



HAL
open science

Simulations moléculaires aux temps courts de l'irradiation ionisante de solutions d'extractant du plutonium

Damien Tolu

► **To cite this version:**

Damien Tolu. Simulations moléculaires aux temps courts de l'irradiation ionisante de solutions d'extractant du plutonium. Chimie théorique et/ou physique. Université Paris-Saclay, 2023. Français. NNT : 2023UPASF064 . tel-04426272

HAL Id: tel-04426272

<https://theses.hal.science/tel-04426272>

Submitted on 30 Jan 2024

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.

Simulations moléculaires aux temps courts de l'irradiation ionisante de solutions d'extractant du plutonium

Short-time molecular simulations of ionizing irradiation of plutonium extractant solutions

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n°571, Sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes (2MIB)
Spécialité de doctorat : Chimie
Graduate School : Chimie. Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse préparée dans l'unité de recherche **Institut de Chimie Physique (Université Paris-Saclay, CNRS)**, sous la direction de **Aurélien DE LA LANDE**, directeur de recherche, et de **Dominique GUILLAUMONT**, directrice de recherche

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 30/10/2023, par

Damien TOLU

Composition du jury

Membres du jury avec voix délibérative

Fabien BRUNÉVAL Directeur de recherche, CEA, Université Paris-Saclay	Président
Tzonka MINEVA Directrice de recherche, CNRS, Université de Montpellier	Rapporteuse & Examinatrice
Dennis SALAHUB Professeur, Université de Calgary	Rapporteur & Examineur
Magali DUVAIL Chargée de recherche, CEA, Université de Montpellier	Examinatrice
Marie-Anne HERVE DU PENHOAT Maîtresse de conférence, Sorbonne Université	Examinatrice

Remerciements

Mes remerciements vont naturellement vers Aurélien de la Lande et Dominique Guilloumont pour m'avoir accompagné et conseillé tout au long de ces trois années de doctorat. Je les remercie pour les nombreuses corrections qu'a demandé ce manuscrit, et les nombreuses répétitions de la présentation.

Je souhaite également remercier Dennis Salahub et Tzonka Mineva d'avoir été rapporteur de mon manuscrit de thèse, ainsi que Fabien Bruneval, Marie-Anne Herve du Penhoat et Magali Duvail d'avoir été membres de mon jury de thèse.

Je ne suis malheureusement pas bon pour retenir les prénoms, aussi, je me retiens de nommer l'ensemble des personnes qui m'ont marqué durant ces trois années, mais je ne doute pas qu'elles se reconnaîtront.

Je tiens donc à saluer l'ensemble des membres du groupe Théosim de l'ICP, qui m'ont accueilli chaleureusement à mon entrée en première année de doctorat. Je garde en tête de grands moments passés à discuter de sujets scientifique, et d'étoffer notre culture générale.

Je ne peux mettre sous silence les membres du LILA au CEA de Marcoule que j'ai rencontré en deuxième année et avec qui j'ai partagé d'excellents moments de complicité au travail.

Enfin, je tiens à remercier Priscille ainsi que mes parents pour leur soutien inconditionnels dans tous mes projets.

Encore merci à toutes et à tous.

Table des matières

1	Introduction	7
2	Irradiation d'un complexe de plutonium par des particules alpha	13
1	Introduction	13
1.1	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité Auxiliaire (ADFT)	15
1.1.1	Fonctionnelles d'échange-corrélation	16
1.1.2	DFT auxiliaire	18
1.2	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité Auxiliaire Dépendente du Temps en Temps Réel (RT-TD-ADFT)	20
1.3	Conditions aux Limites Absorbantes (ABC)	22
2	Résultats et discussions	23
3	Pouvoir d'arrêt électronique : des dynamiques électroniques aux prédictions par apprentissage profond	37
1	Introduction	38
2	Le pouvoir d'arrêt	39
2.1	Pouvoir d'arrêt macroscopique	39
2.2	Pouvoir d'arrêt microscopique	40
2.3	Méthodes expérimentales	41
2.4	Modèles et simulations Numériques	42
2.4.1	Codes Monte Carlo <i>track structure</i>	42
2.4.2	Simulations <i>ab initio</i>	43
2.4.2.1	Effets des bases atomiques et description des états du continuum	45
3	Apprentissage machine	47
3.1	Apprentissage supervisé	48
3.2	Réseau de neurones	50
3.2.1	Réseau de perceptrons multi-couches	51
3.2.2	Hyperparamètres	52
4	Dépôt d'énergie et pouvoir d'arrêt : apprentissage et prédiction	54
4.1	Systèmes étudiés	55
4.1.1	H et H ₂ O	55
4.1.2	Molécules de H ₂ O réunies en agrégats	55
4.1.3	H ₂ O liquide	56
4.1.4	Boîte de simulation H ₂ O	57
4.2	Bases de données	58
4.3	Prédiction du dépôt d'énergie	60
4.4	Prédiction du pouvoir d'arrêt	62

4.4.1	Système moléculaire : H ₂ O en agrégats	63
4.4.1.1	Prédiction finale - boîte de simulation	67
4.4.2	H ₂ O en phase liquide	71
4.4.2.1	Prédiction finale - boîte de simulation	72
5	Conclusion	75
4	Simulation <i>ab initio</i> de l'attachement électronique dissociatif	77
1	Introduction	78
2	L'attachement électronique dissociatif	78
2.1	Généralités	78
2.2	Méthodes expérimentales	80
2.3	Approches théoriques	81
2.3.1	Modélisation de l'attachement électronique	81
2.3.2	Modélisation de la dissociation	83
3	Implémentation dans deMon2k	85
3.1	Technique de modification des vitesses	85
3.2	Syntaxe dans deMon2k	86
3.3	Validation et premiers tests	87
4	Modélisation du DEA en phase liquide	92
4.1	Préparation du système	92
4.1.1	Paramétrage d'AMBER pour le TBP	93
4.1.2	Boîte de simulation de deMon2k	93
4.1.3	Validation de la boîte de deMon2k	94
4.2	DEA en phase liquide	96
4.2.1	Préparation QM/MM	96
4.2.2	Dissociation de la liaison C-O	98
4.2.2.1	Influence de l'environnement	100
5	Conclusion	103
5	Conclusion	105

Liste des Accronymes

- PUREX : Plutonium Uranium Reduction Extraction
- TBP : Tributylphosphate
- RT-TD-ADFT : Real-Time Time-Dependent Auxiliary Density Functional Theory
- ABC : Absorption Boundary Conditions
- LCAO : Linear Combinaison of Atomic Orbitals
- SCF : Self Consistent Field
- LR : Linear Response theory
- RPA : Random Phase Approximation
- PP-OP : Pseudo Potentiel Onde Planes
- OAC : Orbitales Atomiques du continuum
- KNN : k Nearest Neighbours
- SVM : Support Vector Machines
- RMSE : Root Mean Square Error
- MSE : Mean Square Error
- MLP : MultiLayer Perceptron
- ReLu : Rectified Linear Unit
- Adam : Adaptative Moment Estimation
- QM : Quantum Mechanics
- MM : Molecular Mechanics
- BD : Base de Données
- DEA : Dissociative Electron Attachment
- CPMD : Car-Parrinello Molecular Dynamics
- BOMD : Born-Oppenheimer Molecular Dynamics

Chapitre 1

Introduction

Alors qu'à la fin du XIX^{ème} siècle le monde scientifique est encore partagé entre le point de vue des atomistes et ceux convaincus que la matière est infiniment sécable, que l'électron n'a pas été découvert, et que la définition d'atome n'a pas été officialisée, Henri Becquerel et les Curie ouvrent un pan de recherche entier en découvrant la radioactivité de l'uranium et du radium.

La découverte du noyau de l'atome, composé de nucléons (proton et neutron), met en lumière les processus de désintégration de la matière radioactive. Le nombre de protons (le numéro atomique) définit la nature et les caractéristiques physico-chimiques de l'élément, tandis que le nombre de neutrons peut varier pour un même élément. Ainsi, lorsque le numéro atomique est fixé, chaque élément qui possède un nombre de nucléons différent est appelé un isotope. On les retrouve dans la nature dans des concentrations très différentes.

Un nombre trop important de neutrons dans le noyau rend ce dernier instable et provoque sa désintégration selon les lois de l'interaction faible. C'est notamment le cas pour le potassium ^{40}K , le carbone ^{14}C , l'hydrogène ^3H ou la totalité des isotopes de l'uranium. Il existe quatre types de désintégration qui amènent un élément radioactif à perdre une ou plusieurs particules pour former un nouvel élément, potentiellement radioactif mais plus léger que le précédent. Ainsi, nous avons la désintégration α durant laquelle l'élément perd un noyau d'hélium $^4\text{He}^{2+}$, les désintégrations β^+ et β^- qui libèrent respectivement un positron e^+ et un électron e^- et l'émission de photons γ qui suit une

des précédentes désintégrations mais dans laquelle le nouvel élément est dans un état excité et libère cette énergie sous forme d'ondes électromagnétiques. (equation 1.1).

$$\begin{aligned}
 \alpha & : \quad {}^A_Z X \longrightarrow {}^{A-4}_{Z-2} Y + \alpha \\
 \beta^+ & : \quad {}^A_Z X \longrightarrow {}^A_{Z-1} Y + e^+ + \nu_e \\
 \beta^- & : \quad {}^A_Z X \longrightarrow {}^A_{Z+1} Y + e^- + \bar{\nu}_e \\
 \gamma & : \quad Y^* \longrightarrow Y + \gamma
 \end{aligned}
 \tag{1.1}$$

Avec $\alpha = {}^4_2 \text{He}^{2+}$, e^+ un positron, e^- un électron, ν_e et $\bar{\nu}_e$ respectivement un neutrino et anti-neutrino, γ un photon gamma.

L'ensemble des isotopes radioactifs connus, leurs modes de désintégration, ainsi que les éléments stables du tableau de Mendeleïev peuvent être classés dans une carte des nucléons [1].

Les désintégrations radioactives sont des processus qui libèrent de grandes quantités d'énergie, transmises sous forme d'énergie cinétique aux produits de désintégration. De part les différences de masses entre ces derniers et la conservation de la quantité de mouvement, la plus grande proportion d'énergie se retrouve dans les particules émises (appelées particules ionisantes) qui, par irradiation, dégradent les liaisons chimiques de la matière traversée au fur et à mesure de leurs décélérations. Les conséquences de ces irradiations, notamment en phase liquide, peuvent venir de deux contributions, l'une directe, l'autre indirecte.

On parle d'effets directs lorsque la particule incidente (le projectile) cède son énergie directement dans le système moléculaire cible. Cela se produit d'autant plus souvent que la concentration de la cible est élevée. Si l'énergie cinétique incidente du projectile est suffisamment élevée (quelques MeV dans le cas de ces projets), le dépôt d'énergie est capté majoritairement par le nuage électronique, dont une partie est ionisé, avant d'être diffusé dans les modes de vibration. Cela peut entraîner la rupture d'une ou plusieurs liaisons

chimiques. Lorsque le système moléculaire cible est dilué dans un solvant, ce dernier reçoit une proportion non négligeable des effets directs de l'irradiation. Les produits de dégradation, très réactifs, produisent des réactions chimiques parasites avec le système moléculaire cible (effets indirects).

Dans le cas d'un système biologique comme l'ADN (figure 1.1), les effets directs ou indirects d'irradiations peuvent suffisamment l'endommager pour causer la mort de la cellule hôte ou l'apparition d'un cancer.

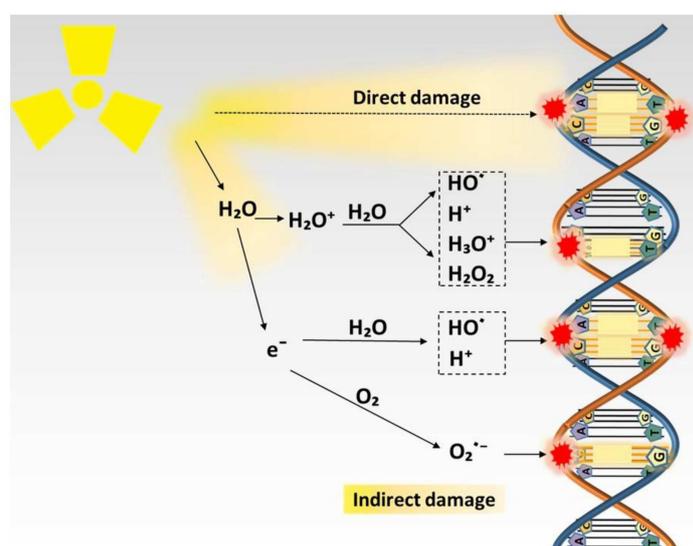


FIGURE 1.1 – Effets directs et indirects d'une irradiation sur l'ADN et l'eau. La figure est extraite de la référence [2]

Enfin, la production d'une grande quantité d'électrons secondaires après passage d'un projectile est un facteur à prendre en compte dans la formation d'espèces très réactives ou pour les ruptures de liaisons. L'étude de tous ces effets sur des systèmes moléculaires, organiques et inorganiques, est d'intérêt dans les secteurs du nucléaire, de la radioprotection, de la radiothérapie et de l'aérospatial.

En particulier dans le secteur du nucléaire, ces mécanismes de dégradation sont étudiés pour améliorer le recyclage du combustible nucléaire utilisé des centrales. Il existe de nombreuses molécules extractantes capables de complexer les actinides au sein du combustible utilisé [3]. L'extractant le plus utilisé est le tributyl phosphate (TBP), employé dans le procédé PUREX (Plutonium Uranium Reduction Extraction) [4]. Or, le rendement d'extraction des actinides dépend notamment de la radiorésistance des molécules

et du solvant [5]. L'identification des produits de dégradation, des mécanismes qui gouvernent leur production, et des liaisons soumises à ces mécanismes, sont autant d'enjeux majeurs.

Des analyses expérimentales de spectrométrie et spectroscopie dites "*post-mortem*" permettent une mise en évidence des produits de dégradation après expositions à différentes doses de rayonnements ionisants. De nombreux résultats sont reportés dans la littérature pour un bon nombre de systèmes moléculaires, que ce soit pour l'eau [6], des molécules biologiques [7, 8] ou les molécules extractantes de l'industrie nucléaire [9]. Malgré cela, les mécanismes qui régissent ces phénomènes physico-chimiques sont de plus en plus mal connus au fur et à mesure que l'on diminue l'échelle de temps d'analyse. En effet, l'analyse résolue en temps d'irradiations d'échantillons peut être suivie par radiolyse pulsée à l'échelle de temps de la femtoseconde pour des photons, mais est restreinte à l'échelle de la picoseconde pour des irradiations de particule massives (ELYSE [10]). A ce jour, il n'existe aucun protocole expérimental qui permette une analyse en temps réel des irradiations d'ions à l'échelle de la femtoseconde.

C'est dans ce contexte que mon projet de thèse a vu le jour pour étudier aux temps ultra-courts (attoseconde-femtoseconde), le dépôt d'énergie de particules ionisantes, et les réponses du nuage électronique, sur des molécules extractantes de plutonium, en phases gazeuse et liquide. Pour cette étude, nous nous appuyons sur des méthodes de chimie théorique premiers principes (*ab initio*) dépendantes du temps. Depuis une quinzaine d'années, elles permettent une résolution numérique explicite de l'équation de Schrödinger dépendante du temps. Elles donnent notamment accès aux simulations d'irradiations qui entraînent de fortes perturbations du nuage électronique.

Ainsi, dans le chapitre 2, nous étudions le TBP en phase gazeuse, et le complexe inorganique qu'il forme avec le plutonium. Nous utilisons le code deMon2k [11] et la théorie de la fonctionnelle de la densité auxiliaire dépendante du temps en temps réel (RT-TD-ADFT) pour simuler le dépôt d'énergie d'une particule alpha (le projectile) dans le nuage électronique. Il y est montré que l'environnement autour du TBP joue un rôle important dans le réarrangement de son cortège électronique après le passage

du projectile. L'ajout de conditions aux limites absorbantes dans l'espace des énergies permet de traiter les électrons secondaires en les absorbant au cours de la simulation. Nous remarquons que le recalcul du potentiel absorbant de ces conditions en temps réel supprime la génération de phénomènes non-physiques et la divergence de l'énergie du système.

Dans le chapitre 3, la méthode RT-TD-ADFT est combinée à un modèle d'apprentissage machine par réseau de neurones multi-couches pour calculer le pouvoir d'arrêt électronique d'un proton dans l'eau en phase liquide. Cette combinaison d'outils de calcul se révèle être une solution très prometteuse au défi d'échantillonnage que pose l'ensemble des méthodes premiers principes et permet une diminution conséquente du coût et de la complexité des calculs. En outre, le choix de la base de données d'entraînement du modèle doit être soigneusement établi. De plus, nous montrons que les connaissances des coordonnées cartésiennes, de la charge électronique des trente premiers atomes et du projectile sont suffisantes pour que les prédictions du modèle soient équivalentes à celles de simulations premiers principes.

Finalement, le chapitre 4 est centré sur l'attachement dissociatif d'un électron secondaire sur le TBP, qui mène au mécanisme de rupture d'une liaison chimique C-O. Cette étude est réalisée en phases gazeuse et liquide et s'appuie sur la dynamique moléculaire premiers principes (dynamique Born-Oppenheimer). Au cours de ce chapitre, nous montrons l'importance de l'environnement sur la stabilité des liaisons C-O du TBP, mais aussi de l'effet des longueurs de liaison et des géométries associées.

Chapitre 2

Irradiation d'un complexe de plutonium par des particules alpha

Sommaire

1	Introduction	13
1.1	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité Auxiliaire (ADFT)	15
1.2	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité Auxiliaire Dépendente du Temps en Temps Réel (RT-TD-ADFT)	20
1.3	Conditions aux Limites Absorbantes (ABC)	22
2	Résultats et discussions	23

1 Introduction

Le recyclage du combustible nucléaire après passage en réacteur est un enjeu majeur dans la diminution des déchets radioactifs produits par l'industrie nucléaire. La fission de l'isotope ^{235}U de l'uranium induit la présence d'un grand nombre de produits radioactifs au sein même des barres de combustible. Or pour réintroduire le plutonium et l'uranium non utilisé dans la chaîne de fabrication du combustible nucléaire, il est nécessaire de procéder à leurs extractions. De nos jours, le principal procédé utilisé à cette fin est le procédé PUREX. Mis en oeuvre en 1954 aux États-Unis, et implanté en France en 1958, il s'est

imposé rapidement dans le monde entier [9]. Le procédé PUREX est fondé sur l'extraction liquide-liquide et utilise le tributylphosphate (TBP) qui forme des complexes avec les actinides U(VI) et Pu(IV). Mais, de par la présence d'éléments radioactifs, des produits indésirables issus de la radiolyse du TBP et du solvant sont formés au cours du procédé. La littérature traite de ces produits de dégradation et de leurs identifications [2], le plus souvent par spectrométrie de masse, mais leurs mécanismes de formation sont encore mal connus à ce jour. En effet, l'énergie cinétique importante des particules ionisantes ($0,05c$, avec c la célérité de la lumière dans le vide) implique que les durées d'interactions avec les molécules soient inférieures à la fréquence des modes de vibrations qui animent les atomes ($\approx 0,1 \text{ fs}^{-1}$ pour une liaison CH). L'énergie déposée par les projectiles dans les molécules anime d'abord les électrons qui se réorganisent au sein des différents niveaux d'énergie, avant que l'excès ne soit transféré aux noyaux. Même si l'irradiation pulsée par des particules massiques (électrons, ions lourds, noyaux d'atomes) permet d'étudier les mécanismes à l'échelle de la picoseconde, aucun protocole expérimental ne permet de sonder ces phénomènes à l'échelle de la femtoseconde.

Au cours de ce chapitre, nous utilisons la Théorie de la Fonctionnelle de Densité Auxiliaire Dépendante du Temps en Temps Réel (RT-TD-ADFT) pour simuler la dynamique électronique du TBP, et du complexe qu'il forme avec le plutonium, aux temps ultra-courts. Le formalisme de cette théorie est décrit plus en détail dans la sous-partie 1.1. La dynamique électronique donne accès aux premiers instants de l'interaction entre les particules ionisantes massiques et les systèmes moléculaires rencontrés, tels que le dépôt d'énergie, le nombre d'électrons éjectés du système, ou la réorganisation de la densité électronique suite aux perturbations. Le taux d'ionisation d'un système varie en fonction de l'énergie cinétique initiale du projectile le traversant. Il augmente d'autant plus que cette énergie est proche du pic de Bragg¹. Le coeur du chapitre porte donc sur le traitement des électrons secondaires à l'aide de Conditions Absorbantes aux Limites (ABC), de leur implémentation dans le code de DFT deMon2k, mais également des ré-arrangements des charges au sein du TBP libre et du complexe qu'il forme avec le plutonium. Les résultats

1. Le pic de Bragg correspond au maximum d'énergie déposée par unité de distance pour une particule ionisante d'énergie cinétique donnée.

obtenus lors des simulations sont détaillés sous la forme d'un article publié en 2023 dans le *Journal of Physical Chemistry A*.

1.1 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité Auxiliaire (ADF_T)

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité a été introduite en 1964 par Hohenberg et Kohn [12] qui, au travers d'un premier théorème, montrent que l'ensemble des propriétés d'un système moléculaire sont définies par le potentiel externe, lui-même déterminé par la densité électronique. De plus, ils montrent au travers d'un second théorème que l'énergie d'un système, calculée à partir d'une densité électronique, est minorée par l'énergie de l'état fondamental. Ainsi, il est possible d'appliquer le principe variationnel sur l'énergie (équation 2.1) pour en déduire la densité électronique correspondante.

$$E = T[\rho] + W_{ee}[\rho] + \int \rho V_{Ne} + E_{NN} \quad (2.1)$$

Avec E l'énergie électronique, ρ la densité électronique, T l'énergie cinétique des électrons, W_{ee} l'énergie d'interaction électron-électron, V_{Ne} le potentiel attractif entre les noyaux et les électrons, et E_{NN} l'énergie de répulsion entre noyaux.

Si l'expression de l'interaction noyaux-électrons est parfaitement connue, celle de l'énergie cinétique et l'ensemble des termes des interactions électron-électron restent indéterminés.

En 1965 Kohn et Sham [13] proposent une expression approchée de l'énergie cinétique, basée sur l'utilisation des orbitales moléculaires (orbitales de Kohn-Sham) d'un système homogène fictif de N électrons indépendants pour lequel la densité électronique est égale à celle du système réel. Le terme d'interaction électron-électron W_{ee} est alors divisé en deux contributions, la première étant le terme de répulsion électronique J , la deuxième correspond aux interactions non-classiques E_{xc} entre les électrons qui regroupent les termes d'auto-interaction, d'échange et de corrélation. Dans le formalisme de Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques (LCAO) adopté dans ce travail, les orbitales moléculaires de Kohn Sham ψ_i sont décrites par des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques μ , pondérées par des coefficients $c_{\mu i}$. L'énergie du système est alors décrite selon l'équation

2.2

$$\begin{aligned}
E &= T_S[\rho] + \int \rho V_{Ne} + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + E_{NN} \\
&= \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu}^{core} + \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu} \sum_{\sigma,\tau} P_{\mu\nu} P_{\sigma\tau} \langle \mu\nu || \sigma\tau \rangle + E_{xc}[\rho] + E_{NN}
\end{aligned} \tag{2.2}$$

Où T_S est l'énergie cinétique du système fictif, P est la matrice densité, définie à partir des coefficients des orbitales de Kohn-Sham ($P_{\mu\nu} = 2 \sum_i c_{\mu i} c_{\nu i}$), $||$ est le symbole de l'opérateur de Coulomb, $H_{\mu\nu}^{core}$ regroupe les termes de l'énergie cinétique T_S et l'énergie d'interaction avec le potentiel externe, μ, ν sont les orbitales atomiques, et E_{xc} qui contient en plus le terme correctif à l'énergie cinétique ($T - T_S$) et dont l'expression exacte n'est pas connue.

Les différents modèles de fonctionnelles d'échange-corrélation utilisées dans ce chapitre sont décrits dans la section suivante.

1.1.1 Fonctionnelles d'échange-corrélation

Au cours des années de recherche, le potentiel d'échange-corrélation a été approximé de plusieurs manières. Sa forme la plus simple est fondée sur le modèle de gaz électronique uniforme, dans lequel la densité électronique est uniformément répartie en tous points de l'espace [13, 14]. Avec cette approximation, la fonctionnelle d'échange-corrélation définit l'approximation de densité locale (LDA), et a pour expression l'équation 2.3

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \tag{2.3}$$

où $\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c$ est l'énergie de d'échange-corrélation du gaz électronique uniforme au point \mathbf{r} .

On retrouve dans cette catégorie la fonctionnelle VWN (Vosko, Wilk, et Nusair) [15]. Or cette première famille de fonctionnelles n'est pas construite à partir d'une bonne représentation des systèmes moléculaires, pour lesquelles les variations spatiales de la densité électronique ne peuvent être négligées. Un développement de Taylor de la fonctionnelle

LDA à l'ordre supérieur ajoute la contribution du gradient de la densité électronique à l'expression (2.3), tenant compte ainsi de la non-uniformité de ρ au voisinage d'un élément de volume $d\mathbf{r}$. Cette nouvelle classe de fonctionnelles suit l'approximation de gradient généralisé (GGA) [16–18] et a pour expression l'équation 2.4

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.4)$$

avec ε_{xc}^{GGA} la fonction qui est construite à partir de la densité électronique et de son gradient. Selon les fonctionnelles GGA utilisées, les termes de ε_{xc}^{GGA} peuvent provenir de données semi-empiriques comme dans le cas de PW91 (Perdew de 1991, Perdew et Wang de 1998) [19], ou en être totalement exemptées comme c'est le cas avec la fonctionnelle PBE (Perdew, Burke, et Ernzerhof de 1996) [20].

Malgré cela, les fonctionnelles LDA et GGA, basées sur des modèles locaux d'échange et de corrélation, ne permettent pas de corriger totalement le phénomène d'auto-interaction, et de représenter les comportements de corrélation à plus longue portée.

Une solution proposée par Becke *et al.* en 1993 [21], puis améliorée dans les années suivantes, est de définir le potentiel d'échange-corrélation hybride comme la somme de potentiels de plusieurs fonctionnelles, pondérés par des paramètres issus d'études empiriques, ou bien de raisonnements purement théoriques. De plus, une fraction d'énergie d'échange exacte est apportée aux expressions de ces fonctionnelles. Dans le premier cas, la fonctionnelle hybride à paramètres la plus connue est sûrement B3LYP (équation 2.5) [22].

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LSD} + aE_x^{exacte} + bE_x^{B88} + gE_c^{LYP} + (1 - g)E_c^{LSD} \quad (2.5)$$

Avec a, b, g des paramètres empiriques, E_x^{exacte} , E_x^{LSD} , E_x^{B88} , les contributions du potentiel d'échange et E_c^{LYP} , E_c^{LSD} les contributions du potentiel de corrélation.

Dans un exemple de fonctionnelle hybride sans paramètres comme PBE0 [23], une fonctionnelle d'échange-corrélation GGA est combinée avec un ratio constant entre la partie d'échange pure de cette fonctionnelle, et l'intégrale d'échange exact (équation 2.6).

$$E_{xc}^{PBE0} = E_{xc}^{PBE} + \frac{1}{4}(E_x^{exact} - E_x^{PBE}) \quad (2.6)$$

En plus des améliorations dans la précision du calcul de l'énergie totale à l'aide de fonctionnelles hybrides, en 2001 Iikura *et al.* [24] proposent une méthode à séparation de portée dans le terme d'échange des fonctionnelles, permettant ainsi une meilleure représentation des phénomènes à longue portée tels que les transferts de charges, l'occupation des états de Rydberg ou bien la description des états de van der Waals [25]. Pour cela, l'opérateur d'échange est divisé en deux termes, dont les proportions d'échange exact et DFT sont contrôlées par un paramètre. Dans l'ensemble des fonctionnelles à séparation de portée (LC), celle utilisée dans ce chapitre se nomme LC-PBE [24], dérivée de la fonctionnelle GGA du même nom.

En DFT, l'expression exacte de l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} dans (2.2) donne accès à la valeur exacte de l'énergie E_0 de l'état fondamental. La densité électronique associée peut être déterminée par minimisation de E à l'aide de la méthode *Self Consistent Field* (SCF). Néanmoins, le nombre d'opérations à effectuer pour calculer le potentiel de Coulomb évolue en N^4 , avec N le nombre d'orbitales atomiques du système, ce qui implique un temps de calcul fortement rallongé à mesure que la taille du système étudié augmente.

La section suivante illustre une solution proposée à l'aide des techniques et ajustements variationnels de densités électroniques auxiliaires.

1.1.2 DFT auxiliaire

A partir de l'équation 2.2, rappelée ci-dessous :

$$E = \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu}^{core} + \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu} \sum_{\sigma,\tau} P_{\mu\nu} P_{\sigma\tau} \langle \mu\nu || \sigma\tau \rangle + E_{xc}[\rho] + E_{NN} \quad (2.7)$$

Le coût de calcul de la contribution de Coulomb dans le potentiel de Kohn-Sham peut être abaissé en approximant cette dernière via l'évaluation d'une densité auxiliaire $\tilde{\rho}$ [26, 27]. Cette densité est exprimée dans deMon2k comme une combinaison linéaire de

fonctions auxiliaires \bar{k} ($\tilde{\rho} = \sum_{\bar{k}} x_{\bar{k}} \bar{k}$) et est évaluée par minimisation de l'erreur d'auto-interaction \mathcal{E}_2 entre ρ et $\tilde{\rho}$ (équation 2.8).

$$\mathcal{E}_2 = \frac{1}{2} \iint \frac{[\rho(\mathbf{r}_1) - \tilde{\rho}(\mathbf{r}_1)][\rho(\mathbf{r}_2) - \tilde{\rho}(\mathbf{r}_2)]}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.8)$$

Le développement de (2.8) dans le formalisme LCAO est égal à :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_2 &= \frac{1}{2} \langle \rho - \tilde{\rho} | \rho - \tilde{\rho} \rangle \\ &= \frac{1}{2} \langle \rho | \rho \rangle - \langle \rho | \tilde{\rho} \rangle + \frac{1}{2} \langle \tilde{\rho} | \tilde{\rho} \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} \sum_{\sigma, \tau} P_{\mu\nu} P_{\sigma\tau} \langle \mu\nu | \sigma\tau \rangle - \sum_{\mu, \nu} \sum_{\bar{k}} P_{\mu\nu} \langle \mu\nu | \bar{k} \rangle x_{\bar{k}} + \frac{1}{2} \sum_{\bar{k}, \bar{l}} x_{\bar{k}} x_{\bar{l}} \langle \bar{k} | \bar{l} \rangle \end{aligned} \quad (2.9)$$

Parce que la valeur de \mathcal{E}_2 est positive, nous nous retrouvons avec l'inégalité 2.10.

$$\frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} \sum_{\sigma, \tau} P_{\mu\nu} P_{\sigma\tau} \langle \mu\nu | \sigma\tau \rangle \geq \sum_{\mu, \nu} \sum_{\bar{k}} P_{\mu\nu} \langle \mu\nu | \bar{k} \rangle x_{\bar{k}} - \frac{1}{2} \sum_{\bar{k}, \bar{l}} x_{\bar{k}} x_{\bar{l}} \langle \bar{k} | \bar{l} \rangle \quad (2.10)$$

L'énergie électronique E_{ADFT} , en absence de perturbation externe, est alors écrite comme :

$$E_{ADFT} = \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\mu, \nu} \sum_{\bar{k}} P_{\mu\nu} \langle \mu\nu | \bar{k} \rangle x_{\bar{k}} - \frac{1}{2} \sum_{\bar{k}, \bar{l}} x_{\bar{k}} x_{\bar{l}} \langle \bar{k} | \bar{l} \rangle + E_{xc}[\tilde{\rho}] + E_{NN} \quad (2.11)$$

Dans cette expression, les intégrales à 2 et 3 centres forment le terme de répulsion Coulombienne. Cette approximation abaisse le nombre d'opérations à $N^2 \times M$, où N et M sont respectivement les nombres d'orbitales atomiques et de fonctions de base auxiliaires. Comme M est en moyenne 5 fois plus important que N , le recours à la densité auxiliaire pour le calcul du potentiel de Coulomb est plus avantageux que le calcul traditionnel de l'intégrale à 4 centres. De plus, et parce que l'expression mathématique de $\tilde{\rho}$ est plus simple que celle de ρ , l'intégration numérique de la contribution d'échange-corrélation

est grandement simplifiée avec le formalisme ADFT [27]. Dans le cas des fonctionnelles hybrides (globales et à séparation de portées), une même structure est appliquée pour l'échange de Fock [28, 29].

Ce formalisme, présent dans deMon2k [11], fait partie intégrante du calcul du potentiel de Kohn-Sham dans l'implémentation de la méthode RT-TD-ADFT [30, 31], dont les détails de la propagation électronique sont précisés dans la section suivante.

1.2 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité Auxiliaire Dépendante du Temps en Temps Réel (RT-TD-ADFT)

L'extension de la DFT aux calculs dépendants du temps a été développée en 1984 par Runge et Gross [32]. La résolution numérique des équations du mouvement des électrons de manière explicite fut proposée dans les années 1990 sous l'acronyme de RT-TD-DFT [33, 34]. Contrairement à la théorie de la Réponse Linéaire (LR) [35], laquelle permet la simulation de réponses du nuage électronique à de faibles perturbations, la RT-TD-DFT permet d'explorer des perturbations plus fortes telles que l'irradiation de systèmes moléculaires par des particules ionisantes.

Dans le formalisme de la TD-DFT, l'équation de Schrödinger dépendante du temps, écrite à partir des orbitales de Kohn-Sham dépendante du temps (équation 2.12),

$$i\frac{\partial\psi_i(\mathbf{r},t)}{\partial t} = H[\rho(\mathbf{r},t)]\psi_i(\mathbf{r},t) \quad (2.12)$$

peut être reformulée par l'approche de Liouville-von Neumann [36, 37] pour faire ressortir la densité électronique en tant de variable principale (équation 2.13)

$$i\frac{\partial\rho(t)}{\partial t} = [H(t), \rho(t)] \quad (2.13)$$

La solution permet de propager la densité électronique à l'instant t à partir de sa valeur connue à l'instant t_0 à l'aide d'un opérateur d'évolution U (équation 2.14).

$$\rho(t) = U(t, t_0)\rho(t_0)U^\dagger(t, t_0) \quad (2.14)$$

Numériquement, l'équation 2.14 est résolue en discrétisant le temps t en intervalles Δt . En appliquant un propagateur de Magnus à l'ordre deux [38, 39], l'opérateur évolution a pour expression les équations 2.15 et 2.16.

$$U(t, t_0) = \prod_i^{n-1} U(t_i + \Delta t, t_i) \quad (2.15)$$

$$U(t_i + \Delta t, t_i) \approx \exp \left[-iH \left(t_i + \frac{\Delta t}{2} \right) \Delta t \right] \quad (2.16)$$

La propagation de la densité électronique de t_i à $t_i + \Delta t$ est alors possible en connaissant l'Hamiltonien H et la densité électronique du système à l'instant $t_i + \frac{\Delta t}{2}$. Dans de Mon2k, ces derniers peuvent être calculés par deux procédés de propagation, l'un dit itératif [40], l'autre dit *predictor-corrector* [41]. Quant à l'équation 2.16, elle contient l'exponentielle de l'Hamiltonien du système. L'expression peut être calculée par diagonalisation de l'Hamiltonien, ou par différents développements tels que ceux de Chebychev [40], de Baker-Campbell-Hausdorff [37] ou de Taylor.

Dans ce chapitre, la majorité des dynamiques électroniques a été effectuée à l'aide du propagateur *predictor-corrector*, dont les différentes étapes sont illustrées figure 2.1. La valeur de l'Hamiltonien à l'instant $t_i + \frac{\Delta t}{4}$ est d'abord extrapolée à partir de sa valeur aux instants $t_{i-2} + \frac{\Delta t}{2}$ et $(t_{i-1} + \frac{\Delta t}{2})$ (étape 1). La densité électronique à l'instant t_i est alors propagée à l'instant $t_i + \frac{\Delta t}{2}$ d'après (2.14) et (2.16) (étape 2). A partir de là, un nouveau potentiel de Kohn-Sham $H(t_i + \frac{\Delta t}{2})$ est construit (étape 3), lequel est utilisé pour propager la densité électronique de l'instant t_i à t_{i+1} (étape 4). Pour certains tests qui impliquent une molécule d'eau, nous avons choisi d'appliquer un propagateur de Magnus itératif.

La section suivante montre comment est traité l'éjection d'électrons au cours d'une dynamique électronique en utilisant des conditions aux limites absorbantes.

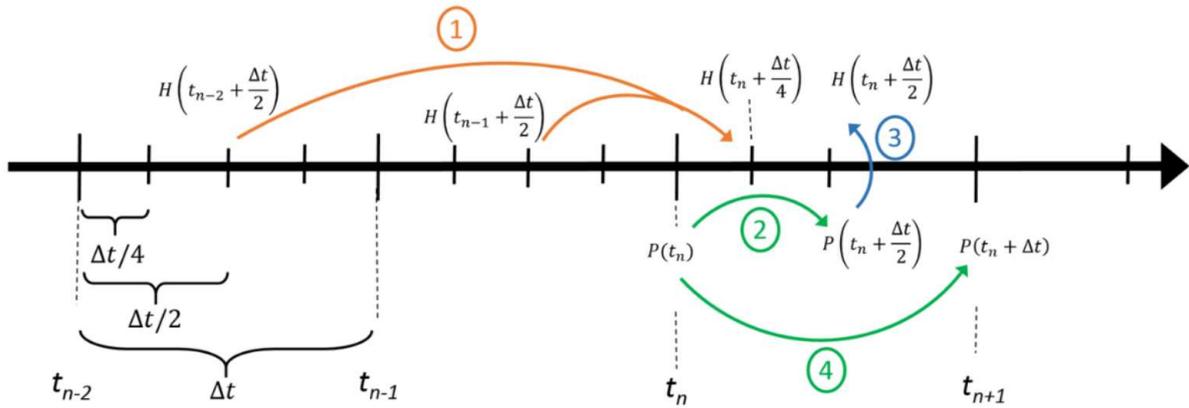


FIGURE 2.1 – Représentation schématique des étapes d’un propagateur *predictor-corrector*. La phase 1 correspond à l’estimation de l’hamiltonien au temps $t_i + \frac{\Delta t}{4}$ par extrapolation. La phase 2 symbolise la propagation de la densité électronique du pas de l’instant t_i vers l’instant $t_i + \frac{\Delta t}{2}$. Les étapes 3 et 4 sont des étapes de correction pour propager la densité électronique de l’instant t_i à $t_i + 1$ à partir de l’hamiltonien à l’instant $t_i + \frac{\Delta t}{2}$. Extrait de ref. [42]

1.3 Conditions aux Limites Absorbantes (ABC)

Comme cela a été présenté en introduction, nous employons la dynamique électronique pour simuler les conséquences du dépôt d’énergie d’une particule ionisante sur un système moléculaire. De par la nature des particules incidentes, la probabilité d’ionisation des électrons après leurs passages ne peut être ignorée dans la plupart des cas. Si la densité électronique ne peut pas être décrite dans un volume de l’espace suffisamment grand par rapport au temps de la simulation, des effets de réflexions amènent les électrons à réintégrer le système et entretiennent des phénomènes d’auto-ionisation. Dans deMon2k, la description des orbitales moléculaires est faite à partir de fonctions gaussiennes centrées sur les atomes. Bien que ces dernières puissent être enrichies pour décrire les états du continuum [43, 44], la description des électrons secondaires au cours du temps nécessiterait l’emploi de fonctions de base Gaussiennes infiniment diffuses dans l’espace. Notre choix s’est donc tourné vers l’ajout de conditions aux limites absorbantes afin de pallier ce problème.

Ces conditions aux limites sont décrites comme une partie complexe de l’Hamiltonien H , rendant ce dernier non-Hermitien. Cela peut être montré en considérant la norme $\langle \psi | \psi \rangle$ de la fonction d’onde, comme démontré dans le précédent travail de thèse de Xiaojing Wu en 2018 [42] :

$$\frac{d}{dt}\langle\psi|\psi\rangle = \left[\frac{d}{dt}\langle\psi|\right]|\psi\rangle + \langle\psi|\left[\frac{d}{dt}|\psi\rangle\right] \quad (2.17)$$

En développant l'équation de Schrödinger dépendante du temps dans (2.17), on trouve :

$$\frac{d}{dt}\langle\psi|\psi\rangle = \frac{-1}{i}|\langle\psi|H^\dagger|\psi\rangle + \frac{1}{i}\langle\psi|H|\psi\rangle \quad (2.18)$$

Si les éléments de la matrice H sont tous réels, alors $H_{ij}^\dagger = H_{ij}$. A partir de (2.18), on en déduit que $\frac{d}{dt}\langle\psi|\psi\rangle = 0$. Ainsi, lorsque l'Hamiltonien est hermitien, la norme de la fonction d'onde est conservée au cours du temps.

En présence d'un potentiel complexe dans son expression, tel que $H = H^{real} + iV^{abc}$, l'adjoint est égale à $H_{ij}^\dagger = \langle i|(H^{real} + iV^{abc})^\dagger|j\rangle = \langle j|(H^{real} + iV^{abc})^*|i\rangle = \langle j|H^{real} - iV^{abc}|i\rangle \neq H_{ij}$. Ainsi :

$$\frac{d}{dt}\langle\psi|\psi\rangle = 2\langle\psi|V^{abc}|\psi\rangle \quad (2.19)$$

La présence d'un terme non nul dans (2.19) montre que la conservation de la norme de la fonction d'onde n'est plus respectée dans le cas d'un Hamiltonien non-hermitien. Cela permet ainsi le retrait artificiel d'électrons au sein du système.

D'avantage de détails techniques de paramétrisation seront donnés dans l'article reproduit ci-après. L'article présente nos travaux sur l'application de conditions aux limites absorbantes dans l'espace des orbitales moléculaires [45] dans le cas d'une irradiation de tributylphosphate et du complexe qu'il forme avec le plutonium.

2 Résultats et discussions

Irradiation of Plutonium Tributyl Phosphate Complexes by Ionizing Alpha Particles: A Computational Study

Damien Tolu,* Dominique Guillaumont, and Aurélien de la Lande*

Cite This: <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.3c02117>

Read Online

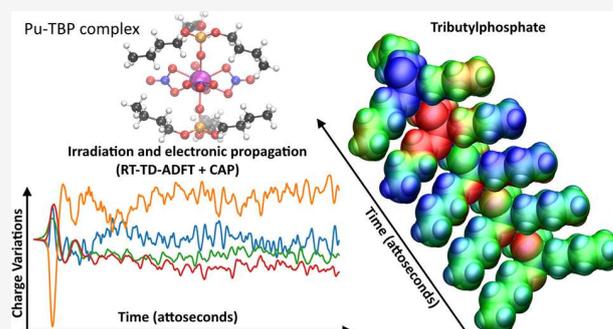
ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: The PUREX solvent extraction process, widely used for recovering uranium and plutonium from spent nuclear fuel, utilizes an organic solvent composed of tributyl phosphate (TBP). The emission of ionizing particles such as alpha particles, resulting from the decay of plutonium, makes the organic solvent vulnerable to degradation. Here, we study the ultrashort time alpha irradiation of tributylphosphate (TBP) and $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{TBP})_2$ complex formed in the PUREX process. Electron dynamics is propagated by Real-Time-Dependent Auxiliary Density Functional Theory (RT-TD-ADFT). We investigate the use of previously proposed absorption boundary conditions (ABC) in the molecular orbital space to treat secondary electron emission. Basis set and exchange correlation functional effects with ABC are reported as well as a detailed analysis of the ABC parametrization. Preliminary results on the water molecule and then on TBP show that the phenomenological nature of the ABC parameters necessitates selecting appropriate values for each system under study. Irradiation of free and complexed TBP shows an influence of the ligands on the variation of atomic charges on the femtosecond time scale. An accumulation of atomic charges in the alkyl chains of TBP is observed in the case where the nitrate groups are predominantly irradiated. In addition, we find that the Pu atom regains its electric charge very rapidly after being hit by the projectile, with the coordination sphere serving as an electron reservoir to preserve its formal redox state. This study paves the road toward a full understanding of the degradation of organic extractants employed in the nuclear industry



INTRODUCTION

The effect of ionizing radiations on matter has been known and studied since the late 19th century.^{1,2} Their range of action extends from the extreme conditions of interstellar space to nuclear power plant reactors.^{3,4} Ionizing radiations are also central players in nuclear medicine, and notably radiotherapies^{5,6} as well as in the food industry for sterilization purposes.⁷ In the nuclear fuel cycle, one issue is to achieve the extraction of uranium and plutonium during the recycling of nuclear fuel using organic extractant molecules, which are susceptible to degradation due to ionizing radiations. Research groups are therefore pursuing strategies to design radioresistant extracting molecules. In this perspective, understanding the degradation mechanisms of extractant molecules is mandatory.

Experimental methods such as gas chromatography or mass spectrometry permit the identification of degradation products resulting from the passage of ionizing radiation in matter.^{8–10} Pulsed irradiation experiments have made it possible to trace the chronology of these mechanisms, both intra- and intermolecular, down to the picosecond scale^{11,12} in real-time. There is also work studying indirect irradiation by secondary electrons emitted with the medium.¹³ Finally, the development of pump–probe spectroscopy at ultrashort times now makes it possible to probe matter on the attosecond scale¹⁴ and to

understand electronic rearrangements in the case of irradiation with ionizing electromagnetic waves.¹⁵

However, many gray areas remain out of reach for experimental techniques especially when considering ultrafast (<ps) responses. Numerical simulations are therefore essential to unravel the origin of these phenomena and to link them to experimental data. This is particularly true for systems such as nanoparticles,¹⁶ charge transfer mechanisms or electronic rearrangements,¹⁷ biological systems,¹⁸ or irradiation by massive ionizing particles. Among theoretical chemistry approaches, time-dependent DFT (TD-DFT), introduced by Runge and Gross is one of the most appealing.¹⁹ It constitutes the basis of the first numerical propagations developed with the time-dependent local density approximation (TD-LDA) method in the 90s.^{20–22} These propagations first used a linear response formalism, suitable for small perturbations,²³ but

Received: March 30, 2023

Revised: August 8, 2023

were very quickly improved by explicitly propagating the electron density over time.²¹ The so-called real-time (RT-) TD-DFT method gives access to nonadiabatic phenomena and strong perturbations. Electron dynamics calculations have been used to study ultrafast processes such as proton transfers as in the work of Sharma and Fernández-Serra,²⁴ the ionization and degradation of biological molecules subjected to a beam of ionizing particles,^{18,25,26} or 2D chemical systems.²⁷ RT-TD-DFT has also found promising applications to the calculation of electronic stopping power of fast ions in matter.^{28–32} We finally note the work of Dinh et al. to calculate the resonance energy of a secondary electron bound state capture.³³ Recently we have extended RT-TD-DFT to the Auxiliary DFT (ADFT) framework opening up the possibility to deal routinely with large molecular systems.³⁴ In ADFT, variationally fitted electronic densities are used to decrease the total number of terms in the repulsive Coulomb potential and simplify the numerical integration of the exchange-correlation contribution to the potential. The fitted electron density is obtained by minimization of a self-interaction error as detailed, for example, in ref 35. RT-TD-ADFT is used in this study.

We are interested in the irradiation of tributyl phosphate (TBP) by alpha particles, an extractant molecule mainly used in the PUREX (Plutonium Uranium Recovery by Extraction) process for recycling uranium(VI) and plutonium(IV). Our objective is to unravel the mechanisms of energy deposition upon irradiation and the ultrafast responses triggered by irradiation of the TBP ligand or heavy elements chelated by TBP. This knowledge would bring valuable information to understand the early mechanisms leading to a loss of the extraction properties of TBP solutions.

Upon alpha decay of a plutonium nucleus (eq 1) most of the energy released is transferred to the momentum of the α particle. As a consequence of the mass difference between the uranium and helium nuclei, the energy released amounts to a few MeV.



For this range of kinetic energy, an emitted α particle rapidly travels away from the heavy nucleus and strongly interacts with the surrounding molecules. For the electrons of the irradiated molecules, the passage of the α particle, hereafter referred to as the projectile, implies a strong perturbation of the external potential, leading to electronic transitions (i.e., excitations). A 5 MeV α particle travels at a speed of 0.16 Å/as and would get through a small organic molecule in a few tens of attoseconds. Because of the time-energy uncertainty principle ($\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar/2$), such a transient collision would be associated with an energy uncertainty of at least 6.5 eV. Collision would thus result in the formation of a superposition of a large number of quantum states and can be difficult to reproduce for molecules with more than ten atoms using wave function methods, considering the final active space size. Despite possible shortcomings of RT-TD-DFT to describe matter under strong field irradiation,^{28,36,37} which are related to approximation in exchange-correlation functional approximations, RT-TD-DFT remains a very appealing methodology enabling the study of large system as compared to time-dependent wave function methods.

A major difficulty encountered when simulating ionization is the description of so-called secondary electrons in nonbonding states. A procedure to address this issue is to use Absorbing Boundary Conditions (ABCs) in the molecular orbital space to

avoid nonphysical effects of autoionizations and the reflection of the electron density at the edges of simulation grids. The ABC is an alternative use of the Complex Absorbing Potential (CAP), frequently defined in real space to absorb particle density at the boundaries of the simulation region. The addition of a complex term to the potential expression can be traced back to the work of Feshbach et al. in 1949 to describe elastic collisions between neutrons and atomic nucleus.³⁸ The authors applied boundary conditions to the wave function outside the nucleus during the collision. Later, Bell and Squires defined complex absorbing potential to model elastic scattering of a particle incident on a complex target.³⁹ The application of complex boundary conditions was extended to the Schrödinger equation,^{40,41} and then to the time-dependent Schrödinger equation applied on molecular systems to deal with diffuse reactions such as collisions between atoms.^{42,43} In this context, CAP have been introduced as an alternative to mask functions.⁴⁴ By adding a complex component to the system's Hamiltonian, the electron density is gradually absorbed beyond a threshold distance.^{36,37,45–51} CAPs have been shown to be very effective when coupled with various electronic structures methods such as multiconfigurational methods,^{52–55} coupled-cluster methods,^{56–60} Lanczos-based approach,⁶¹ and Electron Attachment Algebraic-Diagrammatic Construction (EA-ADC) method⁶² in the study of metastable resonance states for anionic molecular systems. Its applications are extended in the generation of high harmonic generation (HHG) spectra with RT-TD-DFT,⁶³ other Time-Dependent methods (TD-CIS, TD-SE, TD-CI),^{64–66} or in non-Hermitian exceptional point (EPs) degeneracies.⁶⁷ When using local (atom-centered) basis sets, a drawback may become the computational cost generated by CAP. On one hand, the CAP needs to be placed sufficiently far away from the molecules so that bound electrons will not be absorbed during the simulation. For the simulation of ion–molecule collisions, we found that a minimum of 10 Å was advisable.⁶⁸ On the other hand, diffuse basis set functions are needed to cover the space between the molecules and the CAP,⁶⁹ thereby increasing the computational cost of the simulations, sometimes drastically.

Another form of CAP was proposed by Klamroth and co-workers in their investigation of photoionization of diatomic molecules by TD-CI.⁷⁰ Electrons were absorbed based on a energy-level criterion. A similar approach was developed by Niehaus and co-workers in the context of TD-DFTB (DFT Tight Binding)⁷¹ to simulate extreme UV (XUV) ionization of the caffeine molecule. Lopata et al. developed such an energy CAP for TD-DFT in order to simulate X-ray and XUV spectra.^{72,73} Non-Hermitian real-time TD-DFT offers an efficient approach to interpret near-edge X-ray absorption spectra (XAS) provided that proper attention is paid to the shift of the positive unbound energy levels.

In this paper, we assess the reliability of molecular orbital ABC in the context of fast ion–molecule collisions. The target molecule will be an organic ligand (TBP) free or incorporated into a plutonium(IV)^{74,75} ($\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{TBP})_2$ as in the PUREX process⁷⁶). After introducing the methodology, we report on a sensitivity analysis of the ABC parameters, which we think will be of interest for other potential users of molecular orbital ABC at the TD-DFT level. In particular, we compare a static ABC which is calculated once based on the ground state density with an adaptive ABC that is regularly updated as the system undergoes ionization. We further investigate the profiles of deposited energy and the postcollision charge

migrations, notably the influence of exact exchange on simulated results.

METHODOLOGY

All calculations have been carried out with an in-house version of the deMon2k⁷⁷ (version 6.1.6) implementing RT-TD-DFT within the Auxiliary DFT framework.^{78,79} With this framework, the Coulomb contribution to the Kohn–Sham potential is calculated with the help of variationally fitted electron densities $\tilde{\rho}$.^{80,81} The auxiliary fitted density is expressed as a linear combination over auxiliary functions \bar{k} ($\tilde{\rho} = \sum_{\bar{k}} x_{\bar{k}} \bar{k}$), while, on the other hand the Kohn–Sham density is expressed as a linear combination of atomic orbitals, i.e., $\rho = \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu} \mu\nu$, where P is the density matrix, the element of which being defined as $P_{\mu\nu} = \sum_i^{\text{occ}} c_{\mu i}^* c_{\nu i}$. The c , on one hand, and the μ and ν , on the other, are, respectively, the molecular orbital coefficients and the atomic orbital indexes. The ADFT energy (E^{ADFT}) reads, in absence of any external perturbation:

$$E^{\text{ADFT}} = \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{\mu,\nu} \sum_{\bar{k}} P_{\mu\nu} \langle \mu\nu | \bar{k} \rangle x_{\bar{k}} - \frac{1}{2} \sum_{\bar{k},\bar{l}} x_{\bar{k}} x_{\bar{l}} \langle \bar{k} | \bar{l} \rangle + E_{\text{XC}}[\tilde{\rho}] + E_{\text{NN}} \quad (2)$$

where H^{core} is the one-electron Hamiltonian. The $\|$ symbol denotes the Coulomb operator. Note that only three- and two-center integrals enter the Coulomb repulsion terms. E_{XC} is the exchange-correlation energy that is evaluated in ADFT with the fitted electron density. E_{NN} is the classical nuclear repulsion. The formal scaling of the Coulomb potential evaluation goes as $N^2 \times M$ where N and M are the numbers of atomic orbitals and of auxiliary basis functions, respectively. As M is typically 5 times larger than N , the variational fitting of the Coulomb potential is more advantageous than the brute force evaluation of four-center repulsion Coulomb integrals that exhibits a formal N^4 scaling. In addition, because of the simpler mathematical expression of $\tilde{\rho}$ compared to ρ , the numerical integration of the XC contribution is greatly simplified with ADFT.⁸¹ These features, combined with efficient integral calculation algorithms⁸² make ADFT a very appealing framework to conduct RT-TD-DFT simulations, and we previously demonstrated the accuracy of RT-TD-ADFT for a variety of strong perturbation-induced-phenomena, including ion–molecules collisions,³⁴ or the calculation of stopping power, an observable directly related to the energy deposition process.⁸³ To conclude, note that the resolution-of-the-identity, which is another means to speed up Coulomb potential evaluation, differs from the ADFT methodology as discussed for example in refs 84 and 85.

TBP and $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{TBP})_2$ were geometrically optimized with deMon2k. We determined the ground state electron density by a self-consistent field (SCF) energy minimization in the absence of the projectile (eq 2). Then, we simulated the response of the electron cloud to α particle irradiation by RT-TD-ADFT. Initially, the projectile, i.e., the α particle, was placed at the edge of a 40 Å radius sphere centered at the center of mass of the molecule. This distance is large enough to avoid Kohn–Sham potential discontinuities which would lead to spurious perturbation during the first propagation steps. The projectile had a kinetic energy of 0.5 or 5.1 MeV and is therefore accurately described as a point-charge particle.

The electron density is propagated in time using the evolution operator $U(t, t_0)$ and the numerical solution of eq 3. For this purpose, the operator $U(t, t_0)$ is developed by discretizing time into n intervals (eq 3)

$$P(t) = U(t, t_0)P(t_0)U^\dagger(t, t_0); \\ U(t, t_0) = \prod_i^{n-1} U(t_i + \Delta t, t_i) \quad (3)$$

where $U(t_i + \Delta t, t_i) = \mathcal{T} \exp\left(-i \int_{t_i}^{t_i+\Delta t} H(t') dt'\right)$, \mathcal{T} is the time-ordering operator, $P(t)$, $H(t)$ are the density matrix and the system's Hamiltonian at instant t , $U(t, t_0)$ is the evolution operator, and Δt is the propagation time step.

The integration of the Hamiltonian over time in $U(t_i + \Delta t, t_i)$ is approximated by the second-order Magnus propagator (eq 4).⁸⁶

$$-i \int_{t_i}^{t_i+\Delta t} H(t') dt' \approx -iH\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)\Delta t \quad (4)$$

The computation of the propagator (matrix exponentiation) is evaluated by a Taylor series of order 60. The total energy of the system E^{tot} (eq 5) is the sum of ADFT energy E^{ADFT} (eq 2) and interaction energy E^{proj} between the molecule and the projectile (eq 6). The projectile follows a linear, uniform motion.

$$E^{\text{tot}} = E^{\text{ADFT}} + E^{\text{proj}} \quad (5)$$

$$E^{\text{proj}} = - \int \rho(\mathbf{r}, t) \phi_{\text{proj}}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} + \sum_A Z_A \phi_{\text{proj}}(\mathbf{R}_A, t) \quad (6)$$

where ρ is the electron density, ϕ_{proj} is the potential generated by the projectile, \mathbf{r} is the electron position, and Z_A and \mathbf{R}_A are the atomic charge and coordinate vector of nucleus A , respectively. ϕ_{proj} is given by eq 7.

$$\phi_{\text{proj}}(\mathbf{x}, t) = \frac{q_{\text{proj}}}{|\mathbf{x} - \mathbf{R}_{\text{proj}}|} \quad \text{with } \mathbf{x} = (\mathbf{r} \text{ or } \mathbf{R}_A) \quad (7)$$

Due to their relative masses, the electrons and nuclei of the system move at different time scales. On the attosecond time scale, only the motion of the electrons is appreciable, while the nuclei can be regarded as frozen in virtue of the Born–Oppenheimer approximation. Therefore, no energy is deposited in the vibrational modes, and the energy is only transferred to the electrons. The deposited energy E_{d} can be calculated from E^{tot} according as follow:

$$E_{\text{d}} = E^{\text{tot}} - \left(E_{\text{scf}}^{\text{ADFT}} + \sum_A Z_A \phi_{\text{proj}}(\mathbf{R}_A, t) \right) \quad (8)$$

where $E_{\text{scf}}^{\text{ADFT}}$ refers to the ground state energy obtained by the SCF procedure. E_{d} is negligible compared to the initial energy of the projectile. Therefore, we assume that the velocity vector remains constant throughout the simulations. Only the coordinates are updated at each time step; that is, we consider only inelastic energy deposition.

The ABC is calculated as $ABC = C(t)\Lambda C^\dagger(t)$ in the MO basis, where C is the ground state MO coefficients matrix. The Λ matrix is a diagonal matrix:

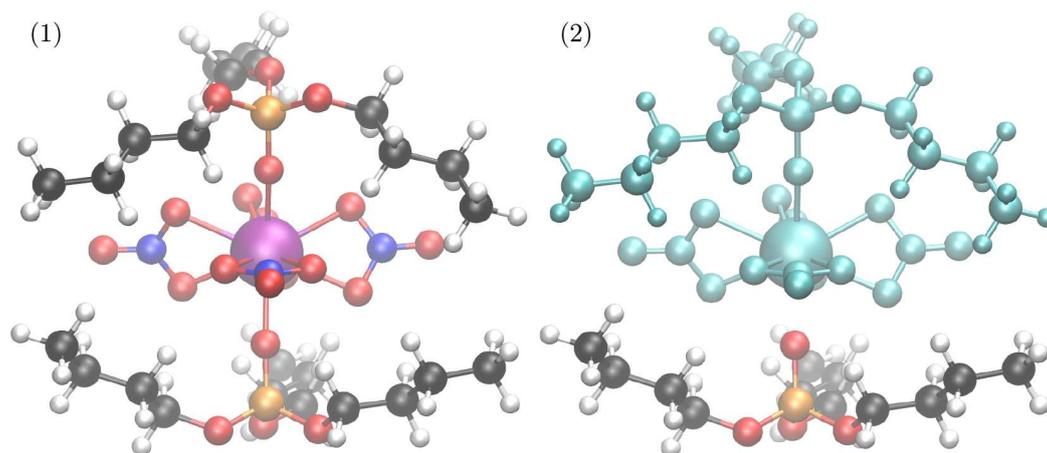


Figure 1. Studied systems: (1) $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{TBP})_2$ and (2) TBP with ghost atoms (cyan) to preserve a unique basis set.

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \gamma_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \gamma_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \gamma_M \end{pmatrix} \quad (9)$$

The diagonal matrix elements γ_i are computed as

$$\gamma_i = \begin{cases} 0 & \tilde{\varepsilon} \leq 0 \\ \gamma_0 [\exp(\xi \tilde{\varepsilon}) - 1] & \tilde{\varepsilon} > 0 \end{cases} \quad (10)$$

where γ_0 and ξ are parameters controlling the absorption of electrons in state i , and $\tilde{\varepsilon}_i = \varepsilon_i - \varepsilon_0$ is the i^{th} MO shifted energy by the ε_0 term. Within the Kohn–Sham DFT framework and in the limit of the exact exchange–correlation functional, one has $EA = -E_{\text{LUMO}}$ with E_{LUMO} being the Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) energy. This is actually not true in practice for most functionals.^{87–89} ε_0 is thus introduced to shift the underestimated energies of the Kohn–Sham orbitals of the unbound electrons. This is done by forcing the EA to be equal to minus the shifted LUMO energy. The electron affinity (EA) is calculated as follows (eq 11) from two independent SCF calculations:

$$EA = E_N^{\text{ADFT}} - E_{N+1}^{\text{ADFT}} \quad (11)$$

where E_N^{ADFT} is the total ADFT energy of the system, E_{N+1}^{ADFT} the total ADFT energy of the anion. Thus, we started from eq 12 in order to estimate ε_0 .

$$(E_{\text{LUMO}} + \varepsilon_0) = -EA \Leftrightarrow \varepsilon_0 = (-1)(E_{\text{LUMO}} + EA) \quad (12)$$

Nevertheless, as a result of the ionization process, the electronic spectra, hence the electron affinity, vary and so do the ε_0 and ε_i terms. We thus consider two schemes to evaluate the ABC. In the first scheme, we compute γ_i once for all at the beginning of the simulation using the ground state Hamiltonian spectra. We hereafter referred to this scheme as the static ABC. In the second one, we regularly update the ABC on the fly (so-called adaptive ABC). To this end, the Hamiltonian is diagonalized and the resulting molecular orbitals are used to recompute the ABC.

Regarding the value chosen for ε_0 , either we keep it constant throughout the simulation or we update it regularly. In the latter case, we consider a fictitious $(N - n')$ electron system,

where n' is a fractional electron number obtained from the simulation at a given time. In the limit of the exact XC functional, the energy of this fractional electron number system $E_{N-n'}$ is a statistical mixture of the energies E_N and E_{N-1} , with $N - 1 < N - n' < N$.⁹⁰

$$E_{N-n'} = (1 - n')E_N + n'E_{N-1} \quad (13)$$

$$\rho_{N-n'} = (1 - n')\rho_N + n'\rho_{N-1} \quad (14)$$

We assume here that the ε_0 term also follows this law (eqs 13 and 14). In reality, for GGA functionals (Generalized Gradient Approximation), for example, ε_0 would not be a linear function of n' and a more elaborate corrections could be used. We however do not consider such possibilities here. From the values for the N - and $(N - 1)$ -electron electronic states, ε_0 is updated during the dynamics by linear interpolation. The computational scheme is straightforwardly generalized to higher ionization levels.

Thus, the density matrix P is obtained after t_p propagation, where t_p is the update frequency of the $\gamma_i(t_p)$ term. These are then recalculated from the new shifted OMs energies $\tilde{\varepsilon}_i(t_p) = \varepsilon_i(t_p) - \varepsilon_0(t_p)$.

We will devote a section to the tuning of ABC parameters and compare static and adaptive ABC in the results section. The MO lifetimes are calculated according to eq 15

$$\tau_i = \frac{1}{2\gamma_i} \quad (15)$$

Note that one could eventually try to account for the MOs' spatial extents in the definition of the lifetimes, but this is not an option that we follow in the present work. A correct description of the ejected electrons goes through a good description of unoccupied states and requires the use of extended basis sets. The work of Bruneval and co-workers⁹¹ shows that the use of different sizes of basis sets is a reasonable choice. The closer the atoms are from the point of impact, the larger the number of basis functions should be. However, this method requires a customized set of basis functions for each trajectory and makes analysis of the properties more difficult. Furthermore, for plutonium complexes, the use of large basis sets tends to cause convergence problems during the SCF procedure.

To avoid this issue, a unique basis set was built for light atoms using cc-PVTZ. For plutonium(IV), a quasi-relativistic

Table 1. Properties Calculated from Electronic Propagations^a

t_e	RMSD									
	$E_\alpha = 5.1 \text{ MeV}$					$E_\alpha = 0.5 \text{ MeV}$				
	E_d	El_{abs}	O	H ₍₁₎	H ₍₂₎	E_d	El_{abs}	O	H ₍₁₎	H ₍₂₎
1 as	2,263	0.68	0.024	0.013	0.013	6,453	2.62	0.017	0.012	0.011
0.5 as	2,424	0.70	0.001	0.001	0.001	6,480	2.62	0.001	0.001	0.001
0.1 as	2,462	0.70	0.000	0.000	0.000	6,489	2.62	0.000	0.000	0.000
0.05 as	2,463	0.70	0.000	0.000	0.000	6,490	2.62	0.000	0.000	0.000

^a t_e is the propagation time step (as), E_α the initial kinetic energy of the projectile (MeV), E_d the deposit energy (kcal·mol⁻¹), El_{abs} the number of electrons absorbed, and RMSD the root-mean-square deviation of the atomic charge of atom X.

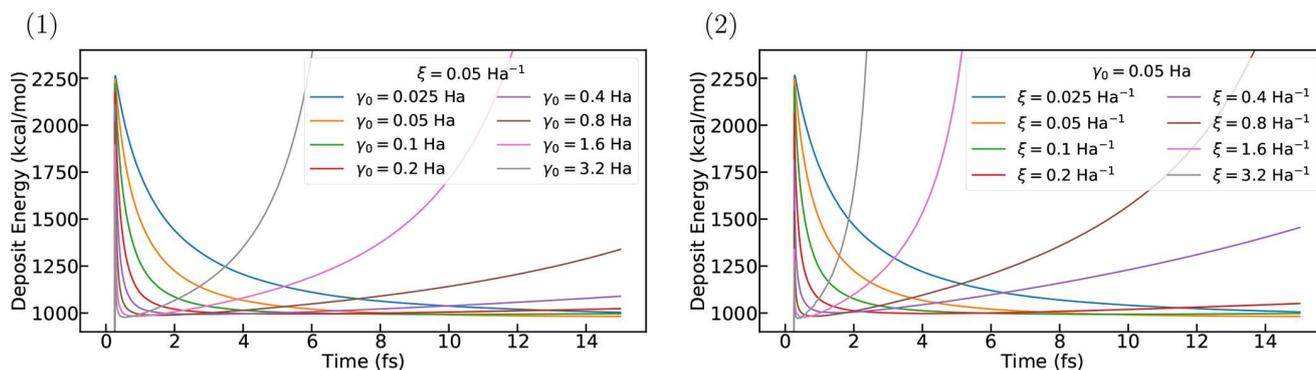


Figure 2. Deposition energy profiles in water with the PBE functional and a 5.1 MeV kinetic energy α particle. Upper panel (1) variation of γ_0 , keeping ξ at 0.05 Ha^{-1} . Lower panel (2) variation of ξ , keeping γ_0 at 0.05 Ha .

effective core potential (ECP) replacing 82 inner shell core electrons including 5f electrons is used with the related basis set for valence electrons.⁹²

The VWN,⁹³ PBE,⁹⁴ LCPBE,⁹⁵ and PBE0⁹⁶ functionals are used to calculate the exchange-correlation energy, and the auxiliary density is determined using the GEN-A2* auxiliary functions. During unperturbed electron propagation, the SCF convergence criterion must be fine enough to verify the stability of the energy and the electron number. For this purpose, it is recommended to initialize the convergence threshold values for energy and auxiliary density error of 10^{-9} and 10^{-7} Ha , respectively.⁹⁷

The simulation system is built from the complex Pu(TBP)₂(NO₃)₄ geometry. For the calculation of free-TBP without plutonium, ghost atoms are placed for all of the other atoms (Figure 1) in order to retain the same basis set as in Pu(TBP)₂(NO₃)₄.

RESULTS AND DISCUSSION

Electronic Propagation Parameters. This section is devoted to the determination of the main ABC parameters, namely, ϵ_0 , γ_0 , and ξ , during the irradiation by an α particle.

We start by evaluating the influence of the propagation time step on the deposited energy, the amount of ionization, and the charge flow after alpha particles irradiation. To this end, we consider a simple molecule, i.e., H₂O. The ABC parametrization protocol will then be transposed to the TBP molecule and to the Pu(NO₃)₄(TBP)₂ complex. We achieve density matrix propagation via an iterative second-order Magnus propagator. The total duration of all of the simulations is 15 fs. A suitable propagation time step (t_e) is estimated by the velocity of the projectile, that determines the time scale of electronic excitations. For a 5.1 MeV α particle, the distance traveled is estimated to be 0.1 Å in 1 as whereas it is 0.05 Å for

a 0.5 MeV α particle. The time step must be small enough to minimize the propagation error in eq 6 and to estimate the maximum energy deposited in the system after the addition of absorbing boundary conditions while keeping the cost of the calculations acceptable. The simulations are carried out with the PBE functional, the atomic basis set cc-PVTZ, and the auxiliary basis set GEN-A2*. An ABC is used with $\gamma_0 = 0.1 \text{ Ha}/\xi = 0.05 \text{ Ha}^{-1}$ and $\gamma_0 = 0.025 \text{ Ha}/\xi = 0.05 \text{ Ha}^{-1}$ for 5.1 and 0.5 MeV alpha particles, respectively. In Table 1, the deposited energy E_d , the number of absorbed electrons El_{abs} and the root-mean-square deviation (RMSD) of the atomic charges are collected for different values of t_e (namely 0.05, 0.1, 0.5, and 1 as). The RMSD values of the atomic charges are calculated relative to the values obtained for $t_e = 0.05 \text{ as}$. The amount of deposited energy (E_d) depends on the propagation time step. For a 5.1 MeV α particle, E_d increases from 2,263 to 2,424 kcal·mol⁻¹ between 1 as and 0.5 as, and it then increases again to 2,463 kcal·mol⁻¹. At this high energy, a 1 as time step is not short enough to fully resolve the energy deposition process. As expected, E_d is less sensitive to the chosen time step for a 0.5 MeV α particle. For both kinetic energies, the amount of absorbed electrons and the charge fluctuations are weakly sensitive to the value chosen for t_e .

Static Absorbing Boundary Conditions. The parameters γ_0 and ξ contribute to defining the lifetime of excited electrons in high energy MO (eq 10). Here, we investigate the influence of these parameters on the energy deposition profiles, while still considering the irradiation of a water molecule, and still considering the irradiation of a water molecule. The PBE functional is used, setting ϵ_0 to 0.098 Ha, via eq 12 together with the cc-PVTZ and GEN-A2* orbital and auxiliary basis sets. The deposited energies are plotted in Figure 2. We expect a sharp increase in the deposit energy at the moment of the collision (around 0.25 fs after the beginning of the simulations), followed by a decrease in energy, which would be

a consequence of the absorption of electrons by the ABC. After complete absorption of the emitted electrons, the energy stabilizes to a steady value. Electrons present in orbitals whose lifetime is longer than the duration of the simulation do not have the time to be absorbed and contribute very little to the decrease in energy. Such typical profiles are obtained for most ABC parameters but not for γ_0 higher than 0.1 Ha or for ξ higher than 0.1 Ha⁻¹. In the latter cases, a divergence of the total energy is observed after the energy drop. This evolution indicates nonphysical dynamics reflecting massive absorption of valence and core electrons. Otherwise, when considering the stable dynamics, when we increase the values of γ_0 or of ξ , the lifetime of electrons in nonbonding orbitals decreases, accelerating the postcollision energy decrease, as expected. The stability of RT-TD-DFT simulations using ABC in the molecular orbital space is highly sensitive to the choice of parameters. Based on the data reported here, we recommend using γ_0 values that do not exceed 0.1 Ha when using a static ABC.

Adaptive Absorbing Boundary Conditions. We now turn to the adaptive ABC. The comparison between the static and the adaptive ABC is performed using the same computational parameters as for Figure 2, i.e., the PBE functional, the atomic basis cc-pVTZ and the auxiliary basis GEN-A2* to describe the electron density. For $\xi = 0.05$ Ha⁻¹, the values adopted by γ_0 are in the range 0.1–3.2 Ha. The correction term ϵ_0 is initialized to 0.098 Ha.

Figure 3 shows the deposit energy ϵ_i values for which γ_i terms are updated to the MOs energies ϵ_i at each time step (0.1 as). Here, ϵ_0 is held constant.

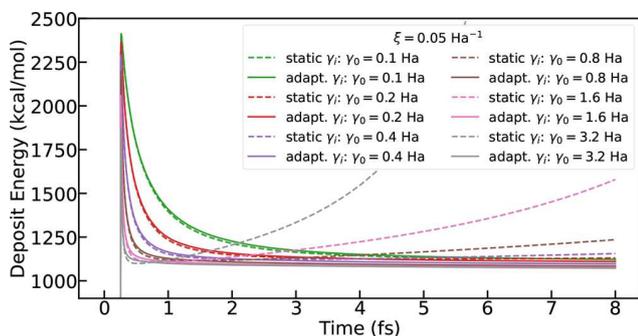


Figure 3. Deposition energy profiles in water with the PBE functional and a 5.1 MeV kinetic energy α particle. Dashed lines correspond to simulation with static ABC, while full line curves come from simulations with adaptive ABC.

Contrary to a static ABC that leads to nonphysical phenomena for $\gamma_0 > 0.2$ Ha, the adaptive ABC affords stable simulations even for these high γ_0 values. On the other hand, we see that when the ABC's strength is sufficiently weak ($\gamma_0 = 0.1$ Ha) for the simulations to be stable with both flavors of ABC, we see that both ABCs give essentially the same results.

Two other electron dynamics simulations with $\gamma_0 = 0.1$ and 1.6 Ha have been carried out, for which the value of ϵ_0 is also updated by interpolation between the 0.098 and -0.19 Ha bounds. The deposit energy curves are shown in Figure 4 (black squares and triangles) and show no change in their profiles compared with the choice of a constant ϵ_0 term.

In order to ensure similar results whatever the type of ABC used, the choice in this study is to treat the absorbed electrons using a static ABC, with values of γ_0 not exceeding 0.1 Ha, for

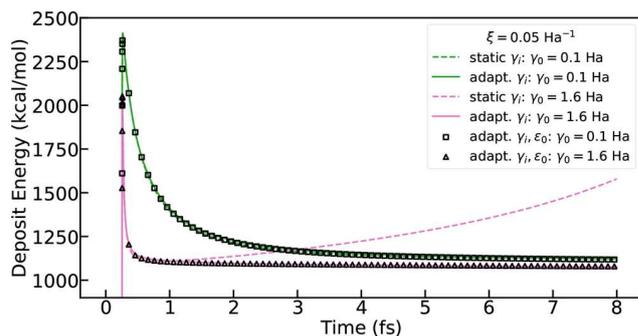


Figure 4. Deposited energy as a function of time at the RT-TD ADFT level in water, with PBE functional and a 5.1 MeV kinetic energy α particle. The dashed and full curves correspond to static and adaptive ABC, respectively. Square and triangle correspond to values of $\gamma_0 = 0.1$ and 1.6 Ha, respectively, for adaptive ABC with time-dependent ϵ_0 .

which the deposit energy curves superimpose with those of an adaptive ABC.

It is known that the amount of deposit energy by the projectile, or equivalently, the electronic stopping power, is strongly dependent on the basis set. While some codes rely on plane-waves,^{98–100} deMon2k uses atom-centered Gaussian type orbitals to expand the Kohn–Sham MO. Bruneval and co-workers,⁹¹ studying the electronic stopping power in solid models (e.g., Li, Al), proposed to use of mixed bases, with richer basis positioned on the atoms near the projectile's propagation line and smaller bases for distant atoms. This was argued to be an effective way to describe the multiple excitations of electrons at energy levels. This is in order to limit the computational cost of the simulations.⁹¹ Although appealing, this strategy is not applicable here because we have to deal with heterogeneous molecules. The effects of irradiation on the electron density are local and centered around the trajectory. Unilaterally, it is possible to define an optimal atomic basis set for each of them. However, sampling implies a comparison of all of the simulations, which can only be done by keeping the same atomic basis functions from one trajectory to another. Following the strategy used in ref 91 would introduce a strong basis set effect.

Figure 5 shows the deposited energies in a water molecule for which the atomic basis sets cc-pVTZ, aug-cc-pVTZ, and d-aug-cc-pVTZ are used. We used a molecular orbital ABC with

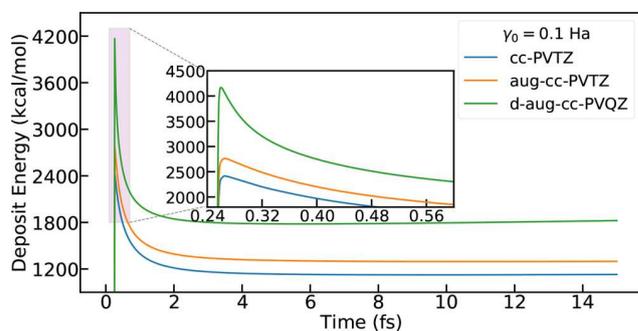


Figure 5. Deposited energy as a function of time at the RT-TD ADFT level in water, with PBE functional and a 5.1 MeV kinetic energy α particle. The blue, orange, and green curves correspond to cc-pVTZ, aug-cc-pVTZ, and d-aug-cc-pVTZ atomic basis sets. The value of γ_0 is assigned to 0.1 Ha while ξ is fixed at 0.05 Ha⁻¹.

$\gamma_0 = 0.1$ Ha and $\xi = 0.05$ Ha⁻¹. The parameter ε_0 was determined for each calculation, shifting the higher MO eigenvalues by 0.098, 0.046, and 0.058 Ha for cc-PVTZ, aug-cc-PVTZ, and d-aug-cc-PVTZ, respectively.

The richer the Gaussian basis set, the higher the deposit energy increases. For d-aug-cc-PVTZ, the number of absorbed electrons is higher than that for the other two basis sets, but the final deposit energy is also more important. This can be explained by the quantities of bound molecular orbitals described. Indeed, ABC defines lifetimes for unbound molecular orbitals with positive energy only. Ten bound, but nonpopulated, orbitals are described by d-aug-cc-PVTZ, and they contribute to the increase of the total energy of the system without the ABC being able to influence their lifetimes. This same number falls to two for the aug-cc-PVTZ and cc-PVTZ basis set. The difference in energy of the latter is explained by a longer occupation time of the electrons in the first unbound orbitals with aug-cc-PVTZ.

Finally, we turn to the effect of the XC functional. The ε_0 parameters, which determine the energy level of the continuum, depend on the MO eigenvalues and hence on the chosen XC functional. Here, we consider four different flavors of functionals, namely the Local Density Approximation⁹³ (VWN), the Generalized Gradient Approximation⁹⁴ (PBE), the global hybrid⁹⁶ (PBE0), and the range separated⁹⁵ (LCPBE) functionals. ε_0 is set by eq 8 to 10, 0.098, 0.07, and 0 Ha for VWN, PBE, PBE0, and LCPBE, respectively. As expected, ε_0 is reduced with the inclusion of a higher fraction of exact exchange, resulting in a better description of the energy outside the potential well. Note that for the long-range corrected LCPBE functional, the correction is negligible. Figure 6 shows the deposit energies for each functional. The

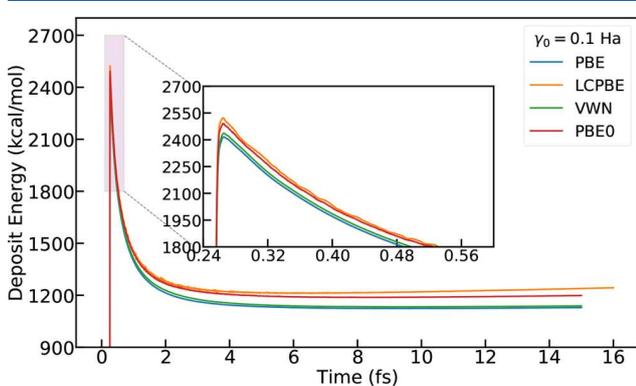


Figure 6. Deposit energy as a function of time at the RT-TD-ADFT level in water, using PBE (blue), LCPBE (orange), VWN (green), and PBE0 (red) functionals. Atoms are described by cc-PVTZ basis set, and the value of γ_0 is assigned to 0.1 Ha while ξ is fixed at 0.05 Ha⁻¹.

energy deposited at the moment of the collision depends weakly on the XC functional. This is reminiscent of previous comparisons made with the GGA and LDA functionals. This is likely because energy deposition is the result of Coulomb scattering, for which exchange-correlation effects are negligible. However, the use of the functional LCPBE shows a significant stabilization of the energy gap compared to that obtained with the functional PBE. The energy difference $E_{\text{PBE-LCPBE}}$ is about 190 kcal·mol⁻¹. This can be explained by the fact that the energies of the MOs depend on the functional used. In fact, the unbound MOs, calculated from the functional PBE0 or LCPBE, are higher in energy than those calculated with PBE or VWN. However, the distribution of excited electrons in these MOs remains globally unchanged from one functional to another, so there is a greater energy deposition for PBE0 and LCPBE than for the PBE and VWN functionals.

If we consider the effects of functionals on other properties, such as the variation of atomic charges or the amount of electrons absorbed by ABC, their effects seem negligible (Table 2). The same conclusion is drawn when we set the functional and varied the strength of the ABC with different values of γ_0 .

Knowing that the O–H vibration mode is the fastest in a water molecule and that its frequency is about 0.1 fs⁻¹, the fixed nuclei approximation is no longer valid beyond 10 fs of simulation. With the addition of a ABC, the stabilization of the energy E_d should take place in this time interval. Table 3 summarizes all of the time intervals during which the energy is stabilized. The time interval is determined by the gradient of the deposit energy. If the coefficient γ_0 is 0.025 Ha, the electron lifetimes are too long for the simulation time, and stability is not achieved. For values of γ_0 higher than 0.2 Ha, nonphysical self-ionization phenomena occur, which prevent energy stabilization.

In the case of the water molecule, a γ_0 value of 0.1 Ha, combined with a ξ value of 0.05 Ha⁻¹ with a total propagation time of 7 fs, seems to be a reasonable choice of parameters.

In summary, we explored the use of energy ABC to simulate ion collisions through RT-TD-ADFT simulations. Provided that careful parameter tuning is done, an ABC is suitable for such simulations. Interestingly the choice of XC functional does not seem to have a strong effect

TBP and Pu(TBP)₂(NO₃)₄ Targets. The ABC parameters were determined using the same protocol as described above for 5.1 MeV α particle irradiation of TBP and Pu(NO₃)₄(TBP)₂. Table 4 gathers the time periods following TBP irradiation, for which the energy stability is reached for a series of γ_0 values with a constant parameter ξ at 0.05 Ha⁻¹. For TBP, energy stabilization is achieved in less than 10 fs when γ_0 is between 0.4 and 0.8 Ha, but within a short time

Table 2. E_{abs} , the Number of Absorbed Electrons and the Root Mean Square Deviation of the Atomic Charge for Oxygen and Hydrogen Atoms, H₍₁₎ and H₍₂₎, in Water Molecules after Irradiation^a

	RMSD				γ_0	RMSD			
	PBE	VWN	PBE0	LCPBE		0.025	0.05	0.1	0.2
O	0.000	0.038	0.059	0.056	O	0.000	0.022	0.023	0.024
H ₍₁₎	0.000	0.020	0.031	0.029	H ₍₁₎	0.000	0.013	0.015	0.017
H ₍₂₎	0.000	0.020	0.031	0.028	H ₍₂₎	0.000	0.013	0.015	0.017
E_{abs}	0.65	0.65	0.68	0.70					

^a $\gamma_0 = 0.1$ Ha during RMSD calculations, as a function of exchange-correlation functionals. γ_0 variation effects on RMSD values are compared using the PBE functional.

Table 3. Periods of Time Following Irradiation of H₂O, for Which Energy Stability Is Reached, and between -5×10^{-2} and $+5 \times 10^{-2}$ kcalmol⁻¹^a

γ_0	0.025	0.05 (fs)	0.1 (fs)	0.2 (fs)	0.4 (fs)	0.8	1.6	3.2
PBE	no stab.	13.9–14.9	6.7–13	3.9–7	3.1–4	div.	div.	div.
LCPBE	no stab.	10.6–11.8	4.7–10.7	div.	div.	div.	div.	div.
VWN	no stab.	14.1–14.8	7.3–12.5	3.8–7.8	3–3.8	div.	div.	div.
PBE0	no stab.	11–14.4	8.7–13.8	5.1–13.8	div.	div.	div.	div.

^aThe simulations were performed at the RT-TD-ADFT level with cc-PVTZ basis set and the GEN-A2* auxiliary base.

Table 4. Periods of Time Following the Irradiation of the TBP, for Which the Energy Stability Is Reached and between -5×10^{-2} and $+5 \times 10^{-2}$ kcalmol⁻¹^a

$\xi = 0.05$								
γ_0	0.025	0.05	0.1	0.2	0.4	0.8	2.0	3.0
$\tau(E_{\text{stab}})$	no stab.	no stab.	no stab.	no stab.	7.1–7.5 fs	3.3–3.4 fs	div.	div.

^aThe simulations were performed at the RT-TD-ADFT level, with the functional PBE, cc-PVTZ basis set, and the auxiliary base GEN-A2*.

range. To ensure the absorption of higher energy electrons without the risk of unphysical phenomena, a value of γ_0 lower than that announced will be taken. In the case of a simulation aiming at quantifying the total number of ejected electrons, a longer simulation time would be preferable.

The set of trajectory propagation vectors was defined from an orthonormal coordinate system constructed from the coordinates of the atoms in Pu(NO₃)₄(TBP)₂. The origin of the frame is placed on the plutonium atom, which is approximately at the center of mass of the system. The geometry of the complex Pu(NO₃)₄(TBP)₂ has an approximate C₃ symmetry along the x axis and a C₂ symmetry along the z axis, and 49 trajectories are extracted from a quarter sphere (Figure 7). They all pass through the plutonium atom.

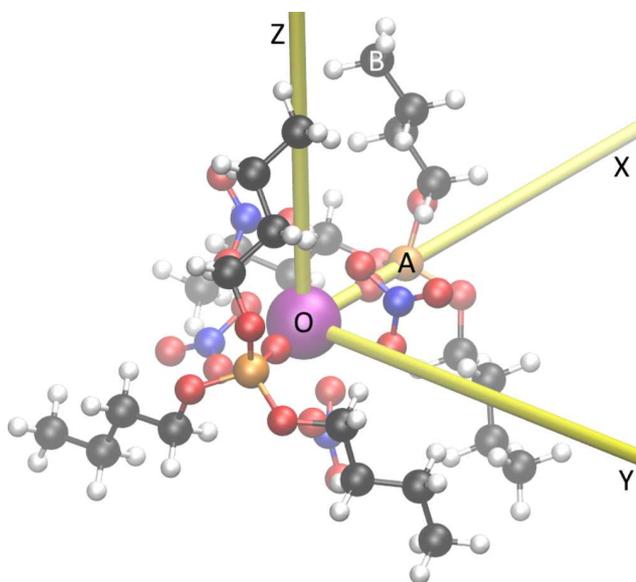


Figure 7. Orthonormal coordinate system (O, \hat{x}, \hat{y}) in yellow, made from the coordinates of the atoms in Pu(NO₃)₄(TBP)₂

Due to electrostatic interactions with the electron density and the high probability of ionization, new electronic states or intramolecular charge transfers are expected. To account for these phenomena, the evolution of the atomic charges of TBP and Pu(TBP)₂(NO₃)₄ is summed by splitting the systems into residues. For TBP, 4 residues are chosen: the highly polar

phosphate group (PO₄) and the three alkyl chains (C₄H₉(1), C₄H₉(2), and C₄H₉(3)). To analyze the variations of atomic charges in the Pu(NO₃)₄(TBP)₂ complex, the latter is divided into seven residues: the plutonium atom Pu, the TBP(1) and TBP(2) molecules, and the four nitrate ions labeled NO₃(1), NO₃(2), NO₃(3), and NO₃(4).

The charge variation profile depends on the type of residue crossed along the trajectory. Among the 49 trajectories, four representative profiles for charge variation can be distinguished. They correspond to the passage alternatively through an alkyl chain, nitrate ions, or phosphate groups (Figure 8).

TPB

Figure 9 shows the corresponding deposit energies for an isolated TBP molecule. The deposit energies are in the range [90; 1,007] kcal/mol for a 5.1 MeV α particle, while they are in the range [223; 4,968] kcal/mol for a 0.5 MeV α particle, which is around the Bragg peak in the organic phase.^{101,102}

For trajectory A shown in Figure 8, the charges are plotted in Figure 10 (1). Trajectory vectors, Cartesian coordinates of the complex, all the graph data, and a Python script to generate them are available in the Supporting Information (S.I.). During the passage of the α particle, which occurs at 0.22 fs, the relative charge of the C₄H₉(1) fragment drops to -0.24 due to the electrostatic attraction of the helium nuclei. This process goes hand in hand with the positive charge values of the other residues. Then the electron density relaxes and the charge of the phosphate group reaches 0.08 above its initial value. This electronic density perturbation is well-known in the literature from the Barkas effect,^{103,104} which demonstrated the polarization of the electronic cloud when charged projectiles interact with a molecular target. We show that this effect is effectively captured by RT-TD-DFT.¹⁰⁵

After a relaxation time of 0.4 fs, the atomic charge of group C₄H₉(1) increases again before stabilizing around 0.16. At the same time, we observe a progressive increase in the charges of C₄H₉(2) and C₄H₉(3). These charge transfers come from all the alkyl chains and seem to stabilize the atomic charge of the phosphate group.

This is confirmed when a simulation is performed with a 0.5 MeV α particle (Figure 10 (2)). As stated above, in the kinetic energy range [0.5, 5.1] MeV, a decrease in velocity results in an increase in the amount of energy deposited, 248 kcal/mol for a 5.1 MeV and 2,831 kcal/mol for a 0.5 MeV kinetic energy projectile, as well as the number of electrons ejected. As a

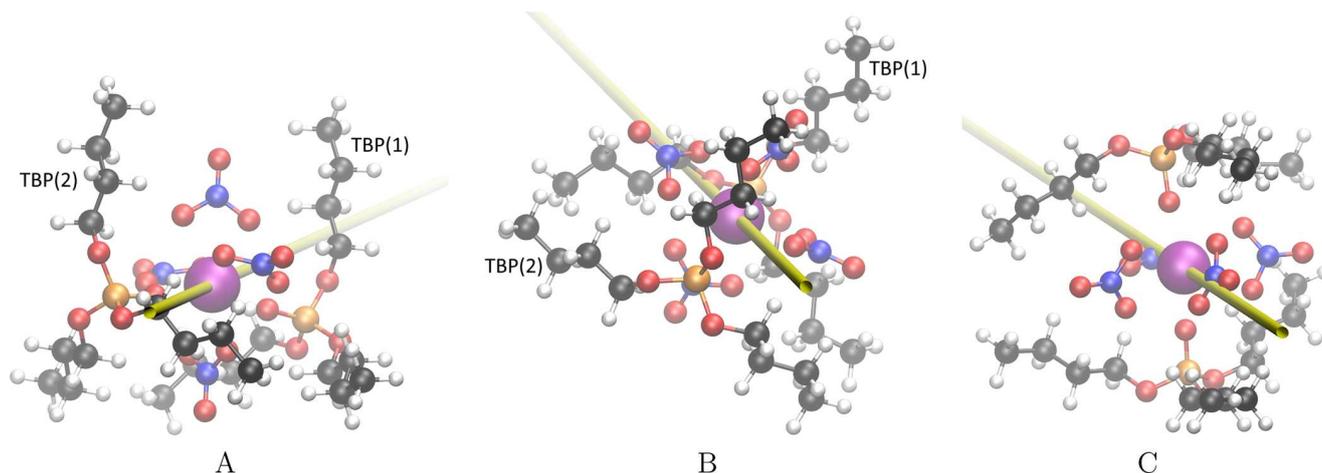


Figure 8. Visualization of the trajectories A, B, and C.

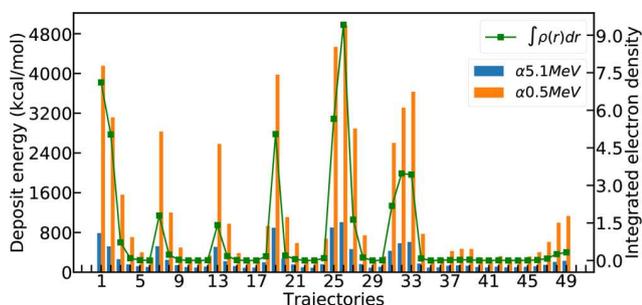


Figure 9. Deposit energy calculated for the 49 trajectories with corresponding electron density crossed by a 5.1 and 0.5 MeV projectile that interacts with a TBP target.

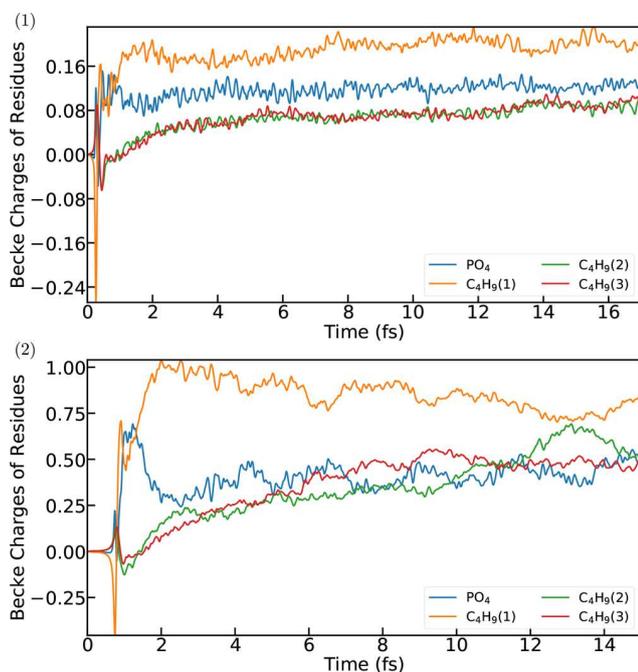


Figure 10. Residues charge variation in free TBP for trajectory A. (1) 5.1 MeV; (2) 0.5 MeV α particle kinetic energy.

result, variations of the fragment charges are amplified. They reveal that electrons of the phosphate groups and of $C_4H_9(2)$

are emitted after the relaxation time. From 1.3 fs, an important charge transfer of $C_4H_9(1)$, $C_4H_9(2)$, and $C_4H_9(3)$ stabilizes quickly the charge of PO_4 between 0.24 and 0.55. A new charge transfer occurs between the alkyl chains during this time of the simulation.

$Pu(NO_3)_4(TBP)_2$. According to the residue labels in $Pu(TBP)_2(NO_3)_4$, the studied TBP structure in the previous section corresponds to TBP(2) in this part.

The variations in fragment charges for trajectory A are represented in Figure 11. A higher charge accumulation is

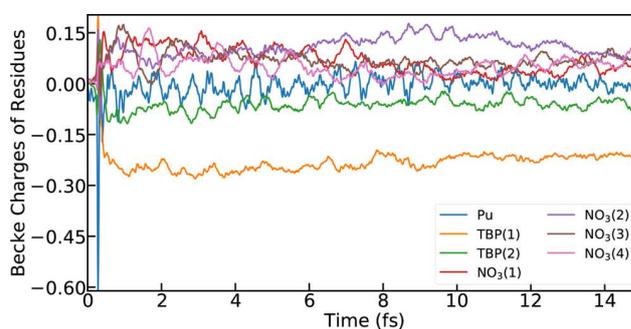


Figure 11. Residues charge variation in $Pu(NO_3)_4(TBP)_2$ for trajectory A. α Particle kinetic energy of 5.1 MeV.

observed in TBP(1) after the initial electronic relaxation compared to TBP(2). The total atomic charge of TBP(1) stabilizes around -0.20 . We also note an increase in the charges of the nitrate groups at the same time, with the appearance of charge transfers from 7 fs. The charges of the plutonium atom and TBP(2) remain almost unchanged during the simulation. The charge distributions in the phosphate group and the alkyl chains of TBP(2) show the same orders of magnitude to those of the isolated TBP molecule. However, intramolecular charge transfers are completely absent.

In the case of trajectory B (Figure 8), the projectile passes through the electron densities of both TBPs. The collision occurs first with TBP(2) and then with TBP(1). The atomic charge of TBP(2) then decreases rapidly, following the relaxation period of the system, to stabilize between -0.33 and -0.20 (Figure 12). In parallel, we observe an evolution of the TBP(1) charge into positive values, with a maximum at 0.17, before decreasing to its initial value after 12 fs of

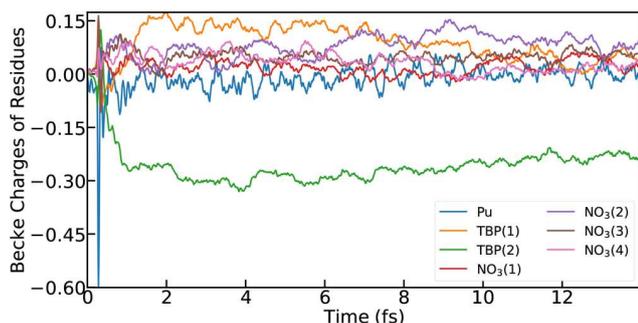


Figure 12. Residues charge variation in $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{TBP})_2$ for trajectory B. α Particle kinetic energy of 5.1 MeV.

simulation. Analysis of the charges on the phosphate group of the butyl chains of TBP shows that the projectile interacts more strongly with TBP(1) than with TBP(2). The accumulation of charges in TBP(2) is due to the presence of the other ligands in the complex since no similar atomic charge profile is found in the analyses of free TBP.

The phenomenon is reproduced for trajectory C in Figure 8 and confirms the influence of ligands on TBP molecules. While in the previous case the α particle crosses the electron density regions corresponding to TBP(1) and TBP(2), trajectory C shows the α particle passing through the electron density regions corresponding to the location of the nitrate groups, and so its interactions with TBP molecules is less important. Nitrates atomic charges are all positive after relaxation, and the charge transfer occurs periodically during the simulation (Figure 13). Although the interaction between α particle and

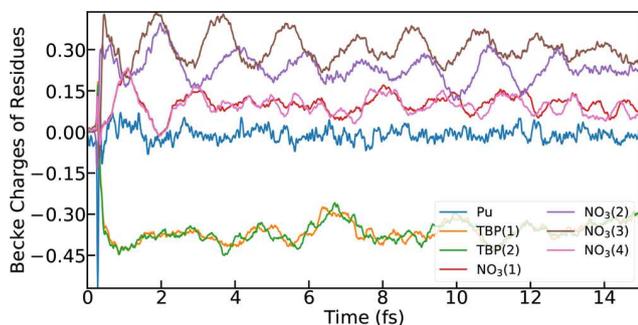


Figure 13. Residues charge variation in $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{TBP})_2$ for trajectory C. α Particle kinetic energy of 5.1 MeV.

TBP interaction is extremely weak, there is a sudden decrease in their atomic charges, which is not observed for an isolated TBP molecule.

Analysis of the TBP(2) residues shows that the charge accumulation is distributed over the three alkyl chains. However, these observations should be taken with a critical eye, because they do not account for ionization effects in the system. It is therefore possible to consider other intra- and intermolecular charge migration phenomena.

CONCLUSION

In this work we have reported a computational study of the interaction between an α particle and a free organic molecule such as TBP, and a complex formed with a plutonium cation, TBP, and nitrate ions. Simulations have been performed with the RT-DT-ADFT method. This is, to the best of our

knowledge, the first attempt to follow fast ion irradiation induced charge migration of actinide complexes. These interactions imply an ionization rate, depending on the projectile energy. The presence of actinide in the system makes it difficult to describe the electrons using diffuse atomic basis sets and hence the use of CAP in real space. We investigated the use of ABC in the molecular orbital space to absorb electrons ejected during irradiation by swift ions. We proposed using either a static or an adaptive potential. The latter accounts for the progressive ionization of the system in the determination of the potential parameters. A detailed analysis of the choice of the ABC parameters on the water molecule reveals the occurrence of nonphysical phenomena when the ABC strength exceeds a threshold value. It reveals that a set of parameters defines a period of time during which the total energy is stabilized and so the best duration of a simulation.

Application of ABC on Hamiltonian for the irradiation of a water molecule or TBP absorbs less than one electron along 15 fs electron dynamics using a 5.1 MeV projectile. In the case of a less energetic α particle, around the Bragg peak, the number of ejected electrons increases to 2, making the application of ABC essential to avoid self-ionization effects. However, the ionizing rate of the systems from the adjustment of ABC parameters should be compared with future experiment data. ABC in the molecular orbital space can thus be used to absorb emitted electrons during time-dependent electron dynamics. Considering the Pu complex, we showed that complexation modifies the responses of the electron cloud to collisions by the ion. We found an important charge accumulation on TBP when it interacts weakly with the α particle. Another notable finding is the absence of (positive) charge accumulation on the Pu atom despite the fact that it is hit in all simulations. Usually, the molecular moieties struck by a fast ion are partially ionized.¹⁸ This is not the case for the Pu atom, which is likely to be an effect of the presence of a coordination sphere. It would be interesting to investigate the interplay between bonding and relativist core electrons by means of four-components Dirac-Kohn–Sham RT-TD-DFT simulations.¹⁰⁶ We may speculate that subsequent irradiation induced bond breakings will comparably target fewer metal–ligand bonds than intra-ligand chemical bonds. This computational study of the physical stage of the ion irradiation of Pu complexes constitutes the first step toward simulation of the first chemical bond breaking. The next stage will be to unravel the early chemical bond breakings in the complex. Efforts in this direction are underway and will be reported in due course.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpca.3c02117>.

Trajectory vectors, Cartesian coordinates of the complex $\text{Pu}(\text{TBP})_2(\text{NO}_3)_4$, all the graph data and a Python script (version 3.8) to generate them (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

Damien Tolu – CEA, DES, ISEC, DMRC, Université Montpellier, 30207 Bagnols sur Cèze, France; Institut de Chimie Physique, CNRS, Université Paris Saclay, Paris 91405, France; Email: damien.tolu@cea.fr

Aurélien de la Lande – Institut de Chimie Physique, CNRS, Université Paris Saclay, Paris 91405, France; orcid.org/0000-0003-0745-4171; Email: aurelien.de-la-lande@universite-paris-saclay.fr

Author

Dominique Guillaumont – CEA, DES, ISEC, DMRC, Université Montpellier, 30207 Bagnols sur Cèze, France; orcid.org/0000-0002-9329-5623

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/10.1021/acs.jpca.3c02117>

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

We are grateful to GENCI for providing us with generous computational resources (project number A0120806830).

REFERENCES

- (1) Allisy, A. Henri Becquerel: the discovery of radioactivity. *Radiat. Protect. Dosimetry* **1996**, *68*, 3–10.
- (2) Pasachoff, N. *Marie Curie: And the Science of Radioactivity*; Oxford University Press, 1996.
- (3) Arumainayagam, C. R.; Garrod, R. T.; Boyer, M. C.; Hay, A. K.; Bao, S. T.; Campbell, J. S.; Wang, J.; Nowak, C. M.; Arumainayagam, M. R.; Hodge, P. J. Extraterrestrial prebiotic molecules: photochemistry vs. radiation chemistry of interstellar ices. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 2293–2314.
- (4) Kumar, K. P.; Sundaram, G. S.; Venkatesh, S.; Gandhiraj, R.; Thiruvengadathan, R. A Monte Carlo simulation study of L-band emission upon gamma radiolysis of water. *Radiat. Phys. Chem.* **2023**, *207*, 110883.
- (5) Hughes, J. R.; Parsons, J. L. FLASH radiotherapy: current knowledge and future insights using proton-beam therapy. *Int. J. Mol. Sci.* **2020**, *21*, 6492.
- (6) Brenner, D. J.; Hall, E. J. Secondary neutrons in clinical proton radiotherapy: a charged issue. *Radiother. Oncol.* **2008**, *86*, 165–170.
- (7) da Silva Aquino, K. A. Sterilization by gamma irradiation. *Gamma. Radiat* **2012**, *9*, 172–202.
- (8) Krishnamurthy, M.; Sipahimalani, A. Radiolytic degradation of TBP-HNO₃ system: Gas chromatographic determination of radiation chemical yields of n-Butanol and nitrobutane. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1995**, *199*, 197–206.
- (9) Lesage, D.; Virelizier, H.; Jankowski, C. K.; Tabet, J. C. Identification of minor products obtained during radiolysis of tributylphosphate (TBP). *Spectroscopy* **1997**, *13*, 275–290.
- (10) Parikh, K.; Pathak, P.; Misra, S.; Tripathi, S.; Dakshinamoorthy, A.; Manchanda, V. Radiolytic degradation studies on N, N-dihexyloctanamide (DHOA) under PUREX process conditions. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2009**, *27*, 244–257.
- (11) Wang, F.; Horne, G. P.; Pernot, P.; Archirel, P.; Mostafavi, M. Picosecond Pulse Radiolysis Study on the Radiation-Induced Reactions in Neat Tributyl Phosphate. *J. Phys. Chem. B* **2018**, *122*, 7134–7142.
- (12) Ma, J.; Denisov, S. A.; Marignier, J.-L.; Pernot, P.; Adhikary, A.; Seki, S.; Mostafavi, M. Ultrafast Electron Attachment and Hole Transfer Following Ionizing Radiation of Aqueous Uridine Monophosphate. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 5105–5109.
- (13) Bahry, T.; Denisov, S. A.; Moisy, P.; Ma, J.; Mostafavi, M. Real-Time Observation of Solvation Dynamics of Electron in Actinide Extraction Binary Solutions of Water and n-Tributyl Phosphate. *J. Phys. Chem. B* **2021**, *125*, 3843–3849.
- (14) Lara-Astiaso, M.; Galli, M.; Trabattoni, A.; Palacios, A.; Ayuso, D.; Frassetto, F.; Poletto, L.; De Camillis, S.; Greenwood, J.; Decleva, P.; et al. Attosecond pump–probe spectroscopy of charge dynamics in tryptophan. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 4570–4577.
- (15) Plésiat, E.; Lara-Astiaso, M.; Decleva, P.; Palacios, A.; Martín, F. Real-time imaging of ultrafast charge dynamics in tetrafluoromethane from attosecond pump-probe photoelectron spectroscopy. *Chem. – Eur. J.* **2018**, *24*, 12061–12070.
- (16) Tandiana, R.; Brun, E.; Sicard-Roselli, C.; Domin, D.; Van-Oanh, N.-T.; Clavaguéra, C. Probing the structural properties of the water solvation shell around gold nanoparticles: A computational study. *J. Chem. Phys.* **2021**, *154*, 044706.
- (17) Omar, K. A.; Hasnaoui, K.; de la Lande, A. First-Principles Simulations of Biological Molecules Subjected to Ionizing Radiation. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2021**, *72*, 445–465.
- (18) Alvarez-Ibarra, A.; Parise, A.; Hasnaoui, K.; de la Lande, A. The physical stage of radiolysis of solvated DNA by high-energy-transfer particles: insights from new first principles simulations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 7747–7758.
- (19) Runge, E.; Gross, E. K. U. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 997–1000.
- (20) Theilhaber, J. Ab initio simulations of sodium using time-dependent density-functional theory. *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 12990.
- (21) Yabana, K.; Bertsch, G. Time-dependent local-density approximation in real time. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 4484.
- (22) Calvayrac, F.; Reinhard, P.; Suraud, E. Nonlinear plasmon response in highly excited metallic clusters. *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, R17056.
- (23) Casida, M. E. Time-Dependent Density Functional Response Theory for Molecules. In *Recent Advances in Density Functional Methods; Recent Advances in Computational Chemistry*; World Scientific, 1995; Vol. 1 pp 155–192.
- (24) Sharma, V.; Fernández-Serra, M. Proton-transfer dynamics in ionized water chains using real-time time-dependent density functional theory. *Phys. Rev. Res.* **2020**, *2*, 043082.
- (25) Cai, Z.; Chen, S.; Wang, L.-W. Dissociation path competition of radiolysis ionization-induced molecule damage under electron beam illumination. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 10706–10715.
- (26) Deng, Z.-Y.; Hu, Z.; Feng, H.-J. Ultrafast nonadiabatic dynamics of λ -DNA upon low energy proton irradiation. *Appl. Phys. Lett.* **2022**, *120*, 043702.
- (27) Miyamoto, Y.; Rubio, A. Application of the Real-Time Time-Dependent Density Functional Theory to Excited-State Dynamics of Molecules and 2D Materials. *J. Phys. Soc. Jpn.* **2018**, *87*, 041016.
- (28) Yost, D. C.; Yao, Y.; Kanai, Y. Examining real-time TDDFT non-equilibrium simulations for the calculation of electronic stopping power. *Phys. Rev. B* **2017**, *96*, 115134.
- (29) Reeves, K. G.; Yao, Y.; Kanai, Y. Electronic stopping power in liquid water for protons and α particles from first principles. *Phys. Rev. B* **2016**, *94*, 041108.
- (30) Yost, D. C.; Yao, Y.; Kanai, Y. Examining real-time time-dependent density functional theory nonequilibrium simulations for the calculation of electronic stopping power. *Phys. Rev. B* **2017**, *96*, 115134.
- (31) Maliyov, I.; Crocombette, J.-P.; Bruneval, F. Quantitative electronic stopping power from localized basis set. *Phys. Rev. B* **2020**, *101*, 035136.
- (32) Bi, G.; Kang, J.; Wang, L.-W. High velocity proton collision with liquid lithium: a time dependent density functional theory study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 9053–9058.
- (33) Lacombe, L.; Huang Mai Dinh, P.; Reinhard, P.-G.; Suraud, E.; Sanche, L. Rare reaction channels in real-time time-dependent density functional theory: the test case of electron attachment. *Eur. Phys. J. D* **2015**, *69*, 195.
- (34) Tandiana, R.; Clavaguéra, C.; Hasnaoui, K.; Pedroza-Montero, J. N.; de La Lande, A. Reliability and performances of real-time time-dependent auxiliary density functional theory. *Theor. Chem. Acc.* **2021**, *140*, 126.
- (35) Köster, A. M. Hermite Gaussian auxiliary functions for the variational fitting of the Coulomb potential in density functional methods. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9943–9951.

- (36) de la Lande, A. Femtosecond responses of hydrated DNA irradiated by ionizing rays focus on the sugar-phosphate part. *Theor. Chem. Acc.* **2021**, *140*, 77.
- (37) Kononov, A.; Lee, C.-W.; dos Santos, T. P.; Robinson, B.; Yao, Y.; Yao, Y.; Andrade, X.; Baczewski, A. D.; Constantinescu, E.; Correa, A. A.; et al. Electron dynamics in extended systems within real-time time-dependent density-functional theory. *MRS Commun.* **2022**, *12*, 1002–1014.
- (38) Feshbach, H.; Weisskopf, V. A schematic theory of nuclear cross sections. *Phys. Rev.* **1949**, *76*, 1550.
- (39) Bell, J.; Squires, E. A formal optical model. *Phys. Rev. Lett.* **1959**, *3*, 96.
- (40) Kosloff, R.; Kosloff, D. Absorbing boundaries for wave propagation problems. *J. of Comput. Phys.* **1986**, *63*, 363–376.
- (41) Jolicard, G.; Austin, E. J. Optical potential stabilisation method for predicting resonance levels. *Chem. Phys. Letters* **1985**, *121*, 106–110.
- (42) Baer, M.; Neuhauser, D.; Oreg, Y. A new accurate (time-independent) method for treating reactive collisions: conversion of a scattering problem into a bound problem. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1990**, *86*, 1721–1727.
- (43) Neuhauser, D.; Baer, M.; Kouri, D. J. The application of optical potentials for reactive scattering: A case study. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 2499–2505.
- (44) Bisseling, R. H.; Kosloff, R.; Manz, J. Dynamics of hyperspherical and local mode resonance decay studied by time dependent wave packet propagation. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 993–1004.
- (45) Vibok, A.; Balint-Kurti, G. G. Parametrization of complex absorbing potentials for time-dependent quantum dynamics. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 8712–8719.
- (46) Riss, U. V.; Meyer, H.-D. Calculation of resonance energies and widths using the complex absorbing potential method. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **1993**, *26*, 4503.
- (47) Sissay, A.; Abanador, P.; Mauger, F.; Gaarde, M.; Schafer, K. J.; Lopata, K. Angle-dependent strong-field molecular ionization rates with tuned range-separated time-dependent density functional theory. *J. Chem. Phys.* **2016**, *145*, 094105.
- (48) Ruberti, M.; Declève, P.; Averbukh, V. Full Ab Initio Many-Electron Simulation of Attosecond Molecular Pump–Probe Spectroscopy. *J. Chem. Theory Comput.* **2018**, *14*, 4991–5000.
- (49) Davis, J. U. J.; Phung, Q. M.; Yanai, T.; Ehara, M.; Sommerfeld, T. Lifetimes of Be32– and Mg32– Cluster Dianions. *J. Phys. Chem. A* **2021**, *125*, 3579–3588.
- (50) de la Lande, A.; Denisov, S.; Mostafavi, M. The mystery of sub-picosecond charge transfer following irradiation of hydrated uridine monophosphate. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 21148–21162.
- (51) Zuev, D.; Jagau, T.-C.; Bravaya, K. B.; Epifanovsky, E.; Shao, Y.; Sundstrom, E.; Head-Gordon, M.; Krylov, A. I. Complex absorbing potentials within EOM-CC family of methods: Theory, implementation, and benchmarks. *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 024102.
- (52) Phung, Q. M.; Komori, Y.; Yanai, T.; Sommerfeld, T.; Ehara, M. Combination of a Voronoi-Type Complex Absorbing Potential with the XMS-CASPT2 Method and Pilot Applications. *J. Chem. Theory Comput.* **2020**, *16*, 2606–2616.
- (53) Das, S.; Sajeev, Y.; Samanta, K. An Electron Propagator Approach Based on a Multiconfigurational Reference State for the Investigation of Negative-Ion Resonances Using a Complex Absorbing Potential Method. *J. Chem. Theory Comput.* **2020**, *16*, 5024–5034.
- (54) Thodika, M.; Matsika, S. Projected Complex Absorbing Potential Multireference Configuration Interaction Approach for Shape and Feshbach Resonances. *J. Chem. Theory Comput.* **2022**, *18*, 3377–3390.
- (55) Sommerfeld, T.; Melugin, J. B.; Ehara, M. Temporary Anion States of Ethene Interacting with Single Molecules of Methane, Ethane, and Water. *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122*, 2580–2586.
- (56) Kumar, R.; Ghosh, A.; Valal, N. Decay Processes in Cationic Alkali Metals in Microsolvated Clusters: A Complex Absorbing Potential Based Equation-of-Motion Coupled Cluster Investigation. *J. Chem. Theory Comput.* **2022**, *18*, 807–816.
- (57) Benda, Z.; Jagau, T.-C. Understanding Processes Following Resonant Electron Attachment: Minimum-Energy Crossing Points between Anionic and Neutral Potential Energy Surfaces. *J. Chem. Theory Comput.* **2018**, *14*, 4216–4223.
- (58) Gayvert, J. R.; Bravaya, K. B. Projected CAP-EOM-CCSD method for electronic resonances. *J. Chem. Phys.* **2022**, *156*, 094108.
- (59) Mukherjee, M.; Ragesh Kumar, T. P.; Ranković, M.; Nag, P.; Fedor, J.; Krylov, A. I. Spectroscopic signatures of states in the continuum characterized by a joint experimental and theoretical study of pyrrole. *J. Chem. Phys.* **2022**, *157*, 204305.
- (60) Parravicini, V.; Jagau, T.-C. Embedded equation-of-motion coupled-cluster theory for electronic excitation, ionisation, electron attachment, and electronic resonances. *Mol. Phys.* **2021**, *119*, No. e1943029.
- (61) Tremblay, J. C.; Carrington, T. Computing resonance energies, widths, and wave functions using a Lanczos method in real arithmetic. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, No. 1942494, DOI: 10.1063/1.1942494.
- (62) Santra, R.; Cederbaum, L. S. Complex absorbing potentials in the framework of electron propagator theory. I. General formalism. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 5511–5521.
- (63) Zhu, Y.; Herbert, J. M. High harmonic spectra computed using time-dependent Kohn–Sham theory with Gaussian orbitals and a complex absorbing potential. *J. Chem. Phys.* **2022**, *156*, 204123.
- (64) White, A. F.; Heide, C. J.; Saalfrank, P.; Head-Gordon, M.; Luppi, E. Computation of high-harmonic generation spectra of the hydrogen molecule using time-dependent configuration-interaction. *Mol. Phys.* **2016**, *114*, 947–956.
- (65) Witzorky, C.; Paramonov, G.; Bouakline, F.; Jaquet, R.; Saalfrank, P.; Klamroth, T. Gaussian-Type Orbital Calculations for High Harmonic Generation in Vibrating Molecules: Benchmarks for H2+. *J. Chem. Theory Comput.* **2021**, *17*, 7353–7365.
- (66) Lee, M. K.; Hoerner, P.; Li, W.; Schlegel, H. B. Effect of spin–orbit coupling on strong field ionization simulated with time-dependent configuration interaction. *J. Chem. Phys.* **2020**, *153*, 244109.
- (67) Benda, Z.; Jagau, T.-C. Locating Exceptional Points on Multidimensional Complex-Valued Potential Energy Surfaces. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 6978–6984.
- (68) Parise, A.; Alvarez-Ibarra, A.; Wu, X.; Zhao, X.; Pilmé, J.; de la Lande, A. Quantum chemical topology of the electron localization function in the field of attosecond electron dynamics. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 844–850.
- (69) Krause, P.; Sonk, J. A.; Schlegel, H. B. Strong field ionization rates simulated with time-dependent configuration interaction and an absorbing potential. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 174113.
- (70) Klinkusch, S.; Saalfrank, P.; Klamroth, T. Laser-induced electron dynamics including photoionization: A heuristic model within time-dependent configuration interaction theory. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 114304.
- (71) Niehaus, T. A.; Meziane, M.; Lepine, F.; Marciniak, A.; Yamazaki, K.; Kono, H. Pulse shape and molecular orientation determine the attosecond charge migration in Caffeine. *Eur. Phys. J. B* **2018**, *91*, 152.
- (72) Fernando, R. G.; Balhoff, M. C.; Lopata, K. X-ray Absorption in Insulators with Non-Hermitian Real-Time Time-Dependent Density Functional Theory. *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 646–654.
- (73) Lopata, K.; Govind, N. Near and Above Ionization Electronic Excitations with Non-Hermitian Real-Time Time-Dependent Density Functional Theory. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 4939–4946.
- (74) Sulka, M.; Cantrel, L.; Vallet, V. Theoretical study of plutonium (IV) complexes formed within the PUREX process: A proposal of a plutonium surrogate in fire conditions. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 10073–10080.
- (75) Gopakumar, G.; Sreenivasulu, B.; Suresh, A.; Brahmmananda Rao, C.; Sivaraman, N.; Joseph, M.; Anoop, A. Complexation behavior of the tri-n-butyl phosphate ligand with Pu (IV) and Zr (IV): a computational study. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 4201–4210.

- (76) Lanham, W. B.; Runion, T. C. *PUREX Process for Plutonium and Uranium Recovery*; Oak Ridge National Lab.: Oak Ridge, TN (United States), 1949; Vol. 479.
- (77) Geudtner, G.; Calaminici, P.; Carmona-Espíndola, J.; del Campo, J. M.; Domínguez-Soria, V. D.; Moreno, R. F.; Gamboa, G. U.; Goursot, A.; Köster, A. M.; Reveles, J. U.; et al. DeMon2k. *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 548–555.
- (78) Samaniego-Rojas, J. D.; Hernández-Segura, L.-I.; López-Sosa, L.; Delgado-Venegas, R. I.; Gomez, B.; Lambry, J.-C.; de la Lande, A.; Mineva, T.; Alejandre, J.; Zúñiga-Gutiérrez, B. A., et al. QM/MM with Auxiliary DFT in deMon2k. In *Multiscale Dynamics Simulations: Nano and Nano-bio Systems in Complex Environments*; The Royal Society of Chemistry, 2021; pp 1–54.
- (79) Alvarez-Ibarra, A.; Omar, K. A.; Hasnaoui, K.; de la Lande, A. Electron and Molecular Dynamics Simulations with Polarizable Embedding. In *Multiscale Dynamics Simulations: Nano and Nano-bio Systems in Complex Environments*; The Royal Society of Chemistry, 2021; pp 117–143.
- (80) Dunlap, B.; Connolly, J.; Sabin, J. On first-row diatomic molecules and local density models. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 4993–4999.
- (81) Köster, A. M.; Reveles, J. U.; del Campo, J. M. Calculation of exchange-correlation potentials with auxiliary function densities. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 3417–3424.
- (82) Alvarez-Ibarra, A.; Köster, A. M. Double asymptotic expansion of three-center electronic repulsion integrals. *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 024102.
- (83) Tandiana, R.; Omar, K. A.; Luppi, E.; Cailliez, F.; Van-Oanh, N.-T.; Clavaguéra, C.; de la Lande, A. On the Use of Gaussian Type Functions for Describing Fast Ion-Matter Irradiation with Time-Dependent Density Functional Theory. *J. Chem. Theory Comput.* **2023**.
- (84) Dunlap, B. I.; Rösch, N.; Trickey, S. Variational fitting methods for electronic structure calculations. *Mol. Phys.* **2010**, *108*, 3167–3180.
- (85) Mejía-Rodríguez, D.; Trickey, S. B. Variational properties of auxiliary density functionals. *Theor. Chem. Acc.* **2021**, *140*, 37.
- (86) Magnus, W. On the exponential solution of differential equations for a linear operator. *Comm. Pure Appl. Math.* **1954**, *7*, 649–673.
- (87) Tsuneda, T.; Song, J.-W.; Suzuki, S.; Hirao, K. On Koopmans' theorem in density functional theory. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 174101.
- (88) Kar, R.; Song, J.-W.; Hirao, K. Long-range corrected functionals satisfy Koopmans' theorem: calculation of correlation and relaxation energies. *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 958–964.
- (89) Tsuneda, T.; Hirao, K. Long-range correction for density functional theory. *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2014**, *4*, 375–390.
- (90) Perdew, J. P.; Parr, R. G.; Levy, M.; Balduz, J. L., Jr Density-functional theory for fractional particle number: Derivative discontinuities of the energy. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 1691.
- (91) Maliyov, I.; Crocombette, J.-P.; Bruneval, F. Electronic stopping power from time-dependent density-functional theory in Gaussian basis. *Eur. Phys. J. B* **2018**, *91*, 1–7.
- (92) Moritz, A.; Cao, X.; Dolg, M. Quasirelativistic energy-consistent 5f-in-core pseudopotentials for divalent and tetravalent actinide elements. *Theor. Chem. Acc.* **2007**, *118*, 845–854.
- (93) Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.
- (94) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- (95) Iikura, H.; Tsuneda, T.; Yanai, T.; Hirao, K. A long-range correction scheme for generalized-gradient-approximation exchange functionals. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 3540–3544.
- (96) Adamo, C.; Barone, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- (97) Köster, A. M.; Del Campo, J. M.; Janetzko, F.; Zuniga-Gutierrez, B. A MinMax self-consistent-field approach for auxiliary density functional theory. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 114106.
- (98) Yost, D. C.; Yao, Y.; Kanai, Y. Examining real-time time-dependent density functional theory nonequilibrium simulations for the calculation of electronic stopping power. *Phys. Rev. B* **2017**, *96*, 115134.
- (99) Schleife, A.; Kanai, Y.; Correa, A. A. Accurate atomistic first-principles calculations of electronic stopping. *Phys. Rev. B* **2015**, *91*, 014306.
- (100) Quashie, E. E.; Correa, A. A. Electronic stopping power of protons and alpha particles in nickel. *Phys. Rev. B* **2018**, *98*, 235122.
- (101) Haque, A.; Mohammadi, A.; Nikjoo, H. Study of the Stopping Power and Straggling for Alpha Particles and Protons in Organic Solids, Liquids and Gases. *Radiat. Protect. Dosimetry* **1985**, *13*, 71–74.
- (102) Palmer, R. B. J. The stopping power of organic liquids for alpha particles over the energy range 1–8 MeV. *J. Phys. B: Atom. Mol. Phys.* **1973**, *6*, 384.
- (103) Araujo, L. L.; Grande, P. L.; Behar, M.; Dias, J. F.; Lifschitz, A. F.; Arista, N. R.; Schiwietz, G. Electronic energy loss of channeled ions: The giant Barkas effect. *Phys. Rev. A* **2004**, *70*, 032903.
- (104) Andersen, L. H.; Hvelplund, P.; Knudsen, H.; Möller, S. P.; Pedersen, J. O. P.; Uggerhøj, E.; Elsener, K.; Morenzoni, E. Measurement of the Z_1^3 contribution to the stopping power using MeV protons and antiprotons: The Barkas effect. *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *62*, 1731–1734.
- (105) Lee, C.-W.; Stewart, J. A.; Dingreville, R.; Foiles, S. M.; Schleife, A. Multiscale simulations of electron and ion dynamics in self-irradiated silicon. *Phys. Rev. B* **2020**, *102*, 024107.
- (106) Repisky, M.; Konecny, L.; Kadek, M.; Komorovsky, S.; Malkin, O. L.; Malkin, V. G.; Ruud, K. Excitation energies from real-time propagation of the four-component Dirac–Kohn–Sham equation. *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 980–991.

Chapitre 3

Pouvoir d'arrêt électronique : des dynamiques électroniques aux prédictions par apprentissage profond

Sommaire

1	Introduction	38
2	Le pouvoir d'arrêt	39
2.1	Pouvoir d'arrêt macroscopique	39
2.2	Pouvoir d'arrêt microscopique	40
2.3	Méthodes expérimentales	41
2.4	Modèles et simulations Numériques	42
3	Apprentissage machine	47
3.1	Apprentissage supervisé	48
3.2	Réseau de neurones	50
4	Dépôt d'énergie et pouvoir d'arrêt : apprentissage et prédiction	54
4.1	Systèmes étudiés	55
4.2	Bases de données	58
4.3	Prédiction du dépôt d'énergie	60
4.4	Prédiction du pouvoir d'arrêt	62

5	Conclusion	75
---	----------------------	----

1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons simulé aux temps courts l'irradiation d'un complexe inorganique de plutonium, impliquant des molécules de tributyl phosphate (TBP), par des particules ionisantes massives. Au delà des outils mathématiques employés pour propager en temps réel la densité électronique avec le formalisme ADFT, la simulation d'irradiation s'appuie sur le choix de trois paramètres. Le premier est la nature des fonctions de bases pour décrire les états liants qu'occupent les électrons du système, ainsi que les états du continuum. Le deuxième est la manière dont les électrons secondaires sont traités une fois éjectés de la molécule. Enfin, le troisième est la notion d'échantillonnage qui donne accès aux propriétés macroscopiques que l'on souhaite simuler à partir des méthodes *ab initio*, limitées aux petits systèmes microscopiques.

Si le choix du deuxième paramètre est bien détaillé dans le premier chapitre, nous consacrons ce chapitre aux premier et troisième paramètres. Pour cela nos efforts se sont portés sur la simulation *ab initio* du pouvoir d'arrêt de particules ionisantes dans l'eau. Cette propriété trouve son origine au début du XX^{ème} siècle avec les travaux de Rutherford [46]. Elle est très utilisée dans les domaines de l'imagerie médicale [47], de la radioprotection [48] ou encore de la radiothérapie [49].

Dans ce chapitre, nous décrivons le pouvoir d'arrêt et son importance dans la recherche scientifique, en détaillant les principales méthodes théoriques et expérimentales pour le calculer. Au cours de cet état de l'art, nous définissons les bases atomiques nécessaires à la description des états électroniques et du continuum. Enfin, nous proposons un couplage entre les résultats de dynamique électronique et l'emploi de réseaux de neurones pour résoudre la problématique d'échantillonnage.

2 Le pouvoir d'arrêt

2.1 Pouvoir d'arrêt macroscopique

Lorsque la matière en phase gazeuse, liquide ou solide, est irradiée par une particule ionisante massive chargée, comme un proton, un électron, ou tout autre ion lourd, cette dernière dépose une partie de son énergie cinétique par interactions (électroniques et nucléaires) avec les atomes environnant. Une relation entre ce dépôt d'énergie et la distance traversée dans le milieu quantifie la perte d'énergie de la particule : le pouvoir d'arrêt (*stopping power* SP en anglais), qui dépend directement de la nature de l'ion incident et du milieu traversé notamment de sa phase macroscopique (gazeuse, liquide ou solide). D'un point de vue macroscopique, l'expression du pouvoir d'arrêt est donnée par l'équation 3.1

$$SP = \frac{\Delta E_c}{\Delta L} \quad (3.1)$$

où ΔE_c est la différence d'énergie cinétique de la particule en entrée et sortie de l'échantillon, tandis que ΔL est l'épaisseur de matière traversée par la particule ionisante.

En outre, on retrouve dans la littérature la notion de section efficace d'arrêt $S = \frac{1}{N} \frac{\Delta E_c}{\Delta L}$, où N est la densité moléculaire de l'échantillon traversé [50]. Les expressions (3.1) et (3.4) peuvent être décomposées en deux contributions : l'une électronique, l'autre nucléaire. La représentation graphique du pouvoir d'arrêt est très caractéristique (figure 3.1).

En partant d'une énergie incidente de 0 eV, à laquelle le dépôt d'énergie est nul, une augmentation de cette dernière se traduit par un pouvoir d'arrêt croissant. Aux basses énergies (< 200 eV), la vitesse de l'ion incident (ici un proton) est suffisamment faible comparée à celles des électrons du système ($v_e/v_p \gg 1$) pour qu'un réarrangement de la densité électronique autour de la particule ionisante produise un effet d'écranage. La contribution nucléaire du pouvoir d'arrêt est alors dominante. Il en résulte un transfert d'énergie cinétique de l'ion incident vers les modes de vibration des atomes. Passée la limite énergétique de 200 eV, le temps d'interaction avec les noyaux diminue ($v_{nucl}/v_p \ll 1$), et avec lui la contribution nucléaire du pouvoir d'arrêt. *A contrario*, la

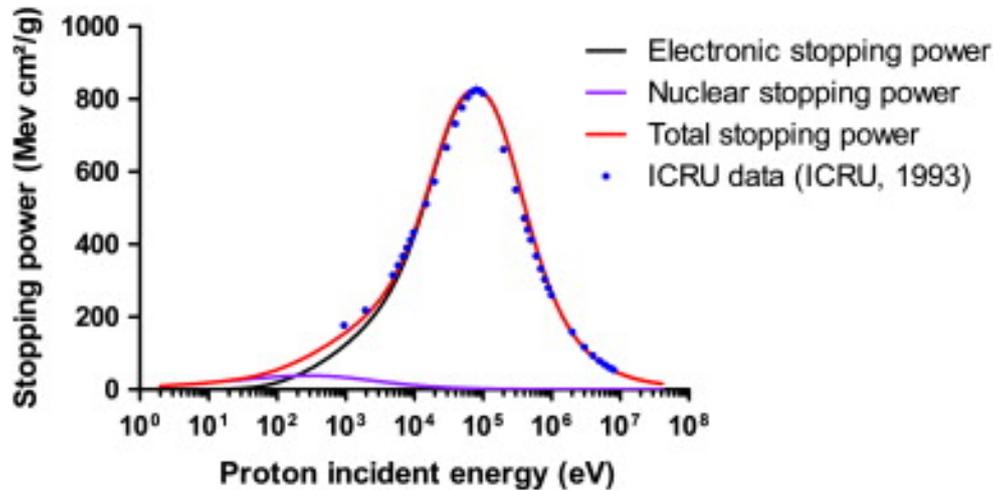


FIGURE 3.1 – Pouvoir d’arrêt total de l’eau liquide en fonction de l’énergie incidente d’un proton. Sont également représentées les contributions nucléaires et électroniques du pouvoir d’arrêt. Les résultats sont comparés à la base de données ICRU de 1993 [51]. La figure est issue de la référence [52].

contribution électronique augmente car l’effet d’écrantage devient négligeable. Dans les gammes d’énergies étudiées au cours de ce chapitre ($10^3 - 10^6$ eV), elle reste la composante majoritaire du pouvoir d’arrêt. Le maximum de la courbe de pouvoir d’arrêt de la figure 3.1 représente le pic de Bragg [53–55]. Sa position en abscisse et son intensité sont caractéristiques du milieu traversé et de la nature de la particule ionisante. Au delà de cette valeur seuil, la courbe de pouvoir d’arrêt décroît car $v_e/v_p \ll 1$.

2.2 Pouvoir d’arrêt microscopique

A l’échelle microscopique, pour un système isolé, l’énergie totale du système E_{sys} est constante et a pour expression l’équation 3.2.

$$E_{sys} = E_{elec} + E_{proj} + E_c^{proj} \quad (3.2)$$

Avec E_{elec} l’énergie résultante des interactions électrons-électrons, noyaux-électrons et de leurs énergies cinétiques respectives, E_{proj} l’énergie d’interaction entre l’ion incident (le projectile) et le système (voir chapitre 1), et E_c^{proj} l’énergie cinétique du projectile.

Dans ce cas, on parle de pouvoir d’arrêt instantané, avec une distance parcourue infinitésimale δl le long de laquelle la particule ionisante dépose une quantité d’énergie

cinétique δE_c^{proj} (équation 3.4).

$$\frac{\delta E_{sys}}{\delta l} = \frac{\delta E_{elec}}{\delta l} + \frac{\delta E_{proj}}{\delta l} + \frac{\delta E_c^{proj}}{\delta l} = 0 \quad (3.3)$$

$$\Leftrightarrow sp_i = -\frac{\delta E_c^{proj}}{\delta l} = \frac{\delta E_{elec}}{\delta l} + \frac{\delta E_{proj}}{\delta l} \quad (3.4)$$

Les méthodes expérimentales qui permettent de d'obtenir sa valeur sont décrites dans la section suivante.

2.3 Méthodes expérimentales

En phase gazeuse, le calcul du pouvoir d'arrêt se fait par mesure de perte d'énergie d'un faisceau de particules ionisantes, en entrée et sortie d'une cellule remplie d'un échantillon cible [50]. Une fois que le faisceau incident a traversé la cellule, ce dernier est collecté par un spectromètre magnétique, la différence d'énergie correspond alors au dépôt d'énergie dans le gaz. L'analyse de l'énergie du faisceau après collision est également réalisée en phase solide [56]. Dans ce cas-ci, l'échantillon cible est déposé en film par condensation sur une feuille d'aluminium. On retrouve un protocole similaire avec de la glace lourde déposée par condensation sur une surface de cuivre [57]. Plus récemment, le pouvoir d'arrêt de noyaux de carbone dans l'eau a été mesuré par effet Doppler de quanta γ produits lors de la décélération des noyaux dans l'eau [58].

Les valeurs de pouvoir d'arrêt de nombreuses particules ionisantes sont regroupées dans la littérature [59].

Toutefois, les protocoles expérimentaux ne sont valables que pour des systèmes homogènes. Dans le cas d'échantillons multiphasiques, comme les systèmes biologiques en solution dans l'eau, ces méthodes deviennent inadaptées si l'on souhaite isoler le pouvoir d'arrêt d'une des phases. Ces limitations, et la volonté de construire des modèles plus simples que les expériences, ont poussé la communauté scientifique à développer la recherche théorique sur le sujet.

Ces approches théoriques sont décrites dans les sections suivantes.

2.4 Modèles et simulations Numériques

L'un des premiers modèles d'interprétation physique, basé sur les données expérimentales du calcul de pouvoir d'arrêt, a été proposé dans les années 1930 par Bethe et Bloch [60]. De nos jours, le pouvoir d'arrêt d'une particule ionisante dans un solide s'exprime selon l'équation 3.5

$$SP = \frac{kZ_2}{\beta^2} Z_1^2 [L_0(\beta) + Z_1 L_1(\beta) + Z_2^2 L_2(\beta) + \dots] \quad (3.5)$$

Avec $k = 4\pi r_0^2 m_e c^2$ l'énergie perdue par mono-couche de solide traversée, r_0 le rayon de Bohr, m_e la masse d'un électron, Z_1 , Z_2 les charges atomiques de l'ion incident et de la cible respectivement, $\beta = v/c$, v la vitesse de l'ion incident, c la célérité de la lumière dans le vide, et L des facteurs de correction. L_0 renvoie à l'ensemble des termes de Fano qui prennent en compte les effets relativistes du déplacement du projectile. L_1 désigne le facteur de correction de Barkas qui tient compte de la polarisation du nuage électronique lors du passage du projectile. L_2 est appelé le facteur de correction de Bloch et permet une meilleure description, pour des hautes énergies cinétiques incidentes, des interactions avec le système cible en fonction des paramètres d'impact [60].

Ainsi nous constatons qu'à l'ordre 0 du développement de (3.5), le pouvoir d'arrêt est proportionnel à la charge de la cible, au carré de la charge de l'ion incident, et est inversement proportionnel au carré de la vitesse de ce dernier. Cependant, l'unique valeur prise par Z_2 montre que le modèle de Bethe et Bloch ne tient pas compte de l'inhomogénéité du système. Il trouve ses limites pour des systèmes à plusieurs phases.

2.4.1 Codes Monte Carlo *track structure*

Le couplage entre la paramétrisation des codes Monte Carlo *track structure*, et le formalisme newtonien qui régit le mouvement des atomes, permet de simuler de gros systèmes moléculaires (plusieurs milliers d'atomes). Grâce à cela, il est possible de remonter à la valeur expérimentale du pouvoir d'arrêt à partir d'un grand nombre de trajectoires au sein de ces systèmes. C'est notamment le cas pour des codes comme Geant4 [61] ou

PARTRAC [62] qui génèrent de manière stochastique les vecteurs de propagation des ions incidents, et déterminent à chaque pas de simulation les probabilités d'évènements issues des irradiations. Ces évènements, tels que la production d'électrons secondaires, de radicaux, de molécules ionisées ou excitées, ou la génération de photons de haute énergies sont reliés par les sections efficaces d'interactions entre les particules ionisantes primaires (ou secondaires) et le système. Les valeurs de ces sections efficaces sont en partie fournies par les données expérimentales et sont propres au système étudié. Ainsi, il est nécessaire d'ajuster les paramètres du code en fonction de la cible. Cependant, cette stratégie n'est efficace que dans le cas de systèmes homogènes. L'absence de données expérimentales sur les paramètres pour des systèmes complexes, tel que l'assemblage de brins d'ADN et de protéines (nucléosome) ou des solutions de complexes inorganiques, impose de lourdes approximations au modèle qui perd sa fiabilité. Par exemple, en 2010 a été proposé un modèle de simulation du nucléosome à l'aide du code Geant4-DNA. La géométrie du système a bien été définie, mais sa composition complexe a été entièrement ramenée à de l'eau [63].

Dans la section suivante, nous détaillons les approches *ab initio* pour calcul le pouvoir d'arrêt.

2.4.2 Simulations *ab initio*

Depuis une vingtaine d'années, une généralisation du calcul du pouvoir d'arrêt pour tous types de cibles a été développée à partir de théories *ab initio*, fondées sur le formalisme de la mécanique quantique. Cela a été réalisé sur plusieurs systèmes en phase solide, notamment pour le lithium ou l'aluminium, au niveau DFT, couplée avec la méthode *random phase approximation* (RPA) [64–66]. Plus récemment, des travaux ont été réalisés à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité auxiliaire dépendante du temps en temps réel (RT-TD-ADFT), détaillée dans le chapitre 2. Ils ont permis par exemple de calculer le pouvoir d'arrêt d'un projectile dans divers milieux comme le silicone [67], le lithium, l'aluminium [68, 69], ou l'eau [70].

Aux échelles de temps de simulation ($10^{-18} - 10^{-15}$ s) et parce que la contribution

nucléaire du pouvoir d'arrêt est négligeable pour le spectre d'énergies incidentes E_c^{proj} étudié, seule une dynamique électronique est simulée. L'énergie cinétique nucléaire est nulle ($E_c^{nucl} = 0$) [68]. De plus, le dépôt d'énergie E_d est très inférieur à E_c^{proj} ($E_d/E_c^{proj} \ll 1$ (chapitre 2)). L'énergie cinétique de l'ion incident est considérée constante au cours des simulations. L'énergie totale du système, donnée par l'équation 3.2, n'est alors plus conservée (voir équation 3.6). Le pouvoir d'arrêt instantané d'un point situé le long d'une trajectoire i est alors exprimé par l'équation 3.7

$$\frac{\delta E_{sys}}{\delta l} = \frac{\delta E_{elec}}{\delta l} + \frac{\delta E_{proj}}{\delta l} + \underbrace{\frac{\delta E_c^{proj}}{\delta l}}_{=0} = \frac{\delta E_{elec}}{\delta l} + \frac{\delta E_{proj}}{\delta l} \quad (3.6)$$

Avec $\delta l = v_{proj} \delta t$, et v_{proj} la vitesse de l'ion incident. Ainsi,

$$sp_i = \frac{\delta E_{elec}}{\delta l} + \frac{\delta E_{proj}}{\delta l} = \frac{1}{v_{proj}} \left(\frac{\delta E_{elec}}{\delta t} + \frac{\delta E_{proj}}{\delta t} \right) \quad (3.7)$$

on peut généraliser sa valeur moyenne le long de la trajectoire i par l'équation 3.8

$$SP_i = \frac{1}{N_i} \sum_j^{N_i} sp_j = \langle sp \rangle_i = \left\langle \frac{\partial E_{elec}}{\partial l} + \frac{\partial E_{proj}}{\partial l} \right\rangle = \frac{1}{v_{proj}} \left\langle \frac{\partial E_{elec}}{\partial t} + \frac{\partial E_{proj}}{\partial t} \right\rangle \quad (3.8)$$

avec N_i le nombre total de positions du projectile, révélées au cours de la trajectoire i .

Le pouvoir d'arrêt SP étant une valeur macroscopique, il est approché par un échantillonnage de trajectoires avec différents paramètres d'impact (équation 3.9).

$$SP = \frac{1}{N_t} \sum_t^{N_t} SP_t \quad (3.9)$$

où N_t est égal au nombre total de trajectoires d'irradiation.

Ce calcul, très coûteux, peut être réduit pour des systèmes périodiques comme un cristal de lithium. En effet, par symétrie seule la connaissance du pouvoir d'arrêt à l'intérieur d'une surface élémentaire est suffisante pour extrapoler le résultat à l'ensemble du réseau. Cela est réalisé par un calcul numérique d'intégrale et non de simples moyennes

[71]. Dans le cas de systèmes homogènes mais qui ne possèdent pas de périodicité, il est possible d'optimiser l'échantillonnage des trajectoires à partir de la fonction de distribution radiale du projectile g_{proj-X} par rapport aux atomes qui composent le système moléculaire [70]. Pour ce faire, des modèles de la fonction g_{proj-X}^{ref} sont calculés au cours de longues simulations *ab initio* d'irradiation pour reproduire au mieux la répartition expérimentale des atomes. A partir de ces fonctions de référence, des échantillons de trajectoires plus courtes dans la durée sont réalisés de sorte que les répartitions des atomes autour du projectile reproduisent au mieux les valeurs de g_{proj-X}^{ref} .

Le protocole de cette solution, tout comme les arguments énoncés dans la section suivante, reposent sur la localité d'interaction entre le projectile et la densité électronique du système moléculaire cible.

2.4.2.1 Effets des bases atomiques et description des états du continuum

Tout comme l'expression du dépôt d'énergie (voir équation 8, section 2), le pouvoir d'arrêt instantané est une fonction de l'énergie électronique du système et donc des fonctions de base employées pour décrire les orbitales moléculaires. De plus, il s'agit d'une propriété locale [71] qui dépend de l'orientation du vecteur de propagation. Cela a été montré dans les travaux de Bruneval *et collab.* [72] pour des simulations en temps réel et avec l'usage de fonctions de base gaussiennes pour décrire les états électroniques. L'utilisation de bases atomiques de plus en plus riches permet un calcul de plus en plus précis du pouvoir d'arrêt, mais sans pour autant atteindre une limite de précision. Cela a été vérifié jusqu'à la base atomique sextuple zeta. Le choix d'ajouter des fonctions de base sur l'ion incident a été testé dans les travaux de thèse de Xixi Qi en 2022 [69]. Il est montré une meilleure estimation du pouvoir d'arrêt pour les faibles et hautes énergies, mais avec des difficultés pour reproduire les données expérimentales aux alentours du pic de Bragg.

En parallèle, un code de propagation en temps réel utilisé dans les travaux de Kanai *et collab.* décrit la densité électronique à l'aide d'ondes planes (PP-OP) et éventuellement de pseudo-potentiels pour les électrons de coeur [73, 74]. Ces fonctions permettent une

meilleure description des états du continuum et des électrons excités par le dépôt d'énergie. Il en résulte une bonne description du pic de Bragg et du pouvoir d'arrêt pour des particules ionisantes de faibles énergies [67]. Dans le cas d'énergies cinétiques incidentes importantes, le dépeuplement des états de coeur augmente. La génération de nouveaux PP-OP qui tiennent compte des excitations de coeur permet une reproduction de la courbe de pouvoir d'arrêt électronique sur l'ensemble du spectre des énergies incidentes [75].

Les bases atomiques gaussiennes standards centrées sur les atomes décrivent mieux les électrons de coeur que les PP-OP, mais ne reproduisent pas convenablement les états du continuum et les rapides oscillations des électrons qui les peuplent. Néanmoins, ces bases peuvent être enrichies par des orbitales atomiques du continuum (OAC), générées par le code GTOBAS [43, 44]. Leurs constructions dépendent de trois paramètres : un rayon d'action R (en bohr), une limite haute d'énergie X (en Rydberg), et une valeur maximale du nombre quantique azimutal L . Des travaux réalisés à l'Institut de Chimie Physique [76] montrent en particulier que la valeur de L influence le plus la courbe de pouvoir d'arrêt. Pour des irradiations de protons dans l'eau en phase liquide, l'enrichissement d'une base atomique double zeta pour les atomes proches des trajectoires donne des résultats comparables à ceux obtenus par PP-OP et par le modèle SRIM [77] au niveau du pic de Bragg, ou par une base standard sextuple zeta.

Le code DFT deMon2k s'appuyant sur des fonctions de base gaussiennes centrées sur les atomes, l'utilisation des OAC nous semble le meilleur compromis entre le coût de calcul et la précision des résultats.

Contrairement aux autres approches théoriques énoncées, la simulation *ab initio* donne accès au pouvoir d'arrêt pour un grand nombre de systèmes moléculaires complexes, au delà des systèmes homogènes. En revanche le calcul rigoureux du pouvoir d'arrêt macroscopique par ces approches, tel que défini équation 3.1, nécessite un échantillonnage des trajectoires en faisant varier l'énergie d'incidence ainsi que le paramètre d'impact. Or, s'il est relativement facile de construire un tel échantillonnage de trajectoires pour un système de quelques atomes, comme une molécule d'eau, la complexité de la tâche et

le coût de calcul deviennent très vite un frein pour des systèmes plus importants.

La solution proposée à ce défi, et que l'on développe dans les sections suivantes, est de construire des bases de données à partir d'un nombre raisonnable de dynamique RT-TD-ADFT, et d'entraîner un modèle d'apprentissage machine à la prédiction de pouvoirs d'arrêt instantanés. Une fois l'entraînement achevé, l'échantillonnage des paramètres d'impacts est réalisé par le modèle, ce qui, en conséquence, diminue drastiquement la puissance et le coût de calcul nécessaires.

Nous proposons d'abord une introduction des concepts généraux et historiques sur l'apprentissage machine avant de cibler les modèles qui nous permettent de prédire le pouvoir d'arrêt.

3 Apprentissage machine

La recherche de corrélations entre des données issues d'expériences ou de simulations fait partie intégrante de la réflexion scientifique. Ces corrélations sont parfois relativement simples comme nous avons pu le constater avec le pouvoir d'arrêt pour des systèmes homogènes. Cela est aussi vrai lorsque les relations suivent des évolutions linéaires ou périodiques. Mais dans la plupart des cas, la quantité de données à prendre en compte est si importante que les fonctions usuelles ne suffisent plus à la construction d'un modèle simple d'interprétation.

L'apprentissage machine propose des solutions pour ces problématiques. Bien que le terme d'intelligence artificielle ait été introduit pour la première fois en 1956 par John McCarthy, Marvin Minsky *et al.* [78], les premiers travaux portant sur ce domaine sont antérieurs à 1940 [79]. De nos jours, il est possible de regrouper ces modèles en plusieurs classes énoncées référence [80]. Au cours de ce chapitre, seules deux d'entre elles seront abordées : les classes d'apprentissage supervisé, et les réseaux de neurones [81].

Nous pouvons décomposer l'apprentissage machine en quatre phases. La première est la construction d'une base de données. Cette dernière est composée d'un ensemble de caractéristiques pouvant être associées à des *labels*. La base de données est ensuite sépa-

rée en deux sous-ensembles : les bases de données d'apprentissage et de validation. La seconde phase regroupe l'entraînement, au cours duquel le modèle reconnaît les relations entre caractéristiques et *labels* associés, et la validation, dont le rôle est de rendre compte de la qualité d'apprentissage du modèle. Cela est possible car les caractéristiques de cette base suivent des logiques proches de la base de données d'apprentissage. Bien qu'entraînement et validation se fassent simultanément, la base de validation ne participe pas à l'apprentissage. Une fois les phases d'entraînement et de validation du modèle terminées, une dernière phase, dite de test est lancée. Le modèle est confronté à une base de données externe aux deux précédentes afin de confirmer la généralisation du modèle.

Les sections suivantes décrivent plus en détails les apprentissages supervisé et à réseau de neurones qui sont employés dans ce chapitre.

3.1 Apprentissage supervisé

On parle de modèle d'apprentissage supervisé lorsqu'à chaque caractéristique de la base de données est associé un *label*. Ce dernier permet de classer les caractéristiques au sein de la base de données. Dans notre cas le *label* correspond au pouvoir d'arrêt instantané du projectile dans le système moléculaire cible en un point de l'espace. Quant aux caractéristiques, que nous abordons dans la suite du chapitre, elles se composent de l'énergie d'interaction entre le projectile et les atomes cibles. L'idée est alors d'apprendre à l'algorithme à reconnaître les relations entre caractéristiques et *labels*, avant de confronter ce dernier à l'évaluation d'une nouvelle base de données en fonction des corrélations établies lors de l'apprentissage. Ainsi, nous pouvons regrouper les modèles d'apprentissage en deux catégories : la régression et la classification.

L'utilisation d'un modèle en tâche de classification plutôt que de régression (ou inversement) dépend uniquement de la nature des *labels*. En effet, lorsque ces derniers appartiennent à des ensembles qualitatifs¹ on parle de classification, alors que la régression s'applique à des ensembles quantitatifs² de *label*. La valeur du pouvoir d'arrêt est

1. fait référence à des ensembles discontinus, mais pas nécessairement de données numériques (lettres, mots, symboles, etc)

2. fait référence à des ensembles continus, les plus courants étant les données numériques qui font partie de l'ensemble des nombres réels \mathbb{R}

clairement identifiée comme un nombre réel, ce qui conditionne notre choix d'un modèle en tâche de régression.

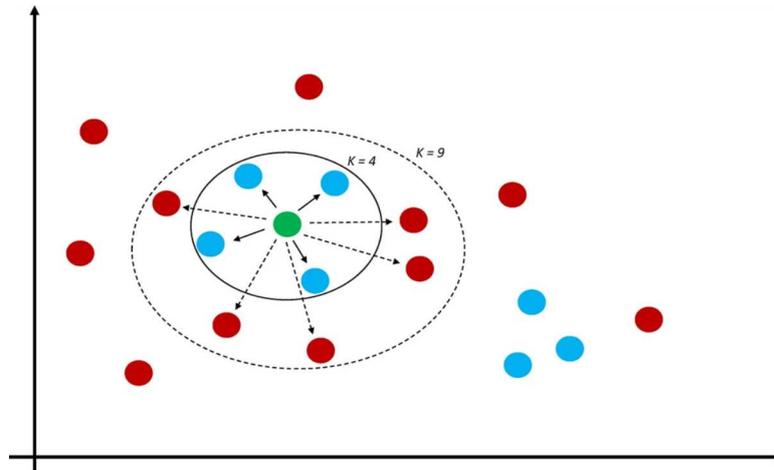


FIGURE 3.2 – Représentation schématique de la méthode des k plus proches voisins. Les points sont positionnés en fonction de deux caractéristiques. Les couleurs bleu et rouge représentent deux *labels* distinctes. La classification de la nouvelle donnée d'entrée (en vert) est effectuée en fonction du nombre des k plus proches voisins parmi les *labels* existantes. Figure extraite de la référence [82]

La large quantité d'algorithmes présents dans les codes d'apprentissage machine permet de personnaliser son choix en fonction de la représentation des *labels* et du nombre de caractéristiques. Ainsi, un algorithme simpliste comme la méthode des k plus proches voisins (KNN) [83, 84], illustrée figure 3.2, et dont l'apprentissage est centré sur k éléments de la base de données, permet d'assigner de nouveaux *labels* à partir des caractéristiques voisines de référence.

La méthode de régression en arbre de décision [85] permet de travailler avec des ensembles de *labels* non-linéaires et dont les sous-ensembles sont bien délimités. On trouve également les méthodes à vecteurs de support (SVM) [86], ou d'autres construites sur de simples régressions linéaires [87]. Pour ces dernières, les calculs de nouveaux *labels* sont approchés par la courbe de tendance W (équation 3.10)

$$W(x_1, x_2, \dots, x_n) = w_0 + w_1x_1 + w_2x_2 + w_3x_3 + \dots + w_nx_n = w_0 + \sum_{i=1}^n w_i x_i \quad (3.10)$$

avec x_i une caractéristique associée à un coefficient de pondération w_i (appelé poids),

n le nombre total de caractéristiques dans la base de données, et w_0 une ordonnée à l'origine.

Une fois les poids w_i initialisés, la précision du modèle est estimée en comparant les valeurs fournies par l'équation 3.10 et les *labels* de la base de données. Une fonction de perte quantifie l'écart entre les prévisions du modèle et les valeurs réelles au cours des phases d'apprentissage et de validation. En régression, les plus connues sont les fonctions d'erreur quadratique moyenne (*Root Mean Square Error RMSE*, voir équation 3.11) et de moyenne du carré des erreurs (*Mean Square Error MSE*, voir équation 3.12).

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [\tilde{y}_i - y_i]^2} \quad (3.11)$$

$$MSE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [\tilde{y}_i - y_i]^2 \quad (3.12)$$

Avec $\tilde{y}_i = W(x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{in})$, N le nombre de *labels* dans la base de données, et y_i la valeur du *label* i .

L'amélioration du modèle passe par la minimisation de la fonction de perte à l'aide d'algorithmes d'optimisation, telle que la descente de gradient [88–90]. Ainsi cela permet une optimisation des poids w_i de W .

3.2 Réseau de neurones

L'apprentissage par réseau de neurones artificiels regroupe un ensemble de modèles dont le fonctionnement est fondé sur celui d'un cerveau humain. Les architectures de tels modèles ont en commun un réseau de fonctions à multi-paramètres regroupées en couches inter-connectées. Les sorties de ces fonctions deviennent les données d'entrée des fonctions de la couche suivante. Dans la littérature, la description mathématique de la communication entre neurones artificiels remonte aux travaux de Warren *et al.* en 1943 [91]. Dans les années 1950, le premier réseau de neurones capable d'apprentissage, appelés alors des perceptrons, est proposé par Rosenblatt et ses collaborateurs [92, 93].

De nos jours, les réseaux de neurones peuvent être construits et adaptés à une multi-

tude de systèmes. On peut citer le réseau de perceptrons multicouche (*Multilayer perceptron MLP*) [94, 95], les réseaux de neurones convolutifs [96, 97], ou le réseau de neurones récurrents [98, 99].

On retrouve l'utilisation de réseaux de neurones dans le calcul de spectres d'excitation [100], la prédiction d'une échelle de temps de décomposition de molécules [101], l'estimation de pouvoir d'arrêt à partir de données expérimentales [102], jusqu'au couplage avec une méthode de type DFT pour le calcul des différents termes d'énergies [103], et dans d'autres applications de la chimie théorique [104].

Dans cette étude, le réseau MLP a été utilisé. Aussi, la section suivante est consacrée au détail de sa structure.

3.2.1 Réseau de perceptrons multi-couches

Un réseau de perceptrons multi-couches, est composé d'une couche contenant une ou plusieurs données d'entrée, une couche contenant un ou plusieurs neurones de sortie, et de k couches cachées de neurones placées entre les couches d'entrée et de sortie (figure 3.3).

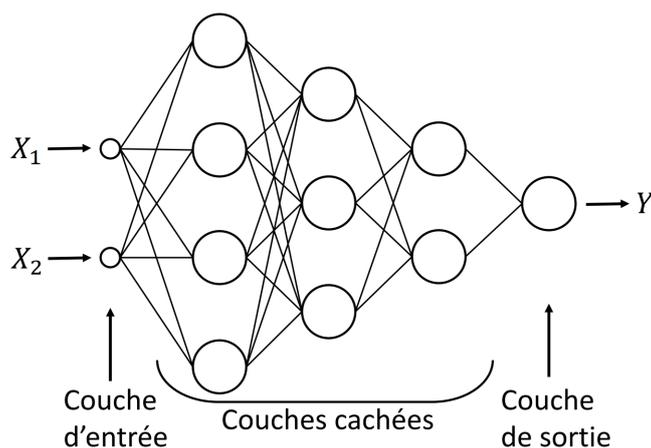


FIGURE 3.3 – Représentation d'un réseau MLP.

Chaque neurone, illustré figure 3.4, est composé :

- de paramètres d'entrée. Si le neurone fait partie de la première couche cachée, ces paramètres représentent les différentes caractéristiques d'une base de données. Dans le cas contraire, il s'agit des valeurs de sorties des neurones de la couche cachée

précédente.

- d'une fonction de combinaison. Pour un réseau MLP, cette dernière correspond à la somme pondérée des paramètres d'entrée par des poids et un biais (voir équation 3.10 dans laquelle $w_0 = b$). Comme dans le cas d'une fonction de régression, les poids et le biais sont ajustés au cours de l'apprentissage.
- d'une fonction d'activation. Elle reçoit en entrée la fonction de combinaison et retourne un résultat compris dans l'intervalle $[0,1]$. Sa valeur définit l'importance du neurone dans le reste du réseau. Lorsqu'un neurone appartient à la couche de sortie, la fonction d'activation n'est pas nécessaire.

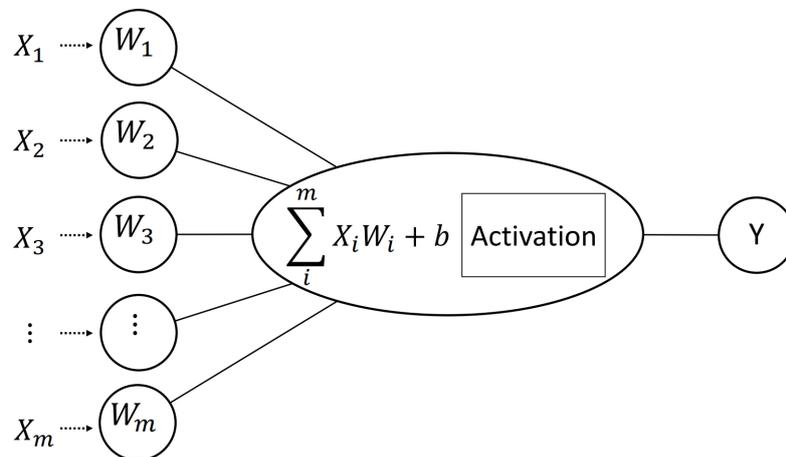


FIGURE 3.4 – Représentation d'un neurone artificiel dans un réseau MLP.

Si un neurone artificiel est l'équivalent d'une simple fonction de régression, leur combinaison en couches permet de retrouver des tendances et des corrélations de plus en plus complexes.

La qualité d'apprentissage d'un modèle à partir d'une base de données est gouvernée par le choix d'un ensemble d'hyperparamètres. Pour un réseau MLP, ces derniers sont décrits dans la section suivante.

3.2.2 Hyperparamètres

En dehors des poids et biais dont les valeurs sont optimisées lors de l'apprentissage, les hyperparamètres forment un ensemble de constantes numériques et de fonctions fixées à la création du modèle et qui permettent un contrôle de l'apprentissage.

Parmi les hyperparamètres, on retrouve le nombre de couches cachées du réseau, ainsi que les nombres de neurones qui les composent. Pour chaque couche, une fonction d'activation est définie et s'applique à l'ensemble des neurones. Pour ce projet il s'agit de la fonction Unité Linéaire Rectifiée (ReLU), définie par l'équation 3.13. Le modèle est également défini par la fonction de perte, l'algorithme d'optimisation, et les métriques.

$$\text{ReLU}(x) = \max(0, x) \quad \forall x \in \mathbb{R} \quad (3.13)$$

A l'instar de son utilisation pour les modèles de régression, la fonction de perte d'un réseau de neurones renseigne sur l'écart entre les prévisions du modèle et les valeurs réelles des *labels*. Le processus d'optimisation des poids et des biais vise à minimiser cette fonction à l'aide d'un algorithme d'optimisation. Pour nos modèles, la fonction de perte est la MSE (équation 3.12) et sa minimisation est assurée par l'algorithme d'optimisation Adam (*Adaptive Moment Estimation*) [105]. Avant d'être utilisée par le modèle, la base de données d'apprentissage est fragmentée en groupes d'échantillons (appelés *batch*). On définit la durée d'apprentissage par le nombre d'itérations complètes (appelé époque) de base de données d'entraînement, et la fréquence d'optimisation par la quantité de *batch* contenus dans une époque. Ces deux quantités sont également des hyperparamètres du modèle et ont été fixés à 600 pour le nombre d'époques et 32 pour la taille d'un *batch*. Quant aux métriques, il s'agit de quantités qui permettent d'évaluer la performance d'un modèle appliqué à une base de données. Nous avons choisi pour cela les fonctions RMSE et MSE (équations 3.11 et 3.12).

Les sections suivantes sont consacrées aux tests d'apprentissage et de prédiction de dépôts d'énergie et de pouvoirs d'arrêt d'un réseau MLP à partir de dynamiques électro-niques.

4 Dépôt d'énergie et pouvoir d'arrêt : apprentissage et prédiction

Dans les sous-sections suivantes, nous définissons les systèmes étudiés, ainsi que les bases de données. Nous avons étudié successivement l'atome d'hydrogène et la molécule d'eau en phase gazeuse, puis la molécule d'eau en agrégats et en phase liquide.

Les simulations d'irradiation d'un proton dans les systèmes atomiques et moléculaires sont réalisées à l'aide de la méthode RT-TD-ADFT, avec la base auxiliaire GEN-A2* et la fonctionnelle d'échange-correlation VWN [15].

Pour H et H₂O en phase gazeuse, le proton incident (projectile) est initialement situé à 40 Å du centre de la masse du système. Les trajectoires sont orientées selon l'axe y . La densité électronique est propagée à l'aide d'un propagateur de Magnus second ordre itératif, et le terme exponentiel de l'opérateur évolution est calculé par diagonalisation.

Dans le cas de l'eau en agrégats, le proton est positionné à 50 Å du centre de masse du système et les trajectoires passent par ce point selon l'axe z . Comme nous le montrons dans la section suivante, l'eau en phase liquide a été simulée par *Quantum Mechanics/Molecular Mechanics* (QM/MM). Le proton est positionné également à 50 Å du centre de masse de la partie QM. Les trajectoires passent aussi par ce point selon l'axe z . Dans les deux cas, la densité électronique est propagée à l'aide du *propagator-correcteur* de Magnus au second ordre. Compte tenu du nombre d'atomes, le terme exponentiel de l'opérateur évolution est calculé par un développement de Taylor à l'ordre 65.

Différentes bases d'orbitales atomiques ont été utilisées en fonction des systèmes. Les bases de duning cc-pV6Z, cc-pVTZ et cc-pVDZ, ont été extraites du serveur *basis set exchange* [106]. Ces dernières ont été enrichies par des fonctions de base du continuum OAC, décrites précédemment (section 2.4.2.1), et sont définies par leurs rayon d'action R (en bohr), le nombre quantique azimutal L , et un niveau d'énergie maximal X (en Rydberg). Couplées aux bases d'orbitales atomiques standards, elles sont notées cc-pVYZ-R-L-X. Ainsi, nous avons eu recours aux bases d'orbitales atomiques cc-pVDZ-R3-L2-X5, cc-pVTZ-R3-L3-X5, cc-pVDZ-R3-L3-X5 et cc-pVDZ-R4-L3-X3.

4.1 Systèmes étudiés

4.1.1 H et H₂O

Les premiers systèmes tests portent sur l'atome d'hydrogène et la molécule d'eau en phase gazeuse. De part leurs simplicités, les coûts de calcul des simulations de dynamique électronique sont très faibles et permettent un rapide échantillonnage des paramètres d'impact.

L'atome d'hydrogène est décrit à l'aide de la base atomique cc-pV6Z [107] enrichie par des fonctions OAC. Pour la molécule d'eau, les atomes d'hydrogène et l'atome d'oxygène sont décrits par la base atomique cc-pVTZ [108], également enrichie par des fonctions OAC.

Les simulations sont réalisées pour les énergies cinétiques d'incidence E_c^{proj} $\{0,02; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07; 0,08; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0\}$ MeV et les paramètres d'impacts $\{0,01; 0,1; 0,5; 1,0\}$ Å. Ces derniers éloignent d'autant la trajectoire d'irradiation du centre de masse du système. Le pas de temps est fixé à 1 as pour les valeurs $E_c^{proj} \leq 0,2$ MeV, et fixé à 0,5 as pour les énergies plus importantes.

4.1.2 Molécules de H₂O réunies en agrégats

L'échantillonnage des paramètres d'impact par des méthodes *ab initio* nécessite un coût de calcul très vite contraignant lorsque la taille du système dépasse quelques atomes. Il est donc préférable que pour une énergie cinétique d'incidence, le projectile puisse interagir avec plusieurs géométries de la molécule.

Pour cela, 12 parallélépipèdes rectangle (figure 3.5), contenant entre 45 et 53 molécules d'eau, ont été construits par dynamique moléculaire en champ de forces classique à 298 K par Rika Tandiana dans la référence [109]. Ainsi, les 12 boîtes sont autant de systèmes moléculaires indépendants.

Les atomes situés à moins de 2,6 Å de la trajectoire d'irradiation sont décrits par la base cc-pVDZ-R3-L2-X5 pour les atomes d'hydrogène, et la base cc-pVTZ-R3-L3-X5 pour les atomes d'oxygène. Les autres atomes sont décrits par la base cc-pVDZ.

Pour chaque agrégat nous avons fait varier la valeur de E_c^{proj} dans l'ensemble $0,01;$

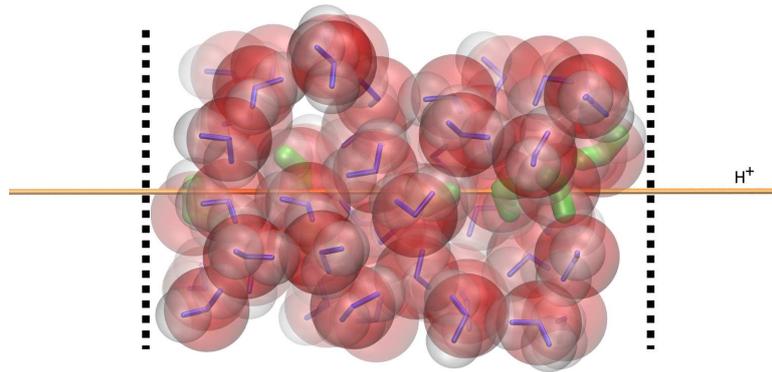


FIGURE 3.5 – Représentation d’un agrégat d’eau et d’une trajectoire (ligne jaune). Les molécules situées à moins de $2,6 \text{ \AA}$ sont coloriées en vert, les autres sont coloriées en bleu. Les droites verticales en pointillées symbolisent les limites inférieures et supérieures de récupération des données de simulation. Elles sont conditionnées par les rayons de van der Waals des atomes aux limites de l’agrégat (sphères rouge et blanche pour les atomes O et H respectivement).

0,025 ; 0,05 ; 0,075 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,7 ; 0,8 et 1,0 MeV. Le pas de temps t_{step} est fixé à 0,5 as.

4.1.3 H₂O liquide

La dernière famille de systèmes étudiés est une représentation de l’eau en phase liquide. Pour cela, nous avons recours aux simulations QM/MM de la référence [76]. Initialement, une simulation de dynamique moléculaire en champ de forces classique (CHARMM)[110] d’une boîte d’eau de 100 \AA est effectuée à 298 K pendant 1 ns. 19 configurations sont extraites de la dynamique. Pour chacune d’elles, la partie QM est un cylindre de 6 \AA de rayon et 16 \AA de longueur, orienté selon l’axe z , placé au centre de la boîte (figure 3.6).

Les atomes d’oxygène et d’hydrogène situés à moins de $2,6 \text{ \AA}$ de la trajectoire sont décrits par les bases d’orbitales atomiques cc-pVDZ-R3-L3-X5 et cc-pVDZ-R4-L3-X3 respectivement.

Pour chaque boîte, E_c^{proj} prend les valeurs 0,01 ; 0,025 ; 0,05 ; 0,075 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,7 ; 0,8 ; 1,0 ; 2,0 ; 4,0 et 8,0 MeV. Les pas de temps t_{step} respectifs sont 0,510 ; 0,510 ; 0,510 ; 0,510 ; 0,510 ; 0,510 ; 0,512 ; 0,458 ; 0,418 ; 0,387 ; 0,362 ; 0,324 ; 0,229 ; 0,162 et 0,115} as. Pour les énergies cinétiques supérieures à 0,5 MeV, le pas de temps correspond à la durée d’un déplacement rectiligne uniforme de 0,17 bohr.

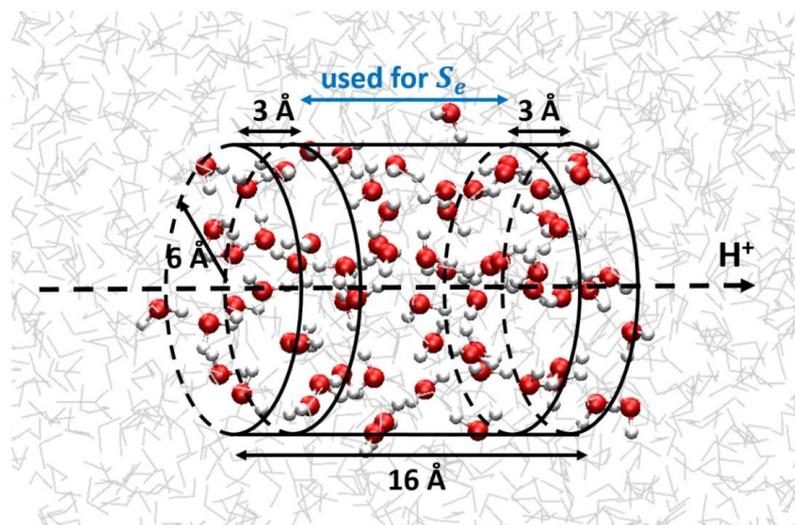


FIGURE 3.6 – Représentation d’une configuration QM/MM d’eau liquide. La partie MM contient les molécules d’eau représentées en gris clair. La partie QM a la forme d’un cylindre de 16 Å de long et de 6 Å de rayon, et contient également des molécules d’eau. La figure est extraite de la référence [76]

4.1.4 Boîte de simulation H₂O

Les modèles entraînés par les bases de données d’apprentissage sont soumis à un ultime test qui cherche à reproduire le pouvoir d’arrêt moyen d’un proton dans l’eau par l’échantillonnage d’un grand nombre de configurations.

Pour cela, un système moléculaire est extrait d’une simulation de dynamique moléculaire en champ de forces classique à 298 K, dont la boîte contient 32 666 molécules d’eau. L’état du système est défini à partir d’une géométrie. Puis, 10 000 positions cartésiennes qui définissent un proton incident sont relevées aléatoirement pour évaluer le pouvoir d’arrêt.

Par la suite, l’indice *bulk* est ajouté au nom de la base pour justifier qu’il s’agit de la base de données de test.

Les prédictions seront comparées à plusieurs données expérimentales et théoriques de la littérature. Parmi ces données, on trouve les valeurs expérimentales du pouvoir d’arrêt d’un proton dans l’eau [111], celles du modèle SRIM [112] et les données de simulations de dynamique électronique PWRT(2016) [74], PWRT(2019) [75]. Ces dernières décrivent la densité électronique à l’aide de fonctions d’ondes planes. Enfin, la courbe générée par la méthode RT-TD-ADFT sera ajoutée pour compléter l’analyse de celle fournie par le

modèle.

4.2 Bases de données

Dans cette partie nous proposons la construction de deux bases de données composées de caractéristiques directement associées aux équations du pouvoir d'arrêt.

Comme cela a été montré par l'équation 3.5, le pouvoir d'arrêt dépend d'un certain nombre de paramètres, dont les principaux sont la charge de la particule ionisante, sa vitesse et la charge de la cible traversée. Au niveau microscopique, le calcul *ab initio* (équation 3.7) montre que le terme d'énergie du pouvoir d'arrêt instantané est la somme de deux contributions : l'énergie E_{elec} et l'énergie d'interaction avec la particule ionisante E_{proj} (voir l'équation 6, section 2). Ce terme d'interaction regroupe les paramètres principaux énoncés, aussi avons-nous choisi de construire nos bases de données autour de cette contribution.

On peut décomposer l'énergie d'interaction entre le projectile et la molécule par un développement de Taylor multipolaire [113].

$$E_{proj} = - \int \rho(\mathbf{r}, t) \phi_{proj}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} + \sum_A Z_A \phi_{proj}(\mathbf{R}_A, t) = \quad (3.14)$$

$$q\phi_{proj} + \hat{\mu}_\alpha \phi_{proj(\alpha)} + \frac{1}{3} \hat{\Theta}_{\alpha\beta} \phi_{proj(\alpha\beta)} + \frac{1}{15} \hat{\Omega}_{\alpha\beta\gamma} \phi_{proj(\alpha\beta\gamma)} + \dots,$$

Où, $q = \sum_i e_i$ est la somme des charges e_i des atomes du système, $\phi_{proj(\alpha)}$, $(\alpha\beta)$, $(\alpha\beta\gamma)$, ... sont les dérivées du potentiel créé par le projectile (voir équation 7, section 2) en fonction des coordonnées $\alpha, \beta, \gamma, \dots$, $\hat{\mu}_\alpha$, $\hat{\Theta}_{\alpha\beta}$, $\hat{\Omega}_{\alpha\beta\gamma}$ les moments dipolaire, quadrupolaire et octupolaire du système [113]. *A priori* il est difficile de prédire simplement la contribution du premier terme. Tandis que le second pourrait être prédictible grâce aux valeurs du potentiel et des moments électrostatiques des molécules. Notre espoir est que le réseau de neurones apprendra les relations complexes entre les deux contributions et ainsi le pouvoir d'arrêt.

En première approximation, l'interaction entre la densité électronique du système et

l'ion incident renvoie à la somme des interactions électrostatiques par atome. Lors de simulations de dynamique électronique, nous pouvons ramener ces interactions à la seule contribution électronique. A partir de cette relation, une première base de données (BD1) peut être construite. Il s'agit d'un tableau à deux dimensions constitué de $b \times J$ lignes et $(N + 2)$ colonnes, avec b le nombre de trajectoires d'irradiation, J les positions de l'ion incident pour chaque trajectoire et N un nombre d'atomes cibles, en plus du pouvoir d'arrêt instantané SP et de la vitesse de l'ion incident v^{proj} pour chaque trajectoire (figure 3.7).

$$b \times \left\{ \begin{array}{l} \left[\begin{array}{cccccc} SP_1 & \frac{e_{11}Z_{proj}}{|\mathbf{R}_{11} - \mathbf{R}_1^{proj}|} & \frac{e_{12}Z_{proj}}{|\mathbf{R}_{12} - \mathbf{R}_1^{proj}|} & \cdots & \frac{e_{1N}Z_{proj}}{|\mathbf{R}_{1N} - \mathbf{R}_1^{proj}|} & v_1^{proj} \\ SP_2 & \frac{e_{21}Z_{proj}}{|\mathbf{R}_{21} - \mathbf{R}_2^{proj}|} & \frac{e_{22}Z_{proj}}{|\mathbf{R}_{22} - \mathbf{R}_2^{proj}|} & \cdots & \frac{e_{2N}Z_{proj}}{|\mathbf{R}_{2N} - \mathbf{R}_2^{proj}|} & v_2^{proj} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ SP_J & \frac{e_{J1}Z_{proj}}{|\mathbf{R}_{J2} - \mathbf{R}_J^{proj}|} & \frac{e_{J2}Z_{proj}}{|\mathbf{R}_{J2} - \mathbf{R}_J^{proj}|} & \cdots & \frac{e_{JN}Z_{proj}}{|\mathbf{R}_{JN} - \mathbf{R}_J^{proj}|} & v_J^{proj} \end{array} \right] \end{array} \right.$$

FIGURE 3.7 – Base de données 1.

Dans ce cas, l'apprentissage du modèle vise à évaluer l'énergie E_{elec} à partir du développement l'ordre 0 de l'équation 3.14, et des valeurs de pouvoir d'arrêt instantané.

La génération d'une seconde base de donnée (BD2), avec $b \times J$ lignes et $(N + 2)$ colonnes est proposée comme un enrichissement de la première. Pour chaque position de l'ion incident, une matrice de Coulomb $N \times N$ [114] est construite (équation 3.15).

$$\left\{ \begin{array}{ll} \frac{e_i Z_{proj}}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{proj}|} & \forall i = j \\ \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} & \forall i \neq j \end{array} \right. \quad (3.15)$$

Pour chaque matrice, les termes diagonaux sont associés à l'énergie d'interaction avec l'ion incident, tandis que les éléments extra-diagonaux sont les énergies de répulsion entre atomes, et renseignent donc sur les distances inter-atomiques. Une fois les matrices diagonalisées, l'ensemble des valeurs propres λ , en plus des valeurs SP et v^{proj} , forment BD2 (figure 3.8).

Dans le cas des systèmes H_2O en agrégats et en phase liquide, et tel qu'il a été montré référence [76], le dépôt d'énergie est un processus très local. De plus, la relation en $1/R$ du

$$b \times \left\{ \begin{bmatrix} SP_1 & \lambda_{11} & \lambda_{12} & \dots & \lambda_{1N} & v_1^{proj} \\ SP_2 & \lambda_{21} & \lambda_{22} & \dots & \lambda_{2N} & v_2^{proj} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ SP_J & \lambda_{J1} & \lambda_{J2} & \dots & \lambda_{JN} & v_J^{proj} \end{bmatrix} \right.$$

FIGURE 3.8 – Base de données 2.

potentiel d'interaction de l'ion incident montre que les contributions des dépôts d'énergie instantanés sont majoritaires pour les atomes proches de la trajectoire. Ainsi, pour chaque position de la particule ionisante, tenir compte de la totalité des atomes de la boîte de simulation génère du bruit numérique dans la base de données. En fixant N à 10 molécules d'eau, nous tennons compte des 30 atomes présents dans un rayon de 6 Å autour de l'ion incident, et ignorons les atomes plus éloignés dont les interactions avec le projectiles sont négligeables.

4.3 Prédiction du dépôt d'énergie

La mise en pratique de l'apprentissage machine par réseau de neurones a été amorcée par deux étudiantes de double licence, Juliette Labeille et Julie Meyer, en stage pour 5 jours dans le groupe Théosim, ainsi que par le doctorant Karwan Ali Omar à l'automne 2022. Ils ont participé à la génération des données d'irradiation des systèmes H et H₂O en phase gazeuse, ainsi qu'à l'entraînement de réseaux MLP à une couche cachée de neurones.

La construction des modèles a été réalisée avec le langage R [115] et la librairie Caret [116]. Les données du dépôt d'énergie dans H par un proton sont regroupées dans la base de donnée $BD1_{mod}$, qui ne contient pas de termes $1/|R_{JN} - R_{proj}|$. A partir de $BD1_{mod}$, les bases d'entraînement et de test ont été extraites : $BD1_{train}$ et $BD1_{test}$, chacune contenant 50% des données d'irradiation. Trois modèles MLP(4), MLP(7) et MLP(14) ont été entraînés avec $BD1_{train}$. Chacun d'eux possède une couche cachée contenant respectivement 4, 7, et 14 neurones.

Leurs prédictions sont regroupées sur la figure 3.9. Ces premiers résultats sont très encourageants et montrent qu'un modèle simple de réseau de neurones est capable d'extraire

les relations entre caractéristiques issues de simulations *ab initio*.

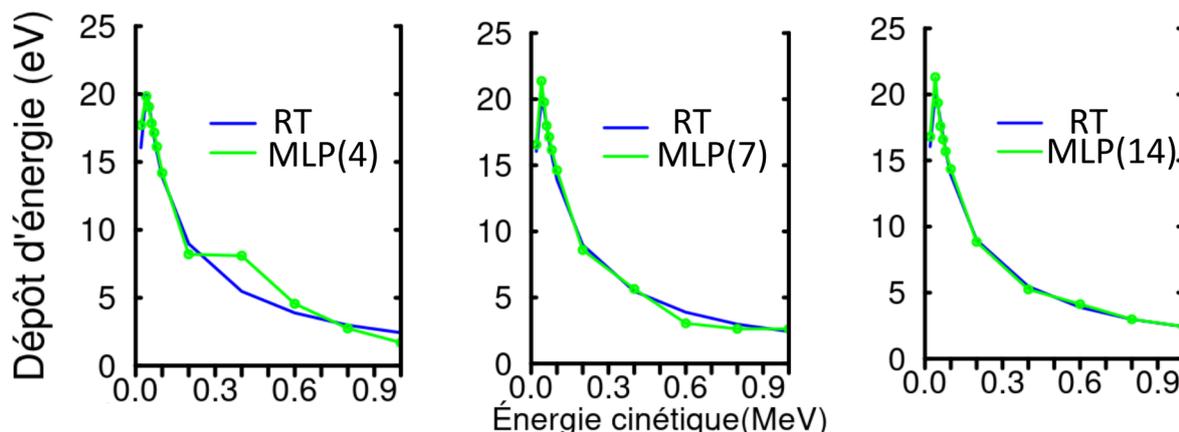


FIGURE 3.9 – Courbes du dépôt d'énergie dans un atome d'hydrogène par un proton. De gauche à droite, les courbes verte représentent les prédictions des modèles MLP(4), MLP(7) et MLP(14) en comparaison des simulations RT-TD-ADFT en bleu.

En effet, avec une seule couche cachée de 14 neurones, la courbe de prédiction reproduit celle obtenue par les simulations *ab initio*. De plus, les erreurs de prédiction diminuent avec la nombre de neurones présents dans la couche cachée.

Puis, le protocole a été étendu au système moléculaire H_2O en phase gazeuse et la construction du modèle MLP(20), composé d'une couche cachée avec 20 neurones. La prédiction de ce modèle est illustrée sur la figure 3.10.

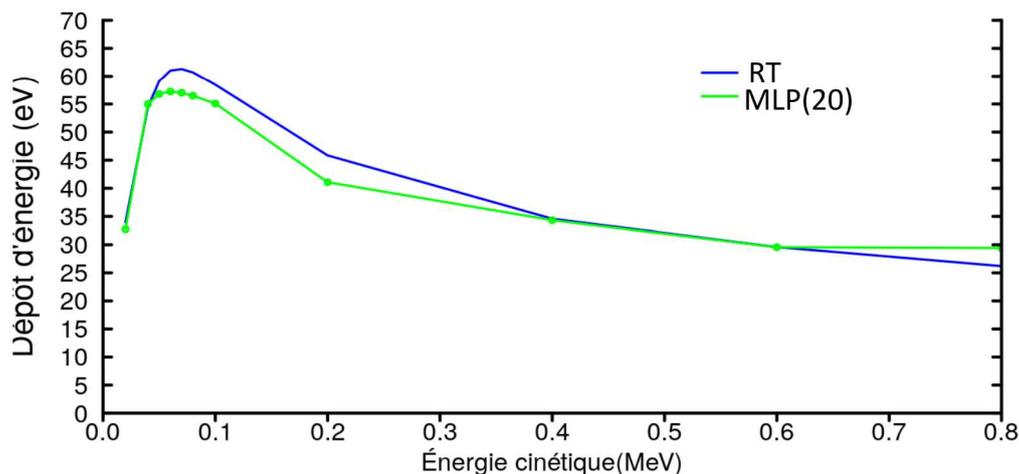


FIGURE 3.10 – Courbes du dépôt d'énergie dans une molécule d'eau par un proton. La courbe verte représente les prédictions du modèle MLP(20), en comparaison des simulations RT-TD-ADFT en bleu.

Malgré une complexité accrue du système moléculaire cible, le modèle réussit à reproduire le comportement et l'ordre de grandeur d'un dépôt d'énergie dans l'eau. Le

maximum de la courbe, ainsi que les points alentours sont légèrement sous-estimés par le modèle MLP(20). L'augmentation du nombre de neurones, ou l'ajout d'une couche supplémentaire, serait une solution pour diminuer les erreurs de prédiction.

La modification de ces hyperparamètres, ainsi que la construction de la base de données et de l'arrangement des caractéristiques au sein de ces dernières sont analysés dans la section suivante.

4.4 Prédiction du pouvoir d'arrêt

Les calculs et prédictions du pouvoir d'arrêt ont été d'abord réalisés à partir des boîtes de H₂O en agrégats, puis avec les boîtes QM/MM de H₂O en phase liquide.

Neuf modèles MLP ont été construits à l'aide du langage de programmation Python et les librairie Keras [117] et scikit-learn [118]. Le tableau 3.1 regroupe l'ensemble des modèles considérés.

	N_{couche}	$N_{neurone}$
M1	1	32
M2	2	32/16
M3	2	64/32
M4	2	128/64
M5	2	256/128
M6	3	64/32/16
M7	3	128/64/32
M8	3	256/128/64
M9	3	512/256/128

$f_{activ} = \text{ReLU}$; $f_{perte} = \text{MSE}$; $f_{opti} = \text{Adam}$; $f_{metric} = \text{MSE/MAE}$

TABLE 3.1 – Modèles et hyperparamètres associés.

Dans la section suivante, consacrée au système moléculaire de H₂O en agrégats, nous évaluons la combinaison d'hyperparamètres donnant les prédictions les plus fiables par la méthode de validation croisée à k blocs [119].

4.4.1 Système moléculaire : H₂O en agrégats

Lors de ces premières simulations, nous souhaitons évaluer les performances des différents modèles et sélectionner celui dont les erreurs de prédiction sont les plus faibles. Ensuite, nous étudions la dépendance du modèle sélectionné vis-à-vis de l'organisation des bases d'entraînements et de test. Pour cela, deux bases de données, BD1_{charge} et BD1_{dist}, sont considérées. Pour les bases qui portent l'indice *charge*, leurs caractéristiques sont ordonnées par décroissance des charges e_{JN} . Sur la figure 3.11, de gauche à droite, les termes d'interaction électrostatique concernent d'abord les atomes d'oxygène, puis les atomes d'hydrogène (O, O, O, ..., H, H, H). Quant aux bases avec l'indice *dist*, l'arrangement de leurs caractéristiques se fait par ordre croissant de la distance $|R_{JN} - R_{proj}|$ (figure 3.12).

$$b \times \left\{ \begin{array}{l} \left[\begin{array}{ccc} SP_1 & \frac{e(O)_{11}Z_{proj}}{|\mathbf{R}(O)_{11} - \mathbf{R}_1^{proj}|} & \cdots & \frac{e(H)_{1N}Z_{proj}}{|\mathbf{R}(H)_{1N} - \mathbf{R}_1^{proj}|} & v_1^{proj} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ SP_J & \frac{e(O)_{J1}Z_{proj}}{|\mathbf{R}(O)_{J2} - \mathbf{R}_J^{proj}|} & \cdots & \frac{e(H)_{JN}Z_{proj}}{|\mathbf{R}(H)_{JN} - \mathbf{R}_J^{proj}|} & v_J^{proj} \end{array} \right] \end{array} \right.$$

FIGURE 3.11 – Base de données BD1_{charge}

$$b \times \left\{ \begin{array}{l} \left[\begin{array}{ccc} SP_1 & \frac{e_{11}Z_{proj}}{|\mathbf{R}_{11} - \mathbf{R}_1^{proj}|} & \cdots & \frac{e_{1N}Z_{proj}}{|\mathbf{R}_{1N} - \mathbf{R}_1^{proj}|} & v_1^{proj} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ SP_J & \frac{e_{J1}Z_{proj}}{|\mathbf{R}_{J2} - \mathbf{R}_J^{proj}|} & \cdots & \frac{e_{JN}Z_{proj}}{|\mathbf{R}_{JN} - \mathbf{R}_J^{proj}|} & v_J^{proj} \end{array} \right] \end{array} \right.$$

avec $|\mathbf{R}_{J1} - \mathbf{R}_J^{proj}| < |\mathbf{R}_{J2} - \mathbf{R}_J^{proj}| < |\mathbf{R}_{J3} - \mathbf{R}_J^{proj}| < \cdots < |\mathbf{R}_{JN} - \mathbf{R}_J^{proj}| \forall J \in \mathbb{N}$

FIGURE 3.12 – Base de données BD1_{dist}

Chaque base de données d'entraînement (BD1_{charge}^{b,train} ou BD1_{dist}^{b,train}) est construite avec b agrégats parmi 12, les $(12 - b)$ restants forment la base de données de test (BD1_{charge}^{(12-b),test} ou BD1_{dist}^{(12-b),test}). Pour chaque agrégat, les données d'interaction sont récoltées lorsque l'ion incident est à moins de 0,1 Å des premières sphères de van der Waals (figure 3.5).

Une validation croisée à 5 blocs est effectuée sur les bases données BD1_{charge}^{8,train} et BD1_{dist}^{8,train}. La base d'entraînement est divisée en cinq sections de tailles égales. L'une

des sections sert de base de validation, tandis que les 4 autres sont employées pour l'entraînement du modèle. La RMSE est calculée entre les résultats du modèle et les valeurs de la base de validation. Ce processus est répété pour que chaque section devienne une base de validation.

Une fois appliquée à chaque modèle, les moyennes des RMSE de la validation croisée sont regroupées sur la figure 3.13. On note que le passage d'une à deux couches cachées diminue grandement les erreurs de prédictions, alors que l'ajout d'une troisième couche n'améliore pas significativement les résultats. Doubler le nombre de neurones par couche contribue à faire diminuer également les erreurs de prédiction, jusqu'à une valeur seuil. En effet, avec la base $BD1_{charge}^{8,train}$ on trouve que $\Delta RMSE_{M2 \rightarrow M3} = 3.10^{-3}$ Ha/bohr, $\Delta RMSE_{M3 \rightarrow M4} = 9.10^{-4}$ Ha/bohr et $\Delta RMSE_{M4 \rightarrow M5} = 6.10^{-4}$ Ha/bohr. Ce schéma se répète pour les modèles à trois couches cachées jusqu'à la valeur $\Delta RMSE_{M8 \rightarrow M9} = 3.10^{-4}$. Nous observons le même constat avec la base $BD1_{dist}^{8,train}$. Cependant, les différences de valeurs de RMSE entre les bases montrent déjà à ce stage une dépendance des entraînements des modèles à l'organisation des caractéristiques.

Ainsi, le choix d'un modèle contenant au plus 3 couches cachées, avec un maximum de 512 neurones pour la première couche et 256 neurones pour la seconde couche, semble être le meilleur compromis pour limiter les erreurs de prédiction et le coût de calcul. Notre choix s'est porté sur le modèle M9 pour prédire les valeurs du pouvoir d'arrêt, mais tout porte à croire que le modèle M5 serait un candidat satisfaisant.

L'influence du nombre d'agrégats dans la base d'entraînement a également été étudiée. Une série d'entraînements du modèle M9 ont été réalisés avec $BD1_{charge}^{b,train}$ et $BD1_{dist}^{b,train}$, où b varie de 2 à 10 agrégats. Les modèles entraînés sont appelés $M9_{charge}^b$ et $M9_{dist}^b$ respectivement, et sont soumis aux bases de test $BD1_{charge}^{2,test}$ et $BD1_{dist}^{2,test}$, composées de deux agrégats. Les figures 3.14 et 3.15 renseignent les précisions des modèles en fonction des valeurs tests de référence.

Le nombre d'agrégats présents dans la base d'entraînement ne semble pas jouer un rôle important dans les prédictions de faibles valeurs du pouvoir d'arrêt. En effet, d'après les deux figures, et sur l'intervalle $[0;0,10]$ Ha/bohr, l'ensemble des points sont proches de

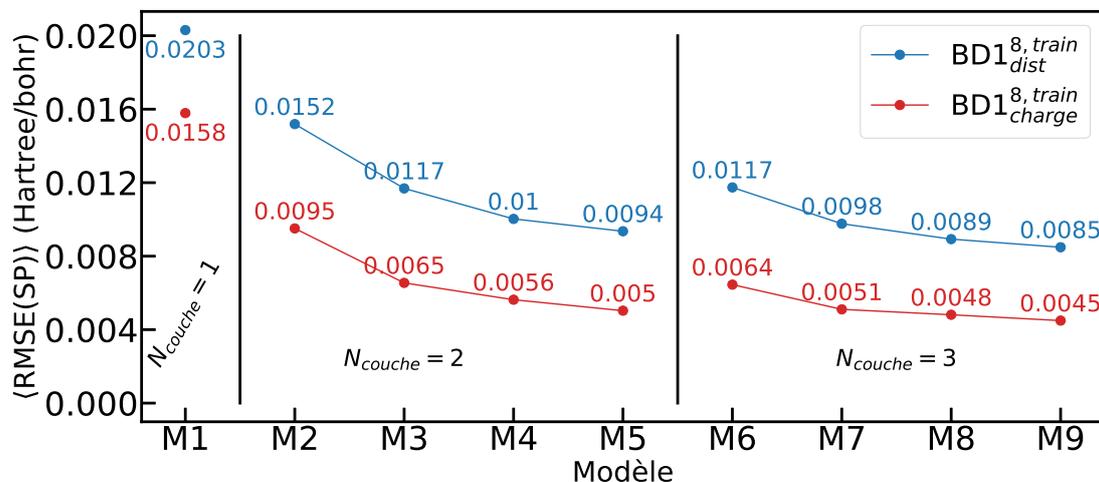


FIGURE 3.13 – Racine de l'écart quadratique moyen $\langle RMSE(SP) \rangle$ moyenné sur 5 blocs, calculé par les 9 modèles au cours de la méthode de validation croisée.

la solution idéale $f(x) = x$ (en noire). L'influence du nombre d'agrégats augmente lorsque l'on mesure des valeurs de SP_i de plus en plus élevées. Sur la figure 3.14, plusieurs points s'éloignent de la solution idéale à partir de 0,15 Ha/bohr. Ce phénomène est observé à partir de 0,10 Ha/bohr sur la figure 3.15.

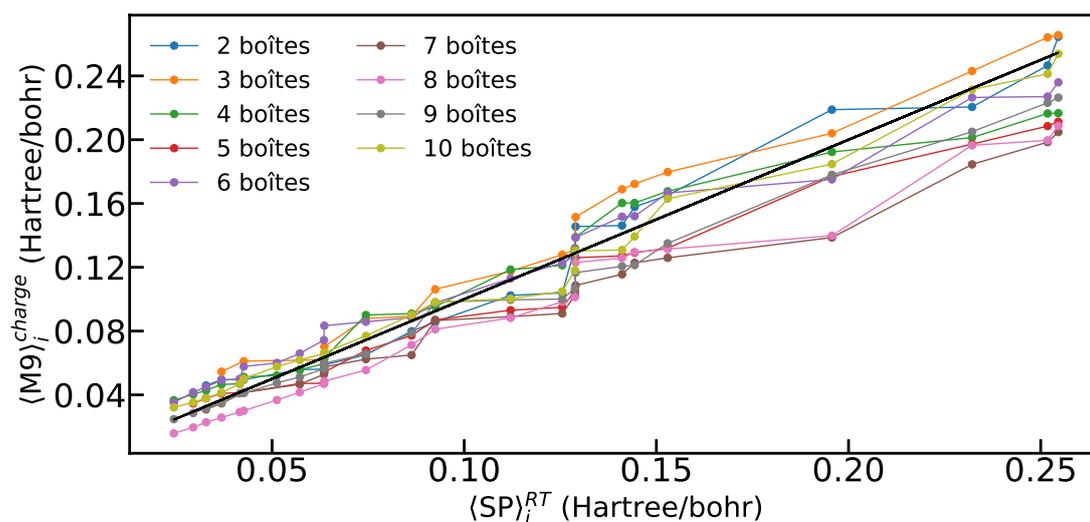


FIGURE 3.14 – Prédictions de pouvoir d'arrêt par trajectoire $M9_i^{charge}$ en fonction de SP_i^{RT} dans l'intervalle $[0,01; 1,0]$ MeV d'énergie d'incidence. La courbe noire correspond à la droite d'équation $y = x$.

La proposition intuitive qu'une augmentation progressive du nombre d'agrégats b dans une base d'entraînement $BD1^{b,train}$ entraîne une diminution des erreurs de prédiction n'est vérifiée que pour $b \geq 6$. En effet pour $2 \leq b \leq 5$, les prédictions ne semblent pas suivre cette logique, et les positions des points par rapport à la solution idéale sont différentes pour les modèles entraînés $M9_{charge}^b$ et $M9_{dist}^b$.

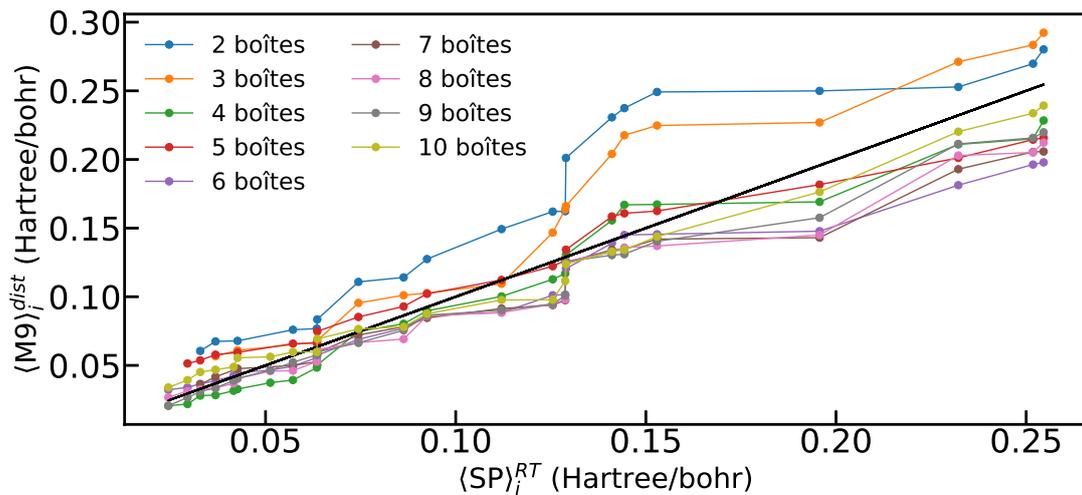


FIGURE 3.15 – Prédications de pouvoir d'arrêt par trajectoire $M9_i^{dist}$ en fonction de SP_i^{RT} dans l'intervalle $[0,01;1,0]$ MeV d'énergie d'incidence. La courbe noire correspond à la droite d'équation $y = x$.

Cela est en accord avec les résultats de la figure 3.16 qui affichent les prédictions du modèle $M9_{charge}^b$ en fonction de celles du modèle $M9_{dist}^b$. Pour un nombre d'agrégat b inférieur à 6, on observe de plus grandes fluctuations dans les nuages de points que pour les valeurs de b supérieures. Nous pouvons traduire ceci par un manque d'informations dans les bases d'entraînement qui rendent le modèle M9 plus sensible à l'organisation des données et à la qualité de ces dernières.

Il serait intéressant de jouer avec la combinaison des agrégats sélectionnés pour ajouter une preuve à ces observations. En effet, dans le cas de cette étude préliminaire, la figure 3.16 est réalisée à la suite d'un unique tirage. Or les douze agrégats étant vues comme des configurations indépendantes les unes des autres, les données recueillies pour chaque combinaison ne possèdent pas, *a fortiori*, les mêmes informations. Une manière de lever cette incertitude serait d'entraîner le modèle sur l'ensemble des combinaisons possibles

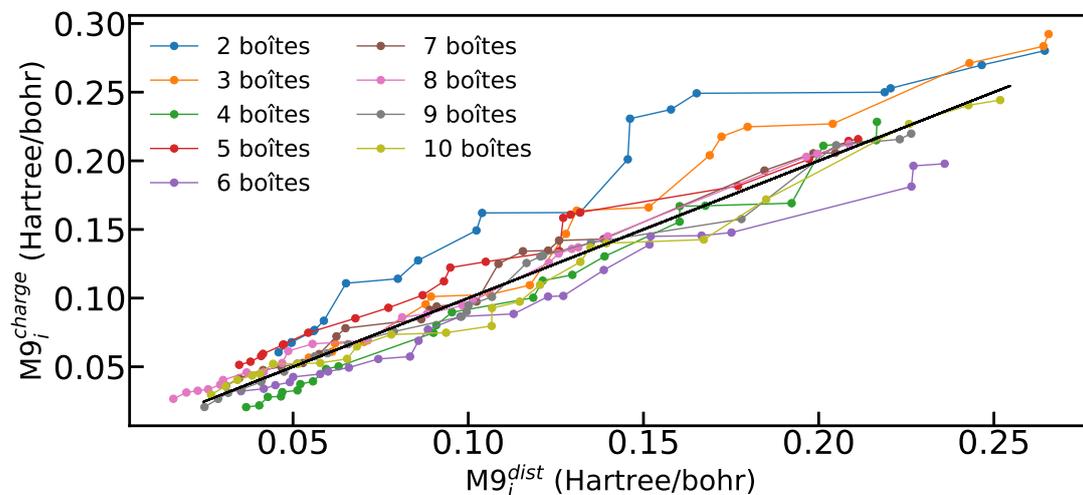


FIGURE 3.16 – Prédications de pouvoir d'arrêt par trajectoire $M9_i^{charge}$ en fonction de $M9_i^{dist}$ dans l'intervalle $[0,01;1,0]$ MeV d'énergie d'incidence. La courbe noire correspond à la droite d'équation $y = x$.

et de moyenner les prédictions.

4.4.1.1 Prédiction finale - boîte de simulation

Dans cette section, nous présentons les courbes de validation des modèles $M9_{charge}^{12}$ et $M9_{dist}^{12}$, entraînés avec les bases $BD1_{charge}^{12,train}$ et $BD1_{dist}^{12,train}$. Puis ces derniers sont soumis à la base de test final obtenue à partir de la boîte de simulation de dynamique moléculaire à champ de forces classique. Étant donné qu'il y a des différences d'organisation des caractéristiques dans les bases d'apprentissage, nous proposons de tester les modèles sur chaque organisation. Ainsi deux bases de test, $BD1_{charge}^{bulk}$ et $BD1_{dist}^{bulk}$, sont construites sur le même principe que $BD1_{charge}$ et $BD1_{dist}$ respectivement.

Tout d'abord, sur les figures 3.17 et 3.18 sont comparées les valeurs prédites de pouvoir d'arrêt SP avec les celles des bases de validation $BD1_{charge}^{valid}$ et $BD1_{dist}^{valid}$. Nous constatons que chaque modèle reproduit de manière satisfaisante les données générées par RT-TD-ADFT. Nous notons également un R^2 légèrement plus élevé dans le cas du modèle $M9_{charge}^{12}$ que pour le modèle $M9_{dist}^{12}$, ce qui est en accord avec les observations de la validation croisée.

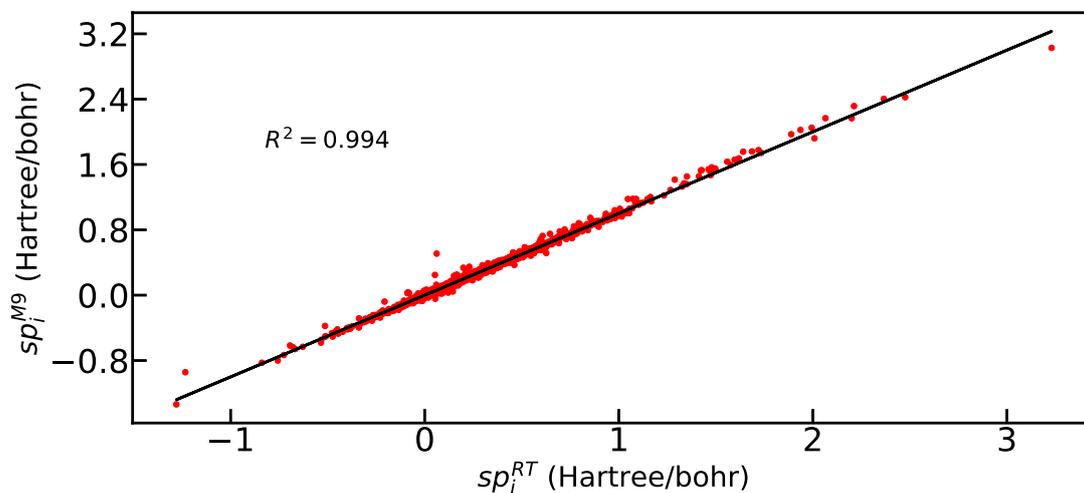


FIGURE 3.17 – Comparaison des prédictions de sp_i^{M9} du modèle $M9_{charge}^{12}$ de la base de validation $BD1_{charge}^{valid}$, avec les valeurs de référence sp_i^{RT} issues de simulations RT-TD-ADFT (points rouges). La courbe noire correspond à la droite d'équation $y = x$.

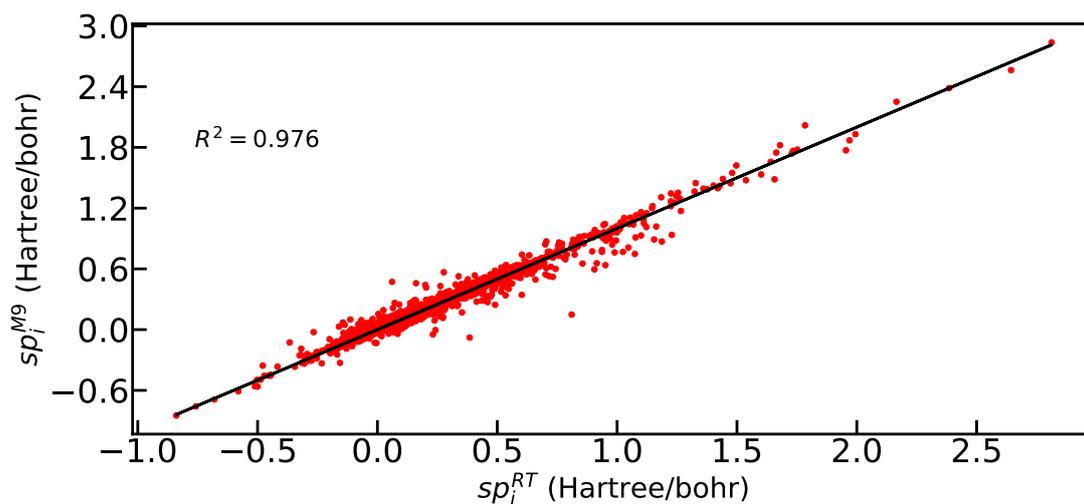


FIGURE 3.18 – Comparaison des prédictions de sp_i^{M9} du modèle $M9_{dist}^{12}$ de la base de validation $BD1_{dist}^{valid}$, avec les valeurs de référence sp_i^{RT} issues de simulations RT-TD-ADFT (points rouges). La courbe noire correspond à la droite d'équation $y = x$.

Ensuite, nous évaluons les modèles $M9_{charge}^{12}$ et $M9_{dist}^{12}$ avec la base $BD1_{dist}^{bulk}$. Les courbes de prédiction, ainsi que les valeurs de référence sont regroupées sur la figure 3.19. Nos premières observations se tournent vers le modèle $M9_{charge}^{12}$ qui est incapable de reproduire le profil d'un pouvoir d'arrêt. Les valeurs de prédictions sont toutes négatives. *A contrario*, la qualité des prédictions de $M9_{dist}^{12}$ est comparable à celle des simulations PWRT(2016) au niveau du pic de Bragg. L'ensemble des valeurs du pouvoir d'arrêt sous-estiment cependant les données expérimentales et celles du modèle SRIM. En parallèle, la courbe de pouvoir d'arrêt produite par RT-TD-ADFT surestime grandement la valeur du pic de Bragg due aux effets de bord des boîtes de simulations et de l'absence d'environnement que l'on corrige dans la section suivante.

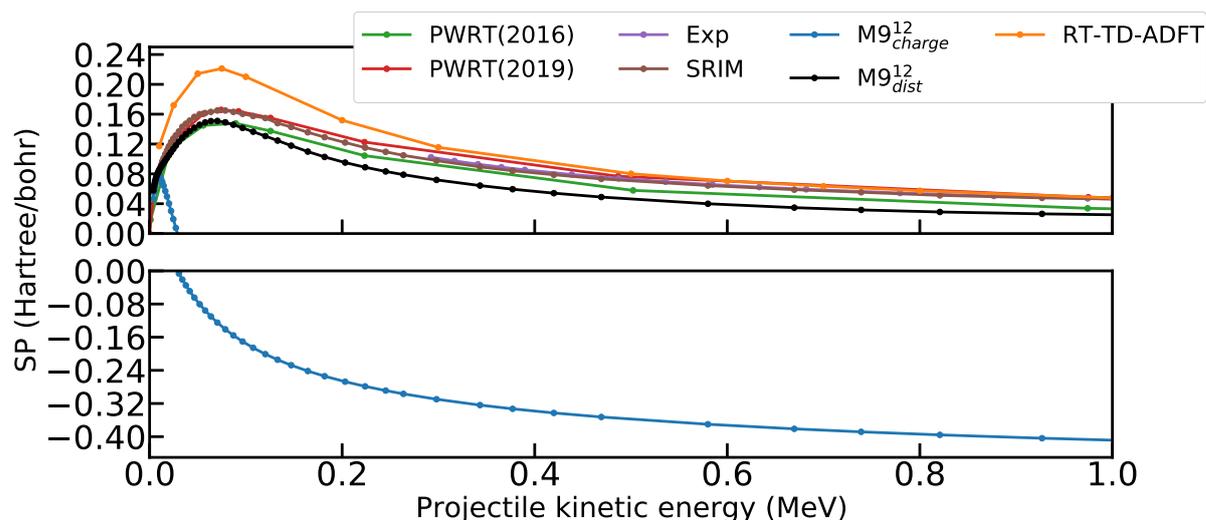


FIGURE 3.19 – Pouvoir d'arrêt d'un proton dans l'eau sur l'intervalle $[0;1,0]$ MeV d'énergie d'incidence. $M9_{charge}^{12}$, $M9_{dist}^{12}$ sont les prédictions du modèle M9 entraîné avec les bases $BD1_{charge}^{12,train}$ et $BD1_{dist}^{12,train}$ respectivement. La base de données test est $BD1_{dist}^{bulk}$. Les données de références sont composées de : données issues de simulation RT-TD-DFT avec base d'onde planes PWRT(2016) [74] et PWRT(2019) [75], données expérimentales [111] et données du modèle SRIM [112].

La seconde série de tests est réalisée avec la base $BD1_{charge}^{bulk}$ et les résultats sont présentés sur la figure 3.20. Dans ce cas, les prédictions du modèle $M9_{charge}^{12}$ reproduisent le bon ordre de grandeur du pouvoir d'arrêt, l'ensemble des valeurs sous-estiment les valeurs de la référence PWRT(2016) et les données expérimentales. Quant aux prédictions du modèle $M9_{dist}^{12}$, elles s'éloignent fortement du profil des valeurs de référence au niveau

du pic de Bragg, mais tendent vers les résultats du modèles $M9_{charge}^{12}$ pour des énergies cinétiques d'incidence plus élevées.

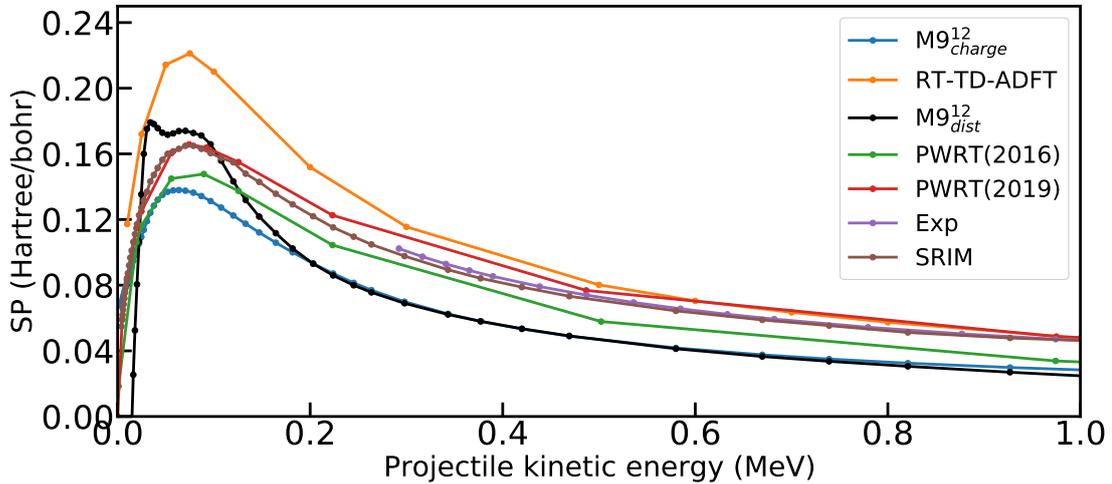


FIGURE 3.20 – Pouvoir d’arrêt d’un proton dans l’eau sur l’intervalle $[0;1,0]$ MeV d’énergie d’incidence. $M9_{charge}^{12}$, $M9_{dist}^{12}$ sont les prédictions du modèle 9 entraîné avec les bases $BD1_{charge}^{12,train}$ et $BD1_{dist}^{12,train}$ respectivement. La base de données test est $BD1_{charge}^{bulk}$. Les données de références sont composées de : données issues de simulation RT-TD-DFT avec base d’onde planes PWRT(2016) [74] et PWRT(2019) [75], données expérimentales [111] et données du modèle SRIM [112].

Au travers de ces deux tests, nous montrons bien une forte dépendance des modèles à l’organisation des caractéristiques dans les bases de données d’entraînement et de test. Or, comme chaque caractéristique est communiquée à l’ensemble des neurones de la première couche cachée, une telle dépendance ne devrait pas exister. Le surapprentissage du modèle M9 est, à notre connaissance, exclu après évaluation de la fonction de perte des données d’entraînement et de validation. Néanmoins, il est probable que le choix du modèle soit la cause de ce phénomène. En effet, la base de données d’entraînement possède une taille d’environ $36\,000 \times 31$, avec 36 000 le nombre de points récupérés des simulations, et 31 le nombre de caractéristiques. Or le modèle M9 possède 31 données d’entrées et plus de 180 000 paramètres à optimiser. Le nombre de données, près de cinq fois inférieurs au nombre de paramètres, pourrait expliquer un apprentissage menant à l’apparition d’erreurs numériques lorsque de faibles modifications sont apportées à la base de test. Ces premiers travaux étant à but exploratoire, et compte tenu des résultats encourageants,

le modèle M9 est utilisé dans la section suivante avec la base $BD1_{dist}$. En suivant cette logique, il est impératif de garder une homogénéité dans la construction des bases de données d'apprentissage et de test.

Nous prenons également acte de ces observations et soulignons que l'évaluation du modèle doit être étendue à la phase de test. Par exploration des cas limites de prédictions (variations importantes du pouvoir d'arrêt instantané en choisissant des paramètres d'impacts limites), par l'emploi de modèles plus simples, ou par vérification de la stabilité du modèle à l'aide de techniques, tel que le *dropout* [120, 121].

La section suivante est consacrée à la comparaison des apprentissages avec $BD2_{dist}$ et $BD1_{dist}$, et des prédictions du pouvoir d'arrêt du proton sur un ensemble de configurations via la base de données de test finale, par le modèle M9.

4.4.2 H₂O en phase liquide

Contrairement au cas précédent, le choix de la phase liquide nous permet de tenir compte des interactions entre les molécules d'eau qui forment la partie QM, et le reste des molécules qui forment l'environnement. De plus, la partie QM a été agrandie dans l'axe d'irradiation afin de tenir compte des positions du projectile lorsque ce dernier a parcouru 2 Å dans la matière. On diminue alors les effets de bords qui pourraient influencer sur la courbe de pouvoir d'arrêt.

Une base d'entraînement $BD2_{dist}^{13,train}$ est construite avec 13 boîtes QM. Comme pour l'eau en agrégats, la méthode de validation croisée à 5 blocs détermine le meilleur modèle pour cette nouvelle base. Les résultats de la métrique RMSE sont renseignés dans la figure 3.21. Les profils des erreurs de validations sont similaires à ceux de la section précédente, ce qui confirme l'utilisation du modèle M9 dans ce cas. Pour la suite le modèle $M9_{dist}^{13,bd2}$ est entraîné avec la base $BD2_{dist}^{13,train}$ sur l'intervalle [0,01;1,0] MeV d'énergie cinétique incidente.

Un second modèle $M9_{dist}^{13,bd1}$ est entraîné avec la base $BD1_{dist}^{13,train}$ sur le même intervalle d'énergie cinétique incidente. Le choix du modèle M9, ainsi que celui du nombre de boîte QM à prendre en compte découlent des conclusions de la section précédente pour la base

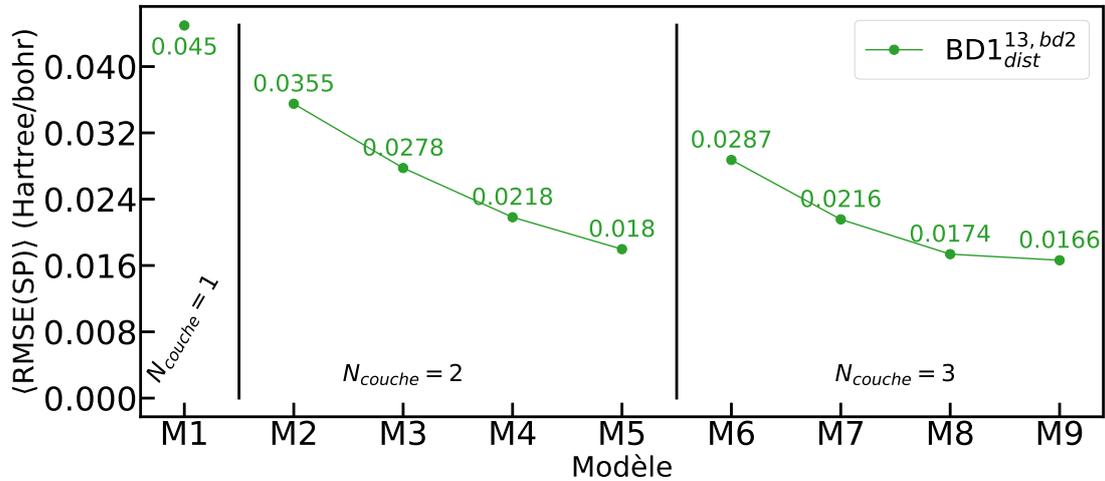


FIGURE 3.21 – Racine de l'écart quadratique moyen $\langle RMSE(SP) \rangle$ moyenné sur 5 blocs, calculée par les 9 modèles au cours de la méthode de validation croisée.

BD1.

4.4.2.1 Prédiction finale - boîte de simulation

Le test final est précédé par la soumission des modèles $M9_{dist}^{13, bd1}$ et $M9_{dist}^{13, bd2}$ aux bases de validation $BD1_{dist}^{valid}$ et $BD2_{dist}^{valid}$. Ces résultats sont comparés avec les valeurs de simulation *ab initio* et regroupés dans les figures 3.22 et 3.23.

Bien que chaque nuage de point soit distribué le long de la solution idéale $f(x) = x$, nous remarquons une légère dispersion des points dans le cas du modèle $M9_{dist}^{13, bd2}$. Les deux valeurs de R^2 sont supérieures à 0,96 dans les deux cas.

Deux bases de test finales $BD1_{dist}^{bulk}$ et $BD2_{dist}^{bulk}$ ont été construites et affiliées aux modèles $M9_{dist}^{13, bd1}$ et $M9_{dist}^{13, bd2}$ respectivement. Cela permet en effet de conserver une homogénéité d'organisation entre les bases d'apprentissage et de test des modèles.

Les prédictions pour le grand nombre de configurations aléatoires que contient la base de données de test finale (figure 3.24) montrent tout d'abord le modèle $M9_{dist}^{13, bd1}$ est suffisamment entraîné pour reproduire les résultats du modèle SRIM au niveau du pic de Bragg. Lorsque l'on augmente l'énergie cinétique du projectile, la courbe de prédiction converge vers celle des simulations RT-TD-ADFT ce qui montre que le modèle tend à

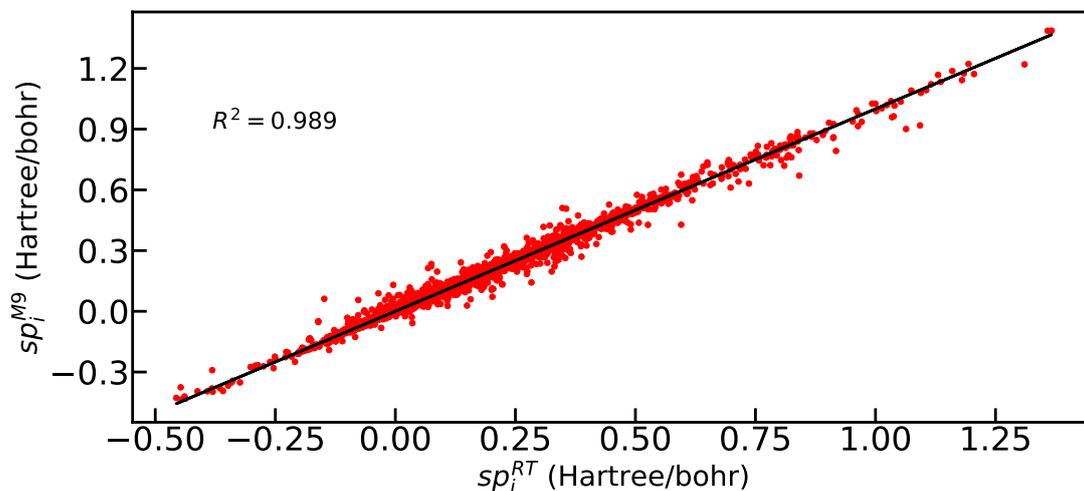


FIGURE 3.22 – Comparaison des prédictions de sp_i^{M9} du modèle $M9_{dist}^{13,bd1}$ de la base de validation $BD1_{dist}^{valid}$, avec les valeurs de référence sp_i^{RT} issues de simulations RT-TD-ADFT (points rouges). La courbe noire correspond à la droite d'équation $y = x$.

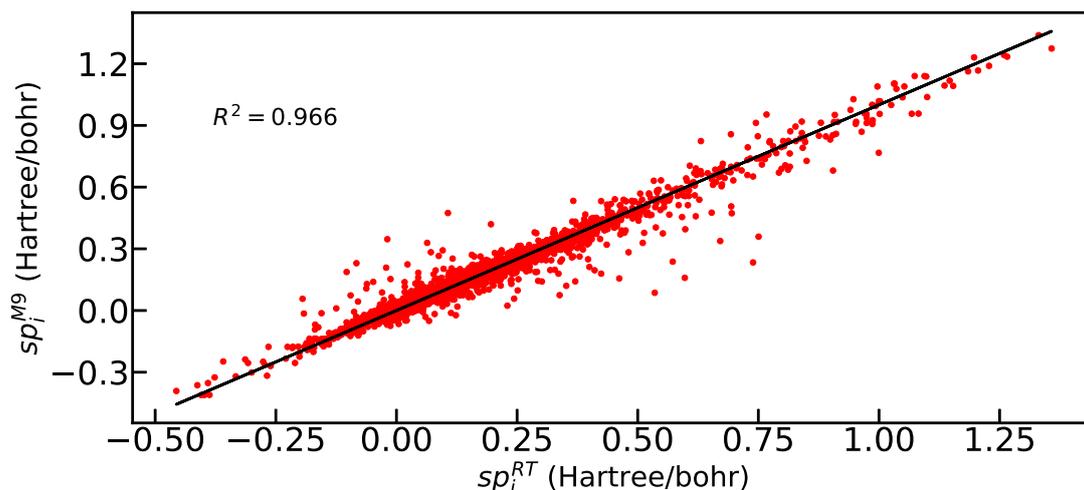


FIGURE 3.23 – Comparaison des prédictions de sp_i^{M9} du modèle $M9_{dist}^{13,bd2}$ de la base de validation $BD2_{dist}^{valid}$, avec les valeurs de référence sp_i^{RT} issues de simulations RT-TD-ADFT (points rouges). La courbe noire correspond à la droite d'équation $y = x$.

reproduire le calcul du pouvoir d'arrêt avec cette méthode. En parallèle, les résultats des simulations RT-TD-ADFT sont également en accord avec les données de référence autour du maximum de la courbe. Cela indique que les effets d'environnement et de bord jouent des rôles importants dans la physique du système. Néanmoins, à plus hautes énergies cinétiques de projectile, les simulations RT-TD-ADFT et les résultats de $M9_{dist}^{13,bd1}$ continuent de sous-estimer les valeurs expérimentales de pouvoir d'arrêt.

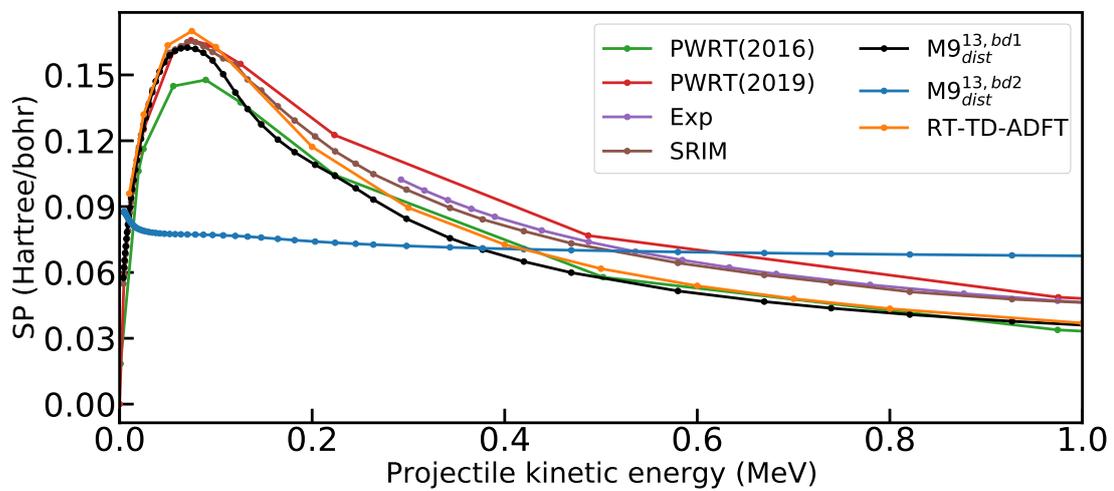


FIGURE 3.24 – Pouvoir d'arrêt d'un proton dans l'eau sur l'intervalle $[0;1,0]$ MeV d'énergie d'incidence. $M9_{dist}^{13,bd1}$, $M9_{dist}^{13,bd2}$ sont les prédictions du modèle 9 entraîné avec les bases $BD1_{dist}^{13,train}$ et $BD2_{dist}^{13,train}$ respectivement. Les bases de données test sont $BD1_{dist}^{bulk}$ et $BD2_{dist}^{bulk}$. Les données de références sont composées de : PWRT(2016) [74], PWRT(2019) [75] les données issues de simulation RT-TD-DFT avec base d'onde planes, les données expérimentales [111] et les données du modèle SRIM [112].

Les prédictions du modèle $M9_{dist}^{13,bd2}$ montrent clairement qu'après les phases d'entraînement et de validation concluantes, le modèle est incapable de prédire le pouvoir d'arrêt d'un nouveau système. La raison peut venir de la base d'entraînement $BD2$ elle-même. En effet, lors de la diagonalisation de la matrice de Coulomb, l'information relative aux interactions interatomiques et avec le projectile semblent être en partie perdue. De ce fait, les relations entre les caractéristiques initiales de la base et le pouvoir d'arrêt semblent perdues également. Or la construction de la matrice de Coulomb dépend fortement de la géométrie du système observé. On peut raisonnablement penser que la simple diagonalisation de la matrice de Coulomb est insuffisante pour permettre à un réseau de neurones

multicouches de prédire un pouvoir d'arrêt électronique.

Si l'utilisation de la matrice semble intéressante pour rendre compte des interactions entre les atomes d'un système, la compression des données pourrait être réalisée à l'aide d'un réseau de neurones convolutifs avant d'entraîner dans un réseau multicouche. Cette solution nous semble pertinente pour rendre compatible l'utilisation d'une matrice dans l'apprentissage du modèle MLP, tout en conservant les informations essentielles du calcul du pouvoir d'arrêt.

5 Conclusion

Lors de ce chapitre, nous avons fait part des avantages et inconvénients des méthodes *ab initio* pour simuler le pouvoir d'arrêt électronique d'une particule ionisante dans l'eau. Une solution au défi d'échantillonnage des trajectoires d'irradiation a été proposée par couplage entre la théorie de la fonctionnelle de densité auxiliaire dépendante du temps et l'apprentissage machine. Ainsi, nous avons montré que l'utilisation d'un simple réseau de neurones multicouche est capable de reproduire les valeurs de pouvoir d'arrêt, calculées à l'échelle microscopique, avec une précision remarquable. De plus, ces résultats fournis à partir de boîtes de simulation d'une centaine d'atomes permettent une extrapolation des résultats pour un système d'eau de plusieurs dizaines de milliers d'atomes.

Nous montrons également que l'étude du modèle doit être poussé jusqu'à la phase de test pour valider sa généralisation aux cas limites, mais également pour tester sa stabilité face à des modifications dans les bases de données. Dans le cas contraire, le modèle devient extrêmement dépendant de la construction de la base de données d'apprentissage, ce qui conditionne également la construction de la base de test.

Ces premiers travaux sont très prometteurs, et nous proposons, d'une part, d'étendre ce projet à des systèmes moléculaires plus complexes et inhomogènes, d'autres part, de recourir à des réseaux de neurones plus complexes afin d'optimiser la génération des bases de données, et à une optimisation des hyperparamètres de nos modèles actuels.

Chapitre 4

Simulation *ab initio* de l'attachement électronique dissociatif

Sommaire

1	Introduction	78
2	L'attachement électronique dissociatif	78
2.1	Généralités	78
2.2	Méthodes expérimentales	80
2.3	Approches théoriques	81
3	Implémentation dans deMon2k	85
3.1	Technique de modification des vitesses	85
3.2	Syntaxe dans deMon2k	86
3.3	Validation et premiers tests	87
4	Modélisation du DEA en phase liquide	92
4.1	Préparation du système	92
4.2	DEA en phase liquide	96
5	Conclusion	103

1 Introduction

Lors des chapitres précédents nous avons étudié l’irradiation directe de systèmes moléculaires par des particules ionisantes massives, à l’aide du formalisme TDDFT. En particulier dans le premier chapitre où les systèmes restent en phase gazeuse, nous nous sommes focalisés sur l’ajout de conditions limites absorbantes pour le traitement des électrons secondaires émis lors d’une dynamique électronique. Or, en phase condensée, le devenir de ces électrons secondaires est important car ils participent à la formation d’espèces réactives aux alentours de la trajectoire d’une particule ionisante [122].

Poursuivant notre intérêt pour la molécule de tributylphosphate (TBP), ce chapitre porte sur un mécanisme de dissociation, à savoir l’attachement électronique dissociatif (DEA). Pour cela, nous décrirons le mécanisme et les méthodes expérimentales de détection dans la première section. Pour modéliser ce processus, étant donné la complexité et les phénomènes multi-échelles qui sont à l’origine du phénomène, une approche théorique basée sur la dynamique moléculaire *ab initio* permet de simuler en particulier l’étape de dissociation de la liaison chimique C-O du TBP. Le formalisme de la méthode, ainsi que son implémentation dans le code deMon2k, sont décrits avant d’être appliquée à une molécule de TBP en phase gazeuse. Enfin, la méthode est étendue à une boîte de simulation de TBP en phase condensée, en se concentrant sur les aspects vibratoires et de transfert de charge.

2 L’attachement électronique dissociatif

2.1 Généralités

La diversité chimique dans la composition de l’environnement implique un grand nombre de mécanismes de dégradation issus des électrons secondaires. Le procédé PUREX fait intervenir un mélange de TBP, de kérosène, d’acide nitrique et d’eau. Bien que les

produits de dégradation majoritaires du TBP, tels que le méthane, le dibutyl phosphate ou le monobutyl phosphate, soient bien connus de la littérature [123–125], plusieurs dizaines de produits de dégradation mineurs ont été également observés par spectrométrie de masse [9]. Leur nombre et la complexité des réactions mises en jeu rendent difficile une étude théorique globale de chaque mécanisme. Néanmoins, il y a fort à parier que certains de ces produits sont issus d'interactions avec les électrons de basses énergies [126]. Avec une énergie cinétique de quelques dizaines d'électronvolts, ils se comportent d'abord comme de nouvelles particules ionisantes et conduisent à des dépôts d'énergies dans les molécules alentours [127]. Une fois leurs énergies atténuées dans le milieu, ces électrons sont solvatés par l'environnement, puis capturés par des molécules du milieu [128, 129].

La thermalisation des électrons secondaires et leurs solvations dans le milieu est de l'ordre de la centaine de femtosecondes dans l'eau [130–132], ce qui requiert des méthodes spectroscopiques de type pompe-sonde pour en étudier la dynamique en temps réel [133–135]. Cependant, leurs temps de vie dans le milieu varient selon la composition de ce dernier. En effet les durées de vie de ces électrons, avant réaction avec l'environnement, peuvent s'étendre de la pico à la nanoseconde [136–138]. Ils font office d'amorçage pour un mécanisme réactionnel particulier : l'attachement électronique dissociatif (AED, ou DEA en anglais) qui est le coeur de ce chapitre.

Le DEA apparaît lorsqu'un électron de faible énergie (quelques électronvolts) est capté dans un état de résonance par un système moléculaire. Les transitions impliquées dans le DEA sont illustrées sur la figure 4.1 [139]. L'attachement électronique est décrit comme la transition verticale de l'état neutre M (courbe de potentiel verte), vers un état excité de l'anion M^{-*} (courbe de potentiel bleue). Une fois ce niveau de résonance M^{-*} atteint, le système suit la courbe de potentiel depuis laquelle un phénomène d'auto-détachement vers l'état initial M est possible. Lors de la désexcitation de l'électron vers un état lié, l'excès d'énergie de ce dernier est re-distribué dans les modes de vibration, ce qui peut entraîner la rupture de liaisons covalentes. Cela est illustré au delà du point de croisement R_c .

Dans les deux sous-sections suivantes, nous décrivons des méthodes expérimentales et

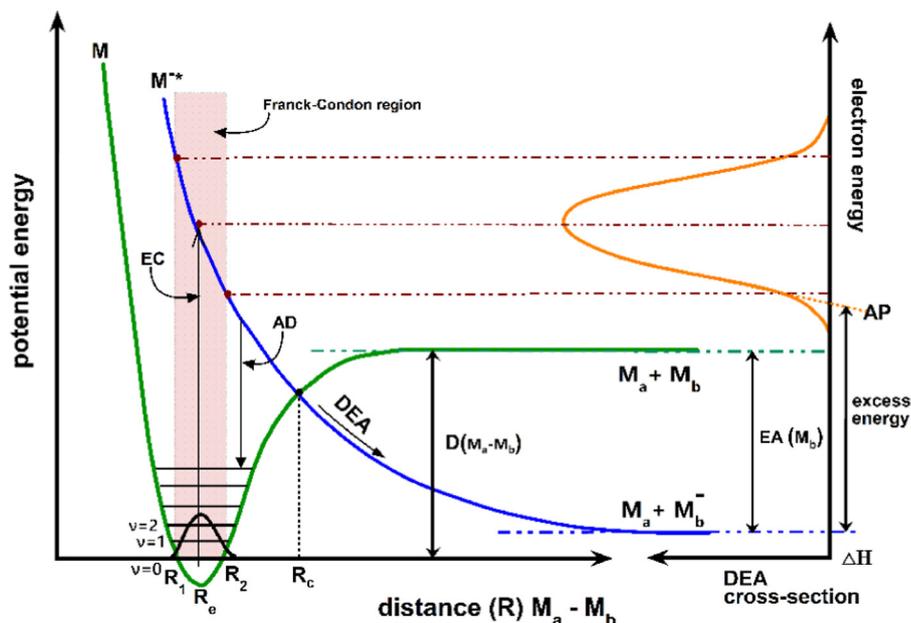


FIGURE 4.1 – Représentation schématique de l'énergie potentielle pour la formation et la dissociation d'une molécule M en deux fragments M_a et M_b . Sont représentés : M^{-*} l'état excité anionique de la molécule ; EC la capture électronique ; AD l'auto-détachement ; R_e la distance d'équilibre ; R_1 et R_2 les intervalles de distance qui permettent la transition vers les états du continuum ; R_c le point de croisement ; $D(M_a - M_b)$ l'énergie de dissociation ; $EA(M_b)$ l'affinité électronique de M_b . Extrait de la référence [139]

théoriques développées pour étudier le phénomène de DEA.

2.2 Méthodes expérimentales

Expérimentalement, les produits de dissociation ont souvent été étudiés en phase solide sous la forme de films déposés sur des surfaces inertes. Les échantillons sont dans la plupart des cas lyophilisés à l'aide d'une pompe à vide, puis irradiés par des électrons, comme dans le cas de NaH_2PO_4 [140] et de tétramères d'oligonucléotides (CGTA et GCAT) [141]. L'équipe de Ptasińska a également montré l'occurrence de DEA pour un échantillon d'ADN sur lequel a été déposé un film de glace refroidi à l'azote liquide [142].

D'autres expériences ont été réalisées sur des échantillons en phase gazeuse. Dans une chambre dont la pression est descendue à 10^{-9} bar pour maintenir l'échantillon en phase gazeuse, des molécules sont introduites sous forme d'un faisceau de vapeur, perpendiculairement à un faisceau d'électrons [143]. Les ions et radicaux produits par DEA sont alors entraînés par un champ électrique jusqu'au *quadrupole mass analyzer* qui retourne

le comptage et la masse des ions formés. La réponse du signal est augmentée par chauffage de la chambre et l'augmentation de la pression qui en résulte. Cette technique a été employée sur le dibutyl phosphate [143]. Les systèmes sont généralement placés dans des conditions particulières, très différentes du milieu dans lequel ils évoluent naturellement.

Les études de DEA réalisées en phase liquide sont peu nombreuses. On trouve néanmoins des cas d'irradiations pulsées à l'aide de canons à électrons, couplées à des analyses spectroscopiques UV-Visible et des approches théoriques, dans l'identification d'états excités issus de l'irradiation [144, 145]. Elles renseignent aussi sur les propriétés diélectriques et la viscosité du solvant qui a un rôle important dans la stabilisation des électrons solvatés [144–146].

Il est avéré que le DEA est l'un des principaux mécanismes de dégradation du TBP [124, 147]. Dans la section suivante, nous introduirons des méthodes théoriques capables de simuler ce mécanisme de dissociation.

2.3 Approches théoriques

Couplées avec des méthodes expérimentales, donnant des renseignements sur la nature des produits de dégradation et sur les probabilités d'attachement, les méthodes de chimie théorique apportent des informations précieuses pour la compréhension du mécanisme de DEA.

Dans la littérature, les études théoriques ciblent, ou bien l'étape d'attachement électronique via un état de résonance, ou bien l'étape de transfert d'énergie menant à la dissociation. Ces deux aspects sont traités dans les parties suivantes.

2.3.1 Modélisation de l'attachement électronique

Les approches théoriques donnent accès, entre autres, aux premiers instants suivant l'attachement électronique [148], à l'identification des états de résonances mis en cause dans le processus de dissociation [149, 150], aux probabilités d'attachement [151], ou au calcul de sections efficaces des électrons incidents [152]. Ces données peuvent être directement comparées aux données expérimentales. De plus, il est possible de reproduire

l'environnement du système moléculaire, alors qu'un changement de phase et de température sont généralement requis par l'expérience.

En raison de la complexité à simuler un mécanisme de DEA, le choix de la méthode de calcul est conditionné par la taille du système, mais aussi par l'instant auquel le mécanisme est étudié. Ainsi, on retrouve des méthodes *ab initio* dans les calculs de sections efficaces de DEA telles que les méthodes variationnelles de Schwinger [153, 154], la théorie *R-matrix* [155], ou encore la méthode d'interaction de configuration double excitation multiréférence (MRD-CI) couplée avec des bases atomiques complexes [156] donnant des résultats en accord avec les données expérimentales. Toutefois, le coût de calcul de ces méthodes restreint les études à de petits systèmes moléculaires en phase gazeuse, telles que la cytosine, la thymine [155], HNCO [157], CH₄ [153], CCl₂F₂ [158], ou de simples systèmes diatomiques comme F₂ [156], Cl₂ [152] ou HBr [154].

L'ajout de l'environnement pour les systèmes en phase condensée et l'étude dynamique de son influence lors de l'attachement électronique nécessitent un compromis entre complexité et efficacité des méthodes. Les dérivées de la théorie *coupled cluster* en sont un bon exemple [148, 159], en particulier pour mettre en évidence l'implication de mécanismes *doorway* suite à l'occupation d'états dipolaires par un électron solvaté. En effet, Dutta et al. [148] ont mis en évidence le rôle de l'eau dans la stabilisation de la forme anionique de la cytosine. Pour cela, plusieurs isomères de la base nucléique, de géométrie optimisée par la méthode de perturbation de type Møller-Plesset de second ordre (MP2) accélérée par la technique de résolution de l'identité (RI-MP2) [160], sont placés dans des boîtes de simulation dont l'environnement est constitué de molécules d'eau. Le système (cytosine+H₂O) est amené à température ambiante à l'aide de simulations de dynamique moléculaire en champ de forces classique, puis un échantillonnage configurationnel des molécules d'eau au voisinage du système est réalisé en QM/MM. La cytosine est décrite par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Des configurations aléatoires sont alors extraites pour évaluer l'affinité électronique verticale de la cytosine, les états fondamentaux et excités des formes neutres et anioniques, ainsi que les états dipolaires pouvant être impliqués dans un mécanisme de DEA. Ces propriétés sont évaluées

à l'aide de la méthode EA-EOM-DLPNO-CCSD (*Domain-based Pair Natural Orbital-based Equation-Of-Motion Coupled-Cluster Single-Double method for Electron Affinity*) [161].

Ces différents niveaux de théorie rendent compte de la complexité des modèles théoriques requis pour la compréhension d'un mécanisme d'attachement électronique dissociatif. A cela s'ajoute d'autres approches pour simuler la dissociation de liaison covalentes.

2.3.2 Modélisation de la dissociation

Les analyses d'états électroniques ne décrivent pas les processus subséquents de rupture de liaisons covalentes. Le processus de dissociation nécessite de prendre en compte la dynamique des noyaux atomiques, tout en gardant une description quantique des électrons. On trouve dans la liste des méthodes de dynamique moléculaire *ab initio* la dynamique moléculaire de Born-Oppenheimer (BOMD) [162], celle de Car-Parrinello (CPMD) [163], la propagation de la matrice densité centrée sur les atomes (ADMP) [164], ou encore la dynamique Ehrenfest pour simuler des états électroniques excités [165]. Ces méthodes ne donnent en revanche aucun renseignement sur le mécanisme d'attachement électronique. Une méthode telle que ADMP permet d'initialiser un système avec une augmentation d'énergie interne afin de mimer un attachement électronique. Les auteurs de la référence [166] ont par exemple montré qu'en phase gazeuse, le mécanisme de DEA dépend grandement de la configuration du système. Ils ont soumis plusieurs conformères de la molécule de dialanine, créés à partir de rotations autour du groupement amide, à un attachement électronique et analysé les dynamiques du système (figure 4.2).

Une telle méthode semble prometteuse pour notre modélisation du DEA sur le TBP, mais les détails fournis dans l'article ne permettent pas de transposer les équations qui régissent l'ajout d'une énergie de résonance dans le code deMon2k. Une alternative aux travaux de Shan Xi Tian et al. a été proposée par l'équipe de Kohanoff et ses collaborateurs [167] dans la simulation de rupture de liaison par DEA au sein de l'ADN.

En détaillant le déroulé et les conséquences multiéchelles d'une irradiation par des particules ionisantes sur l'ADN et l'eau qui l'entoure, l'équipe de Kohanoff a mis l'accent

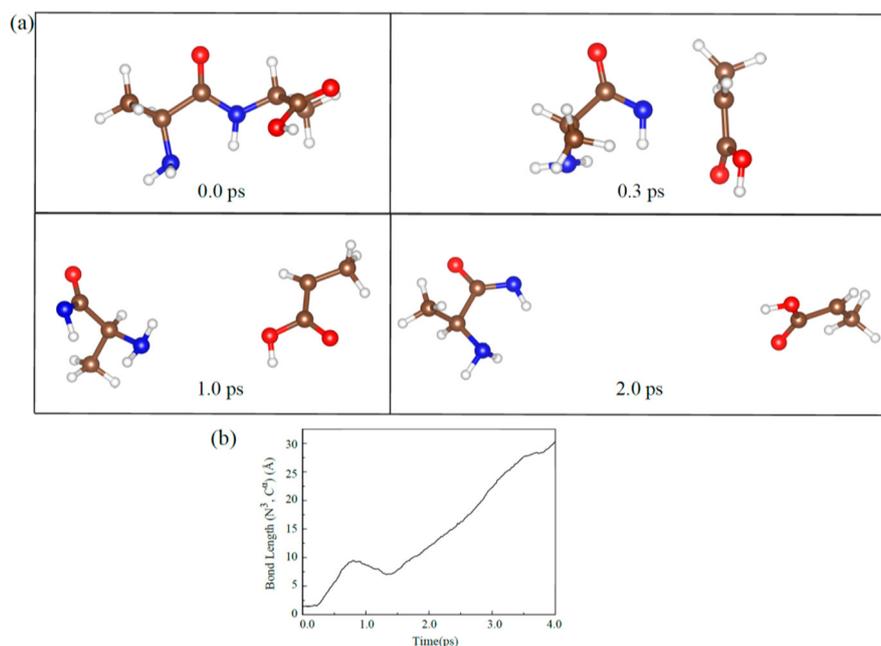


FIGURE 4.2 – Attachement électronique dissociatif de la dialanine (a), et variations de la distance N-O au cours du temps (b)[166]

sur les réactions produites par la génération d'électrons secondaires. L'une de leurs études montre en particulier que les ponts phosphates reliant les nucléobases sont moins sujets au phénomène de DEA, et ont décidé de se focaliser sur la dissociation de la thymine. La modélisation du DEA est difficile et nécessite de faire des approximations. Premièrement, l'attachement électronique est supposé se produire sur la surface d'énergie potentielle de l'état fondamental de la forme anionique du système, lui-même décrit par dynamique moléculaire *ab initio* (BOMD dans les travaux de Kohanoff). L'énergie de résonance délivrée est alors approximée comme un excès d'énergie cinétique spontané sur les atomes de la liaison chimique cible. La liaison concernée par un attachement électronique dissociatif est sélectionnée à partir de l'étude des états de résonance et des produits de dissociation issus de l'expérience [149, 168].

Ces simulations permettent de retrouver l'énergie de dissociation minimale de la liaison N-H de la thymine en phase gazeuse (1,7 eV), connue de la littérature [149, 168]. De plus, des simulations de micro-solvatation, dans lesquelles la thymine est entourée de cinq molécules d'eau, montrent l'importance des liaisons hydrogène dans la stabilisation de la liaison covalente N-H. L'énergie de résonance à apporter est alors supérieure à 2 eV. Enfin, des simulations en phase condensée, contenant trente molécules d'eau, révèlent que

la longueur initiale de la liaison N-H, ainsi que la présence ou non de liaisons hydrogène en son voisinage, font varier l'énergie de dissociation entre 3 et 5 eV.

Cette approche nous a semblé intéressante et nous avons cherché à l'adopter pour notre étude du TBP. L'implémentation de l'attachement dissociatif proposé par Kohanoff est expliquée dans la section suivante.

3 Implémentation dans deMon2k

Dans deMon2k, les outils numériques de dynamique moléculaire de Born-Oppenheimer sont déjà disponibles [169]. Le but est d'utiliser les fonctions existantes et d'y incorporer la possibilité d'un ajout d'énergie cinétique entre deux atomes d'une liaison covalente. Les options de deMon2k ajoutées doivent être appelées avant la première dynamique des noyaux, au moment de l'initialisation des vitesses, qu'elles soient générées aléatoirement à partir d'un thermostat, renseignées par l'utilisateur, ou bien récupérées à partir d'une précédente dynamique.

Le formalisme de la méthode est expliqué ci-dessous, en reprenant le raisonnement de la référence [167].

3.1 Technique de modification des vitesses

Supposons que l'on souhaite déposer une quantité ΔE d'énergie cinétique dans la liaison A-B. Soit un système moléculaire dont la propagation des noyaux dans l'espace est décrit par dynamique moléculaire de Born-Oppenheimer (BOMD). Pour cela les nouveaux vecteurs vitesse des atomes A et B, respectivement \mathbf{V}_A et \mathbf{V}_B sont modifiés selon l'équation 4.1.

$$\begin{aligned}\mathbf{V}_A &= \mathbf{V}_A^{(0)} + \eta_A \hat{\boldsymbol{\mu}} \\ \mathbf{V}_B &= \mathbf{V}_B^{(0)} + \eta_B \hat{\boldsymbol{\mu}}\end{aligned}\tag{4.1}$$

Avec η_A, η_B l'excès de vitesse ajoutée, $\mathbf{V}_A^{(0)}, \mathbf{V}_B^{(0)}$ leurs vitesses initiales, et $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ le vecteur unitaire de la distance AB (équation 4.2).

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \frac{\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B}{|\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B|} \quad (4.2)$$

On déduit l'excès de vitesse à partir de la relaxation de l'électron, depuis un état de résonance vers un état liant (équation 4.3), et de la conservation de la quantité de mouvement pour les deux atomes (équation 4.4).

$$\frac{1}{2}m_A\eta_A^2 + \frac{1}{2}m_B\eta_B^2 + m_A\eta_A\mathbf{V}_A^{(0)}\hat{\boldsymbol{\mu}} + m_B\eta_B\mathbf{V}_B^{(0)}\hat{\boldsymbol{\mu}} = \Delta E \quad (4.3)$$

$$m_A\eta_A + m_B\eta_B = 0 \quad (4.4)$$

Avec m_A , m_B les masses des atomes.

L'équation 4.3 est ensuite arrangée selon l'égalité $\eta_B = -m_A\eta_A/m_B$ (équation 4.5)

$$\frac{1}{2}m_A \left(1 + \frac{m_A}{m_B}\right) \eta_A^2 + \underbrace{m_A \left[\left(\mathbf{V}_A^{(0)} - \mathbf{V}_B^{(0)}\right) \hat{\boldsymbol{\mu}} \right]}_{\text{énergies thermiques}} \eta_A = \Delta E \quad (4.5)$$

Le terme des énergies thermiques étant très faible comparé à l'énergie de résonance, il est ignoré dans la suite des calculs. On peut ainsi déduire les quantités η_A et η_B dans l'équation 4.6.

$$\eta_A = \sqrt{\frac{2\Delta E}{m_A(1+m_A/m_B)}} \quad ; \quad \eta_B = \sqrt{\frac{2\Delta E}{m_A(1+m_A/m_B)}} \quad (4.6)$$

3.2 Syntaxe dans deMon2k

Nous avons procédé à l'implémentation de cette nouvelle méthode dans deMon2k, par l'ajout du mot clé ENERDEA. Pour être activé, une ligne supplémentaire doit être écrite comme suit :

```
N      EBOND      A      B      E
```

Avec

- un entier positif N , sa valeur n'est pas utilisée explicitement par le programme à ce stade.
- EBOND, le mot clé qui déclenche le calcul des nouvelles vitesses des atomes A et B.
- A et B , les indices d'apparition des atomes A et B dans la géométrie du système.
- E , l'excès d'énergie à déposer dans la liaison A-B (en eV).

L'implémentation du mécanisme de DEA simplifié dans deMon2k a d'abord été validée pour une molécule de TBP en phase gazeuse. Le protocole de simulation suit celui décrit dans la section 3.1 de ce chapitre. Ces premiers résultats montrent le bon fonctionnement de la méthode et la possibilité d'étendre son utilisation en phase condensée.

Le travail d'implémentation a été publié au sein d'une revue sur l'utilisation de deMon2k pour simuler l'irradiation ionisante de la matière [170]. Ma contribution dans cet article a été de rédiger la section 5.1 BOMD.

3.3 Validation et premiers tests

La littérature sur l'attachement électronique dissociatif du TBP montre que les liaisons chimiques C-O, reliant une chaîne butyle à un oxygène du groupement phosphate, et P-O, au sein du groupement phosphate, sont sujettes à rupture par DEA (Figure 4.3) [124].

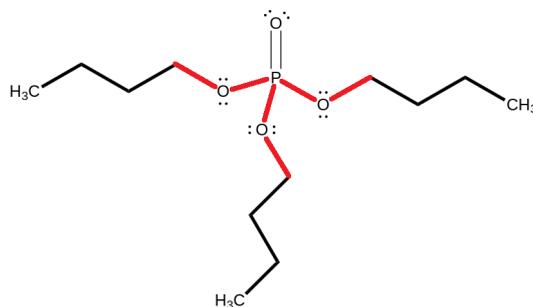


FIGURE 4.3 – Schéma de Lewis de la molécule de TBP

Cependant, l'énergie de liaison C-O étant moins importante que celle de P-O, on retrouve parmi les produits de dégradation une plus grande proportion de butane C_4H_9 que de butanol C_4H_9O [171]. A notre connaissance, les énergies de résonance du TBP n'ont pas été déterminées, aussi nous nous appuyons sur les données expérimentales

obtenues sur le dibutylphosphate en phase gazeuse [143]. Selon cette étude, la dissociation d'une chaîne butyle est observée suite à l'attachement d'un électron de 2,8 eV. L'énergie d'attachement électronique est estimée en appliquant la méthode de Thiam et Rabilloud [172] à partir de calculs DFT (figure 4.4). L'énergie d'attachement électronique correspond à la somme de l'affinité électronique verticale ($VEA = E_{neutre} - E_{anion}$) du système avec l'excitation verticale de la forme anionique. Pour un électron incident de 2,8 eV, la valeur VEA du TBP est de 0,93 eV en phase gazeuse. L'énergie de résonance distribuée dans le mode de vibration est égale à la dé-excitation de l'anion vers son état fondamental. Ainsi nous prenons 1.87 eV comme valeur estimée de l'excès d'énergie dans une liaison C-O du TBP.

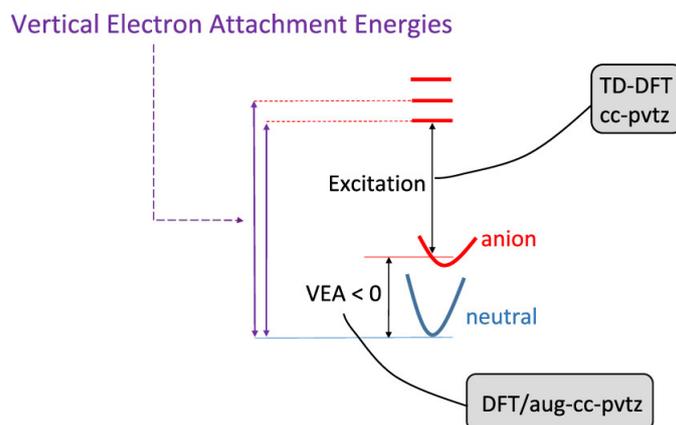


FIGURE 4.4 – Représentation schématisée de l'énergie d'attachement électronique [172]

Le système étudié est d'abord considéré sous sa forme neutre. Son initialisation se fait par une dynamique moléculaire Born-Openheimer, sur une durée de 1,5 ps, dans laquelle les vitesses initiales des atomes sont distribuées aléatoirement. Le pas de temps est fixé à 1 fs. Les électrons sont décrits à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de densité auxiliaire (ADFT) [27], avec la base atomique 6-31+G* [173] ainsi que la base auxiliaire GEN-A2* [174, 175]. L'énergie d'échange-correlation est approximée par la fonctionnelle hybride PBE0 [23]. Pour minimiser la structure de départ, on travaille à basse température à l'aide d'un thermostat de Berendsen [176], dont la température est fixée à 5 K. Une fois stabilisée au bout de 1,5 ps, la température est augmentée par palier, avec T=50, 100, 200, 300 K. Chaque nouvelle simulation reprend comme conditions initiales (vitesses et

positions des atomes) celles de la simulation précédente, en mettant à jour la température du thermostat.

La figure 4.5 reproduit l'évolution de la température du système au cours du temps pour $T=5, 50, 100, 200, 300$ K.

Enfin, après 1,5 ps, la dernière géométrie de la molécule de TBP à $T=300$ K est sélectionnée comme configuration initiale de la simulation de DEA, définissant ainsi l'instant $t = 0$ des simulations suivantes.

A l'instant $t = 0$, l'attachement électronique et la relaxation de l'électron sont décrits par l'état fondamental de l'anion TBP^- , en conservant la géométrie et les vitesses de la configuration à 300 K. Dans ce qui suit, la molécule de TBP est étudiée au travers de 4 groupements : PO_4 pour le groupement phosphate, et respectivement $\text{C}_4\text{H}_9(1),(2),(3)$ pour les chaînes butyle. Les atomes O et C formant la liaison chimique entre les groupements PO_4 et $\text{C}_4\text{H}_9(1)$, soumise au DEA, voient leurs vitesses augmenter d'une quantité respectant les conditions énoncées préalablement (équations 4.5 et 4.6).

Sur la figure 4.6, une dissociation presque instantanée de la chaîne butyle est observée. Sont également représentées les énergies cinétiques de la liaison C-O $E_c(C - O) = E_c(C) + E_c(O)$ avec et sans DEA. Dans le cas de l'énergie cinétique sans DEA, une dynamique moléculaire de Born-Oppenheimer est effectuée avec l'anion sans ajout d'énergie supplémentaire dans la liaison C-O. Nous remarquons qu'après un laps de temps d'environ 12 fs, l'énergie cinétique de liaison augmente rapidement et dépasse 2 eV, valeur bien supérieure à celle obtenue sans DEA. Les valeurs individuelles de E_c pour les atomes O et C montre que l'énergie cinétique de l'atome de carbone met plus de temps à se diffuser vers les atomes voisins.

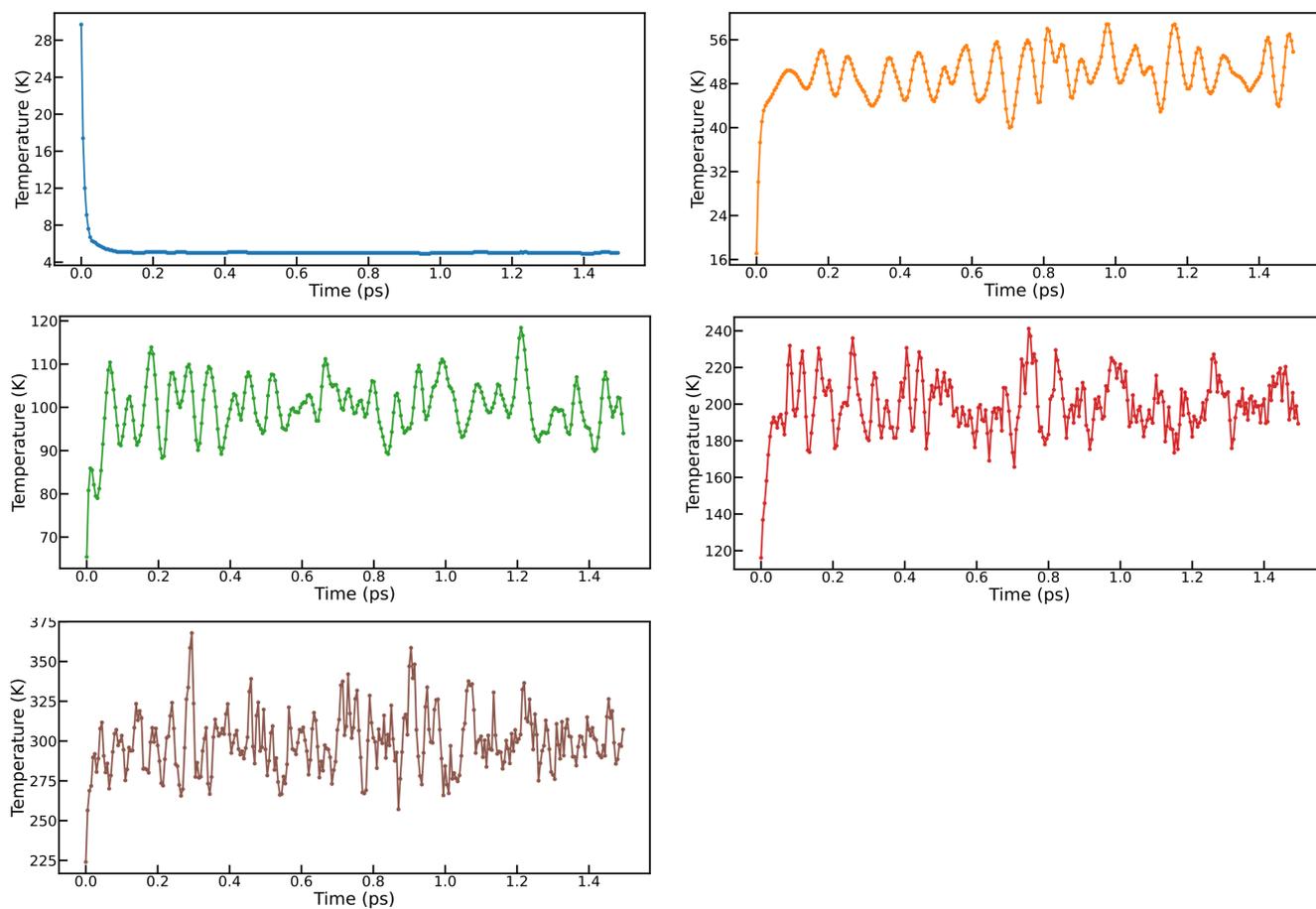


FIGURE 4.5 – Courbes de température du système TBP en phase gazeuse par un thermostat de Berendsen. Les températures d'équilibre sont respectivement 5K (bleu), 50K (orange), 100K (vert), 200K, (rouge), et 300K (marron).

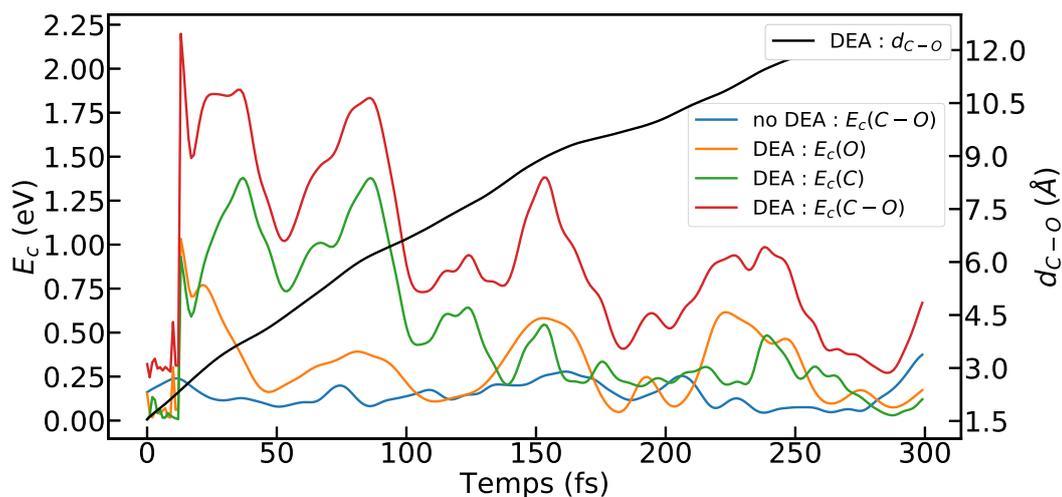


FIGURE 4.6 – Énergie cinétique E_c (axe de gauche) de la liaison C-O avec et sans DEA, ainsi que les contributions $E_c(C)$ et $E_c(O)$ des atomes d’oxygène et de carbone au cours du temps. Valeurs des distances d_{C-O} entre les atomes C et O (correspondent à l’axe de droite).

La figure 4.7 représente les évolutions des charges par fragment. On retrouve la formation d’une charge négative localisée sur le groupement phosphate, alors que les charges des chaînes butyle, y compris $C_4H_9(1)$, convergent rapidement vers 0. Au delà de 50 fs, de faibles transferts de charges sont observés entre PO_4 et les chaînes $C_4H_9(2)$ et (3), caractérisés par des oscillations. Le groupement $C_4H_9(1)$ se retrouve rapidement hors de portée des interactions avec le reste du système, ce qui se traduit par une charge presque constante.

La dissociation rapide de la chaîne butyle indique que la quantité d’énergie (1.87 eV) est bien supérieure à l’énergie de liaison. Pour obtenir l’énergie minimum d’un état de résonance, il est nécessaire d’échantillonner l’énergie déposée dans la liaison covalente.

Pour cette géométrie une diminution progressive de l’énergie déposée, appliquée successivement sur les trois liaisons C-O de la molécule, nous renseigne qu’en phase gazeuse à 300 K, l’énergie de dissociation minimale est située entre 0,5 et 1,0 eV.

Cette première étude nous a donc permis de valider l’implémentation de la méthode dans deMon2k.

L’échantillonnage de l’attachement électronique a été réalisé en phase condensée avec la méthode QM/MM, dans une boîte de simulation constituée de molécules de TBP.

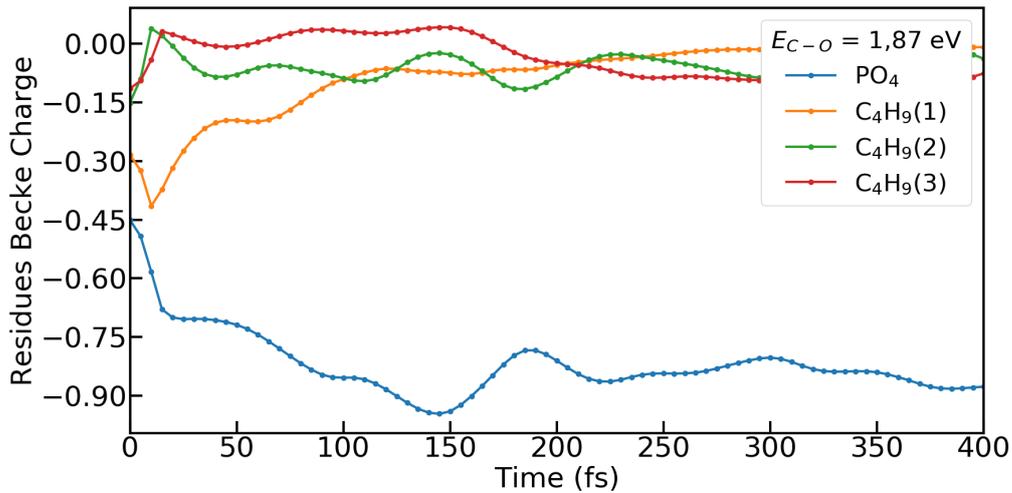


FIGURE 4.7 – Charge de Becke par résidu pour une molécule de TBP au cours d’une dynamique moléculaire de Born-Oppenheimer. Une énergie de 1.87 eV est transférée aux atomes d’une liaison C-O sous forme d’énergie cinétique.

L’initialisation du système et les résultats des simulations sont détaillés ci-dessous.

4 Modélisation du DEA en phase liquide

L’objectif de cette partie est d’étendre la méthode décrite dans le paragraphe précédent au cas du TBP en solution de TBP.

Dans notre choix de la phase liquide, le modèle décrit explicitement l’environnement qui entoure le système. Il s’agit d’étudier au sein d’un échantillon de TBP pur une molécule soumise au mécanisme de DEA. Le point de départ est amorcé par une simulation de dynamique moléculaire à champ de forces classique, réalisée à l’aide du logiciel AMBER [177]. Il s’agit d’une part de récupérer et d’adapter les données de champ de forces de AMBER vers deMon2k et d’autre part de construire une boîte de simulation initiale adaptée à deMon2k qui ne possède pas de conditions périodiques aux limites.

4.1 Préparation du système

Les paramètres de simulations pour AMBER et deMon2k, ainsi que les outils employés pour faire le lien entre les deux codes sont présentés dans cette section.

4.1.1 Paramétrage d'AMBER pour le TBP

Les molécules de TBP sont initialement générées à l'aide du logiciel Packmol, et disposées dans un cube de 130 Å de côté. La boîte contient 3000 molécules (132 000 atomes), dont les arrangements sont équilibrés par dynamique moléculaire classique à l'aide de AMBER. La dernière géométrie est utilisée comme instant initial pour la suite des simulations avec deMon2k (Figure 4.8).

4.1.2 Boîte de simulation de deMon2k

La construction de la boîte de simulation pour deMon2k se fait via le programme QIB (QM/MM Input Builder), développé par notre groupe de recherche [31]. Capable de lire les fichiers topologiques de plusieurs codes tels qu'AMBER, CHARMM ou GROMACS, il récupère dans un premier temps le type des atomes ainsi que leurs connectivités, puis extrait leurs paramètres de champ de forces dans un fichier FFDS de deMon2k. Comme déjà mentionné, deMon2k ne prend pas en compte les conditions périodiques aux limites lors des dynamiques moléculaires. A la place, une sphère est découpée à l'intérieur de la boîte de simulation. Son origine correspond au centre de masse d'une molécule de TBP prise approximativement au centre de la boîte de AMBER. Les interactions électrostatiques à grande distance sont gérées par un continuum de solvation de type Onsager [178, 179]. Le choix d'une sphère permet notamment une distribution homogène du solvant autour de son centre.

Afin d'éviter la diffusion des molécules au delà de la sphère, le volume de cette dernière est maintenu constant par contrainte sur la position d'une partie des molécules. QIB permet de définir l'épaisseur d'une couronne autour de la sphère. Pour toute molécule appartenant partiellement ou totalement à ce volume fictif, on impose à ses atomes un potentiel harmonique de $100 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{Å}^{-2}$ autour de leurs positions initiales. La taille de la couronne varie en fonction de celles des molécules de solvant, et ne doit pas impacter les distances moyennes du reste de la sphère. Sur la figure 4.8, les atomes contraints sont représentés en bleu. A l'intérieur de cette cage évolue le reste des molécules de TBP libres (en vert).

Dans notre cas, la sphère possède un rayon de 45 Å et contient 607 molécules de TBP. Nous avons fait varier l'épaisseur de la couronne entre 10 et 25 Å.

Les résultats décrits dans la partie suivante montrent que le choix d'une sphère issue de la troncature d'une boîte de simulation offre des résultats comparables dans la répartition des molécules de TBP.

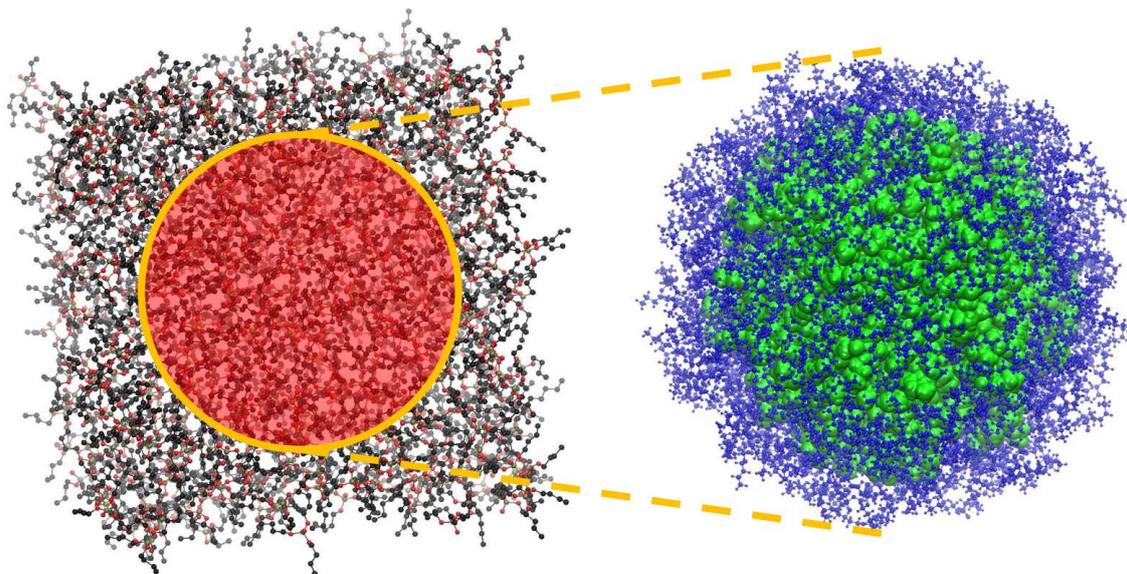


FIGURE 4.8 – Configuration des boîtes de simulation de TBP, générée par Packmol pour AMBER (gauche), QIB pour deMon2k (droite). Pour la sphère, sont représentées en vert la zone des molécules de TBP libres, en bleu la couronne d'atomes contraints par un potentiel harmonique sur les positions initiales.

4.1.3 Validation de la boîte deMon2k

La comparaison des deux géométries obtenues avec AMBER et deMon2k s'effectue par le biais du calcul de la fonction de distribution radiale inter-moléculaires g_{P-P} , entre les atomes de phosphate. Qu'il s'agisse d'AMBER ou de deMon2k, les atomes sont décrits par simulation de dynamique moléculaire classique d'une durée de 60 ps. Dans le cas des sphères de deMon2k, l'épaisseur de la couronne de contrainte harmonique est égale à 10, 15, 20 et 25 Å. Les nombres de molécules qui composent les différentes parties sont collectés dans le tableau 4.1. Les courbes de g_{P-P} sont représentées figure 4.9. Il est à noter que le TBP est un solvant particulier à cause des groupements butyle qui le composent et qui rendent la molécule de TBP volumineuse. L'épaisseur de la couronne sera donc bien

plus importante que celle pour des molécules de solvant plus petites comme l'eau.

TABLE 4.1 – Répartition du nombre (NB) de molécules de TBP dans les sphères de simulation en fonction de l'épaisseur de la couronne.

Épaisseur (Å)	10	15	20	25
Molécules contraintes	349	458	530	574
Molécules libres	256	147	75	31

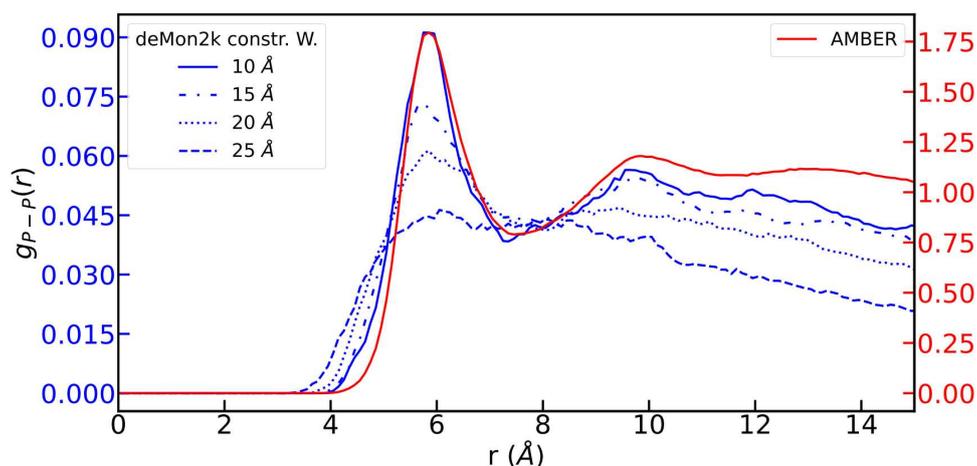


FIGURE 4.9 – Fonctions de distribution radiale pour la distance P-P entre les molécules de TBP obtenues avec AMBER (rouge) et deMon2k avec des épaisseurs variables de couronne d'atomes contraints (bleu).

Nous remarquons qu'avec 31 molécules de TBP libres (épaisseur de 25 Å), il n'est pas possible de reproduire les distances d'équilibre entre TBP dans les conditions périodiques d'AMBER. Avec deMon2k, le pic de premiers voisins de g_{P-P} apparaît à partir de 75 molécules de TBP libres (épaisseur de couronne 20 Å). Le pic de deuxièmes voisins n'apparaît qu'à partir de la simulation avec 147 molécules libres (épaisseur de 15 Å). Plus la taille de la couronne augmente, moins on trouve de molécules de TBP libres. On observe alors l'apparition de distances d'équilibres aberrantes entre molécules. Cela est illustré en particulierité avec des épaisseurs de 25 et 20 Å, pour lesquelles la fonction g_{P-P} prends des valeurs non nulles autour de 4 Å. Au fur et à mesure que le nombre de molécules de TBP libres augmente, les distances d'équilibre convergent vers les résultats de AMBER.

Avec une épaisseur de couronne de 10 Å, il est possible de reproduire correctement la fonction de g_{P-P} obtenue avec AMBER jusqu'à environ $r = 10$ Å. A cette épaisseur, 256 molécules de TBP évoluent librement à l'intérieur de la sphère, les distances d'équi-

libre intermoléculaires sont très bien reproduites avec deMon2k. Ainsi, l'extraction d'une sphère à partir d'une simulation MD permet de reproduire les distances d'équilibre entre TBP avec un nombre de molécules presque cinq cent fois inférieur.

Pour la suite des simulations en QM/MM, cette épaisseur de couronne de 10 Å sera utilisée.

La partie suivante est consacrée à la simulation QM/MM du DEA du TBP.

4.2 DEA en phase liquide

Afin de simuler la dissociation d'une liaison covalente, et étudier les charges associées aux différents groupements du TBP impacté, il est nécessaire de prendre en compte les électrons. Considérant la taille de notre système contenant 605 molécules de TBP, le coût d'une simulation reposant sur un formalisme purement *ab initio* est beaucoup trop important. C'est en cela que la méthode hybride QM/MM est un bon compromis entre temps de calcul et précision des résultats.

La préparation du système ainsi que les résultats des simulations sont présentés ci-dessous.

4.2.1 Préparation QM/MM

La partie QM, décrite par dynamique moléculaire de Born-Oppenheimer, est composée d'une seule molécule de TBP, tandis que le reste du système est traité par dynamique moléculaire avec champ de forces classique. La partie QM est choisie comme la molécule de TBP dont le centre de masse est l'origine de la sphère (figure 4.10).

La dynamique des atomes de la partie QM est décrite à l'aide de la dynamique moléculaire de Born-Oppenheimer (BOMD). Alors que le déplacement des noyaux est régi par les équations de la mécanique classique, les électrons sont décrits en ADFT. Les bases atomiques et auxiliaires utilisées sont 6-31+G* et GEN-A2* respectivement, tandis que la fonctionnelle hybride PBE0 [23] est employée dans le calcul d'échange-corrélation.

Le choix des états initiaux pour simuler le détachement électronique dissociatif du TBP se fait aléatoirement le long d'une dynamique moléculaire classique de 500 ps.

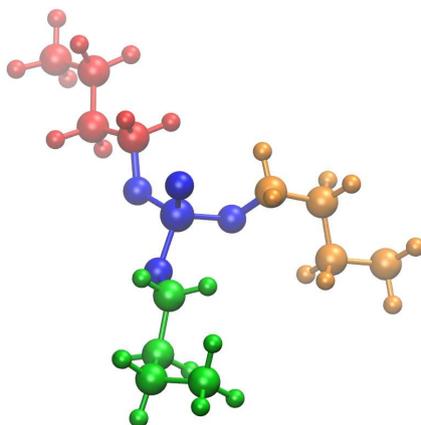


FIGURE 4.10 – Représentation de la partie QM. Les groupements PO_4 , $\text{C}_4\text{H}_9(1),(2)$ et (3) sont colorés respectivement en bleu, orange, vert et rouge.

Comme pour TBP en phase gazeuse, on procède à une minimisation de la structure de chaque état initial, en abaissant la température à 5 K durant 1,5 ps. Puis la température est augmentée par palier pour $T=100, 200, 300$ K pendant 1,5 ps. Chaque simulation a pour conditions initiales les vitesses et positions finales de la simulation précédente. Les variations de températures pour l'un de ces états initiaux sont représentées figure 4.11.

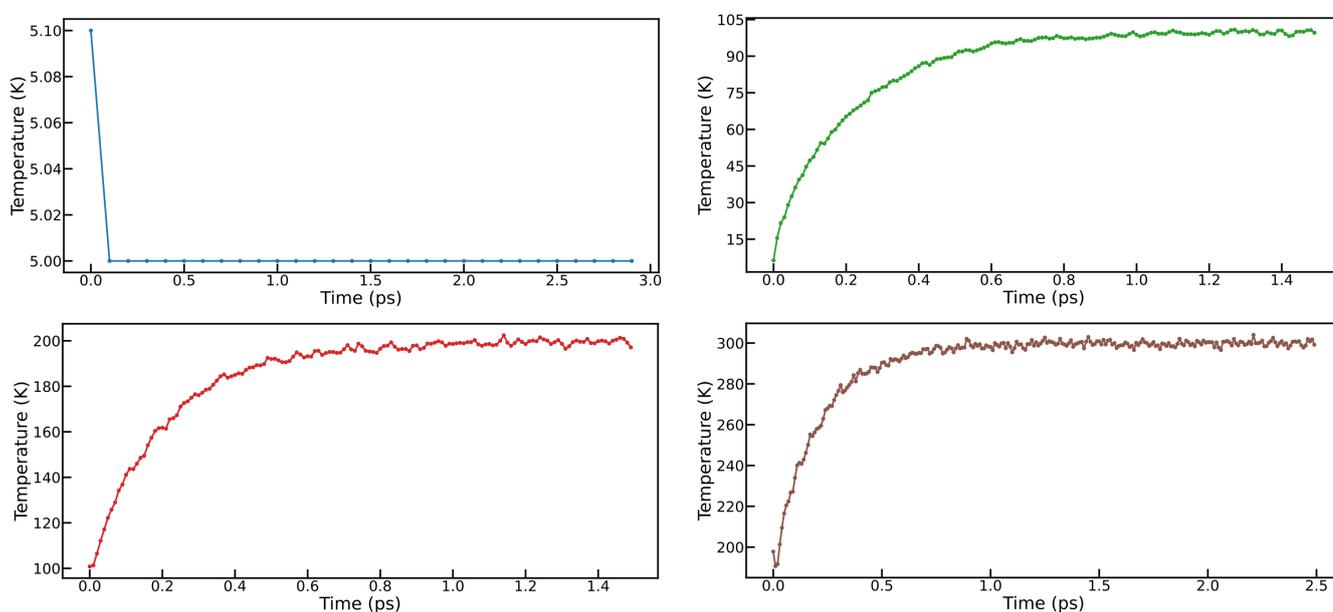


FIGURE 4.11 – Courbes de température du système TBP en phase liquide par un thermostat de type Berendsen. Les températures d'équilibre sont : 5 K (bleu), 100 K (vert), 200 K, (rouge), et 300 K (marron).

En comparaison avec la phase gaz, ces résultats montrent que la taille du système permet une meilleure convergence de la température autour de la valeur d'équilibre. Cela

provient sans doute du plus grand nombre de degrés de liberté nucléaires, ce qui favorise les transferts d'énergie.

N'ayant pas accès aux énergies de résonance du TBP, un échantillonnage d'excès d'énergie dans la liaison C-O est réalisé à l'aide de l'implémentation de deMon2k. Les énergies sont comprises entre 0,2 et 2,0 eV. Pour chaque dynamique de dissociation, les charges atomiques de la partie QM sont calculées à l'aide de cellules de Becke [180].

Les résultats sont regroupés dans la partie suivante. De plus, la géométrie de la partie QM est reprise dans le cas d'une molécule de TBP en phase gaz, afin d'évaluer l'effet de l'environnement sur la stabilité de la liaison C-O.

4.2.2 Dissociation de la liaison C-O

Dans cette section, nous nous concentrons sur la rupture de la liaison C-O entre les groupements PO_4 et $\text{C}_4\text{H}_9(1)$ (cf Figure 4.10). En calculant les charges des différents groupements, avant et après attachement électronique (tableau 4.2), nous constatons que l'électron supplémentaire est délocalisé sur les chaînes butyle à l'instant $t = 0$.

TABLE 4.2 – Répartition de la charge négative après attachement électronique pour une molécule de TBP en phase gazeuse et liquide à $t = 0$.

	phase gazeuse				phase liquide			
	PO_4	$\text{C}_4\text{H}_9(1)$	$\text{C}_4\text{H}_9(2)$	$\text{C}_4\text{H}_9(3)$	PO_4	$\text{C}_4\text{H}_9(1)$	$\text{C}_4\text{H}_9(2)$	$\text{C}_4\text{H}_9(3)$
TBP	-0,33	0,12	0,06	0,15	-0,34	0,13	0,06	0,15
TBP^-	-0,37	-0,28	-0,18	-0,18	-0,37	0,03	-0,14	-0,52
$\Delta(\text{TBP}^- - \text{TBP})$	-0,04	-0,40	-0,24	-0,33	-0,03	-0,10	-0,20	-0,67

Les évolutions de la distance C-O pour différentes valeurs d'énergie de résonance sont représentées figure 4.12. L'énergie minimale nécessaire pour rompre la liaison chimique C-O est supérieure à 1,4 eV en phase condensée. En effet, pour une énergie inférieure ou égale à 1,4 eV, l'amplitude des oscillations de la liaison C-O décroît au cours du temps vers une distance d'équilibre, cela indique que l'énergie cinétique ajoutée aux atomes se dissipe dans l'environnement. *A contrario*, la distance C-O augmente presque linéairement pour les énergies de résonances de 1,6, 1,8 et 2,0 eV.

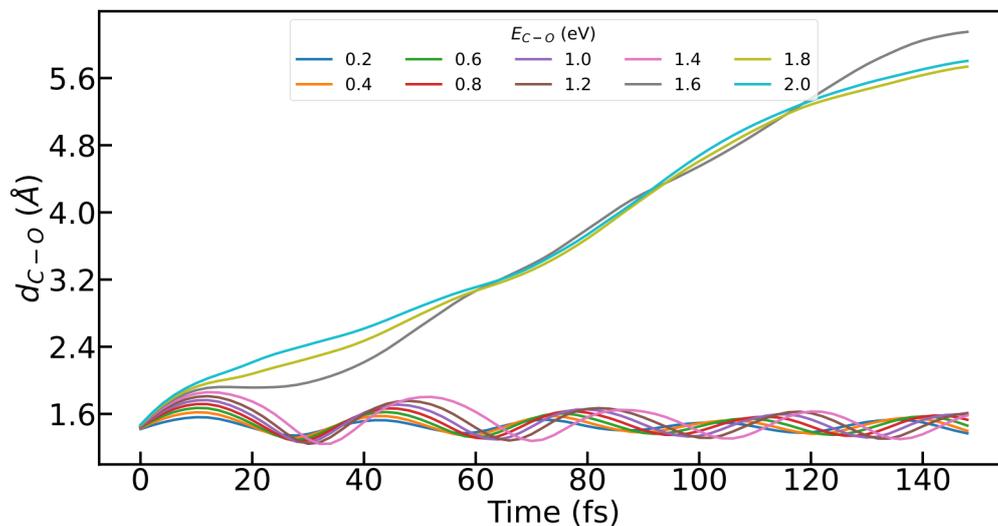


FIGURE 4.12 – Variation de la distance C-O entre les groupements PO_4 et $\text{C}_4\text{H}_9(1)$ du TBP en phase condensée

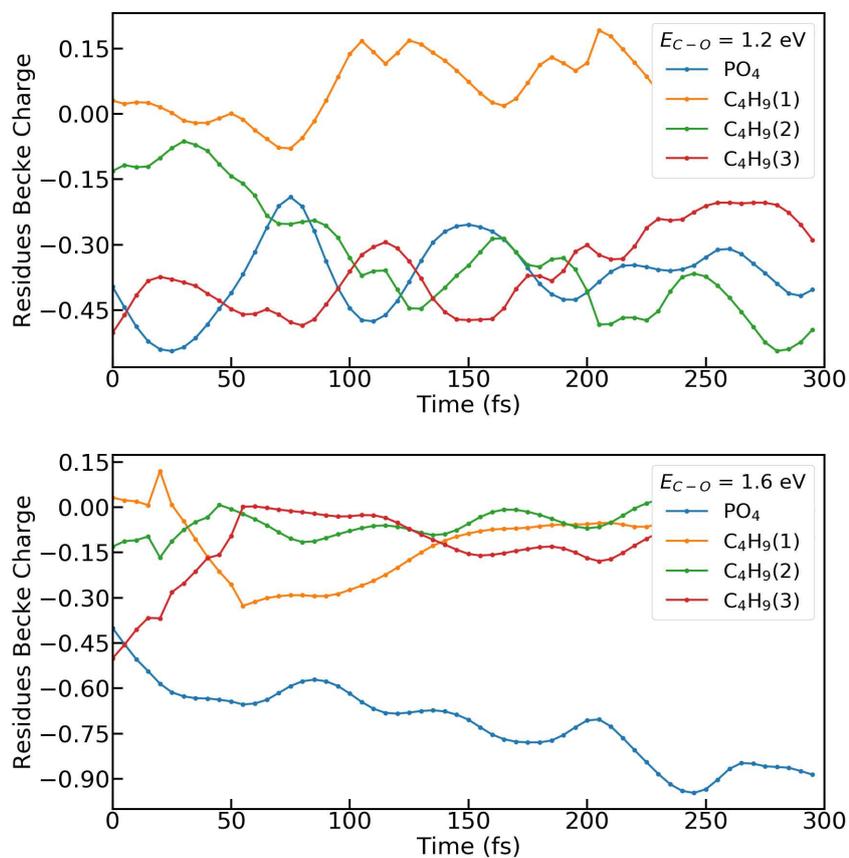


FIGURE 4.13 – Variation de charge des groupements $\text{PO}_4, \text{C}_4\text{H}_9(1), (2), (3)$ du TBP en phase condensée pour différentes valeurs d'excès d'énergie E_{C-O} .

La figure 4.13 montre les variations de charge des groupes qui composent le TBP en phase condensée. Dans le cas d'énergies de résonance insuffisantes pour amener à la dissociation, l'électron capturé est localisé sur les chaînes butyle. De plus, nous observons un transfert de charge au cours du temps, des groupement PO_4 , $\text{C}_4\text{H}_9(1)$ et $\text{C}_4\text{H}_9(3)$ vers la chaîne butyle $\text{C}_4\text{H}_9(2)$. Lorsque l'excès d'énergie permet la rupture de la liaison C-O, la formation d'un radical et la localisation de la charge négative sur le groupement phosphate sont observées. Autour de 20 fs, un premier transfert de charge a lieu entre les chaînes $\text{C}_4\text{H}_9(2)$ et $\text{C}_4\text{H}_9(1)$, puis la charge de $\text{C}_4\text{H}_9(1)$ atteint un minimum à 55 fs. Durant cette période, la distance C-O augmente progressivement et dépasse 2,4 Å. Après 50 fs, la charge de $\text{C}_4\text{H}_9(1)$ se stabilise autour de 0, indiquant que l'électron supplémentaire reste localisé sur le dibutylphosphate formé.

Si la dissociation se manifeste pour des énergies de résonance supérieures à 1,4 eV, nous ne pouvons en revanche affirmer quelle énergie de résonance sera majoritairement déposée dans cette liaison. Cela est dû au manque de connaissance quand à la probabilité d'attachement d'un électron d'énergie E_e sur une molécule de TBP, et au manque de données expérimentales.

4.2.2.1 Influence de l'environnement

Dans cette section, nous souhaitons étudier l'influence de l'environnement sur la stabilité de la liaison C-O. Pour cela, la géométrie et les vitesses des atomes du TBP au temps $t = 0$ de la partie QM ont été isolées. La température du système n'est pas rééquilibrée à 300K. Une fois en phase gazeuse, de nouvelles dynamiques de Born-Oppenheimer avec application d'excès d'énergie cinétique $E_c = [0, 2; 2, 0]$ eV sont effectuées. Le retrait instantané de l'environnement sans mise à jour des vitesses initiales revient à faire l'hypothèse que les paramètres de dynamique d'une molécule en phase condensée sont équivalents à ceux d'une molécule en phase gazeuse. Nous sommes conscients qu'il s'agit d'une approximation forte, mais l'analyse ne porte que sur la stabilité d'une liaison, à géométrie et vitesse égale, avec et en absence de solvant.

Les figures 4.14 et 4.15 montrent respectivement l'évolution des charges par groupe-

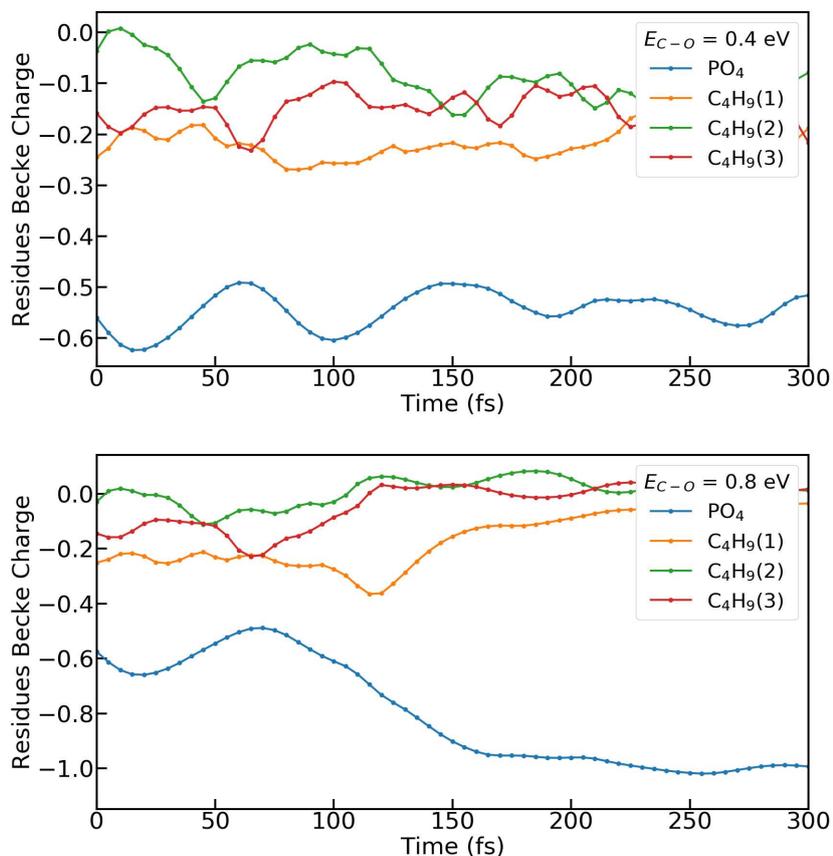


FIGURE 4.14 – Variation de charge des groupements $PO_4, C_4H_9(1), (2), (3)$ du TBP en phase gazeuse

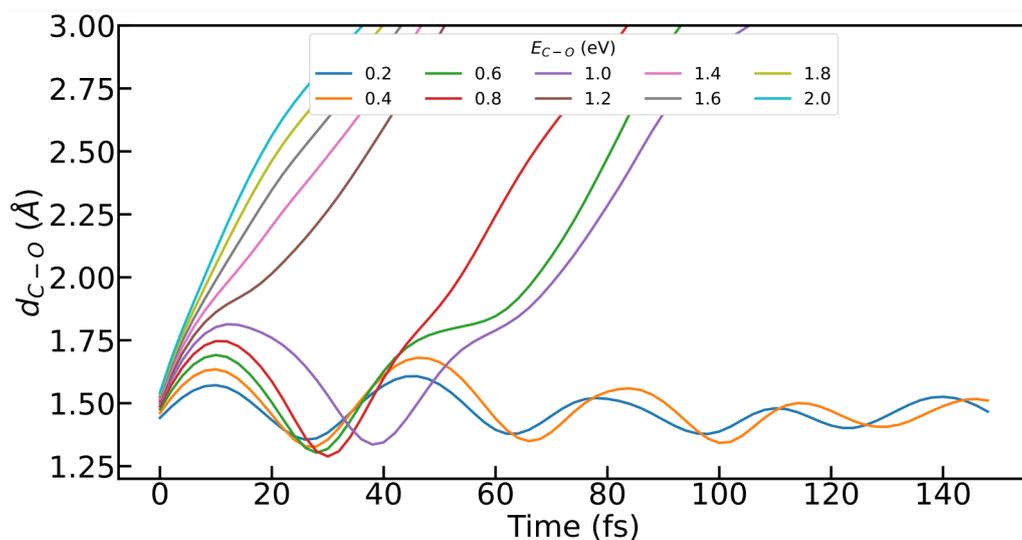


FIGURE 4.15 – Variation de la distance C-O entre les groupements PO_4 et $C_4H_9(1)$ du TBP en phase gazeuse

ment au sein du TBP et la distance de la liaison C-O entre les groupements $C_4H_9(1)$ et PO_4 . L'observation immédiate est l'abaissement de l'énergie de résonance minimale pour provoquer la rupture (environ 0,6 eV), ce qui coïncide avec les derniers commentaires de la section 3.3. On retrouve bien l'effet stabilisant des molécules de solvant autour du système.

En se focalisant sur l'évolution de la distance C-O, on remarque qu'un excès d'énergie compris entre 0,6 et 1,2 eV en phase gazeuse amène à la dissociation du TBP avec une latence de 28 à 38 fs. Durant ces premiers instants, la liaison C-O subit une forte élongation, puis un raccourcissement avant de rompre.

Lors de la rupture, l'évolution et les transferts de charge des chaînes butyle vers le groupement phosphates sont cohérents avec les précédents résultats (voir figure 4.14).

Pour des énergies inférieures à 0,6 eV, l'élongation de la liaison n'est pas suffisante pour mener à sa rupture (figure 4.15). On observe alors une atténuation des oscillations. *A contrario*, des énergies supérieures à 1,2 eV suffisent à casser la liaison C-O sans que cette dernière ne puisse effectuer une période d'élongation.

La mise en évidence de dissociations, avec ou sans période de latence, pour le système en phase gazeuse vient du choix de la géométrie de l'instant initial. En effet, l'orientation des groupements butyle, la longueur de la liaison C-O, ainsi que les vitesses des atomes influent sur la stabilité de la liaison chimique, favorisant ou non sa rupture.

Sur la figure 4.16, une configuration différente du TBP a été sélectionnée. Douze simulations de DEA, réparties sur les trois liaisons C-O de la molécule, ont été effectuées. Les distances initiales des trois liaisons covalentes sont respectivement : $d_{O(3)-C(4)} = 1,46$ Å, $d_{O(17)-C(18)} = 1,40$ Å et $d_{O(31)-C(32)} = 1,48$ Å. Cette différence entre les longueurs de liaison est suffisante pour avoir plusieurs seuils d'énergie de résonance minimale

Dans le cas de la liaison O(17)-C(18), cette énergie est estimée entre 0,6 et 0,8 eV, alors qu'elle est entre 0,2 et 0,4 eV pour la liaison O(31)-C(32), et inférieure ou égale à 0,2 eV pour la liaison O(3)-C(4). Ainsi pour une molécule en phase gazeuse avec des géométries différentes, les énergies de dissociation varient du simple au triple. Si le rôle des orientations des chaînes butyle dans la stabilité d'une liaison C-O est difficile à mettre en

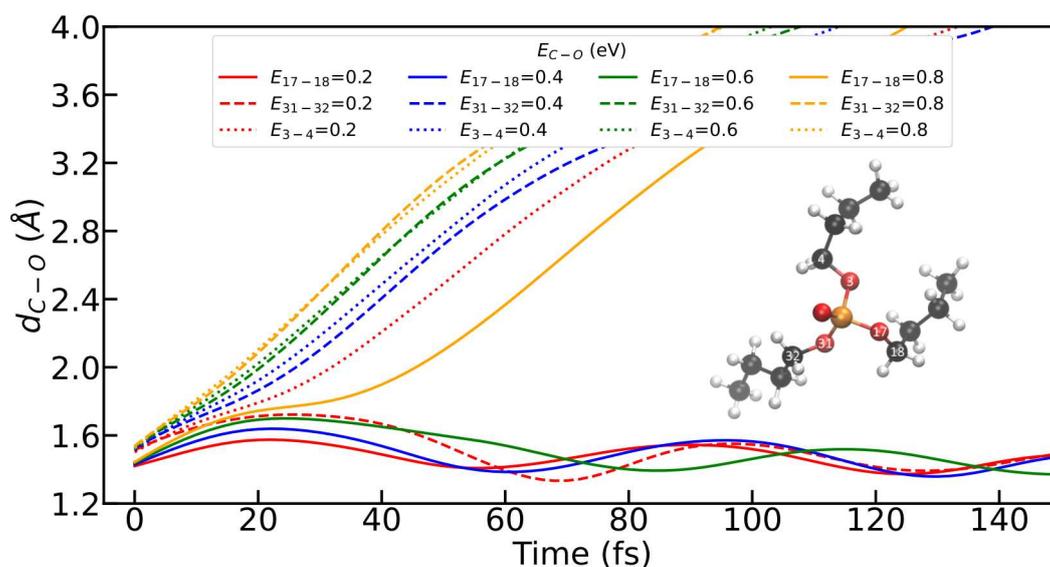


FIGURE 4.16 – Variations de la distance C-O pour les trois liaisons du TBP en phase gazeuse.

évidence par manque d'échantillonnage, les données sur les longueurs de liaison révèlent qu'une variation de $0,06 \text{ \AA}$ est suffisante pour obtenir des résultats différents.

Néanmoins, qu'il s'agisse de la phase liquide ou gazeuse, une étude complémentaire est nécessaire pour échantillonner plus de structures de TBP, et extraire une valeur moyenne de l'énergie de dissociation de la liaison C-O.

5 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons utilisé une méthode de dynamique moléculaire *ab initio* (dynamique de Born-Oppenheimer) afin de simuler la dissociation de la liaison covalente C-O du TBP. Cette méthode a été implémentée dans le code de Mon2k et utilisée pour des TBP en phase gazeuse et en phase liquide. Ce travail a également fait l'objet d'une partie au sein d'une revue scientifique [170], et utilisée dans le groupe Théosim de l'ICP dans pour étudier le DEA sur la thymine dans le diéthylène glycole (DEG). Les résultats montrent qu'à la suite de l'attachement, on observe une délocalisation de l'électron dans les trois chaînes butyle. La dissociation nous montre bien la formation d'un radical $C_4H_9^\bullet$ et la formation de l'anion $(DBP-C_4H_9)^-$. L'énergie de résonance nécessaire à une rupture de la liaison C-O est d'environ 0,6 eV en phase gazeuse et 1,6

eV en phase condensée.

Nous pensons qu'un approfondissement des résultats de dissociation par un échantillonnage des géométries du TBP serait intéressant pour la suite de ce projet, qui ouvre la porte sur la compréhension du mécanisme d'attachement électronique dissociatif. Nous pensons également que la caractérisation des états de résonance, et de leurs probabilités d'occupation par un électron du continuum sont des notions essentielles qui permettront une comparaison des résultats de dynamique moléculaire avec les données expérimentales.

Chapitre 5

Conclusion

Le but de ce travail de thèse a été d’approfondir nos connaissances sur l’irradiation de systèmes moléculaires d’intérêt dans le domaine du nucléaire, le tout à travers le prisme de la chimie théorique aux temps courts et ultra-courts. Chacun des trois chapitres de ce manuscrit aborde un des défis qu’implique l’emploi des méthodes premiers principes pour simuler les conséquences d’un dépôt d’énergie.

Dans le chapitre 2, nous avons étudié la molécule de tributyl phosphate (TBP) et le complexe inorganique de plutonium $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{TBP})_2$. Nous avons montré qu’il était possible de suivre l’évolution du nuage électronique soumis au passage d’une particule alpha par la méthode ADFT dépendante du temps en temps réel dans deMon2k. De plus, nous nous sommes affranchis de la description des électrons secondaires par l’utilisation de conditions aux limites absorbantes, statiques et adaptatives dans l’espace des énergies, habituellement employées dans la génération de spectres XUV. La partie adaptative de ces conditions a été implémentée dans deMon2k au cours de cette étude. La dissipation du dépôt d’énergie, et la visualisation des mécanismes de dégradation ne sont cependant pas accessibles car nous avons travaillé à noyaux fixes. La réalisation de nouvelles simulations de dynamique Erhenfest (dynamique électronique et moléculaire) seront nécessaire pour étendre les transferts d’énergies aux modes de vibrations des systèmes moléculaires. Cette approche permettrait en particulier d’analyser en temps réel les liaisons chimiques susceptibles de rompre.

Dans le chapitre 3, nous avons proposé une approche très prometteuse du calcul du pouvoir d'arrêt électronique, propriété macroscopique, à l'aide du couplage entre les méthodes premiers principes et l'apprentissage machine. Ce défi repose, en effet, sur une réduction du coût de calcul que nécessite l'échantillonnage de simulations de systèmes moléculaires microscopiques, basé sur les formalismes de la mécanique quantique. Ainsi, nous avons montré qu'il est non seulement possible d'entraîner un modèle de réseau de neurones multicouches à prédire le pouvoir d'arrêt électronique d'un proton dans l'eau en phase liquide, mais que le coût de calcul nécessaire à cet entraînement ne dépasse pas les performances d'un ordinateur de bureau. Quant aux prédictions fournies par le modèle, elles sont comparables aux résultats du modèle semi-empirique SRIM. Les résultats sont suffisamment encourageants pour envisager de nouveaux essais sur des systèmes moléculaires plus complexes. Il est clair que les modèles entraînés pour ce projet ne tendent qu'à être améliorés et optimisés.

Enfin, dans le chapitre 4, nous avons simulé l'attachement électronique dissociatif du TBP, et la rupture d'une liaison chimique C-O, par dynamiques moléculaires *ab initio* (dynamique de Born-Oppenheimer) et QM/MM. Pour cela, l'implémentation d'une méthode simple, pour relaxer l'énergie de résonance de l'électron capté vers un mode de vibration, a été réalisée dans deMon2k. Les simulations ont montré la formation d'un radical $C_4H_9^\bullet$ et d'un anion $(DBP-C_4H_9)^-$, observés expérimentalement. De plus, nous avons constaté les rôles joués par l'environnement autour de la molécule cible, ainsi que celui du choix de sa géométrie, dans la facilité à rompre la liaison C-O. La distribution de l'énergie de résonance à un ensemble de modes de vibrations est à envisager pour observer dynamiquement les transferts d'énergie entre liaisons, et retracer certains mécanismes de dissociation. Le calcul des sections efficaces d'attachement électronique permettrait d'identifier les états de résonance susceptibles d'être occupés, et de relier les conclusions théoriques aux données expérimentales.

Pour conclure, nous avons montré que les méthodes de simulation *ab initio* permettent de remonter aux premiers instants des mécanismes de dégradations. Les résultats accumulés au cours de ce projet de recherche apportent une meilleure compréhension des

mécanismes ultra rapides, et ouvrent la voie vers des échelles de temps plus étendues.

Bibliographie

- [1] Zsolt Sóti, Joseph Magill, and Raymond Dreher. Karlsruhe Nuclide Chart—New 10th edition 2018. *EPJ Nuclear Sci. Technol.*, 5 :6, 2019.
- [2] Hui Wang, Heng Jiang, Melissa Van De Gucht, and Mark De Ridder. Hypoxic radioresistance : can ROS be the key to overcome it? *Cancers*, 11(1) :112, 2019.
- [3] Ying Wang, Yaoshuang Wan, Yimin Cai, Lihua Yuan, Wen Feng, and Ning Liu. A review of the alpha radiolysis of extractants for actinide lanthanide separation in spent nuclear fuel reprocessing. *Radiochim. Acta*, 109(8) :603–623, 2021.
- [4] W. B. Lanham and T. C. Runion. *PUREX Process for Plutonium and Uranium Recovery*, volume 479. Oak Ridge National Lab. : Oak Ridge, TN (United States), 1949.
- [5] Yang Gao, Weifang Zheng, Xiaoming Cao, and Shaolei Chen. Influence of alpha and gamma radiolysis on Pu retention in the solvent TBP/kerosene. *Nukleonika*, 59(4) :123–128, 2014.
- [6] William G Burns and Howard E Sims. Effect of radiation type in water radiolysis. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 77(11) :2803–2813, 1981.
- [7] Kazuo Kobayashi and Seiichi Tagawa. Direct observation of guanine radical cation deprotonation in duplex DNA using pulse radiolysis. *J. Am. Chem. Soc.*, 125(34) : 10213–10218, 2003.
- [8] Lisa K Folkes, Silvina Bartesaghi, Madia Trujillo, Peter Wardman, and Rafael Radi. Radiolysis studies of oxidation and nitration of tyrosine and some other biological targets by peroxyxynitrite-derived radicals. *Int. J. Mol. Sci.*, 23(3) :1797, 2022.
- [9] Denis Lesage, Henri Virelizier, Christophe K Jankowski, and Jean Claude Tabet. Identification of minor products obtained during radiolysis of tributylphosphate (TBP). *Spectroscopy*, 13(4) :275–290, 1997.
- [10] Jacqueline Belloni, Hugues Monard, Fabrice Gobert, J-P Larbre, Alexandre Demarque, Vincent De Waele, Isabelle Lampre, J-L Marignier, Mehran Mostafavi, Jean-Claude Bourdon, et al. ELYSE—A picosecond electron accelerator for pulse radiolysis research. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, 539(3) :527–539, 2005.
- [11] Gerald Geudtner, Patrizia Calaminici, Javier Carmona-Espíndola, Jorge Martín del Campo, Víctor Daniel Domínguez-Soria, Robert Flores Moreno, Gabriel Ulises Gamboa, Annick Goursot, Andreas M Köster, José Ulises Reveles, et al. DeMon2k. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, 2(4) :548–555, 2012.
- [12] Pierre Hohenberg and Walter Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys Rev.*, 136 (3B) :B864, 1964.
- [13] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140(4A) :A1133, 1965.

- [14] John C Slater. A simplification of the Hartree-Fock method. *Phys Rev.*, 81(3) :385, 1951.
- [15] Seymour H Vosko, Leslie Wilk, and Marwan Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis. *Can. J. Phys.*, 58(8) :1200–1211, 1980.
- [16] David C Langreth and MJ Mehl. Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties. *Phys. Rev. B*, 28(4) :1809, 1983.
- [17] Axel D Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, 38(6) :3098, 1988.
- [18] John P Perdew, John A Chevary, Sy H Vosko, Koblar A Jackson, Mark R Pederson, Dig J Singh, and Carlos Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B*, 46(11) :6671, 1992.
- [19] Kieron Burke, John P Perdew, and Yue Wang. Derivation of a generalized gradient approximation : The PW91 density functional. In *Electronic Density Functional Theory : recent progress and new directions*, pages 81–111. Springer, 1998.
- [20] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77(18) :3865, 1996.
- [21] Axel D Becke. A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.*, 98(2) :1372–1377, 1993.
- [22] Philip J Stephens, Frank J Devlin, Cary F Chabalowski, and Michael J Frisch. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *J. Phys. Chem.*, 98(45) :11623–11627, 1994.
- [23] Carlo Adamo and Vincenzo Barone. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters : The PBE0 model. *J. Chem. Phys.*, 110(13) :6158–6170, 1999.
- [24] Hisayoshi Iikura, Takao Tsuneda, Takeshi Yanai, and Kimihiko Hirao. A long-range correction scheme for generalized-gradient-approximation exchange functionals. *J. Chem. Phys.*, 115(8) :3540–3544, 2001.
- [25] Jong-Won Song, Takao Tsuneda, Takeshi Sato, and Kimihiko Hirao. Calculations of alkane energies using long-range corrected DFT combined with intramolecular van der Waals correlation. *Org. Lett.*, 12(7) :1440–1443, 2010.
- [26] BI Dunlap, JWD Connolly, and JR Sabin. On first-row diatomic molecules and local density models. *J. Chem. Phys.*, 71(12) :4993–4999, 1979.
- [27] Andreas M Köster, J Ulises Reveles, and Jorge M del Campo. Calculation of exchange-correlation potentials with auxiliary function densities. *J. Chem. Phys.*, 121(8) :3417–3424, 2004.
- [28] Daniel Mejía-Rodríguez and Andreas M Köster. Robust and efficient variational fitting of Fock exchange. *J. Chem. Phys.*, 141(12), 2014.

- [29] Francisco A Delesma, Gerald Geudtner, Daniel Mejía-Rodríguez, Patrizia Calamini, and Andreas M Köster. Range-separated hybrid functionals with variational fitted exact exchange. *J. Chem. Theory Comput.*, 14(11) :5608–5616, 2018.
- [30] Aurélio Alvarez-Ibarra, Karwan Ali Omar, Karim Hasnaoui, and Aurélien de la Lande. Electron and Molecular Dynamics Simulations with Polarizable Embedding. In *Multiscale Dynamics Simulations : Nano and Nano-bio Systems in Complex Environments*, pages 117–143. The Royal Society of Chemistry, 10 2021. ISBN 978-1-83916-178-0.
- [31] Juan D Samaniego-Rojas, Luis-Ignacio Hernández-Segura, Luis López-Sosa, Rogelio I Delgado-Venegas, Badhin Gomez, Jean-Christophe Lambry, Aurelien de la Lande, Tzonka Mineva, José Alejandro, Bernardo A Zúñiga-Gutiérrez, et al. QM/MM with Auxiliary DFT in deMon2k. In *Multiscale Dynamics Simulations : Nano and Nano-bio Systems in Complex Environments*, pages 1–54. The Royal Society of Chemistry, 10 2021.
- [32] Erich Runge and Eberhard KU Gross. Density-functional theory for time-dependent systems. *Phys. Rev. Lett.*, 52(12) :997, 1984.
- [33] Joachim Theilhaber. Ab initio simulations of sodium using time-dependent density-functional theory. *Phys. Rev. B*, 46(20) :12990, 1992.
- [34] Kazuhiro Yabana and GF Bertsch. Time-dependent local-density approximation in real time. *Phys. Rev. B*, 54(7) :4484, 1996.
- [35] Mark E Casida. Time-dependent density functional response theory for molecules. In *Recent Advances In Density Functional Methods : (Part I)*, pages 155–192. World Scientific, 1995.
- [36] Xiaosong Li, Stanley M Smith, Alexei N Markevitch, Dmitri A Romanov, Robert J Levis, and H Bernhard Schlegel. A time-dependent Hartree–Fock approach for studying the electronic optical response of molecules in intense fields. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7(2) :233–239, 2005.
- [37] Kenneth Lopata and Niranjana Govind. Modeling fast electron dynamics with real-time time-dependent density functional theory : Application to small molecules and chromophores. *J. Chem. Theory Comput.*, 7(5) :1344–1355, 2011.
- [38] Adrian Gomez Pueyo, Miguel AL Marques, Angel Rubio, and Alberto Castro. Propagators for the time-dependent Kohn–Sham equations : Multistep, Runge–Kutta, exponential Runge–Kutta, and commutator free Magnus methods. *J. Chem. Theory Comput.*, 14(6) :3040–3052, 2018.
- [39] Wilhelm Magnus. On the exponential solution of differential equations for a linear operator. *Comm. Pure Appl. Math.*, 7(4) :649–673, 1954.
- [40] Alberto Castro, Miguel AL Marques, and Angel Rubio. Propagators for the time-dependent Kohn–Sham equations. *J. Chem. Phys.*, 121(8) :3425–3433, 2004.
- [41] Chiao-Lun Cheng, Jeremy S Evans, and Troy Van Voorhis. Simulating molecular conductance using real-time density functional theory. *Phys. Rev. B*, 74(15) :155112, 2006.

- [42] Xiaojing Wu. *Contribution to the Development of Advanced Approaches for Electron and Molecular Dynamics Simulations in Extended Biomolecules*. PhD thesis, Université Paris-Saclay, 2018.
- [43] Bernd M Nestmann and Sigrid D Peyerimhoff. Optimized Gaussian basis sets for representation of continuum wavefunctions. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 23(22) :L773, 1990.
- [44] Alexandre Faure, Jimena D Gorfinkiel, Lesley A Morgan, and Jonathan Tennyson. GTOBAS : fitting continuum functions with Gaussian-type orbitals. *Comput. Phys. Commun.*, 144(2) :224–241, 2002.
- [45] Kenneth Lopata and Niranjana Govind. Near and above ionization electronic excitations with non-Hermitian real-time time-dependent density functional theory. *J. Chem. Theory Comput.*, 9(11) :4939–4946, 2013.
- [46] Ernest Rutherford. LIV. Collision of α particles with light atoms. IV. An anomalous effect in nitrogen. *London Edinburgh Dublin Phil. Mag. J. Sci*, 37(222) :581–587, 1919.
- [47] S L Kramer, D R Moffett, R L Martin, E P Colton, and V W Steward. Proton radiography application to medical imaging. Technical report, Argonne National Lab. (ANL), Argonne, IL (United States); Univ. of Chicago, IL (United States), 1978.
- [48] Masayuki Naito, Satoshi Kodaira, Ryo Ogawara, Kenji Tobita, Yoji Someya, Tamon Kusumoto, Hiroki Kusano, Hisashi Kitamura, Masamune Koike, Yukio Uchihori, et al. Investigation of shielding material properties for effective space radiation protection. *Life Sci. Space Res.*, 26 :69–76, 2020.
- [49] T Inaniwa and N Kanematsu. Effective particle energies for stopping power calculation in radiotherapy treatment planning with protons and helium, carbon, and oxygen ions. *Phys. Med. Biol.*, 61(20) :N542, 2016.
- [50] HK Reynolds, DNF Dunbar, WA Wenzel, and W Whaling. The stopping cross section of gases for protons, 30–600 keV. *Phys. Rev.*, 92(3) :742, 1953.
- [51] ICRU. Stopping powers and ranges for protons and alpha particles. *International Commission on Radiation Units and Measurements : Bethesda, MD*, 1993.
- [52] Abdelhak Marouane, Jamal Inchaouh, Said Ouaskit, and Ahmed Fathi. The calculation of proton and secondary electron stopping powers in liquid water. *Appl. Rad. Isotopes*, 70(7) :1089–1094, 2012.
- [53] Andrew Brown and Herman Suit. The centenary of the discovery of the Bragg peak. *Radiother. Oncol.*, 73(3) :265–268, 2004.
- [54] William Henry Bragg and RLXXIV Kleeman. LXXIV. On the ionization curves of radium. *London Edinburgh Dublin Phil. Mag. J. Sci*, 8(48) :726–738, 1904.
- [55] William Henry Bragg and Richard Kleeman. XXXIX. On the α particles of radium, and their loss of range in passing through various atoms and molecules. *London Edinburgh Dublin Phil. Mag. J. Sci*, 10(57) :318–340, 1905.

- [56] M Bader, RE Pixley, FS Mozer, and W Whaling. Stopping cross section of solids for protons, 50–600 keV. *Phys. Rev.*, 103(1) :32, 1956.
- [57] WA Wenzel and Ward Whaling. The stopping cross section of D₂O ice. *Phys. Rev.*, 87(3) :499, 1952.
- [58] JM Rahm, WY Baek, H Rabus, and H Hofsäss. Stopping power of liquid water for carbon ions in the energy range between 1 MeV and 6 MeV. *Phys. Med. Biol.*, 59(14) :3683, 2014.
- [59] F Hubert, R Bimbot, and H Gauvin. Range and stopping-power tables for 2.5–500 MeV/nucleon heavy ions in solids. *At. Data Nucl. Data Tables*, 46(1) :1–213, 1990.
- [60] James F Ziegler. Stopping of energetic light ions in elemental matter. *J. Appl. Phys.*, 85(3) :1249–1272, 1999.
- [61] Sea Agostinelli, John Allison, K al Amako, John Apostolakis, H Araujo, Pedro Arce, Makoto Asai, D Axen, Swagato Banerjee, GJNI Barrand, et al. GEANT4—a simulation toolkit. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, 506(3) :250–303, 2003.
- [62] Werner Friedland, Michael Dingfelder, Pavel Kunderát, and Peter Jacob. Track structures, DNA targets and radiation effects in the biophysical Monte Carlo simulation code PARTRAC. *Mutat. Res.*, 711(1-2) :28–40, 2011.
- [63] Sébastien Incerti, Gérard Baldacchino, M Bernal, Riccardo Capra, Christophe Champion, Ziad Francis, Paul Gueye, Alfonso Mantero, Barbara Mascialino, Philippe Moretto, et al. The GEANT4-DNA project. *Int. J. Model. Simul. Sci. Comput.*, 1(02) :157–178, 2010.
- [64] Richard J Mathar, John R Sabin, and SB Trickey. Electronic stopping of protons for lithium in the dielectric formulation obtained from first-principles calculations. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, 155(3) :249–271, 1999.
- [65] Igor Campillo, JM Pitarke, AG Eguiluz, and Alberto Garcia. Electronic stopping power of periodic crystals. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, 135(1-4) :103–106, 1998.
- [66] I Campillo, JM Pitarke, and AG Eguiluz. Electronic stopping power of aluminum crystal. *Phys. Rev. B*, 58(16) :10307, 1998.
- [67] Dillon C Yost, Yi Yao, and Yosuke Kanai. Examining real-time time-dependent density functional theory nonequilibrium simulations for the calculation of electronic stopping power. *Phys. Rev. B*, 96(11) :115134, 2017.
- [68] Ivan Maliyov. *Ionic irradiation of materials : real-time dynamics of electronic excitations*. PhD thesis, Université Paris-Saclay, 2019.
- [69] Xixi Qi. *Ab Initio Stopping Power Simulations for Ions with Electrons in Matter*. PhD thesis, Université Paris-Saclay, 2022.
- [70] Bin Gu, Brian Cunningham, Daniel Muñoz Santiburcio, Fabiana Da Pieve, Emilio Artacho, and Jorge Kohanoff. Efficient ab initio calculation of electronic stopping in disordered systems via geometry pre-sampling : Application to liquid water. *J. Chem. Phys.*, 153(3), 2020.

- [71] Ivan Maliyov, Jean-Paul Crocombette, and Fabien Bruneval. Electronic stopping power from time-dependent density-functional theory in Gaussian basis. *Eur. Phys. J. B*, 91 :1–7, 2018.
- [72] Ivan Maliyov, Jean-Paul Crocombette, and Fabien Bruneval. Quantitative electronic stopping power from localized basis set. *Phys. Rev. B*, 101(3) :035136, 2020.
- [73] André Schleife, Erik W Draeger, Yosuke Kanai, and Alfredo A Correa. Plane-wave pseudopotential implementation of explicit integrators for time-dependent Kohn-Sham equations in large-scale simulations. *J. Chem. Phys.*, 137(22), 2012.
- [74] Kyle G Reeves, Yi Yao, and Yosuke Kanai. Electronic stopping power in liquid water for protons and α particles from first principles. *Phys. Rev. B*, 94(4) :041108, 2016.
- [75] Yi Yao, Dillon C Yost, and Yosuke Kanai. K-shell core-electron excitations in electronic stopping of protons in water from first principles. *Phys. Rev. Lett.*, 123 (6) :066401, 2019.
- [76] Rika Tandiana, Karwan Ali Omar, Eleonora Luppi, Fabien Cailliez, Nguyen-Thi Van-Oanh, Carine Clavaguéra, and Aurélien de la Lande. On the Use of Gaussian Type Functions for Describing Ion-Matter Ionizing Irradiation with Time-Dependent Density Functional Theory. *J. Chem. Theory Comput.*, 2023 (submitted).
- [77] James F Ziegler and Jochen P Biersack. The stopping and range of ions in matter. In *Treatise on Heavy-Ion Science : Volume 6 : Astrophysics, Chemistry, and Condensed Matter*, pages 93–129. Springer, 1985.
- [78] John McCarthy, Marvin L Minsky, Nathaniel Rochester, and Claude E Shannon. A proposal for the dartmouth summer research project on artificial intelligence, august 31, 1955. *AI magazine*, 27(4) :12–12, 2006.
- [79] Dominique Cardon, Jean-Philippe Cointet, and Antoine Mazières. La revanche des neurones. *Réseaux*, 211(5) :173–220, 2018.
- [80] Batta Mahesh. Machine learning algorithms-a review. *Int. J. Sci. Res.*, 9(1) : 381–386, 2020.
- [81] Taiwo Oladipupo Ayodele. Types of machine learning algorithms. *New Adv. Mach. Learn.*, 3 :19–48, 2010.
- [82] Anthony M Musolf, Emily R Holzinger, James D Malley, and Joan E Bailey-Wilson. What makes a good prediction? Feature importance and beginning to open the black box of machine learning in genetics. *Hum. Genet.*, pages 1–14, 2022.
- [83] Thomas Cover and Peter Hart. Nearest neighbor pattern classification. *IEEE transactions on information theory*, 13(1) :21–27, 1967.
- [84] Luc Devroye, Laszlo Györfi, Adam Krzyżak, and Gábor Lugosi. On the strong universal consistency of nearest neighbor regression function estimates. *Ann. Stat.*, 22(3) :1371–1385, 1994.

- [85] Leo Breiman, Jerome Friedman, Charles J Stone, and Richard A Olshen. *Classification and regression trees*. Wadsworth and Brooks : Monterey, CA, 1984.
- [86] Alex J Smola and Bernhard Schölkopf. A tutorial on support vector regression. *Statistics and computing*, 14 :199–222, 2004.
- [87] George AF Seber and Alan J Lee. *Linear regression analysis*, volume 330. John Wiley & Sons, 2003.
- [88] Shun-ichi Amari. Backpropagation and stochastic gradient descent method. *Neurocomputing*, 5(4-5) :185–196, 1993.
- [89] Nikhil Ketkar and Nikhil Ketkar. Stochastic gradient descent. In *Deep Learning with Python : A Hands-on Introduction*, pages 113–132. Springer, 2017.
- [90] Augustin Cauchy et al. Méthode générale pour la résolution des systemes d'équations simultanées. *Comp. Rend. Sci. Paris*, 25(1847) :536–538, 1847.
- [91] Warren S McCulloch and Walter Pitts. A logical calculus of the ideas immanent in nervous activity. *Bulletin of Mathematical Biophysics*, 5 :115–133, 1943.
- [92] Frank Rosenblatt. The perceptron : a probabilistic model for information storage and organization in the brain. *Psychol. Rev.*, 65(6) :386, 1958.
- [93] Frank Rosenblatt. Perceptron simulation experiments. *Proc. IRE*, 48(3) :301–309, 1960.
- [94] Kurt Hornik, Maxwell Stinchcombe, and Halbert White. Multilayer feedforward networks are universal approximators. *Neural networks*, 2(5) :359–366, 1989.
- [95] Hind Taud and JF Mas. Multilayer perceptron (MLP). In *Geomatic approaches for modeling land change scenarios*, pages 451–455. Springer, 2018.
- [96] Saad Albawi, Tareq Abed Mohammed, and Saad Al-Zawi. Understanding of a convolutional neural network. In *2017 international conference on engineering and technology (ICET)*, pages 1–6. 2017.
- [97] Zewen Li, Fan Liu, Wenjie Yang, Shouheng Peng, and Jun Zhou. A survey of convolutional neural networks : analysis, applications, and prospects. *IEEE Trans. Neural Netw. Learn. Syst*, 2021.
- [98] Ilya Sutskever, James Martens, and Geoffrey E Hinton. Generating text with recurrent neural networks. In *Proceedings of the 28th international conference on machine learning (ICML-11)*, pages 1017–1024, 2011.
- [99] Hojjat Salehinejad, Sharan Sankar, Joseph Barfett, Errol Colak, and Shahrokh Valaee. Recent advances in recurrent neural networks. *arXiv preprint arXiv :1801.01078*, 2017.
- [100] Kunal Ghosh, Annika Stuke, Milica Todorović, Peter Bjørn Jørgensen, Mikkel N Schmidt, Aki Vehtari, and Patrick Rinke. Deep learning spectroscopy : Neural networks for molecular excitation spectra. *Adv. Sci.*, 6(9) :1801367, 2019.

- [101] Florian Häse, Ignacio Fdez Galván, Alán Aspuru-Guzik, Roland Lindh, and Morgane Vacher. How machine learning can assist the interpretation of ab initio molecular dynamics simulations and conceptual understanding of chemistry. *Chem. Sci.*, 10(8) :2298–2307, 2019.
- [102] Xun Guo, Hao Wang, Shijun Zhao, Ke Jin, and Jianming Xue. A High Accuracy Electrical Stopping Power Prediction Model based on Deep Learning Algorithm and its Applications. *arXiv preprint arXiv :2010.09943*, 2020.
- [103] Kevin Ryczko, David A Strubbe, and Isaac Tamblyn. Deep learning and density-functional theory. *Phys. Rev. A*, 100(2) :022512, 2019.
- [104] Garrett B Goh, Nathan O Hodas, and Abhinav Vishnu. Deep learning for computational chemistry. *J. Comput. Chem.*, 38(16) :1291–1307, 2017.
- [105] Diederik P Kingma and Jimmy Ba. Adam : A method for stochastic optimization. *arXiv preprint arXiv :1412.6980*, 2014.
- [106] Benjamin P Pritchard, Doaa Altarawy, Brett Didier, Tara D Gibson, and Theresa L Windus. New basis set exchange : An open, up-to-date resource for the molecular sciences community. *J. Chem. Inf. Model.*, 59(11) :4814–4820, 2019.
- [107] Angela K Wilson, Tanja van Mourik, and Thom H Dunning Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. VI. Sextuple zeta correlation consistent basis sets for boron through neon. *J. Mol. Struct. : THEOCHEM*, 388 :339–349, 1996.
- [108] Rick A Kendall, Thom H Dunning Jr, and Robert J Harrison. Electron affinities of the first-row atoms revisited. systematic basis sets and wave functions. *J. Chem. Phys.*, 96(9) :6796–6806, 1992.
- [109] Rika Tandiana. *Multi-level modeling of gold nanoparticles in various environment : a theoretical approach*. PhD thesis, Université Paris-Saclay, 2022.
- [110] Bernard R Brooks, Charles L Brooks III, Alexander D Mackerell Jr, Lennart Nilsson, Robert J Petrella, Benoît Roux, Youngdo Won, Georgios Archontis, Christian Bartels, Stefan Boresch, et al. CHARMM : the biomolecular simulation program. *J. Comput. Chem.*, 30(10) :1545–1614, 2009.
- [111] M Shimizu, T Hayakawa, M Kaneda, H Tsuchida, and A Itoh. Stopping cross-sections of liquid water for 0.3–2.0 MeV protons. *Vacuum*, 84(8) :1002–1004, 2010.
- [112] James F Ziegler, Matthias D Ziegler, and Jochen P Biersack. SRIM—The stopping and range of ions in matter (2010). *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, 268 (11-12) :1818–1823, 2010.
- [113] Anthony Stone. *The theory of intermolecular forces*. oUP oxford, 2013.
- [114] Matthias Rupp, Alexandre Tkatchenko, Klaus-Robert Müller, and O Anatole Von Lilienfeld. Fast and accurate modeling of molecular atomization energies with machine learning. *Phys. Rev. Lett.*, 108(5) :058301, 2012.

- [115] Ross Ihaka and Robert Gentleman. R : a language for data analysis and graphics. *J. Comput. Graph. Stat.*, 5(3) :299–314, 1996. URL <https://www.r-project.org/>.
- [116] Kuhn and Max. Building Predictive Models in R Using the caret Package. *J. Stat. Software*, 28(5) :1–26, 2008. URL <https://www.jstatsoft.org/index.php/jss/article/view/v028i05>.
- [117] Antonio Gulli and Sujit Pal. *Deep learning with Keras*. Packt Publishing Ltd, 2017. URL <https://keras.io/>.
- [118] F. Pedregosa, G. Varoquaux, A. Gramfort, V. Michel, B. Thirion, O. Grisel, M. Blondel, P. Prettenhofer, R. Weiss, V. Dubourg, et al. Scikit-learn : Machine Learning in Python. *J. Mach. Learn. Res.*, 12 :2825–2830, 2011.
- [119] Chenhui Shao, Kamran Paynabar, Tae Hyung Kim, Jionghua Judy Jin, S Jack Hu, J Patrick Spicer, Hui Wang, and Jeffrey A Abell. Feature selection for manufacturing process monitoring using cross-validation. *J. Manuf. Sys.*, 32(4) :550–555, 2013.
- [120] Nitish Srivastava, Geoffrey Hinton, Alex Krizhevsky, Ilya Sutskever, and Ruslan Salakhutdinov. Dropout : a simple way to prevent neural networks from overfitting. *The journal of machine learning research*, 15(1) :1929–1958, 2014.
- [121] Yarín Gal and Zoubin Ghahramani. Dropout as a bayesian approximation : Representing model uncertainty in deep learning. In *International Conference on Machine Learning*, pages 1050–1059, 2016.
- [122] Jishnu Narayanan SJ, Divya Tripathi, Pooja Verma, Amitava Adhikary, and Achintya Kumar Dutta. Secondary Electron Attachment-Induced Radiation Damage to Genetic Materials. *ACS omega*, 8(12) :10669–10689, 2023.
- [123] VM Adamov, VI Andreev, BN Belyaev, GS Markov, MS Polyakov, AE Ritari, and A Yu Shil’nikov. Identification of decomposition products of extraction systems based on tri-n-butyl phosphate in aliphatic hydrocarbons/Identifizierung von Zersetzungsprodukten von auf Tri-n-butylphosphat in aliphatischen Kohlenwasserstoffen basierenden Extraktionssystemen. *Kernteknik*, 55(3) :133–137, 1990.
- [124] Laurence Berthon and Marie-Christine Charbonnel. Radiolysis of solvents used in nuclear fuel reprocessing. In *Ion exchange and solvent extraction, a series of advances*, volume 19, pages 429–513. CRC Press : Boca Raton, FL, 2010.
- [125] Bruce J Mincher, Giuseppe Modolo, and Stephen P Mezyk. The effects of radiation chemistry on solvent extraction : 1. Conditions in acidic solution and a review of TBP radiolysis. *Solvent Extr. Ion Exch.*, 27(1) :1–25, 2009.
- [126] Simon M Pimblott and Jay A LaVerne. Production of low-energy electrons by ionizing radiation. *Radiat. Phys. Chem.*, 76(8-9) :1244–1247, 2007.
- [127] A Mozumder and JL Magee. Theory of radiation chemistry. VII. Structure and reactions in low LET tracks. *J. Chem. Phys.*, 45(9) :3332–3341, 1966.
- [128] M Assel, R Laenen, and A Laubereau. Femtosecond solvation dynamics of solvated electrons in neat water. *Chem. Phys. Lett.*, 317(1-2) :13–22, 2000.

- [129] Ondrej Marsalek, Frank Uhlig, Joost Vandevondele, and Pavel Jungwirth. Structure, dynamics, and reactivity of hydrated electrons by ab initio molecular dynamics. *Acc. Chem. Res.*, 45(1) :23–32, 2012.
- [130] Edwin J Hart and John Wilson Boag. Absorption spectrum of the hydrated electron in water and in aqueous solutions. *J. Am. Chem. Soc.*, 84(21) :4090–4095, 1962.
- [131] A Migus, Y Gauduel, JL Martin, and A Antonetti. Excess electrons in liquid water : first evidence of a prehydrated state with femtosecond lifetime. *Phys. Rev. Lett.*, 58(15) :1559, 1987.
- [132] Elahe Alizadeh and Léon Sanche. Precursors of solvated electrons in radiobiological physics and chemistry. *Chem. Rev.*, 112(11) :5578–5602, 2012.
- [133] Janne Savolainen, Frank Uhlig, Saima Ahmed, Peter Hamm, and Pavel Jungwirth. Direct observation of the collapse of the delocalized excess electron in water. *Nature Chem.*, 6(8) :697–701, 2014.
- [134] Julia Stahler, Jan-Christoph Deinert, Daniel Wegkamp, Sebastian Hagen, and Martin Wolf. Real-time measurement of the vertical binding energy during the birth of a solvated electron. *J. Am. Chem. Soc.*, 137(10) :3520–3524, 2015.
- [135] Xiaochun Gong, Saijoscha Heck, Denis Jelovina, Conaill Perry, Kristina Zinchenko, Robert Lucchese, and Hans Jakob Wörner. Attosecond spectroscopy of size-resolved water clusters. *Nature*, 609(7927) :507–511, 2022.
- [136] Katrin R Siefertmann, Yaxing Liu, Evgeny Lugovoy, Oliver Link, Manfred Faubel, Udo Buck, Bernd Winter, and Bernd Abel. Binding energies, lifetimes and implications of bulk and interface solvated electrons in water. *Nature Chem.*, 2(4) : 274–279, 2010.
- [137] B Abel, Ua Buck, AL Sobolewski, and W Domcke. On the nature and signatures of the solvated electron in water. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14(1) :22–34, 2012.
- [138] Jacqueline Belloni, Mehran Mostafavi, Th Douki, and Melanie Spothem-Maurizot. *Radiation chemistry from basics to applications in material and life sciences*. Edp Sciences, 2008.
- [139] Sagar Vadhel, PC Vinodkumar, and Minaxi Vinodkumar. Theoretical Investigation of Dissociative Electron Attachment of Acrylonitrile. *J. Phys. Chem. A*, 2023.
- [140] X Pan and L Sanche. Dissociative electron attachment to DNA basic constituents : The phosphate group. *Chem. Phys. Lett.*, 421(4-6) :404–408, 2006.
- [141] Yi Zheng, Pierre Cloutier, Darel J Hunting, Léon Sanche, and J Richard Wagner. Chemical basis of DNA sugar- phosphate cleavage by low-energy electrons. *J. Am. Chem. Soc.*, 127(47) :16592–16598, 2005.
- [142] Sylwia Ptasińska and Léon Sanche. Dissociative electron attachment to hydrated single DNA strands. *Phys. Rev. E*, 75(3) :031915, 2007.

- [143] Constanze König, Janina Kopyra, Ilko Bald, and Eugen Illenberger. Dissociative electron attachment to phosphoric acid esters : The direct mechanism for single strand breaks in DNA. *Phys. Rev. Lett.*, 97(1) :018105, 2006.
- [144] Jun Ma, Anil Kumar, Yusa Muroya, Shinichi Yamashita, Tsuneaki Sakurai, Sergey A Denisov, Michael D Sevilla, Amitava Adhikary, Shu Seki, and Mehran Mostafavi. Observation of dissociative quasi-free electron attachment to nucleoside via excited anion radical in solution. *Nat. Commun.*, 10(1) :102, 2019.
- [145] Furong Wang, Gregory P Horne, Pascal Pernot, Pierre Archirel, and Mehran Mostafavi. Picosecond pulse radiolysis study on the radiation-induced reactions in neat tributyl phosphate. *J. Phys. Chem. B*, 122(28) :7134–7142, 2018.
- [146] Teseer Bahry, Sergey A Denisov, Philippe Moisy, Jun Ma, and Mehran Mostafavi. Real-Time Observation of Solvation Dynamics of Electron in Actinide Extraction Binary Solutions of Water and n-Tributyl Phosphate. *J. Phys. Chem. B*, 125(15) : 3843–3849, 2021.
- [147] Sheng Huai-Yu, Wang Zhi-Zhong, Chen Yao-Huan, He Yong-Hai, Wang Qi-Zhong, Chen Jin-Tai, and Liu Ren-Zhong. A study of the radiation chemistry of phosphorous compounds. *Int. J. Radiat. Appl. Instrum. C Radiat. Phys. Chem.*, 33(6) : 585–597, 1989.
- [148] Pooja Verma, Debashree Ghosh, and Achintya Kumar Dutta. Electron Attachment to Cytosine : The Role of Water. *J. Phys. Chem. A*, 125(22) :4683–4694, 2021.
- [149] Gordon A Gallup and Ilya I Fabrikant. Vibrational Feshbach resonances in dissociative electron attachment to uracil. *Phys. Rev. A*, 83(1) :012706, 2011.
- [150] VA Mandelshtam, TR Ravuri, and HS Taylor. Calculation of the density of resonance states using the stabilization method. *Phys. Rev. Lett.*, 70(13) :1932, 1993.
- [151] Lionel Lacombe, P Huong Mai Dinh, Paul-Gerhard Reinhard, Eric Suraud, and Leon Sanche. Rare reaction channels in real-time time-dependent density functional theory : the test case of electron attachment. *Eur. Phys. J. D*, 69 :1–8, 2015.
- [152] Jeffrey F Friedman, Thomas M Miller, Linda C Schaffer, AA Viggiano, and Ilya I Fabrikant. Electron attachment to Cl₂ from 300 to 1100 K : Experiment and theory. *Phys. Rev. A*, 79(3) :032707, 2009.
- [153] Luiz M Brescansin, Marco AP Lima, and Vincent McKoy. Cross sections for rotational excitation of CH₄ by 3–20-eV electrons. *Phys. Rev. A*, 40(10) :5577, 1989.
- [154] J Horáček, F Gemperle, and H-D Meyer. Calculation of dissociative attachment of electrons to diatomic molecules by the Schwinger–Lanczos approach. *J. Chem. Phys.*, 104(21) :8433–8441, 1996.
- [155] Amar Dora, Lilianna Bryjko, Tanja van Mourik, and Jonathan Tennyson. R-matrix study of elastic and inelastic electron collisions with cytosine and thymine. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 45(17) :175203, 2012.

- [156] Michael Honigmann, Robert J Buenker, and Heinz-Peter Liebermann. Complex configuration interaction calculations of the cross section for the dissociative electron attachment process $e^- + F_2 \rightarrow F \rightarrow F + F^-$ using the complex basis function method. *J. Comput. Chem.*, 33(4) :355–362, 2012.
- [157] Mateusz Zawadzki, Martin Čížek, Karel Houfek, Roman Čurík, Martin Ferus, Svato-pluk Civiš, Jaroslav Kočíšek, and Juraj Fedor. Resonances and dissociative electron attachment in HNCO. *Phys. Rev. Lett.*, 121(14) :143402, 2018.
- [158] Karola Graupner, SA Haughey, TA Field, CA Mayhew, TH Hoffmann, Olivier May, Juraj Fedor, Michael Allan, Ilya I Fabrikant, E Illenberger, et al. Low-energy electron attachment to the dichlorodifluoromethane (CCl_2F_2) molecule. *J. Phys. Chem. A*, 114(3) :1474–1484, 2010.
- [159] Pooja Verma, Jishnu Narayanan SJ, and Achintya Kumar Dutta. Electron Attachment to DNA : The Protective Role of Amino Acids. *J. Phys. Chem. A*, 127(10) : 2215–2227, 2023.
- [160] Martin Feyereisen, George Fitzgerald, and Andrew Komornicki. Use of approximate integrals in ab initio theory. An application in MP2 energy calculations. *Chem. Phys. Lett.*, 208(5-6) :359–363, 1993.
- [161] Madhubani Mukherjee, Divya Tripathi, Martin Brehm, Christoph Riplinger, and Achintya Kumar Dutta. Efficient EOM-CC-based protocol for the calculation of electron affinity of solvated nucleobases : Uracil as a case study. *J. Chem. Theory Comput.*, 17(1) :105–116, 2020.
- [162] Robert N Barnett and Uzi Landman. Born-Oppenheimer molecular-dynamics simulations of finite systems : Structure and dynamics of $(H_2O)_2$. *Phys. Rev. B*, 48 (4) :2081, 1993.
- [163] Richard Car and Mark Parrinello. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Phys. Rev. Lett.*, 55(22) :2471, 1985.
- [164] H Bernhard Schlegel, John M Millam, Srinivasan S Iyengar, Gregory A Voth, Andrew D Daniels, Gustavo E Scuseria, and Michael J Frisch. Ab initio molecular dynamics : Propagating the density matrix with Gaussian orbitals. *J. Chem. Phys.*, 114(22) :9758–9763, 2001.
- [165] Xiaosong Li, John C Tully, H Bernhard Schlegel, and Michael J Frisch. Ab initio Ehrenfest dynamics. *J. Chem. Phys.*, 123(8) :084106, 2005.
- [166] Wen-Ling Feng and Shan Xi Tian. Ab initio molecular dynamics simulation study of dissociative electron attachment to dialanine conformers. *J. Phys. Chem. A*, 119 (10) :1838–1845, 2015.
- [167] Jorge Kohanoff, Maeve McAllister, Gareth A Tribello, and Bin Gu. Interactions between low energy electrons and DNA : A perspective from first-principles simulations. *J. Phys. : Condens. Matter*, 29(38) :383001, 2017.
- [168] Sylwia Ptasińska, Stephan Denifl, Verena Grill, Tilmann D Märk, Eugen Illenberger, and Paul Scheier. Bond-and site-selective loss of H- from pyrimidine bases. *Phys. Rev. Lett.*, 95(9) :093201, 2005.

- [169] Gabriel U Gamboa, Patrizia Calaminici, Gerald Geudtner, and Andreas M Koster. How important are temperature effects for cluster polarizabilities? *J. Phys. Chem. A*, 112(47) :11969–11971, 2008.
- [170] Karwan A. Omar, Feven A. Korsaye, Rika Tandiana, Damien Tolu, Jean Deviers, Xiaojing Wu, Angela Parise, Aurelio Alvarez-Ibarra, Felix Moncada, Jesus Nain Pedroza-Montero, Daniel Mejia-Rodriguez, Nguyen-Thi Van-Oanh, Fabien Cailliez, Carine Clavaguera, Karim Hasnaoui, and Aurelien de la Lande. Current status of deMon2k for the investigation of the early stages of matter irradiation by time-dependent DFT approaches. *Eur. Phys. J. Spec. Top.*, 2023.
- [171] RM Wagner, EM Kinderman, and LH Towle. Radiation stability of organophosphorus compounds. *Ind. Eng. Chem.*, 51(1) :45–46, 1959.
- [172] Guillaume Thiam and Franck Rabilloud. Multi-Basis-Set (TD-) DFT Methods for Predicting Electron Attachment Energies. *J. Phys. Chem. Lett.*, 12(41) :9995–10001, 2021.
- [173] Praveen C Hariharan and John A Pople. The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies. *Theoret. Chim. Acta*, 28 :213–222, 1973.
- [174] Patrizia Calaminici, Roberto Flores-Moreno, and Andreas M Köster. A density functional study of structures and vibrations of Ta_3O and Ta_3O^- . *Comput. Lett.*, 1(4) :164–171, 2005.
- [175] Patrizia Calaminici, Florian Janetzko, Andreas M Köster, Roberto Mejia-Olvera, and Bernardo Zuniga-Gutierrez. Density functional theory optimized basis sets for gradient corrected functionals : 3 d transition metal systems. *J. Chem. Phys.*, 126(4) :044108, 2007.
- [176] Herman JC Berendsen, JPM van Postma, Wilfred F Van Gunsteren, ARHJ DiNola, and Jan R Haak. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *J. Chem. Phys.*, 81(8) :3684–3690, 1984.
- [177] David A Case, H Metin Aktulga, Kellon Belfon, Ido Ben-Shalom, Scott R Brozell, David S Cerutti, Thomas E Cheatham III, Vinícius Wilian D Cruzeiro, Tom A Darden, Robert E Duke, et al. *Amber 2021*. University of California, San Francisco, 2021.
- [178] T Mineva and N Russo. Solvent effects computed with the Gaussian density functional method. *Int. J. Quantum Chem.*, 61(4) :665–671, 1997.
- [179] Tzonka Mineva, Nino Russo, and Marirosa Toscano. Self consistent reaction field theory of solvent effects in the framework of Gaussian density functional method. *Int. J. Quantum Chem.*, 56(6) :663–668, 1995.
- [180] Axel D Becke. A multicenter numerical integration scheme for polyatomic molecules. *J. Chem. Phys.*, 88(4) :2547–2553, 1988.

Titre : Simulations moléculaires aux temps courts de l'irradiation ionisante de solutions d'extractant du plutonium

Mots clés : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité Auxiliaire, chimie sous rayonnements, QM/MM, apprentissage profond, dynamique électronique et moléculaire

Cette thèse porte sur les simulations aux temps ultra-courts (attoseconde-femtoseconde) d'irradiations de molécules par des particules ionisantes massiques. Dans de nombreux domaines tels que le nucléaire ou le médical, les produits et mécanismes de dégradations sont suivis par la communauté scientifique. Les simulations ont été réalisées à l'aide du code deMon2k et réparties en trois chapitres.

Le premier chapitre traite de la réponse électronique de la molécule de tributyl-phosphate (TBP) et de complexes inorganiques formés avec le plutonium en phase gazeuse, soumis à des particules alpha de hautes énergies. La réponse électronique et le traitement des électrons secondaires sont simulés par propagation en temps réel des équations de la théorie de la fonctionnelle de la densité auxiliaire dépendante du temps (RT-TD-ADFT). De plus, nous décrivons l'implémentation au sein de deMon2k de conditions aux limites absorbantes, statiques et adaptatives. Nous montrons que le choix de conditions absorbantes dans l'espace des orbitales moléculaires permet d'absorber les électrons au cours des dynamiques, après irradiation. Nous montrons que les différentes réponses du nuage électronique diffèrent suivant que l'on considère la

forme libre ou complexée du TBP.

Le deuxième chapitre met l'accent sur la problématique de l'échantillonnage des dynamiques électroniques effectuées par RT-TD-ADFT pour obtenir le pouvoir d'arrêt électronique, propriété fortement dépendante des paramètres d'impact. La solution prometteuse, testée pour de l'eau bulk, que nous proposons est l'emploi de réseaux de neurones, entraînés à partir des interactions électrostatiques entre une particule ionisante chargée et les atomes du système, pour prédire le pouvoir d'arrêt électronique.

Enfin, un troisième chapitre porte sur l'attachement électronique dissociatif du TBP engendré par les électrons secondaires après irradiation. Tandis que la forme anionique du système simule l'attachement électronique, nous avons implémenté dans deMon2k une méthode de calcul fondée sur la dynamique moléculaire *ab initio* et l'ajout d'un excès d'énergie cinétique d'atomes, pour simuler la rupture d'une liaison chimique en phase gazeuse et condensée.

Le manuscrit se conclut par une synthèse générale du travail et une proposition de pistes de recherches futures envisageables.

Title : Short-time molecular simulations of ionizing irradiation of plutonium extractant solutions

Keywords : Auxiliary Density Functional Theory, radiation chemistry, QM/MM, deep learning, electronic and molecular dynamics

This thesis deals with ultra-short-time (attosecond-femtosecond) simulations of irradiation of molecules by massive ionizing particles. In many fields such as nuclear or medical, the products and mechanisms of degradation are followed by the scientific community. The simulations were carried out using the deMon2k code and divided into three chapters.

The first chapter deals with the electronic response of the tributyl phosphate (TBP) molecule and inorganic complexes formed with plutonium in the gas phase, irradiated to high-energy alpha particles. Electronic response and generation of secondary electron are simulated by real-time propagation of time-dependent auxiliary density functional theory (RT-TD-ADFT) equations. In addition, we describe the implementation within deMon2k of static and adaptive absorbing boundary conditions. We show that the choice of absorbing conditions in the space of molecular orbitals enables electrons to be absorbed during dynamics, after irradiation. We show that the different responses of the electron cloud differ depending on whether we consider the

free or complex form of TBP.

The second chapter focuses on the problem of sampling the electronic dynamics performed by RT-TD-ADFT to obtain the electronic stopping power, a property that is highly dependent on impact parameters. The promising solution we propose, tested for bulk water, is the use of neural networks, trained from electrostatic interactions between a charged ionizing particle and the atoms in the system, to predict electronic stopping power.

Finally, a third chapter focuses on the dissociative electronic attachment of TBP generated by secondary electrons after irradiation. While the anionic form of the system simulates electronic attachment, we have implemented in deMon2k a computational method based on ab initio molecular dynamics and on the addition of excess atomic kinetic energy, to simulate chemical bond breaking in the gas and condensed phases.

The manuscript concludes with a general summary of the work and a proposal for possible future research avenues.