Les paramètres du champ laser déterminés, nous avons donc examiné comment celui-ci pouvait agir sur les autres modes de vibration de la molécule d'ACAC, dans le but de savoir s'il fallait aussi prendre en compte l'excitation d'autres modes de vibration. L'effet du champ laser d'intensité $I = 1,0.10^{13}$ W/cm² et de durée $\gamma = 120$ fs sur les modes normaux affectés est recensé dans le TABLEAU 5.9. Là encore, l'orientation du référentiel tournant de la molécule est considéré tel que l'axe O_Y est colinéaire à la polarisation de l'onde électromagnétique incidente. Dans cette orientation de la molécule, nous constatons à la lecture du TABLEAU 5.9, que seules les vibrations de fréquence 3 086 cm⁻¹ et 3 214 cm⁻¹ sont affectées par le champ laser. Cependant, ces excitations sont faibles et ne concernent que les deux premiers niveaux vibrationnels excités. À l'inverse, les autres modes ne sont pas sensibles à l'interaction du champ électrique et restent dans leurs états fondamentaux. Nous pouvons donc supposer la seule

^{26.} En effet, le temps d'impulsion *t* et la pulsation d'un champ laser *ω* sont liés par une transformée de Fourier.

TABLEAU 5.9	Effet du cha	mp lase	er sur l	es moo	des pro	ches d	e la vit	ration O1	-H1
	Fréquences								
	(cm ⁻¹)	<i>v</i> = 0	<i>v</i> = 1	<i>v</i> = 2	<i>v</i> = 3	<i>v</i> = 4	<i>v</i> = 5		
	3278	100%	0%	0%	0%	0%	0%		
	3235	100%	0%	0%	0%	0%	0%		
	3214	95%	5%	0%	0%	0%	0%		
	3187	100%	0%	0%	0%	0%	0%		
	3186	100%	0%	0%	0%	0%	0%		
	3099	99%	1%	0%	0%	0%	0%		
	3086	76%	21%	3%	0%	0%	0%		

excitation du mode de vibration de la liaison O1-H1.

Populations des six premiers états vibrationnels pour les modes normaux affectés par le champ laser. Seul le mode proche de la fréquence de la vibration de la liaison O1–H1 est affecté (3 086 cm⁻¹), le reste des modes n'est pas influencé – les populations des états excités sont inférieures à 10%.

5.4 Étude « *semi-classique* » de la dynamique du paquet d'ondes vibrationnelles.

Après avoir déterminé les paramètres optimaux du champ laser permettant d'exciter la molécule d'ACAC sur des niveaux vibrationnels d'intérêt, nous avons cherché à étudier la dynamique du paquet d'ondes vibrationnelles. Compte tenu du grand nombre de degrés de liberté vibrationnels, étudier la dynamique du système d'un point de vue purement quantique, sans un coût de calcul considérable, est impossible au-delà de l'approximation harmonique. Il est donc nécessaire de décrire le paquet d'ondes vibrationnelles au travers d'une nouvelle approximation dite « *semi-classique* ». Celle-ci consiste à représenter le paquet d'ondes non pas dans l'espace des fonctions d'onde $|\psi_{v,i}\rangle$ mais dans l'espace des phases « *classique* », lequel repère une particule par l'emploi de deux jeux de trois coordonnées associées aux vecteurs position et impulsion (**r**, **p**) ²⁷.

Ce passage de l'espace « *quantique* » à l'espace « *classique* » est régi par une transformation, appelée transformée de Wigner²⁸ [85], telle que :

$$\mathscr{P}_{\Psi}(\mathbf{r},\mathbf{p}) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(\mathbf{r}-\mathbf{r}') e^{-2i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}'} \Psi(\mathbf{r}+\mathbf{r}') d\mathbf{r}' , \qquad (5.63)$$

où $\Psi(\mathbf{r})$ représente, ici, une fonction d'onde quelconque. Cette transformée approxime la distribution quantique par une distribution classique où l'évolution de la fonction d'onde peut être vue comme un ensemble de trajectoires dans l'espace des phases; d'où le qualificatif de « *semi-classique* ». Cependant,

^{27.} Dans le contexte de l'oscillateur harmonique, la dimensionnalité du problème est réduite à une unique coordonnée normale réduite Q_i , et donc à une unique impulsion P_i . Aussi la dimension de l'espace des phases est-elle, dans ce cas, simplement égale à deux.

^{28.} Elle fut proposée par Wigner en 1932 de manière purement *ad hoc* afin d'illustrer le lien existant entre la statistique quantique et la statistique classique.

5.4 Étude « semi-classique » de la dynamique du paquet d'ondes vibrationnelles.

celle-ci ne contient plus de « *physique quantique* », dans le sens où le principe d'incertitude de Heisenberg n'est plus vérifié²⁹. En effet, sous cette représentation, la fonction d'onde est associée à une densité de probabilité de trouver une particule à une positon **r** avec une impulsion **p** simultanément. Néanmoins, il fut montré *a posteriori* que cette transformation s'inscrivait parfaitement dans un contexte théorique rigoureux³⁰, levant ainsi son caractère *ad hoc* initial.

5.4.1 Transformation de Wigner dans le cas de l'oscillateur harmonique.

Comme nous l'avons vu dans la première section de ce chapitre, l'hamiltonien associé à un oscillateur harmonique de fréquence ω_i le long d'une coordonnée normale réduite Q_i s'exprime comme :

$$\mathcal{H}_{\rm nuc}^i = -\frac{P_i^2}{2} + \omega_i^2 Q_i^2$$

où $P_i = -i \frac{\partial}{\partial Q_i}$ dans la représentation de Schrödinger³¹. Cependant, cet hamiltonien peut être réécrit en introduisant deux nouvelles variables [86], telles que :

$$\left.\begin{array}{l}
Q_i' = \sqrt{\omega_i} Q_i \\
P_i' = \frac{P_i}{\sqrt{\omega_i}}
\end{array}\right\} \Rightarrow \mathscr{H}_{\text{nuc}}^{i'} = \frac{1}{2} P_i'^2 + \frac{1}{2} Q_i'^2.$$
(5.64)

Cette réécriture permet de s'affranchir de la pulsation ω_i caractérisant le mode normal étudié, et ainsi rendre tout oscillateur harmonique mathématiquement équivalent. Les états propres de ce nouvel hamiltonien $\mathcal{H}_{nuc}^{i'}$ ont la même forme mathématique que les solutions de l'équation (5.23), à la différence que la pulsation ω_i n'intervient plus :

$$\psi_{\nu,i}(Q'_i) = N_{\nu,i} e^{-\frac{1}{2}Q'_i^2} H_{\nu}(Q'_i) .$$
(5.65)

En partant de la fonction d'onde (5.65) associée au niveau vibrationnel v d'un mode normal i, la transformée de Wigner de l'équation (5.63) présente la forme analytique suivante [86] :

$$\mathscr{P}_{\psi_{\nu,i}}(Q'_i, P'_i) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*_{\nu,i}(Q'_i - \tilde{Q}'_i) e^{-2i\tilde{Q}'_i P'_i} \psi_{\nu,i}(Q'_i + \tilde{Q}'_i) d\tilde{Q}'_i = \frac{(-1)^{\nu}}{\pi} e^{-R^2} \mathscr{L}_{\nu}^{(0)}\left(2R^2\right),$$
(5.66)

où $R^2 = Q_i'^2 + P_i'^2$, et $\mathcal{L}_v^{(0)}(2R^2)$ est un polynôme de Laguerre d'ordre zéro. À cet ordre, ledit polynôme de Laguerre se réduit à une fonction hypergéométrique confluente [86] :

$$\mathscr{L}_{v}^{(0)}(2R^{2}) = {}_{1}F_{1}(-v,1;2R^{2}),$$

^{29.} Le principe d'incertitude de Heisenberg est un principe fondamental de la mécanique quantique suivant lequel il est impossible de connaître précisément la position d'une particule sans commettre une erreur certaine sur l'impulsion de cette dernière.

^{30.} Par exemple, il fut montré dans les années 1940 que la transformée de Wigner est reliée à l'opérateur densité $|\Psi\rangle\langle\Psi|$ par la transformée de Weyl, laquelle est une justification mathématique rigoureuse de la limite « *semi-classique* ».

^{31.} La représentation duale de l'équation de Schrödinger est la représentation dite de Heisenberg, où l'hamiltonien et la fonction d'onde sont alors, non pas fonctions des positions, mais fonctions des impulsions P_i .
CHAPITRE 5 : Schéma pompe-sonde pour l'étude de la dynamique d'une réaction de tautomérie

laquelle peut être définie sous la forme d'une suite récurrente telle que :

$${}_{1}F_{1}(-\nu,1;2R^{2}) = \sum_{p=1}^{\nu} \left(\prod_{p'=1}^{p} \frac{(-(\nu+1)+(p'-1))}{p'} \cdot \frac{2R^{2}}{p'} \right).$$
(5.67)

Les distributions de Wigner pour les quatre premiers niveaux vibrationnels, le long d'un rayon $R^2 = Q_i'^2 + P_i'^2$ quelconque, sont montrées dans la FIGURE 5.11. Celle-ci révèle que ces fonctions présentent un nombre de nœuds, c'est-à-dire une valeur pour laquelle la probabilité $\mathcal{P}_{\Psi_{v,i}}(Q_i', P_i')$ est nulle, égal à l'indice v du niveau vibrationnel ³². Celle-ci montre aussi que les distributions de Wigner peuvent être négatives. Cela découle de la parité de la fonction, qui est tantôt paire, tantôt impaire suivant la valeur de v. La fonction de distribution de Wigner n'est donc pas rigoureusement une fonction de distribution, au sens mathématique du terme, puisqu'elle peut être négative. Cependant, le caractère négatif de la fonction importe peu car seule la valeur absolue est d'intérêt. Enfin, notons que ces distributions présentent une symétrie circulaire dans le plan $O_{Q_i',P_i'}$ de l'espace des phases et prennent une valeur à l'origine égale à $\frac{(-1)^n}{\pi}$.





Profil des distributions de Wigner le long de la coordonnée R^2 . Les distributions présentent un nombre de nœuds égal à l'indice du niveau vibrationnel ν considéré.

^{32.} À l'instar de la fonction radiale des orbitales atomiques.

5.4.2 Écriture d'un code Monte-Carlo pour la construction de la distribution de Wigner.

Le travail préliminaire présenté plus haut consistait à savoir s'il était possible avec une source laser intense et ultra-courte d'exciter suffisamment la molécule. Nous avons pu constater que cela était réalisable avec une source laser d'une durée de 120 fs prise à une intensité de 10^{13} W/cm². Toutefois, nous ne savons pas quel mode de vibration nous devons exciter pour induire la réaction de tautomérie. Aussi l'idée, à présent, est-elle de supposer – pour un mode *i* donné – le système excité sur un unique niveau vibrationnel d'énergie supérieure à 2,60 eV. Puis, d'étudier la propagation de la distribution de Wigner sur la totalité de la SEP via une dynamique Born-Oppenheimer [87] afin de recouvrir l'ensemble de la physique du système ³³ – *i.e.* anharmonicités, couplages entre les modes, *etc.* Nous n'avons donc pas travaillé sur le paquet d'ondes obtenu précédemment. En effet, un calcul « *de force brute* » sur le paquet d'ondes importe peu, car nous ignorons si les aboutissants sont d'intérêt.

Pour établir la distribution de Wigner dans l'espace des phases du niveau vibrationnel du mode normal i étudié, nous avons développé notre propre code Monte-Carlo – i.e. stochastique. Ce code est très simple et se décompose comme suit :

- 1. Définition des deux variables Q'_i et P'_i de manière aléatoire. Celles-ci sont régies par une distribution uniforme centrée autour de zéro et définie sur un certain intervalle – de préférence l'étalement de la fonction d'onde de l'état vibrationnel considéré. Par exemple, si nous considérons l'état fondamental, la distribution uniforme des variables aléatoires devra, au minimum, être comprise entre $-Q'_{i,max}$ et $+Q'_{i,max}$ – de même pour P'_i .
- 2. Calcul de la variable $R^2 = Q_i'^2 + P_i'^2$, et calcul de la probabilité associée $\mathscr{P}_{\psi_{v,i}}(Q_i', P_i')$ à l'aide de la relation (5.66).
- 3. Définition d'un troisième nombre aléatoire \mathscr{P}_{ref} pioché sur un intervalle compris entre zéro et $\frac{1}{\pi}$, lequel constitue une valeur de référence pour le test qui suivra. Là encore, ce nombre aléatoire doit être régi par une distribution uniforme. Le choix de l'intervalle est, quant à lui, motivé par l'amplitude de la valeur absolue de la probabilité de Wigner $|\mathscr{P}_{\psi_{v,i}}(Q'_i, P'_i)|$.
- 4. Comparaison de la valeur absolue $|\mathscr{P}_{\psi_{v,i}}(Q'_i, P'_i)|$ avec la valeur de référence \mathscr{P}_{ref} :
 - (a) soit $|\mathscr{P}_{\psi_{v,i}}(Q'_i, P'_i)|$ est inférieure à la variable de référence et le jeu (Q'_i, P'_i) est alors un échec; ce dernier n'est pas retenu,
 - (b) soit $|\mathscr{P}_{\psi_{v,i}}(Q'_i, P'_i)|$ est supérieure à la variable de référence et le jeu (Q'_i, P'_i) est alors un succès. Dans ce cas, les variables Q'_i et P'_i sont transformées, suivant les relations données par l'équation (5.64), afin de recouvrir l'influence de la pulsation du mode sur le déplacement et l'impulsion de la vibration.
- 5. Si la condition (4) est vérifiée alors les paramètres Q_i et P_i après transformation sont écrits dans un fichier de sortie.

^{33.} Toutefois, ces dynamiques ne traitent pas les noyaux de façon quantique et certains phénomènes ne sont pas décrits, comme l'effet tunnel.

5.4.3 Distribution de Wigner pour le huitième niveau vibrationnel associé à la vibration de la liaison O1–H1.

Nous avons continué à centrer notre étude sur le mode de vibration associé à la liaison O1–H1 de la molécule d'ACAC. Comme nous l'avons vu dans le TABLEAU 5.5, les niveaux vibrationnels pour lesquels les énergies associées sont supérieures à la barrière d'activation du processus de tautomérie sont ceux d'indice v supérieur, ou égal, à sept. Nous avons donc supposé notre système excité sur le huitième niveau vibrationnel. Ce choix est motivé par le fait que nous cherchons à nous assurer que l'excitation de ce mode est effectivement en mesure de conduire à l'observation de la réaction. Or, ce niveau présente une énergie de l'ordre de 3,18 eV, ce qui le place nettement au-dessus de la barrière (2,60 eV).



Cependant, de combien d'échantillons³⁴ avons-nous besoin pour décrire correctement la distribution du niveau vibrationnel? La FIGURE 5.12a révèle que si le nombre de points dans l'espace des

^{34.} Un échantillon est un point de la distribution de Wigner; il représente un jeu de coordonnées et de vitesses initiales pour les dynamiques qui suivront par la suite.

5.4 Étude « semi-classique » de la dynamique du paquet d'ondes vibrationnelles.

phases est faible – *i.e.* de l'ordre de 429 points – le profil de la distribution n'est nullement retrouvé et la description de la fonction d'onde associée n'est pas correcte. En effet, nous ne parvenons pas à discerner les différents nœuds et ventres de la fonction de distribution.

Toutefois, le profil de ce dernier est appréciable pour un nombre d'échantillons grand -i.e. proche de 44 157 points (FIGURE 5.12c). Malheureusement, le nombre de points est considérable! Le temps de la dynamique Born-Oppenheimer que nous nous proposons de réaliser pour chaque condition initiale -i.e. chaque échantillon de l'espace des phases - doit donc être petit, afin que la simulation puisse se faire sur une durée appréciable au regard des trois « *courtes* » années de thèse.

5.4.4 Première dynamique.

Nous avons commencé par réaliser une première dynamique à l'aide du programme GAUSSIAN09 [75]. Nous nous sommes placés dans le paradigme de la DFT [24] pour laquelle nous avons employé la fonctionnelle d'échange et corrélation PW91 [54] et une base de fonctions 6-311G.

Un premier jeu de coordonnées (Q_i , P_i) a été pris aléatoirement sur la distribution présentée dans la FIGURE 5.12c, puis transformé dans la base des coordonnées cartésiennes et des vitesses en utilisant la matrice de passage **C** suivant la relation de transformation (5.10)³⁵. Enfin, l'évolution du système a été suivie toutes les unes femtosecondes sur une durée totale d'une picoseconde.



(b) Évolution de la distance de la liaison O1–H1 en fonction du temps de la dynamique.

La FIGURE 5.13a montre la variation de l'énergie cinétique du proton H1 soumis à l'excitation de la liaison O1–H1 au cours de la première picoseconde. Nous observons que cette énergie présente des oscillations en lien avec la vibration de la liaison. L'énergie est minimale à sa position d'équilibre et maximale lorsque celle-ci est fortement étirée ou contractée. Si nous regardons la distance de la liaison O1–H1 associée à ces oscillations (FIGURE 5.13b) nous remarquons que la liaison vibre sur de grandes amplitudes. Par exemple, celle-ci présente une distance maximale de l'ordre de 2,0 Å, et reste localisée à

^{35.} Remarquons que les coordonnées obtenues sont celles des coordonnées réduites, et une transformation supplémentaire, utilisant la masse de chaque atome, a été nécessaire pour obtenir les coordonnées finales.

CHAPITRE 5 : Schéma pompe-sonde pour l'étude de la dynamique d'une réaction de tautomérie

cette distance sur quelques pas de la dynamique – entre 150 fs et 250 fs. La visualisation de la trajectoire nous apprend que ces observations sont significatives d'un transfert de proton entre les deux atomes d'oxygène de la molécule. Cependant, aucune tautomérie n'est observée.

Néanmoins, cette première dynamique nous renseigne sur le temps de relaxation de l'excitation de la liaison O1–H1. En effet, la FIGURE 5.13a montre que l'énergie cinétique du proton s'amortit sur les premiers temps de la dynamique – *i.e.* 300 fs – car sa valeur maximale s'abaisse pour finalement osciller entre 0 eV et 0,2 eV jusqu'à la fin de la simulation. Cette observation est typique d'un transfert d'énergie au sein des autres modes. Aussi le temps de redistribution est-il en-dessous de la durée de l'impulsion laser que nous proposons d'utiliser – *i.e.* 120 fs. L'approximation harmonique et le fait que nous ayons négligé le mécanisme de RVI semblent donc parfaitement justifiés pour ce mode.

Malheureusement, le temps de calcul d'une seule trajectoire est de dix heures pour un unique processeur, soit pour chaque point de la distribution environ 441 570 heures, soit 50 ans! Même fortement parallélisé sur différents nœuds de calcul ce temps de simulation reste, à l'échelle d'une thèse, considérable. De plus, le mode de vibration associé à la liaison O1–H1 n'est pas le seul que nous souhaitons étudier. Il est donc évident que nous devons modifier notre approche « *semi-classique* » de la dynamique du paquet d'ondes vibrationnelles en cherchant à réduire le temps de calcul des trajectoires.

Pour cela, nous nous proposons de réaliser un algorithme d'auto-apprentissage [18] pour construire la SEP associée à la réaction de tautomérie céto-énolique de la molécule d'ACAC. Ces algorithmes sont de nouvelles méthodes de régression permettant, à partir d'un ensemble de paramètres caractérisant la géométrie de la molécule, de donner sa valeur d'énergie en un point de la SEP. Or, si nous connaissons la SEP pour chaque point de la dynamique, sans passer par un calcul de premier principe – *i.e.* DFT –, cela diminuerait considérablement le temps de calcul des trajectoires. Les méthodes de dynamique moléculaire sont les méthodes les plus intéressantes pour étudier le mouvement de structures atomiques ou moléculaires complexes. Elles sont souvent utilisées pour caractériser les mécanismes réactionnels, les chemins de transfert d'énergie, les taux de réaction ou encore les rendements d'une pléthore de réactions chimiques. Cependant, les résultats des dynamiques calculées dépendent fortement de la qualité des surfaces d'énergie potentielle (SEP) sur lesquelles celles-ci sont propagées [88]. En effet, les caractéristiques topographiques, comme la position et l'énergie associées aux minima, ainsi qu'aux points selles, doivent être proches de celles que nous attendrions expérimentalement. Or, de telles surfaces nécessitent des niveaux de théorie très précis, lesquels doivent prendre en compte de nombreux effets de corrélation. Malheureusement, plus une grande précision est attendue sur l'évaluation de la structure électronique, plus le temps de calcul devient coûteux.

Une idée simple et efficace serait de faire une dynamique purement ab initio, où l'énergie et la force du cortège électronique sur les noyaux - force de Hellmann-Feynman [67] - seraient calculées à chaque étape de la dynamique. Ce type de méthodes existe; ce sont par exemple les dynamiques Born-Oppenheimer [87], Car-Parrinello [89] ou encore les méthodes Ehrenfest [90]. Cependant, elles demandent une puissance de calcul très importante, ce qui ne les rend utilisables que dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [24] – principalement pour des systèmes de plus de dix atomes. Or, cette théorie n'est pas toujours très pertinente pour décrire certaines interactions, comme celles de Van der Waals ou celles impliquant une forte corrélation statique. De plus, si d'autres effets sont à étudier, par exemple le comportement de la dynamique au niveau des intersections coniques, une toute autre stratégie sera à mettre en place [91]. Pour donner une idée du temps de calcul que peuvent représenter les dynamiques ab initio, reprenons le cas de la dynamique d'une distribution de Wigner [85] d'un état vibrationnel pris dans son état électronique fondamental (cf. CHAPITRE 5). Nous avons vu qu'une trajectoire d'une picoseconde calculée au niveau DFT avec une fonctionnelle PW91 [54] et une base de fonctions 6-311G prend en moyenne dix heures – pour un pas de temps d'une femtoseconde. Or, la dynamique d'une telle distribution nécessite un grand nombre de trajectoires et leur simulation totale s'étale sur près de cinquante années! Il est donc impératif d'entreprendre une autre voie, à savoir, développer notre propre SEP.

Hormis le cas des systèmes diatomiques, les SEPs présentent une très grande complexité et leurs dimensions ne permettent pas à l'esprit humain de pouvoir se faire une image de leurs formes. Elles appartiennent à la famille des hypersurfaces et il est très délicat d'en obtenir l'expression analytique. C'est pourquoi, depuis de nombreuses années, les chercheurs se consacrent au développement de méthodes

efficaces pour construire de tels potentiels.

Il existe par exemple des méthodes semi-empiriques [92, 93], où un hamiltonien effectif est construit pour un ensemble de géométries de référence et dont les paramètres sont obtenus en minimisant l'écart entre l'énergie prédite par cet hamiltonien et l'énergie de référence issue de calculs *ab initio*. Ou encore des méthodes de grille, où à chaque point sont associées une énergie et une structure moléculaire qui sont ensuite reliées par des techniques d'interpolation basées sur des développements de Taylor [94], l'usage de fonctions « *spline* » [95], de potentiels de Morse [96], *etc.* Cette dernière méthode n'est toutefois applicable que pour de petits systèmes, de moins de cinq atomes. En effet, un système composé de six atomes présente une SEP de douze dimensions, et, si nous construisons une grille avec cinq points par dimension, cela fait un ensemble de 5¹² géométries, soit 244 140 625 points au total! C'est pourquoi nous avons préféré développer un algorithme d'apprentissage automatique.

Les algorithmes d'apprentissage automatique – en anglais, *Machine Learning* (ML) – appartiennent à la grande famille de l'intelligence artificielle. Il en existe de nombreuses formes, comme les réseaux de neurones artificiels [97], les méthodes de noyau [98, 99], ou encore les machines à vecteurs de support [98], toutes dépendantes du problème considéré.

ENCADRÉ 6.1 Importance et applications de l'intelligence artificielle

De nos jours, ces algorithmes sont omniprésents dans nos vies. Nous les retrouvons dans nos téléphones avec les logiciels de reconnaissance vocale et d'identification d'empreintes digitales, ou encore dans l'automobile comme le freinage d'urgence assisté et dans de nombreux autres domaines du quotidien. Leurs premières applications en physique et en chimie étaient initialement dédiées à des problèmes de classification comme l'analyse de spectres, ou encore pour l'identification de sites de fixation dans les biomolécules [100].

L'une des plus grandes perspectives est sans nul doute leur utilisation dans le développement de nouveaux matériaux ou de nouvelles molécules [101, 102]. En effet, l'humanité dispose actuellement d'une énorme base de données structurales, ainsi que de propriétés chimiques et physiques de nombreux matériaux et molécules (Cambridge Structural Database, Protein Data Base, National Institute of Standards and Technology, *etc*). Or, ces « *machines intelligentes* » permettraient de trouver au milieu de toutes ces données des systèmes nouveaux présentant des propriétés nouvelles et désirées. Cependant, cette recherche n'est pas systématique car elle repose sur un choix judicieux de descripteurs [101, 102, 103] rendant compte de toutes les caractéristiques physiques et chimiques des matériaux et des molécules.

Depuis les cinq dernières années, ils envahissent le monde de la simulation numérique en chimie de façon massive comme le montre l'évolution du nombre de publications sur le sujet (FIGURE 6.1). Cependant, l'acceptation de ces techniques est lente car ces méthodes sont des « *boîtes noires* » où la hiérarchisation des approximations physiques ne tient plus, ce qui explique en partie le scepticisme du monde scientifique autour de leur emploi des théories établies [103].

6.1 Quelques notions de neurophysiologie.

FIGURE 6.1

Attrait pour les algorithmes d'apprentissage automatique en chimie



Représentation graphique du nombre de publications relatives à l'emploi des algorithmes d'apprentissage automatique appliqués aux surfaces d'énergie potentielle en fonction des années (source *Web of Science - Clarivate Analytics*).

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à ces nouveaux algorithmes dans le but de développer une SEP de grande dimension. L'avantage considérable de ces méthodes, contrairement aux méthodes d'interpolation, est de ne pas nécessiter une connaissance *a priori* de la forme de la SEP. De plus, elles n'utilisent qu'un nombre restreint de points de référence, ce qui réduit le temps de calcul de l'échantillonnage de la SEP [104].

La surface générée est lisse, continue et inclut toutes les caractéristiques topographiques de ladite surface. De plus, ces méthodes ont l'ambition, contrairement à toutes les autres, d'être générales, sans aucune dépendance du système étudié. Toutefois, elles nécessitent un choix intelligent de descripteurs structuraux, ce qui constitue la plus grande difficulté dans l'emploi de ces algorithmes [103].

Nous présenterons, dans la première partie de ce chapitre, le fonctionnement des réseaux de neurones artificiels, classe d'algorithmes d'apprentissage automatique que nous avons utilisée. Nous commencerons par introduire, dans un but pédagogique, l'analogie existant entre le neurone artificiel et celui rencontré en biologie. Par la suite, nous définirons les différentes architectures neuronales, ainsi que la théorie des perceptrons, laquelle établit les bases de l'apprentissage de tels réseaux. Dans la deuxième partie, nous présenterons la méthode que nous avons employée pour construire notre ensemble de géométries de référence. Celle-ci est aléatoire et se focalise sur un échantillonnage de la SEP le long du chemin d'énergie minimale (CEM). Enfin, en toute dernière partie de ce chapitre, nous introduirons les différents descripteurs que nous avons pu utiliser et nous discuterons de l'importance de ces derniers sur la qualité de la régression de la SEP. Nous montrerons la difficulté qu'ils peuvent représenter dans le développement d'une telle surface.

6.1 Quelques notions de neurophysiologie.

Les algorithmes d'apprentissage automatique, base de l'intelligence artificielle, imitent le fonctionnement de notre système nerveux. De ce fait, de nombreux termes propres aux machines intelligentes sont empruntés au langage des neurophysiologistes. Il est donc utile, avant d'entreprendre

l'étude des réseaux de neurones artificiels, de voir tout d'abord comment fonctionne notre cerveau (ou plus modestement nos réseaux de neurones), et d'introduire dans un même temps un petit lexique [105].

6.1.1 Qu'est-ce qu'un neurone?

Le neurone (FIGURE 6.2) est une cellule biologique hautement spécialisée, excitable et constituant l'unité fondamentale de notre système nerveux. Il est composé d'un corps cellulaire, lequel regroupe tous les organites cellulaires essentiels à son bon fonctionnement ¹, et d'un très grand nombre de ramifications nommées dendrites.



Les dendrites constituent la structure réceptrice de la cellule nerveuse. Ce sont des excroissances de la membrane plasmique s'organisant sous la forme d'une immense arborescence. Cette conformation en ramifications diffuses assure au neurone une très forte connectivité. En effet, une telle organisation offre une grande surface de contact aux neurones voisins, ce qui permet aux dendrites de recevoir un très grand nombre d'influx nerveux.

De l'ensemble de ces dendrites, nous en distinguons une de plus grande importance qui est l'axone; cette partie de la cellule nerveuse forme la structure conductrice. L'axone est relativement court, voire absent dans certains neurones, tandis que dans d'autres il peut atteindre près d'un mètre de long.

^{1.} Noyau, appareil de Golgi, mitochondrie, réticulum endoplasmique lisse et rugueux (REL, RER), etc.

6.1 Quelques notions de neurophysiologie.

Il est généralement unique², et prend naissance dans une zone du corps cellulaire nommée cône d'implantation. Son extrémité se divise en de multiples embranchements dont les terminaisons forment de minuscules corpuscules nerveux qui approchent la surface dendritique des neurones vicinaux au niveau de jonctions appelées synapses (FIGURE 6.2). Il n'y a généralement aucun contact entre les deux membranes plasmiques des cellules nerveuses en interaction. L'espace intercellulaire entre ces membranes est appelé la fente synaptique, et elle est de l'ordre d'une vingtaine de nanomètres.

Au regard de cette brève description morphologique, nous comprenons que cette cellule fractale est l'élément unitaire d'un réseau d'une très grande complexité ... notre cerveau! Mais comment l'influx nerveux est-il traité et transmis au sein du neurone?

6.1.2 Le neurone : un processeur biophysique.

La membrane plasmique support de l'information nerveuse.

La membrane plasmique (FIGURE 6.2), qui sépare le milieu intracellulaire (cytoplasme) du milieu extracellulaire, compose le support de l'information nerveuse et joue un rôle central dans la réception, l'intégration et la diffusion de cette dernière.

Dans les cellules nerveuses, la membrane plasmique est dite polarisée, car elle possède une différence de potentiel électrique appelée aussi potentiel de repos. L'origine de cette polarisation est due à un déséquilibre de charges positives (cations) entre le milieu intracellulaire et le milieu extracellulaire. Si nous placions une électrode sur la face externe de la membrane et l'autre à l'intérieur de la cellule, nous enregistrerions un potentiel de l'ordre de -70 mV. Le milieu extracellulaire est donc plus riche en ions positifs que le cytoplasme.

De plus, le potentiel de repos est strictement contrôlé par la perméabilité sélective de la membrane. Cependant, certains facteurs peuvent modifier cette perméabilité et ainsi autoriser certains ions à pénétrer ou à sortir de la cellule. Ces diffusions d'ions se font au niveau de canaux transmembranaires qui s'activent sous l'effet de stimuli chimiques ou électriques. Cela a pour effet de modifier le gradient de concentration cationique, et par conséquent le potentiel de repos. C'est d'ailleurs ce changement dans le potentiel de repos qui sert de signal au neurone.

Suivant la nature des échanges ioniques, nous distinguons deux types de réponses de la membrane plasmique : soit la face interne accumule plus de charges positives et le potentiel devient moins négatif, nous parlons de dépolarisation, soit la face externe accumule plus de charges positives et le potentiel devient plus négatif, et nous parlons dans ce cas d'hyperpolarisation.

Traitement de l'information nerveuse, de sa réception à son émission.

Ces modifications du potentiel de membrane se font principalement dans les régions synaptiques, c'est-à-dire dans les régions où les neurones sont en interaction. Le neurone lié à la surface dendritique d'un autre neurone communique avec ce dernier en émettant un influx nerveux, aussi appelé potentiel d'action. Le potentiel d'action est un potentiel de membrane particulier qui n'existe que le long de l'axone, il est d'amplitude constante et capable de se propager sur une grande distance. Cet influx est généré au niveau du cône d'implantation, mais à la condition stricte que la membrane plasmique subisse une forte dépolarisation d'environ 100 mV. Cela signifie que le potentiel de membrane, à

^{2.} Bien qu'il puisse présenter un nombre de bifurcations à l'origine d'un ensemble d'axones dits collatéraux.

l'origine de l'axone, doit être porté à une trentaine de millivolts ou plus. C'est le seuil d'excitation.

Une fois généré et propagé, il atteint les corpuscules nerveux terminaux de l'axone et induit une libération de neurotransmetteurs au sein de la fente synaptique (FIGURE 6.2). Ces derniers vont aller se fixer sur des récepteurs de la surface dendritique, modifiant localement la perméabilité de la membrane plasmique. Cela crée alors un potentiel dit postsynaptique (PPS). Il est qualifié de gradué car il dépend fortement de la quantité de neurotransmetteurs libérée, ainsi que de leurs durées de vie dans la fente synaptique. Les PPSs sont des changements très localisés du potentiel de membrane, ils sont d'amplitudes variables et ne peuvent se propager que sur de très courtes distances, contrairement au potentiel d'action. Suivant la nature du PPS, nous distinguons deux types de synapses : Les synapses excitatrices, qui induisent une dépolarisation (PPS Excitateur), et les synapses inhibitrices, qui induisent une hyperpolarisation (PPS Inhibiteur). La seule fonction des PPSEs est donc de favoriser la production d'un potentiel d'action, tandis que les PPSIs réduisent la capacité d'un neurone à déclencher un tel potentiel. Cependant, un unique PPSE ne peut induire un potentiel d'action dans le neurone. Seul l'ensemble des contributions synaptiques ont un effet notoire sur le neurone, c'est l'intégration nerveuse. En effet, l'ensemble des potentiels gradués est sommé au niveau des régions dendritiques et au niveau du corps cellulaire puis propagé vers le cône d'implantation de l'axone. Si le potentiel qui arrive est suffisamment excitateur, c'est-à-dire au dessus du seuil de 30 mV, un potentiel d'action sera alors engendré.

La membrane du cône d'implantation de l'axone joue ainsi le rôle d'un intégrateur nerveux : son potentiel reflète en tout temps la somme des informations nerveuses qui arrivent au neurone. Nous comprenons, au travers de ce petit exposé de neurophysiologie, que la transmission de l'influx nerveux est régie par une loi du « *tout ou rien* », très semblable au bus de données de nos ordinateurs de bureau où l'information est transmise sous la forme d'un encodage binaire de tension 0V ou +5V (signal 0 ou signal 1). Cependant, l'intrication des neurones en un réseau étendu implique un couplage de très grande complexité des informations, faisant de notre cerveau un ordinateur d'exception encore nullement égalé par les cartes mères actuelles les plus performantes.

6.2 Le réseau de neurones artificiels.

Le fonctionnement biologique de notre cerveau nous a appris que celui-ci était un ordinateur non linéaire d'une très grande complexité et que son architecture lui conférait une capacité de calcul totalement différente comparée à celle des ordinateurs classiques [105]. C'est d'ailleurs cette architecture qui motiva les mathématiciens et les logiciens à développer des réseaux de neurones, base de l'intelligence artificielle.

De façon générale, un réseau de neurones est une « *machine* » destinée à modéliser la voie suivant laquelle le cerveau est en mesure d'accomplir une tâche particulière. Il peut être analogique, c'est-à-dire implémenté par des composantes électroniques, ou numérique, c'est-à-dire simulé par le biais d'un logiciel.

La performance d'un tel réseau est assurée par un ensemble de cellules de calcul interconnectées, dont la fonctionnalité est calquée sur celle des neurones biologiques. Ces cellules sont appelées nœuds, mais leur analogie étroite avec celles du système nerveux leur confère la dénomination (quelque peu abusive) de neurones. À l'instar du cerveau humain, le réseau de neurones artificiels possède une propension à enregistrer du savoir directement issu de son environnement par un processus d'apprentissage. Ce savoir est contenu au sein des connexions interneuronales, aussi appelées poids synaptiques [18, 106].

6.2.1 L'unité logique de seuil (ULS) : mère du neurone artificiel.

Le premier modèle du neurone artificiel [107] a été proposé par McCulloch et Pitts en 1943 [108]. Il était analogique et mimait le fonctionnement canonique [109] du neurone biologique ³. Mais comment imiter un tel fonctionnement, qui d'apparence semble bien complexe?

Comme présenté plus haut, le potentiel d'action est régi par une loi du « *tout ou rien* ». Ainsi est-il simple de le caractériser par un signal binaire ne pouvant prendre que deux valeurs, 0 ou 1. Maintenant, imaginons un nœud *n* connecté à un ensemble de *N* autres nœuds (FIGURE 6.3). De cette manière, ce nœud perçoit *N* signaux d'entrée de valeur 0 ou 1. Ces derniers seront notés x_i où *i* désigne le *i*-ième nœud en interaction avec le nœud *n*. D'un point de vue mathématique, cet ensemble de signaux peut être vu comme un vecteur d'entrée **x** :

$$\mathbf{x} = \left(x_1, x_2, x_3, \dots, x_i, \dots, x_N\right)^T,$$
(6.1)

où ^{*T*} est le symbole de la transposition. Cependant, ces valeurs ne représentent que des potentiels d'action afférents. Or, nous avons vu que ces potentiels étaient modulés au niveau des synapses afin de générer des PPSs à travers la membrane dendritique.

Pour rendre compte de ces modulations, le modèle du neurone artificiel (FIGURE 6.3) multiplie chaque signal transmis x_i par une valeur nommée poids synaptique (ou poids, tout simplement). Il existe donc, dans notre exemple, N poids synaptiques, notés w_{ni} , où n renvoie à la cellule de calcul considérée, et i à la i-ième connexion synaptique. Suivant leurs signes, les valeurs reçues par la cellule de calcul peuvent-être positives, négatives ou nulles. Nous retrouvons bien alors la vraisemblance avec les PPSs excitateurs et inhibiteurs de notre système nerveux.

Par la suite, toutes ces informations doivent être sommées afin de simuler le processus d'intégration ayant lieu au sein du corps cellulaire. Cela contribue à générer, au niveau du nœud *n*, un potentiel d'activation v_n , aussi qualifié dans la littérature de champ local [18]. Mathématiquement, nous pouvons traduire ce processus par un produit scalaire entre le vecteur d'entrée **x** et le vecteur des poids synaptiques **w**, tel que :

$$\nu_{n} = \begin{pmatrix} x_{1}, x_{2}, x_{3}, \dots, x_{i}, \dots, x_{N} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} w_{n1} \\ w_{n2} \\ w_{n3} \\ \vdots \\ w_{ni} \\ \vdots \\ w_{nN} \end{pmatrix}, \qquad (6.2)$$
$$\Rightarrow \nu_{n} = \mathbf{x}^{T} \mathbf{w} = \sum_{i=1}^{N} w_{ni} x_{i} . \qquad (6.3)$$

^{3.} On appelle fonctionnement canonique la concomitance des actions de trois sous-structures neuronales que sont : la structure réceptive, la structure intégrative et la structure efférente.

Remarquons aussi que, dans le modèle du neurone artificiel, nous ajoutons à ce champ local un unique paramètre de biais b_n de manière à mimer l'influence du milieu extracellulaire sur le neurone. Nous pouvons ainsi réécrire l'expression du potentiel d'activation v_n , tel que :

$$v_n = \mathbf{x}^T \mathbf{w} + b_n = \sum_{i=1}^N w_{ni} x_i + b_n .$$
 (6.4)

Mathématiquement, ce biais permet d'augmenter la flexibilité du neurone artificiel en lui allouant un nouveau degré de liberté : degré translationnel.



Pour finir, nous avons appris que l'émission d'un potentiel d'action dépendait du potentiel total afférent au niveau du cône d'implantation. Ainsi, pour parachever l'analogie avec le neurone biologique, le signal émis par le nœud *n* doit être contrôlé par une valeur de seuil α , telle que, si le potentiel d'activation v_n est supérieur à ce seuil, alors le nœud de calcul émettra un créneau de tension de +5V (signal 1), ou dans le cas contraire n'émettra rien du tout (signal 0). Or, cela ne peut être assuré que par une fonction particulière $\Theta(v_n - \alpha)$, bien connue en électronique, qui est la fonction de Heaviside (FIGURE 6.4a). Elle constitue la fonction d'activation, et se définit comme suit :

$$\Theta(\nu_n - \alpha) = \begin{cases} 0 & \text{si } \nu_n < \alpha \\ 1 & \text{si } \nu_n \ge \alpha \end{cases}$$
(6.5)

Malheureusement, celle-ci n'est pas continue en α , et donc non dérivable en ce point. Or, nous verrons par la suite l'importance du fait de la continuité de la fonction sur l'apprentissage du réseau de neurones. Historiquement, cette fonction d'activation ne fut utilisée que dans des réseaux analogiques,

6.2 Le réseau de neurones artificiels.

mais ne conférait à ces derniers aucune capacité d'enregistrer du savoir. En effet, ces réseaux ont été initialement développés dans le but de prouver qu'il était possible à certaines machines d'effectuer des tâches prédéfinies.

Ce type de neurone artificiel est connu sous le nom d'unité logique de seuil (ULS) – en anglais, *Threshold Logic Unit* (TLU). Cette cellule de calcul est à la base de tous les modèles actuels de neurone artificiel. On pourrait donc, pour continuer nos comparaisons biologiques, l'assimiler au dernier ancêtre commun universel de la théorie phylogénique des êtres vivants : le progenote LUCA, de l'acronyme anglais Last Universal Common Ancestor.

Les fonctions d'activation.

Les fonctions d'activation peuvent être vues comme des mutations de l'ULS. En effet, elles définissent la manière dont se comporte le neurone artificiel. Pour chaque fonction d'activation, nous aurons une réponse particulière de la cellule de calcul.

Le choix de la fonction dépend fortement du problème que la machine doit traiter. Il en existe donc un très grand nombre. Toutefois, ces fonctions ne peuvent être définies aveuglément. Celles-ci doivent respecter trois conditions élémentaires [100] :

- 1. Être non linéaires c'est la condition *sine qua non* pour conférer au réseau de neurones sa grande flexibilité.
- 2. Être dérivables et continues en tout point de \mathbb{R} ; nous disons alors que la fonction est de classe $(\mathscr{C}^1)^4$ cette condition est essentielle pour l'apprentissage du réseau.
- 3. Être bornées; c'est-à-dire que l'ensemble de leurs images doit être inclus dans un intervalle ouvert aux bornes bien définies – Exemple :] – 1; 1[ou]0; 1[.

De telles fonctions sont par exemple (FIGURE 6.4) :

1. La fonction tangente hyperbolique

$$\tanh(x) = \frac{1 - e^{-2x}}{1 + e^{-2x}} \,. \tag{6.6}$$

2. La fonction gaussienne

$$g(x) = e^{-x^2} \,. \tag{6.7}$$

3. La fonction sigmoïde, ou logistique

$$s(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}} \,. \tag{6.8}$$

Dans la suite, nous ne considérerons que la fonction d'activation sigmoïde s(x), seule fonction utilisée dans notre algorithme d'apprentissage automatique.

^{4.} Idéalement, il est même recommandé que celles-ci soient deux fois dérivables sur R.

FIGURE 6.4 Fonctions d'activation usuelles



6.2.2 Architectures des réseaux de neurones.

Une cellule de calcul seule ne présente pas beaucoup d'intérêt, mais son organisation en réseau, oui! Il existe une très grande variété d'architectures neuronales, toutes dépendantes de l'algorithme d'apprentissage utilisé. Il y a donc, à l'instar des molécules organiques, un lien étroit entre la structure et la propriété du réseau.

Les architectures neuronales sont généralement regroupées en trois grandes catégories : les architectures récursives, les architectures convolutives et les architectures de propagation en avant – en anglais, *feedforward*. C'est d'ailleurs cette dernière classe d'architectures qui va nous intéresser dans la suite de ce chapitre. En effet, ce type de réseau est très largement usité dans le monde de la simulation numérique, en chimie comme en physique.

De manière générale, les structures neuronales de propagation en avant se présentent sous la forme d'un graphe s'organisant de deux manières : soit en simple couche, soit en multicouches. Une couche est un assemblage de N nœuds de calcul connectés à un autre assemblage de N' nœuds – où N et N' peuvent être différents ou identiques.

6.2 Le réseau de neurones artificiels.

Architecture simple couche.

Le réseau en simple couche (FIGURE 6.5) est le graphe le plus simple possible. Il se compose d'une couche d'entrée **x** et d'une couche de sortie **x**_S. Généralement, tous les nœuds *j* de la couche de sortie sont reliés aux nœuds *i* de la couche d'entrée. Nous disons dans ce cas que le réseau est pleinement connecté. Dans notre exemple, la couche d'entrée est composée de *N* nœuds auxquels sont associés *N* valeurs d'entrée x_i (i = 1, 2, ..., N). Ces valeurs modélisent les stimuli de la machine, lesquels sont par la suite projetés sur la couche de sortie composée de *N*' cellules de calcul.

Le potentiel d'activation v_j perçu par le nœud j de la couche de sortie est, comme dans le cas de l'ULS, la somme des produits de ses poids synaptiques w_{ji} par la valeur des nœuds d'entrée x_i à laquelle nous ajoutons le paramètre de biais $b_j^{(S)}$. Si nous généralisons cela à chaque nœud de calcul de la couche de sortie, nous pouvons écrire le potentiel d'activation de chacun d'eux sous la forme d'un système d'équations :

$$v_{1} = x_{1}w_{11} + x_{2}w_{12} + x_{3}w_{13} + \dots + x_{i}w_{1i} + \dots + x_{N}w_{1N} + b_{1}^{(S)}$$

$$v_{2} = x_{1}w_{21} + x_{2}w_{22} + x_{3}w_{23} + \dots + x_{i}w_{2i} + \dots + x_{N}w_{2N} + b_{2}^{(S)}$$

$$v_{3} = x_{1}w_{31} + x_{2}w_{32} + x_{3}w_{33} + \dots + x_{i}w_{3i} + \dots + x_{N}w_{3N} + b_{3}^{(S)}$$

$$\vdots , , (6.9)$$

$$v_{j} = x_{1}w_{j1} + x_{2}w_{j2} + x_{3}w_{j3} + \dots + x_{i}w_{ji} + \dots + x_{N}w_{jN} + b_{j}^{(S)}$$

$$\vdots , v_{N'} = x_{1}w_{N'1} + x_{2}w_{N'2} + x_{3}w_{N'3} + \dots + x_{i}w_{N'i} + \dots + x_{N}w_{N'N} + b_{N'}^{(S)}$$

ce qui se réécrit sous une forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} v_{1} \\ v_{2} \\ v_{3} \\ \vdots \\ v_{j} \\ \vdots \\ v_{N'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} w_{11} & w_{12} & w_{13} & \cdots & w_{1i} & \cdots & w_{1N} \\ w_{21} & w_{22} & w_{23} & \cdots & w_{2i} & \cdots & w_{2N} \\ w_{31} & w_{32} & w_{33} & \cdots & w_{3i} & \cdots & w_{3N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ w_{j1} & w_{j2} & w_{j3} & \cdots & w_{ji} & \cdots & w_{jN} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ w_{N'1} & w_{N'2} & w_{N'3} & \cdots & w_{N'i} & \cdots & w_{N'N} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_{1} \\ x_{2} \\ x_{3} \\ \vdots \\ x_{i} \\ \vdots \\ x_{N} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} b_{1}^{(S)} \\ b_{2}^{(S)} \\ b_{3}^{(S)} \\ \vdots \\ b_{j}^{(S)} \\ \vdots \\ b_{N'} \end{pmatrix}$$
(6.10)

Les composantes du vecteur **v** sont ensuite modulées par une fonction d'activation $\phi(\mathbf{v})$ et nous obtenons alors un vecteur **x**_S composé de l'ensemble des signaux efférents de la machine :

$$\mathbf{x}_{\mathbf{S}} = \left(\phi(v_1), \phi(v_2), \phi(v_3), \dots, \phi(v_j), \dots, \phi(v_{N'})\right)^T \text{ avec } v_j = \sum_{i=1}^N w_{ji} x_i + b_j^{(S)} \,. \tag{6.11}$$

Les couches de neurones \mathbf{x} et $\mathbf{x}_{\mathbf{S}}$, ainsi que les paramètres de biais $\mathbf{b}_{\mathbf{S}}$, peuvent être symbolisés par des vecteurs, tandis que l'ensemble des connexions synaptiques peut être vu comme une matrice de passage \mathbf{W} entre l'espace des stimuli et l'espace des réponses – ces espaces sont repérés à partir des composantes de la couche d'entrée et de celles de la couche de sortie, respectivement.

FIGURE 6.5 Réseau de neurones simple couche



Architecture multicouches.

La topologie multicouches (FIGURE 6.6) est une généralisation de l'architecture précédente. Dans ce cas, la couche de sortie ne perçoit pas directement les stimuli de la couche d'entrée. Il y a « *écrantage* » des signaux d'entrée par les couches de neurones intermédiaires, lesquelles sont alors qualifiées de cachées. Cette dénomination provient du fait qu'au regard de la couche de sortie, cette dernière reçoit uniquement les signaux en provenance de l'avant-dernière couche; les influx des autres couches de neurones, n'étant pas pris en compte explicitement, lui sont cachés.

Dans cette structure, les stimuli sont initialement stockés dans la couche d'entrée **x** puis projetés sur la première couche cachée (constituée de *P* nœuds) par un simple produit matriciel comme illustré par l'équation (6.10). Nous obtenons alors un premier ensemble de potentiels d'activation v_1

$$\mathbf{v}_1 = \mathbf{W}_1 \cdot \mathbf{x} + \mathbf{b}_1 \,. \tag{6.12}$$

Les *P* nœuds de calcul sont ensuite activés par une fonction d'activation ϕ , générant de nouveaux signaux **a**₁

$$\mathbf{a}_{1} = \left(\phi(v_{1}^{(1)}), \phi(v_{2}^{(1)}), \phi(v_{3}^{(1)}), \dots, \phi(v_{j}^{(1)}), \dots, \phi(v_{p}^{(1)})\right)^{T}.$$
(6.13)

Ces nouveaux signaux sont alors projetés sur la deuxième couche cachée (composée de *Q* nœuds), et à nouveau activés

$$\mathbf{v}_2 = \mathbf{W}_2 \cdot \mathbf{a}_1 + \mathbf{b}_2 \tag{6.14}$$

$$\Rightarrow \mathbf{v}_2 = \mathbf{W}_2 \cdot \phi \left(\mathbf{W}_1 \cdot \mathbf{x} + \mathbf{b}_1 \right) + \mathbf{b}_2 \,, \tag{6.15}$$

$$\mathbf{a_2} = \left(\phi(v_1^{(2)}), \phi(v_2^{(2)}), \phi(v_3^{(2)}), \dots, \phi(v_j^{(2)}), \dots, \phi(v_Q^{(2)})\right)^T,$$
(6.16)

et ainsi de suite, jusqu'à la couche de sortie x_S

$$\mathbf{x}_{\mathbf{S}} = \boldsymbol{\phi} \left(\mathbf{W}_{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{a}_{\mathbf{n}} + \mathbf{b}_{\mathbf{S}} \right) \tag{6.17}$$

$$\Rightarrow \mathbf{x}_{\mathbf{S}} = \phi \left(\mathbf{W}_{\mathbf{S}} \cdot \left(\mathbf{W}_{\mathbf{n}} \cdot \phi \left(\cdots \left(\mathbf{W}_{\mathbf{2}} \cdot \phi \left(\mathbf{W}_{\mathbf{1}} \cdot \mathbf{x} + \mathbf{b}_{\mathbf{1}} \right) + \mathbf{b}_{\mathbf{2}} \right) \cdots \right) + \mathbf{b}_{\mathbf{n}} \right) + \mathbf{b}_{\mathbf{S}} \right) .$$
(6.18)

Nous comprenons ainsi le terme de propagation en avant utilisé pour caractériser ce type d'architecture. En effet, l'information se propage de gauche à droite, mais ne revient jamais en arrière contrairement à ce qui se produit dans les structures récursives. Les architectures simples couches et multicouches ont été développées à la suite des travaux fondateurs de 1958 du psychologue américain Rosenblatt et sont à la base de la théorie des perceptrons.



Nous avons développé, via un programme PYTHON, notre propre algorithme d'apprentissage automatique en se basant sur une architecture de propagation en avant très simple composée de trois couches (FIGURE 6.7) :

- une couche d'entrée x formée d'un ensemble de N nœuds caractérisant la géométrie de la molécule et sa position sur la surface d'énergie potentielle.
- une couche cachée a composée d'un nombre optimal X de neurones déterminé a posteriori par un ensemble de tests – il est à remarquer que le nombre de nœuds de la couche cachée doit être généralement pris supérieur au nombre de nœuds de la couche d'entrée.
- une couche de sortie *E* constituée d'une unique cellule de calcul renvoyant la valeur de l'énergie du système au point de la SEP considéré.



Architecture neuronale de l'algorithme d'apprentissage automatique développé au cours de cette thèse. Les architectures testées seront précisées par la nomenclature suivante : (i) le nombre N de neurones dans la couche d'entrée, (ii) le nombre X de neurones dans la couche cachée avec une information sur la fonction d'activation employée (FIGURE 6.4) et (iii) le nombre de neurones dans la couche de sortie, cela donne dans notre cas : N - Xs - 1.

Dans notre modèle, l'ensemble des cellules de calcul de la couche cachée est activé par une fonction sigmoïde s(x), tandis que le nœud de sortie ne subit aucune activation. Ainsi l'énergie de sortie *E* peut-elle être exprimée par :

$$E = \mathbf{w}_{\mathbf{S}} \cdot s \left(\mathbf{W}_{\mathbf{1}} \cdot \mathbf{x} + \mathbf{b}_{\mathbf{1}} \right) + b^{(S)}$$
(6.19)

$$\Rightarrow E = \left(\sum_{j=1}^{X} w_j^{(S)} \times s\left(\sum_{i=1}^{N} w_{ji}^{(1)} x_i + b_j^{(1)}\right)\right) + b^{(S)}, \qquad (6.20)$$

où \mathbf{W}_1 est la matrice des poids synaptiques $w_{ji}^{(1)}$ entre la couche cachée et la couche d'entrée, \mathbf{w}_S un vecteur décrivant les poids synaptiques $w_j^{(S)}$ de l'unique cellule de calcul de la couche de sortie, et, \mathbf{b}_1 et $b^{(S)}$ le vecteur de biais de la couche cachée et le biais de sortie, respectivement.

6.2.3 La théorie des perceptrons.

Représentation du savoir.

La dernière notion à aborder, pour conclure sur le fonctionnement des réseaux de neurones, est celle du savoir et de l'apprentissage. Selon Fischler et Firschein [110], le savoir est une information en-

6.2 Le réseau de neurones artificiels.

registrée et utilisée par une personne, ou une machine, pour répondre de façon appropriée au monde extérieur. Par sa nature, le savoir est dirigé vers un but et répond à une fonction précise. Ainsi existe-t-il un très grand nombre de représentations de ce dernier que nous séparons en deux catégories : le savoir référé et le savoir non référé.

Le savoir référé est constitué généralement d'un ensemble d'entraînement devant être appris par la machine. Cet apprentissage ne peut être spontané; il est dit supervisé. Une machine conçue dans le but d'acquérir un tel savoir peut être comparée à un élève apprenant une leçon sous la tutelle de son enseignant. À l'inverse, un savoir non référé est un savoir qui n'a pas besoin de références. Il est généré et appris par la machine elle-même, un peu comme nos savoirs phénoménologiques – *i.e.* issus de l'expérience.

Au cours de cette thèse, nous avons utilisé la théorie des perceptrons⁵. Dans ce paradigme, le savoir est référé et représenté sous la forme d'une mesure de similarité entre les vecteurs de sortie et les vecteurs de référence de l'ensemble d'entraînement. La manière la plus commune de mesurer la similarité entre deux vecteurs est d'utiliser la notion de distance euclidienne (ENCADRÉ 6.2).

ENCADRÉ 6.2

Distance euclidienne

Soit \mathbb{E} un espace vectoriel euclidien ^{*a*} de *n* dimensions (\mathbb{R}^n). Dans cet espace, deux points *M* et *N* sont repérés par deux vecteurs \mathbf{v}_M et \mathbf{v}_N de *n* composantes :

$$\mathbf{v}_M = \left(v_M^1, v_M^2, v_M^3, \dots, v_M^n\right)^T,$$
$$\mathbf{v}_N = \left(v_N^1, v_N^2, v_N^3, \dots, v_N^n\right)^T.$$

La distance euclidienne entre ces deux points est alors définie comme :

$$d(\mathbf{v}_{\mathbf{M}}, \mathbf{v}_{\mathbf{N}}) = \sqrt{\|\mathbf{v}_{\mathbf{M}} - \mathbf{v}_{\mathbf{N}}\|^{2}},$$

$$\Rightarrow d(\mathbf{v}_{\mathbf{M}}, \mathbf{v}_{\mathbf{N}}) = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} \left(v_{M}^{i} - v_{N}^{i}\right)^{2}}.$$
(6.21)

De cette manière, plus la distance entre ces deux vecteurs est petite, plus les composantes des deux vecteurs sont similaires.

a. Un espace euclidien est un espace vectoriel muni d'une norme $\|\cdot\|$, et d'un produit scalaire (\cdot, \cdot) .

Dans notre cas, nous avons un ensemble d'entraînement tel que :

$$\mathscr{E} = \left\{ \bar{\mathbf{R}}(n), E_{\text{réf}}(n) \right\}_{n=1}^{N_{\text{réf}}}, \tag{6.22}$$

où *n* représente le *n*-ième élément de cet ensemble. Chaque élément est caractérisé par une géométrie $\mathbf{\bar{R}}(n)$ à laquelle est associée une énergie de référence $E_{\text{réf}}(n) - l$ 'énergie $E_{\text{réf}}(n)$ est généralement issue d'un calcul de structure électronique *ab initio*. Nous avons vu, dans le réseau de neurones choisi, que

^{5.} La théorie des perceptrons est une théorie fondée sur une architecture neuronale de propagation en avant, où les neurones sont appelés ici « *perceptrons* », capables d'enregistrer un certain savoir. Ainsi ces réseaux vont-ils au-delà des réseaux basés sur des ULSs, lesquelles ne contiennent aucun savoir.

la couche de sortie était composée d'une unique cellule de calcul. La distance euclidienne entre l'énergie de sortie *E* et l'énergie de référence $E_{\text{réf}}$ d'un élément *n* de l'ensemble d'entraînement peut donc s'exprimer, d'après l'équation (6.21), comme :

$$e(n) = E(n) - E_{\text{réf}}(n)$$
. (6.23)

Cet écart entre la valeur prédite et la valeur de référence constitue le signal d'erreur. Cependant, il est préférable de travailler avec sa valeur quadratique :

$$e^{2}(n) = \frac{1}{2} \left(E(n) - E_{\text{réf}}(n) \right)^{2} .$$
(6.24)

Par la suite, ce signal est sommé et moyenné sur tous les éléments de l'ensemble d'entraînement \mathcal{E} . Nous obtenons alors la fonction de coût Γ , telle que [111, 97] :

$$\Gamma = \frac{1}{2N_{\text{réf}}} \sum_{n=1}^{N_{\text{réf}}} \left(E(n) - E_{\text{réf}}(n) \right)^2 \,. \tag{6.25}$$

D'après l'expression de l'énergie de sortie de l'équation (6.20), nous pouvons réécrire cette fonction comme :

$$\Gamma\left(\{w_{ji}^{(1)}\},\{w_{j}^{(S)}\},\{b_{j}^{(1)}\},b^{(S)}\right) = \frac{1}{2N_{\text{réf}}} \sum_{n=1}^{N_{\text{réf}}} \left(\left(\left(\sum_{j=1}^{X} w_{j}^{(S)} \times s\left(\sum_{i=1}^{N} w_{ji}^{(1)} x_{i}(n) + b_{j}^{(1)}\right) \right) + b^{(S)} \right) - E_{\text{réf}}(n) \right)^{2}.$$
 (6.26)

Nous remarquons que cette fonction Γ est paramétrée par les biais $(\{b_j^{(1)}\} \text{ et } b^{(S)})$ et les poids synaptiques $(\{w_{ji}^{(1)}\} \text{ et } \{w_j^{(S)}\})$ du réseau de neurones ⁶. Celle-ci représente donc, dans l'espace de ces paramètres, une hypersurface, aussi appelée surface d'erreur, avec un relief varié de gouffres, de cols et de sommets. Comme dans le cas de la densité électronique, ces éléments de la surface sont caractérisés par un vecteur gradient nul :

$$\nabla\Gamma\left(\{w_{ji}^{(1)}\},\{w_{j}^{(S)}\},\{b_{j}^{(1)}\},b^{(S)}\right) = \nabla\Gamma\left(\mathbf{w}\right) = \mathbf{0}.$$
(6.27)

Nous comprenons aisément, d'après l'équation (6.25), que le savoir est acquis si la fonction de coût est basse; idéalement, celle-ci devrait-être nulle. Ainsi l'apprentissage du réseau de neurones consiste-t-il à minimiser la fonction de coût Γ , c'est-à-dire à rechercher un minimum en descendant le gradient de la surface d'erreur jusqu'à ce que ce dernier s'annule [111, 97]. Finalement, l'apprentissage, dans la théorie des perceptrons, n'est autre qu'un problème de régression (ENCADRÉ 6.3)!

ENCADRÉ 6.3 Régression

Pour illustrer l'analogie entre la théorie des perceptrons et la notion de régression, considérons le fonctionnement d'une simple régression linéaire.

Comme dans la théorie des perceptrons, une régression a elle aussi besoin d'un ensemble

^{6.} Par la suite, nous repérerons par un vecteur w l'ensemble des paramètres de la fonction de coût.

de points de référence :

$$\mathscr{E} = \{x_i, y_i\}_{i=1}^{N_{\text{réf}}}$$

Cependant, contrairement aux algorithmes d'apprentissage automatique, nous devons connaître au préalable la tendance décrite par cet ensemble de points. En effet, c'est l'organisation de ces points qui va diriger le choix de la fonction de régression. Par exemple, si les points s'organisent le long d'une droite la fonction à choisir sera une équation de droite de la forme :

$$y = ax + b$$
.

Par contre, si ces points semblent décrire une parabole alors un polynôme de degré deux sera plus adapté :

$$y = ax^2 + bx + c \,.$$

Dans notre exemple, les points décrivent une droite.

L'objectif de la régression consiste alors à déterminer les paramètres *a* et *b* optimaux. Considérons la distance quadratique entre le point de référence y_i et le point prédit par la fonction de régression $y(x_i)$:

$$d^{2}(x_{i}, y_{i}) = (y(x_{i}) - y_{i})^{2}$$
,

appliquée à l'ensemble des points, nous pouvons construire la fonction F(a, b), telle que :

$$F(a,b) = \sum_{i=1}^{i=N} ((ax_i + b) - y_i)^2.$$

Afin de déterminer les paramètres pour lesquels la distance quadratique de chaque point est minimale, la fonction F(a, b) est alors minimisée. Pour cela, on cherche les valeurs a et b pour lesquelles le gradient de la fonction est nul, soit :

$$\begin{cases} \frac{\partial F(a,b)}{\partial a} \\ \frac{\partial F(a,b)}{\partial b} \\ a = 0 \end{cases}$$

Nous remarquons que la fonction F(a, b) est très semblable à la fonction de coût $\Gamma(\mathbf{w})$ et que la recherche de la valeur optimale des paramètres est identique à celle de la théorie des perceptrons. Cependant, dans le cas des réseaux de neurones, le nombre de paramètres à optimiser est bien supérieur. De plus, aucune connaissance de la fonction de régression n'est requise, ce qui rend cette théorie bien plus générale et flexible que les simples méthodes de régression.

Algorithme d'apprentissage.

Le gradient de la fonction de coût $\Gamma(\mathbf{w})$, dans l'espace des poids synaptiques et des biais, peut être vu comme la « *force* » de l'erreur quadratique moyenne commise par les paramètres du réseau sur l'estimation des énergies de référence de l'ensemble d'entraînement.

Chaque composante a pour expression :

$$\frac{\partial \Gamma(\mathbf{w})}{\partial w} = \frac{1}{N_{\text{réf}}} \sum_{n=1}^{N_{\text{réf}}} (E(n) - E_{\text{réf}}(n)) \frac{\partial E(n)}{\partial w}, \qquad (6.28)$$

où *w* est une composante quelconque du vecteur **w** et $\frac{\partial E(n)}{\partial w}$ le gradient local. L'équation (6.28) montre qu'il s'agit d'une moyenne, sur l'ensemble d'entraînement, des signaux d'erreur pondérée par le gradient local associé au paramètre *w*. De cette manière, nous comprenons que les composantes du vecteur gradient permettent de savoir quel paramètre commet la plus grande erreur sur l'estimation des énergies de référence.

Dans la théorie des perceptrons, tous les paramètres sont indépendants et propres aux neurones du réseau. D'après l'expression (6.18), nous observons que les composantes du vecteur de sortie s'écrivent sous la forme d'une conjugaison de fonctions, où les paramètres les plus externes sont ceux que nous rencontrons le plus en aval de la couche d'entrée. Ainsi l'estimation du gradient peut-elle se faire progressivement en remontant l'architecture du réseau de neurones. Un tel algorithme est appelé algorithme de rétropropagation.

FIGURE 6.8 Méthode de minimisation de descente de plus grande pente



Paramètres du réseau de neurones w



Au cours de la rétropropagation, chaque paramètre w est corrigé par une valeur Δw , laquelle est proportionnelle à la composante du gradient $\frac{\partial \Gamma(\mathbf{w})}{\partial w}$, ce qui génère alors un nouvel ensemble de paramètres \mathbf{w}^{i+1} . Cette étape est appelée epoch dans le langage de l'intelligence artificielle. Il s'agit d'une étape d'optimisation des paramètres de la fonction de coût :

$$\mathbf{w}^{i+1} = \mathbf{w}^i - \Delta \mathbf{w}^i \tag{6.29}$$

$$\Rightarrow \mathbf{w}^{i+1} = \mathbf{w}^i - \eta \nabla \Gamma(\mathbf{w}^i) , \qquad (6.30)$$

où *i* renvoie à la *i*-ième étape d'optimisation. Cette équation traduit le déplacement d'un point fictif dans l'espace des paramètres qui se ferait le long du gradient de la surface d'erreur $\Gamma(\mathbf{w})$, modulé par la

variable η , nommée taux d'apprentissage. Une telle méthode est qualifiée de descente de plus grande pente (FIGURE 6.8) – en anglais, *Steepest Descent* (SD).

Cependant, cette technique présente deux inconvénients. En premier lieu, le taux d'apprentissage doit être impérativement testé par l'utilisateur, car ce dernier dépend de l'architecture neuronale et de l'ensemble d'entraînement utilisé. En effet, il a une grande influence sur la stabilité de l'algorithme de rétropropagation. Par exemple, si le taux d'apprentissage est pris trop petit, la minimisation de la fonction de coût sera stable, mais le temps de calcul sera très long. Au contraire, si le paramètre η est pris trop grand, l'apprentissage sera certes plus rapide, mais il risque d'y avoir beaucoup d'oscillations au cours du processus de minimisation, et l'algorithme peut ne jamais converger. Le compromis est donc de déterminer un taux d'apprentissage qui soit assez grand pour avoir un apprentissage rapide, mais pas trop pour être sûr que l'algorithme converge vers un minimum.

En second lieu, les paramètres tendent à se relaxer vers le minimum le plus près du point de départ, lequel est généralement un minimum local. Or, si celui-ci n'est pas assez profond, la fonction de coût risque de ne pas être suffisamment optimisée, et les énergies prédites seront erronées. De manière générale, les algorithmes d'apprentissage automatique sont très sensibles aux conditions initiales. C'est pourquoi l'initialisation du réseau est une étape délicate. Cependant, il est prouvé qu'une manière simple et efficace de paramétrer les poids synaptiques consiste à les définir aléatoirement suivant une loi normale centrée ⁷ fortement resserrée autour de la valeur moyenne nulle et à poser toutes les valeurs de biais égales à zéro. Bien entendu, d'autres méthodes d'initialisation existent [112], mais elles n'ont pas été testées dans le cadre de ce travail.

Pour revenir aux méthodes de minimisation, au lieu d'utiliser la simple technique SD, il est souvent recommandé d'en utiliser d'autres. Comme par exemple, des méthodes basées sur une estimation de la matrice hessienne⁸, ou encore des méthodes de recherche de minimum global (recuit simulé, algorithme génétique, *etc*). Dans nôtre code, nous avons utilisé la librairie NLOpt[114] pour simuler le processus d'apprentissage. Celle-ci est simple d'utilisation et offre un très grand choix de méthodes d'optimisation. Nous avons choisi la méthode quasi-newtonienne L-BFGS [113] (ENCADRÉ 2.4), laquelle a montré son efficacité dans un cas simple, où nous avons cherché à interpoler un ensemble d'entraînement composé de cent quatorze points pris le long d'une coordonnée de réaction; la tautomérie céto-énolique de la molécule d'acétone. Nous avons évalué différentes architectures en faisant varier le nombre de neurones dans la couche cachée et une régression optimale a été obtenue avec 42 neurones. L'écart moyen entre les énergies théoriques – *i.e.* calculées *ab initio* – et les énergies prédites était de l'ordre de 10^{-4} hartree, soit 0,03 eV. De plus, le nombre de paramètres était important – 421 paramètres –; or, le temps de l'apprentissage n'a pris que sept minutes.

Après la convergence du réseau de neurones, la qualité de la minimisation est évaluée en calculant la racine de l'erreur quadratique moyenne – en anglais, *Root Mean Square Error* (RMSE) – des énergies d'un ensemble de test \mathscr{E}' :

RMSE =
$$\sqrt{\frac{1}{N_{\text{réf}}'} \sum_{n=1}^{N_{\text{réf}}'} (E(n) - E_{\text{réf}}(n))^2}$$
. (6.31)

^{7.} Une loi normale centrée est une fonction de distribution gaussienne dont la valeur moyenne est nulle.

^{8.} En effet, les méthodes basées sur une estimation de la matrice hessienne permettent d'évaluer la courbure de la surface, et ainsi, empêchent le système de tomber dans des puits de faible profondeur. De telles méthodes sont les méthodes newtoniennes [83] (Newton-Raphson), ou quasi-newtoniennes [113] (L-BFGS).

Cet ensemble est construit de la même manière que l'ensemble d'entraînement. Il est constitué de $N'_{réf}$ éléments, lesquels n'ont jamais été pris en compte au cours de l'apprentissage; sa taille est généralement d'environ 10% à 30% pourcent de celle de l'ensemble d'entraînement :

$$\mathscr{E}' = \left\{ \bar{\mathbf{R}}(n), E_{\text{réf}}(n) \right\}_{n=1}^{N'_{\text{réf}}} .$$
(6.32)

De cette manière, les paramètres du réseau de neurones, ainsi que son architecture – *i.e.* le nombre de neurones dans la couche cachée – seront considérés comme corrects si la RMSE de l'ensemble de test est semblable à celle de l'ensemble d'entraînement [97]. En effet, une grande différence dans les valeurs des RMSEs traduit l'existence d'une régression erronée, soit parce que cette régression est insuffisante, soit parce que celle-ci est excessive (ce qui arrive plus fréquemment) et nous parlons dans ce cas de surapprentissage [97] – en anglais, *overfitting*. Ainsi, pour déterminer l'architecture optimale, avonsnous optimisé un grand nombre de réseaux de neurones en faisant varier le nombre de nœuds au sein de la couche cachée. Puis, nous avons cherché l'architecture pour laquelle les RMSEs des deux ensembles étaient voisines et les plus basses.

6.3 Résultats du développement de notre algorithme.

Dans la section précédente, nous avons découvert comment fonctionnait un réseau de neurones dans le paradigme des perceptrons. Et force nous fut de voir que l'apprentissage d'un tel réseau se réduit à un problème de régression dont le but consiste à déterminer les valeurs optimales d'un grand nombre de poids synaptiques et de biais.

Mais ce qui rend ces méthodes très attractives, c'est le fait de pouvoir exprimer la fonction de régression comme une combinaison de fonctions. En effet, cette expression confère au réseau une grande flexibilité. Ainsi, aucune connaissance préalable de la forme de la SEP n'est requise. Or, nous savons combien cette dernière peut être complexe et munie d'un nombre de dimensions très important.

Malheureusement, l'apprentissage d'une telle machine n'est pas encore automatique car son savoir est référé et dépend d'un ensemble d'entraînement. La première étape, pour construire une SEP via un algorithme d'apprentissage automatique, consiste donc à établir ce fameux ensemble. Généralement, il s'agit d'un échantillonnage de cette surface.

Pour le développement de notre algorithme d'apprentissage automatique appliqué aux SEPs, nous avons commencé par regarder la surface représentative d'un transfert de proton entre la forme cétone et la forme énol de la molécule d'acétone, car c'est un plus petit système organique que la molécule d'acétylacétone. Toutefois, bien que cette molécule ne soit composée que de dix atomes, sa SEP présente déjà 24 dimensions $(3N_{at} - 6)$ et sa détermination, nous le verrons, n'est pas triviale.

6.3.1 Construction de l'ensemble d'entraînement.

Calcul du chemin d'énergie minimale de la réaction de tautomérie.

L'initialisation de notre étude a reposé sur la caractérisation de la géométrie du complexe activé pour le processus de tautomérie au sein de la molécule d'acétone. Rappelons que cette géométrie définit un point de la SEP nommé état de transition (ET). Cet état de transition est caractérisé par une unique

6.3 Résultats du développement de notre algorithme.

fréquence imaginaire de forte amplitude, dont le mode propre associé caractérise ce que nous appelons la coordonnée intrinsèque de réaction (CIR).

À partir de cette CIR, il est possible de déterminer le chemin d'énergie minimale (CEM) de la réaction. Pour cela, on déplace légèrement les atomes de la molécule suivant le mode normal associé à la fréquence imaginaire, et on laisse le système se relaxer via une méthode de descente de plus grande pente – *i.e.* le long du gradient de la SEP. Le système tombe alors dans le minimum voisin qui représente le bassin des réactifs. Le même procédé est employé dans la direction opposée au mode normal et la géométrie d'équilibre du bassin des produits est alors obtenue (FIGURE 6.9a). Cette méthode de caractérisation du chemin réactionnel a été proposée par Fukui [115] en 1970.



(a) Illustration de la méthode permettant de déterminer le chemin d'énergie minimale à partir de la coordonnée intrinsèque de réaction (CIR).(b) Chemin d'énergie minimale de la réaction de tautomérie de la molécule d'acétone au niveau DFT/B3LYP/6-31G.



Points de référence



Représentation des onze points de référence pris le long du chemin d'énergie minimale.

Au cours de notre étude, nous avons déterminé la géométrie du complexe activé en utilisant la méthode du Nudged Elastic Band [10, 12, 11] (NEB), implémentée dans le code VASP [25, 26, 27], et en utilisant une fonctionnelle PW91 [54]. À la suite de cela, via le programme GAMESS–US[81], nous avons calculé la CIR avec une base minimale 6-31G et une fonctionnelle B3LYP, ce qui nous a permis de retrouver le CEM ⁹. La FIGURE 6.9b montre que la réaction est exothermique entre la forme énol et la forme cétone. La forme cétone est donc plus stable que l'autre forme tautomère, de -0,7 eV. De plus, cette réaction présente une haute barrière d'activation de 3,27 eV.

Par la suite, nous avons sélectionné un ensemble de onze points régulièrement espacés le long de la coordonnée de réaction obtenue au niveau B3LYP/6-31G. Ces points représentent un ensemble de géométries de référence pour lesquels une analyse de fréquences a été réalisée (FIGURE 6.10).

Échantillonnage de la surface d'énergie potentielle.

Les modes normaux d'une molécule sont découplés dans l'approximation harmonique, et donc indépendants (cf. CHAPITRE 5). Ils constituent ainsi une base orthonormée où toute géométrie $\mathbf{\bar{R}}$ peut être définie comme une combinaison linéaire de ces derniers :

$$\bar{\mathbf{R}} = \sum_{i=1}^{N_{\rm mp}} Q_i \tilde{\mathbf{e}}_{Q_i} , \qquad (6.33)$$

où Q_i représente la coordonnée normale réduite et $\tilde{\mathbf{e}}_{Q_i}$ le vecteur normé associé aux déplacements des atomes le long du mode normal i; $N_{\rm mp}$, quant à lui, est le nombre total de modes normaux dans la molécule, $(3N_{\rm at} - 6)$.

L'idée, pour échantillonner la SEP, est de déterminer de façon aléatoire les amplitudes Q_i . Nous avons vu, dans le chapitre précédent, que ces valeurs – pour un mode normal *i* donné – dépendent de la fonction d'onde vibrationnelle $\psi_{v,i}(Q_i)$. Ainsi les fonctions d'onde vibrationnelle se comportent-elles comme des fonctions de distribution pour les coordonnées normales réduite Q_i ¹⁰. Or, ces fonctions peuvent être retrouvées en intégrant sur l'ensemble des impulsions P_i , pour chaque mode normal, la distribution de Wigner associée à un état vibrationnel particulier.

Nous avons donc utilisé nôtre code Monte-Carlo appliqué à l'échantillonnage de la distribution de Wigner pour déterminer aléatoirement chacune des amplitudes Q_i (cf. CHAPITRE 5). Une fois le jeu de paramètres $\{Q_i\}_{i=1}^{N_{mp}} \ll pioché \gg$, et en vertu de l'équation (6.33), cela permet d'obtenir une géométrie aléatoire $\mathbf{\bar{R}}$, laquelle est ensuite transformée, par le biais d'une matrice de passage, vers l'espace des coordonnées cartésiennes. En itérant cela sur un nombre d'essais suffisamment grand et en appliquant la démarche pour les onze points de référence, nous avons pu établir un ensemble de géométries aléatoires tout le long du CEM (FIGURE 6.10).

Comme nous l'avons souligné, si nous partons de la forme cétone, la barrière d'activation du processus est de 3,27 eV. Cette énergie est assez importante. Aussi, utiliser la fonction d'onde de l'état fondamental vibrationnel des modes propres n'est pas d'un très grand intérêt. Pour être sûr d'inclure

^{9.} Malgré l'emploi de deux fonctionnelles et de deux bases de fonctions différentes, la géométrie du complexe activé présentait bien, dans les deux cas, une fréquence imaginaire. La géométrie de l'ET obtenue à partir du NEB reste donc parfaitement valable pour la détermination du CEM par la méthode de la CIR.

^{10.} Notons toutefois que ce n'est pas la fonction d'onde elle même qui est une fonction de distribution, mais son module au carré $|\psi_{\nu,i}(Q_i)|^2$.

6.3 Résultats du développement de notre algorithme.

des géométries avec une énergie supérieure à la barrière d'activation, il faut donc utiliser les fonctions d'onde des états vibrationnels excités. Nous avons alors considéré, pour chaque mode de chaque point de référence, le douzième niveau vibrationnel – hormis pour l'état de transition, pour lequel nous avons préféré n'utiliser que le cinquième niveau vibrationnel. Cela nous assure d'obtenir des vibrations de grandes amplitudes et ainsi de sonder des géométries d'énergie d'intérêt. Le choix de ces états vibrationnels a été motivé par le fait que, dans notre simulation de l'expérience pompe-sonde, l'énergie fournie à notre système par le biais de l'impulsion laser infrarouge n'excède pas 5,00 eV. Il n'est donc pas nécessaire de considérer des états vibrationnels supérieurs.

Une fois les géométries aléatoires déterminées, nous avons calculé leur énergie par le biais de la DFT en utilisant la fonctionnelle B3LYP [52, 53] et la base de fonctions 6-31G de manière à rester en cohérence avec le calcul de la CIR. Toutefois, certaines structures présentaient une énergie « *relative* » $(\Delta E = E - E_{cétone}^{réf})$ supérieure à 5,00 eV¹¹. Or, notre système ne dépassera jamais cette valeur d'énergie. Ainsi toutes les géométries avec une énergie « *absolue* » *E* supérieure à –192,80 hartree¹² ont-elles été éliminées de l'ensemble d'entraînement. Au total 16 127 géométries ont été utilisées pour construire la SEP.



Remarques sur la structure de l'ensemble d'entraînement.

Nous avons vu que le gradient de la fonction de coût n'était autre qu'une moyenne, sur l'ensemble d'entraînement, des signaux d'erreur pondérée par le gradient local. Ainsi est-il aisé de comprendre que l'apprentissage dépend fortement de la « *structure* » de l'ensemble d'entraînement. En effet, celui-ci sera

^{11.} L'énergie de référence est celle de la forme cétone optimisée via le code GAMESS-US [81] : $E_{cétone}^{réf} = -192,981937$ hartree.

^{12.} L'énergie absolue de la molécule est donnée en hartree car c'est sous cette unité que sont calculées les énergies avec le programme GAMESS–US; 1 hartree (u.a.) = 27,21 eV.

fortement affecté par la densité du nombre de structures, ainsi que par la redondance de ces dernières.

Par exemple, il a été montré [116, 117] que les énergies prédites pour les géométries de haute énergie sont moins exactes que celles de basse énergie car leur nombre est souvent plus restreint dans l'ensemble d'entraînement. En effet, toute l'information contenue dans les poids synaptiques et les biais sera concentrée sur la zone fortement échantillonnée et les énergies prédites seront alors correctes. À l'inverse, les énergies des autres endroits de la surface seront, quant à elles, totalement fausses. Il n'est donc pas rare de rencontrer dans la littérature des travaux [118, 112] dans lesquels des coefficients sont affectés aux énergies de manière à forcer la machine à mieux décrire certaines zones de la SEP.

Nous pouvons illustrer cet effet de la densité de points en regardant le profil de la réaction calculé avec un ensemble d'entraînement pour lequel le bassin de la forme cétone est très fortement échantillonné par rapport à la zone de l'état de transition et celle du bassin de l'énol. On constate que le chemin d'énergie associé au transfert de proton n'est alors pas retrouvé. Il est donc essentiel de prendre une densité de points homogène le long du chemin réactionnel. Dans notre cas, nous avons pris une moyenne de 1 400 points par image de référence.

En conclusion, notre méthode d'échantillonnage présente l'avantage d'être simple et de s'affranchir d'un recours à des méthodes de dynamique longues et complexes [88] – surtout pour l'échantillonnage de la zone de transition. De plus, le fait d'échantillonner la SEP, en se basant sur la fonction d'onde vibrationnelle des modes normaux, nous permet de retrouver la distribution statistique réelle des géométries du système dans le cas d'une excitation vibrationnelle limite. Cependant, l'échantillonnage n'est pas l'unique difficulté dans la construction d'une SEP par le biais d'un algorithme d'apprentissage automatique. En effet, le point le plus important est la façon dont les structures sont présentées à la machine, comme nous allons le voir dans la suite.

6.3.2 Conditionnement des vecteurs d'entrée.

Le conditionnement consiste à déterminer un jeu de descripteurs représentatifs des géométries de cet ensemble, lesquels forment les stimuli d'entrée du réseau de neurones. Comme le souligne Behler [103], dans son article de synthèse, ces descripteurs jouent un rôle central dans la construction des SEPs et leurs recherches nourrissent la littérature depuis près de vingt ans [116, 119, 118, 104, 112, 120, 117, 121].

Comme souligné précédemment, une SEP est caractérisée par un grand nombre de dimensions qui est fonction du nombre d'atomes N_{at} . Généralement, on ne considère que les déplacements internes, car le potentiel est invariant suivant les six déplacements associés aux trois translations et aux trois rotations de la molécule – la dimensionnalité de la surface est alors égale à $3N_{at}$ – 6. Des descripteurs basés uniquement sur les coordonnées cartésiennes ne peuvent donc représenter un choix judicieux [103]. En effet, une molécule représentée dans un espace cartésien présente $3N_{at}$ dimensions et ses coordonnées ne sont pas invariantes ni par translation, ni par rotation. C'est pourquoi les premiers travaux se sont focalisés sur des descripteurs reposant sur l'ensemble des coordonnées internes ¹³ du système [116, 119, 118].

De plus, lorsque des symétries entrent en jeu, comme dans le cas où l'on cherche à décrire l'interaction entre une molécule et une surface, il a été montré que celles-ci doivent être impérativement

^{13.} Longueurs de liaison, angles plans et angles dièdres entre les atomes.

6.3 Résultats du développement de notre algorithme.

prises en compte dans le développement des descripteurs [122, 123, 120, 104, 117]. C'est pourquoi, Wiesenekker *et al.* [122] et Gross *et al.* [123] ont introduit des fonctions de symétrie, en plus des coordonnées internes. Néanmoins, de telles fonctions, construites sur une intuition physique, peuvent induire des symétries artificielles [117], ce qui a une influence directe sur la forme de la SEP. En effet, dans ce cas, deux structures différentes peuvent être référées à un même point de la surface et ces deux géométries deviennent alors indiscernables.

Or, la SEP est une surjection entre l'ensemble des coordonnées et l'ensemble des énergies. En d'autres termes, chaque structure est unique et associée à une valeur d'énergie *E*. Ainsi la transformation des coordonnées atomiques $\mathbf{\bar{R}}$ en un ensemble approprié de descripteurs \mathbf{x} doit-elle remplir un certain nombre de conditions [103] :

- Une correspondance « *univoque* » doit exister entre les descripteurs et la structure moléculaire. De cette façon, des représentations équivalentes du système doivent avoir des descripteurs de même valeur. Ainsi, ces configurations seront considérées par l'algorithme comme identiques, et donc nécessairement ayant la même énergie. Selon Behler [103], cela ne peut être assuré que si le nombre de descripteurs est égal au nombre de degrés de liberté du système.
- 2. Les descripteurs doivent rester inchangés pour toute translation et toute rotation de la molécule de manière à satisfaire les conditions d'invariance de la SEP.
- 3. Leur évaluation doit être rapide.

Pour conclure cette brève introduction, le choix des descripteurs se présente comme étant d'une importance capitale car ce sont eux qui affectent la bonne énergie à une structure donnée. Dans la suite de cette section, nous présenterons les différents descripteurs que nous avons pu utiliser et nous démontrerons l'importance de ces derniers sur la convergence de notre SEP.

La matrice coulombienne.

Nous savons que le potentiel extérieur, défini par un ensemble de charges nucléaires $\{Z_I\}_{I=1}^{N_{at}}$ et un ensemble de positions atomiques $\{\mathbf{R}_I\}_{I=1}^{N_{at}}$, détermine de façon unique l'hamiltonien de n'importe quel système. La minimisation de l'énergie associée à ce dernier, dans l'espace des fonctions d'onde électronique, permet de trouver l'énergie potentielle de l'état fondamental électronique de la géométrie $\mathbf{\bar{R}} = \{\mathbf{R}_I\}_{I=1}^{N_{at}}$ du système (Premier théorème de Hohenberg et Kohn [24]) :

$$\mathscr{H}\left(\left\{Z_{I},\mathbf{R}_{I}\right\}_{I=1}^{N_{at}}\right) \xrightarrow{\Psi} E.$$
(6.34)

L'idée de Rupp *et al.* [121] a été de vérifier s'il était possible de résoudre l'équation de Schrödinger en entraînant une machine sur un ensemble fini de solutions connues en prenant comme descripteurs l'ensemble des charges et des positions atomiques du système :

$$\{Z_I, \mathbf{R}_I\}_{I=1}^{N_{at}} \xrightarrow{\mathrm{RN}} E.$$
(6.35)

Pour cela, ces auteurs ont développé la notion de matrice coulombienne $\mathbf{C}(\{Z_I\}_{I=1}^{N_{at}}, \bar{\mathbf{R}})$. Cette matrice contient la même information moléculaire que l'hamiltonien – *i.e.* le potentiel extérieur – et se définit

telle que :

$$C_{IJ}\left(\{Z_I\}_{I=1}^{N_{\text{at}}}, \bar{\mathbf{R}}\right) = \begin{cases} 0, 5Z_I^{2,4} & \text{pour } I = J \\ \frac{Z_I Z_J}{\|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J\|} & \text{pour } I \neq J \end{cases}$$
(6.36)

La partie diagonale (pour I = J) de cette matrice représente l'expression de la régression polynomiale des énergies potentielles des atomes libres, tandis que la partie hors diagonale (pour $I \neq J$) représente l'interaction coulombienne répulsive entre les noyaux de la molécule.

Cependant, la matrice $\mathbf{C}\left(\{Z_I\}_{I=1}^{N_{\text{at}}}, \bar{\mathbf{R}}\right)$ n'est pas utilisée telle quelle comme vecteur d'entrée pour l'algorithme d'apprentissage automatique; nous lui préférons ses valeurs propres $\boldsymbol{\lambda} = \{\lambda_i\}_{i=1}^{N_{at}}$. Le conditionnement, des géométries de l'ensemble d'entraînement, consiste donc à définir la matrice coulombienne associée à chaque géométrie $\bar{\mathbf{R}}(n)$ de cet ensemble, puis à diagonaliser cette matrice afin d'en obtenir les valeurs propres, soit :

$$\{Z_I\}_{I=1}^{N_{\text{at}}}, \bar{\mathbf{R}}(n) \longrightarrow \mathbf{C}\left(\{Z_I\}_{I=1}^{N_{\text{at}}}, \bar{\mathbf{R}}(n)\right) \longrightarrow \mathbf{x}(n) = \boldsymbol{\lambda}(n) .$$
(6.37)

Nous rappelons ici que $\mathbf{x}(n)$ correspond au vecteur d'entrée du réseau de neurones pour la *n*-ième structure de l'ensemble d'entraînement \mathscr{E} . Selon les auteurs [99], les valeurs propres présentent plusieurs propriétés qui font d'elles de bons descripteurs [121] :

- 1. Elles définissent de façon unique n'importe quel système, étant donné que la matrice coulombienne prend en compte de manière explicite la stœchiométrie et la configuration atomique du système.
- 2. Elles incluent toutes les symétries du système. En effet, les atomes symétriquement équivalents contribuent de la même manière aux valeurs propres de la matrice.
- 3. Elles sont invariantes par rotation et translation de la molécule.

Mais, ces valeurs propres présentent aussi deux inconvénients majeurs [124, 101] :

- 1. La dimension du vecteur d'entrée **x** est réduite au nombre d'atomes; nous ne retrouvons alors plus l'ensemble des dimensions attendues pour la SEP, soit $3N_{at} 6$.
- 2. Les valeurs propres sont invariantes par permutation. La caractérisation des différents isomères est rendue difficile car plusieurs matrices coulombiennes peuvent être associées à une même géométrie par permutation des lignes et des colonnes.

De ce fait, aucune SEP, ni aucune dynamique, n'a encore été réalisée via l'emploi des valeurs propres de la matrice coulombienne [103], hormis pour des dynamiques autour de la géométrie d'équilibre [125] n'impliquant pas de fortes modifications de structure. Il est cependant possible, via cette matrice, de caractériser la base de données des composés chimiques de formules brutes différentes [124, 101, 102]. La caractérisation d'une telle base de données est importante quand il s'agit de prédire les propriétés physico-chimiques de nouvelles molécules. Toutefois, il faut rester vigilant quant aux difficultés liées à la description de leurs isomères (ENCADRÉ 6.1).

Dans le cadre de cette thèse, nous avons cherché à comprendre pourquoi ces descripteurs ne peuvent être utilisés dans la construction d'une SEP. Nous avons alors entraîné un ensemble d'architectures neuronales en faisant varier le nombre *X* de neurones dans la couche cachée. La couche d'entrée, elle, est composée de dix nœuds associés aux dix valeurs propres de la matrice coulombienne. Un fonc-

6.3 Résultats du développement de notre algorithme.

tionnement optimal du réseau a été trouvé pour une couche cachée composée de 44 neurones. Pour déterminer ce nombre optimal de neurones, nous nous sommes basés sur les valeurs des RMSEs associées aux ensembles d'entraînement et de test obtenues pour chaque nombre *X* de neurones composant la couche cachée, et nous avons alors pris l'architecture présentant les valeurs les plus basses.





(a) Illustration des énergies de référence et des énergies prédites pour l'ensemble d'entraînement & le long de la coordonnée de réaction – organisation du réseau : 10 – 44s – 1.
(b) Représentation des écarts entre les énergies prédites et les énergies de référence pour l'ensemble d'entraînement & – organisation du ré-

```
seau: 10 - 44s - 1.
```

TABLEAU 6.1

RMSEs pour l'architecture 10 - 44s - 1

Nombre de neurones X	RMSE & (eV)	RMSE ℰ' (eV)	Γ(w)
44	0,40	0,37	0,0032

Résultats des RMSEs pour l'ensemble d'entraînement \mathscr{E} et l'ensemble de test \mathscr{E}' , ainsi que la valeur de la fonction de coût $\Gamma(w)$, associés au réseau 10 - 44s - 1.

Nous pouvons observer que les RMSEs (TABLEAU 6.1) sont relativement bas, de l'ordre de 0, 4 eV. Toutefois, il s'agit là d'une moyenne sur l'ensemble d'entraînement et sur l'ensemble de test car certaines géométries présentent des écarts en énergie relativement importants, avec un maximum proche de 3, 0 eV.

La FIGURE 6.12a représente l'ensemble des énergies théoriques (points bleus) et des énergies prédites par notre réseau de neurones (points cyan) projetées le long de la coordonnée de réaction. Au regard de cette FIGURE 6.12a, nous observons un « *effondrement* » des valeurs prédites, principalement autour de l'état de transition (cercle rouge) où celles-ci sont plus basses que celles théoriques. En outre, nous constatons aussi qu'une partie de ces points sont en-dessous du CEM (courbe rouge). Or, ces résultats n'ont pas de sens physique car les énergies doivent impérativement être supérieures à ce chemin réactionnel (cf. CHAPITRE 2).

À présent, si nous traçons les valeurs des énergies prédites en fonction des valeurs des énergies de référence (FIGURE 6.12b), nous observons que les énergies calculées par notre réseau sont fortement sous-estimées au voisinage de l'état de transition (points rouges). De plus, nous remarquons une grande dispersion des points le long de la droite, ce qui indique une régression de la SEP de très mauvaise qualité. Or, idéalement, ces points devraient être confondus avec la droite rouge.

Aussi ces écarts peuvent-ils impliquer des erreurs de forte amplitude dans l'estimation du gradient de la SEP, et donc induire des trajectoires totalement incongrues au cours de la dynamique de notre système. Nous comprenons alors que les valeurs propres de la matrice coulombienne ne peuvent effectivement être utilisées telles quelles pour construire la SEP.

FIGURE 6.13 Représentation des géométries de \mathscr{E} dans les différentes couches



(a) Représentation des distances par rapport à la forme énol et cétone des géométries de l'ensemble d'entraînement & dans l'espace vectoriel défini par les 10 nœuds de la couche d'entrée associés aux valeurs propres de la matrice coulombienne.
(b) Représentation des distances par rapport à la forme énol et cétone des géométries de l'ensemble d'entraînement & dans l'espace vectoriel défini par les 44 nœuds de la couche cachée.

Comment expliquer cela? Pour comprendre cet effet, il faut considérer la façon dont les descripteurs et la couche cachée représentent les géométries de l'ensemble d'entraînement. Pour les figurer, nous nous sommes basés sur la notion de distance euclidienne (équation (6.21)). Nous avons d'abord fixé deux géométries de référence : la forme énol et la forme cétone prises à leur minimum d'énergie. Puis, nous avons calculé la distance associée à chaque géométrie de l'ensemble & par rapport à ces deux points fixes; cela, dans l'espace vectoriel défini par les composantes de la couche d'entrée, d'une part, et d'autre part, dans celui défini par les composantes de la couche cachée.

La FIGURE 6.13a représente la distance entre la forme énol et la forme cétone de chaque élément de l'ensemble d'entraînement dans l'espace vectoriel associé à la couche d'entrée (points noirs). Nous pouvons remarquer que les géométries échantillonnées autour de l'état de transition (points rouges) sont, en grande partie, confondues avec celles obtenues autour de la forme cétone optimisée (points cyan). Cependant, si nous représentons ces mêmes géométries dans l'espace vectoriel associé à la couche cachée (FIGURE 6.13b), nous pouvons constater que les points sont plus espacés et que les régions attribuées à la forme cétone, à la forme énol et à l'état de transition sont alors mieux « *décrites* » - *i.e.* que les zones sont plus individualisées. Toutefois, malgré ce passage dans l'espace de la couche cachée,

6.3 Résultats du développement de notre algorithme.

certaines géométries autour de l'état de transition restent confondues avec certaines géométries de la forme cétone; principalement dans la zone définie entre [1,5;2,5] en abscisse et entre [1,0;2,0] en ordonnée.

Aussi la machine ne peut-elle correctement associer les énergies autour de l'ET, car celles-ci sont alors plutôt attribuées à celles de la forme cétone, lesquelles sont dans l'ensemble plus stables. Ces considérations permettent d'expliquer cette sous-estimation générale de la valeur des énergies. Notre idée a alors été d'ajouter de nouveaux descripteurs afin de mieux représenter les géométries, c'est-àdire, rendre plus disjointes les différentes zones sur lesquelles a été réalisé l'échantillonnage de la SEP.

6.3.3 De nouveaux descripteurs pour mieux séparer l'ensemble d'entraînement.

La position le long du chemin réactionnel.

Afin de mieux décrire la SEP, nous avons choisi d'inclure un nouveau descripteur issu des variables collectives utilisées dans les méthodes de métadynamique [126]¹⁴. Dans cette méthode de simulation de dynamique moléculaire, un choix judicieux pour étudier la dynamique d'une réaction est de sélectionner comme variables collectives [127] une position discrétisée *s* sur le chemin réactionnel et la coordonnée hors de celui-ci *z*, telles que :

$$\begin{cases} s(\bar{\mathbf{R}}) = \frac{\sum_{i=1}^{N_{\text{pt}}} (i+1)e^{-\lambda \left(\bar{\mathbf{R}} - \bar{\mathbf{R}}_{\text{pt}}(i)\right)^2}}{\sum_{i=1}^{N_{\text{pt}}} e^{-\lambda \left(\bar{\mathbf{R}} - \bar{\mathbf{R}}_{\text{pt}}(i)\right)^2}}, \\ z(\bar{\mathbf{R}}) = -\frac{1}{\lambda} \ln \left(\sum_{i=1}^{N_{\text{pt}}} e^{-\lambda \left(\bar{\mathbf{R}} - \bar{\mathbf{R}}_{\text{pt}}(i)\right)^2} \right) \end{cases}, \tag{6.38}$$

où le paramètre λ représente l'inverse de la moyenne des déviations géométriques – en anglais, *Root Mean Square Deviation* (RMSD) – entre les images de référence $\mathbf{\bar{R}}_{pt}(i)$ (dans notre cas, il s'agit des onze points N_{pt} de la FIGURE 6.10) :

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{N_{\rm pt}} \sum_{i=1}^{N_{\rm pt}-1} \text{RMSD}(i) , \qquad (6.39)$$

avec

RMSD(*i*) =
$$\sqrt{\frac{1}{3N_{\text{at}}} \sum_{I=1}^{N_{\text{at}}} \left(\mathbf{R}_{I}^{\text{pt}}(i+1) - \mathbf{R}_{I}^{\text{pt}}(i) \right)^{2}}$$
. (6.40)

Toutefois, nous n'avons utilisé ici que la position discrète *s* sur le CEM. Le nombre de descripteurs évalués est alors égal à onze : les dix valeurs propres de la matrice coulombienne, plus cette variable *s*. Nous avons de nouveau entraîné un ensemble d'architectures, toujours en faisant varier le nombre de nœuds dans la couche cachée, et un réseau optimal composé de 61 neurones a alors été obtenu.

D'après le TABLEAU 6.2, nous pouvons constater, en première observation, que les RMSEs des ensembles d'entraînement et de test sont plus basses (de près de la moitié) que dans le cas précédent,

^{14.} Cette méthode de dynamique moléculaire permet de déterminer plus rapidement des événements rares tels que les états de transition. Elle consiste à choisir au préalable un jeu de variables collectives. Au cours de la dynamique, un potentiel de biais est appliqué le long de ces variables, ce qui force le système à parcourir des zones de la SEP de plus forte énergie. De cette manière, le système peut s'échapper de certains puits de potentiel, et ainsi passer plus rapidement par des points métastables.

où seules les valeurs propres de la matrice coulombienne ont été utilisées (TABLEAU 6.1). Nous comprenons alors que ce nouveau paramètre améliore la qualité de la régression.

Cependant, en seconde observation, si nous regardons la FIGURE 6.14a, laquelle représente les énergies théoriques et prédites projetées le long du CME, une zone semble être mal décrite : celle autour de l'image adjacente à droite de l'état de transition (ET+1). En effet, nous pouvons remarquer (cercle rouge) qu'une partie de la SEP ne présente aucun point prédit par la machine (points cyan). Toutefois, la population des points en-dessous du CEM est fortement réduite.

Maintenant, si nous regardons la FIGURE 6.14b, nous pouvons constater que les points sont plus resserrés autour de la droite (ligne rouge) que dans le cas précédent (FIGURE 6.12b). Cela souligne une amélioration de la régression. Cependant, les énergies restent encore sous-estimées en partie. En effet, nous obtenons des écarts d'énergie de l'ordre de 2,0 eV. Aussi, quelques difficultés subsistent encore car la surface reste fortement bruitée.

TABLEAU 6.2 RMSEs pour l'architecture 11 - 61s - 1

Nombre de neurones X	RMSE & (eV)	RMSE <i>ℰ</i> ′ (eV)	Γ(w)
61	0,24	0,24	0,0012

Résultats des RMSEs pour l'ensemble d'entraînement \mathscr{E} et l'ensemble de test \mathscr{E}' , ainsi que la valeur de la fonction de coût $\Gamma(w)$, associés au réseau 11 - 61s - 1.

FIGURE 6.14

Énergies de l'ensemble \mathscr{E} pour le réseau neuronal 11 - 61s - 1



(a) Illustration des énergies de référence et des énergies prédites pour l'ensemble d'entraînement ℰ le long de la coordonnée de réaction – organisation du réseau : 11 – 61 s – 1.

(b) Représentation des écarts entre les énergies prédites et les énergies de références pour l'ensemble d'entraînement \mathscr{E} – organisation du réseau : 11 – 61 s – 1.

Intéressons-nous maintenant à la représentation des géométries de l'ensemble d'entraînement dans la couche d'entrée et la couche cachée. La FIGURE 6.15a représente les distances euclidiennes calculées dans l'espace vectoriel de la couche d'entrée. Nous observons que les géométries sont mieux

6.3 Résultats du développement de notre algorithme.

séparées que dans le cas précédent. L'ensemble des géométries s'organise sous la forme de paraboles bien définies autour des points de référence sélectionnés.

Cela provient de la propriété de la variable *s*, laquelle n'est pas « *vraiment* » continue, mais « *plu-tôt* » discrète. Elle renseigne à quelle géométrie de référence le long du CEM est associée la géométrie considérée, ce qui permet de regrouper en paquets les différentes géométries. Malheureusement, cela représente un inconvénient certain car les géométries à mi-chemin entre deux points de référence peuvent être mal attribuées. Par exemple, une structure située entre l'état de transition (ET) et la première image adjacente (ET+1) peut être assignée soit à l'un, soit à l'autre, et deux cas de figures se présentent alors :

- 1. Soit la géométrie est associée à la seconde image (ET+1), laquelle possède des énergies plus basses, et l'estimation de la valeur d'énergie sera potentiellement sous-estimée.
- 2. Soit, la géométrie peut être associée à la première image (ET), et, dans ce cas, l'énergie sera plus probablement sur-estimée.





Ces comportements proviennent de la sensibilité de l'ensemble d'entraînement et de la fonction de coût vis-à-vis de la redondance des structures, et donc implicitement à la répétition de la valeur de certains descripteurs.

En revanche, la représentation des géométries de l'ensemble & dans l'espace défini par les neurones de la couche cachée (FIGURE 6.15b) n'est pas si différente que dans le cas précédent, hormis le fait que les géométries obtenues autour de l'état de transition sont plus disjointes des bassins de la forme énol et de la forme cétone. Ainsi la représentation des géométries dans l'espace des descripteurs est-elle plus fortement impactée que dans le cas de la couche cachée. Le bon fonctionnement de l'algorithme d'apprentissage automatique semble être corrélé à la façon dont les points sont décrits par les descrip-
CHAPITRE 6 : Algorithme d'apprentissage automatique appliqué à une surface d'énergie potentielle de grande dimension

teurs, et non par la couche cachée. C'est donc bien sur ces derniers qu'il faut impérativement travailler pour développer une bonne SEP.

Vers des informations plus globales.

En nous fiant sur l'hypothèse de Behler [103], selon laquelle le nombre de nœuds dans la couche d'entrée doit être égal au nombre de dimensions de la SEP – dans le cas de la molécule d'acétone la SEP se compose de 24 dimensions –, nous avons décidé d'augmenter le nombre de descripteurs en calculant la RMSD des géométries de l'ensemble d'entraînement par rapport à quinze points pris le long de la coordonnée de réaction. La couche cachée se compose à présent de 25 paramètres ¹⁵ : les 10 valeurs propres de la matrice coulombienne et les 15 RMSDs.

Le nombre optimal de neurones dans la couche cachée a été obtenu pour 89. Nous remarquons que lorsque le nombre de descripteurs augmente, le nombre de neurones pour la couche cachée doit lui aussi croître. Toutefois, cette augmentation n'est pas linéaire, ce qui la rend difficilement prévisible. Entraîner un ensemble d'architectures en faisant varier le nombre de neurones dans la couche cachée reste donc un impératif.



(b) Représentation des écarts entre les énergies prédites et les énergies de référence pour l'ensemble d'entraînement *&* − organisation du réseau : 25 − 89*s* − 1.

D'après le TABLEAU 6.3, les valeurs de la RMSE pour l'ensemble d'entraînement, ainsi que pour l'ensemble de test, sont à nouveau plus basses que dans les deux cas précédents. Il y a, par exemple, 0, 17 eV d'écart entre l'actuelle RMSE associée à l'ensemble d'entraînement & et la précédente. Cela représente une amélioration de la qualité de la régression de 71%! En effet, si nous nous rapportons à la FIGURE 6.16b, nous observons que la distribution des énergies prédites par notre réseau de neurones est plus resserrée le long de la droite. Cela signifie donc que les erreurs entre les énergies calculées et

^{15.} Nous avons choisi d'ajouter un paramètre de plus que la dimensionnalité de la surface d'énergie potentielle de manière à ajouter un degré de liberté supplémentaire en espérant donner plus de souplesse dans la discrimination des points.

6.3 Résultats du développement de notre algorithme.

les énergies de référence sont réduites dans ce paradigme de descripteurs. De plus, la représentation des énergies théoriques et prédites projetées le long de la coordonnée de réaction (FIGURE 6.16a) est encourageante. En effet, celle-ci ne révèle plus de points en-dessous du CEM et aucune zone ne semble être particulièrement mal décrite à l'inverse des deux précédentes FIGURES 6.12a et 6.14a.



Malheureusement, la surface reste encore assez bruitée, avec des écarts d'énergie maximaux de l'ordre de 1,0 eV. Une telle SEP n'est donc pas encore exploitable pour le calcul d'éventuelles trajectoires. Or, le résultat des RMSEs obtenues est satisfaisant au regard du travail de Agrawal *et al.* [128], selon lequel une régression de même qualité avait été trouvée. Cependant, leur système était tout autre, car ces derniers ont étudié une SEP associée à la dissociation d'une molécule triatomique, SiO₂.



(a) Représentation des distances par rapport à la forme énol et cétone des géométries de l'ensemble d'entraînement & dans l'espace vectoriel défini par les 25 nœuds de la couche d'entrée associés aux valeurs propres de la matrice coulombienne et aux 15 RMSDs.
(b) Représentation des distances par rapport à la forme énol et cétone des géométries de l'ensemble d'entraînement & dans l'espace vectoriel défini par les 89 nœuds de la couche cachée.

Pour ce qui est de la représentation des géométries de l'ensemble & dans l'espace vectoriel des descripteurs (FIGURE 6.17a), nous observons qu'elles s'organisent sous la forme de petits paquets de points. Ces amas de points définissent les aires d'échantillonnage et s'étalent autour des structures de référence. En effet, on peut facilement dénombrer, à gauche de l'état de transition, les quatre zones prises pour sonder la SEP au niveau du bassin de la forme énol. Par contre, pour la forme cétone, cela reste plus délicat, surtout au minimum d'énergie où les trois dernières zones d'échantillonnage sont

CHAPITRE 6 : Algorithme d'apprentissage automatique appliqué à une surface d'énergie potentielle de grande dimension

confondues. En revanche, ce qui est encourageant, c'est que contrairement au cas précédent – où les échantillons s'organisaient sous la forme de paraboles – les points autour des centres de références tendent à s'individualiser. En d'autres termes, les points deviennent plus discernables entre eux. Or, il s'agit là de la première règle à respecter pour développer de nouveaux descripteurs.

L'interprétation de la figuration des géométries dans l'espace de la couche cachée (FIGURE 6.17b) est, quant à elle, bien plus absconse. Belher [97, 103] et d'autres auteurs [18, 111, 99] s'accordent pour dire que, de toute manière, la figuration des points dans cet espace est totalement hermétique à la raison humaine. Néanmoins, nous pouvons remarquer que la représentation des géométries est changée par rapport aux deux précédentes investigations. De façon générale, les structures semblent moins bien organisées. Par exemple, *a contrario* de l'espace des descripteurs, les points associés à tout le bassin de l'énol (ET-*i*, où *i* varie de 1 à 5), sont tous regroupés dans une petite partie du plan défini par les distances prises pour les deux points de référence, tandis que le bassin de la forme cétone semble plus éclaté.

Une première dynamique peu concluante.

Nous avons développé un code de dynamique « *classique* » en employant, pour la propagation de l'équation fondamentale de la dynamique newtonienne, un algorithme de Verlet [129]. Dans ce contexte, les atomes sont décrits de façon classique et la géométrie du système à chaque temps de la dynamique est purement déterministe -i.e. que l'ensemble des positions atomiques est connu de façon absolue, elles ne sont pas régies par une quelconque fonction d'onde.

Malheureusement, de l'analyse des premières trajectoires, nous obtenons des structures qui explosent littéralement après une toute petite durée de propagation de l'ordre d'une dizaine de femtosecondes. Cela provient de l'estimation du gradient de la SEP, lequel présente des discontinuités de fortes amplitudes liées au fait que la surface n'est pas suffisamment lisse. Elle reste encore trop fortement bruitée, comme le laisse deviner la FIGURE 6.16b. Aussi la régression de la SEP nécessite-t-elle d'être encore améliorée.

Je suis actuellement convaincu que le problème que nous rencontrons est le suivant : nous avons deux structures d'énergies très différentes caractérisées par deux ensembles de descripteurs distinguables mais proches. Ainsi, la machine ne sait quelle valeur choisir pour l'énergie et son estimation est alors erronée. Elle sera peut-être une moyenne pondérée des deux, mais assurément celle-ci sera fausse. Or, comment faire pour s'affranchir de ce problème ?

L'inconvénient de nos descripteurs est qu'ils sont tous positifs ¹⁶. Leurs valeurs s'étalent donc sur un intervalle restreint de l'espace \mathbb{R}^N (où *N* correspond au nombre de descripteurs). De plus, ces descripteurs présentent une nature continue ¹⁷, les vecteurs d'entrée sont donc corrélés entre eux. L'idée serait donc d'utiliser une matrice de décorrélation [130]. De cette manière, nous espérons pallier le problème rencontré dans le cas où deux jeux de descripteurs proches réfèrent à deux énergies très différentes.

^{16.} En effet, la RMSD est une distance et les matrices coulombiennes sont définies positives.

^{17.} La preuve de la continuité des valeurs propres de la matrice coulombienne a été apportée par Rupp et al. [99].

Conclusion

CHAPITRE

Au cours de cette thèse, nous avons montré que la réaction de tautomérie de l'acétylacétone dans le vide n'est pas une réaction spontanée car celle-ci présente une grande barrière d'activation. Par contre, en présence de molécules d'eau, l'énergie d'activation nécessaire au transfert de l'atome d'hydrogène et au réarrangement électronique est abaissée, ce qui facilite la transformation. Le solvant aqueux joue donc un rôle catalytique. Toutefois, cette « *assistance* » des molécules d'eau ne peut être obtenue que si elles forment un « *relais* » pontant entre l'atome de carbone central et un des deux atomes d'oxygène.

Ces résultats ne sont pas nouveaux, cependant, aucune explication n'a été donnée quant à l'origine de cet abaissement de la barrière d'activation. J'ai donc entrepris une étude reposant sur le partitionnement de l'énergie électronique dans les différents bassins atomiques. Cela m'a ainsi permis de mettre en avant un comportement énergétique étonnant du sous-système d'eau lorsque l'agrégat moléculaire se trouve à l'état de transition. En effet, les molécules de solvant présentent une variation d'énergie négative stabilisant fortement le complexe activé, d'où l'abaissement de la barrière d'activation. *In fine*, cela provient d'un renforcement des liaisons hydrogène, lesquelles sont une caractéristique première des solvants « *protiques* ». Néanmoins, cette observation peut-elle être généralisée à d'autres solvants « *protiques* », comme l'éthanol? À première vue, l'effet semble être similaire. En effet, en présence d'une molécule d'éthanol la réaction est également facilitée – j'ai obtenu ce résultat à partir d'un calcul CI-NEB identique à ceux présentés dans ce manuscrit. Ainsi, il apparaît clairement que les liaisons hydrogène sont d'une importance capitale dans la catalyse de la transformation céto-énolique.

Cependant, l'ensemble de ces analyses préliminaires se fondent sur une représentation « *sta-tique* » de la réaction, il est donc intéressant d'entreprendre, en second lieu, une voie plus « *dynamique* ». J'ai donc simulé une expérience pompe-sonde pour déterminer la dynamique en temps réel de la transformation.

La simulation de l'étape de sonde nous a appris qu'il est parfaitement possible de suivre en temps réel la transformation céto-énolique de la molécule d'acétylacétone dans le vide. En effet, les calculs des potentiels d'ionisation ont montré qu'il est possible de distinguer les différentes géométries adoptées par la molécule au cours de sa transformation, principalement via la position de leurs premières énergies d'ionisation.

De même, la modélisation du pompage vibrationnel nous a permis d'apprendre que l'emploi d'une source laser intense et ultra-courte choisie dans le domaine des infrarouges est tout à fait en mesure de peupler des niveaux vibrationnels d'intérêt, à la condition, toutefois, que les paramètres du champ laser soient choisis de façon adéquate. Néanmoins, ces résultats ont été obtenus dans le cadre de l'approximation harmonique. Il serait donc intéressant dans l'avenir d'inclure plus de « *réalisme* » via des niveaux d'approximation plus fins, comme, par exemple, l'anharmonicité et les degrés de liberté rotationnels de la molécule.

Malheureusement, l'étape de la dynamique du paquet d'ondes vibrationnelles n'a pu être menée à bien. En effet, le temps de calcul des trajectoires est beaucoup trop long. J'ai donc entrepris de développer mon propre algorithme d'apprentissage automatique pour construire la surface d'énergie potentielle afin de propager sur celle-ci les trajectoires associées au paquet d'ondes. Cet algorithme est calqué sur le fonctionnement d'un réseau de neurones, lequel est très sensible au choix des descripteurs utilisés pour représenter la géométrie du système en un point de la surface. En effet, malgré nos essais cette surface reste assez bruitée et aucune dynamique ne peut encore être entreprise. Toutefois, ce problème pourrait être levé par l'emploi d'une matrice de décorrélation. Celle-ci permettrait de séparer les descripteurs et ainsi mieux distinguer les différentes géométries de la molécule, ce qui affinerait la qualité de la régression. Sinon, une autre voie serait de considérer un hamiltonien effectif. En effet, notre collaboration avec le professeur Daniel Pelàez-Ruiz a montré des résultats encourageants dans ce domaine.

À cette heure, nous ne savons pas quel mode de vibration exciter pour induire, au sein de la molécule d'acétylacétone, le transfert de proton. Nous devrons donc, dans l'avenir, évaluer la réponse à l'excitation de chaque mode en calculant l'ensemble des trajectoires associées à chaque paquet d'ondes vibrationnelles afin de proposer une expérience pompe-sonde fiable et d'intérêt. C'est pourquoi la détermination précise de la surface d'énergie potentielle est essentielle pour permettre un temps de calcul raisonnable de l'ensemble de ces trajectoires.

Deuxième partie

ANNEXES

Les édifices chimiques moléculaires sont des entités d'extrême petite taille, où la physique macroscopique n'est plus applicable. Par exemple, la liaison chimique ne peut s'expliquer par les simples lois newtoniennes de la mécanique classique. Aussi a-t-il été nécessaire, dans ce monde microscopique, de révolutionner l'ancienne perception de la nature en un ensemble de lois nouvelles : la physique quantique.

Dans cette révolution scientifique du début du vingtième siècle, les notions disjointes de rayonnement et de matière se voient unifiées sous la forme d'une prémisse établissant l'existence d'une dualité onde-particule. De cette manière, tout système physique de dimension atomique, ou sub-atomique, est alors régi par une équation d'onde, connue sous le nom d'équation de Schrödinger [131], dont les solutions permettent de déterminer l'ensemble des propriétés du système.

Toute la chimie moderne – que ce soit la recherche de structure moléculaire, l'étude de réaction chimique, la spectroscopie moléculaire, *etc* – repose sur la détermination des solutions de cette équation. Tout particulièrement, le chimiste théoricien s'intéresse à la structure électronique car seuls les électrons gouvernent la plupart des transformations de ce monde. Cependant, la résolution de l'équation d'onde est d'une très grande complexité car les systèmes chimiques sont, dans la plupart des cas, des entités multi-électroniques pour lesquelles aucune solution analytique n'existe. Le chimiste théoricien a donc obligatoirement recours à des niveaux d'approximation pour la résolution de cette équation. Il est donc impératif de garder en tête le fait qu'aucune simulation n'est actuellement vraie. En d'autres termes, la simulation numérique doit être vue comme le résultat d'une situation limite servant à guider la rationalisation des faits expérimentaux, ou à la prédiction de ces derniers.

Actuellement deux grandes familles de méthode sont à notre disposition pour tenter de résoudre la structure électronique des molécules, chacune présentant des avantages et des inconvénients. Nous distinguons généralement les méthodes basées sur l'utilisation de la fonction d'onde, et celles basées sur la densité électronique. Dans la suite de ce chapitre, nous nous intéresserons à cette dernière famille.

En effet, la réécriture de l'équation de Schrödinger dans les années 1960 sous le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [24] laisse entrevoir une manière plus simple et plus directe de résoudre ladite équation. Cette théorie est en principe exacte, mais s'approxime en pratique quand il s'agit de donner une expression décrivant l'ensemble des interactions électroniques mises en jeu.

Dans cette annexe, nous décrirons, dans un premier temps, l'équation fondamentale de la mé-

canique quantique : l'équation de Schrödinger, ainsi que l'approximation à la base de tout calcul de structure électronique : l'approximation de Born-Oppenheimer [132] . À la suite de cela, nous présenterons le problème fondamental auquel se heurte l'ensemble des méthodes de chimie quantique qu'est le traitement de la corrélation électronique, et nous décrirons succinctement les différentes méthodes usuelles pour résoudre la fameuse équation de Schrödinger.

Dans un deuxième temps, nous dresserons le cadre de la DFT en introduisant les deux théorèmes fondamentaux sur lesquels se fonde cette théorie [24]. Puis, nous introduirons le modèle de Kohn et Sham [133] permettant de réécrire, d'une manière très habile, le problème multi-électronique en un système de problèmes mono-électroniques exacts. Enfin, nous conclurons cette brève présentation de la DFT en présentant les principales approximations qu'il est nécessaire d'appliquer, et qui malheureusement rendent, en pratique, cette théorie non exacte.

Au cours de cette première partie de thèse, l'ensemble des calculs que nous avons menés ont été réalisés à l'aide du code VASP [25, 26] – pour Vienna Ab-initio Simulation Package –, lequel est dédié à l'étude des systèmes solides. Dans un dernier temps, nous présenterons les rudiments de la modélisation d'une molécule isolée dans le cadre des codes de simulation dits « *périodiques* ». Ces derniers, par l'emploi de conditions aux limites périodiques et d'ondes planes, diffèrent de ceux dits « *moléculaires* », comme GAMESS–US [81], ou GAUSSIAN09 [75].

I.1 L'équation de Schrödinger.

L'objectif de la grande majorité des simulations en chimie théorique consiste à résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps (ESIT) [131], non relativiste :

$$\mathscr{H}\left|\Psi_{k}\left(\left\{\mathbf{r}_{i}\right\}_{i=1}^{N_{\mathrm{\acute{e}l}}};\left\{\mathbf{R}_{I}\right\}_{I=1}^{N_{\mathrm{at}}}\right)\right\rangle = E_{k}\left|\Psi_{k}\left(\left\{\mathbf{r}_{i}\right\}_{i=1}^{N_{\mathrm{\acute{e}l}}};\left\{\mathbf{R}_{I}\right\}_{I=1}^{N_{\mathrm{at}}}\right)\right\rangle,\tag{I.1}$$

où \mathscr{H} représente l'hamiltonien d'un système composé de N_{at} noyaux et de $N_{\text{él}}$ électrons, et où $|\Psi_k\rangle$ représente la fonction d'onde¹ du *k*-ième état associé à l'énergie E_k . Dans cette équation, les noyaux sont repérés dans l'espace par leur position \mathbf{R}_I , et les électrons par leur position \mathbf{r}_i^2 .

L'hamiltonien \mathcal{H} est un opérateur différentiel représentant l'énergie totale. Il s'exprime, dans le système d'unités atomiques (u.a.) (ENCADRÉ I.1), tel que :

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\text{el}}} \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{I=1}^{N_{\text{at}}} \frac{1}{M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^{N_{\text{el}}} \sum_{I=1}^{N_{\text{at}}} \frac{Z_I}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I\|} + \sum_{i=1}^{N_{\text{el}}} \sum_{j>i}^{N_{\text{el}}} \frac{1}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|} + \sum_{I=1}^{N_{\text{at}}} \sum_{J>I}^{N_{\text{at}}} \frac{Z_J Z_I}{\|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_I\|}, \quad (I.2)$$

$$\Rightarrow \mathcal{H} = \mathcal{T}_{\acute{e}l} + \mathcal{T}_{nuc} + \mathcal{V}_{nuc-\acute{e}l} + \mathcal{V}_{\acute{e}l-\acute{e}l} + \mathcal{V}_{nuc-nuc} , \qquad (I.3)$$

où M_I et Z_I sont la masse et la charge de l'atome I. Les normes $\|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I\|$, $\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|$ et $\|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J\|$ représentent respectivement la distance entre l'électron i et le centre nucléaire I, la distance entre deux électrons iet j, et la distance entre deux noyaux atomiques I et J. Pour finir, le symbole ∇^2 renvoie à l'opérateur

^{1.} La fonction d'onde contient toute l'information qu'il est possible de connaître sur le système quantique.

^{2.} Pour décrire l'état quantique d'un électron, il est nécessaire de spécifier, en plus de ses coordonnées d'espace, sa coordonnée de spin s_i . Cette dernière ne peut prendre que deux valeurs distinctes +1/2 ou -1/2, et nous repérons alors l'électron, dans l'espace des positions et des spins, par le vecteur $\mathbf{x}_i = {\mathbf{r}_i, s_i}$. Dans un souci de simplicité, nous n'avons considéré que la coordonnée d'espace \mathbf{r}_i .

I.1 L'équation de Schrödinger.

différentiel laplacien scalaire, défini dans le repère cartésien comme :

$$\nabla_q^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_q^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_q^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_q^2} , \qquad (I.4)$$

où q est associé à l'électron i, ou au centre atomique I.

ENCADRÉ I.1 Système d'unités atomiques

Le système d'unités atomiques est un système d'unités particulièrement adapté à l'étude des systèmes atomiques et moléculaires, dans lequel toute grandeur physique est exprimée comme un multiple d'une constante fondamentale, ou comme une combinaison de telles constantes. Ces dernières sont, par exemple, la masse de l'électron $m_{\acute{e}l}$, le module de la charge coulombienne d'un électron *e*, la constante de Planck réduite \hbar ou encore la permittivité du vide $4\pi\epsilon_0$. Elles sont toutes fixées à l'unité ce qui simplifie grandement les équations. Les unités atomiques les plus couramment utilisées sont répertoriées dans le tableau suivant :

Quantité	Unité atomique	Valeur dans les unités du SI	Symbole (nom)
Masse	1	9,1094.10 ⁻³¹ kg	$m_{ m \acute{e}l}$
Charge	1	1,6022.10 ⁻¹⁹ C	е
Action	1	1,0546.10 ⁻³⁴ J.s	ħ
Distance	$\frac{4\pi\epsilon_0\hbar}{m_{\ell 1}e^2}$	$5,2918.10^{-11} \text{ m}$	a_0 (bohr)
Énergie	$\frac{\tilde{\hbar}^2}{m_{\rm \acute{e}l}a_0^2}$	4,3597.10 ⁻¹⁸ J	E_h (hartree)

Les trois derniers termes de l'équation (I.3) correspondent au potentiel coulombien de l'ensemble des charges du système. Le terme $\mathcal{V}_{nuc-\acute{e}l}$ représente l'attraction électrostatique entre les électrons et les noyaux, il est négatif et assure une stabilisation de l'édifice chimique. Les deux derniers termes $\mathcal{V}_{\acute{e}l-\acute{e}l}$ et $\mathcal{V}_{nuc-nuc}$ représentent respectivement les répulsions électronique et nucléaire, ils sont positifs et donc déstabilisants pour le système.

Les deux premiers termes $\mathcal{T}_{\acute{e}l}$ et \mathcal{T}_{nuc} de l'équation (I.3) sont, quant à eux, associés aux énergies cinétiques des électrons et des noyaux, et sont définis positifs à l'instar des termes répulsifs coulombiens. Nous comprenons alors qu'une grande partie des interactions stabilisantes est contenue dans l'interaction entre les noyaux et les électrons, et que la cohésion des édifices solides et moléculaires provient de ce terme central, qualifié de potentiel extérieur.

I.1.1 L'approximation de Born-Oppenheimer.

L'expression de cet hamiltonien est d'apparence bien complexe, cependant celle-ci peut être simplifiée si nous considérons le rapport entre la masse de l'électron ³ et la masse du nucléon ⁴. En effet, cela nous permet de constater qu'au sein de l'atome d'hydrogène, l'électron est 1 833 fois plus léger que le centre nucléaire – dans l'atome de carbone ce rapport est douze fois supérieur! Nous pouvons

^{3.} $m_{\text{él}} = 9,11.10^{-31} \text{ kg.}$

^{4.} $M_{\rm nuc} = 1,67.10^{-27}$ kg.

alors imaginer, qu'au regard des électrons, les noyaux atomiques se déplacent beaucoup plus lentement (voire même pas du tout!). Aussi est-il possible d'approximer le mouvement des électrons au sein d'un potentiel coulombien engendré par un ensemble de charges fixes. C'est l'approximation de Born-Oppenheimer [132].

Dans ce niveau d'approximation, l'énergie cinétique des centres nucléaires \mathcal{T}_{nuc} est considérée comme nulle ⁵ et la répulsion coulombienne internucléaire est associée à une énergie constante E_{nuc} . L'hamiltonien total peut alors se réduire au seul hamiltonien électronique, tel que :

$$\mathcal{H}_{\acute{e}l} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\acute{e}l}} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_{\acute{e}l}} \sum_{J=1}^{N_{\acute{e}l}} \frac{Z_I}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I\|} + \sum_{i=1}^{N_{\acute{e}l}} \sum_{J>i}^{N_{\acute{e}l}} \frac{1}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_J\|} = \mathcal{T}_{\acute{e}l} + \mathcal{V}_{\mathrm{nuc}-\acute{e}l} + \mathcal{V}_{\acute{e}l-\acute{e}l},$$
(I.5)

et le problème consiste, dans ce cas, à trouver la structure électronique du système. Cette structure électronique est obtenue en résolvant l'ESIT électronique :

$$\mathscr{H}_{\text{\acute{e}l}} \left| \Psi_{k,\text{\acute{e}l}} \left(\{ \mathbf{r}_i \}_{i=1}^{N_{\text{\acute{e}l}}} \right) \right\rangle = E_{k,\text{\acute{e}l}} \left| \Psi_{k,\text{\acute{e}l}} \left(\{ \mathbf{r}_i \}_{i=1}^{N_{\text{\acute{e}l}}} \right) \right\rangle \,. \tag{I.6}$$

L'énergie totale du système est alors $E_k = E_{k,\text{él}} + E_{\text{nuc}}$, avec :

$$E_{\rm nuc} = \sum_{I=1}^{N_{\rm at}} \sum_{J>I}^{N_{\rm at}} \frac{Z_J Z_I}{\|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J\|} \,. \tag{I.7}$$

La géométrie du système étant constante, nous pouvons constater que la connaissance de n'importe quel hamiltonien électronique repose sur un ensemble unique de paramètres que sont : (i) le nombre d'électrons $N_{\text{él}}$, (ii) la position des centres nucléaires $\{\mathbf{R}_I\}_{I=1}^{N_{\text{at}}}$ et (iii) l'ensemble des charges atomiques $\{Z_I\}_{I=1}^{N_{\text{at}}}$.

I.2 Résolution de l'équation de Schrödinger et corrélation électronique.

D'après l'équation (I.5), l'hamiltonien électronique se compose de deux termes mono-électroniques $\mathcal{T}_{\acute{e}l}$ et $\mathcal{V}_{nuc-\acute{e}l}$ facilement calculables, et d'un terme bi-électronique $\mathcal{V}_{\acute{e}l-\acute{e}l}$ – lequel représente une interaction à N corps – dont le calcul anime le monde des mathématiques, de la physique et de la chimie depuis plus d'un siècle maintenant.

La détermination des solutions exactes de l'ESIT (équation (I.6)) n'est valable que dans le cas des hydrogénoïdes ⁶, où la composante bi-électronique de l'hamiltonien est absente. Au delà d'un électron, le terme $\frac{1}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|}$ complexifie le problème de façon drastique et de nouveaux niveaux d'approximation sont nécessaires. Il faut comprendre que les électrons sont des entités quantiques indiscernables. Il n'est pas possible de suivre le déplacement d'un électron par rapport à l'autre, car la notion de trajectoire s'évanouit de par la nature ondulatoire des particules. Cependant, chaque électron exerce une influence

^{5.} Cette conclusion est un peu abusive. En réalité, l'approximation de Born-Oppenheimer nous permet d'affirmer que l'espace de Hilbert, décrit pour la totalité du système, peut être séparé en deux sous-espaces disjoints associés aux fonctions d'ondes nucléaire et électronique, tel que $|\Psi\rangle = |\Psi_{\text{él}}\rangle \otimes |\Psi_{\text{nuc}}\rangle$. Ainsi, si nous nous intéressons uniquement à l'espace des fonctions d'onde électronique, l'opérateur associé à l'énergie cinétique nucléaire n'agira en aucune manière sur celui-ci, et cet opérateur peut donc être négligé. Cependant, il continue d'exister au sein de l'espace des fonctions d'onde nucléaire.

^{6.} Systèmes atomiques à un électron.

I.2 Résolution de l'équation de Schrödinger et corrélation électronique.

instantanée sur le mouvement de l'autre : c'est la corrélation électronique. Nous pouvons nous en faire une image « *classique* » en observant, en été, une population de moucherons au sommet d'un conifère. En effet, nous voyons la distribution des insectes subir des battements frénétiques de va-et-vient, où les moucherons s'attirent et se repoussent tantôt, suivant un mouvement d'apparence aléatoire. Cependant, si nous regardons cette population dans son ensemble, le déplacement d'un moucheron apparaît corrélé aux déplacements de ses semblables – ces derniers ne rentrent jamais en collision les uns avec les autres. Aussi en va-t-il de même pour le cortège électronique.

I.2.1 La théorie Hartree-Fock.

Une première approche de la résolution de l'équation de Schrödinger d'un système multi-électronique consiste à considérer les électrons indépendants – approximation orbitale [134]. Dans ce niveau de théorie, chaque particule est décrite par une unique fonction mono-électronique appelée spinorbitale. De par la nature indépendante des électrons, la fonction d'onde totale se présente comme un produit antisymétrisé de spinorbitales sous la forme d'un unique déterminant de Slater⁷.

L'idée maîtresse de la théorie Hartree-Fock (HF) [134] est de restreindre le problème multi-électronique en une somme de problèmes mono-électroniques, où le terme bi-électronique est traité de façon moyenne. Chaque électron ressent alors une répulsion induite par l'ensemble des autres électrons, laquelle diminue partiellement l'attraction électronique des noyaux. Ce potentiel moyen est un « *champ* » dépendant de l'ensemble des spinorbitales des autres électrons, et sa détermination nécessite une méthode variationnelle appelée méthode du champ auto-cohérent⁸ [134] – en anglais, *Self-Consistent Field* (SCF).

Corrélation d'échange - Trou de Fermi.

L'approximation HF consiste à traiter l'influence des autres électrons dans leur ensemble, c'està-dire en moyenne. Toutefois, le fait de considérer la fonction d'onde comme un déterminant de Slater induit une séparation spatiale des électrons de même spin. C'est le principe d'exclusion de Pauli.

L'antisymétrisation a pour conséquence l'apparition, dans le calcul des énergies, d'un terme purement quantique qui est l'énergie d'échange [134]. Cette énergie traduit un premier niveau de corrélation entre les électrons de même spin, lesquels tendent à se maintenir loin les uns des autres. Cet effet est communément imagé par un trou de Fermi [135] centré autour de l'électron (FIGURE I.1). Ce trou décrit une portion de l'espace dans laquelle aucun électron de même spin ne peut exister – *i.e.* la probabilité de trouver deux électrons de même spin est nulle.

Corrélation dynamique - Trou de Coulomb.

Cependant, qu'en est-il de deux électrons de spins différents? Dans la théorie HF rien n'empêche ces deux électrons de se trouver en un même point de l'espace. Or, cette observation ne peut contenir un quelconque sens physique. En effet, les électrons ayant même charge, ces derniers doivent impérativement se repousser. Aussi les répulsions coulombiennes électroniques induisent-elles une autre séparation spatiale des électrons. C'est la corrélation dynamique [136]. Or, celle-ci n'est en aucune ma-

^{7.} Les électrons appartiennent à une famille de particules que sont les fermions, et la fonction d'onde qui leur est associée doit être antisymétrique. Cette antisymétrisation est une conséquence du principe d'exclusion de Pauli suivant lequel deux fermions identiques ne peuvent se trouver dans le même état individuel.

^{8.} Le développement de la méthode SCF découle de la structure des équations HF, lesquelles forment un système d'équations couplées.

nière incluse dans le théorie HF.

Cette corrélation dynamique est par définition associée à une énergie négative correspondant à la stabilisation des interactions multi-électroniques non prises en compte dans le modèle HF. À l'instar du phénomène d'échange, la séparation spatiale que sous-tend la corrélation dynamique peut être modélisée par un trou de Coulomb [135], au proche voisinage de l'électron, dans lequel la probabilité de trouver un autre électron – quel que soit son spin – est nulle (FIGURE I.1).



exclut la présence de toute autre charge quelle que soit sa valeur de spin.

I.2.2 Au-delà de la théorie Hartree-Fock.

Une seconde approche pour résoudre l'ESIT (équation (I.6)) consiste donc à prendre en compte la corrélation dynamique dans les calculs afin d'améliorer l'estimation de l'énergie, ainsi que les autres propriétés du système ⁹.

Une méthode conceptuellement simple consiste à inclure non pas un déterminant de Slater mais plusieurs, c'est la théorie de l'interaction de configuration – en anglais, *Configuration Interaction* (CI) [137]. La fonction d'onde électronique est alors construite comme une combinaison linéaire de toutes les configurations électroniques accessibles au système (FIGURE I.2). En d'autres termes, il s'agit de prendre en compte toutes les excitations possibles. Ces déterminants sont construits sur la base de la

^{9.} L'objectif de cette partie n'est pas d'expliquer en détail l'ensemble de ces méthodes, mais simplement de présenter de façon générale les deux grandes méthodes les plus communes pour traiter la corrélation dynamique.

I.2 Résolution de l'équation de Schrödinger et corrélation électronique.

fonction d'onde HF en promouvant les électrons des spinorbitales occupées (a, b, c, ...) vers des spinorbitales initialement vacantes (r, s, t, ...). Suivant le nombre *n* d'électrons promus, nous obtenons alors des déterminants *n* fois excités $(|\Psi_a^r\rangle, |\Psi_{ab}^{rst}\rangle, |\Psi_{abc}^{rst}\rangle, ...)$. La fonction d'onde électronique CI $|\Psi_{\text{él-CI}}\rangle$ s'exprime alors comme :

$$|\Psi_{\text{\acute{el-CI}}}\rangle = c_0|\Psi_{\text{HF}}\rangle + \sum_{ar} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a < b < c \\ r < s < t}} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \cdots .$$
(I.8)



Si la base de ces déterminants est complète – interaction de configuration totale [137] – l'énergie de l'état fondamental ainsi que celles des états excités du système seront exactes ¹⁰. Cependant, le nombre de déterminants que nous devons inclure dans la fonction d'onde électronique est considérable, et cette méthode n'est pas réalisable en pratique. Le développement de la fonction d'onde électronique CI est généralement limité aux simples et doubles excitations (CISD), et les énergies obtenues ne sont alors plus exactes [137].

Une autre méthode consiste à traiter la corrélation comme une perturbation [138]. Dans cette approche, l'hamiltonien total est partitionné en deux parties : l'hamiltonien Hartree-Fock \mathcal{H}_{HF} , dont nous connaissons les valeurs propres et les fonctions propres, et une perturbation \mathcal{V} . L'énergie exacte du système est alors exprimée sous la forme d'une somme de contributions de complexité croissante – série de Taylor [138]. Ces contributions sont fonctions des valeurs propres ϵ_i de l'hamiltonien HF et des éléments de matrice de la perturbation \mathcal{V} entre le déterminant HF $\langle \Psi_{HF} | \mathcal{V} | \Psi_{ab}^{rs} \rangle$ et les déterminants doublement excités $\langle \Psi_{a'b'}^{r's'} | \mathcal{V} | \Psi_{ab}^{rs} \rangle$. Cette théorie est connue sous le nom de théorie des perturbations Møller-Plesset (MP) [138]. Elle se caractérise par un ordre qui dépend du degré de développement en série de Taylor de l'énergie – MP2, MP4, *etc.* Soulignons que cette méthode n'est pas variationnelle, et

^{10.} Dans la limite d'une base infinie de fonctions.

que la correction sur l'énergie HF peut, dans certain cas, être surestimée.

I.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité.

Seule la méthode CI présentée en amont est exacte si nous considérons une infinité de configurations ¹¹. Cependant, d'un point de vue numérique, cette méthode ne peut s'affranchir d'une limitation de son développement. Aussi, une manière plus efficace de traiter la corrélation électronique consiste à prendre en considération le comportement global et collectif des électrons par le biais de la densité électronique.

I.3.1 La densité électronique.

La fonction d'onde électronique $\Psi_{0,\acute{el}}$ ¹² contient à elle seule toute l'information du système. Elle est décrite dans un hyperespace de $3N_{\acute{el}}$ dimensions ¹³, ce qui fait d'elle un objet d'une très grande complexité échappant à toute intuition. Sa grande dimensionnalité rend d'ailleurs son emploi très délicat, voire impossible, sans l'usage d'un ensemble d'approximations et de troncatures.

En plus de toutes ces considérations, celle-ci ne possède aucun sens physique, elle ne représente qu'un « *pur* » objet mathématique. Par contre, le carré de cette fonction présente une interprétation tangible dont la preuve fut apportée par Born en 1926. Il est depuis ce temps admis que le carré de la fonction d'onde correspond à une fonction de distribution dont l'intégration sur un volume *V* nous donne la probabilité, au sein de ce même volume, de trouver simultanément les $N_{\text{él}}$ électrons du système, telle que :

$$\mathscr{P}(V) = \int \cdots \int_{V} \left| \Psi_{0,\text{él}} \left(\{ \mathbf{r}_i \}_{i=1}^{N_{\text{él}}} \right) \right|^2 \prod_{i=1}^{N_{\text{él}}} d\mathbf{r}_i .$$
(I.9)

Comme toute fonction de distribution celle-ci doit répondre à une condition de normalisation, telle que la probabilité de trouver les $N_{\text{él}}$ électrons simultanément sur l'ensemble de l'espace \mathcal{O} soit égale à 1. Cela se traduit mathématiquement par :

$$\int \cdots \int_{\mathscr{O}} \left| \Psi_{0,\acute{e}l} \left\{ \{ \mathbf{r}_i \}_{i=1}^{N_{\acute{e}l}} \right) \right|^2 \prod_{i=1}^{N_{\acute{e}l}} \mathbf{d} \mathbf{r}_i = 1.$$
(I.10)

Nous pouvons dès lors définir la densité de probabilité de trouver un électron dans un élément de volume infinitésimal d τ – sans condition sur la position des ($N_{\text{él}}$ – 1) autres électrons – par :

$$d\mathscr{P}(\mathbf{r}) = \int \cdots \int_{d\tau} \left| \Psi_{0,\text{él}} \left(\{\mathbf{r}_i\}_{i=1}^{N_{\text{él}}} \right) \right|^2 \prod_{i=2}^{N_{\text{él}}} d\mathbf{r}_i .$$
(I.11)

Or, comme les électrons sont des entités indiscernables¹⁴, leur nombre en un point **r** de l'espace déli-

^{11.} En effet, même avec un nombre infini de termes correctifs les méthodes des perturbations MP ne sont pas exactes car la série n'est pas convergente [138].

^{12.} Pour l'état électronique fondamental k = 0.

^{13.} La coordonnée de spin est négligée pour un souci de simplicité. En dehors de cette considération, la dimension réelle de la fonction d'onde est de $4N_{\text{él}}$.

^{14.} Les électrons ne peuvent être localisés en tant que particules individuelles.

I.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité.

mité par ce volume infinitésimal d τ n'est autre que :

$$\rho(\mathbf{r}) = N_{\text{él}} d\mathscr{P}(\mathbf{r}) , \qquad (I.12)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = N_{\text{él}} \int \cdots \int_{\mathrm{d}\tau} \left| \Psi_{0,\text{él}} \left(\{ \mathbf{r}_i \}_{i=1}^{N_{\text{él}}} \right) \right|^2 \prod_{i=2}^{N_{\text{él}}} \mathrm{d}\mathbf{r}_i \,. \tag{I.13}$$

Nous venons ici d'introduire la notion de densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ [135]. Celle-ci correspond à une moyenne locale du nombre total d'électrons ¹⁵, et s'exprime en nombre d'électrons par unité de volume. Elle représente le comportement collectif du cortège électronique, et sa valeur, en chaque portion de l'espace, nous renseigne sur les régions où les électrons séjournent le plus fréquemment. De plus, à l'inverse de la fonction d'onde électronique, la densité $\rho(\mathbf{r})$ est une observable qui peut être mesurée expérimentalement par diffraction des rayons X ou par microscopie à effet tunnel [135].



La densité électronique est une fonction positive ne dépendant que des trois coordonnées de l'espace, dont l'intégration sur tout l'espace \mathcal{O} renvoie au nombre total d'électrons $N_{\text{él}}$:

$$\int_{\mathcal{O}} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N_{\text{él}} \,. \tag{I.14}$$

De plus, cette quantité présente à chaque position atomique une valeur maximale finie en conséquence de la force attractive exercée par les charges positives du noyau atomique. Cet extremum est une singularité liée au terme $-\frac{Z_I}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I\|}$ de l'hamiltonien quand la distance entre l'électron *i* et le centre atomique *I* tend vers zéro. Il fut prouvé par Kato [135] que l'amplitude de cette discontinuité est fonction de la charge nucléaire, telle que :

$$\lim_{\mathbf{r}_{iI}\to 0} \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{iI}} + 2Z_I \right] \overline{\rho}(\mathbf{r}_{iI}) = 0 , \qquad (I.15)$$

où $\overline{\rho}(\mathbf{r}_{iI})$ est la moyenne sphérique de la densité électronique en \mathbf{r}_{iI} . D'après les équations (I.14) et (I.15), nous pouvons constater que la connaissance de la densité électronique nous permet de retrouver l'en-

^{15.} En effet, contrairement à ce que nous pouvons trouver dans la littérature, cette densité n'est pas *stricto sensu* une probabilité de présence [139].

semble des ingrédients essentiels à l'établissement de l'hamiltonien électronique [135] – *i.e.* le nombre d'électrons, les positions atomiques ainsi que les charges nucléaires associées (FIGURE I.3). Or, une fois l'hamiltonien établi, il est possible, en toute rigueur, de résoudre l'équation de Schrödinger. Ainsi la densité $\rho(\mathbf{r})$ semble-t-elle en mesure de caractériser l'ensemble des propriétés d'un système atomique, moléculaire ou solide.

I.3.2 Théorèmes de Hohenberg-Kohn.

Au regard des propriétés de la densité électronique, et en se fondant sur cette unique quantité, de nombreuses personnes ¹⁶ se sont attelées à développer un formalisme quantique permettant de résoudre la structure électronique de n'importe quel édifice chimique. Ce n'est pourtant qu'en 1964, sous l'impulsion de Hohenberg et Kohn [24], que ce formalisme aboutit à une théorie exacte : la DFT, laquelle s'énonce sous la forme de deux théorèmes fondamentaux.

Premier théorème : l'énergie comme fonctionnelle de la densité.

Nous avons vu que le potentiel extérieur caractérise l'ensemble du système chimique, c'est-à-dire ses éléments atomiques – par le biais des charges – ainsi que sa géométrie. À partir de cet unique potentiel, l'hamiltonien électronique peut être défini, et la fonction d'onde de l'état fondamental déterminée. La densité électronique est alors retrouvée suivant l'équation (I.13) illustrant alors un lien direct entre le potentiel extérieur et la densité électronique :

$$V_{\text{nuc-él}}(\mathbf{r}) \longrightarrow \rho(\mathbf{r})$$
 (I.16)

L'idée du premier théorème de Hohenberg et Kohn [24] était de prouver qu'à une densité électronique unique est associé un potentiel extérieur unique - *i.e.* montrer l'association réciproque du précédent cas (I.16). Cette preuve fut apportée sous la forme d'un raisonnement par l'absurde.

Les auteurs ont supposé l'existence de deux hamiltoniens électroniques $\mathcal{H}_{\acute{e}l}^1$ et $\mathcal{H}_{\acute{e}l}^2$ ne différant que par le terme de leur potentiel extérieur $\mathcal{V}_{nuc-\acute{e}l}$. L'état fondamental de chaque hamiltonien est alors attribué à une unique fonction d'onde (état non-dégénéré) et une unique énergie : $|\Psi_{0,\acute{e}l}^1\rangle$, $E_{0,\acute{e}l}^1$ et $|\Psi_{0,\acute{e}l}^2\rangle$, $E_{0,\acute{e}l}^2$ respectivement. Ils ont alors cherché à démontrer s'il était possible d'avoir une densité électronique ρ_0 , associée à l'état fondamental, identique entre ces deux systèmes :

$$\mathscr{H}^{1}_{\acute{e}l} \longrightarrow |\Psi^{1}_{0,\acute{e}l}\rangle \longrightarrow \rho_{0} \longleftarrow |\Psi^{2}_{0,\acute{e}l}\rangle \longleftarrow \mathscr{H}^{2}_{\acute{e}l}.$$
(I.17)

Or, ces derniers ont prouvé que cette approche aboutissait à une totale contradiction [24]. Ainsi, à une unique densité électronique ne peut être associé qu'un unique potentiel extérieur :

$$\rho(\mathbf{r}) \longrightarrow V_{\text{nuc-él}}(\mathbf{r}) \,.$$
(I.18)

Ces deux entités apparaissent comme image l'une de l'autre, et constituent l'empreinte digitale du système chimique (FIGURE I.4). Toutes les propriétés du système peuvent donc être retrouvées à partir de cette unique quantité qu'est la densité électronique.

^{16.} Thomas, Fermi, Slater, Teller, etc.

I.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité.

L'énergie moyenne du système ne se présente alors plus sous la forme d'une unique fonctionnelle de la fonction d'onde, comme dans les méthodes HF et post-HF, mais aussi comme une fonctionnelle de la densité, telle que :

$$\left\langle \Psi_{0,\acute{e}l} \middle| \mathscr{H}_{\acute{e}l} \middle| \Psi_{0,\acute{e}l} \right\rangle = E_{0,\acute{e}l}[\rho_0] = \underbrace{E_{nuc-\acute{e}l}[\rho_0]}_{\text{Dépendant du système}} + \underbrace{T_{\acute{e}l}[\rho_0] + E_{\acute{e}l-\acute{e}l}[\rho_0]}_{\text{Indépendant du système}} .$$
(I.19)

Nous pouvons partitionner cette énergie en deux contributions : une première dépendant entièrement de la géométrie et des composants du système, et une seconde, totalement universelle, ne dépendant absolument pas du potentiel extérieur – fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn (HK) $F_{\text{HK}}[\rho_0]$ [135] :

$$E_{0,\text{\acute{e}l}}[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r}) V_{\text{nuc-\acute{e}l}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{\text{HK}}[\rho_0] . \qquad (I.20)$$

La DFT est une théorie exacte, dans le sens où la connaissance de la fonctionnelle HK nous permettrait de résoudre l'ESIT sans aucune approximation. Malheureusement, son expression exacte n'est pas connue; elle nécessite donc d'être approximée. Son approximation reste d'ailleurs un enjeu majeur de la DFT, et a ouvert le champ d'une pléthore incroyable d'expressions de complexité toujours croissante.



Second théorème : le principe variationnel appliqué à la densité.

Le second théorème de Hohenberg et Kohn [24] consiste à généraliser le principe variationnel, initialement appliqué pour la fonction d'onde [136], à la densité électronique. Ce théorème stipule que la fonctionnelle $E_{0,\text{él}}[\rho]$ est minimale quand celle-ci reçoit en argument la densité associée à l'état fon-

damental ρ_0 (FIGURE I.5).

La preuve est simple. Admettons un potentiel extérieur fixe, lequel détermine l'hamiltonien électronique associé à l'état fondamental $|\Psi_{0,\acute{el}}\rangle$. Si nous sélectionnons une densité quelconque $\tilde{\rho}$, respectant la condition de l'équation (I.14), d'après le premier théorème celle-ci doit être associée à une unique fonction d'onde $|\Psi_{0,\acute{el}}\rangle$. Aussi avons-nous alors, d'après le principe variationnel appliqué à la fonction d'onde,

$$E_{0,\acute{e}l}[\tilde{\rho}] = \left\langle \tilde{\Psi}_{0,\acute{e}l} \middle| \mathscr{H}_{\acute{e}l} \middle| \tilde{\Psi}_{0,\acute{e}l} \right\rangle \ge \left\langle \Psi_{0,\acute{e}l} \middle| \mathscr{H}_{\acute{e}l} \middle| \Psi_{0,\acute{e}l} \right\rangle = E_{0,\acute{e}l}[\rho_0] \,. \tag{I.21}$$

L'énergie de l'état fondamental $E_{0,\acute{e}l}$ s'obtient alors en minimisant l'énergie dans l'espace décrit par l'ensemble des densités associées au potentiel extérieur [135] :

$$E_{0,\text{\acute{e}l}} = \min_{\rho \to N_{\text{\acute{e}l}}} \left\{ \int \rho(\mathbf{r}) V_{\text{nuc-\acute{e}l}} d\mathbf{r} + F_{\text{HK}}[\rho] \right\} \,. \tag{I.22}$$

Notons que l'ensemble des densités est préalablement établi en effectuant une recherche dans l'espace des fonctions d'onde électronique antisymétrisée, lesquelles doivent renvoyer aux densités $\rho(\mathbf{r})$ vérifiant la condition (I.14). C'est la recherche contrainte de Levy.



I.4 Le modèle de Kohn-Sham.

La grande difficulté de la DFT réside dans l'estimation des termes purement électroniques inclus dans la fonctionnelle HK – $T_{\text{él}}[\rho]$ et $E_{\text{él-él}}[\rho]$ [135]. Historiquement, la première difficulté, dans le développement d'une énergie qui soit purement fonctionnelle de la densité, résidait dans la façon de traiter

I.4 Le modèle de Kohn-Sham.

le terme cinétique d'un système en interaction.

Par exemple, dans le premier formalisme proposé par Thomas-Fermi, la densité électronique non uniforme du système réel est décrite par celle d'un gaz d'électrons indépendants de densité homogène. Dans ce modèle, l'énergie cinétique des électrons peut-être mise sous la forme d'une fonctionnelle de la densité très simpliste. Cependant, cette approche n'aboutissait pas à des résultats probants – le modèle ne permettait aucune description de la liaison chimique –, et la distribution spatiale des électrons dépend alors aussi de leurs vitesses ¹⁷ [73].

L'idée maîtresse de Kohn et Sham (KS) [133] fut donc d'introduire un système électronique fictif, sans interactions entre les électrons, mais de même densité que le système réel. Ce système fictif est construit sur la base d'un unique déterminant de Slater composé de fonctions mono-électroniques, à l'instar de la théorie HF. Dans ce paradigme, une grande partie de l'énergie cinétique et de l'énergie d'interaction électronique peut être calculée de façon exacte, tandis que les contributions incalculables sont regroupées dans une fonctionnelle qualifiée d'échange et corrélation.

Cette approche est en théorie exacte, mais dans la pratique les termes inconnus nécessitent d'être approximés, et le rêve de décrire parfaitement la structure électronique de l'état fondamental des édifices chimiques s'effondre alors.

I.4.1 Décomposition de la fonctionnelle universelle.

Comme nous avons pu le voir, la fonctionnelle universelle HK s'exprime comme :

$$F_{\rm HK}[\rho] = T_{\rm \acute{e}l}[\rho] + E_{\rm \acute{e}l-\acute{e}l}[\rho] \,. \tag{I.23}$$

Malheureusement, la forme exacte de ces deux fonctionnelles est, et restera encore longtemps, un mystère total. Cependant, selon le modèle de Kohn-Sham¹⁸ [133], nous pouvons partitionner le terme $E_{\acute{el}-\acute{el}|}[\rho]$ en deux contributions : une énergie coulombienne répulsive associée à la distribution électronique réelle et connue exactement (énergie d'Hartree $E_{\rm H}[\rho]$), et une énergie purement quantique incluant la corrélation dynamique et d'échange, ainsi qu'un terme correctif lié aux excédents d'interaction¹⁹ du premier terme (énergie non classique $E_{\rm n-cl}[\rho]$) :

$$E_{\text{\acute{e}l}-\acute{e}l}[\rho] = E_{\text{H}}[\rho] + E_{\text{n-cl}}[\rho].$$
 (I.24)

Une dichotomie semblable au terme bi-électronique peut être appliquée à l'énergie cinétique $T_{\text{él}}[\rho]$. Ainsi celle-ci est-elle séparable en un premier terme connu attribué à l'énergie cinétique de chaque électron indépendant $T_{\text{S}}[\rho]$, ainsi qu'en un second terme dû à la corrélation cinétique $T_{\text{C}}[\rho]$.

Finalement, la fonctionnelle universelle peut être ré-exprimée de la manière suivante :

$$F_{\rm HK}[\rho] = \underbrace{T_{\rm S}[\rho] + E_{\rm H}[\rho]}_{\rm Calculables \ exactement} + \underbrace{T_{\rm C}[\rho] + E_{\rm n-cl}[\rho]}_{\rm Incalculables \ exactement}$$
(I.25)

^{17.} En effet, la topologie de la densité électronique nous renseigne que le terme cinétique joue un grand rôle dans la caractérisation de la liaison par la valeur du laplacien au point critique de liaison.

^{18.} Lequel est, rappelons-le, un système multi-électronique sans interactions mais de même densité que le système réel.

^{19.} Cet excédent d'interaction est connu sous le nom de problème d'auto-interaction.

En faisant apparaître la fameuse fonctionnelle d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho]$, nous obtenons :

$$F_{\rm HK}[\rho] = T_{\rm S}[\rho] + E_{\rm H}[\rho] + E_{\rm xc}[\rho] .$$
 (I.26)

La fonctionnelle d'échange et corrélation contient alors tous les termes d'interaction non pris en compte dans le modèle de KS, où les électrons sont indépendants les uns des autres.

L'énergie électronique totale, exprimée en tant que fonctionnelle de la densité, peut alors s'écrire telle que :

$$E_{0,\text{\acute{e}l}}[\rho] = E_{\text{nuc-\acute{e}l}}[\rho] + E_{\text{H}}[\rho] + T_{\text{S}}[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho], \qquad (I.27)$$

$$E_{0,\text{\acute{e}l}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) V_{\text{nuc-\acute{e}l}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{\|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + T_{\text{S}}[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] .$$
(I.28)

Toutefois, la forme de la fonctionnelle d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho]$, ainsi que l'expression de l'énergie cinétique sans interaction $T_S[\rho]$, où apparaîtrait clairement la densité électronique ne sont pas connues [135]. Nous ne pouvons donc pas nous affranchir du problème à N corps par le seul usage de la densité ρ . Et nous devons impérativement réécrire l'équation (I.28) comme une fonctionnelle de l'ensemble des fonctions d'onde mono-électronique construites sous la forme d'un déterminant de Slater. Cela conduit alors à :

$$E_{0,\acute{e}l}\left[\left\{\phi_{i}(\mathbf{r})\right\}_{i=1}^{N_{\acute{e}l}}\right] = \sum_{i=1}^{N_{\acute{e}l}} \int \phi_{i}^{*}(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2}\nabla_{i}^{2} + V_{\text{nuc}-\acute{e}l}(\mathbf{r})\right) \phi_{i}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{\text{Hxc}}[\rho], \qquad (I.29)$$

où $E_{\text{Hxc}}[\rho]$ est la fonctionnelle d'échange et corrélation composée, en plus, du terme d'Hartree. Soulignons que ce formalisme n'est possible que dans le cas où la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est définie comme :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_{\text{él}}} \left| \phi_i(\mathbf{r}) \right|^2 \,. \tag{I.30}$$

I.4.2 Les équations Kohn-Sham.

Le problème de minimisation (équation (I.22)) de l'énergie dans l'espace défini par l'ensemble des fonctions d'onde électronique, contraintes à renvoyer la densité électronique associée au système multi-électronique, peut s'exprimer sous la forme d'un lagrangien :

$$\mathscr{L}\left[\left\{\phi_{i}(\mathbf{r})\right\}_{i=1}^{N_{\text{él}}}\right] = E_{0,\text{él}}\left[\left\{\phi_{i}(\mathbf{r})\right\}_{i=1}^{N_{\text{él}}}\right] - \sum_{i=1}^{N_{\text{él}}} \epsilon_{i}\left(\int \phi_{i}^{*}(\mathbf{r})\phi_{i}(\mathbf{r})d\mathbf{r} - 1\right),\tag{I.31}$$

où ϵ_i sont les multiplicateurs de Lagrange. Le minimum est obtenu lorsque la dérivée fonctionnelle²⁰ du lagrangien est stationnaire vis-à-vis des variations des orbitales $\phi_i^*(\mathbf{r})$, soit :

$$\underbrace{\frac{\delta \mathscr{L}\left[\left\{\phi_{i}(\mathbf{r})\right\}_{i=1}^{N_{\text{él}}}\right]}{\delta \phi_{i}^{*}(\mathbf{r})}}_{\text{Dérivée fonctionnelle}} = 0.$$
(I.32)

^{20.} Une dérivée fonctionnelle est une dérivée vis-à-vis d'une fonction et non d'un scalaire.

I.4 Le modèle de Kohn-Sham.

Cela nous donne, en raison des règles de dérivation des fonctionnelles :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{\text{nuc-él}(\mathbf{r})}\right)\phi_i(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{\text{Hxc}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\phi_i^*(\mathbf{r})} = \epsilon_i\phi_i(\mathbf{r}).$$
(I.33)

Or, d'après la dérivation en chaîne des fonctionnelles composées, nous pouvons réécrire le terme $\frac{\delta E_{\text{Hxc}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})}$ tel que :

$$\frac{\delta E_{\text{Hxc}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})} = \int \frac{\delta E_{\text{Hxc}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r}')} \frac{\delta \rho(\mathbf{r}')}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})} d\mathbf{r}' \,. \tag{I.34}$$

Le terme $\frac{\delta \rho(\mathbf{r}')}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})}$, en raison de l'équation (I.30), n'est autre que :

$$\frac{\delta\rho(\mathbf{r}')}{\delta\phi_i^*(\mathbf{r})} = \frac{\delta}{\delta\phi_i^*(\mathbf{r})} \left(\sum_{i=1}^{N_{\text{él}}} \phi_i^*(\mathbf{r}')\phi_i(\mathbf{r}') \right) = \phi_i(\mathbf{r}')\delta(\mathbf{r}'-\mathbf{r}) , \qquad (I.35)$$

où la fonction $\delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r})$ renvoie à la distribution de Dirac centrée en **r**. La dérivée fonctionnelle du terme $E_{\text{Hxc}}[\rho]$ est alors égale à :

$$\frac{\delta E_{\text{Hxc}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})} = \int \frac{\delta E_{\text{Hxc}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r}')} \phi_i(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) d\mathbf{r}' = V_{\text{Hxc}}(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) , \qquad (I.36)$$

avec $V_{\text{Hxc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{Hxc}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$. En injectant le résultat de l'équation (I.36) dans l'équation (I.33), nous aboutissons aux fameuses équations de Kohn-Sham [133], lesquelles sont :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{\text{nuc-\acute{e}l}}(\mathbf{r}) + V_{\text{Hxc}}(\mathbf{r})\right)\phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\phi_i(\mathbf{r}).$$
(I.37)

Les fonctions $\phi_i(\mathbf{r})$ sont les orbitales KS associées aux énergies ϵ_i , elles sont respectivement les fonctions propres et les valeurs propres de l'hamiltonien effectif mono-électronique :

$$H^{\text{eff}} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V^{\text{eff}} \operatorname{avec} V^{\text{eff}} = V_{\text{nuc-\acute{e}l}} + V_{\text{Hxc}}$$
(I.38)

où V^{eff} est appelé potentiel KS. L'opérateur H^{eff} définit un système composé de *N*-électrons sans interaction – *i.e.* indépendants – dans un potentiel extérieur effectif. Ce potentiel effectif assure que la densité électronique de l'état fondamental est la même que la densité de l'état fondamental exacte associée au système multi-électronique réel.

Les équations KS forment un ensemble d'équations couplées qui doivent être résolues en optimisant les orbitales ϕ_i , suivant un schéma auto-cohérent SCF. La structure des équations de KS est identique à celle de la théorie HF. Cependant, à l'inverse de cette théorie, ces équations sont exactes du fait qu'elles incluent l'ensemble des contributions liées à la corrélation électronique. Elles ne sont qu'une réécriture « géniale » de l'équation de Schrödinger (équation (I.6)), où le problème multi-électronique se réduit à un ensemble de problèmes mono-électroniques exacts.

ENCADRÉ I.2 Orbitales et énergies de Kohn-Sham

Il est parfaitement convenu que les orbitales KS ne possèdent aucun sens physique. Seule la somme de leur carré présente une interprétation tangible, laquelle correspond à la densité électronique réelle du système [135]. Néanmoins, contrairement aux orbitales HF, celles-ci ne sont pas uniquement associées à un potentiel moyen fictif sans effet de corrélation dynamique. De plus, elles contiennent l'information associée à la densité électronique exacte. De ce fait, de nombreux auteurs s'accordent à dire que les orbitales KS peuvent parfaitement être utilisées pour édifier des raisonnements qualitatifs basés sur une approche orbitalaire [135]. Malgré tout, soulignons l'importance du fait que la fonction d'onde électronique réelle n'est absolument pas accessible via la DFT.

De la même manière, les valeurs propres ϵ_i n'ont aucun sens physique. Elles ne sont que les multiplicateurs de Lagrange assurant la conservation de l'orthogonalité entre les fonctions monoélectroniques $\phi_i(\mathbf{r})$ [135]. Dans la DFT, il n'y a aucune équivalence du théorème de Koopmans, lequel relie les énergies des orbitales HF à l'opposé de leurs énergies d'ionisation. Cependant, nous pouvons toutefois relier la valeur de l'énergie de l'orbitale KS la plus haute occupée (OKHO) à la première énergie d'ionisation – théorème de Jarnak [140]. Malheureusement, cela n'est valable que pour cette orbitale et dans le contexte où le potentiel d'échange et corrélation est connu exactement. Par exemple, l'énergie associée à l'orbitale KS la plus basse vacante (OKBV) ne permet pas de retrouver l'affinité électronique. Cette affinité est toujours estimée à une constante près, même si le potentiel d'échange et corrélation est connu de façon exact.

I.5 Les différentes approximations de la fonctionnelle d'échange et corrélation.

Depuis les prémices de la DFT, les modèles de la fonctionnelle d'échange et corrélation n'ont cessé de s'améliorer, et de se complexifier. Leur développement est d'ailleurs souvent comparé au passage biblique relatif au rêve de Jacob, dans lequel l'oniromancien aurait eu en vision une échelle faisant le pont entre la Terre et le Paradis céleste.

Dans cette métaphore, la théorie HF est comparée au niveau le plus terrestre, tandis que la DFT est associée au niveau le plus absolu et idyllique. Les fonctionnelles d'échange et corrélation se présentent alors comme les degrés de cette échelle assurant le lien entre le monde sans corrélation électronique et le « *Paradis* », où cette même corrélation serait parfaitement décrite. Cependant, l'ultime barreau reste encore inaccessible et le monde scientifique est voué à rester dans un paradigme approximatif, avec la désillusion de pouvoir résoudre rigoureusement l'équation fondamentale qui nous permettrait de décrire absolument n'importe quel système.

I.5.1 L'approximation de la densité locale.

I.5 Les différentes approximations de la fonctionnelle d'échange et corrélation.

Une première approche, dans le traitement de la fonctionnelle d'échange et corrélation, fut proposée par Kohn et Sham dans leur article de 1965 [133]. Elle se basait sur le modèle hypothétique du gaz d'électrons uniforme. Dans ce modèle, l'énergie d'échange et corrélation de la densité réelle, en un point **r** de l'espace, est évaluée comme étant celle du gaz d'électrons uniforme de même densité. C'est l'approximation de la densité locale – en anglais, *Local Density Approximation* (LDA).

L'avantage de cette approximation est que la forme de la contribution d'échange est totalement analytique et très facilement calculable. Cependant, l'expression du terme associé à la corrélation dynamique est inconnue. Celle-ci doit être alors estimée en paramétrant un ensemble de densités électroniques obtenues grâce à des calculs de Monte-Carlo quantique de haute précision. Les représentants les plus notoires de cette famille de fonctionnelles sont la fonctionnelle CA (Ceperley-Alder) [141], ou encore la fonctionnelle VWN (Vosko-Wilk-Nusair) [142].

Ce modèle est très éloigné de la réalité car la densité électronique réelle n'est pas uniforme. En effet, au sein des molécules la densité peut varier rapidement dans les parties de l'espace où sont impliquées les liaisons chimiques. De ce fait, celle-ci n'est pas très bien décrite via ces fonctionnelles car leur énergie est, dans la grande majorité des cas, sur-estimée. Cela provient de la contribution d'échange trop négative dans ce cas. Cependant, une telle approximation permet toutefois de décrire des métaux idéalisés de structure cristalline parfaite. C'est pourquoi les fonctionnelles LDA fonctionnent très bien dans les solides.

I.5.2 L'approximation du gradient généralisé.

La DFT fut très tôt associée à une méthode de simulation numérique purement appliquée à la physique de l'état solide, en raison des premiers succès de l'approche LDA pour de tels systèmes [135]. Cependant, cela change depuis le développement dans les années 1990 de nouvelles fonctionnelles basées sur l'estimation du gradient de la densité électronique. En effet, l'incorporation du gradient permet de recouvrir une partie de l'information liée à l'inhomogénéité de ladite densité et la description de la liaison chimique s'en voit nettement améliorée [135]. Ces fonctionnelles sont qualifiées de semi-locales en opposition à la première famille de fonctionnelles, lesquelles sont uniquement basées sur la densité électronique locale.

La manière dont est décrite la fonctionnelle d'échange et corrélation laisse place à une pléthore d'expressions mathématiques lesquelles malheureusement ne possèdent aucune signification physique dans leurs expressions. La famille de ces fonctionnelles est connue sous le nom d'approximation du gradient généralisé – en anglais, *Generalized-Gradient Approximation* (GGA) – et il en existe une très grande variété. Nous pouvons citer, par exemple, les fonctionnelles PW91 (Perdew-Wang 91) [54], LYP (Lee-Yang-Parr) [53], ou encore BLYP (Becke-Lee-Yang-Parr) [52, 53].

I.5.3 Les fonctionnelles hybrides.

Dans le modèle des deux précédentes fonctionnelles, l'énergie d'échange et corrélation est une quantité localisée issue de l'information de la densité et du gradient en un point de l'espace. Nous pouvons imaginer que ces fonctionnelles ne perçoivent que leur voisinage proche, et sont aveugles vis-à-vis de ce qui peut se produire ailleurs. Il est donc nécessaire d'inclure une portion d'échange délocalisé. Cet apport peut être obtenu à partir de l'échange exact HF. Cette amélioration de la fonctionnelle lève une partie du problème d'auto-interaction dans la fonctionnelle d'échange, lequel tend à beaucoup trop délocaliser les électrons. Ainsi les énergies de liaisons sont-elles moins sur-estimées et donc mieux décrites.

Les fonctionnelles incluant une fraction de l'énergie d'échange exact HF composent la famille des fonctionnelles hybrides. L'une des représentantes la plus importante, et sans nul doute la plus usitée dans le monde de la simulation chimique, est la fameuse fonctionnelle à trois paramètres B3LYP [52, 53].

I.5.4 Discussion.

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une manière très élégante de réécrire le problème multi-électronique en un ensemble de problèmes mono-électroniques. Elle s'est imposée aujourd'hui à la communauté des chimistes théoriciens comme une méthode de choix pour l'étude d'un grand nombre de propriétés, comme le montre la reconnaissance mondiale dont fut honoré Walter Kohn par l'obtention du prix Nobel de chimie en 1998²¹.

Malheureusement, nous ne connaissons aucune expression pour la fonctionnelle exacte et celleci doit être approximée. Plusieurs familles d'approximations s'offrent à nous. Nous avons vu les fonctionnelles LDA, basées sur la densité électronique locale et le modèle du gaz d'électrons uniforme, les fonctionnelles GGA, pour lesquelles est introduit le gradient de la densité, et enfin les fonctionnelles hybrides incluant une part de l'énergie d'échange exact HF. Néanmoins, il existe encore bien d'autres fonctionnelles! Par exemple, les fonctionnelles meta-GGA où est ajouté, en plus du gradient, un terme laplacien, ou encore les fonctionnelles double hybrides où l'énergie de corrélation dynamique est corrigée par un terme issu d'un calcul MP2.

Aujourd'hui l'ensemble de ces fonctionnelles constituent un bestiaire dans lequel nous comptabilisons pas loin d'une centaine de formes, toutes plus ou moins dépendantes du système étudié. En effet, certaines sont issues de régressions basées sur un ensemble de données expérimentales, tandis que d'autres ne sont que de purs objets mathématiques. Toutes ces fonctionnelles montrent des avantages et des inconvénients, et même la fonctionnelle la plus complexe peut ne pas décrire correctement certaines propriétés désirées. Par exemple, la LDA sous-estime la longueur de liaison tandis que la GGA la sur-estime²². Cependant, quelques unes se dégagent en montrant des résultats concluants pour un très grand nombre de systèmes, c'est le cas par exemple de la fonctionnelle B3LYP. Mais d'une manière générale, toute fonctionnelle doit être préalablement testée avant de commencer toute simulation du système à étudier.

I.6 Simuler une molécule avec un code « périodique ».

L'ensemble des calculs réalisés dans cette première partie de thèse a été effectué à l'aide du programme Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP). Ce programme, écrit au cours des années 1990 par G. Kresse et J. Furthmüller [25, 26], de l'équipe de Jürgen Hafner, résout les équations de Kohn-Sham dans le cas de systèmes solides. C'est pourquoi, nous avons choisi de présenter, succinctement,

^{21.} Le prix Nobel de chimie de 1998 fut équitablement partagé avec le britannique John Popel pour sa grande contribution au développement des méthodes de chimie quantique.

^{22.} Ces écarts sont toutefois très petits, de l'ordre de 1%.

I.6 Simuler une molécule avec un code « périodique ».

la simulation pratique d'une molécule isolée dans le contexte des codes dits « périodiques ».

I.6.1 La boîte de simulation.

La première étape pour simuler une structure moléculaire en phase gaz, par l'usage d'un code « *périodique* », consiste à s'affranchir des conditions de périodicité. Pour ce faire, il est nécessaire de considérer une boîte de simulation, dont la géométrie est généralement cubique, suffisamment grande pour que les répliques du système, dans les trois directions de l'espace, n'interagissent pas entre elles.

En effet, ces interactions parasites s'observent lorsque l'on cherche à représenter l'énergie du système en fonction du volume de la boîte de simulation. Par exemple, nous pouvons remarquer que lorsque les dimensions de la cellule de calcul sont trop petites, l'énergie du système est très élevée; les images adjacentes du système sont alors trop proches et se déstabilisent. A l'inverse, lorsque le volume augmente l'énergie finit par atteindre une valeur constante. La taille de la boîte de simulation n'influe plus sur son énergie, et le système peut être considéré comme « *isolé* », c'est-à-dire sans aucune influence des images voisines (FIGURE I.6).

FIGURE 1.6 Influence du volume de la boîte de simulation sur le calcul de l'énergie



Convergence de l'énergie de la molécule d'acétylacétone en fonction du volume de la boîte de simulation. Lorsque le volume est pris trop petit, par exemple pour 500 Å³, les répliques du système par les conditions périodiques sont trop proches les unes des autres et l'énergie de la molécule est alors sur-estimée. Par contre, pour une taille de boîte supérieure à 1 000 Å³ l'énergie reste constante et la molécule peut alors être considérée comme isolée.

I.6.2 Paramètre du nombre de points k.

La seconde étape est de paramétrer le nombre de points **k**. Si la simulation s'articule autour de l'étude d'un système purement moléculaire, alors aucune structure de bande n'est attendue. En effet, au

sein d'une molécule, aucun niveau d'énergie ne varie de façon continue et la fonction d'onde électronique ne nécessite pas d'être développée sur un ensemble de points **k**. Ainsi un unique point **k** peut-il être utilisé. Par convention, il s'agit du point situé à l'origine de la première zone de Brillouin, lequel est appelé point Γ .

I.6.3 La base d'ondes planes : un problème?

Comme tous les programmes destinés à l'étude de systèmes solides, l'emploi d'une base d'ondes planes pour décrire la fonction d'onde électronique s'impose de lui même.

Remarquons, toutefois, que le nombre d'ondes planes utilisées dans le développement de la fonction d'onde peut-être très grand, et dépend de la taille de la cellule de calcul. Effectivement, plus la cellule est grande plus la base est étendue, et plus le temps de calcul sera long. C'est pourquoi le volume de la boîte de simulation, pour lequel l'énergie est constante, doit toujours être choisi le plus petit possible afin de limiter au mieux le temps des simulations.

L'emploi d'une telle base soulève toujours des questions quand il s'agit de l'appliquer à une molécule isolée. Cependant, celle-ci présente l'avantage d'être « *complète* », car son ensemble de fonctions est généralement très important comparativement aux bases de fonctions gaussiennes, ce qui permet ainsi de mieux décrire les régions d'interactions interatomiques, ou intermoléculaires. Par exemple, il fut démontré [49] que les paires de bases²³ de la molécule d'ADN (acide désoxyribonucléique) décrites avec un ensemble d'ondes planes permet d'obtenir une bien meilleure évaluation des liaisons hydrogène comparativement à l'emploi d'un base de fonctions gaussiennes.

L'utilisation d'un code « *périodique* » n'est donc pas si inadaptée à l'étude des molécules isolées quand les paramètres élémentaires sont choisis de manière adéquate [143, 144, 145].

^{23.} Les bases nucléotidiques de la molécule d'ADN sont l'adénine, la cytosine, la guanine et la thymine. Elles se lient pour former des paires de bases par le biais de liaisons hydrogène. Il n'existe dans un ADN sain que deux appariements possibles, l'un entre l'adénine et la thymine, l'autre entre la cytosine et la guanine.

ANNEXE

Implémentation de la théorie de la fonctionnelle de la densité dans le cas d'un code « *périodique* »

Dans la suite de cette annexe nous présenterons succinctement les rudiments du fonctionnement d'un code dit « *périodique* ». Nous introduirons, dans un premier temps, les conditions aux limites périodiques découlant de la structure même des solides [146].

Dans un deuxième temps, nous présenterons le théorème fondamental sur lequel se fonde tout calcul de structure électronique dans les solides : le théorème de Bloch [147]. Celui-ci est d'ailleurs à l'origine du développement en ondes planes de la fonction d'onde électronique.

Dans un dernier temps, nous exposerons la notion de zone de Brillouin [148]. Cette zone est centrale dans les calculs de la structure électronique des solides car c'est dans cet espace qu'est intégré l'ensemble des propriétés du système comme l'énergie électronique. Cependant, cette zone doit être discrétisée en un ensemble de points **k**. Nous présenterons donc la méthode la plus largement utilisée pour discrétiser cette zone : la méthode de Monkhorst-Pack [149]. Enfin, nous développerons, dans la base d'ondes planes, les équations de Kohn-Sham [133] que nous devons résoudre pour accéder à la structure électronique des solides.

II.1 Les conditions aux limites périodiques.

L'état solide est caractérisé par une structure tridimensionnelle étendue, dans laquelle un motif est translaté dans les trois directions de l'espace ¹ formant ainsi ce que nous appelons, en cristallographie, un réseau [146].

Considérons le vecteur translation suivant :

$$\mathbf{T} = \sum_{i=1}^{3} x_i \mathbf{a}_i , \qquad (\text{II.1})$$

où les vecteurs \mathbf{a}_i sont les génératrices d'une maille quelconque, et les composantes x_i des entiers relatifs. La répétition du motif contenu dans cette maille induit, nécessairement, l'existence d'une invariance, par symétrie de translation, du potentiel extérieur, de la densité électronique et donc de la fonction d'onde associée (FIGURE II.1). Cela constitue les conditions aux limites de Born-Von Karman [147],

^{1.} Bien sûr, il s'agit là d'une situation idéale. Il existe en fait de nombreux défauts qui brisent cette périodicité parfaite, citons, par exemple, les joints de grains et les lacunes atomiques.

ANNEXE II : Implémentation de la théorie de la fonctionnelle de la densité dans le cas d'un code « périodique »

telles que :

$$V_{\text{ext}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) ,$$

$$\rho(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = \rho(\mathbf{r}) , \qquad (II.2)$$

$$\Psi_{0,\text{él}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = \Psi_{0,\text{él}}(\mathbf{r}) .$$

Ainsi le problème de la description du solide infini, où devrait être pris en compte une infinité d'atomes, se réduit-il à un problème appliqué à une unique cellule de calcul pouvant décrire la maille élémentaire – ou un ensemble de mailles élémentaires². Ceci simplifie considérablement le problème de la résolution des équations KS [133]. Tout code employant ces conditions sont qualifiés de codes « *périodiques* », et la première conséquence de ces conditions réside dans le théorème de Bloch [147].



II.2 Le théorème de Bloch.

L'une des propriétés électroniques la plus importante des solides est l'apparition d'une structure électronique de bande [147]. Les bandes sont des continuums d'énergies qui résultent d'un très grand nombre de recouvrements d'orbitales atomiques. L'électron, décrit au sein de ces structures de bande, peut alors être approximé à une particule libre ³. Or, tout état d'une particule libre peut être représenté par l'emploi d'une base d'ondes planes $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$.

Cependant, dans le cas des solides cela est un peu différent et l'électron est décrit par une fonction

^{2.} Il n'est pas rare de devoir décrire dans un solide un défaut ponctuel. Or, pour que ce défaut soit, effectivement, considéré comme ponctuel, il est nécessaire de prendre alors une grande boîte de simulation de manière à ce que le défaut n'interagisse pas avec ses répliques adjacentes. La maille n'apparaît plus comme élémentaire, mais comme une combinaison de mailles élémentaires – *i.e.* supercellule.

^{3.} Cependant, cela n'est valable que pour les électrons de valence. Les électrons de cœur sont beaucoup trop localisés pour être considérés comme libres.

II.2 Le théorème de Bloch.

dite de Bloch [147], telle que :

$$\Psi_{n,\mathbf{k}}^{\text{él}}(\mathbf{r}) = f_{n,\mathbf{G}}^{\text{él}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}.$$
(II.3)

L'indice *n* renvoie à la bande considérée ⁴, tandis que le moment **k** est le moment cristallin [147]. Celuici doit être vu comme un nombre quantique caractéristique de la symétrie de translation du potentiel periodique. De plus, en dépit des conditions de Born-Von Karman (II.2), l'amplitude de la fonction de Bloch doit rester la même et ne peut varier que d'un terme de phase à la suite d'une quelconque translation. Ainsi le terme $f_{n,\mathbf{G}}^{\text{él}}(\mathbf{r})$ est-il associé à une fonction périodique représentant la périodicité du cristal.

Or, comme toute fonction périodique celle-ci peut être exprimée sous la forme d'une série de Fourier. Développée dans l'espace des moments **G** – sous sa forme exponentielle –, cela nous donne :

$$f_{n,\mathbf{G}}^{\text{él}}(\mathbf{r}) = \sum_{\{\mathbf{G}\}}^{\infty} c_{n,\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} .$$
(II.4)

En injectant cette expression dans l'équation (II.3), nous obtenons alors le théorème de Bloch [147], où la fonction d'onde $\Psi_{n,\mathbf{k}}^{\text{él}}(\mathbf{r})$ associée à la bande *n* en un point **k** de l'espace des moments est exprimée comme :

$$\Psi_{n,\mathbf{k}}^{\text{él}}(\mathbf{r}) = \sum_{\{\mathbf{G}\}}^{\infty} c_{n,\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} .$$
(II.5)

L'ensemble $\{e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}}\}$ compose la base d'ondes planes – en anglais, *Plane Waves* (PW). Les coefficients $c_{n,\mathbf{G}}$ définissent la fonction d'onde au point \mathbf{k} et sont déterminés de façon itérative suivant un cycle SCF.

II.2.1 Rayon de coupure des ondes planes.

En physique du solide, nous ne travaillons pas (ou très peu) dans l'espace réel, mais dans un espace appelé espace réciproque [148]. Cet espace est le résultat mathématique né de la nécessité de traiter facilement les données issues des expériences de diffraction X – ou de l'analyse abstraite des fonctions de Bloch [148]. En effet, les expériences de diffraction renvoient une image de l'espace métrique cartésien totalement inversée et dans laquelle la structure des réseaux apparaît comme modifiée. Ce nouvel espace correspond mathématiquement à une transformée de Fourier de l'espace réel, et constitue ainsi un espace dual de ce dernier, lequel est confondu avec l'espace des moments **k**.

De la même façon que dans l'espace réel, il est possible d'exprimer, dans l'espace réciproque un vecteur translation pour lequel les grandeurs d'intérêt restent invariantes :

$$\mathbf{G} = h_i \mathbf{b}_i , \qquad (II.6)$$

où les coefficients h_i sont des entiers relatifs quelconques. L'élément de la base d'ondes planes $c_{n,G}e^{i(G+k)\cdot r}$ peut ainsi être vu comme la fonction d'onde d'un électron de moment **k** provenant d'une maille proche, ou éloignée, située en **G** de l'espace réciproque. La norme au carré du vecteur **k** + **G** est associée à une énergie cinétique et la fonction d'onde électronique en un point **k** peut être vue comme la somme de toutes les contributions électroniques du solide d'énergies cinétiques différentes.

Pour décrire les régions proches des centres atomiques, il est nécessaire d'utiliser des ondes planes de très grande énergie cinétique, ce qui implique un ensemble *quasi* infini de fonctions de base.

^{4.} Une bande peut être comparée à un niveau d'énergie dans le cas d'une molécule isolée.

ANNEXE II : Implémentation de la théorie de la fonctionnelle de la densité dans le cas d'un code « périodique »

Or, numériquement cela est impossible et il est nécessaire d'introduire un rayon de coupure $\|\mathbf{G}_{\lim}\|$ dans le développement de la fonction de Bloch.



limitation dans le développement de la base et un rayon de coupure est appliqué G_{lim}.

D'après la relation de de Broglie, l'énergie cinétique E_{cin} d'une particule libre est donnée, dans le système d'unités atomiques, par l'expression :

$$E_{\rm cin} = \frac{\mathbf{p}^2}{2} = \frac{\|\mathbf{G} + \mathbf{k}\|^2}{2} \,. \tag{II.7}$$

Par conséquent, la condition de coupure impose que :

$$\frac{\|\mathbf{G} + \mathbf{k}\|^2}{2} < E_{\text{cin}}^{\lim}$$
$$\mathbf{G} + \mathbf{k}\|^2 < \|\mathbf{G}_{\lim} + \mathbf{k}\|^2 . \tag{II.8}$$

Ainsi la fonction de Bloch s'exprime-t-elle en pratique par :

 $\|$

$$\Psi_{n,\mathbf{k}}^{\text{él}}(\mathbf{r}) = \sum_{\{\mathbf{G}\}}^{\mathbf{G}_{\text{lim}}} c_{n,\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} .$$
(II.9)

Dans la grande majorité des programmes de simulation basés sur un code « *périodique* », cette condition de coupure est donnée en terme d'énergie E_{cin}^{lim} , plus qu'en terme de rayon **G**_{lim}, car elle est

II.2 Le théorème de Bloch.

ainsi plus facilement transférable d'un système à l'autre. Néanmoins cette condition doit être impérativement évaluée à chaque début de simulation afin de vérifier la bonne convergence de l'énergie vis-à-vis de la base de fonctions.

ENCADRÉ II.1 Construction du réseau réciproque

Soit \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 et \mathbf{a}_3 un ensemble de vecteurs primitifs d'un système cristallin définissant en cristallographie un espace direct – *i.e.* espace réel. Le réseau réciproque associé est alors défini par les relations de structure suivantes [148] :

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{V} \mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3 ,$$
$$\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{V} \mathbf{a}_3 \wedge \mathbf{a}_1 ,$$
$$\mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{V} \mathbf{a}_1 \wedge \mathbf{a}_2 ,$$

où *V* représente le volume du réseau de l'espace direct définit par l'ensemble des vecteurs $\{\mathbf{a}_i\}_{i=1}^3$.

Aussi pouvons-nous remarquer que plus le réseau est pris grand, plus la taille du réseau réciproque sera petit, et inversement, plus la taille de l'espace direct est petite, plus la taille du réseau réciproque sera grande.

II.2.2 Limite du théorème de Bloch.

Il faut bien garder en mémoire que tout ce formalisme n'est valable que dans le cas où l'électron peut être approximé par une particule libre. Or, cette approximation n'est valable que dans les zones de l'espace où le potentiel extérieur varie faiblement. C'est pourquoi ce développement ne peut être appliqué aux électrons de cœur, ni même aux électrons de valence dans les régions proches des centres atomiques. En effet, pour ces deux types d'électrons, la fonction d'onde mono-électronique qui leur est associée varie fortement en raison du gain d'énergie cinétique lié à l'attraction du noyau. Or, pour rendre compte de ces fortes variations, il faudrait un nombre extrêmement grand d'ondes planes, ce qui numériquement est impossible. Cependant, deux solutions permettent de remédier à ce problème : (i) en modifiant directement la fonction de Bloch dans la région du cœur, ou (ii) en traitant de façon moyenne la contribution des états de cœur par le développement d'un pseudo-potentiel. Les méthodes linéarisées.

L'idée de ces méthodes est de diviser l'espace en deux parties : une région constituée d'un ensemble de sphères centrées autour des centres atomiques et paramétrées par un rayon de coupure \mathbf{r}_c^I (région de cœur) – où I renvoie à l'indice de l'atome – et une région interstitielle (FIGURE II.3). L'une de ces méthodes la plus largement utilisée est la méthode LAPW pour *Linear Augmented Plane Waves* [150]. Dans cette stratégie, la fonction d'onde d'un électron de valence centrée autour de l'atome I est décrite par une base d'ondes planes dans la région interstitielle, laquelle doit être alors caractérisée par une faible variation du potentiel extérieur, et, au sein des sphères de rayon \mathbf{r}_c^I , par une base d'orbitales atomiques, solutions numériques de l'équation de Schrödinger pour l'atome donné. Il en va de même

ANNEXE II : Implémentation de la théorie de la fonctionnelle de la densité dans le cas d'un code « périodique »

pour les électrons de cœur, lesquels sont uniquement décrits dans les sphères atomiques.



Les méthodes des pseudo-potentiels.



Les méthodes basées sur l'emploi d'un pseudo-potentiel se fondent sur l'hypothèse suivant laquelle seuls les électrons de valence participent à la liaison chimique et à l'ensemble des propriétés du système [151]. L'idée est donc de « *geler* » les électrons de cœur dans leurs configurations électroniques, et de ne décrire que les électrons de valence, lesquels se déplaceraient alors dans un potentiel cou-

II.3 Échantillonnage de la zone de Brillouin.

lombien effectif lié aux effets d'écrantage desdits électrons de cœur⁵. Aussi cette famille de méthodes consiste-t-elle à modifier directement l'expression de l'hamiltonien des équations KS (I.37) de manière à rendre la fonction d'onde des électrons de valence, dans la région proche des noyaux, lisse, et ainsi, à décrire la totalité de la fonction d'onde de l'électron de valence par une unique base d'ondes planes (FI-GURE II.4). Cela accélère nettement les temps de calculs par rapport aux méthodes précédentes; c'est pourquoi elles sont très appréciées.

Actuellement nous utilisons préférentiellement la méthode PAW pour *Projector Augmented Wave* [27]. Celle-ci combine le formalisme de la DFT associé aux méthodes dites « *tous électrons* » et les méthodes pseudo-potentiels. Cette méthode a l'avantage d'avoir la précision d'un calcul LAPW avec un temps de calcul moindre.

II.3 Échantillonnage de la zone de Brillouin.



huit points de ce type. Enfin, c'est sur ces points que sont intégrées les propriétés du système.

La détermination de certaines caractéristiques physiques comme l'énergie, ou la densité d'état, nécessite un calcul d'intégration dans l'espace réciproque. Or, aucune intégration ne peut être menée numériquement sans une discrétisation dudit espace [149]. Cette discrétisation consiste à échantillon-

^{5.} On retrouve là l'idée maîtresse des charges effectives de Slater.

ANNEXE II : Implémentation de la théorie de la fonctionnelle de la densité dans le cas d'un code « périodique »

ner la première zone de Brillouin 6 (PZB) en réalisant une grille de points ${\bf k}.$

La méthode la plus largement utilisée est celle dite des points spécifiques de Monkhorst-Pack (FI-GURE II.5) [149]. Elle consiste à créer une grille de points régulièrement espacés au sein de la PZB. Dans cette zone le motif cristallin est unique; de plus, il est invariant, non seulement par translation, mais aussi par les opérations de symétrie d'orientation.

L'ensemble de ces opérations de symétrie, auquel répond le motif, constitue alors un groupe ponctuel de symétrie, et il est alors possible de déduire de ces éléments un sous-espace de la PZB. Ce sous-espace est qualifié de première zone de Brillouin irréductible (PZBI), et sa connaissance permet de réduire grandement le nombre de points **k** sur lesquels effectuer la sommation. Les points inclus dans cette zone sont alors affectés d'un poids $\omega(\mathbf{k}_i)$ reflétant leur densité dans la totalité de la PZB. Ils sont définis ainsi :

$$\omega(\mathbf{k}_i) = \frac{N_{\mathbf{k}_i}}{N_{\mathbf{k}}^{\text{Tot}}},\tag{II.10}$$

où $N_{\mathbf{k}_i}$ est le nombre de points **k** irréductibles de type *i* dans la totalité de la PZB, et $N_{\mathbf{k}}^{\text{Tot}}$ le nombre total de points **k** composant la grille de points.

ENCADRÉ II.2 Remarque sur l'échantillonnage de la zone de Brillouin.

Suivant la taille de la cellule de calcul, et sa composition, le nombre nécessaire de points **k** pour discrétiser la PZB peut varier. Par exemple, si la cellule de calcul présente un grand nombre de mailles élémentaires, répétées par translations, leur taille dans l'espace direct sera alors petite. Or, en vertu des règles de construction du réseau réciproque (ENCADRÉ II.1), leur représentation dans l'espace réciproque sera à l'inverse très grande, et la grille de points **k** pour décrire la PZB devra être dense. Autrement, si la boîte de simulation se compose d'une unique maille élémentaire, ou si la symétrie de translation – au sein de la cellule de calcul – est rompue par la présence d'un défaut, alors la maille élémentaire est grande dans l'espace direct, et sa transformation dans l'espace réciproque conduit à une maille toute petite. Dans ce contexte, un faible nombre de points **k** peut être utilisé.

II.3.1 Résolution des équations Kohn-Sham et détermination de l'énergie électronique.

Abordons maintenant la résolution des équations Kohn-Sham [133] et la détermination de l'énergie électronique. Le problème initial consistait à diagonaliser une matrice de dimension infinie. Par l'emploi du théorème de Bloch, le problème se réduit à diagonaliser un ensemble de matrices, de taille finie, localisées en différents points **k** de la PZBI. Les équations KS (I.37) se réécrivent alors en un point

^{6.} Comme nous l'avions dit précédemment, la cellule de calcul peut décrire une maille élémentaire, ou un ensemble de mailles élémentaires. Cette dernière correspond au plus petit volume possible, qui, translaté dans les trois directions imposées par les vecteurs \mathbf{a}_i du réseau reproduit le cristal entier. Cette maille est aussi appelée cellule de Wigner-Seitz (WS) dans l'espace réel, et son analogue dans l'espace réciproque correspond à la première zone de Brillouin (PZB).

II.3 Échantillonnage de la zone de Brillouin.

 \mathbf{k}_i de l'espace des moments comme :

$$H_{\mathbf{k}_{i}}^{\text{eff}} \sum_{\{\mathbf{G}+\mathbf{k}_{i}\}}^{\mathbf{G}_{\text{lim}}} c_{n,\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k}_{i})\cdot\mathbf{r}} = \epsilon_{n,\mathbf{k}_{i}} \sum_{\{\mathbf{G}+\mathbf{k}_{i}\}}^{\mathbf{G}_{\text{lim}}} c_{n,\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k}_{i})\cdot\mathbf{r}}.$$
 (II.11)

En multipliant à gauche et à droite de l'égalité par un élément conjugué de la base $\{e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k}_i)\cdot\mathbf{r}}\}$, et en intégrant sur tout l'espace, il vient :

$$\sum_{\{\mathbf{G}+\mathbf{k}_i\}}^{\mathbf{G}_{\text{lim}}} c_{n,\mathbf{G}} \int e^{-i(\mathbf{G}'+\mathbf{k}_i)\cdot\mathbf{r}} H_{\mathbf{k}_i}^{\text{eff}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k}_i)\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \sum_{\{\mathbf{G}+\mathbf{k}_i\}}^{\mathbf{G}_{\text{lim}}} c_{n,\mathbf{G}} \epsilon_{n,\mathbf{k}_i} \int e^{-i(\mathbf{G}'+\mathbf{k}_i)\cdot\mathbf{r}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k}_i)\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} .$$
(II.12)

$$\sum_{\{\mathbf{G}+\mathbf{k}_i\}}^{\mathbf{G}_{\text{lim}}} c_{n,\mathbf{G}} \left(H_{\mathbf{k}_i}^{\text{eff}}(\mathbf{G}',\mathbf{G}) - \epsilon_{n,\mathbf{k}_i} S(\mathbf{G}',\mathbf{G}) \right) = 0, \qquad (\text{II.13})$$

où $H_{\mathbf{k}_i}^{\text{eff}}(\mathbf{G}', \mathbf{G})$ et $S(\mathbf{G}', \mathbf{G})$ représentent, respectivement, un élément de matrice de l'hamiltonien effectif, ainsi qu'un élément de la matrice de recouvrement de la base d'ondes planes. En réécrivant l'équation (II.13) sous forme matricielle, nous reconnaissons l'équation séculaire qui doit être résolue à l'aide d'un calcul SCF, telle que :

$$\det\left[\mathbf{H}_{\mathbf{k}_{i}}^{\text{eff}} - \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}_{i}}\mathbf{S}\right] = 0.$$
(II.14)

L'énergie totale du système est enfin obtenue en sommant l'ensemble des valeurs propres, associées aux $N_{\text{\'el}}$ premiers états occupés, sur l'ensemble des points \mathbf{k}_i

$$E_{0,\text{él}}[\rho_0] = \sum_{\mathbf{k}_i}^{N_{\mathbf{k}_i}} \omega(\mathbf{k}_i) \left(\sum_{n=1}^{N_{\text{él}}} \epsilon_{n,\mathbf{k}_i} \right).$$
(II.15)
ANNEXE II : Implémentation de la théorie de la fonctionnelle de la densité dans le cas d'un code « périodique »

Données

ANNEXE

III.1 Géométries des formes tautomères.

TABLEAU III.1

Géométrie des conformères K2, ET et E

		Gé	ométrie K2	(Å)	Gé	ométrie ET	(Å)	Géométrie E (Å)			
Atome	Charge Z	x	у	z	x	у	z	x	у	z	
С	6	5,30119	5,05512	3,57340	4,46067	5,02811	3,76881	5,00000	5,07145	3,56690	
С	6	5,28770	6,39989	4,28859	5,13601	6,18494	4,42072	5,00000	6,28439	4,31750	
С	6	4,68884	3,90589	4,38464	4,68838	3,69328	4,26871	5,00000	3,85446	4,22560	
С	6	3,96098	7,10186	4,38491	4,76252	7,52908	3,80809	5,00000	7,60724	3,59852	
С	6	4,91997	2,51698	3,83364	5,38843	2,52879	3,67758	5,00000	2,53660	3,52137	
0	8	6,32275	6,86170	4,75092	5,88671	6,11419	5,39368	5,00000	6,27017	5,58986	
0	8	4,02971	4,09541	5,39751	4,10928	3,60011	5.41729	5,00000	3,80142	5,54716	
Н	1	6,33520	4,79890	3,30692	4,21232	5,18363	2,71591	5,00000	5,09540	2,47913	
Н	1	4,72952	5,11761	2,63152	3,68138	4,74181	4,99763	5,00000	4,82119	5,83880	
Н	1	4,04202	7,98994	5,01813	5,16919	8,33134	4,43155	5,00000	8,42350	4,32669	
Н	1	3,62445	7,39482	3,37790	5,16356	7,61976	2,78886	5,88354	7,68972	2,94933	
Н	1	3,21388	6,40495	4,78852	3,67012	7,62669	3,74047	4,11646	7,68972	2,94933	
Н	1	4,69025	1,76860	4,59796	5,44347	1,70581	4,39738	5,00000	1,71656	4,24560	
Н	1	5,94464	2,38746	3,46522	6,38752	2,79976	3,31448	5,88388	2,44926	2,87620	
Н	1	4,24760	2,36146	2,97606	4,81430	2,18775	2,80059	4,11612	2,44926	2,87620	

Géométrie des conformères de la molécule d'acétylacétone dans le vide. Ces géométries ont été obtenues via le programme VASP par un calcul PAW/PW91/PW. La boîte de simulation a été choisie de géométrie cubique et paramétrée par un paramètre de maille a = b = c = 10 Å; l'énergie de coupure de chaque atome a été choisie telle que : C 400 eV; O 400 eV et H 700 eV.

FIGURE III.1

Représentation des géométries des conformères K2, ET et E



Géométrie des conformères K2(1W), ET(1W) et E(1W)

		Géor	nétrie K2(1)	W) (Å)	Géon	Géométrie ET(1W) (Å)			Géométrie E(1W) (Å)		
Atome	Charge Z	x	у	z	x	у	z	x	у	z	
С	6	5,85077	4,94237	5,17320	5,73168	4,98062	5,29139	4,80587	4,92962	4,94618	
С	6	5,10094	6,14267	5,79080	5,29004	6,25770	5,88081	5,09388	6,10514	5,69551	
С	6	5,40238	3,60638	5,73343	5,31777	3,68550	5,83065	4,95076	3,68067	5,53049	
С	6	4,82825	7,28818	4,84514	4,85484	7,33044	4,90371	5,01298	7,45914	5,04891	
С	8	4,51523	2,75785	4,86011	4,69334	2,69034	4,88452	4,75028	2,9208	4,80450	
Ο	8	4,78840	6,17075	6,96903	5,31735	6,51201	7,10280	5,45372	6,02737	6,92030	
Ο	8	5,74652	3,23369	6,85246	5,50200	3,34095	7,02923	5,31552	3,56649	6,79675	
0	8	7,72438	4,97806	7,88738	7,38659	4,93142	7,26924	8,25273	5,82747	7,72509	
Н	1	5,77543	4,97038	4,07841	5,71768	5,00222	4,19869	4,49751	5,00500	3,90656	
Н	1	7,01599	4,31979	7,68705	6,67431	4,16709	7,45047	5,42628	4,56513	7,12014	
Н	1	4,48808	8,16413	5,40518	4,60932	8,24818	5,44706	4,88861	8,23272	5,81370	
Н	1	5,72740	7,53000	4,25981	5,66568	7,53210	4,18803	5,95168	7,65797	4,50899	
Н	1	4,05316	6,98901	4,12377	3,98746	7,00027	4,31585	4,19642	7,50957	4,31808	
Н	1	4,15396	1,88729	5,41568	4,48834	1,75193	5,40928	4,51316	1,59213	5,51432	
Н	1	5,08659	2,42204	3,98036	5,37111	2,49951	4,03948	5,67732	2,11545	4,27988	
Н	1	3,66798	3,34255	4,47461	3.76306	3,09156	4,45908	3,95645	2,47730	4,05406	
Н	1	7,23792	5,73065	8,26368	6,84152	5,70685	7,59900	7,31627	6,04850	7,53835	
Н	1	6,90105	5,09866	5,47281	6,95803	5,00801	6,14194	8,37163	4,94556	7,33501	

Géométrie des conformères de la molécule d'acétylacétone en présence d'une molécule d'eau. Ces géométries ont été obtenues via le programme VASP par un calcul PAW/PW91/PW. La boîte de simulation a été choisie de géométrie cubique et paramétrée par un paramètre de maille a = b = c = 10 Å; l'énergie de coupure de chaque atome a été choisie telle que : C 400 eV; O 400 eV et H 700 eV.

Représentation des géométries des conformères K2(1W), ET(1W) et E(1W)



K2(1W)



ET(1W)



III.1 Géométries des formes tautomères.

TABLEAU III.3Géométrie des conformères K2(2W), ET(2W) et E(2W)

		Géon	nétrie K2(2)	W) (Å)	Géon	nétrie ET(2)	N) (Å)	Géométrie E(2W) (Å)		
Atome	Charge Z	x	у	z	x	у	z	x	у	z
С	6	6,48473	5,99738	6,05396	6,46109	5,98970	6,08205	5,99007	6,00281	5,98167
С	6	6,24689	4,69143	6,77964	6,30338	4,70395	6,77384	6,03875	4,80076	6,75887
С	6	6,23777	7,32340	6,72514	6,28120	7,29389	6,72178	5,97437	7,23947	6,62405
С	6	5,93747	3,50769	5,89076	5,94794	3,51777	5,89395	5,98677	3,45384	6,08751
С	8	5,71679	8,42912	5,84283	5,74395	8,41156	5,85244	5,91222	8,55055	5,91110
Ο	8	6,38902	4,53931	7,98963	6,51858	4,50402	7,98568	6,13166	4,84825	8,02724
Ο	8	6,53500	7,56350	7,89656	6,60865	7,57016	7,89885	6,02699	7,30988	7,93690
0	8	8,56045	6,05239	8,80368	8,54404	6,06702	8,68546	9,19008	5,52861	8,89888
0	8	9,30881	6,10679	6,29507	9,08708	6,08281	6,30500	9,22174	6,05182	5,97757
Н	1	6,05579	5,97160	5,04546	6,09195	5,96588	5,05212	5,89054	5,95646	4,89837
Н	1	8,00407	5,24523	8,83725	7,94079	5,27180	8,71629	8,30347	5,12725	8,93415
Н	1	5,82471	2,60938	6,50512	5,82923	2,62525	6,51609	5,98722	2,66144	6,84274
Н	1	6,76375	3,36165	5,17734	6,76131	3,34350	5,17225	6,85189	3,31773	5,42318
Н	1	5,03175	3,67886	5,29365	5,03677	3,69525	5,30788	5,08906	3,36827	5,46018
Н	1	5,55357	9,32865	6,44363	5,57862	9,30372	6,46450	5,85711	9,36479	6,63941
Н	1	6,47113	8,64390	5,06902	6,48553	8,64936	5,07404	6,81039	8,68911	5,29409
Н	1	4,79660	8,13707	5,32051	4,81768	8,12490	5,33796	5,04431	8,59041	5,24072
Н	1	7,84370	6,72400	8,63185	7,80267	6,76541	8,54660	6,08439	6,30028	8,25178
Н	1	9,14521	6,02696	7,30131	8,96921	6,02774	7,47014	9,29997	5,78917	7,95907
Н	1	7,62595	5,99980	5,93821	7,89065	5,99727	6,03336	8,25681	5,99826	5,80924
Н	1	9,73882	5,28563	6,00884	9,57164	5,31276	5,95918	9,60061	5,26365	5,55208

Géométrie des conformères de la molécule d'acétylacétone en présence de deux molécules d'eau. Ces géométries ont été obtenues via le programme VASP par un calcul PAW/PW91/PW. La boîte de simulation a été choisie de géométrie cubique et paramétrée par un paramètre de maille a = b = c = 12 Å; l'énergie de coupure de chaque atome a été choisie telle que : C 400 eV; O 400 eV et H 700 eV.

FIGURE III.3

Représentation des géométries des conformères K2(2W), ET(2W) et E(2W)



K2(2W)



ET(2W)



E(2W)

Géométrie des conformères K2(3W), ET(3W) et E(3W)

— A	D			
1 //	RI			
	(D)	/	-1 U	1.4

		Géom	étrie K2(3V	V) (Å)	Géom	étrie ET(3V	V) (Å)	Géométrie E(3W) (Å)			
Atome	Charge Z	x	у	z	x	у	z	x	у	z	
С	6	5,94702	6,01345	5,93617	6,09233	5,95140	6,01371	5,81289	5,96338	6,10962	
С	6	5,71737	4,73307	6,72368	5,85239	4,66840	6,68598	5,81071	4,66908	6,76006	
С	6	5,89585	7,36692	6,59583	5,93372	7,27971	6,60773	5,90523	7,25309	6,64026	
С	6	5,82988	3,47390	5,89309	5,66273	3,48008	5,75891	5,71373	3,46739	5,83604	
С	8	5,60693	8,52411	5,66970	5,64049	8,41115	5,63834	5,63498	8,43115	5,73364	
Ο	8	5,48987	4,69384	7,92689	5,86629	4,46729	7,91476	5,89531	4,46049	7,99248	
Ο	8	6,16281	7,57317	7,77964	6,06616	7,57115	7,81345	6,22978	7,60766	7,85163	
Ο	8	9,60027	5,57618	7,82112	9,51108	5,91191	8,03960	9,73876	5,92383	7,85889	
0	8	8,86490	5,60100	5,26068	8,70579	5,65013	5,76162	8,70893	5,61587	5,35402	
0	8	7,56992	5,96323	9,46641	7,43948	6,00460	9,36836	7,45598	6,05127	9,32124	
Н	1	5,32403	5,99818	5,02818	5,79292	5,92634	4,95944	5,54479	5,93726	5,05037	
Н	1	10,44864	5,77094	8,24587	10,07681	5,17114	8,31456	10,43135	5,26510	8,02825	
Н	1	5,81558	2,59418	6,54367	5,59858	2,56234	6,35157	5,67395	2,55252	6,43482	
Н	1	6,75503	3,49614	5,29926	6,51502	3,40992	5,06687	6,60192	3,43302	5,18664	
Н	1	4,99227	3,41326	5,18197	4,75739	3,58927	5,14605	4,83523	3,52235	5,17903	
Н	1	5,74693	9,47200	6,19767	5,77070	9,36979	6,15051	5,77707	9,36341	6,28864	
Н	1	6,28095	8,47655	4,80103	6,29887	8,36474	4,75938	6,32248	8,42352	4,87587	
Н	1	4,58195	8,46069	5,27663	4,60749	8,33747	5,26870	4,61479	8,39786	5,32988	
Н	1	6,99022	6,56870	8,92885	6,92668	6,74654	8,90718	6,73499	6,88685	8,51029	
Н	1	9,22831	5,63581	6,19577	9,14493	5,77983	6,84052	9,45316	5,79174	6,91272	
Н	1	6,99603	5,92933	5,54366	7,48482	5,83610	5,85439	7,75060	5,81059	5,53116	
Н	1	9,41086	6,20843	4,73716	9,07830	6,31862	5,16044	8,98606	6,24805	4,66948	
Н	1	8,87131	5,74029	8,50426	8,59732	5,93442	8,68998	8,35073	5,95135	8,88290	
Н	1	7,04931	5,13871	9,46881	6,86954	5,25315	9,02923	6,91458	5,26133	9,02558	

Géométrie des conformères de la molécule d'acétylacétone en présence de trois molécules d'eau. Ces géométries ont été obtenues via le programme VASP par un calcul PAW/PW91/PW. La boîte de simulation a été choisie de géométrie cubique et paramétrée par un paramètre de maille a = b = c = 15 Å; l'énergie de coupure de chaque atome a été choisie telle que : C 400 eV; O 400 eV et H 700 eV.

FIGURE III.4

Représentation des géométries des conformères K2(3W), ET(3W) et E(3W)



III.1 Géométries des formes tautomères.

TABLEAU III.5Géométrie des conformères K2(4W), ET(4W) et E(4W)

		Géom	étrie K2(4V	V) (Å)	Géom	étrie ET(4V	V) (Å)	Géométrie E(4W) (Å)			
Atome	Charge Z	x	у	z	x	у	z	x	у	z	
С	6	5,53783	6,06352	6,02011	5,54068	6,05556	6,05559	5,42419	6,00659	6,12113	
С	6	5,55060	4,73996	6,74214	5,61143	4,75635	6,71553	5,41697	4,69125	6,71507	
С	6	5,50769	7,41146	6,68974	5,54133	7,37832	6,67470	5,46577	7,29712	6,67542	
С	6	5,44647	3,53731	5,82760	5,40335	3,55211	5,80677	5,39934	3,53051	5,73316	
С	8	5,08631	8,54444	5,78103	5,07574	8,51461	5,77749	5,25529	8,47029	5,74670	
Ο	8	5,70071	4,58067	7,95135	5,90361	4,53023	7,90718	5,43678	4,40620	7,93767	
Ο	8	5,85403	7,64648	7,84633	5,92800	7,66537	7,82483	5,66673	7,64845	7,90445	
0	8	9,63047	5,86797	8,45410	9,59515	5,85579	8,37152	9,08464	5,69414	9,23908	
Ο	8	9,79207	5,24173	5,94074	9,69720	5,32987	5,97713	9,85813	5,12293	6,71690	
0	8	7,29683	6,11206	9,56204	7,35794	6,11928	9,40957	6,46059	6,07599	9,5736	
0	8	7,93631	6,22863	4,39369	7,81260	6,16538	4,69655	8,17958	6,17232	4,8766	
Н	1	4,78891	6,03178	5,21418	4,94493	6,02474	5,13556	5,20997	6,00238	5,0495	
Н	1	10,12833	5,25050	9,01304	10,08219	5,21224	8,91132	9,43522	4,97431	9,7883	
Н	1	5,30739	2,62883	6,42095	5,21393	2,66234	6,41544	5,27486	2,59165	6,28093	
Н	1	6,38859	3,45153	5,26261	6,33290	3,37927	5,24042	6,35713	3,49441	5,19129	
Н	1	4,63978	3,64423	5,09087	4,59588	3,69682	5,07841	4,60411	3,63625	4,9834	
Н	1	5,42300	9,49727	6,20082	5,43627	9,46588	6,18206	5,79495	9,34307	6,1303	
Н	1	5,49161	8,40815	4,76941	5,43174	8,38763	4,74639	5,58339	8,25221	4,7239	
Н	1	3,98897	8,55836	5,69771	3,97645	8,53939	5,74671	4,18575	8,72484	5,71243	
Н	1	6,84392	6,85409	9,08976	6,88777	6,87729	8,95190	6,04706	6,89961	8,7001	
Н	1	9,69214	5,47729	6,92973	9,63112	5,55174	7,07121	9,35800	5,47751	8,2980	
Н	1	6,50247	6,08746	5,41425	6,80546	6,10272	5,33624	7,27859	6,14377	5,29563	
Н	1	10,62505	5,65721	5,66412	10,51368	5,74338	5,64970	10,73751	5,49740	6,5433	
Н	1	8,71253	5,97113	8,89890	8,61137	5,98246	8,83165	7,45722	5,95367	9,48247	
Н	1	6,75548	5,36530	9,21480	6,80354	5,38430	9,01000	6,04144	5,28615	9,0902	
Н	1	8,66294	5,83771	4,98919	8,73379	5,75121	5,31158	9,26532	5,49485	6,00318	
Н	1	7,86612	5,63352	3,63004	7,68204	5,64034	3,88730	8,08434	5,73291	4,0147	

Géométrie des conformères de la molécule d'acétylacétone en présence de quatre molécules d'eau. Ces géométries ont été obtenues via le programme VASP par un calcul PAW/PW91/PW. La boîte de simulation a été choisie de géométrie cubique et paramétrée par un paramètre de maille a = b = c = 16 Å; l'énergie de coupure de chaque atome a été choisie telle que : C 400 eV; O 400 eV et H 700 eV.

FIGURE III.5

Représentation des géométries des conformères K2(4W), ET(4W) et E(4W)





180

III.2 Potentiels d'ionisation pour les systèmes micro-solvatés.



III.3 Paramètres de la grille de points pour chaque mode normal.

TABLEAU III.6

Précisions numériques et paramètres des grilles de points

	Précisions n	umériques (eV)	Parama	ètres de la grille	
Fréquences (cm ⁻¹)	$\Delta E_{\rm vib}^{0,i}$	$\Delta E_{\rm vib}^{14,i}$	N	L (bohr)	Attributions des modes normaux
3278	$2,418.10^{-5}$	$-2,859.10^{-4}$	1200	200	v C1–H2
3235	2,882.10 ⁻⁵	$-3,414.10^{-4}$	1200	200	v_a CH ₃ (atomes dans le plan moléculaire)
3214	3,263.10 ⁻⁵	$-3,869.10^{-4}$	1200	200	v_a CH ₃ (atomes dans le plan moléculaire)
3187	3,349.10 ⁻⁵	$-3,971.10^{-4}$	1200	200	v_a CH ₃ (atomes hors du plan moléculaire)
3186	3,537.10 ⁻⁵	$-4,196.10^{-4}$	1200	200	v_a CH ₃ (atomes hors du plan moléculaire)
3099	3,641.10 ⁻⁵	$-4,320.10^{-4}$	1200	200	v _s CH ₃
3086	$3,685.10^{-5}$	$-4,373.10^{-4}$	1200	200	v _s CH ₃
3037	3,709.10 ⁻⁵	$-4,402.10^{-4}$	1200	200	v O1–H1
1723	3,711.10 ⁻⁵	$-4,403.10^{-4}$	1200	200	$v_a C2 = C1 - C3 = O2 + \delta O1 - H1$
1697	3,880.10 ⁻⁵	$-4,606.10^{-4}$	1200	200	$v_s C2 = C1 - C3 = O2 + \delta O1 - H1$
1507	4,919.10 ⁻⁵	$-5,848.10^{-4}$	1200	200	v_a C3-C1=C2-O1 + δ O1-H1 + δ C1-H2
1474	5,069.10 ⁻⁵	$-6,027.10^{-4}$	1200	200	δ_a CH ₃ (atomes hors du plan)
1474	$1,576.10^{-4}$	-1,882.10 ⁻³	1200	200	δ_a CH ₃ (atomes hors du plan)
1469	$1,640.10^{-4}$	-1,959.10 ⁻³	1200	200	δ_a CH ₃ (atomes dans le plan)
1460	$1,627.10^{-4}$	$-1,944.10^{-3}$	1200	200	δ_a CH ₃ (atomes dans le plan)
1439	$1,735.10^{-4}$	-2,073.10 ⁻³	1200	200	v_s C3-C1=C2-O1 + v C3=O2 + δ O1-H1
1400	$1,734.10^{-4}$	$-2,071.10^{-3}$	1200	200	$\delta_s \operatorname{CH}_3$
1382	$1,764.10^{-4}$	$-2,108.10^{-3}$	1200	200	$\delta_s \mathrm{CH}_3$
1299	$1,787.10^{-4}$	-2,136.10 ⁻³	1200	200	v_s C2=C1-C3 + v C-CH ₃ + δ O1-H1
1190	$1,849.10^{-4}$	$-2,209.10^{-3}$	1200	200	δ C1-H1
1056	$1,944.10^{-5}$	$8,274.10^{-3}$	1200	1200	ρ CH ₃ (atomes hors du plan moléculaire)
1037	1,874.10 ⁻⁵	$7,979.10^{-3}$	1200	1200	ρ CH ₃ (atomes hors du plan moléculaire)
1030	1,849.10 ⁻⁵	$7,872.10^{-3}$	1200	1200	ρ CH ₃ (atomes dans le plan moléculaire)
1013	$1,787.10^{-5}$	$7,609.10^{-3}$	1200	1200	ρ CH ₃ (atomes dans le plan moléculaire)
1003	$1,753.10^{-5}$	$7,462.10^{-3}$	1200	1200	γ O1-H1
952	$1,578.10^{-5}$	$6,721.10^{-3}$	1200	1200	$\rho CH_3 + \nu C1 - C3 + \delta C2 = C1 = C3$
929	$1,501.10^{-5}$	$6,394.10^{-3}$	1200	1200	v C2–O1 (léger) + v C–CH3 + ρ CH ₃
777	$1,048.10^{-5}$	$4,470.10^{-3}$	1200	1200	γ C1-H2
657	7,479.10 ⁻⁶	3,192.10 ⁻³	1200	1200	Δ Anneau + ρ CH ₃
635	$6,989.10^{-6}$	$2,984.10^{-3}$	1200	1200	Γ Anneau + π CH ₃
548	$5,196.10^{-6}$	$2,222.10^{-3}$	1200	1200	Γ Anneau + π CH ₃
509	4,479.10 ⁻⁶	1,917.10 ⁻³	1200	1200	Δ Anneau + δ C–CH ₃
393	$2,657.10^{-6}$	$1,141.10^{-3}$	1200	1200	Δ Anneau + δ C–C2=C1 + δ C1–C3–C
369	$2,335.10^{-6}$	1,004.10 ⁻³	1200	1200	$v \operatorname{H1} \cdots \operatorname{O2} + \rho \operatorname{CH}_3$
233	9,208.10 ⁻⁷	4,006.10 ⁻⁴	1200	1200	Δ Anneau + δ C–CH ₃
189	6,036.10 ⁻⁷	$2,646.10^{-4}$	1200	1200	Γ Anneau + τ CH ₃
154	3,967.10 ⁻⁷	1,755.10 ⁻⁴	1200	1200	Γ Anneau + τ CH ₃
116	2,186.10 ⁻⁷	9,832.10 ⁻⁵	1200	1200	au CH ₃
29	$1,036.10^{-8}$	$5,540.10^{-6}$	1200	1200	au CH ₃

Précisions numérique obtenues pour le niveau vibrationnel fondamental v = 0 et le niveau vibrationnel excité v = 14 pour l'ensemble des modes normaux de la molécule d'acétylacétone prise sous sa forme énol C_s. Les paramètres des grilles de points permettant d'obtenir ces précisions numériques sont également fournis.

(v vibration de liaison, δ déformation d'angle dans le plan de la molécule, ρ balancement, γ déformation d'angle en-dehors du plan de la molécule, Δ déformation du cycle dans le plan de la molécule, Γ déformation du cycle en-dehors du plan de la molécule, τ torsion) 1 bohr (u.a.) = 0,529 Å.

III.4 Composantes du moment dipolaire le long des coordonnées normales réduites.

	Momen	t dipolaire en –Q	_{<i>i</i>,max} (D)	Momen	t dipolaire en $+Q_i$	i,max (D)	
Fréquences (cm ⁻¹)	$\boldsymbol{\mu}_{\boldsymbol{X}}\left(-\boldsymbol{Q}_{\boldsymbol{i},\max}\right)$	$\mu_{Y}\left(-Q_{i,\max}\right)$	$\mu_Z(-Q_{i,\max})$	$\mu_X(+Q_{i,\max})$	$\mu_{Y}(+Q_{i,\max})$	$\mu_Z(+Q_{i,\max})$	Q _{i,max} (bohi
3278	0,012	-0,582	-3,470	0,012	-0,545	-3,412	22
3235	0,008	-0,576	-3,371	0,018	-0,529	-3,510	22
3214	0,003	-0,638	-3,505	0,028	-0,519	-3,416	22
3187	0,077	-0,581	-3,448	-0,058	-0,553	-3,439	22
3186	-0,046	-0,545	-3,469	0,070	-0,535	-3,455	22
3099	0,002	-0,576	-3,413	0,016	-0,553	-3,494	22
3086	0,002	-0,466	-3,444	0,016	-0,636	-3,473	22
3037	0,010	-0,050	-3,342	0,013	-0,935	-3,576	22
1723	0,010	-0,033	-3,848	0,013	-1,091	-3,042	30
1697	0,014	-1,023	-3,638	0,009	-0,132	-3,257	30
1507	0,010	-0,352	-3,237	0,013	-0,800	-3,659	32
1474	0,079	-0,584	-3,565	-0,057	-0,536	-3,355	32
1474	0,042	-0,514	-3,245	-0,018	-0,608	-3,669	32
1469	-0,079	-0,563	-3,462	0,103	-0,557	-3,447	32
1460	0,012	-0,512	-3,691	0,011	-0,598	-3,222	32
1439	0,014	-0,912	-3,515	0,009	-0,215	-3,392	33
1400	0,012	-0,539	-3,572	0,011	-0,583	-3,332	33
1382	0,011	-0,682	-3,302	0,012	-0,449	-3,602	33
1299	0,013	-0,894	-3,250	0,011	-0,244	-3,651	34
1190	0,011	-0,452	-3,379	0,012	-0,667	-3,502	36
1056	-0,022	-0,563	-3,458	0,045	-0,564	-3,457	38
1037	0,161	-0,563	-3,459	-0,137	-0,565	-3,458	38
1030	0,012	-0,631	-3,356	0,012	-0,486	-3,551	38
1013	0,018	-0,469	-3,350	0,005	-0,656	-3,552	39
1003	-0,365	-0,547	-3,439	0,388	-0,548	-3,441	39
952	0,012	-0,581	-3,440	0,011	-0,551	-3,474	40
929	0,012	-0,382	-3,491	0,011	-0,749	-3,422	40
777	0,283	-0,588	-3,379	-0,259	-0,590	-3,380	44
657	0,014	-0,745	-3,362	0,009	-0,374	-3,564	48
635	0,121	-0,549	-3,459	-0,098	-0,554	-3,458	49
548	0,005	-0,542	-3,469	0,018	-0,543	-3,469	53
509	0,011	-0,338	-3,381	0,013	-0,781	-3,549	55
393	0,012	-0,679	-3,482	0,011	-0,437	-3,421	62
369	0,012	-0,608	-3,326	0,011	-0,473	-3,588	64
233	0,011	-0,418	-3,423	0,013	-0,674	-3,486	81
189	0,029	-0,563	-3,462	-0,006	-0,562	-3,462	90
154	0,016	-0,552	-3,459	0,008	-0,550	-3,458	99
116	0,145	-0,535	-3,449	-0,122	-0,535	-3,450	115
29	0.467	-0.567	-3.537	-0.444	-0.567	-3,535	231

Composantes du moment dipolaire le long des modes normaux

Composantes du moment dipolaire, dans le référentiel OXYZ de la molécule, le long de chaque mode normal pris à la coordonnée normale

réduite $\pm Q_{i,\max}$.

1 bohr (u.a.) = 0,529 Å.

III.5 Fréquences et géométries associées aux onze points de référence pour la réaction de tautomérie de la molécule d'acétone.

_EAU III	.8 Fr	équence	s des or	nze géor	nétries d	e référe	nce pou	r le CEl	M assoc	ié à l'a
				End	auoncos (or	,-1,				
	Rassi	n de la form	ne énol	rie	quences (ch	. ,	Bassin	de la forme	cétone	
ET-5	ET-4	ET-3	ET-2	ET-1	ET	ET+1	ET+2	ET+3	ET+4	ET+5
3621.6	4 3619.18	3623.16	3618.94	3312.40	3161.36	3188.96	3181.34	3179.41	3176.90	3175.19
3250.6	3248.64	3252,28	3248.00	3223,02	3153,64	3170.63	3157.39	3148.94	3152.03	3158,24
3158,2	3 3168,29	3172,92	3175,47	3175,88	3097,51	3106,14	3121,31	3118,85	3111,15	3109,45
3157,4	4 3156,95	3151,72	3145,40	3129,21	3078,34	3063,40	3108,74	3106,08	3099,39	3098,85
3116,0	4 3118,75	3120,51	3119,49	3116,99	3026,75	3034,37	3053,22	3047,99	3045,61	3044,25
3041,0	3049,20	3053,31	3048,15	3040,46	1958,99	2499,34	3037,91	3038,25	3034,92	3034,19
1731,6	7 1729,38	1731,00	1706,09	1640,52	1544,04	1674,34	1707,69	1721,19	1729,57	1732,11
1533,6	9 1535,59	1530,50	1532,30	1534,68	1531,97	1560,37	1531,29	1526,51	1529,62	1532,67
1524,5	7 1529,61	1528,92	1524,77	1518,49	1518,30	1520,53	1521,95	1518,17	1518,49	1519,35
1485,5	3 1484,97	1497,72	1500,40	1511,19	1479,44	1501,63	1514,76	1513,31	1512,76	1511,49
1458,6	8 1456,58	1449,34	1447,14	1448,78	1449.07	1462,45	1508,47	1507,41	1508,17	1509,51
1383,7	1 1383,78	1378,95	1397,22	1413,15	1385.72	1451,01	1462,91	1435,14	1440,42	1440,72
1196,4	4 1195,81	1208,61	1250,15	1304,37	1185.72	1398,90	1437,19	1429,33	1433,98	1434,29
1102,4	5 1093,11	1088,47	1091,21	1101,38	1137.88	1271,15	1324,21	1267,76	1265,31	1266,73
1041,0	1 1041,57	1028,69	1025,44	1065,76	1077.41	1145,00	1157,65	1150,56	1149,96	1152,78
988,0	6 987,29	997,06	1022,20	1018,72	1014,18	1108,90	1127,34	1109,40	1108,34	1112,89
860,3	7 856,52	854,37	856,88	877,30	936,60	1023,57	978,12	947,03	943,64	943,94
857,24	4 854,53	844,76	835,02	819,09	843,59	966,77	958,38	936,78	929,64	929,88
722,5	7 720,98	718,96	694,95	785,00	665,30	879,10	826,44	781,08	793,73	795,39
515,43	3 525,52	527,37	585,65	557,80	605,07	668,67	598,19	546,51	528,45	528,63
480,9	4 484,65	505,59	500,22	504,42	408,02	504,68	496,84	493,97	494,61	499,02
471,6	2 477,75	457,31	484,81	422,89	367,33	387,54	319,20	366,69	381,63	383,04
407,6	2 407,34	396,10	379,08	365,83	230,06	219,12	225,01	220,36	199,87	200,70
26,70	32,42	73,68	83,50	114,50	<i>i</i> 2187,55	68,30	89,67	75,97	109,44	188,03



Tableau recensant les fréquences associées aux 24 modes propres de la molécule d'acétone pour l'ensemble des géométries de référence pris le long du chemin d'énergie minimale (CEM). Ces fréquences ont été obtenues au niveau de théorie DFT/B3LYP/6-31G via le programme GAMESS-US. L'ET est caractérisé par une très haute fréquence imaginaire – CIR *i*2 187,55 cm⁻¹.

III.5 Fréquences et géométries associées aux onze points de référence pour la réaction de tautomérie de la molécule d'acétone.

IAD	LEAU	111.9

Géométrie des conformères $\mathbf{ET} - \mathbf{X}$, \mathbf{ET} et $\mathbf{ET} + \mathbf{X}$ de la molécule d'acétone

		Géo	métrie ET-	-5 (Å)	Géo	métrie ET–	4 (Å)	Géométrie ET–3 (Å)			
Atome	Charge Z	x	v	z	x	v	z	x	v	z	
С	6	5,07191	5,03509	5,30017	5,07218	5,03994	5,30069	5,04964	5,04793	5,31154	
С	6	6,18680	4,90074	6,03302	6,18782	4,92220	6,03514	6,19282	4,93375	6,00194	
С	6	3,66239	4,98595	5,81744	3,65942	4,98775	5,81906	3,62866	4,98513	5,83080	
0	8	5,07553	5,26959	3,92034	5,07696	5,24724	3,91633	5,11284	5,23101	3,92430	
Н	1	6.12985	4.71840	7.09887	6.13215	4.76128	7,10474	6.22099	4,86094	7.08130	
н	1	7,18095	4,96995	5,59998	7,18150	4,98316	5,59997	7,14697	4,86984	5,48390	
н	1	5,98628	5,33866	3,57056	5,98829	5,30636	3,56583	6,03373	5,41373	3,65111	
н	1	2,99403	4,60696	5,03897	2,96478	4,88810	4,98133	2,92690	4,99418	4,99359	
Н	1	3,31039	5,98734	6,09681	3,40273	5,90318	6,36600	3,39978	5,83952	6,47904	
Н	1	3,58922	4,34014	6,69667	3,51809	4,14002	6,49704	3,46841	4,07181	6,41352	
		Géor	métrie ET-	-2 (Å)	Géor	métrie ET-	1 (Å)	Gé	ométrie ET	(Å)	
Atome	Charge Z	x	у	z	x	у	z	x	у	z	
С	6	5,01848	5,04017	5,31498	4,98447	5,03056	5,29950	4,97297	5,03255	5,26147	
С	6	6,20135	4,95689	5,95756	6,22406	4,98099	5,91804	6,24242	4,99745	5,89924	
С	6	3,60458	4,97362	5,83847	3,59843	4,96259	5,83650	3,60097	4,95744	5,82987	
0	8	5,14922	5,23555	3,94340	5,16415	5,24320	3,96518	5,14612	5,23886	3,98488	
Н	1	6,29579	5,04519	7,03188	6,34071	5,18159	6,97699	6,36881	5,23468	6,95790	
Н	1	7,05761	4,53951	5,42980	6,93196	4,25503	5,51155	6,84374	4,13807	5,57752	
Н	1	6,08654	5,46881	3,79113	6,13320	5,45999	4,06321	6,31910	5,46522	4,48593	
Н	1	2,88190	4,98991	5,01922	2,85267	4,98655	5,03828	2,84351	4,98838	5,04051	
Н	1	3,39372	5,82642	6,49631	3,42314	5,82443	6,49476	3,44909	5,82440	6,49090	
Н	1	3,46007	4,06201	6,42725	3,46474	4,06176	6,44342	3,47775	4,06349	6,45340	
		Géo	métrie ET+	·1 (Å)	Géo	métrie ET+	2 (Å)	Géo	métrie ET+	3 (Å)	
Atome	Charge Z	x	у	z	x	у	z	x	у	z	
С	6	4,95786	5,03074	5,23863	4,95787	5,03924	5,19976	4,98302	5,06542	5,16151	
С	6	6,26133	5,00048	5,87930	6,28891	4,99644	5,88199	6,28997	4,98811	5,93172	
С	6	3,59913	4,95632	5,83341	3,59851	4,95423	5,83996	3,63340	4,95092	5,85182	
0	8	5,12734	5,23637	3,98512	5,09650	5,23214	3,97781	5,04827	5,22996	3,93275	
Н	1	6,39877	5,29904	6,91784	6,36653	5,32991	6,91890	6,21023	5,29884	6,97755	
Н	1	6,79720	4,06549	5,66330	6,72257	3,99149	5,78970	6,66154	3,95405	5,91179	
Н	1	6,61495	5,52274	4,89905	6,88927	5,62739	5,22101	7,02383	5,60852	5,41002	
Н	1	2,84735	4,98180	5,04303	2,84191	4,97067	5,05264	2,85059	4,94826	5,09019	
Н	1	3,44595	5,82237	6,49321	3,44497	5,81790	6,50158	3,47535	5,80292	6,52676	
Н	1	3,47223	4,06077	6,45286	3,47950	4,05374	6,45435	3,56110	4,03992	6,45920	
		Géor	métrie ET+	-4 (Å)	Géor	métrie ET+	5 (Å)				
Atome	Charge Z	x	у	z	x	у	z				
С	6	4,99070	5,07553	5,13277	4,99206	5,07466	5,13219				
С	6	6,25944	4,98205	5,95997	6,25849	4,98127	5,96134				
С	6	3,67318	4,94187	5,86831	3,67507	4,93562	5,86906				
0	8	5,03579	5,23896	3,90316	5,03500	5,24587	3,90395				
Н	1	6,12520	5,39435	6,96561	6,16469	5,53339	6,90365				
Н	1	6,54389	3,92581	6,07155	6,45416	3,93044	6,21859				
Н	1	7,07564	5,49828	5,44842	7,10747	5,36135	5,38860				
Н	1	2,84794	4,91704	5,15340	2,84965	4,90929	5,15411				
Н	1	3,53408	5,79087	6,55159	3,53257	5,78362	6,55300				
Н	1	3,65829	4,03135	6,48170	3,66259	4,02408	6,48098				

Géométrie des onze conformères de référence de la molécule d'acétone le long du chemin réactionnel représentatif de la transformation cétoénolique. Ces géométries ont été obtenues via le programme GAMESS-US par un calcul DFT/B3LYP/6-31G.

Fonctionnement de l'algorithme d'apprentissage automatique. 9

FIGURE III.8

Diagramme de l'algorithme d'apprentissage automatique



186

Bibliographie

- [1] A. Lapworth and A. Hann, "The Mutarotation of Camphorquinonehydrazone and Mechanism of Simple Desmotropic Change," *J. Chem. Soc., Trans.*, vol. 81, p. 1508, **1902**.
- [2] W. Saenger, *Principles of Nucleic Acid Structure*, ch. Physical Properties of Nucleotides : Charge Densities, pK Values, Spectra, and Tautomerism, p. 105. Springer-Verlag, **1984**.
- [3] G. Alagona, C. Ghio, and P. Nagy, "The Catalytic Effect of Water on the Keto-Enol Tautomerism : A Computational Challenge," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, no. 35, p. 10173, **2010**.
- [4] S. Zhou, I. Barnes, T. Zhu, I. Bejan, M. Albu, and T. Benter, "Atmospheric Chemistry of Acetylace-tone," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 21, p. 7905, **2008**.
- [5] G. Yranzo and E. Moyano, "Seven-Membered Rings with Three Heteroatoms," in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III* (A. Katritzky, C. Ramsden, E. Scriven, and R. Taylor, eds.), p. 399, Elsevier, 2008.
- [6] E. El Ashry and N. Rashed, "Bicyclic Systems with Three Heteroatoms," in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III* (A. Katritzky, C. Ramsden, E. Scriven, and R. Taylor, eds.), p. 759, Elsevier, 2008.
- [7] E. Samoylova, H. Lippert, S. Ullrich, I. Hertel, W. Radloff, and T. Schultz, "Dynamics of Photoinduced Processes in Adenine and Thymine Base Pairs," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 6, p. 1782, 2005.
- [8] A. Zewail, "Femtochemistry : Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond Using Ultrafast Lasers." Nobel Lecture, December 8, **1999**.
- [9] R. Squibb, M. Sapunar, A. Ponzi, R. Richter, A. Kivimäki, O. Plekan, P. Finetti, N. Sisourat, V. Zhaunerchyk, T. Marchenko, L. Journel, R. Guillemin, R. Cucini, M. Coreno, C. Grazioli, M. Di Fraia, C. Callegari, K. Prince, P. Decleva, M. Simon, J. Eland, N. Došlić, R. Feifel, and M. Piancastelli, "Acetylacetone Photodynamics at a Seeded Free Electron Laser," *Nat. Commun.*, vol. 9, no. 63, p. 1, 2018.
- [10] H. Jònsson, G. Mills, and K. Jacobsen, "Nudged Elastic Band Method for Finding Minimum Energy Paths of Transitions," in *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Systems* (B. Berne, G. Cicotti, and D. Coker, eds.), p. 385, World Scientific, **1998**.
- [11] G. Henkelman and H. Jònsson, "Improved Tangent Estimate in the Nudged Elastic Band Method for Finding Minimum Energy Paths and Saddle Points," *J. Chem. Phys.*, vol. 113, no. 22, p. 9978, 2000.
- [12] G. Henkelman, B. Uberuaga, and H. Jònsson, "A Climbing Image Nudged Elastic Band Method for Finding Saddle Points and Minimum Energy Paths," J. Chem. Phys., vol. 113, no. 22, p. 9901, 2000.
- [13] N. Capron, B. Casier, N. Sisourat, M. Piancastelli, M. Simon, and S. Carniato, "Probing Keto-Enol Tautomerism Using Photoelectron Spectroscopy," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 30, p. 19991, **2015**.
- [14] C. Pérez, J. Neill, M. Muckle, D. Zaleski, I. Peña, J. Lopez, J. Alonso, and B. Pate, "Water-Water and Water-Solute Interactions in Microsolvated Organic Complexes," *Angew. Chem., Int. Ed.*, vol. 54, no. 7, p. 979, **2015**.

- [15] S. Yamabe, N. Tsuchida, and K. Miyajima, "Reaction Paths of Keto-Enol Tautomerization of βdiketones," J. Phys. Chem. A, vol. 108, no. 14, p. 2750, 2004.
- [16] R. Bader, Atoms In Molecules. A Quantum Theory. Oxford University Press, 1995.
- [17] B. Casier, N. Sisourat, S. Carniato, and N. Capron, "Keto-Enol Tautomerism in Micro-Hydrated Acetylacetone : An Atoms In Molecules Study," *Theor. Chem. Acc.*, vol. 137, no. 107, p. 1, **2018**.
- [18] S. Haykin, *Neural Networks and Learning Machines, Third Edition*, ch. Introduction, p. 1. Pearson Education, Inc, **2009**.
- [19] S. Smidstrup, A. Pedersen, K. Stokbro, and H. Jónsson, "Improved Initial Guess for Minimum Energy Path Calculations," *J. Chem. Phys.*, vol. 140, no. 21, p. 214106, **2014**.
- [20] T. Halgren and W. Lipscomb, "The Synchronous-Transit Method for Determining Reaction Pathways and Locating Molecular Transition States," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 49, no. 2, p. 225, **1977**.
- [21] R. Elber and M. Karplus, "A Method for Determining Reaction Paths in Large Molecules : Application to Myoglobin," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 139, no. 5, p. 375, **1987**.
- [22] C. Choi and R. Elber, "Reaction Path Study of Helix Formation in Tetrapeptides : Effect of Side Chains," *J. Chem. Phys.*, vol. 94, no. 1, p. 751, **1991**.
- [23] R. Gillilan and K. Wilson, "Shadowing, Rare Events, and Rubber Bands. A Variational Verlet Algorithm for Molecular Dynamics," *J. Chem. Phys.*, vol. 97, no. 3, p. 1757, **1992**.
- [24] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 3B, p. 864, 1964.
- [25] G. Kresse and J. Hafner, "Ab Initio Molecular Dynamics for Liquid Metals," Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., vol. 47, no. 1, p. 558, 1993.
- [26] G. Kresse and J. Furthmüller, "Efficient Iterative Schemes for *Ab Initio* Total-Energy Calculations Using a Plane Wave Basis Set," *Phys. Rev. B : Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 54, no. 16, p. 11169, 1996.
- [27] P. Blöchl, "Projector Augmented Wave Method," *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 50, no. 24, p. 17953, **1994**.
- [28] D. Sheppard, R. Terrell, and G. Henkelman, "Optimization Methods for Finding Minimum Energy Paths," J. Chem. Phys., vol. 128, no. 13, p. 134106, 2008.
- [29] J. Chu, B. Trout, and B. Brooks, "A Super-Linear Minimization Scheme for the Nudged Elastic Band Method," J. Chem. Phys., vol. 119, no. 24, p. 12708, 2003.
- [30] C. Bailey, A. Wander, B. Searle, and N. Harrison, "Implementation of Nudged Elastic Band in CRYS-TAL," **2005**.
- [31] W. Quapp and J. Bofill, "A Comment to the Nudged Elastic Band Method," *J. Comput. Chem.*, vol. 31, no. 13, p. 2526, **2010**.
- [32] D. Sheppard and G. Henkelman, "Paths to Which the Nudged Elastic Band Converges," *J. Comput. Chem.*, vol. 32, no. 8, p. 1769, **2011**.
- [33] P. Lustemberg, M. Martiarena, A. Martínez, and H. Busnengo, "The Reaction Pathways for HSCH₃ Adsorption on Au(111) : A Density Functional Theory Study," *Langmuir*, vol. 24, no. 7, p. 3274, 2008.

- [34] S. Jung and M. Kang, "Adsorption of a Water Molecule on Fe(100) : Density Functional Calculations," *Phys. Rev. B*, vol. 81, no. 11, p. 115460, **2010**.
- [35] P. Erhart and K. Albe, "First-Principles Study of Migration Mechanisms and Diffusion of Oxygen in Zinc Oxide," *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 11, p. 115207, **2006**.
- [36] G. Buemi and C. Gandolfo, "Malondialdehyde and Acetylacetone. An AM1 Study of their Molecular Structures and Keto-Enol Tautomerism," J. Chem. Soc., Trans., vol. 85, no. 3, p. 215, 1989.
- [37] S. Schlund, E. Basílio Janke, K. Weisz, and B. Engels, "Predicting the Tautomeric Equilibrium of Acetylacetone in Solution : The Right Answer for the Wrong Reason?," *J. Comput. Chem.*, vol. 31, no. 4, p. 665, **2010**.
- [38] J. Emsley, *Complex Chemistry. Structure and Bonding*, ch. The Composition, Structure and Hydrogen Bonding of the β -diketones, p. 149. Springer-Verlag, **1984**.
- [39] A. Lowrey, C. George, P. D'Antonio, and J. Karle, "Structure of Acetylacetone by Electron Diffraction," J. Am. Chem. Soc., vol. 93, no. 24, p. 6399, 1971.
- [40] W. Caminati and J. Grabow, "The C2_v Structure of Enolic Acetylacetone," J. Am. Chem. Soc., vol. 128, no. 3, p. 854, 2006.
- [41] A. Camerman, D. Mastropaolo, and N. Camerman, "Molecular Structure of Acetylacetone : A Crystallographic Determination," J. Am. Chem. Soc., vol. 105, no. 6, p. 1584, 1983.
- [42] R. Srinivasan, J. Feenstra, S. Park, S. Xu, and A. Zewail, "Direct Determination of Hydrogen-Bonded Structures in Resonant and Tautomeric Reactions Using Ultrafast Electron Diffraction," J. Am. Chem. Soc., vol. 126, no. 8, p. 2266, 2004.
- [43] N. Belova, V. Sliznev, H. Oberhammer, and G. Girichev, "Tautomeric and Conformational Properties of β -diketones," *J. Mol. Struct.*, vol. 978, no. 1, p. 282, **2010**.
- [44] N. Belova, H. Oberhammer, N. Trang, and G. Girichev, "Tautomeric Properties and Gas-Phase Structure of Acetylacetone," J. Org. Chem., vol. 79, no. 12, p. 5412, 2014.
- [45] V. Sliznev, S. Lapshina, and G. Girichev, "*Ab Initio* Study of the Structure of Enolic and Ketonic Forms of β-diketones," *J. Struct. Chem.*, vol. 47, no. 2, p. 220, **2006**.
- [46] P. Nagy, G. Alagona, and C. Ghio, "Theoretical Investigation of Tautomeric Equilibria for Isonicotinic Acid, 4-pyridone, and Acetylacetone in Vacuo and in Solution," *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 3, no. 4, p. 1249, **2007**.
- [47] J. Dannenberg and R. Rios, "Theoretical Study of the Enolic Forms of Acetylacetone. How Strong is the Hydrogen Bond?," *J. Phys. Chem.*, vol. 98, no. 27, p. 6714, **1994**.
- [48] G. Buemi and F. Zuccarello, "Importance of Steric Effect on the Hydrogen Bond Strength of Malondialdehyde and Acetylacetone 3-substituted Derivatives : An *Ab Initio* Study," *Electron. J. Theor. Chem.*, vol. 2, no. 1, p. 302, **1997**.
- [49] R. Fellers, D. Barsky, F. Gygi, and M. Colvin, "An *Ab Initio* Study of DNA Base Pair Hydrogen Bonding : A Comparison of Plane Wave Versus Gaussian-Type Function Methods," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 312, no. 5, p. 548, **1999**.

- [50] V. Bertolasi, P. Gilli, V. Ferretti, and G. Gilli, "Resonance-Assisted O–H···O Hydrogen Bonding : Its Role in the Crystalline Self-Recognition of β -diketone Enols and its Structural and IR Characterization," *Chem. Eur. J.*, vol. 2, no. 8, p. 925, **1996**.
- [51] G. Alagona and C. Ghio, "Keto-Enol Tautomerism in Linear and Cyclic β-diketones : A DFT Study in Vacuo and in Solution," *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 108, no. 10, p. 1840, **2008**.
- [52] A. Becke, "Density Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior," *Phys. Rev. A*, vol. 38, no. 6, p. 3098, **1988**.
- [53] C. Lee, W. Yang, and R. Parr, "Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density," *Phys. Rev. B*, vol. 37, no. 2, p. 785, **1988**.
- [54] J. Perdew, J. Chevary, S. Vosko, K. Jackson, M. Pederson, D. Singh, and C. Fiolhais, "Atoms, Molecules, Solids, and Surfaces : Applications of the Generalized Gradient Approximation for Exchange and Correlation," *Phys. Rev. B : Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 46, no. 11, p. 6671, **1992**.
- [55] S. Bauer and C. Wilcox, "On Malonaldehyde and Acetylacetone : Are Theory and Experiment Compatible?," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 279, no. 3, p. 122, **1997**.
- [56] T. Kaweetirawatt, T. Yamaguchi, T. Higashiyama, M. Sumimoto, and K. Hori, "Theoretical Study of Keto-Enol Tautomerism by Quantum Mechanical Calculations," *J. Phys. Org. Chem.*, vol. 25, no. 12, p. 1097, **2012**.
- [57] J. Spencer, E. Holmboe, M. Kirshenbaum, D. Firth, and P. Pinto, "Solvent Effects on the Tautomeric Equilibrium of 2, 4-pentanedione," *Can. J. Chem.*, vol. 60, no. 10, p. 1178, **1982**.
- [58] G. Bachelard, Le Pluralisme Cohérent de la Chimie Moderne. Vrin, 1932.
- [59] W. Kermack and R. Robinson, "An Explanation of the Property of Induced Polarity of Atoms and an Interpretation of the Theory of Partial Valencies on an Electronic Basis," *J. Chem. Soc., Trans.*, vol. 121, p. 427, **1922**.
- [60] C. Matta, L. Massa, and T. Keith, "Richard F. W. Bader : A True Pioneer," *J. Phys. Chem. A*, vol. 115, no. 45, p. 12427, **2011**.
- [61] C. Matta and R. Boyd, "An Introduction to the Quantum Theory of Atoms In Molecules," in *The Quantum Theory of Atoms In Molecules* (C. Matta and R. Boyd, eds.), p. 1, John Wiley & Sons, Ltd, 2007.
- [62] C. Matta, J. Hernández-Trujillo, T. Tang, and R. Bader, "Hydrogen-Hydrogen Bonding : A Stabilizing Interaction in Molecules and Crystals," *Chem. Eur. J.*, vol. 9, no. 9, p. 1940, 2003.
- [63] F. Cortés-Guzmán, J. Hernández-Trujillo, and G. Cuevas, "The Nonexistence of Repulsive 1,3diaxial Interactions in Monosubstituted Cyclohexanes," *J. Phys. Chem. A*, vol. 107, no. 44, p. 9253, 2003.
- [64] R. Bader and P. Beddall, "Virial Field Relationship for Molecular Charge Distributions and the Spatial Partitioning of Molecular Properties," J. Chem. Phys., vol. 56, no. 7, p. 3320, 1972.
- [65] R. Bader and P. Beddall, "Virial Partitioning of Charge Distributions and Properties of Diatomic Hydrides," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 95, no. 2, p. 305, **1973**.
- [66] R. Bader, P. Beddall, and J. J. Peslak, "Theoretical Development of a Virial Relationship for Spatially Defined Fragments of Molecular Systems," J. Chem. Phys., vol. 58, no. 2, p. 557, 1973.

- [67] R. P. Feynman, "Forces in Molecules," Phys. Rev., vol. 56, no. 4, p. 340, 1939.
- [68] M. Blanco, A. Martín Pendás, and E. Francisco, "Interacting Quantum Atoms : A Correlated Energy Decomposition Scheme Based on the Quantum Theory of Atoms In Molecules," *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 1, no. 6, p. 1096, **2005**.
- [69] D. Cremer and E. Kraka, "Chemical Bonds Without Bonding Electron Density Does the Difference Electron Density Analysis Suffice for a Description of the Chemical Bond?," *Angew. Chem., Int. Ed.*, vol. 23, no. 8, p. 627, **1984**.
- [70] S. Grabowski, W. Sokalski, E. Dyguda, and J. Leszczyński, "Quantitative Classification of Covalent and Noncovalent H-Bonds," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 13, p. 6444, **2006**.
- [71] S. Zheng, L. Meng, X. Cai, Z. Xu, and X. Fu, "Topological Studies on IRC Paths of $X + H_2 \longrightarrow XH + H$ Reactions," *J. Comput. Chem.*, vol. 18, no. 9, p. 1167, **1997**.
- [72] E. Espinosa, E. Molins, and C. Lecomte, "Hydrogen Bond Strengths Revealed by Topological Analyses of Experimentally Observed Electron Densities," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 285, no. 3, p. 170, 1998.
- [73] U. Koch and P. Popelier, "Characterization of C–H–O Hydrogen Bonds on the Basis of the Charge Density," *J. Phys. Chem.*, vol. 99, no. 24, p. 9747, **1995**.
- [74] M. Presselt, C. Schnedermann, M. Schmitt, and J. Popp, "Prediction of Electron Densities, the Respective Laplacians, and Ellipticities in Bond-Critical Points of Phenyl-CH-Bonds via Linear Relations to Parameters of Inherently Localized CD Stretching Vibrations and 1H NMR-Shifts," *J. Phys. Chem. A*, vol. 113, no. 13, p. 3210, 2009.
- [75] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, "Gaussian 09, Revision C.02." Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2009**.
- [76] W. Yim and T. Klüner, "Atoms In Molecules Analysis for Plane Wave DFT Calculations : A Numerical Approach on a Successively Interpolated Charge Density Grid," *J. Comput. Chem.*, vol. 29, no. 8, p. 1306, **2008**.
- [77] L. Cederbaum and W. Domcke, "Theoretical Aspects of Ionization Potentials and Photoelectron Spectroscopy : A Green's Function Approach," in *Advances in Chemical Physics, Volume XXXVI* (I. Prigogine and S. Rice, eds.), p. 205, John Wiley & Sons, Ltd, **1977**.
- [78] D. Bishop, *Group Theory and Chemistry*, ch. Molecular Vibrations, p. 164. Dover Publication, Inc, 1993.

- [79] E. Wilson, J. Decius, and P. Cross, *Molecular Vibrations*. Cambridge University Press, 1955.
- [80] J. Hollas, Modern Spectroscopy, Third Edition. John Wiley & Sons Ltd, 1996.
- [81] M. Schmidt, K. Baldridge, J. Boatz, S. Elbert, M. Gordon, J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. Nguyen, S. Su, T. Windus, M. Dupuis, and J. J. Montgomery, "General Atomic and Molecular Electronic Structure System," *J. Comput. Chem.*, vol. 14, no. 11, p. 1347, **1993**.
- [82] S. Tayyari and F. Milani-nejad, "Vibrational Assignment of Acetylacetone," *Spectroc. Acta A*, vol. 56, no. 2, p. 2679, **2000**.
- [83] W. Press, S. Teukolsky, W. Vetterling, and B. Flannery, *Numerical Recipes Third Edition : The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, **2007**.
- [84] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloe, *Mecanique Quantique*, ch. Méthodes d'Approximation pour les Problèmes Dépendant du Temps, p. 1275. Herman, 1998.
- [85] E. Wigner, "On the Quantum Correction for Thermodynamic Equilibrium," *Phys. Rev.*, vol. 40, no. 5, p. 749, **1932**.
- [86] J. Dahl and M. Springborg, "The Morse Oscillator in Position Space, Momentum Space, and Phase Space," *J. Chem. Phys.*, vol. 88, no. 7, p. 4535, **1988**.
- [87] D. Marx and J. Hutter, *Ab Initio Molecular Dynamics : Basic Theory and Advanced Methods*. Cambridge University Press, **2009**.
- [88] L. Raff, M. Malshe, M. Hagan, D. Doughan, M. Rockley, and R. Komanduri, "*Ab Initio* Potential Energy Surfaces for Complex, Multichannel Systems Using Modified Novelty Sampling and Feedforward Neural Networks," *J. Chem. Phys.*, vol. 122, no. 8, p. 84104, **2005**.
- [89] R. Car and M. Parrinello, "Unified Approach for Molecular Dynamics and Density Functional Theory," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 55, no. 22, p. 2471, **1985**.
- [90] P. Ehrenfest, "Bemerkung Über die Angenäherte Gültigkeit der Klassischen Mechanik Innerhalb der Quantenmechanik," *Z. Phys.*, vol. 45, no. 8, p. 455, **1927**.
- [91] J. Tully, "Molecular Dynamics with Electronic Transitions," J. Chem. Phys., vol. 93, no. 2, p. 1061, 1990.
- [92] A. Gross, M. Scheffler, M. Mehl, and D. Papaconstantopoulos, "*Ab Initio* Based Tight-Binding Hamiltonian for the Dissociation of Molecules at Surfaces," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, no. 6, p. 1209, 1999.
- [93] R. Panadés-Barrueta, S. Kopec, D. Peláez, and M. Monnerville, "Fast Computing Potential Energy Surfaces from Specific Reaction Parameter Hamiltonians," Aug. 2018. Poster.
- [94] K. Thompson, M. Jordan, and M. Collins, "Molecular Potential Energy Surfaces by Interpolation in Cartesian Coordinates," J. Chem. Phys., vol. 108, no. 2, p. 564, 1998.
- [95] N. Sathyamurthy and L. Raff, "Quasiclassical Trajectory Studies Using 3D Spline Interpolation of *Ab Initio* Surfaces," J. Chem. Phys., vol. 63, no. 1, p. 464, **1975**.
- [96] W. Meyer, P. Botschwina, and P. Burton, "Ab Initio Calculation of Near Equilibrium Potential and Multipole Moment Surfaces and Vibrational Frequencies of H₃⁺ and its Isotopomers," J. Chem. Phys., vol. 84, no. 2, p. 891, **1986**.

- [97] J. Behler, "Constructing High-Dimensional Neural Network Potentials : A Tutorial Review," *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 115, no. 16, p. 1032, **2015**.
- [98] N. Cristianini and J. Shawe-Taylor, *An Introduction to Support Vector Machines and Other Kernel Based Learning Methods.* Cambridge University Press, **2000**.
- [99] M. Rupp, "Machine Learning for Quantum Mechanics in a Nutshell," *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 115, no. 16, p. 1058, **2015**.
- [100] B. Sumpter, C. Getino, and D. Noid, "Theory and Applications of Neural Computing in Chemical Science," Annu. Rev. Phys. Chem., vol. 45, no. 1, p. 439, 1994.
- [101] G. Montavon, M. Rupp, V. Gobre, A. Vazquez-Mayagoitia, K. Hansen, A. Tkatchenko, K. Müller, and O. von Lilienfeld, "Machine Learning of Molecular Electronic Properties in Chemical Compound Space," *New J. Phys.*, vol. 15, no. 9, p. 95003, **2013**.
- [102] K. Schütt, H. Glawe, F. Brockherde, A. Sanna, K. Müller, and E. Gross, "How to Represent Crystal Structures for Machine Learning : Towards Fast Prediction of Electronic Properties," *Phys. Rev. B*, vol. 89, no. 20, p. 205118, **2014**.
- [103] J. Behler, "Perspective : Machine Learning Potentials for Atomistic Simulations," J. Chem. Phys., vol. 145, no. 17, p. 170901, 2016.
- [104] F. Prudente, P. Acioli, and J. Neto, "The Fitting of Potential Energy Surfaces Using Neural Networks : Application to the Study of Vibrational Levels of H₃⁺," J. Chem. Phys., vol. 109, no. 20, p. 8801, **1998**.
- [105] E. Marieb, Anatomie et Physiologie Humaine, 4ème Édition, ch. Structure et Physiologie du Tissu Nerveux, p. 373. De Boeck Université, 1998.
- [106] S. Haykin, *Neural Networks and Learning Machines, Third Edition*, ch. Multilayer Perceptrons, p. 122. Pearson Education, Inc, **2009**.
- [107] K. Gurney, *An Introduction to Neural Networks, First Edition*, ch. Artificial Neurons : The TLU, p. 29. Taylor & Francis Group, **2004**.
- [108] W. McCulloch and W. Pitts, "A Logical Calculus of the Ideas Immanent in Nervous Activity," Bull. Math. Biol., vol. 5, no. 4, p. 115, 1943.
- [109] G. Shepherd, "Introduction to Synaptic Circuits," in *The Synaptic Organization of the Brain*, p. 1, Oxford University Press, Inc, **2004**.
- [110] M. Fischler and O. Firschein, *Intelligence : The Eye, the Brain and the Computer, First Edition,* ch. The Representation of Knowledge, p. 63. Addison-Wesley Publiching Company, Inc, **1987**.
- [111] C. Handley and P. Popelier, "Potential Energy Surfaces Fitted by Artificial Neural Networks," J. Phys. Chem. A, vol. 114, no. 10, p. 3371, 2010.
- [112] H. Gassner, M. Probst, A. Lauenstein, and K. Hermansson, "Representation of Intermolecular Potential Functions by Neural Networks," J. Phys. Chem. A, vol. 102, no. 24, p. 4596, 1998.
- [113] J. Nocedal, "Updating Quasi-Newton Matrices with Limited Storage," *Math. Comput.*, vol. 35, no. 151, p. 773, **1980**.
- [114] S. Johnson, "The NLOpt NonLinear-Optimization Package."
- [115] K. Fukui, "Formulation of the Reaction Coordinate," J. Phys. Chem., vol. 74, no. 23, p. 4161, 1970.

- [116] T. Blank, S. Brown, A. Calhoun, and D. Doren, "Neural Network Models of Potential Energy Surfaces," J. Chem. Phys., vol. 103, no. 10, p. 4129, 1995.
- [117] J. Behler, S. Lorenz, and K. Reuter, "Representing Molecule Surface Interactions with Symmetry Adapted Neural Networks," *J. Chem. Phys.*, vol. 127, no. 1, p. 14705, **2007**.
- [118] T. No, B. Chang, S. Kim, M. Jhon, and H. Scheraga, "Description of the Potential Energy Surface of the Water Dimer with an Artificial Neural Network," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 271, no. 1, p. 152, 1997.
- [119] D. Brown, M. Gibbs, and D. Clary, "Combining *Ab Initio* Computations, Neural Networks, and Diffusion Monte-Carlo : An Efficient Method to Treat Weakly Bound Molecules," *J. Chem. Phys.*, vol. 105, no. 17, p. 7597, **1996**.
- [120] S. Lorenz, M. Scheffler, and A. Gross, "Descriptions of Surface Chemical Reactions Using a Neural Network Representation of the Potential Energy Surface," *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 11, p. 115431, 2006.
- [121] M. Rupp, A. Tkatchenko, K. Müller, and O. von Lilienfeld, "Fast and Accurate Modeling of Molecular Atomization Energies with Machine Learning," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, no. 5, p. 58301, **2012**.
- [122] G. Wiesenekker, G. Kroes, and E. Baerends, "An Analytical Six-Dimensional Potential Energy Surface for Dissociation of Molecular Hydrogen on Cu(100)," *J. Chem. Phys.*, vol. 104, no. 18, p. 7344, 1996.
- [123] A. Gross and M. Scheffler, "*Ab Initio* Quantum and Molecular Dynamics of the Dissociative Adsorption of Hydrogen on Pd(100)," *Phys. Rev. B*, vol. 57, no. 4, p. 2493, **1998**.
- [124] G. Montavon, K. Hansen, S. Fazli, M. Rupp, F. Biegler, A. Ziehe, A. Tkatchenko, O. von Lilienfeld, and K. Müller, "Learning Invariant Representations of Molecules for Atomization Energy Prediction," in *Advances in Neural Information Processing Systems* (F. Pereira, C. Burges, L. Bottou, and K. Weinberger, eds.), p. 440, Curran Associates, Inc., **2012**.
- [125] F. Häse, S. Valleau, E. Pyzer-Knapp, and A. Aspuru-Guzik, "Machine Learning Exciton Dynamics," *Chem. Sci.*, vol. 7, no. 8, p. 5139, **2016**.
- [126] A. Laio and M. Parrinello, "Escaping Free Energy Minima," Proc. Natl. Acad. Sci. USA PNAS, vol. 99, no. 20, p. 12562, 2002.
- [127] D. Branduardi, F. Gervasio, and M. Parrinello, "From *A* to *B* in Free Energy Space," *J. Chem. Phys.*, vol. 126, no. 1, p. 54103, **2007**.
- [128] P. Agrawal, L. Raff, M. Hagan, and R. Komanduri, "Molecular Dynamics Investigations of the Dissociation of SiO₂ on an *Ab Initio* Potential Energy Surface Obtained Using Neural Network Methods," *J. Chem. Phys.*, vol. 124, no. 13, p. 134306, **2006**.
- [129] L. Verlet, "Computer "Experiments" on Classical Fluids I : Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules," *Phys. Rev.*, vol. 159, no. 1, p. 98, **1967**.
- [130] S. Haykin, *Neural Networks and Learning Machines, Third Edition*, ch. Principal Components Analysis, p. 367. Pearson Education, Inc, **2009**.
- [131] E. Schrödinger, "An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules," *Phys. Rev.*, vol. 28, no. 6, p. 1049, **1926**.

- [132] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur Quantentheorie der Molekeln," Ann. Phys. (Berlin), vol. 389, no. 20, p. 457, 1927.
- [133] W. Kohn and L. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Phys. Rev.*, vol. 140, no. 4A, p. 1133, **1965**.
- [134] A. Szabo and N. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, ch. The Hartree-Fock Approximation, p. 108. Dover Publications, Inc, **1996**.
- [135] W. Koch and M. Holthauser, A Chemist's Guide to Density Functional Theory. John Wiley & Sons, Ltd, 2001.
- [136] A. Szabo and N. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Structure Theory.* Dover Publications, Inc, **1996**.
- [137] A. Szabo and N. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, ch. Configuration Interaction, p. 231. Dover Publications, Inc, **1996**.
- [138] A. Szabo and N. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, ch. Many-Body Perturbation Theory, p. 320. Dover Publications, Inc, **1996**.
- [139] J. Perdew and S. Kurth, "Density Functionals for Nonrelativistic Coulomb Systems in the New Century," in *A Primer in Density Functional Theory* (C. Fiolhais, N. Nogueira, and M. Marques, eds.), p. 10, Springer-Verlag, **2003**.
- [140] J. Janak, "Proof That $\frac{\partial E}{\partial n_i} = \epsilon$ in Density Functional Theory," *Phys. Rev. B*, vol. 18, no. 12, p. 7165, **1978**.
- [141] D. Ceperley and B. Alder, "Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, no. 7, p. 566, **1980**.
- [142] S. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, "Accurate Spin Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations : A Critical Analysis," *Can. J. Phys.*, vol. 58, no. 8, p. 1200, **1980**.
- [143] C. Cucinotta, A. Ruini, A. Catellani, and A. Stirling, "*Ab Initio* Molecular Dynamics Study of the Keto-Enol Tautomerism of Acetone in Solution," *Chem. Phys. Chem.*, vol. 7, no. 6, p. 1229, **2006**.
- [144] S. Jenkins and D. King, "Pentaprismane and Hypostrophene from First-Principles, with Plane Waves," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 317, no. 3, p. 381, **2000**.
- [145] R. Kaschner and D. Hohl, "Density Functional Theory and Biomolecules : A Study of Glycine, Alanine, and their Oligopeptides," *J. Phys. Chem. A*, vol. 102, no. 26, p. 5111, **1998**.
- [146] N. Ashcroft and N. Mermin, *Physique Des Solides*. EDP Science, **2002**.
- [147] N. Ashcroft and N. Mermin, *Physique Des Solides*, ch. Niveaux Électroniques dans un Potentiel Périodique, p. 155. EDP Science, **2002**.
- [148] N. Ashcroft and N. Mermin, *Physique Des Solides*, ch. Le Réseau Réciproque, p. 99. EDP Science, 2002.
- [149] H. Monkhorst and J. Pack, "Special Points for Brillouin-Zone Integrations," *Phys. Rev. B*, vol. 13, no. 12, p. 5188, **1976**.
- [150] O. Andersen, "Linear Methods in Band Theory," Phys. Rev. B, vol. 12, no. 8, p. 3060, 1975.
- [151] D. Vanderbilt, "Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism," *Phys. Rev. B*, vol. 41, no. 11, p. 7892, **1990**.

Liste des abréviations les plus usitées

u.a.	Unité atomique
SEP	Surface d'énergie potentielle
UV	Ultraviolets
IR	Infrarouges
CEM	Chemin d'énergie minimale
NEB	Nudged Elastic Band
QTAIM	Quantum Theory of Atoms In Molecule
ET	État de transition
CI-NEB	Climbing-Image NEB
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
SD	Steepest Descent
QM	Quick-Min
L-BFGS	Limited-memory Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno
ACAC	Acétylacétone
PW	Plane Waves
PAW	Projector Augmented Wave
HF	Hartree-Fock
MP	Møller-Plesset
CIR	Coordonnée intrinsèque de réaction
PC	Point critique
PCN	Point critique nucléaire
PCL	Point critique de liaison
PCA	Point critique d'anneau
PCC	Point critique de cage
PI	Potentiel d'ionisation
ESDT	Équation de Schrödinger dépendante du temps
ESIT	Équation de Schrödinger indépendante du temps
RVI	Redistribution d'énergie vibrationnelle intramoléculaire
ULS	Unité logique de seuil
RMSE	Root Mean Square Error
RMSD	Root Mean Square Deviation
HK	Hohenberg-Kohn
KS	Kohn-Sham
LDA	Local Density Approximation
GGA	Generalized-Gradient Approximation
PZB	Première zone de Brillouin
PZBI	PZB irréductible

Symboles mathématiques

- **R** Géométrie moléculaire
- **R***I* Position atomique cartésienne
- **r**_i Position électronique cartésienne
- $E_{0,\text{él}}$ Énergie électronique fondamentale
- $\Psi_{0,\acute{e}l}$ Fonction d'onde électronique de l'état fondamental
- ρ Densité électronique
- ∇ Vecteur gradient
- ∇^2 Laplacien
- Δ Différence
- H Matrice hessienne
- $\tilde{\mathbf{e}}_i$ Vecteur unitaire
- *c* Vitesse de la lumière
- *Z* Charge atomique
- M_I Masse atomique
- ${\mathscr H}$ Opérateur hamiltonien
- T Énergie cinétique (\mathcal{T} Opérateur)
- V Énergie potentielle (V Opérateur)

Symboles mathématiques (CHAPITRE 2) :

κ	Image
E_{κ}	Énergie électronique fondamentale de l'image κ
k	Constante de raideur
\mathbf{F}^{S}	Force de rappel
∇E	Force intramoléculaire
$ ilde{ au}$	Vecteur unitaire tangent au chemin réactionnel
$\mathbf{F}^{(\text{CI-})\text{NEB}}$	Force (CI-)NEB

Symboles mathématiques (CHAPITRE 4) :

- **r***c* Position cartésienne du point critique
- **ñ** Vecteur unitaire normal à la surface de flux zéro
- Ω Bassin atomique
- $E(\Omega)$ Énergie atomique
- $L(\Omega)$ Laplacien atomique
- *K* Énergie cinétique (forme Schrödinger)
- *G* Énergie cinétique (forme gradient)
- λ_i Valeur propre de la matrice hessienne
- *H* Densité d'énergie
- \mathcal{V} Viriel

Symboles mathématiques (CHAPITRE 5) :

q_i	Coordonnée cartésienne réduite (q vecteur)
Q_i	Coordonnée normale réduite (Q vecteur)
С	Matrice de passage
ω_i	Pulsation du mode normal <i>i</i>
$\mathscr{H}^{i}_{\mathrm{nuc}}$	Hamiltonien nucléaire le long du mode normal i ($\mathbf{H}_{ ext{nuc}}^{i}$ matrice)
$E_{\rm vib}^{\nu,i}$	Énergie vibrationnelle de l'état v associé au mode normal i
$\Psi_{\nu,i}$	Fonction d'onde de l'état vibrationnel v associé au mode normal i ($\Psi^{v,i}$ vecteur)
Ψ_{vib}	Fonction d'onde vibrationnelle totale
L	Taille de la boîte de simulation
Ν	Nombre de points de la grille
Ε	Champ électrique
E_0	Amplitude maximale du champ électrique ($\propto I$; L'intensité)
γ	Largeur à mi-hauteur du champ électrique ($\propto \Delta t$; La durée de l'impulsion)
ω_c	Pulsation centrale du champ électrique
μ	Moment dipolaire électrique
$\mathcal{H}^i_{\mathrm{int}}$	Hamiltonien dipolaire le long du mode normal i ($\mathbf{H}_{ ext{int}}^{i}$ matrice)
$\mathcal{H}^{i} = \mathcal{H}^{i}_{nuc} + \mathcal{H}^{i}_{int}$	Hamiltonien rayonnement-matière le long du mode normal i (H ⁱ matrice)
Φ_i	Paquet d'ondes vibrationnelles associé au mode normal i ($oldsymbol{\Phi}$ vecteur)
$\mathscr{P}_{\psi_{v,i}}$	Distribution de Wigner

BIBLIOGRAPHIE

Symboles mathématiques (CHAPITRE 6) :

- Signal d'entrée (x vecteur) x_i Poids synaptique (W matrice) w_{ij} Biais (b vecteur) b_i fonction d'activation ψ Potentiel d'activation (v vecteur) v_i ${\mathscr E}$ Ensemble d'entraînement \mathcal{E}' Ensemble de test Signal d'erreur pour le n-ième élément de l'ensemble d'entraînement *e*(*n*) Г Fonction de coût Vecteur des poids synaptiques et des biais w $\frac{\partial E(n)}{\partial w}$ Gradient local Taux d'apprentissage η Matrice coulombienne С Valeur propre de la matrice coulombienne (λ vecteur) λ_i S Coordonnée le long du chemin réactionnel Coordonnée hors du chemin réactionnel \mathcal{Z}
- λ Moyenne des déviations géométriques

Résumé

La réaction de tautomérie est un équilibre chimique entre deux isomères de constitution. Très dépendantes de la température, du pH et de la nature du solvant, ces molécules sont souvent comparées à des caméléons pour leur aptitude à s'adapter à leur environnement. Dans les brins d'ADN, ces équilibres sont fondamentaux car ils constituent la base de la stabilité du réseau de liaisons hydrogène et par conséquent assurent sa structure tridimensionnelle, essentielle pour la bonne transcription des gènes. Dans le cadre de cette étude, nous avons étudié ce processus au sein d'une petite molécule organique "test" : l'acétylacétone (ACAC).

Nous avons cherché à obtenir une première image « statique » de la réaction en étudiant son mécanisme réactionnel en phase gaz ainsi qu'en présence de molécules d'eau. Nos simulations DFT ont permis de vérifier, dans un premier temps, l'effet catalytique des solvants protiques impliqués dans la transformation. Dans un second temps, une analyse basée sur la topologie de la densité nous a aidés à dresser une ébauche rationnelle de l'origine catalytique des molécules de solvant en mettant en avant le rôle central joué par les liaisons hydrogène. Nous avons par la suite simulé une expérience pompesonde afin de proposer une seconde image plus « dynamique » permettant de suivre en temps réel la réaction de tautomérie. Pour cela, nous avons cherché à construire une première surface d'énergie potentielle réactive par Machine Learning. Ce type d'étude est essentielle afin d'obtenir une description précise des multiples voies réactionnelles.

L'ensemble de notre étude jette les bases d'une compréhension globale et dynamique des réactions de tautomérie.

Keywords: DFT - NEB - QTAIM - Réactivité - Spectroscopie - Machine Learning

Abstract

The tautomerism reactions are very important processes in organic and biological chemistry. For example, in the DNA molecule these mechanisms are fundamental. They constitute the basements of the hydrogen bonds lattice and consequently they assure its three-dimensional structure. A small modification in the physical or chemical properties of the environment involves a change in the conformation and can lead to some failures in the transcription. Therefore it is really important to understand this reaction. In our study, we propose to investigate this phenomenon with a simple benchmark molecule : the acetylacetone (ACAC).

The first aim was to build a "static" image of the reaction through a study of the mechanism in gas phase and in a micro-solvated environment. In a first hand, our DFT simulations have shown the catalytic effect occurring in solvents able to realise hydrogen bonds. In a second hand, an analysis based on the topology of the electronic density allowed us to pinpoint to central role played by these same hydrogen bonds. The second aim was to simulate the tautomerism reaction through a pump-probe experiment to follow this process in real time. To complete this project, we built our own potential energy surface of the reaction trough Machine Learning. This kind of investigation is essential to obtain a detailed description of the mechanism.

Our study proposes a global understanding and a first dynamical approach of the tautomerism reaction. Keywords : DFT – NEB – QTAIM – Reactivity – Spectroscopy – Machine Learning