



HAL
open science

Etude de processus couplés électrons/noyaux ultra-rapides par dynamique quantique en base de fonctions gaussiennes dépendantes du temps

Rosa Maskri

► **To cite this version:**

Rosa Maskri. Etude de processus couplés électrons/noyaux ultra-rapides par dynamique quantique en base de fonctions gaussiennes dépendantes du temps. Chimie. Université Gustave Eiffel, 2024. Français. NNT : 2024UEFL2017 . tel-04869325

HAL Id: tel-04869325

<https://theses.hal.science/tel-04869325v1>

Submitted on 7 Jan 2025

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.

Étude de processus couplés électrons/noyaux ultra-rapides par dynamique quantique et dynamique mixte quantique/classique

MSME

LABORATOIRE MODÉLISATION ET
SIMULATION MULTI ÉCHELLE
Sous la co-tutelle de :
CNRS
UNIVERSITÉ GUSTAVE EIFFEL
UPEC - UNIVERSITÉ PARIS-EST CRÉTEIL

PARIS
EST
SUP

ÉCOLE
DOCTORALE

Sciences, Ingénierie
et Environnement

Rosa MASKRI

Thèse présentée pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université Gustave Eiffel

Composition du jury :

Celine LEONARD	<i>Présidente du jury</i>
Nadine HALBERSTADT	<i>Rapporteuse</i>
Fabien GATTI	<i>Rapporteur</i>
Benjamin LASORNE	<i>Examineur</i>
Raluca CIREASA	<i>Examinatrice</i>
Alexander MITRUSHCHENKOV	<i>Directeur de thèse</i>
Loïc JOUBERT-DORIOL	<i>Co-encadrant</i>

Remerciement

À mes parents et à mes deux sœurs, qui ont été mes piliers et ma source de force tout au long de ces trois années. Sans leur soutien inconditionnel et sans faille, je ne serais pas venu à bout de cette aventure.

À mes tuteurs, Loïc et Sasha, je suis reconnaissant pour leur patience infinie, leur motivation sans failles et la pédagogie exceptionnelle dont ils ont fait preuve depuis mon stage de Master 1 jusqu'à ma thèse. Loïc, pour sa constance et sa capacité à m'encourager à donner le meilleur de moi-même. Sasha, pour son honnêteté, son exigence et ses encouragements constants.

Mes sincères remerciements s'adressent à tous ceux qui ont contribué à l'achèvement de cette thèse. Tout d'abord, je suis profondément reconnaissant envers les membres de l'équipe de chimie théorique pour leur précieux soutien et leurs conseils éclairés tout au long de cette aventure scientifique. Je souhaite adresser mes remerciements les plus chaleureux à Madame Leonard, Isabelle, Etienne, Marius et Mirjana ainsi qu'à l'ensemble de mes amis et collègues de l'équipe. Leur bienveillance, leurs encouragements et leur présence ont été des sources d'inspiration constantes.

À Farah, pour toutes ces années d'amitié précieuse depuis notre rencontre en licence, où la science nous a réunies. Merci de continuer à faire partie de ma vie.

Un grand remerciement à Mirjana, dont les discussions passionnantes, tant sur le plan scientifique que sur le plan humain, ont illuminé mes journées de travail. Sa disponibilité et son soutien ont été inestimables.

Je souhaite également adresser mes remerciements à mes collègues doctorants de l'équipe chimie théorique, en particulier à Roland, Mohamed et Houda. Roland, pour sa droiture, ses conseils avisés et son calme à toute épreuve, qui ont été d'un soutien inestimable tout au long de ces trois années de recherche. Mohamed, qui est bien plus qu'un collègue, un véritable frère présent pour le meilleur et pour le pire.

Ma profonde gratitude va aux membres du jury pour avoir accepté de participer à ma thèse et pour leur disponibilité à évaluer mon travail. Leur expertise et leurs retours seront d'une grande valeur ajoutée pour ce travail de recherche.

Un merci tout particulier à Benjamin, membre du jury, avec qui j'ai réalisé mon premier projet de chimie théorique sur la dynamique non-adiabatique. Grâce à lui, ce projet est devenu un sujet passionnant et enrichissant. Benjamin a su rendre ce domaine fascinant et a été un excellent instructeur.

Je tiens également à exprimer toute ma gratitude à Raluca, qui a fourni les résultats expérimentaux et qui mène depuis des années des projets similaires sur d'autres systèmes. Ses retours précieux et son expertise expérimentale ont su clarifier et enrichir ce manuscrit.

Je voudrais également exprimer ma reconnaissance envers mon professeur de l'université de Montpellier, Dr C. Raynaud, qui m'a fait découvrir la chimie théorique. Sa passion pour ce domaine et son dévouement à l'enseignement ont été une source d'inspiration tout au long de mes études.

Pour finir, ma reconnaissance va à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à l'élaboration de ce travail de recherche. Leur soutien et leurs conseils ont été des éléments essentiels qui ont permis à ce projet de voir le jour. En particulier à mes tuteurs que je ne remercierai jamais assez.

Dans les moments de doute et de confusion, une citation de Niels Bohr m'a toujours aidé à garder le cap : *"Anyone who is not shocked by quantum theory has not understood it"*. Cette phrase m'a rappelé que la complexité que je rencontrais était une marque de la profondeur et de l'énigme de la science que nous étudions.

Rosa MASKRI
Le 12 avril 2024

Résumé

En 2018, une étude a révélé la possible influence de la dynamique électronique sur le transfert de proton, ou d'hydrogène dans la glycine et les halouraciles, grâce à une méthode pompe-sonde combinée à des impulsions ultracourtes. Ces avancées permettent d'observer des réactions chimiques ultra-rapides avec une résolution temporelle adaptée à la dynamique des électrons, nécessitant une collaboration étroite entre expérimentateurs et théoriciens pour interpréter les résultats. Ce manuscrit se concentre sur la modélisation des processus photochimiques, en particulier le possible transfert de proton ou d'hydrogène dans le fluorouracile, important pour son rôle dans les protocoles de traitement de cellules cancéreuses notamment en chimiothérapie. L'interprétation des résultats expérimentaux, basée sur l'analyse des fragments générés à la fin de la réaction photochimique, révèle plusieurs types de transferts. Parmi eux, certains impliquent le transfert d'un proton ou d'un hydrogène vers le carbone portant le fluor, malgré la rigidité du cycle aromatique. Cependant, d'autres fragments observés suggèrent l'existence de transferts de protons ou d'hydrogène supplémentaires, distincts de ceux qui seront présentés. D'un point de vue fondamental, l'échelle d'évolution temporelle des électrons et des noyaux devient similaire, donnant lieu à des effets non-adiabatiques qui impactent le cours des réactions chimiques. Les travaux présentés concernent le développement et l'utilisation de méthodes théoriques dans le but d'explorer ce processus par la modélisation. Une méthode de saut de surface a été utilisée pour modéliser la dynamique non-adiabatique (noyaux classique) du fluorouracile. Les trajectoires ne révèlent pas de transfert de proton ou d'hydrogène vers l'un des carbones du cycle aromatique, suggérant ainsi une probabilité d'occurrence faible pour ce processus. Cependant le transfert d'un hydrogène ou d'un proton vers l'oxygène le plus proche a été obtenue par simulation numérique grâce à une analyse statistique des trajectoires et du chemin réactionnel qui a permis d'identifier une condition initiale propice au transfert de proton ou d'hydrogène, démontrant sa potentialité.

Cette approche ne tient cependant pas compte de la cohérence initiale et des interférences potentielles aux temps courts. Pour remédier à ces limitations, une méthode entièrement quantique a été développée et testée. Elle repose sur l'utilisation d'une base de fonctions Gaussiennes pour décrire les noyaux, évitant ainsi une représentation sur grille dont la

complexité augmente exponentiellement avec le nombre de degrés de liberté. Les phénomènes non-adiabatiques rendent l'approche adiabatique traditionnelle inadéquate en raison de singularités et de la non-intégrabilité du potentiel. Pour contourner ces difficultés, notre méthode intègre une représentation "crude" adiabatique dépendante du temps pour décrire les électrons. Les résultats préliminaires obtenus sur des modèles suggèrent que cette approche pourrait résoudre efficacement les problèmes de représentation rencontrés.

Abstract

In 2018, a study revealed the possible influence of electronic dynamics on proton or hydrogen transfer in glycine and halouracils, using a pump-probe method combined with ultrashort pulses. These advancements allow the observation of ultra-fast chemical reactions with a temporal resolution suited to electron dynamics, requiring close collaboration between experimentalists and theorists to interpret the results. This manuscript focuses on modeling photochemical processes, particularly the possible proton or hydrogen transfer in fluorouracil, important for its role in cancer cell treatment protocols, especially in chemotherapy. The interpretation of experimental results, based on the analysis of the fragments generated at the end of the photochemical reaction, reveals several types of transfers. Among them, some involve proton or hydrogen transfer to the carbon bearing fluorine, despite the rigidity of the aromatic ring. However, other observed fragments suggest the existence of additional proton or hydrogen transfers, distinct from those presented here. From a fundamental perspective, the temporal evolution scale of electrons and nuclei becomes similar, and non-adiabatic effects may emerge. The presented work involves the development and use of theoretical methods to explore this process through modeling. A surface hopping method was used to model the non-adiabatic dynamics (classical nuclei) of fluorouracil. The trajectories do not show proton or hydrogen transfer to any of the carbons in the aromatic ring, suggesting a low probability for this process. However, the transfer of a hydrogen or proton to the nearest oxygen was observed through numerical simulation, with statistical analysis of the trajectories and the reaction pathway identifying an initial condition favorable to this transfer, demonstrating its potential. However, this approach does not account for initial coherence and potential interferences at short times. To address these limitations, a fully quantum method was developed and tested. It relies on using a Gaussian function basis to describe the nuclei, avoiding a grid representation whose complexity increases exponentially with the number of degrees of freedom. Non-adiabatic phenomena render the traditional adiabatic approach inadequate due to singularities and non-integrability of the potential. To overcome these challenges, our method integrates a time-dependent "crude" adiabatic representation to describe electrons. Preliminary results obtained from models suggest that this approach could effectively resolve the encountered representation issues.

Table des matières

Table des figures	xiii
Liste des tableaux	xix
Nomenclature	xxi
1 Introduction	1
1.1 Introduction générale	1
1.2 Les sensibilisateurs	11
1.3 Aspects expérimentaux sur les halouraciles	12
1.3.1 Méthode pompe-sonde	13
1.3.2 Génération d'harmoniques d'ordre élevé	13
1.3.3 Observations expérimentales	14
2 Méthodes théoriques	17
2.1 L'équation de Schrödinger dépendante du temps	17
2.1.1 L'équation de Schrödinger indépendante du temps	18
2.2 Expansion de Born-Huang	19
2.2.1 Généralités sur le problème de séparation des variables	19
2.2.2 Les bases adiabatiques	21
2.2.3 Modèle à deux états électroniques	21
2.2.4 Matrices de couplage cinétiques et potentielles	22
2.3 Approximation de Born-Oppenheimer	25
2.3.1 Limite de l'approximation de Born-Oppenheimer : Intersection conique	26
2.3.2 Les méthodes de dynamique quantique au-delà de l'approximation de Born-Oppenheimer	27
3 Les méthodes numériques : structures électroniques	29
3.1 Les méthodes ab initio	29

3.1.1	La méthode Hartree-Fock	29
3.1.2	Corrélation électronique	34
3.2	Bases de fonctions atomiques	35
3.2.1	Fonctions gaussiennes	35
3.2.2	Les fonctions de polarisation et les fonctions de diffusion	36
3.3	Les méthodes électroniques post Hartree-Fock	37
3.3.1	Les méthodes multi-configurationnelles	38
3.4	La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT	39
3.4.1	Les équations de Kohn et Sham	40
3.4.2	La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps TD-DFT	44
3.5	Détermination d'un chemin de réaction	45
3.5.1	Détermination d'un état de transition	46
3.5.2	Optimisation de l'état de transition avec une méthode STQN "Syn- chronous Transit-Guided Quasi-Newton method 2nd order"	47
3.5.3	Détermination d'un chemin de réaction intrinsèque (IRC) par une méthode implicite	50
4	Les méthodes numériques de dynamique nucléaire	53
4.1	Méthode de dynamique quantique "variational Multi-Configurational Gaus- sian" vMCG	54
4.2	Méthodes de dynamique mixtes : Surface Hopping (SH)	59
4.2.1	Utilisation de la dynamique classique pour générer les trajectoires nucléaires	60
4.2.2	Les fonctions d'onde électroniques	62
4.2.3	Propagation des fonctions d'onde électroniques	62
4.2.4	Algorithme de saut de surface	63
4.2.5	Ajustement de l'énergie cinétique	65
4.2.6	Initialisation des trajectoires : distribution de Wigner	65
5	Résultats des simulations numériques pour les 5-fluorouracile	69
5.1	Détails des calculs	71
5.1.1	Logiciels utilisés	71
5.1.2	Aspects techniques	72
5.2	Méthodes électroniques et nucléaires	72
5.2.1	Identification de la géométrie du tautomère étudié	72
5.2.2	Optimisation de l'état de transition du 5-Fluorouracile	73

5.2.3	Chemin de réaction intrinsèque IRC	73
5.3	Résultats de la dynamique nucléaire	74
5.3.1	Dynamiques mixte saut de surface “Surface Hopping”	74
5.3.2	Modification des conditions initiales pour la méthode de Surface Hopping	97
5.4	Conclusions	98
6	Méthode de dynamique quantique “Moving crude adiabatic” MCA comme alternative en présence d’intersections coniques	103
6.1	Introduction	104
6.2	Approche usuelle : dynamique quantique en représentation adiabatique . . .	104
6.3	Problèmes en présence d’intersections coniques	106
6.3.1	La phase géométrique	106
6.3.2	Le terme de correction diagonale Born-Oppenheimer “DBOC” . . .	107
6.3.3	Régularisation du terme DBOC	107
6.4	Principe de la méthode MCA	110
6.4.1	Aspects techniques et détails calculatoires	111
6.5	Résultats et comparaison de la méthode “MCA” avec une méthode exacte .	112
7	Conclusions	115
7.1	Conclusion des résultats numériques sur le 5-FU	115
7.2	Conclusions sur la méthode MCA	116
	Bibliographie	117
	Annexe A Régularisation du terme DBOC : détails analytiques	123
	Annexe B Résultats de la dynamique nucléaire du 5-FU par une méthode SH	127

Table des figures

1.1	Echelles de temps pour l'étude des réactions de photochimie, de femtochimie et d'attochimie	3
1.2	Réaction proposée basée sur l'analyse des fragments $m/z = 44$ et $m/z = 43$ (voir Fig. 1.6) de la molécule de 5-FU, indiquant un transfert de proton ou d'hydrogène du carbone C_6 vers le carbone C_5 après ionisation du système.	4
1.3	Structure du 5-fluorouracile obtenue par modification d'un groupe d'atomes de la thymine qui est remplacé par un halogène (fluor)	12
1.4	Adaptation de la méthode pompe sonde pour générer un premier pulse XUV issues des HHG et un second pulse VIS/NIR issu de la sonde[1].	13
1.5	Le spectre XUV obtenu pour une génération des harmoniques dans le Krypton	14
1.6	Les dépendances temporelles des signaux des fragments de masse $m/z = 44$ et $m/z = 44$ du 5-FU[2].	15
3.1	Choix d'un chemin en arc de cercle pour l'optimisation d'un ET avec la méthode QST. Cette approche utilise un arc de cercle passant par le réactif noté R, le point de départ noté X, le produit noté P et f le vecteur tangent normalisé à X	50
5.1	Calcul de la géométrie la plus stable pour chaque tautomère à une température de 473K	73
5.2	Représentation de la géométrie de l'état de transition lors du transfert du proton initialement lié au carbone C_6 (réactif) vers le C_5 (produit)	74
5.3	Calcul du chemin de réaction intrinsèque entre le réactif et le produit du transfert de proton en passant par l'état de transition optimisé, les 20 géométries sont calculées pour l'état fondamental ionique du 5-fluorouracile et sont reportées sur 50 états excités	75
5.4	Temps de vie passé dans chaque état pour 50 états excités, avec le nombre de fois où l'état 1 et l'état 50 sont visités	76

5.5	Temps de vie passé dans chaque état pour 70 états excités, avec le nombre de fois où l'état 1 et l'état 70 sont visités	77
5.6	Labels des liaisons les plus affectées par la dynamique durant les trajectoires	78
5.7	Suivi des changements de distances inter-atomiques des liaisons d'intérêt pour les trajectoires comprenant 50 états excités	79
5.8	Suivi des changements de distances inter-atomiques des liaisons d'intérêt pour les trajectoires comprenant 50 états excités pour la géométrie n°1 . . .	80
5.9	Suivi des changements de distances inter-atomiques des liaisons d'intérêt pour les trajectoires comprenant 50 états excités pour la géométrie n°2 . . .	80
5.10	Suivi des changements de distances inter-atomiques des liaisons d'intérêt pour les trajectoires comprenant 50 états excités pour la géométrie n°3 . . .	81
5.11	Suivi des changements de distances inter-atomiques des liaisons d'intérêt pour les trajectoires comprenant 50 états excités pour la géométrie n°4 . . .	81
5.12	Suivi des changements de distances inter-atomiques des liaisons d'intérêt pour les trajectoires comprenant 50 états excités pour la géométrie n°5 . . .	82
5.13	Suivi des changements de distances inter-atomiques des liaisons d'intérêt pour les trajectoires comprenant 50 états excités pour la géométrie n°6 . . .	82
5.14	Suivi des changements de distances inter-atomiques des liaisons d'intérêt pour les trajectoires comprenant 50 états excités pour la géométrie n°7 . . .	83
5.15	Suivi des changements de distances inter-atomiques des liaisons d'intérêt pour les trajectoires comprenant 50 états excités pour la géométrie n°8 . . .	83
5.16	Suivi des changements de distances inter-atomiques des liaisons d'intérêt pour les trajectoires comprenant 50 états excités pour la géométrie n°9 . . .	84
5.17	Suivi des changements de distances inter-atomiques des liaisons d'intérêt pour les trajectoires comprenant 50 états excités pour la géométrie n°10 . .	84
5.18	Suivi des changements de distances inter-atomiques des liaisons d'intérêt pour l'ensemble des trajectoires comprenant 70 états excités	86
5.19	Suivi des changements de distances inter-atomiques des liaisons d'intérêt pour les trajectoires comprenant 70 états excités pour la géométrie n°2 . . .	86
5.20	Suivi des changements de distances inter-atomiques des liaisons d'intérêt pour les trajectoires comprenant 70 états excités pour la géométrie n°7 . . .	87
5.21	Suivi des déviations des hydrogènes hors du plan avec 50 états excités, pour la trajectoire issue du Doublet 48 pour la géométrie n°5	89
5.22	Suivi des déviations des hydrogènes hors du plan avec 50 états excités, pour la trajectoire issue du Doublet 49 pour la géométrie n°3	89

5.23	Suivi des déviations des hydrogènes hors du plan avec 50 états excités, pour la trajectoire issue du Doublet 49 pour la géométrie n°8	90
5.24	Suivi des déviations des hydrogènes hors du plan avec 50 états excités, pour la trajectoire issue du Doublet 47 pour la géométrie n°3	90
5.25	Suivi des déviations des hydrogènes hors du plan avec 70 états excités, pour la trajectoire issue du Doublet 67 pour la géométrie n°1	91
5.26	Suivi des déviations des hydrogènes hors du plan avec 70 états excités, pour la trajectoire issue du Doublet 67 pour la géométrie n°5	92
5.27	Suivi des déviations des hydrogènes hors du plan avec 70 états excités, pour la trajectoire issue du Doublet 61 pour la géométrie n°6	92
5.28	Suivi des déviations des hydrogènes hors du plan, avec 70 états excités pour la trajectoire issue du Doublet 57 pour la géométrie n°7	93
5.29	Suivi des déviations des hydrogènes hors du plan avec 70 états excités, pour la trajectoire issue du Doublet 55 pour la géométrie n°2	93
5.30	Suivi des déviations des hydrogènes hors du plan avec 50 états excités, pour la trajectoire issue du Doublet 45 pour la géométrie n°10 où la liaison 2 est maximale (4.19 Å). Départ de l'hydrogène ou du proton de la liaison 2	94
5.31	Suivi des déviations des hydrogènes hors du plan avec 50 états excités, pour la trajectoire issue du Doublet 32 pour la géométrie n°5 où la liaison 1 est maximale (3.5 Å)	94
5.32	Suivi des déviations des hydrogènes hors du plan avec 70 états excités, pour la trajectoire issue du Doublet 53 pour la géométrie n°2 où la liaison 1 est maximale (5.32 Å). Départ de l'hydrogène de la liaison 1 (voir détails des longueurs de liaison N - H et O - H Fig. B.34).	95
5.33	Suivi des déviations des hydrogènes hors du plan avec 70 états excités, pour la trajectoire issue du Doublet 43 pour la géométrie n°5 où la liaison 2 est maximale (3.66 Å). Départ de l'hydrogène de la liaison 2 (voir détails des longueurs de liaison N - H et O - H Fig. B.33).	95
5.34	Suivi des déviations des hydrogènes hors du plan avec 70 états excités, pour la trajectoire issue du Doublet 65 pour la géométrie n°10 où la liaison 2 est maximale (3.75 Å). Départ de l'hydrogène de la liaison 2 (voir détails des longueurs de liaison N - H et O - H Fig. B.35).	96
5.35	Transfert d'un atome d'hydrogène ou d'un proton après modification des paramètres de vitesses du doublet 46 pour la géométrie n°10	99
5.36	Départ d'un atome d'hydrogène ou d'un proton après modification des paramètres de vitesses du doublet 46 pour la géométrie n°9	99

5.37	Suivi des déviations des hydrogènes hors du plan avec 50 états excités, pour la trajectoire issue du Doublet 46 pour la géométrie n°9 montrant le départ d'un proton ou d'un hydrogène, les paramètres de vitesses ont été modifiés .	100
5.38	Suivi des déviations des hydrogènes hors du plan avec 50 états excités, pour la trajectoire issue du Doublet 46 pour la géométrie n°10 montrant le transfert de l'hydrogène ou du proton de la liaison 2, les paramètres de vitesses de l'hydrogène 3 ont été modifiés	100
6.1	Comparaison entre des simulations adiabatiques effectuées sur une grille de point sans PG pour différentes valeurs du paramètre de régularisation η , pour la molécule de BMA	108
6.2	Comparaison entre des simulations adiabatiques effectuées sur une grille de points, sans PG avec différentes valeurs du paramètre de régularisation η . Les conditions initiales pour $C_4H_4^+$ sont : deux fonctions gaussiennes à $(-1.366, \pm 2.8 \times 10^{-3})$ avec des coefficients opposés, sur l'état adiabatique supérieur.	109
6.3	Comparaison de l'évolution temporelle de la population de l'état adiabatique supérieur entre la représentation MCA et le calcul exact	112
B.1	Suivie des changement de distances inter-atomiques des liaisons d'intérêt pour les trajectoires comprenant 70 états excités pour la géométrie n°1 . . .	128
B.2	Suivie des changement de distances inter-atomiques des liaisons d'intérêt pour les trajectoires comprenant 70 états excités pour la géométrie n°3 . . .	128
B.3	Suivie des changement de distances inter-atomiques des liaisons d'intérêt pour les trajectoires comprenant 70 états excités pour la géométrie n°4 . . .	129
B.4	Suivie des changement de distances inter-atomiques des liaisons d'intérêt pour les trajectoires comprenant 70 états excités pour la géométrie n°5 . . .	129
B.5	Suivie des changement de distances inter-atomiques des liaisons d'intérêt pour les trajectoires comprenant 70 états excités pour la géométrie n°6 . . .	130
B.6	Suivie des changement de distances inter-atomiques des liaisons d'intérêt pour les trajectoires comprenant 70 états excités pour la géométrie n°8 . . .	130
B.7	Suivie des changement de distances inter-atomiques des liaisons d'intérêt pour les trajectoires comprenant 70 états excités pour la géométrie n°9 . . .	131
B.8	Suivie des changement de distances inter-atomiques des liaisons d'intérêt pour les trajectoires comprenant 70 états excités pour la géométrie n°10 . .	131
B.9	Suivie des déviations des hydrogènes hors du plan avec 50 états excités, pour la trajectoire issue du Doublet 49 pour la géométrie n°10	132

B.10	Suivie des déviations des hydrogènes hors du plan avec 50 états excités, pour la trajectoire issue du Doublet 49 pour la géométrie n°5	132
B.11	Suivie des déviations des hydrogènes hors du plan avec 50 états excités, pour la trajectoire issue du Doublet 49 pour la géométrie n°10	133
B.12	Suivie des déviations des hydrogènes hors du plan avec 50 états excités, pour la trajectoire issue du Doublet 47 pour la géométrie n°1	133
B.13	Suivie des déviations des hydrogènes hors du plan avec 50 états excités, pour la trajectoire issue du Doublet 47 pour la géométrie n°2	134
B.14	Suivie des déviations des hydrogènes hors du plan avec 50 états excités, pour la trajectoire issue du Doublet 47 pour la géométrie n°5	134
B.15	Suivie des déviations des hydrogènes hors du plan avec 50 états excités, pour la trajectoire issue du Doublet 47 pour la géométrie n°6	135
B.16	Suivie des déviations des hydrogènes hors du plan avec 50 états excités, pour la trajectoire issue du Doublet 47 pour la géométrie n°7	135
B.17	Suivie des déviations des hydrogènes hors du plan avec 50 états excités, pour la trajectoire issue du Doublet 46 pour la géométrie n°3	136
B.18	Vitesses des atomes en coordonnées cartésiennes issues du calcul de fréquence	136
B.19	Vitesses des atomes en coordonnées cartésiennes de la géométrie 9 non modifiée	137
B.20	Vitesses des atomes en coordonnées cartésiennes de la géométrie 9 modifiée (trajectoire montrant un transfert d'hydrogène)	137
B.21	Vitesses des atomes en coordonnées cartésiennes de la géométrie 10 non modifiée	138
B.22	Vitesses des atomes en coordonnées cartésiennes de la géométrie 10 modifiée (trajectoire montrant un départ d'hydrogène)	138
B.23	Géométrie initiale du 5-FU en coordonnées cartésiennes (x, y, z), issue de la distribution de Wigner (géométrie n°9), correspondant à la trajectoire montrant le départ d'un atome d'hydrogène (voir Fig 5.36)	139
B.24	Géométrie initiale du 5-FU en coordonnées cartésiennes (x, y, z), issue de la distribution de Wigner (géométrie n°10), correspondant à la trajectoire montrant le transfert d'un atome d'hydrogène (voir Fig 5.35)	139
B.25	Géométrie initiale du 5-FU en coordonnées cartésiennes (x, y, z), issue de la distribution de Wigner : géométrie n°2	140
B.26	Géométrie optimisée du 5-FU neutre en coordonnées cartésiennes (x, y, z), avec les atomes numérotés de 1 à 12 comme indiqué dans la Fig B.30	140
B.27	Géométrie optimisée du 5-FU ionisé (cation) en coordonnées cartésiennes (x, y, z), avec les atomes numérotés de 1 à 12 comme indiqué dans la Fig B.30	141

B.28	Résultat du calcul de fréquence pour l'état de transition optimisé du 5-FU cation	142
B.29	Résultat du calcul de fréquence pour la géométrie optimisée du système 5-FU neutre	143
B.30	Labels des atomes de 1 à 12 pour l'halouracile fluor utilisés pour l'ensemble des simulations numériques	144
B.31	Suivi des distances N-H et O-H pour la trajectoire montrant le départ d'un d'hydrogène ou d'un proton (H/H^+)	144
B.32	Suivi des distances N-H et O-H pour la trajectoire montrant le transfert d'un d'hydrogène ou d'un proton (H/H^+)	145
B.33	Suivi des distances N-H et O-H pour la trajectoire avec 70 états excités, issue de la géométrie n°5 du Doublet 43.	145
B.34	Suivi des distances N-H et O-H pour la trajectoire avec 70 états excités, issue de la géométrie n°2 du Doublet 53.	146
B.35	Suivi des distances N-H et O-H pour la trajectoire avec 70 états excités, issue de la géométrie n°10 du doublet 65.	146
B.36	Schéma des modes normaux de vibration obtenus à partir du calcul de fréquences pour la géométrie de l'état de transition.	147
B.37	Populations pondérées de la trajectoire illustrant le départ (voir Fig. B.31) du proton ou de l'hydrogène, représentées par l'évolution de l'énergie du 5-FU en fonction du temps.	147
B.38	Populations pondérées de la trajectoire illustrant le transfert (voir Fig. B.32) du proton ou de l'hydrogène, représentées par l'évolution de l'énergie du 5-FU en fonction du temps.	148

Liste des tableaux

- B.1 Tableau des différents calculs effectués pour 200 états excités en TD-DFT, avec les bases et les fonctionnelles utilisées, l'énergie de l'état fondamental E_{SCF} (en eV) et le temps CPU de chaque calcul de TD-DFT (en heures). . . 127

Nomenclature

Acronyms / Abbreviations

5-FU 5-fluorouracile

CASSCF Complete Active Space Self-Consistent Field

CI Interaction de Configuration

DBOC Diagonal Born-Oppenheimer Correction

DFT Density-Functional Theory

DFVP Dirac-Frenkel Variational Principle

ET Etat de transition

GBF Gaussian Basis Function

GGA Generalized Gradient Approximation

HHG High Harmonic Generation

IC Intersection Conique

IRC Intrinsic Reaction Coordinate

LDA Local-Density Approximation

MCA Moving Crude Adiabatic

PG Phase géométrique

SEP Surface d'Energie Potentielle

TD-DFT Time Dependent Density-Functional Theory

TDVP Time Dependent Variational Principle

v-MCG variational Multiconfiguration Gaussi

Chapitre 1

Introduction

1.1 Introduction générale

Depuis la fin des années 90, de nouvelles techniques d'observation des phénomènes ultra-rapides ont connu une évolution constante. Ces méthodes expérimentales ont donné naissance à la femtochimie. Cette science étudie des réactions sur des échelles de temps inférieures à la picoseconde ($\leq 10^{-12}s$).

Grâce à un protocole de mesure novateur développé par Ahmed Zewail au cours de ses travaux de thèse dans les années 1970, les bases de cette nouvelle science ont été posées. Ce protocole a permis au chimiste de rédiger une série de trois articles en 1987 [3–5]. Ces articles ont joué un rôle déterminant dans l'émergence de la femtochimie et ont valu à Ahmed Zewail le prix Nobel de Chimie en 1999. Il a été récompensé pour ses travaux sur l'utilisation de la spectroscopie femtoseconde pour l'étude de l'état de transition au cours d'une réaction chimique. Ces travaux ont également permis d'utiliser une méthode expérimentale novatrice appelée "la méthode pompe sonde".

La méthode pompe sonde repose sur les principes suivants : une impulsion laser brève et intense, appelée la "pompe", interagit avec les molécules dans leur état gazeux pour déclencher la réaction chimique. Ensuite, une seconde impulsion laser, moins intense et appelée la "sonde", est envoyée à un intervalle de temps précis après la première impulsion. Ce second signal permet de mesurer l'effet de l'excitation initiale induite par la pompe. Le signal mesuré correspond à celui obtenu lors de l'interaction avec la pompe, suivi de l'effet de la sonde. En modifiant le délai entre les deux impulsions, les expérimentateur-riche-s peuvent reconstituer l'évolution du système chimique étudié étape par étape.

Au fil du temps, des progrès significatifs ont été réalisés, permettant de générer des impulsions encore plus brèves, de l'ordre de la femtoseconde et au-delà ($\leq 10^{-15}s$). Ces avancées sont en grande partie attribuées aux techniques permettant de manipuler et contrôler

les impulsions laser avec une extrême précision, pour générer des impulsions ultra-brèves. Ces techniques, ont permis cette année à Pierre Agostini, Anne L'Huillier et Ferenc Krausz de remporter le prix Nobel de physique 2023 [6]. Les contributions de L'Huillier à ce domaine ont débuté dans les années 1980 lorsqu'elle a étudié les harmoniques de haute fréquence de la lumière ultraviolette créées lorsque l'impulsion laser infrarouge est focalisée à haute intensité et interagit avec des atomes de gaz nobles [7, 8]. Dans les bonnes conditions, ces harmoniques peuvent interférer les unes avec les autres pour créer des impulsions extrêmement courtes. Pour obtenir ce type de signal, il est nécessaire de combiner la lumière sur une large bande de fréquence. En effet, plus l'impulsion est courte, plus la largeur de bande de lumière requise pour la créer est grande. L'Huillier et ses collègues du CEA-Saclay ont découvert que la génération d'harmoniques d'ordre élevé "(HHG pour l'anglais "High Harmonic Generation")" dans les gaz nobles produit un large plateau d'harmoniques qui peuvent être combinées pour générer des impulsions ultracourtes dans le domaine ultraviolet.

Cependant, la création d'impulsions utilisables qui pouvaient être caractérisées s'est avérée très difficile. Ce n'est qu'en 2001 qu'Agostini a réussi à créer un train d'impulsions, chacune ayant une durée de 250 attosecondes ($10^{-18}s$)[9]. Travaillant également au CEA-Saclay, son équipe a recombinaison les impulsions ultracourtes dans le domaine ultraviolet avec la lumière infrarouge pour créer un effet d'interférence qui lui a permis de caractériser la longueur et la fréquence de répétition des impulsions.

Vers la même époque, Krausz travaillait à l'Université de technologie de Vienne, lui et ses collègues ont développé une technique pour séparer des impulsions ultracourtes individuelles d'un train d'impulsions [10, 11]. Ces impulsions isolées avaient une durée de 650 attosecondes et ont été utilisées pour étudier un processus au cours duquel les électrons sont arrachés de leurs atomes.

Leur contribution a permis à d'autres domaines scientifiques de se développer. Ces HHG sont obtenues avec un laser intense et ultra-court qui est focalisé sur un échantillon d'atomes à l'état gazeux généralement un gaz noble (exemple : Ar, Xe, Kr...). Les électrons du système sont soumis à des champs électriques très forts. Sous l'influence de ces champs, les électrons peuvent être arrachés des atomes dans leur état gazeux, créant ainsi un nuage d'électrons libres et des ions. Les électrons libérés lors de ce processus sont soumis aux forces électromagnétiques, notamment au champ du laser. Après avoir été arrachés, ils sont réaccélérés par ce champ, dont la direction change au cours du cycle laser, et peuvent ensuite réintégrer le nuage électronique des atomes gazeux d'où ils proviennent. Lorsque les électrons réaccélérés réintègrent les atomes dans leur état gazeux, ils peuvent libérer de l'énergie sous forme de photons. Le but de ce processus est de produire des photons à très haute énergie permettant d'étudier la structure électronique de molécules avec une haute

résolution temporelle. Ces développements expérimentaux ouvrent aujourd’hui la voie à de tout nouveaux domaines de recherche connus sous le nom d’attophysique et d’attochimie qui étudient l’évolution des particules à des échelles de temps comprises entre 10^{-15} s et $\leq 10^{-18}$ s (Fig 1.1). En 2018, une étude de photochimie a mesuré des dynamiques avec des

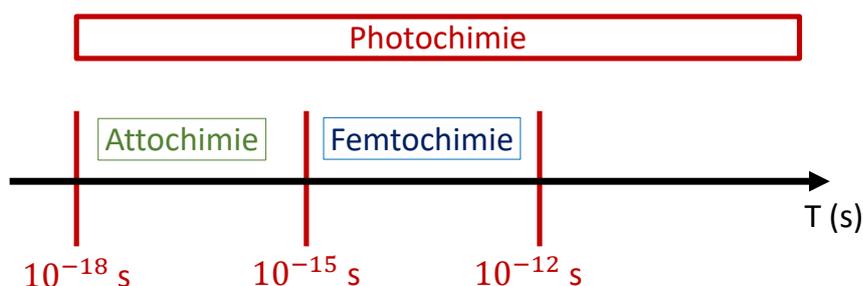


FIGURE 1.1 Echelles de temps pour l’étude des réactions de photochimie, de femtochimie et d’attochimie

dépendances temporelles opposées décroissance et croissance pour des couples de fragments qui diffèrent en masse d’une unité atomique au sein de molécules telles que la glycine[1] et les halouraciles[12, 2]. L’interprétation des dynamiques indique la possible signature d’un transfert¹ impliquant un proton ou un hydrogène². Cette étude a été rendue possible grâce à l’adaptation de la méthode pompe-sonde, combinée à l’utilisation d’impulsions générées par les (HHG) grâce à un laser à haute résolution temporelle, développé par les lauréats du prix Nobel de physique 2023.

L’expérience sur les 5-flourouraciles qui sera discutée dans ce manuscrit implique l’utilisation de pulsations ultrabrefs générées par la méthode de génération d’harmoniques dans un gaz noble. Les impulsions XUV, d’une durée d’environ 1,5 fs et avec un spectre s’étendant dans le domaine XUV entre 16 eV et 52 eV (Fig 1.5), ont été utilisées comme impulsion de pompe pour déclencher la réaction. Un deuxième pulse, appelé sonde, d’une durée de 4,5 fs dans le domaine proche infrarouge (NIR-VIS) [13, 14] pour l’anglais “Near Infrared Visible”, vient ensuite sonder la réaction. La résolution temporelle de l’expérience est déterminée par les

1. Nous faisons référence ici à un transfert de particules (H) ou (H^+), et non à une migration de charge. Le transfert implique une modification de la géométrie du système, avec des noyaux qui s’adaptent, tandis que la migration désigne un processus plus rapide laissant la molécule rigide, sans changement dans sa géométrie. Dans notre cas, les atomes de la molécule sont en mouvement, ce qui entraîne une distorsion de la géométrie du système lors du transfert de proton (H^+) ou d’hydrogène (H).

2. La différence entre un atome d’hydrogène (H) et un proton (H^+) réside dans le fait que l’hydrogène est constitué d’un électron et d’un proton, tandis que (H^+) est un proton qui a perdu son électron. Dans les expériences réalisées sur les halouracils, il est impossible de déterminer si le transfert au sein de la molécule concerne un atome d’hydrogène complet ou seulement un proton. Théoriquement, une étude axée sur la densité électronique pourrait apporter des éclaircissements à ce sujet, mais n’a pas encore été réalisée.

pulses de la pompe et de la sonde. Les fragments produits suite à l'interaction des molécules avec les pulses pompe et sonde sont détectés en fonction de leur masse. En modifiant le délai entre les deux signaux XUV et NIR, on obtient des dépendances temporelles de signaux de fragments différents. Trois couples de fragments ont été analysés par spectrométrie de masse, où l'augmentation de l'intensité d'un fragment au détriment d'un autre indique un transfert de proton ou d'hydrogène au sein de la molécule de 5-fluorouracile (d'autres expériences qui ont été menés sur d'autres molécules notamment le 5-bromouracile ne seront pas présentés ici). Plus précisément pour le 5-FU, le fragment $m/z = 43$ augmente tandis que le fragment $m/z = 44$ diminue avec un délai de 10 fs (voir Fig 1.2 et Fig 1.6). De même d'autres résultats sur le 5-FU qui ne seront pas présentés ici concernant le fragment $m/z = 31$ qui augmente au détriment du fragment $m/z = 32$ qui diminue avec un délai d'environ 12 fs. Ces résultats montrent clairement la dynamique des transferts de protons ou d'hydrogène dans la molécule de fluorouracile.

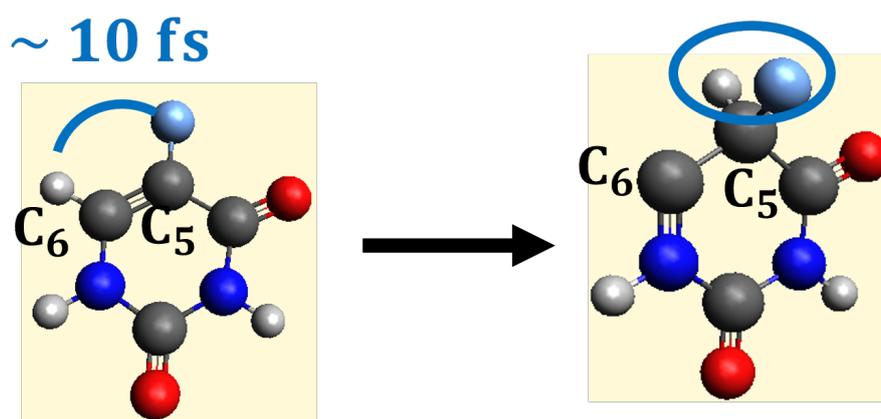


FIGURE 1.2 Réaction proposée basée sur l'analyse des fragments $m/z = 44$ et $m/z = 43$ (voir Fig. 1.6) de la molécule de 5-FU, indiquant un transfert de proton ou d'hydrogène du carbone C_6 vers le carbone C_5 après ionisation du système.

L'adaptation de la méthode pompe-sonde avec des pulses ultrabrefs nous permet désormais d'observer des réactions chimiques grâce à des impulsions laser d'une durée comparable au temps caractéristique des électrons, tout en suivant simultanément les mouvements des noyaux. Ces recherches ouvrent de nouvelles perspectives passionnantes pour la compréhension de l'évolution des systèmes biologiques lorsqu'ils sont exposés à des radiations intenses. Ces avancées nous conduisent à explorer plus en profondeur l'importance des interactions entre électrons et noyaux dans le déclenchement des réactions chimiques. À long terme, cette nouvelle discipline pourrait ouvrir la voie à un nouveau type de contrôle chimique, même à des échelles de temps extrêmement courtes. La possibilité future de maîtriser de tels phénomènes pourrait avoir des implications significatives pour notre compréhension de

l'impact des rayonnements ionisants sur la dégradation de l'ADN[15] soumis à des radiations intenses. Toutefois, avant d'espérer exercer un contrôle sur ces réactions, une compréhension approfondie de tous les phénomènes en jeu est essentielle.

L'atmosphère est un domaine émergent où, bien que les concepts et phénomènes soient relativement bien compris, une collaboration étroite entre les expérimentateur·rice·s et les théoricien·ne·s reste essentielle pour l'analyse des résultats expérimentaux. En effet, l'utilisation de pulses de large bande couvrant plusieurs dizaines d'eV peut induire l'excitation simultanée, cohérente et incohérente, de plusieurs états électroniques, rendant l'interprétation des résultats impossible sans un apport théorique approprié.

Cette capacité à suivre en temps réel des événements chimiques à des échelles de temps aussi courtes a ouvert de nouvelles perspectives pour la compréhension des réactions chimiques ultra-rapides. Nous devons à présent aller au-delà des approximations habituellement faites pour l'étude des mouvements électrons-noyaux et dépasser la simple séparation de leurs mouvements. L'échelle de temps et l'impulsion énergétique auxquelles les atomes sont soumis dans les réactions d'atmosphère nécessitent une base théorique solide pour expliquer comment "ce voyage" [16] est effectué et perçu par les particules. Ce processus complexe exige une collaboration étroite entre diverses disciplines scientifiques. Elle repose sur la coopération entre les expérimentateur·rice·s, qui développent les outils nécessaires pour observer ces réactions, et les théoricien·ne·s, qui apportent leur expertise en mécanique quantique et en modélisation informatique. Cette collaboration étroite entre les expérimentateur·rice·s et les théoricien·ne·s est la clé de notre compréhension et de nos prévisions concernant ces phénomènes, dans l'objectif ultime de pouvoir les contrôler un jour. À cette échelle, de nouveaux processus émergent, où la distinction temporelle entre les mouvements des électrons et des noyaux perd sa signification et l'approximation de Born-Oppenheimer ne peut plus être employée.

L'approximation de Born-Oppenheimer[17, 18]est le premier édifice dans le cadre de notre compréhension de la chimie à l'échelle de l'atome et des particules qui le composent. Dans cette approximation, les évolutions temporelles des électrons et des noyaux s'effectuent sur des échelles de temps différentes. On sépare alors les mouvements des deux sous-ensembles, électrons-noyaux, en considérant que les électrons s'ajustent instantanément aux mouvements des noyaux presque deux mille fois plus lourds que les électrons. En chimie quantique, on cherche à résoudre l'équation de Schrödinger moléculaire. L'approximation de Born-Oppenheimer simplifie grandement cette résolution, puisqu'elle considère que les noyaux oscillent autour d'une position d'équilibre et évoluent dans un champ moyen généré par le mouvement des électrons. On néglige alors le terme d'énergie cinétique des noyaux dans l'expression de l'hamiltonien moléculaire. En développant la résolution de l'équation

de Schrödinger dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer sur une base qui diagonalise l'hamiltonien électronique, on obtient des états électroniques découplés les uns des autres associés à des surfaces d'énergie potentielles SEP représentant des états électroniques avec différentes énergies sur lesquelles les noyaux se déplacent. La base utilisée pour obtenir ces SEP est la base adiabatique où dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, les couplages entre les SEP sont négligés. Cette approche a encore un sens physique autour de la plage énergétique de l'état fondamental du système. Cet état fondamental représente l'énergie la plus basse et la plus stable qu'un système puisse avoir. Cependant, la résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer n'a plus de sens physique dès lors qu'on s'éloigne de l'état fondamental du système étudié qui, dans le cas général, est découplé des états excités plus élevés en énergie. En interagissant avec la lumière, que l'on considère comme une perturbation électromagnétique appliquée au système, ce dernier va effectuer une transition électronique depuis son état fondamental vers un état excité. Dans le cas général, ces états excités peuvent être découplés lorsque la perturbation appliquée au système est dans le domaine du visible, bien que pour certains systèmes, des croisements entre les SEP sont possibles même à basse énergie dans le domaine UV visible. Les réactions chimiques dans cette gamme énergétique sont des réactions de photochimie, où dans certains cas nous pouvons avoir quelques états excités découplés entre eux. Mais lorsque l'on atteint des énergies plus grandes, les états excités peuvent être couplés avec d'autres états excités, cela revient à l'augmentation de la densité des états électroniques [19, 20] dans des gammes hautes en énergie. C'est-à-dire que l'on doit considérer un grand nombre d'états excités dans une petite plage énergétique. On peut donc affirmer que plus, on s'éloigne de l'état fondamental, plus les états excités sont proches les uns des autres et plus les couplages entre les états excités sont importants et ne peuvent plus être négligés.

Le mouvement des électrons est modifié, leur temps caractéristique défini à partir de la différence d'énergie entre deux états électroniques augmente. La comparaison des temps caractéristiques entre les mouvements des électrons et des noyaux passe alors par la comparaison des couplages entre deux états électroniques et leur différence énergétique. Lorsque les temps caractéristiques des deux sous-ensemble se rapprochent et sont approximativement du même ordre de grandeur, l'utilisation de l'approximation de Born-Oppenheimer n'est plus pertinente au vu du fort couplage entre les états excités. Usuellement, à haute énergie, on cherche à s'affranchir de cette approximation et d'inclure des termes de couplage entre les états électronique qu'on appelle les couplages non adiabatiques. L'une des questions à laquelle on souhaite donner des réponses est comment suivre l'évolution des électrons et des noyaux au-delà de l'énergie de l'état fondamental du système où l'approximation de

Born-Oppenheimer n'est plus valide ? Comment considérer le couplage entre les électrons et les noyaux lorsque leurs temps caractéristiques peuvent être du même ordre de grandeur ?

Les méthodes de dynamique tout quantique semblent être le meilleur moyen de suivre l'évolution temporelle à la fois des électrons et des noyaux en prenant en compte les couplages non-adiabatiques. Il s'agit donc de résoudre numériquement l'équation de Schrödinger avec un hamiltonien moléculaire en prenant en compte les couplages cinétiques et potentiels électrons-noyaux. Plusieurs méthodes numériques de dynamique quantique ont déjà été développées pour une description totalement quantique de l'évolution des particules d'un système au-delà de l'état fondamental. Mais ces méthodes restent extrêmement coûteuses en temps de calcul. En effet, les temps de calculs augmentent exponentiellement avec le nombre de particules, on se heurte alors à ce qu'on appelle "the exponential wall"[21, 22] qui est un mur exponentiel pour la résolution numérique de l'équation de Schrödinger. Ce phénomène est l'une des raisons pour lesquelles certaines simulations en chimie quantique sont limitées en termes de taille du système étudié et de précision de calculs en raison des ressources informatiques limitées. C'est un fait admis, la résolution numérique de l'équation de Schrödinger est gouvernée par un compromis entre précision et temps de calcul. L'utilisation de méthodes de dynamique quantique pour résoudre l'équation de Schrödinger sur des petits systèmes modèles reste réalisable. Cependant, lorsqu'on souhaite étudier des molécules biologiques contenant de nombreux noyaux et électrons, à titre d'exemple, la molécule d'halouracile fluor étudiée est composée de 12 noyaux et de 57 électrons. Certaines méthodes quantiques telle que la méthode d'interaction de configuration CI pour l'anglais "Configuration Interaction"[23] employée pour le calcul de la structure électronique incluant des interactions entre différentes configurations électroniques demanderaient un temps de calcul supérieur à l'âge de l'univers pour produire des résultats exploitables.

Pour aborder la dynamique de systèmes biologiques de manière raisonnable, il est nécessaire d'utiliser des méthodes adaptées au suivi de la dynamique des électrons et des noyaux, avec des temps de calcul raisonnables. Des méthodes de dynamique quantique plus récentes, comme la méthode MCA "Moving Crude Adiabatic", emploient des modèles adaptés à leurs systèmes d'étude. Cependant, cette adaptation implique la préalable création d'un modèle d'hamiltonien spécifiquement ajusté pour chaque système considéré. Cette démarche découle du fait qu'un hamiltonien moléculaire exact, utilisable sans de nombreuses modifications, n'est pas encore disponible. L'objectif étant de généraliser ces méthodes pour les rendre applicables à une variété de systèmes sans nécessiter de modifications majeures. Il est important de noter que le développement de ces modèles demande un investissement de temps supplémentaire. Les raisons pour lesquelles ces méthodes récemment développées utilisent un hamiltonien modèle au lieu d'un hamiltonien exact sont, d'une part, au vu de la

nécessité de valider la méthode avant de la généraliser, et, d'autre part, car la généralisation de la méthode nécessite plus de temps pour être élaborée.

Une partie de ce travail de thèse a consisté à appliquer la méthode de dynamique tout quantique MCA à un modèle vibronique linéaire bidimensionnel pour la simulation des processus moléculaires comprenant des transitions non adiabatiques en présence d'une intersection conique. Ces IC représentent les croisements entre deux SEP. Dans un système à deux coordonnées, ce phénomène a généralement lieu pour une géométrie donnée où les SEP forment un cône centré sur le point de dégénérescence. La dégénérescence signifie que ces états ont la même énergie [18], elle est particulièrement importante autour de l'IC car elle permet des transitions électroniques non radiatives entre les états électroniques dégénérés. Les transitions non radiatives impliquent des changements dans la distribution électronique de la molécule sans émission de lumière. On distingue alors deux types d'intersections, celles qui sont principalement dues à des considérations de symétrie moléculaire et celles qui sont accidentelles [18]. Pour la modélisation de processus photochimiques, il est nécessaire de prendre en compte le mouvement des électrons et des noyaux pour suivre leur passage de l'état fondamental vers les états excités. La méthode MCA a déjà été testée et validée à basse énergie sur l'état fondamental. Le but de ce travail était de la tester sur un modèle à deux états excités en présence d'IC pour le cation bis(méthylène) adamantyl et le cation butatriène. Elle vient pallier certaines méthodes numériques de dynamique quantique déjà existantes qui nécessitent uniquement l'accès à des informations locales fournies par les états adiabatiques calculés avec les logiciels de chimie quantique aux centres des gaussiennes. Ces méthodes de dynamique quantique utilisent uniquement des fonctions gaussiennes localisées pour les noyaux. Les modèles de grille ou globaux ne sont plus nécessaires pour représenter l'énergie potentielle. Ces approches sont difficiles à appliquer lorsqu'une IC est impliquée, pour deux principales raisons : i) L'opérateur d'énergie cinétique des noyaux appliqué à la fonction d'onde électronique dans une base adiabatique donne lieu à un terme inversement proportionnel à l'énergie entre deux SEP (modèle à deux dimensions). Ce terme devient singulier et non intégrable lorsqu'une IC est impliquée, car dans ce cas la différence d'énergie entre les deux SEP vaut zéro. C'est le terme DBOCs[24] pour l'anglais "Diagonal Born-Oppenheimer Corrections" qui est une correction diagonale de l'approximation de Born-Oppenheimer dans une base adiabatique, car une partie de l'énergie cinétique des noyaux est prise en compte. ii. La phase géométrique (PG) [25, 26] implique que les fonctions d'onde électroniques sont à double valeur. Cela a également un impact sur le paquet d'ondes nucléaires et doit être soigneusement inclus. Cependant, les fonctions gaussiennes ne peuvent pas rendre compte de la PG, car elles sont à valeur unique. La représentation MCA est une alternative à l'approche adiabatique et s'affranchit des difficultés qui y sont liées. Une partie

de ce travail de thèse va présenter l'application de MCA aux états excités dans le cas de transitions non adiabatiques en présence d'une IC. Tout d'abord, nous montrons que nous ne pouvons pas négliger les termes DBOC et ni la PG dans la représentation adiabatique. Ensuite, nous montrons que la régularisation du terme DBOCs n'est pas suffisante pour reproduire la dynamique exacte sur une grille dans ces conditions, soit sans la prise en compte des effets de la PG il n'est pas suffisant de régulariser DBOCs pour reproduire la dynamique calculée de façon exacte. Ensuite, nous montrons que MCA est capable de décrire avec précision la dynamique des deux systèmes modèles qui sont le cation bis(méthylène) adamantyl composé de 30 noyaux et 89 électrons et du cation butatriène composé de 8 noyaux et de 27 électrons.

La méthode MCA[27] a été utilisée avec un hamiltonien modèle basé sur l'approximation harmonique pour chaque système[28–30]. Ces modèles sont largement documentés dans la littérature et ont été choisis car ces deux molécules possèdent toutes deux une intersection conique due à leurs symétries respectives sur les deux premiers états excités au-dessus de l'état fondamental. La méthode MCA qui sera présentée ici, dans le cadre de l'approximation harmonique, est principalement adaptée à basse énergie pour traiter des processus d'absorption de la lumière par les molécules, soit des processus photochimiques. La généralisation de cette méthode sur d'autres systèmes à basse énergie nécessiterait le calcul de nouveaux paramètres pour l'hamiltonien modèle qui devra être développé au préalable. En ce qui concerne l'application de cette méthode à haute énergie, ça nécessiterait l'utilisation d'un l'hamiltonien exacte pour rendre compte de l'anharmonicité des états électroniques à plus haute énergie. Qu'on veuille généraliser la méthode à basse énergie ou l'adapter à haute énergie sur divers systèmes, il faudrait implémenter les intégrales à calculer pour suivre la dynamique des particules. Bien que ces implémentations sont nécessaires pour pouvoir appliquer cette méthode sur tous types de systèmes ou sur un système spécifique, elles restent chronophages. Il faudra donc attendre encore quelque temps avant d'envisager son emploi à très haute énergie, dans des plages énergétiques telles que le domaine XUV (extrême ultraviolet). Alors quelle méthode de dynamique pouvons-nous envisager pour l'étude de processus d'atmosphère, plus précisément pour comprendre l'expérience menée par les expérimentateur-riche-s sur le 5-FU ?

Il n'est pas encore envisageable d'employer une méthode tout quantique pour la description de l'expérience menée sur les halouraciles et sur la glycine. Notamment car cette expérience implique une ionisation suivie d'un transfert de proton en quelques femtosecondes. Ce processus qui a lieu dans le domaine XUV est plus complexe qu'un simple processus d'absorption dans le domaine du visible. À titre d'exemple, si l'on souhaitait utiliser la méthode MCA pour décrire ces phénomènes, il faudrait tout d'abord la tester à haute énergie et donc utiliser un hamiltonien exact pour prendre en compte l'anharmonicité des états

électroniques. De plus, la densité des états excités est telle qu'il faudrait considérer un grand nombre de croisements entre les états et d'intersections coniques possibles. La taille de ces petits systèmes biologiques ainsi que la dynamique ultra-rapide qui a lieu complexifie la possibilité d'utiliser une méthode tout quantique. Avant de pouvoir adapter les méthodes de dynamique tout quantique à ce type de processus, comment envisager l'étude de dynamique ultra-rapide comprenant plusieurs états excités pour le suivi de l'évolution des électrons et des noyaux pour un système comme le 5-FU composé de 57 électrons et de 12 noyaux ?

Hormis les méthodes de dynamique tout quantique, des méthodes mixtes alliant mécanique quantique et mécanique classique existent. Ce type d'approche est bien plus adapté au traitement de systèmes biologiques réels. Même si une méthode mixte est bien moins précise qu'une méthode tout quantique, elle est bien moins coûteuse en temps de calculs et permet de garder une description quantique des états excités générés par le mouvement des électrons pour faire évoluer les noyaux classiquement[31]. C'est le choix qui a été fait dans ce travail de thèse et qui sera présenté : l'utilisation d'une méthode de saut de surface dite "Surface Hopping" SH, qui va tout d'abord calculer les états électroniques quantiques avec la TD-DFT pour l'anglais "Time Dependent Density-Functional Theory"[32]. Cette méthode qui calcule les monoexcitations pour le traitement des électrons nous donne accès aux SEP. Les noyaux sont ensuite propagés classiquement sur ces états quantiques. La puissance de cette méthode réside dans sa capacité à prendre en compte les couplages non-adiabatiques et d'utiliser un algorithme de saut qui permet de sauter d'une surface à l'autre au cours de la dynamique[33, 34]. Cette méthode est d'autant plus adaptée pour étudier le transfert observé au sein du 5-FU. Les expériences d'ionisation via radiation synchrotron, utilisant une radiation de bande étroite, fournissent des informations sur l'apparition des fragments impliquant un transfert. Cela permet de réaliser des excitations à des énergies spécifiques, et d'obtenir des informations précises sur les énergies d'ionisation des différents états excités ainsi que sur les seuils d'ionisation dissociative correspondant à la formation des différents fragments. On peut donc utiliser ces données pour spécifier le nombre d'états excités à inclure dans le système en ayant accès aux énergies de ces états excités.

La méthode SH utilisée pour générer des trajectoires mixtes procède de la façon suivante : tout d'abord, on spécifie le nombre d'états excités à inclure dans la dynamique. Ensuite, on fait une distribution de Wigner[35] pour obtenir différentes géométries et vitesses initiales du système. Enfin, on lance les trajectoires en choisissant un générateur de nombre aléatoire qui sera utilisé pour déterminer sur quel état excité effectuer le saut à intervalle régulier. La probabilité de saut est pilotée par le calcul des couplages non-adiabatiques entre les états électroniques[36, 37].

Près de 600 trajectoires ont été générées pour 10 géométries issues de la distribution de Wigner pour une durée de 150 fs. Aucune de ces trajectoires n'a permis d'observer le transfert du proton, mais d'autres analyses seront présentées pour comprendre pourquoi ce transfert n'a pas lieu numériquement et quelles sont les améliorations à apporter à la méthode SH pour rendre compte des résultats expérimentaux.

Trois codes ont été générés pour analyser l'ensemble des trajectoires. Le premier code analyse l'évolution des longueurs de liaisons au cours de la dynamique. Un second programme étudie le temps moyen passé dans chaque état électronique au cours de l'évolution des atomes sur les différentes SEP. Un troisième code étudie la déviation des atomes d'hydrogène hors du plan. La molécule dans son état fondamental étant plane, on définit un plan contenant ces atomes avant d'enclencher la dynamique du système. Cette analyse est très importante, car pour le transfert d'un proton ou d'un atome d'hydrogène au sein de la molécule, la trajectoire s'effectue hors du plan de la molécule pour se lier à un autre atome de carbone (Fig. 1.2).

1.2 Les sensibilisateurs

En chimie, les halouraciles sont utilisés comme sensibilisateurs[38] pour déclencher des réactions chimiques spécifiques, et également comme radiosensibilisateurs afin d'augmenter l'efficacité des radiothérapies. Dans l'expérience étudiée dans cette thèse, le sensibilisateur utilisé est le 5-fluorouracile (5-FU).

Les espèces réactives de l'oxygène (ERO) désignent des molécules ou ions contenant des atomes d'oxygène hautement réactifs en raison de la présence d'électrons non appariés ou de liaisons oxygène-oxygène instables[39]. Ces espèces peuvent rapidement réagir avec d'autres molécules dans leur environnement, entraînant des modifications chimiques significatives.

Les ERO générées, telles que les radicaux libres d'oxygène, sont extrêmement réactives et peuvent interagir avec des composants cellulaires comme les protéines, les lipides et l'ADN. Cette réactivité peut causer des dommages cellulaires, notamment dans les cellules cancéreuses, qui sont souvent plus sensibles aux dommages oxydatifs que les cellules saines. La radiothérapie tire parti de ces espèces réactives d'oxygène pour cibler et détruire les cellules cancéreuses, tout en minimisant les effets sur les cellules saines avoisinantes.

Au cours de la chimiothérapie, le 5-FU remplace la thymine (Fig. 1.3) dans l'ADN des cellules, qu'il s'agisse de cellules saines ou cancéreuses. Il a été constaté qu'un traitement combinant le 5-FU à une radiothérapie permet une élimination plus rapide et plus efficace des cellules cancéreuses, tout en nécessitant des doses de radiation plus faibles que celles requises en l'absence de chimiothérapie. Le rôle du 5-FU est donc essentiel dans notre compréhension des dommages ionisants affectant l'ADN.

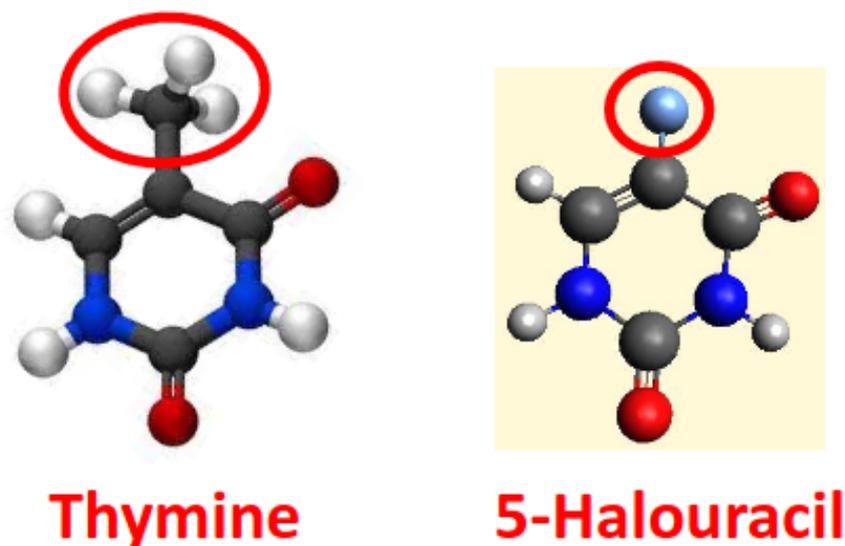


FIGURE 1.3 Structure du 5-fluorouracile obtenue par modification d'un groupe d'atomes de la thymine qui est remplacé par un halogène (fluor)

1.3 Aspects expérimentaux sur les halouraciles

Depuis 2014, plusieurs expériences ont été réalisées sur les halouraciles dans divers contextes³. Pour la génération des HHG, des gaz nobles tels que le krypton, le xénon ou l'argon ont été utilisés. Il est impossible de déterminer l'énergie de l'état ou des états impliqués dans le transfert d'un proton ou d'un hydrogène. Cependant, les expériences initiées par des pulses XUV générés par HHG avec la radiation synchrotron fournissent des informations sur le seuil d'apparition des fragments. L'un des couples de fragments observés, impliquant le transfert d'un proton (H^+) ou d'un hydrogène (H), est illustré dans la figure (Fig 1.6). Ce transfert se produit en environ 10 fs, ce qui correspond à l'apparition du fragment $m/z = 43$ et à la disparition du fragment $m/z = 44$, associés respectivement aux espèces $[HNCO]^+$ et $[HNCOH]^+$. Les molécules de 5-FU sont vaporisées à des températures de 473 K, ce qui permet de négliger toutes les interactions entre les molécules dans leur état gazeux.

Il faut cependant souligner que les résultats numériques obtenus au cours de ce travail de thèse indiquent un transfert de proton ou d'hydrogène vers l'oxygène le plus proche, comme l'illustre la figure (Fig 5.35), présentée dans le chapitre (Chap. 5).

3. Les recherches ont porté sur les 5-halouraciles, avec des variations de l'halogène, notamment 5-FU, 5-CIU et 5-BrU.

1.3.1 Méthode pompe-sonde

La méthode pompe-sonde employée lors de l'expérience sur les halouraciles consiste à envoyer un premier pulse dans le domaine XUV d'une durée de 1.5 fs, suivi d'un second pulse dans le domaine NIR d'une durée de 4.5 fs (Fig 1.4). Les signaux des fragments générés par l'absorption des impulsions pompe et sonde ont été enregistrés en fonction du délai entre ces deux impulsions. Il est important de noter que, bien que la (Fig 1.4) illustre les processus expérimentaux utilisés, elle ne montre pas explicitement la phase de génération des harmoniques d'ordre élevé nécessaire à la production des impulsions XUV, appelées pompe. L'impulsion VIS-NIR, quant à elle, provient directement du laser et est désignée comme sonde dans l'expérience.

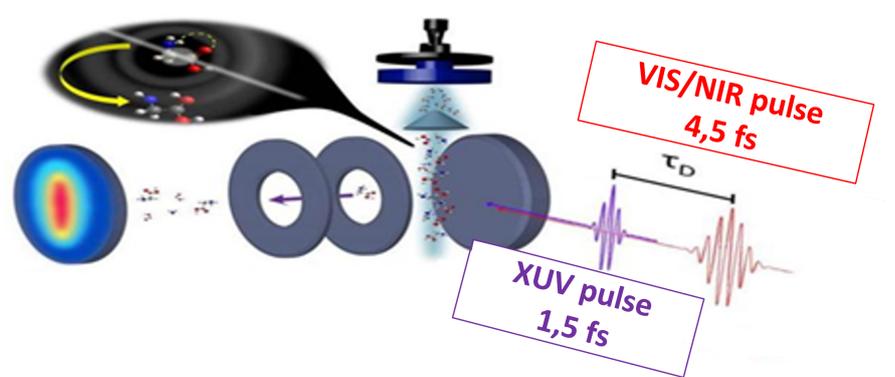


FIGURE 1.4 Adaptation de la méthode pompe sonde pour générer un premier pulse XUV issues des HHG et un second pulse VIS/NIR issu de la sonde[1].

1.3.2 Génération d'harmoniques d'ordre élevé

Les harmoniques d'ordre élevé (HHG) se forment dans des gaz nobles comme le xénon (Xe), le krypton (Kr) ou l'argon (Ar). Les harmonies sont classées selon des indices, tels que HHG3, HHG5 et HHG7, qui correspondent respectivement aux 3e, 5e et 7e harmoniques de la fréquence du laser employé pour leur génération. Par exemple, la figure (Fig 1.5) illustre le spectre XUV obtenu pour une génération des harmoniques dans le krypton. Les énergies de ces harmoniques se situent entre 15 eV et 50 eV, ou entre 9,3 eV et 27,9 eV, avec des intervalles de 6 eV, selon les conditions expérimentales. Les impulsions XUV utilisées dans ces expériences ont des durées variables, allant de 1.5 fs à des impulsions plus longues, comprises entre 10 fs et 15 fs, selon les paramètres de chaque expérience.

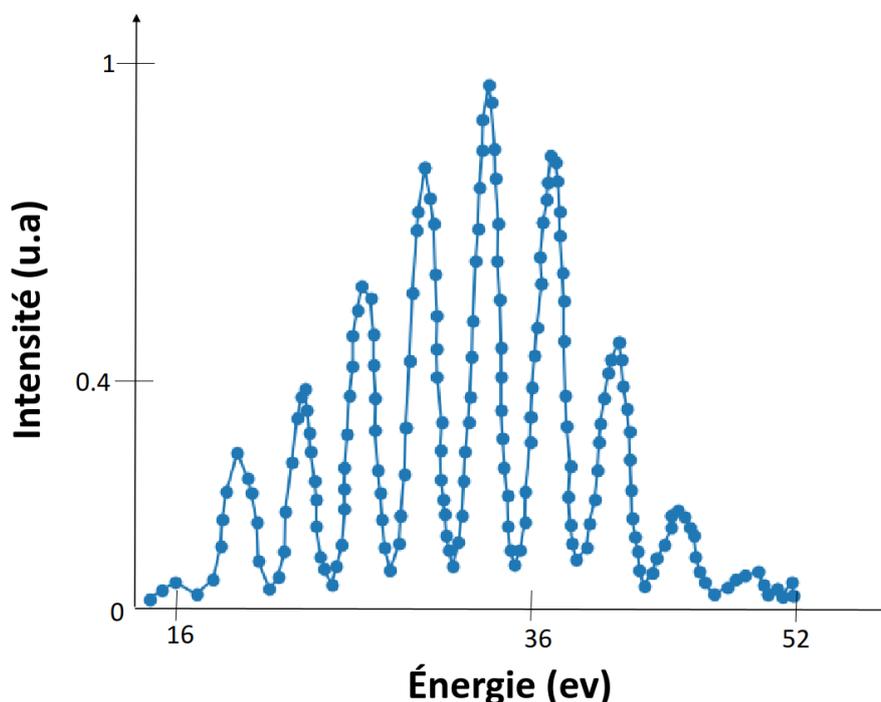


FIGURE 1.5 Le spectre XUV obtenu pour une génération des harmoniques dans le Krypton

1.3.3 Observations expérimentales

L'expérience montre une ionisation du système avec une énergie d'ionisation autour de 9 eV. Ces données sont en accord avec les calculs numériques où l'énergie d'ionisation est obtenue en optimisant le système ionique et neutre. L'énergie qui sépare l'état neutre fondamental et l'état ionique fondamental représente l'énergie d'ionisation du 5-FU qui est estimée numériquement à 9.6 eV.

Les fragments analysés permettent d'estimer le temps de transfert du proton, évalué à 10 fs (Fig 1.2). En enregistrant les signaux de tous les fragments en fonction du délai entre la pompe et la sonde, les expérimentateurs ont pu observer des dépendances temporelles pour certains couples de fragments, qui diffèrent par 1 unité de masse atomique. Ces données ont été ajustées à l'aide de fonctions mathématiques, notamment des croissances et des décroissances exponentielles, afin d'obtenir les temps caractéristiques de la dynamique.

L'analyse des fragments en fonction du temps montre un enregistrement des spectres de masse, c'est-à-dire tous les fragments, en fonction du délai entre la pompe et la sonde. Ainsi, les expérimentateurs ont examiné la dépendance temporelle du signal de chaque fragment. Le fragment le plus abondant à la fin de la réaction n'est pas celui où l'atome d'hydrogène initialement lié au C_6 est transféré vers le C_5 (Fig 1.2) et (Fig 1.6). Les fragments

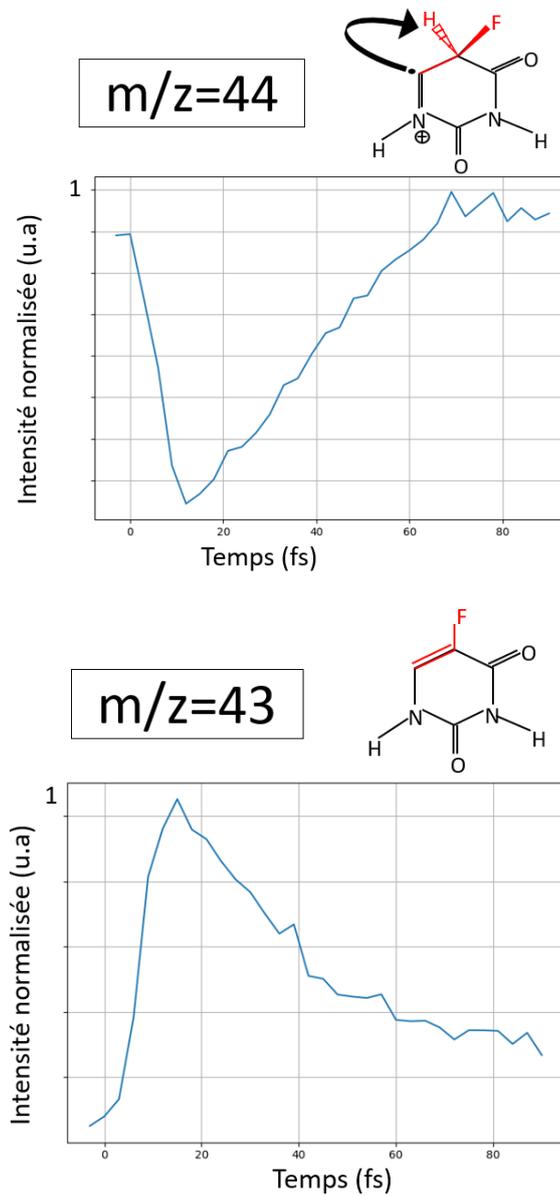


FIGURE 1.6 Les dépendances temporelles des signaux des fragments de masse $m/z = 44$ et $m/z = 43$ du 5-FU[2].

pour lesquels des dépendances temporelles ont été observées et qui sont associés à un transfert de proton (H^+) ou d'hydrogène (H) sont en réalité très peu abondants par rapport aux autres fragments. Nous pouvons donc supposer que ce processus a une probabilité relativement faible d'occurrence.

Chapitre 2

Méthodes théoriques

2.1 L'équation de Schrödinger dépendante du temps

Dans ce chapitre, nous aborderons les équations qui décrivent les particules $n + N$, représentant respectivement les électrons et les noyaux. Les positions relatives de ces particules dans un système de coordonnées cartésiennes sont notées \mathbf{r} pour les électrons avec $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_n)$ où $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$, et $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_\alpha, \dots, \mathbf{R}_N)$ pour les noyaux avec $\mathbf{R}_\alpha = (X_\alpha, Y_\alpha, Z_\alpha)$. Les unités atomiques seront employées dans ce contexte, soient :

$$m_e = \hbar = a_0 = 1 \quad (2.1)$$

où \hbar représente la constante de Planck réduite, m_e désigne la masse de l'électron, et a_0 est défini comme le rayon de Bohr (la distance caractéristique séparant l'électron du proton).

D'après le sixième postulat de la mécanique quantique [40], l'évolution dans le temps du vecteur d'état $|\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)\rangle$ est régie par l'équation de Schrödinger [41]. Pour suivre l'évolution des particules \mathbf{r} et \mathbf{R} , cette équation s'écrit comme suit :

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)\rangle = \hat{H}^{mol} |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)\rangle \quad (2.2)$$

l'Hamiltonien total du système électrons-noyaux est alors défini comme suit :

$$H^{mol}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = T_e + T_n + V_{ee} + V_{nn} + V_{en} \quad (2.3)$$

ou, explicitement, en unités atomiques comme :

$$\begin{aligned}
 H^{mol}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = & -\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{\alpha}^N \frac{1}{2M_{\alpha}} \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}}^2 \\
 & + \sum_{j>i}^n \frac{1}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|} \\
 & + \sum_{\alpha>\beta}^N \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{\|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}\|} \\
 & - \sum_{\alpha}^N \sum_i^n \frac{Z_{\beta}}{\|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}_i\|}
 \end{aligned} \tag{2.4}$$

avec :

$$\nabla_{\mathbf{r}_i}^2 = \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \tag{2.5}$$

et

$$\nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}}^2 = \frac{\partial^2}{\partial R_{\alpha}^2} = \frac{\partial^2}{\partial X_{\alpha}^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_{\alpha}^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_{\alpha}^2} \tag{2.6}$$

où $\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|$ est la distance entre les électrons i et j , Z_{α} et Z_{β} sont les numéros atomiques des noyaux α et β , $\|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}\|$ représente la distance entre ces deux atomes, $\|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}_i\|$ est la distance entre le noyau α et l'électron i . Les deux premiers termes des Eqs. (2.3) et (2.4) représentent respectivement les énergies cinétiques des électrons et des noyaux. Les autres termes représentent leurs énergies potentielles, avec V_{ee} la répulsions électron - électron, V_{en} l'attraction électron-noyau et V_{nn} la répulsion noyau-noyau.

2.1.1 L'équation de Schrödinger indépendante du temps

Lorsque le potentiel V agissant sur la particule ne dépend pas du temps de façon explicite, on recherche d'abord les solutions stationnaires $\phi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, telles que :

$$\hat{H}^{mol} \phi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_j \phi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \tag{2.7}$$

où chaque solution stationnaire de cette équation peut être liée à une solution non stationnaire telle que :

$$\Phi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \phi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}) e^{-iE_j t/\hbar} \tag{2.8}$$

Si l'on veut résoudre l'équation de Schrödinger de façon exacte en prenant en compte tous les termes de l'hamiltonien pour un grand nombre de particules et sans faire d'approximations, cette démarche devient très vite insurmontable. Car si l'on a N noyaux et n électrons, le nombre de degrés de liberté du système et donc le nombre de dimensions à prendre en compte serait de $3N + 3n - 6$ degrés de liberté ($3N + 3n - 5$ degrés de liberté pour une molécule plane). Dans une représentation discrète des positions des particules, si nous choisissons de prendre 100 points par dimensions, il faudrait résoudre un système qui évolue sur une grille de $100^{3n+3N-6}$ points de grilles. Le nombre de paramètres augmente de façon exponentielle avec le nombre de particules. De plus, il faut prendre en compte les termes de couplages entre les particules Eq. (2.4). Cette équation n'a de résolution analytique que pour des systèmes hydrogénoïdes. Tous les systèmes de plus de deux corps sont résolus numériquement.

2.2 Expansion de Born-Huang

La fonction d'onde totale de la molécule, prenant en compte tous les électrons et les noyaux composant le système étudié, peut être exprimée comme :

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \sum_j \phi_j^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi_j(\mathbf{R}, t) \quad (2.9)$$

cette notation associe à chaque paquet d'onde nucléaire une fonction d'onde électronique $\phi_j^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ qui dépend paramétriquement de la position des noyaux. Cette notation est connue comme l'expansion Born-Huang[42], où le paquet d'onde nucléaire est défini comme :

$$\chi_j(\mathbf{R}, t) = \langle \phi_j^{el}; \mathbf{R} | \Psi(t) \rangle_r = \int \phi_j^{el*}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \Psi(t) d\mathbf{r} \quad (2.10)$$

2.2.1 Généralités sur le problème de séparation des variables

On définit un hamiltonien électronique qui agit sur les fonctions d'ondes électroniques, comme :

$$H^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = T_e(\mathbf{r}) + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + V_{NN}(\mathbf{R}) \quad (2.11)$$

$$H^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \phi_j^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_j^{el}(\mathbf{R}) \phi_j^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.12)$$

où $E_j^{el}(\mathbf{R})$ représente l'énergie potentielle sur laquelle les noyaux évoluent.

Le problème de séparation des variables réside dans la description de la fonction d'onde électronique qui dépend paramétriquement de la position des noyaux. Si on applique l'hamiltonien moléculaire Eq. (2.4) à la fonction d'onde totale Eq. (2.9), on obtient :

$$\begin{aligned}
H^{mol}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \sum_j \left(\chi_j(\mathbf{R}, t) T_e \phi_j^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \chi_j(\mathbf{R}, t) V_{ee}(\mathbf{r}) \phi_j^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right. \\
\left. + V_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \phi_j^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi_j(\mathbf{R}, t) + \phi_j^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) V_{NN}(\mathbf{R}, \mathbf{R}) \chi_j(\mathbf{R}, t) + \right. \\
\left. T_R \left(\phi_j^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi_j(\mathbf{R}, t) \right) \right) \quad (2.13)
\end{aligned}$$

c'est précisément le dernier terme de cette équation qui pose problème. En effet, le terme d'énergie cinétique des noyaux est un opérateur dérivatif qu'il faut appliquer à la fonction d'onde électronique qui dépend paramétriquement de la position des noyaux, et au paquet d'onde nucléaire qui dépend de la position des noyaux. Il n'y a pas de simplification possible comme c'est le cas pour l'opérateur d'énergie cinétique des électrons T_e qui va agir uniquement sur les fonctions d'ondes électroniques. On doit alors prendre en compte un ensemble de matrices de couplages, obtenues en développant T_R sur la fonction d'onde totale, avec :

$$T_R = - \sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}}^2 \quad (2.14)$$

et

$$\nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}}^2 = \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}} \quad (2.15)$$

on applique cet opérateur sur la fonction d'onde totale, soit :

$$\nabla_{\mathbf{R}}^2 \left(\phi_j^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi_j(\mathbf{R}, t) \right) = \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \left(\phi_j^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \chi_j(\mathbf{R}, t) + \chi_j(\mathbf{R}, t) \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \phi_j^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right) \quad (2.16)$$

on obtient finalement :

$$\begin{aligned}
\nabla_{\mathbf{R}}^2 \left(\phi_j^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi_j(\mathbf{R}, t) \right) = \chi_j(\mathbf{R}, t) \left(\nabla_{\mathbf{R}}^2 \phi_j^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right) + \phi_j^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \left(\nabla_{\mathbf{R}}^2 \chi_j(\mathbf{R}, t) \right) + \\
2 \left(\nabla_{\mathbf{R}} \chi_j(\mathbf{R}, t) \nabla_{\mathbf{R}} \phi_j^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right) \quad (2.17)
\end{aligned}$$

2.2.2 Les bases adiabatiques

Ces bases de fonctions électroniques sont les solutions propres de l'hamiltonien électronique Eq. (2.11). La base adiabatique est celle qui diagonalise l'hamiltonien électronique avec des valeurs propres $E_j^{el}(\mathbf{R})$ qui représentent les surfaces d'énergie potentielle, soit :

$$H^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R})\phi_j^{el/ad}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_j^{el}(\mathbf{R})\phi_j^{el/ad}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.18)$$

en projetant l'hamiltonien électronique sur une base des états électroniques adiabatiques $\langle \phi_i^{el/ad} |$ on obtient :

$$V_{ij}(\mathbf{R}) = \langle \phi_i^{el/ad}; \mathbf{R} | H^{el}(\mathbf{R}) | \phi_j^{el/ad}; \mathbf{R} \rangle_{\mathbf{r}} = \delta_{ij} E_j^{el}(\mathbf{R}) \quad (2.19)$$

dans cette base, le noyau s'adapte instantanément aux mouvements des électrons. Et les termes hors diagonaux de l'hamiltonien électronique sont nuls Eq. (2.19).

En projetant, cette fois, le terme d'énergie cinétique des noyaux T_R sur la base des états électronique $\langle \phi_i^{el} |$, on obtient la matrice d'énergie cinétique des noyaux T_{ij} sur les états i, j :

$$\langle \phi_i^{el}; \mathbf{R} | T_R | \phi_j^{el}; \mathbf{R} \rangle_{\mathbf{r}} | \chi_j \rangle = T_{ij}(\mathbf{R}) | \chi_j \rangle \quad (2.20)$$

d'après Eq. (2.17) on obtient :

$$\langle \phi_i^{el}; \mathbf{R} | T_R | \phi_j^{el}; \mathbf{R} \rangle_{\mathbf{r}} = \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{2M_{\alpha}} \left(\langle \phi_i^{el}; \mathbf{R} | \nabla_{\mathbf{R}}^2 | \phi_j^{el}; \mathbf{R} \rangle_{\mathbf{r}} + \delta_{ij} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + 2 \langle \phi_i^{el}; \mathbf{R} | \nabla_{\mathbf{R}} | \phi_j^{el}; \mathbf{R} \rangle_{\mathbf{r}} \nabla_{\mathbf{R}} \right) \quad (2.21)$$

les termes de cette équation sont les termes de couplages cinétiques qui seront explicités plus loin.

Les opérateurs T_R et T_{ij} agissent dans des espaces distincts : T_R s'applique aux fonctions d'onde électroniques et nucléaires, tandis que $T_{ij}(\mathbf{R})$ représente une énergie cinétique effective des noyaux, obtenue après séparation entre les mouvements électroniques et les mouvements nucléaires. Cet opérateur agit uniquement sur les noyaux, avec les indices ij qui représentent les états électroniques adiabatiques.

2.2.3 Modèle à deux états électroniques

Les prochains développements qui seront présentés dans la suite du manuscrit considèrent un modèle à deux états électroniques i et j .

En appliquant les développements précédents, de l'opérateur d'énergie cinétique décrit dans Eq. (2.20), et l'opérateur d'énergie potentielle Eq. (2.19) on obtient l'hamiltonien moléculaire à deux états électroniques notés i et j dans une base adiabatique :

$$H^{mol/ad}(\mathbf{R}) = \begin{pmatrix} T_{ii}^{ad}(\mathbf{R}) + E_i^{ad}(\mathbf{R}) & T_{ij}^{ad}(\mathbf{R}) \\ T_{ji}^{ad}(\mathbf{R}) & T_{jj}^{ad}(\mathbf{R}) + E_j^{ad}(\mathbf{R}) \end{pmatrix} \quad (2.22)$$

2.2.4 Matrices de couplage cinétiques et potentielles

Les deux matrices de couplages cinétiques issues de l'Eq. (2.21) sont définies comme :

$$\hat{C}_{ij}^1(\mathbf{R}) = \langle \phi_i^{el}; \mathbf{R} | \nabla_{\mathbf{R}} | \phi_j^{el}; \mathbf{R} \rangle_r \nabla_{\mathbf{R}} = \vec{g}_{ij} \nabla_{\mathbf{R}} \quad (2.23)$$

et

$$\hat{C}_{ij}^2(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \langle \phi_i^{el}; \mathbf{R} | \nabla_{\mathbf{R}}^2 | \phi_j^{el}; \mathbf{R} \rangle_r \quad (2.24)$$

avec :

$$\Lambda_{ij}(\mathbf{R}) = \sum_{\alpha=1}^N \left[-\frac{1}{M_{\alpha}} \hat{C}_{ij}^1 - \frac{1}{2M_{\alpha}} \hat{C}_{ij}^2 \right] \quad (2.25)$$

on peut alors réécrire Eq. (2.21) comme :

$$T_{ij}^{ad}(\mathbf{R}) = \Lambda_{ij}(\mathbf{R}) + \delta_{ij} T_{\mathbf{R}}(\mathbf{R}) \quad (2.26)$$

Afin de mettre l'accent sur l'importance des termes \hat{C}_{ij}^1 et \hat{C}_{ij}^2 nous utilisons "The Off-Diagonal Hellmann-Feynman Theorem". C'est le théorème hors diagonal de Hellmann-Feynman[42–44] qui découle du théorème de Hellmann-Feynman utilisé pour calculer les forces le long des pentes des SEP. Les conséquences de ce théorème nous donnent des formules analytiques qui permettent de visualiser les problèmes numériques, liés aux termes \hat{C}_{ij}^1 et \hat{C}_{ij}^2 , qui peuvent survenir dans certaines conditions.

- **The Off-Diagonal Hellmann-Feynman Theorem :**

Soit un modèle à deux états électroniques i et j dans une base adiabatique :

$$H^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \phi_j^{el/ad}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_j^{el}(\mathbf{R}) \phi_j^{el/ad}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.27)$$

et

$$H^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \phi_i^{el/ad}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_i^{el}(\mathbf{R}) \phi_i^{el/ad}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.28)$$

ici les énergies représentent les valeurs propres de l'hamiltonien électronique avec :

$$E_j^{el}(\mathbf{R}) = \langle \phi_j^{el/ad}; \mathbf{R} | H^{el}(\mathbf{R}) | \phi_j^{el/ad}; \mathbf{R} \rangle_r \quad (2.29)$$

et

$$E_i^{el}(\mathbf{R}) = \langle \phi_i^{el/ad}; \mathbf{R} | H^{el}(\mathbf{R}) | \phi_i^{el/ad}; \mathbf{R} \rangle_r \quad (2.30)$$

dans une base adiabatique les termes de couplages potentiels sont nuls, soit :

$$\langle \phi_i^{el/ad}; \mathbf{R} | H^{el}(\mathbf{R}) | \phi_j^{el/ad}; \mathbf{R} \rangle_r = 0 \quad (2.31)$$

Nous voulons identifier les termes de Eq. (2.21), on dérive l'équation précédente et on obtient :

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \langle \phi_i^{el/ad}; \mathbf{R} | H^{el}(\mathbf{R}) | \phi_j^{el/ad}; \mathbf{R} \rangle_r = 0 \quad (2.32)$$

avec

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \langle \phi_i^{el/ad}; \mathbf{R} | \phi_j^{el/ad}; \mathbf{R} \rangle_r = 0 \quad (2.33)$$

soit :

$$\begin{aligned} \langle \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \phi_i^{el/ad}; \mathbf{R} | H^{el}(\mathbf{R}) | \phi_j^{el/ad}; \mathbf{R} \rangle_r + \langle \phi_i^{el/ad}; \mathbf{R} | \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} H^{el}(\mathbf{R}) | \phi_j^{el/ad}; \mathbf{R} \rangle_r + \\ \langle \phi_i^{el/ad}; \mathbf{R} | H^{el}(\mathbf{R}) | \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \phi_j^{el/ad}; \mathbf{R} \rangle_r = 0 \end{aligned} \quad (2.34)$$

en utilisant les définitions mentionnées Eqs. (2.30) et (2.29), l'équation précédente Eq. (2.34) devient :

$$\begin{aligned} E_i(\mathbf{R}) \langle \phi_i^{el/ad}; \mathbf{R} | \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \phi_j^{el/ad}; \mathbf{R} \rangle_r + E_j(\mathbf{R}) \langle \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \phi_i^{el/ad}; \mathbf{R} | \phi_j^{el/ad}; \mathbf{R} \rangle_r \\ + \langle \phi_i^{el/ad}; \mathbf{R} | \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} H^{el}(\mathbf{R}) | \phi_j^{el/ad}; \mathbf{R} \rangle_r = 0 \end{aligned} \quad (2.35)$$

à partir de Eq. (2.33) on en déduit :

$$\langle \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \phi_i^{el/ad}; \mathbf{R} | \phi_j^{el/ad}; \mathbf{R} \rangle_r = - \langle \phi_j^{el/ad}; \mathbf{R} | \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \phi_i^{el/ad}; \mathbf{R} \rangle_r \quad (2.36)$$

on introduit cette dernière dans Eq. (2.35) et on obtient :

$$(E_i(\mathbf{R}) - E_j(\mathbf{R})) \langle \phi_i^{el/ad}; \mathbf{R} | \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \phi_j^{el/ad}; \mathbf{R} \rangle_r + \langle \phi_i^{el/ad}; \mathbf{R} | \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} H^{el}(\mathbf{R}) | \phi_j^{el/ad}; \mathbf{R} \rangle_r = 0 \quad (2.37)$$

on retrouve finalement le terme \vec{g}_{ij} , ce terme est présent dans la correction non-adiabatique au premier ordre $\hat{C}_{ij}^1(\mathbf{R})$ Eq. (2.23), soit :

$$\vec{g}_{ij} = \langle \phi_i^{el/ad}; \mathbf{R} | \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \phi_j^{el/ad}; \mathbf{R} \rangle_r = \frac{\langle \phi_i^{el/ad}; \mathbf{R} | \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} H^{el}(\mathbf{R}) | \phi_j^{el/ad}; \mathbf{R} \rangle_r}{E_j(\mathbf{R}) - E_i(\mathbf{R})} \quad (2.38)$$

On cherche maintenant à définir les termes de la matrice de couplage $\hat{C}_{ij}^2(\mathbf{R})$ Eq. (2.2.4), en introduisant l'opérateur identité, noté :

$$\hat{I} = \sum_k |\phi_k^{el/ad}\rangle \langle \phi_k^{el/ad}| \quad (2.39)$$

on peut écrire :

$$\begin{aligned} & \langle \phi_i^{el/ad}; \mathbf{R} | \nabla_{\mathbf{R}}^2 | \phi_j^{el/ad}; \mathbf{R} \rangle_r \\ &= \sum_k \langle \phi_i^{el/ad}; \mathbf{R} | \nabla_{\mathbf{R}} | \phi_k^{el/ad} \times \phi_k^{el/ad} | \nabla_{\mathbf{R}} \phi_j^{el/ad}; \mathbf{R} \rangle_r \\ &= \sum_k \left[\langle \phi_i^{el/ad}; \mathbf{R} | \nabla_{\mathbf{R}} | \phi_k^{el/ad}; \mathbf{R} \rangle_r \cdot \langle \phi_k^{el/ad}; \mathbf{R} | \nabla_{\mathbf{R}} | \phi_j^{el/ad}; \mathbf{R} \rangle_r \right. \\ & \quad \left. + \langle \phi_i^{el/ad}; \mathbf{R} | \phi_k^{el/ad}; \mathbf{R} \rangle_r \nabla_{\mathbf{R}} \langle \phi_k^{el/ad}; \mathbf{R} | \nabla_{\mathbf{R}} | \phi_j^{el/ad}; \mathbf{R} \rangle_r \right] \end{aligned} \quad (2.40)$$

en utilisant l'expression précédemment définie dans Eq. (2.38), on obtient finalement :

$$\begin{aligned} & \langle \phi_i^{el/ad}; \mathbf{R} | \nabla_{\mathbf{R}}^2 | \phi_j^{el/ad}; \mathbf{R} \rangle_r = \\ & \sum_k \frac{\langle \phi_i^{el/ad}; \mathbf{R} | \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} H^{el}(\mathbf{R}) | \phi_k^{el/ad}; \mathbf{R} \rangle_r \langle \phi_k^{el/ad}; \mathbf{R} | \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} H^{el}(\mathbf{R}) | \phi_j^{el/ad}; \mathbf{R} \rangle_r}{E_k(\mathbf{R}) - E_i(\mathbf{R})} \frac{1}{E_j(\mathbf{R}) - E_k(\mathbf{R})} \\ & \quad + \sum_k \delta_{kj} \nabla_{\mathbf{R}} \langle \phi_k^{el/ad}; \mathbf{R} | \nabla_{\mathbf{R}} \phi_j^{el/ad}; \mathbf{R} \rangle_r \end{aligned} \quad (2.41)$$

cette dernière expression représente la matrice de couplage cinétique au second ordre. Elle est utilisée pour expliciter les problèmes qui surviennent autour des IC. Le premier terme de l'Eq. (2.41) représente le terme (DBOC) Eq. (2.42) (voir 6.3.2). Les problèmes numériques liés aux termes (DBOC) qui surviennent autour des IC, sont dûs (en partie) au fait qu'autour d'une IC la différence d'énergie entre les deux états électroniques tend vers 0. En introduisant cette notion dans l'Eq. (2.41), soit $E_i(\mathbf{R}) = E_j(\mathbf{R})$ on retrouve :

$$\begin{aligned}
& \langle \phi_i^{el/ad}; \mathbf{R} | \nabla_{\mathbf{R}}^2 | \phi_i^{el/ad}; \mathbf{R} \rangle_r \\
= & \sum_k \frac{\langle \phi_i^{el/ad}; \mathbf{R} | \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} H_{el}(\mathbf{R}) | \phi_k^{el/ad}; \mathbf{R} \rangle_r \langle \phi_k^{el/ad}; \mathbf{R} | \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} H_{el}(\mathbf{R}) | \phi_i^{el/ad}; \mathbf{R} \rangle_r}{-\Delta E_{ik}^2(\mathbf{R})} \quad (2.42)
\end{aligned}$$

si les fonctions électroniques adiabatiques sont réelles $\phi_j^{el/ad} \in \mathbb{R}$, alors le second terme de l'Eq. (2.41) est nul, soit :

$$\delta_{ni} \nabla_{\mathbf{R}} \langle \phi_k^{el/ad}; \mathbf{R} | \nabla_{\mathbf{R}} \phi_j^{el/ad}; \mathbf{R} \rangle_r = 0 \quad (2.43)$$

autour d'une IC $\Delta E_{ik}^2(\mathbf{R})$ tend aussi vers 0 avec deux états dégénérés (ayant la même énergie $E_i = E_k$). On a donc un terme proportionnel à $1/0^2$ qui, même en cas de régularisation, cause encore des problèmes de résolutions numériques. Nous discuterons plus loin de la régularisation du terme (DBOC) (voir 6.3.3)

On note que dans l'Eq.(2.42) la somme est sur tous les états électroniques possibles, pas seulement les états notés i et j . Mais en supposant que les deux états i et j sont bien séparés des autres états, on peut limiter la somme simplement à $k = i, j$ car les autres états ne produisent pas de singularités.

2.3 Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation repose sur la séparation entre les variables électroniques et les variables nucléaires. On peut justifier cette séparation par la différence des temps caractéristiques des deux sous ensemble. Ce temps caractéristique est inversement proportionnel à la gamme énergétique des transitions entre les états électroniques pour les électrons et les transitions entre états vibrationnels pour les noyaux. L'électron se déplaçant beaucoup plus rapidement que le noyau, lors de la dynamique électronique, le noyau semble immobile pour l'électron qui se déplace à grande vitesse. La vitesse de transition de l'électron est d'autant plus grande lorsque la transition électronique est effectuée sur une petite gamme énergétique (petit gap).

Une autre justification largement utilisée dans la bibliographie est une séparation des variables électroniques et nucléaires basée sur la masse des particules. A titre d'exemple, pour le cas de l'atome d'hydrogène qui a le noyau de plus léger, la masse du noyau M_H est près de 1800 fois plus grande que celle que l'électron m_e , soit : $M_H \approx 1800 m_e$. Pour les

atomes plus lourds, le rapport des deux masses est d'autant plus grand (la masse des électrons est constante). L'électron qui est plus léger que le noyau se déplace donc plus vite. [45, 46].

On a observé plusieurs situations où l'approximation de Born-Oppenheimer perd de sa validité. Cela se manifeste notamment dans des plages énergétiques spécifiques où le mouvement des électrons est ralenti, avec des temps caractéristiques se rapprochant de ceux des noyaux. L'invalidité de cette approximation devient apparente lorsque le système est soumis à des gammes énergétiques élevées, caractérisées par des réactions ultra-rapides se déroulant sur plusieurs centaines d'états électroniques. En particulier, dans le cas d'un système polyatomique impliquant $3N + 3n - 6$ degrés de liberté, les couplages entre les différents états électroniques ne peuvent plus être négligés à haute énergie. Dans de telles circonstances, les bases adiabatiques qui diagonalisent l'hamiltonien électronique ne sont plus adaptées pour décrire les couplages entre états électroniques impliqués dans la dynamique.

L'approximation de Born-Oppenheimer, implique que le terme d'énergie cinétique des noyaux n'agit plus sur la fonction d'onde électronique[44], on néglige donc les termes suivants :

$$\vec{g}_{ij} = \langle \phi_i^{el}; \mathbf{R} | \nabla_{\mathbf{R}} | \phi_j^{el}; \mathbf{R} \rangle_r \quad (2.44)$$

et

$$\hat{C}_{ij}^2(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \langle \phi_i^{el}; \mathbf{R} | \nabla_{\mathbf{R}}^2 | \phi_j^{el}; \mathbf{R} \rangle_r \quad (2.45)$$

l'Hamiltonien moléculaire de Born-Oppenheimer [47] dans une base adiabatique à deux états s'écrit alors comme :

$$H^{ad}(\mathbf{R}) = \begin{pmatrix} T_{ii}^{ad}(\mathbf{R}) + E_i^{ad}(\mathbf{R}) & 0 \\ 0 & T_{jj}^{ad}(\mathbf{R}) + E_j^{ad}(\mathbf{R}) \end{pmatrix} \quad (2.46)$$

où les termes $T_{ij}^{ad}(\mathbf{R})$ et $T_{ji}^{ad}(\mathbf{R})$ ne sont pas pris en compte.

2.3.1 Limite de l'approximation de Born-Oppenheimer : Intersection conique

La notion d'intersection conique IC a été prédite par von Neumann et Wigner en 1929. Puis en 1937 par Teller qui introduit la notion de processus radiatif ultra-rapide qui serait la réponse de la dynamique des électrons en présence d'intersections coniques. Le concept d'intersection conique est purement théorique et n'est pas directement observable expérimentalement, mais l'interprétation des observations des expériences de spectroscopie résolue en temps et de dynamiques électrons-noyaux à la femtoseconde ne peut être expliquée autrement que par la présence d'intersections coniques dans un grand nombre de systèmes.

Autour des intersections coniques, la différence d'énergie entre les deux états couplés tend vers zéro. Au point d'intersection où le système est dégénéré, cette différence d'énergie est nulle $\Delta E_{ij}(\mathbf{R}) = 0$. Si maintenant, on cherche à exprimer les termes de couplages cinétiques définis dans Eq. (2.25) pour $i = j$ on obtient :

$$\vec{g}_{ij} = \langle \phi_i^{el/ad}; \mathbf{R} | \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \phi_j^{el/ad}; \mathbf{R} \rangle_r = \frac{\langle \phi_i^{el/ad}; \mathbf{R} | \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} H_{el}(\mathbf{R} | \phi_j^{el/ad}; \mathbf{R}) \rangle_r}{\Delta E_{ij}(\mathbf{R})} \quad (2.47)$$

La division par $\Delta E_{ij}(\mathbf{R})$ peut poser un problème lors des résolutions numériques, car la division mène à une forme indéterminée. Cependant, un autre terme pose un plus grand problème, et nous montrerons dans un prochain chapitre (voir chap. 6) que le terme (DBOC) Eq. (2.41) est non-intégrable (voir 6.3.3).

2.3.2 Les méthodes de dynamique quantique au-delà de l'approximation de Born-Oppenheimer

Parmi les méthodes de dynamique mixtes, nous pouvons citer la méthode de dynamique Born-Oppenheimer. Bien que dans cette approche, les noyaux soient traités classiquement, elle est considérée comme une méthode *ab initio*, car c'est l'une des premières méthodes de suivi de la dynamique électron-noyau dans l'état fondamental. Elle ne sera pas décrite dans cette section, mais d'autres sections plus loin montrent des méthodes comparables avec une différence majeure qui est le nombre d'états électroniques à considérer. La dynamique Born-Oppenheimer est une dynamique du type surface hopping SH (voir Chap. 4) effectuée sur un seul et unique état électronique qui est l'état fondamental du système étudié.

Les méthodes de dynamique quantique au-delà de l'approximation de Born-Oppenheimer représentent donc toutes les méthodes de dynamique quantique utilisant plus d'un état électronique et/ou pouvant être développées sur d'autres bases que la base adiabatique sur laquelle repose l'approximation de Born-Oppenheimer.

Nous présenterons d'autres méthodes de dynamique quantique, qui traitent à la fois les électrons et les noyaux de façon quantique. Nous traiterons, en particulier, une nouvelle méthode de dynamique quantique qui a été développée par mon co-tuteur et pour laquelle j'ai apporté ma contribution. Cette méthode sera décrite en détail dans une autre section (voir Chap. 6).

Chapitre 3

Les méthodes numériques : structures électroniques

Certaines méthodes de calcul des structures électroniques seront présentées dans ce chapitre. Nous nous focaliserons sur les méthodes employées pour obtenir les résultats qui seront présentés dans ce manuscrit (voir Chap. 5). D'autres méthodes qui représentent des perspectives et des améliorations possibles des méthodes employées seront également discutées.

3.1 Les méthodes *ab initio*

3.1.1 La méthode Hartree-Fock

La méthode de Hartree-Fock constitue une approche approximative pour résoudre l'équation de Schrödinger d'un système quantique impliquant plusieurs particules. L'approximation principale de cette méthode réside dans la possibilité de considérer la fonction d'onde totale comme étant le produit des solutions mono-électroniques. On considère donc que la fonction d'onde électronique $\psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ décrivant les mouvements des deux électrons, aux positions spatiales respectives \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 , est le produit de Hartree de deux fonctions d'onde électroniques $\psi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2)$.

L'opérateur mono-électronique $h(i)$ qui décrit un électron i évoluant dans un champ généré par le mouvement des N noyaux est défini comme :

$$h(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha}{r_{\alpha i}} \quad (3.1)$$

et l'opérateur biélectronique $v(i, j)$ est défini comme :

$$v(i, j) = \frac{1}{r_{ij}} = \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (3.2)$$

nous pouvons maintenant définir un hamiltonien électronique comme :

$$\hat{H}^{el} = \sum_i h(i) + \sum_{i < j} v(i, j) \quad (3.3)$$

Lors de la résolution des équations de Hartree-Fock, il faut également ajouter le terme V_{NN} du potentiel noyaux-noyaux (ignoré jusque-là) qui représente une constante pour un ensemble fixe de coordonnées nucléaires \mathbf{R} , ce terme est habituellement ignoré et ajouté à la fin du traitement comme un terme correctif, car cela ne modifie pas les fonctions propres et ne fait que décaler les valeurs propres obtenues.

La corrélation électronique négligée (prise en compte de façon “meanfield”) dans l’approximation de Hartree-Fock est une approximation grossière, cela simplifie la description de la fonction d’onde totale pour n électrons et n spin-orbitales comme :

$$\psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_1) & \dots & \phi_n(\mathbf{r}_1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_n(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_n) & \phi_2(\mathbf{r}_n) & \dots & \phi_n(\mathbf{r}_n) \end{vmatrix} \quad (3.4)$$

Un déterminant d’orbitales de spin est appelé un déterminant de Slater. Une conséquence de la fonction d’onde totale qui est décrite à partir d’un ensemble de déterminant est que les électrons sont tous indiscernables (un des principes de la mécanique quantique). Chaque électron est associé à une spin-orbitale, qui représente un produit entre une fonction d’espace et une fonction de spin soit $\phi_i(\mathbf{r}_1) = \varphi_i(1)\chi_s$ souvent noté $\bar{\varphi}_i(1)$ si $\chi_s = -\frac{1}{2}$ et $\varphi_i(1)$ si $\chi_s = \frac{1}{2}$.

Cette notation utilisée pour décrire les spin-orbitales permet d’introduire le principe d’exclusion de Pauli qui rend compte de la nature anti-symétrique de la fonction d’onde des fermions. Cette condition est nécessaire pour prendre en compte le fait que deux électrons ne peuvent avoir la même fonction d’espace et de spin.

Nous allons maintenant définir l’opérateur de Fock :

$$\hat{F}(i) = \hat{h}(i) + \sum_{j=1}^n (\hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i)) \quad (3.5)$$

cet opérateur est lié à l'hamiltonien effectif HF et peut être décrit comme une somme de N opérateurs de Fock mono-électroniques :

$$\hat{H}_{eff}^{HF} = \sum_i \hat{F}(i) \quad (3.6)$$

avec \hat{J}_j l'opérateur coulombien

$$\hat{J}_j |\phi_i(2)\rangle = \langle \phi_j(1) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_j(1)\rangle | \phi_i(2)\rangle \quad (3.7)$$

et l'opérateur d'échange :

$$\hat{K}_j |\phi_i(2)\rangle = \langle \phi_j(1) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_i(1)\rangle | \phi_j(2)\rangle \quad (3.8)$$

L'énergie totale Hartree-Fock en fonction des n orbitales moléculaires (OM) s'écrit comme :

$$E^{HF} = \sum_{i=1}^n \left[h_{ii} + \sum_{j>i}^n (J_{ij} - K_{ij}) \right] \quad (3.9)$$

où J_{ij} représentant l'intégrale coulombienne et K_{ij} l'intégrale d'échange sont définies comme :

$$J_{ij} = \langle \phi_i(1)\phi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_i(1)\phi_j(2)\rangle \quad (3.10)$$

et

$$K_{ij} = \langle \phi_i(1)\phi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_i(2)\phi_j(1)\rangle \quad (3.11)$$

A partir de l'équation de Schrödinger, on peut définir l'énergie approchée du système comme :

$$E^{el} = \frac{\langle \psi_e | \hat{H}^{el} | \psi_e \rangle}{\langle \psi_e | \psi_e \rangle} \quad (3.12)$$

Le principe variationnel stipule que l'énergie électronique E^{el} est toujours supérieure à l'énergie exacte. Ainsi, en ajustant les paramètres des fonctions d'onde, on peut obtenir une meilleure description des fonctions d'ondes en minimisant l'énergie électroniques. Par conséquent, les orbitales moléculaires correctes sont celles qui minimisent E^{el} . On peut obtenir ces orbitales moléculaires de manière numérique en effectuant une intégration sur une grille de points ou, de manière plus courante, en utilisant une combinaison linéaire d'un ensemble de fonctions de bases qu'on a défini comme des orbitales atomiques OA. Ces

fonctions de base sont généralement des fonctions de type gaussiennes centrées sur les noyaux. Il nous faut donc résoudre l'équation (après application du principe variationnel) suivante :

$$\delta E_e - \sum_{ij}^n \epsilon_{ij} [\delta \langle \phi_i | \phi_j \rangle] = 0 \quad (3.13)$$

où $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}^*$ sont des multiplicateurs de Lagrange hermitiens définis comme des coefficients. Les équations de Hartree-Fock obtenues en utilisant un principe variationnel, conduisent à une reformulation de l'équation de Schrödinger où le mouvement d'un électron est décrit à travers la densité électronique moyenne provenant des autres électrons du système et du champ moyen généré par le mouvement des noyaux atomiques des molécules, soit :

$$\hat{F}(i)\phi_i = \sum_{j=1}^n \epsilon_{ij}\phi_j(i) \quad (3.14)$$

Nous allons maintenant factoriser la fonction de spin des fonctions propres de l'opérateur de Fock et retrouver les solutions ϕ_i qui deviennent des fonctions propres d'espace. Pour ce faire, il faut diagonaliser la matrice des multiplicateurs de Lagrange ϵ_{ij} en ϵ_i par une transformation unitaire qui laisse l'opérateur de Fock invariant. On retrouve alors l'équation suivante qui dépend des orbitales dites canoniques ϕ_i :

$$\hat{F}\phi_i = \epsilon_i\phi_i \quad (3.15)$$

on peut maintenant exprimer l'opérateur de Fock comme :

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_j^{n/2} (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (3.16)$$

• Les équations de Roothan

Les équations de Roothaan sont un ensemble d'équations utilisées dans la méthode Hartree-Fock pour déterminer les coefficients c_{rk} des combinaisons linéaires des orbitales atomiques φ_r qui forment les orbitales moléculaires ϕ_k . C'est l'approximation LCAO pour "Linear Combination of Atomic Orbitals" dans le cadre de la chimie quantique :

$$\phi_k = \sum_r^n \varphi_r c_{rk} \quad (3.17)$$

ici, nous avons un nombre fini n d'OA φ_r , la limite Hartree Fock est l'énergie obtenue sur une base infinie d'OA. On considère alors que pour se rapprocher de la limite Hartree Fock,

il faut augmenter la taille de la base pour plus de précision dans la description de l'énergie totale d'un système donné.

La formulation matricielle des équations de Roothan est donnée par :

$$FC = SC\epsilon \quad (3.18)$$

ϵ est une matrice diagonale qui représente l'énergie des orbitales ϵ_i .

Ces équations permettent de résoudre les problèmes d'optimisation des orbitales moléculaires dans la méthode Hartree-Fock par diagonalisation de la matrice de Fock F pour obtenir les orbitales moléculaires optimales. Avec S la matrice des intégrales de recouvrement, les éléments de ces deux matrices ont pour expression :

$$S_{kl} = \langle \varphi_k | \varphi_l \rangle \quad (3.19)$$

$$F_{kl} = h_{kl} + \sum_p^n \sum_q^n P_{pq} \left[\langle kl | pq \rangle - \langle kq | pl \rangle \right] \quad (3.20)$$

avec

$$h_{kl} = \langle \varphi_k | h | \varphi_l \rangle \quad (3.21)$$

et P la matrice densité qui calcule la densité électronique en tout point, les éléments de cette matrice sont :

$$P_{pq} = \sum_{i=1}^n c_{pi} c_{qi} \quad (3.22)$$

et l'intégrale biélectronique :

$$\langle kl | pq \rangle = \langle \varphi_k(1) \varphi_p(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_l(1) \varphi_q(2) \rangle \quad (3.23)$$

Ces équations matricielles itératives ajustent les coefficients des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques afin de minimiser l'énergie totale du système moléculaire.

La formulation matricielle Eq. (3.18) est transformée en $F' C' = \epsilon C'$, pour résoudre cette équation, on introduit une matrice de transformation X pour voir les fonctions de bases orthonormales $C = X C'$ et $F' = X^\dagger F X$. La matrice de transformation est introduite par la matrice identité I avec $X^\dagger S X = I$ et X^\dagger est l'adjoint de X .

La résolution de cette équation $F' C' = \epsilon C'$ est réalisée via un processus itératif auto-cohérent appelé 'Self-Consistent Field' (SCF). L'objectif est d'optimiser les coefficients de la matrice C pour minimiser l'énergie de Hartree-Fock approximée. L'opérateur de Fock est mis à jour à chaque itération en utilisant un ensemble initial de coefficients pour la

combinaison linéaire des orbitales. Le calcul s'arrête lorsque l'énergie converge avec un seuil de convergence implémenté dans le programme utilisé.

La théorie de Hartree-Fock est un modèle de particules indépendantes ou une théorie de champ moyen. Certains de ces principes s'appliquent également à la théorie de la fonctionnelle de la densité de Kohn-Sham, qui présente une forte ressemblance avec la théorie de Hartree-Fock, on notera des différences dans la description de l'Hamiltonien dans la DFT[48] (voir 3.4) considéré comme une méthode post Hartree-Fock.

3.1.2 Corrélacion électronique

Les interactions mutuelles entre électrons soulignent l'importance de prendre en compte la corrélation électronique dans l'étude des systèmes quantiques. La méthode Hartree-Fock présente une limitation majeure en négligeant une partie de cette corrélation, qui représente environ 1% de l'énergie totale exacte du système. Intégrer cette corrélation devient impératif pour une description précise des systèmes chimiques.

La disposition des électrons doit également être considérée. En cas d'un nombre pair d'électrons tous appariés, on parle de système à couche fermée, le formalisme RHF (Restricted Hartree-Fock) est utilisé avec les équations de Roothan (voir 3.1.1). Cependant, si le nombre d'électrons est impair, l'un d'eux devient non-apparié, on parle alors de système à couche ouverte, le formalisme UHF (Unrestricted open-shell Hartree-Fock) peut être employé.

Bien que couramment utilisés, ces formalismes présentent des défis pour les systèmes à couches ouvertes. La contrainte d'orbitales spatiales identiques pour les mêmes spins a des conséquences significatives. Le formalisme ROHF (Restricted Open-Shell Hartree-Fock) a été développé pour remédier à la contamination de spin observée dans le formalisme UHF.

Concernant la méthode UHF, elle ne considère pas tous les électrons appariés et utilise des fonctions spatiales distinctes pour les spins α et β . Cette approche, expliquée ci-dessous, peut entraîner des problèmes dans les calculs de la fonction d'onde. En outre, l'énergie de la corrélation électronique est traitée de manière moyennée, permettant à deux électrons de spins différents d'occuper la même position. Cette énergie de corrélation est obtenue par la différence entre l'énergie HF E_{HF} et l'énergie exacte du système E_{exact} , soit :

$$E_{corr} = E_{exact} - E_{HF} \quad (3.24)$$

Cette équation reflète que la fonction d'onde HF ne suffit pas à décrire de manière exhaustive un système chimique. La prise en compte de la corrélation entre tous les électrons du système est donc indispensable, dans notre cas où nous devons considérer un système

neutre à couche fermée dans son état fondamental, puis son ionisation après excitation qui en fait un système à couche ouverte.

3.2 Bases de fonctions atomiques

Pour déterminer la fonction d'onde totale d'un système polyatomique, il faut décrire chaque électron de chaque atome pour construire la fonction d'onde totale du système moléculaire. L'approximation LCAO discutée précédemment Eq. (3.17) permet de décrire les orbitales moléculaires comme une combinaison d'orbitales atomiques ; on doit maintenant discuter de la nature des fonctions de bases qui décrivent ces combinaisons linéaires d'orbitales.

$Y_l^m(\theta_A, \varphi_A)$ est une harmonique sphérique, définie comme le produit d'un polynôme de Legendre, prenant $\cos(\theta_A)$ comme argument, multiplié par $(\sin \theta_A)^m$, et par une exponentielle complexe $\exp(im\varphi_A)$ de l'angle polaire φ_A . N est un facteur de normalisation des fonctions de Slater.

Les fonctions de Slater sont adaptées à de simples calculs atomiques en raison d'une bonne description du comportement des électrons à très courte et très longue distance de la position des noyaux. Cependant, l'utilisation de ces fonctions complexifie le calcul des intégrales biélectroniques Eq. (3.23). D'autres fonctions de bases sont utilisées, ce sont les fonctions gaussiennes qui simplifient le calcul d'intégrales avec des temps de calculs plus courts. Ce sont les fonctions gaussiennes qui seront présentées ci-dessous.

3.2.1 Fonctions gaussiennes

L'utilisation des fonctions gaussiennes dans les calculs de chimie quantique a été introduite par Boys[49]. On les définit comme :

$$\varphi_{\text{gaussiennes}}(r_A, \alpha) = N(\alpha, n) Y_l^m(\theta_A, \varphi_A) r^{n-1} e^{-\alpha r_A^2} \quad (3.25)$$

les paramètres de cette fonction ($n, l, m, A, r_A, \theta_A, \varphi_A, N$ et $Y_l^m(\theta_A, \varphi_A)$) ont la même signification que pour les fonctions de Slater et α_A représente l'exposant positif de la fonction gaussienne. Les gaussiennes sont largement utilisées en chimie quantique pour une raison essentielle : le produit de deux gaussiennes centrées sur deux atomes différents A et B est aussi une gaussienne située en un point C entre les deux points A et B :

$$\varphi_C = \varphi_A \varphi_B \quad (3.26)$$

avec l'exposant de φ_C qui est défini comme :

$$\alpha_C = \alpha_A + \alpha_B \quad (3.27)$$

Le calcul des intégrales est alors plus simple, si l'on veut calculer l'intégrale biélectronique Eq. (3.23) à quatre centres, avec une base de fonctions gaussienne, cette intégrale se ramène à une intégrale biélectronique à deux centres. Cependant, comme on l'a annoncé précédemment, ces fonctions décrivent mal le comportement des électrons à longue et à courte distance du centre du noyau, puisque la dérivée de la gaussienne au centre du noyau est nulle. De plus, la fonction étant proportionnelle à e^{-r^2} , elle décroît plus vite qu'une fonction de Slater proportionnelle à e^{-r} . Nous rappelons que pour l'étude d'un système en solution, les fonctions gaussiennes sont d'autant plus adaptées à la description du phénomène, puisque la fonction gaussienne est centrée sur le noyau et qu'elle possède une largeur qui rend compte du mouvement des noyaux autour d'une position centrale.

3.2.2 Les fonctions de polarisation et les fonctions de diffusion

Les fonctions de polarisation correspondent aux orbitales vacantes à l'état de base de l'atome. Elles présentent des caractéristiques d'orbitales de type p ou d pour un atome d'hydrogène, et de type d , f et g pour les atomes appartenant à la deuxième période du tableau périodique (rappelons que notre système est composé de carbones, d'azotes, d'oxygènes et d'un fluor tous appartenant à la deuxième période du tableau périodique). Ces fonctions ont pour but d'accroître la flexibilité de la base utilisée et de tenir compte des distorsions des orbitales atomiques de valence durant la formation des molécules. L'ajout de ces fonctions contribue à une meilleure convergence des calculs en tenant compte des déformations des orbitales, ce qui est crucial pour une description précise de la géométrie moléculaire et des propriétés énergétiques du système polyatomique étudié.

Les fonctions de diffusion sont utilisées pour une meilleure description du comportement des orbitales atomiques, en particulier lorsque les électrons s'éloignent des noyaux. Ces fonctions garantissent une meilleure description des interactions électroniques lorsqu'on s'éloigne de la position des noyaux atomiques, la représentation des liaisons moléculaires faibles et des interactions intermoléculaires est donc améliorée.

L'intégration de fonctions de diffusion et de polarisation dans la méthode DFT[48] (voir 3.35) avec des gaussiennes permet d'améliorer la représentation des interactions électroniques à longue portée et des déformations orbitales, avec une augmentation de la précision des calculs et une description plus réaliste des molécules et de leurs propriétés.

Comme nous l'avons précisé précédemment, plus la base utilisée est grande, plus on se rapproche du calcul de l'énergie exacte du système avec une méthode sélectionnée. Les résultats qui seront présentés dans ce travail de thèse ont été effectués avec une base dite triple zêta, ce qui signifie que l'on utilise trois combinaisons linéaires pour décrire chaque orbitale de la couche de valence. Elle est notée $6-31+G^{**}$, cela signifie qu'on utilise 6 gaussiennes primitives pour chaque orbitale de cœur, et chaque orbitale de valence est décrite à partir de 2 combinaisons linéaires de gaussiennes, la première est composée de 3 fonctions gaussiennes et la seconde d'une fonction gaussienne, le signe + signifie qu'on a ajouté une orbitale de diffusion et le symbole (**) représente des fonctions de polarisation (des orbitales p pour les hydrogènes et une orbitale d pour le C, N, O et F)

3.3 Les méthodes électroniques post Hartree-Fock

Les méthodes post-HF sont des avancées théoriques en chimie quantique qui vont au-delà du formalisme de base du modèle HF. Ces méthodes visent à améliorer la précision des calculs en prenant en compte les corrélations électroniques, souvent négligées dans le modèle HF initial. Elles constituent des avancées majeures permettant de mieux représenter les corrélations électroniques et permettent de bâtir des modélisations plus précises des propriétés moléculaires et des réactions chimiques.

- **La méthode d'interaction de configurations (CI)** La méthode d'Interaction de Configurations (CI) [23] pour l'anglais "Configuration interaction" repose sur un calcul de la fonction d'onde électronique ψ_0^e (déterminant de Slater) via le formalisme HF, auquel on ajoute une correction pour mieux représenter les corrélations électroniques. Cette correction implique la promotion d'électrons dans des orbitales virtuelles, donnant lieu à une fonction d'onde totale ψ^e composée de diverses excitations électroniques simples, doubles, voire triples, représentées par des déterminants de Slater telle que :

$$\psi^e = c_0\psi_0^e + \sum_{a,p} c_a^p\psi_a^p + \sum_{a<b,p<q} c_{ab}^{pq}\psi_{ab}^{pq} + \sum_{a<b<c,p<q<r} c_{abc}^{pqr}\psi_{abc}^{pqr} + \dots \quad (3.28)$$

avec $a \rightarrow p, ab \rightarrow pq$ et $abc \rightarrow pqr$ représentant respectivement les simples, doubles et triples excitations sur les états excités ψ_a^p, ψ_{ab}^{pq} et ψ_{abc}^{pqr} qui sont des déterminants de Slater.

Pour représenter les corrélations électroniques dans l'état fondamental, seules les simples et les doubles excitations sont considérées (règle de Condon Slater [50]). Les coefficients de ces excitations sont calculés en diagonalisant l'hamiltonien du système, sans optimisation des orbitales moléculaires. Les approximations en configuration d'interaction sont notées CIS, CISD,... selon le premier, le second ordre, etc.

Si l'ordre d'excitation est égal au nombre d'électrons, l'ensemble des configurations s'étend à tous les déterminants possibles. Dans ce cas, c'est la méthode Full CI (en anglais "Full Configuration Interaction") qui donne une solution exacte dans la base atomique sélectionnée. Malheureusement, elle est trop coûteuse pour les systèmes de plus de 3 à 4 électrons. Dans la pratique, seuls les méthodes CIS et CISD sont utilisées.

3.3.1 Les méthodes multi-configurationnelles

Les méthodes CIS et CISD sont basées sur la fonction de référence Hartree-Fock et ne sont souvent pas adaptées à la description des états excités. Dans ce cas, d'autres méthodes, telles que MCSCF et CASSCF [23] impliquent une optimisation simultanée des orbitales moléculaires en plus du calcul en interaction de configurations.

Dans la méthode MCSCF (pour l'anglais "Multi-Configurational Self-Consistent Field") on choisit un nombre des déterminants de Slater important et on optimise les orbitales et les coefficients de ces déterminants.)

La méthode CASSCF (pour l'anglais "Complete Active Space Self-Consistent Field") est un cas particulier de la méthode MCSCF. On choisit l'ensemble des orbitales "actives" et on construit les déterminants de Slater en utilisant ces orbitales.

L'avantage de ces méthodes est leur précision de calculs, mais leur temps de calcul peut être particulièrement coûteux, ce qui peut les rendre moins adaptées aux calculs de dynamique, en particulier pour le traitement de molécules polyatomiques.

On peut rendre la méthode CASSCF plus efficace en imposant les restrictions pour les déterminants dans l'espace actif, par exemple seulement les excitations simples et doubles par rapport à un déterminant de référence, typiquement la fonction Hartree-Fock. Cela réduit fortement le nombre de configurations et la méthode est alors connue comme RASSCF, pour l'anglais "Restricted Active Space Self-Consistent Field". Bien que cette dernière méthode ait été utilisée sur la molécule de glycine, il n'est toutefois pas possible de l'employer pour le 5-FU en raison du coût calculatoire trop élevé pour une telle molécule.

Pour finir, nous mentionnons les méthodes MRCI (pour l'anglais "Multi-Reference Configuration Interaction") qui sont similaires aux méthodes CIS, CISD à la différence que les fonctions CASSCF (ou RASSCF) sont employées comme référence. Ces méthodes sont clairement encore plus coûteuses en temps de calcul que les méthodes CASSCF et (RASSCF). Les méthodes MRCI sont limitées aux molécules de petites tailles.

En revanche, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT voir 3.4) fournit de bons résultats avec des temps de calculs plus courts, bien qu'elle soit moins précise pour certaines applications.

3.4 La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

La DFT[48] pour l'anglais "Density functional theory" est un modèle dont la formulation exacte a été proposée par Hohenberg et Kohn en 1964. L'idée à l'origine de ce modèle a été développée par L.H. Thomas et E. Fermi et consiste à exprimer l'énergie totale d'un système polyélectronique comme une fonctionnelle de la densité électronique $E[\rho]$

Hohenberg et Kohn ont démontré que toutes les caractéristiques, y compris l'énergie fondamentale non dégénérée, d'un système d'électrons sont déterminées par sa densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Bien que la façon dont l'énergie évolue avec la densité reste inconnue, la densité précise qui minimise l'énergie du système est considérée comme la densité exacte, l'énergie est alors une fonctionnelle de la densité électronique.

La DFT moderne s'est imposée comme un outil essentiel pour évaluer les propriétés moléculaires en raison de sa précision et de son efficacité dans les calculs. Elle repose sur deux théorèmes formulés par Hohenberg et Kohn :

1) Pour un état fondamental non dégénéré, la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ détermine le potentiel extérieur $V_{ext}(\mathbf{r})$, crucial dans la description du système polyélectronique d'une molécule. Ce premier théorème implique que toutes les propriétés moléculaires peuvent être déduites de la densité électronique, car elle définit l'Hamiltonien du système.

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] = F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.29)$$

avec $V_{ext}(\mathbf{r})$ le potentiel extérieur ressenti par chaque électron

$$V_{ext}(\mathbf{r}) = - \sum_{\mu} \frac{Z_{\mu}e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu}|} \quad (3.30)$$

2) Le second théorème établit que toute densité électronique approximée pour un état fondamental non dégénéré fournit une borne supérieure de l'énergie exacte du système. Ainsi, pour obtenir l'énergie de l'état fondamental, le principe variationnel peut être appliqué à la minimisation de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, soit :

$$E_0 = \min_{\rho} E[\rho(\mathbf{r})] = E[\rho_0(\mathbf{r})] \quad (3.31)$$

La DFT appliquée à la recherche de l'état fondamental consiste à résoudre l'équation de Schrödinger et trouver la densité électronique fondamentale $\rho_0(\mathbf{r})$ qui minimise l'énergie du système par :

$$\frac{\partial E}{\partial \rho} = 0 \quad (3.32)$$

3.4.1 Les équations de Kohn et Sham

Kohn et Sham introduisent l'idée d'un ensemble d'électrons fictifs qui n'interagissent pas entre eux, avec une densité électronique qui correspond à celle du système réel.

Cette non-interaction implique le remplacement des répulsions instantanées entre électrons par une répulsion moyenne, dépendant uniquement des coordonnées de chaque électron. La fonction d'onde exacte pour ce système fictif prend la forme d'un produit antisymétrique, représenté par un déterminant de Slater. Les orbitales de spins de Kohn et Sham sont notées $\psi_i^{KS}(\mathbf{r})$, on définit alors la densité électronique pour N particules comme :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i^{KS}(\mathbf{r})|^2 \quad (3.33)$$

l'énergie totale du système étant une fonctionnelle de la densité :

$$E_{DFT}[\rho] = T[\rho] + E_{ne}[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{nn} = T_s[\rho] + E_{ne}[\rho] + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{nn} \quad (3.34)$$

où $T_s[\rho]$ est la fonctionnelle de l'énergie cinétique pour un système d'électrons non interactifs calculée en fonction des orbitales moléculaires de Kohn-Sham ψ_i^{KS} , $E_{ne}[\rho]$ (noté quelques fois $V_{ext}[\rho]$ dans la littérature en référence à un potentiel extérieur) et $E_{ee}[\rho]$ représentent respectivement les fonctionnelles d'attraction électron-noyau et de répulsion électron-électron, $E_H[\rho]$ est l'énergie de Hartree et $E_{XC}[\rho]$ contient toutes les quantités restantes qui prennent en compte la différence entre l'énergie totale exacte et celle de la DFT. Nous pouvons dire qu'en DFT, l'énergie totale résultante prend en compte l'énergie d'échange et de corrélation, contribuant à la description globale de la répulsion électronique dans le système $E_{ee}[\rho]$. Toutes ces fonctionnelles sont résumées ci-dessous :

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N n_i \langle \psi_i^{KS}(\mathbf{r}) | \nabla^2 | \psi_i^{KS}(\mathbf{r}) \rangle \quad (3.35)$$

$$E_{ne}[\rho] = - \sum_{j=1}^M \int \frac{\rho(\mathbf{r}) Z_j}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} \quad (3.36)$$

$$E_{HF}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (3.37)$$

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - E_H) \quad (3.38)$$

le premier terme de $E_{XC}[\rho]$ est l'énergie cinétique de corrélation, et le deuxième terme décrit à la fois les énergies de corrélation et d'échange potentielles. Le nombre d'orbitales occupées est représenté par n_i . Ainsi, la seule fonctionnelle inconnue dans Eq. (3.35) est celle d'échange et corrélation Eq. (3.38), qui décrit les effets de l'interaction électron-électron.

On définit alors les équations de Kohn-Sham :

$$\hat{H}^{KS}\psi_i^{KS}(\mathbf{r}) = E_i\psi_i^{KS}(\mathbf{r}) \quad (3.39)$$

avec

$$\hat{H}^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{V}_{eff} \quad (3.40)$$

où le potentiel effectif noté \hat{V}_{eff} est défini comme :

$$\hat{V}_{eff}[\rho(\mathbf{r})] = \hat{V}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \hat{V}_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.41)$$

ici $\hat{V}(\mathbf{r})$ peut représenter un pseudo potentiel si les électrons de cœurs sont inclus. Le 2ème terme représente l'intégration coulombienne des $N - 1$ électrons. Le dernier terme représente le potentiel d'échange et corrélation particulièrement important en DFT[48] qui s'écrit comme :

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (3.42)$$

avec $E_{XC}[\rho]$ est la fonctionnelle d'échange et corrélation qui est définie comme une somme d'une fonctionnelle d'échange et d'une fonctionnelle de corrélation :

$$E_{XC}[\rho] = E_X[\rho] + E_C[\rho] \quad (3.43)$$

Résoudre ces équations permet d'obtenir la densité électronique précise ainsi que l'énergie exacte du système. Les fonctions mono-électroniques $\psi_i^{KS}(\mathbf{r})$ (orbitales moléculaires de Kohn-Sham) sont définies comme des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques soit :

$$\psi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} C_{\mu_i} \varphi_{\mu}^{OA}(\mathbf{r}) \quad (3.44)$$

ce qui permet de représenter différents types de systèmes polyatomiques.

Pour déterminer les formes des fonctionnelles d'échange et de corrélation en DFT, nous recourons à des approximations. La création d'une fonctionnelle explicite pour l'échange et la corrélation demeure l'un des principaux défis de la chimie quantique. Plusieurs approximations ont été étudiées dans le domaine de la DFT, nous ne détaillerons pas les

différentes fonctionnelles existantes et les approximations qui sont faites pour les obtenir, mais nous pouvons citer par exemple :

1) l'Approximation de la Densité Locale "(LDA pour l'anglais "Local-Density Approximation")", la densité peut être traitée localement comme un gaz d'électrons uniforme.

2) la première dérivée de la densité peut être incluse en tant que variable, conduisant ainsi à l'approximation du Gradient Généralisé (GGA pour l'anglais "Generalized Gradient Approximation").

3) Des techniques plus avancées telles que les fonctionnelles hybrides sont couramment utilisées. On y introduit une partie de l'échange "exact" obtenue avec la théorie de Hartree-Fock, corrigeant ainsi partiellement l'erreur d'auto-répulsion (la répulsion de l'électron avec lui-même) de la DFT. Contrairement à la théorie de Hartree-Fock où s'annule l'auto-répulsion qui est la répulsion de l'électron avec lui-même. Le terme d'auto-répulsion est égal à l'intégrale coulombienne additionnée à l'intégrale d'échange, ces deux termes additionnés sont nuls dans la méthode Hartree-Fock. Cette compensation n'a pas lieu dans la DFT. Becke ([51]) a introduit une expression hybride pour l'énergie d'échange et de corrélation, prenant en compte à la fois l'énergie d'échange exacte de Hartree-Fock et l'énergie d'échange et de corrélation de la DFT, soit :

$$E_{hybride}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (3.45)$$

où c_{HF} et c_{DFT} sont des paramètres à déterminer selon le type de fonctionnelle choisie.

La fonctionnelle employée pour les calculs qui seront présentés dans ce manuscrit est la fonctionnelle hybride CAM-B3LYP[52, 53].

- **Fonctionnelle CAM-B3LYP**

Pour la fonctionnelle hybride B3LYP[51], la fonctionnelle d'échange E_{xB3LYP} est défini comme une combinaison linéaire de trois termes : l'opérateur d'échange de Hartree-Fock E_{xHF} , la fonctionnelle d'échange de Becke88 GGA[54] E_{xB88} , et la fonctionnelle d'échange LDA[55] E_{xLDA} , donnée par l'équation :

$$E_{xB3LYP} = 0.2E_{xHF} + 0.8E_{xLDA} + 0.72\Delta E_{xB88} \quad (3.46)$$

où $\Delta E_{xB88} = E_{xB88} - E_{xLDA}$ représente la correction due à l'ajout du terme du gradient d'énergie à la fonctionnelle d'échange, résultant de l'expansion GGA de la LDA.

D'autre part, la fonctionnelle de corrélation E_{xB3LYP} associée à la fonctionnelle B3LYP ne peut pas être décomposée de manière similaire. Elle est exprimée comme la somme de deux termes : la fonctionnelle de corrélation LYP GGA E_{cLYP} et la fonctionnelle de corrélation

LDA E_{cLDA} , telle que :

$$E_{cB3LYP} = 0.19E_{xLDA} + 0.81E_{cLYP} \quad (3.47)$$

Ces formulations décrivent comment la fonctionnelle d'échange et la fonctionnelle de corrélation de la méthode B3LYP sont construites à partir de contributions spécifiques.

Anai et al[52] ont adapté la méthode B3LYP pour créer CAM-B3LYP en ajustant l'interaction d'échange afin de combiner ses composantes en fonction de la distance $r_{12} = |r_2 - r_1|$ entre deux points dans l'espace. Ils ont identifié une composante à courte portée "(SR pour l'anglais "Short-Range")" et une composante à longue portée "(LR pour l'anglais "Long-Range")", réécrivant l'expression comme :

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{[\alpha + \beta \text{erf}(\mu r_{12})]}{r_{12}} + \frac{1 - [\alpha + \beta \text{erf}(\mu r_{12})]}{r_{12}} \quad (3.48)$$

où $\text{erf}(\mu r_{12})$ est une fonction erreur définie comme :

$$\text{erf}(\mu r_{12}) = 1 - \frac{2}{\pi} \int_{\mu r_{12}}^{\infty} e^{-t^2} dt \quad (3.49)$$

où le premier terme de cette équation définit les contributions à longue portée E_x^{LR} à l'énergie d'échange totale E_x , tandis que le deuxième terme est utilisé pour définir les contributions à courte portée E_x^{SR} . On peut donc définir la contribution de ces différents opérateurs, pour obtenir l'opérateur d'énergie électronique de la fonctionnelle CAMB3LYP, comme :

$$\begin{aligned} \hat{E}_x &= \hat{E}_x^{LR} + \hat{E}_x^{SR} \\ &= \frac{[\alpha + \beta \text{erf}(\mu r_{12})]}{r_{12}} \hat{E}_{xHF} + \frac{1 - [\alpha + \beta \text{erf}(\mu r_{12})]}{r_{12}} \hat{E}_{xB88} \end{aligned} \quad (3.50)$$

à partir de cette dernière équation, l'énergie d'échange de CAM-B3LYP peut être exprimée en termes des énergies d'échanges originales, et des énergies à courte ou longue portée, comme :

$$\begin{aligned} E_{xCAM-B3LYP} &= \alpha E_{xHF} + \beta E_{xHF}^{LR} + (1 - \alpha) E_{xB88} - \beta E_{xB88}^{LR} \\ &= (\alpha + \beta) E_{xHF} - \beta E_{xHF}^{SR} + (1 - \alpha - \beta) E_{xB88} + \beta E_{xB88}^{SR} \end{aligned} \quad (3.51)$$

3.4.2 La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps TD-DFT

La méthode DFT[48] (comme la méthode HF) permet uniquement de calculer l'énergie de l'état fondamental du système. Pour décrire le processus de relaxation suivant la photo-ionisation, nous devons prendre en compte un grand nombre d'états excités, impliqués dans la dynamique. Dans ce cas, on utilise la méthode TD-DFT.

La TD-DFT[32] pour l'anglais "Time-dependent density functional theory" est une extension de la DFT avec une dépendance temporelle implicite. Elle repose sur la résolution des équations de Kohn et Sham dépendantes du temps :

$$i\frac{\partial}{\partial t}\psi^{KS}(\mathbf{r},t) = H^{KS}(\mathbf{r},t)\psi^{KS}(\mathbf{r},t) \quad (3.52)$$

où l'hamiltonien de Kohn et Sham est défini comme :

$$H^{KS}(\mathbf{r},t) = -\frac{\nabla^2}{2} + V_{KS}[\rho](\mathbf{r},t) \quad (3.53)$$

avec

$$\rho(\mathbf{r},t) = \sum_{i=1}^N |\psi_i^{KS}(\mathbf{r},t)|^2 \quad (3.54)$$

le potentiel de Kohn et Sham s'écrit alors comme :

$$V_{KS}[\rho](\mathbf{r},t) = V_{ext}(\mathbf{r},t) + V_J[\rho](\mathbf{r},t) + V_{XC}[\rho](\mathbf{r},t) \quad (3.55)$$

où $V_J[\rho](\mathbf{r},t)$ est le potentiel coulombien dépendant du temps, $V_{XC}[\rho](\mathbf{r},t)$ représente le potentiel d'échange et corrélation et $V_{ext}(\mathbf{r},t)$ est un potentiel extérieur représentant une perturbation électromagnétique extérieure. La variation de la densité électronique s'exprime alors comme :

$$\delta\rho(\mathbf{r},t) = \int F(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega)\delta V_{ext}(\mathbf{r},\omega)d\mathbf{r}' \quad (3.56)$$

On suppose que la réponse du système à cette perturbation extérieure est linéaire et on définit $F(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega)$, qui est la fonction de réponse linéaire appliquée au système. On peut approximer cette fonction à la réponse linéaire du système fictif d'électrons qui n'interagissent pas entre eux, soit :

$$F(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega)_s = \sum_k^{occ} \sum_m^{virt} n_i \psi_k^{KS}(\mathbf{r})\psi_m(\mathbf{r})\psi_k^{KS}(\mathbf{r}')\psi_m(\mathbf{r}') \left(\frac{1}{(E_k - E_m) + \omega} + \frac{1}{(E_k - E_m) - \omega} \right) \quad (3.57)$$

où ω correspond à la *fréquence de l'excitation* appliquée au système. Lorsque celui-ci est soumis à une perturbation extérieure, telle qu'un champ électromagnétique, ω représente la fréquence de cette perturbation. Ce terme intervient dans les dénominateurs des expressions de réponse linéaire de l'équation (Eq. 3.57), où il s'ajoute et se soustrait aux différences d'énergie ($E_k - E_m$). Ainsi, ω module la réponse électronique en fonction de la différence d'énergie entre les états occupés et virtuels, indiquant comment le système réagit aux excitations de diverses fréquences.

On peut alors définir la variation de la densité électronique en utilisant la définition de la réponse linéaire à la perturbation extérieure comme :

$$\delta\rho(\mathbf{r}, t) = \int F(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \delta V_{eff}(\mathbf{r}, \omega) d\mathbf{r}' \quad (3.58)$$

le potentiel effectif $V_{eff}(\mathbf{r}, \omega)$ défini dans cette dernière équation s'écrit comme :

$$\delta V_{eff}(\mathbf{r}, \omega) = \delta V_{ext}(\mathbf{r}, \omega) + \int \frac{\delta\rho(\mathbf{r}', \omega)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \delta V_{XC}(\mathbf{r}, \omega) \quad (3.59)$$

Dans le contexte des calculs de TD-DFT réalisés au Chapitre 5, nous utilisons la fonctionnelle CAM-B3LYP, spécialement conçue pour les calculs des états excités en TD-DFT, et particulièrement adaptée aux systèmes ioniques [56, 57].

3.5 Détermination d'un chemin de réaction

Un élément central de la description théorique d'une réaction chimique est le chemin réactionnel qui relie la géométrie du réactif à celle du produit. Ce chemin représente la coordonnée intrinsèque de réaction "(IRC pour l'anglais "Intrinsic Reaction Coordinate")". L'IRC est donc défini comme le chemin de descente la plus raide dans les coordonnées cartésiennes pondérées par la masse des atomes, qui relie l'état de transition au réactif dans une direction et au produit de la réaction dans une autre direction. Cependant, il faut tout d'abord identifier l'état de transition du système s'il existe et l'optimiser.

Un état de transition représente un point selle de la SEP reliant deux minimums globaux ou locaux de la surface. Mais il faut tout d'abord s'assurer de l'existence d'un état de transition en effectuant un calcul de fréquence sur la géométrie supposée de l'état de transition. Pour l'identification de cette géométrie supposée de l'état de transition, c'est l'intuition du chimiste qui va fournir cette géométrie de départ. Si les résultats du calcul de fréquences sur la géométrie de l'état de transition donne un ensemble de valeurs positives des fréquences de

vibrations du système avec une unique valeur négative, alors la géométrie fournie est bien celle d'un état de transition.

Une fois identifié, on effectue une optimisation de cet état de transition, dans le cas présent l'optimisation de l'état de transition est obtenue avec une approche de transit synchrone quadratique (QST2) implémentée sur Gaussian16. Il suffit de fournir les géométries optimisées du réactif et du produit pour obtenir une géométrie optimisée de l'état de transition identifié précédemment par un calcul de fréquence.

Pour finir, on effectue un calcul IRC qui va relier le réactif, l'état de transition et le produit de la réaction.

Dans cette section, nous allons nous intéresser aux algorithmes utilisés par le logiciel Gaussian pour optimiser un état de transition (ET) et le caractériser avec un calcul de fréquence, puis effectuer un calcul IRC qui va nous fournir un ensemble de géométries du système reliant le réactif, l'ET et le produit.

3.5.1 Détermination d'un état de transition

Les algorithmes pour trouver les états de transition représentent des défis, car aucune méthode générale ne garantit de trouver l'ET. Il existe des approches globales telles que la méthode d'interpolation entre réactif et produit, notamment le Transit Linéaire Synchrone (LST) et le Transit Quadratique Synchrone (QST). Le LST suit une trajectoire linéaire reliant les états de départ et d'arrivée, tandis que le QST utilise une trajectoire quadratique pour mieux estimer l'état de transition.

Une méthode comme le Transit Synchrone Guidé par Quasi-Newton (STQN) combine la QST [58] pour se rapprocher de la région quadratique de l'état de transition, puis utilise un algorithme quasi-Newton[59] qui est une adaptation de l'algorithme de Newton-Raphson [60] pour améliorer la précision de la géométrie de l'état de transition.

La méthode STQN qui a été employé pour la production des résultats présentés dans cette thèse, a été développée par H.B.Schlegel et ses collaborateurs[59, 61]. L'approche STQN et les algorithmes qu'elle emploie seront discutés dans cette sous-section.

On suppose une surface d'énergie potentielle parabolique $E(\mathbf{x})$, qui peut être développée selon une série de Taylor autour d'un minimum \mathbf{x}_0 :

$$E(\mathbf{x}) = E(\mathbf{x}_0) + \frac{dE}{d\mathbf{x}}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) + \frac{1}{2} \frac{d^2E}{d\mathbf{x}^2}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)^2 = E(\mathbf{x}_0) + \mathbf{g}_0^t \Delta \mathbf{x} + \frac{1}{2} \Delta \mathbf{x}^T \mathbf{H}_0 \Delta \mathbf{x} \quad (3.60)$$

La première dérivée et la seconde dérivée de la fonction d'énergie sont respectivement connues sous le nom de gradient de l'énergie \mathbf{g}_0 au point \mathbf{x}_0 avec $\mathbf{g} = \frac{dE}{d\mathbf{x}}$ et de la matrice

Hessienne notée $\mathbf{H} = \frac{d^2 E}{dx^2}$ avec $\Delta \mathbf{x} = \mathbf{x} - \mathbf{x}_0$. Cette matrice est de taille de $(3N - 6) \times (3N - 6)$, où N représente le nombre d'atomes du système.

Le gradient de l'énergie peut être utilisé pour confirmer le caractère des minima et des ET (États de Transition). Le gradient négatif est le vecteur des forces agissant sur les atomes dans la molécule, soit :

$$\mathbf{F} = -\frac{dE}{d\mathbf{x}} = -\mathbf{g} \quad (3.61)$$

Comme les forces sont nulles pour les minima, les ET et les points de selle d'ordre supérieur, ces structures sont également appelées points stationnaires de la SEP.

La Hessienne \mathbf{H} est connue sous le nom de matrice des constantes de force. Les vecteurs propres de \mathbf{H} pondérés par la masse des atomes en coordonnées cartésiennes correspondent aux modes normaux de vibration de la molécule (+5 si la molécule est linéaire ou +6 sinon, pour la translation et la rotation pure qui laissent la géométrie inchangée).

Pour qu'une structure soit caractérisée comme un minimum, le gradient doit être nul $\mathbf{g} = 0$ et toutes les valeurs propres de \mathbf{H} correspondant aux vibrations moléculaires doivent être positives ; de manière équivalente, les fréquences vibrationnelles doivent être réelles. Les fréquences vibrationnelles sont proportionnelles à la racine carrée des valeurs propres de la matrice Hessienne notés λ_i , pondérée par la masse des atomes, soit :

$$\tilde{\nu}_i = \sqrt{\frac{\lambda_i}{4\pi^2 c^2}} \quad (3.62)$$

Pour un ET, la SEP est un maximum dans une direction (le long du chemin de réaction) et un minimum dans toutes les autres directions perpendiculaires. Par conséquent, un ET est caractérisé par un gradient nul $\mathbf{g} = 0$ et une matrice Hessienne \mathbf{H} qui possède une unique valeur propre négative qui correspond à une fréquence vibrationnelle imaginaire. Pour un ET, le mode vibrationnel correspondant à la fréquence imaginaire est également connu sous le nom de vecteur de transition. À l'ET, le vecteur de transition est tangent au chemin de réaction dans les coordonnées pondérées par la masse.

3.5.2 Optimisation de l'état de transition avec une méthode STQN "Synchronous Transit-Guided Quasi-Newton method 2nd order"

La méthode de l'approximation quadratique autour d'un point stationnaire vise à simplifier le paysage énergétique complexe en utilisant des potentiels harmoniques. Cela se fait en construisant la matrice Hessienne par rapport aux coordonnées atomiques (par exemple, les coordonnées cartésiennes ou internes).

La méthode d'interpolation utilisée est la méthode quadratique de transit synchrone (QST) et elle aide à obtenir une bonne estimation initiale de l'état de transition afin que la méthode quasi-Newton (expliquée plus loin) puisse achever l'optimisation géométrique.

La méthode implique l'utilisation d'une série d'approximations pour modéliser les SEP autour d'un point stationnaire. L'approximation quadratique s'appuie sur la simplification du paysage énergétique complexe en utilisant des potentiels harmoniques autour d'un point stationnaire \mathbf{x}^{st} obtenu lorsque $\nabla E(\mathbf{x}^{st}) = 0$, avec :

$$\mathbf{x}^{st} = (x_1^{st}, x_2^{st}, \dots, x_n^{st}) \quad (3.63)$$

Les fréquences de vibrations $\tilde{\nu}_i$ sont obtenues à partir des valeurs propres de la Hessienne ϵ_k comme :

$$\epsilon_k l_j^{(k)} = \sum_{i=1}^n H_{ij} l_i^{(k)} \quad (3.64)$$

avec

$$\epsilon_k = m \tilde{\nu}_k^2 \quad (3.65)$$

où les l_i sont les vecteurs propres de la matrice Hessienne qui nous fournissent les coordonnées normales q_k du chemin réactionnel, telles que :

$$q_k = \sum_{i=1}^n l_i^{(k)} \quad (3.66)$$

L'approximation quadratique implique la diagonalisation de la matrice Hessienne pour résoudre un problème aux valeurs propres. Les valeurs propres obtenues représentent les fréquences vibrationnelles du système, tandis que les vecteurs propres associés donnent les coordonnées normales de la réaction. Cette approche permet d'approximer le comportement du système à proximité du point stationnaire en le modélisant comme un système harmonique. Cette approximation simplifie l'analyse des vibrations moléculaires et des réactions chimiques à cet endroit précis du paysage énergétique. À partir de cette approximation, on peut réécrire l'Eq. (3.60) comme :

$$E(\mathbf{x}) = E(\mathbf{x}^{st}) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n \epsilon_k q_k^2 \quad (3.67)$$

- **L'algorithme Quasi-Newton**

L'algorithme de Newton-Raphson et sa variante, le quasi Newton-Raphson, sont des méthodes d'optimisation utilisées dans la méthode STQN pour rechercher des états de transition.

Le Newton-Raphson utilise des dérivées premières et secondes pour converger vers un minimum ou un maximum en modifiant itérativement les solutions initiales, dans ce cas

l'Eq. (3.67) :

$$E(\mathbf{R}) = E(\mathbf{R}_0) - \sum_{k=1}^n (F_k q_k - \frac{1}{2} \epsilon_k q_k^2) \quad (3.68)$$

avec :

$$\mathbf{R} - \mathbf{R}_0 = \sum_{k=1}^n q_k \mathbf{I}_k \quad (3.69)$$

ici le gradient de l'énergie au point \mathbf{R}_0 est non nul, soit :

$$\nabla E(\mathbf{R}_0) = - \sum_{k=1}^n F_k \mathbf{I}_k \quad (3.70)$$

où ϵ_k et \mathbf{I}_k sont respectivement les valeurs propres et les vecteurs propres de la matrice Hessienne au point \mathbf{R}_0 .

Cependant, l'efficacité de l'algorithme de Newton-Raphson peut être limitée si la matrice Hessienne est coûteuse à calculer ou non disponible.

L'algorithme quasi Newton-Raphson est une adaptation de cette méthode qui évite le calcul direct de la matrice hessienne en utilisant une estimation itérative de celle-ci avec :

$$q_k = \frac{F_k}{\epsilon_k} \quad (3.71)$$

et

$$\mathbf{R}_{i+1} = \mathbf{R}_i + \sum_{k=1}^n \frac{\mathbf{I}_k(\mathbf{R}_i) F_k(\mathbf{R}_i)}{\epsilon_k(\mathbf{R}_i)} \quad (3.72)$$

où $F_k(\mathbf{R}_i)$ est une fonction quadratique arbitraire, elle est utilisée pour estimer la matrice Hessienne inverse. Cette fonction est utilisée pour mettre à jour itérativement une estimation de la matrice Hessienne qui approxime la véritable matrice Hessienne.

La fonction arbitraire est choisie de manière à ce que la matrice Hessienne approximative satisfasse certaines conditions, telles que la capacité à converger efficacement vers le minimum ou le maximum le long du chemin réactionnel. Cette estimation permet des itérations plus rapides et moins coûteuses, rendant ainsi cette approche plus pratique pour trouver des états de transition dans la méthode STQN.

- **Approche QST : recherche de minimum et de maximums le long d'un arc**

Dans la méthode QST, un arc est utilisé pour relier les réactifs aux produits. Ensuite, l'algorithme recherchera l'état de transition défini comme le point où il est maximal le long de l'arc, mais minimal dans toutes les directions perpendiculaires à l'arc. Dans Gaussian, il existe deux options disponibles pour la méthode QST, à savoir QST2 et QST3. Dans QST2, seules les structures optimisées des réactifs et des produits sont requises dans le fichier d'entrée.

Dans QST3, l'estimation initiale de l'état de transition est requise en plus des spécificités de la méthode QST2.

l'approche QST2 utilise un chemin courbé à travers les points X , R et P (voir Fig 3.1). Un maximum est trouvé le long du chemin; le QST ajoute la recherche d'un minimum perpendiculaire ou conjugué au chemin. Dans cette approche, la tangente au chemin de transit est utilisée pour guider l'optimisation vers la région quadratique de l'état de transition. Ensuite, la tangente au chemin est utilisée pour choisir le meilleur vecteur propre pour la direction d'ascension et une méthode quasi-Newton est utilisée pour compléter l'optimisation.

Le vecteur tangent T normalisé à X qui passe par l'arc de cercle est défini comme :

$$T = \frac{P - R}{|P - R|} \quad (3.73)$$

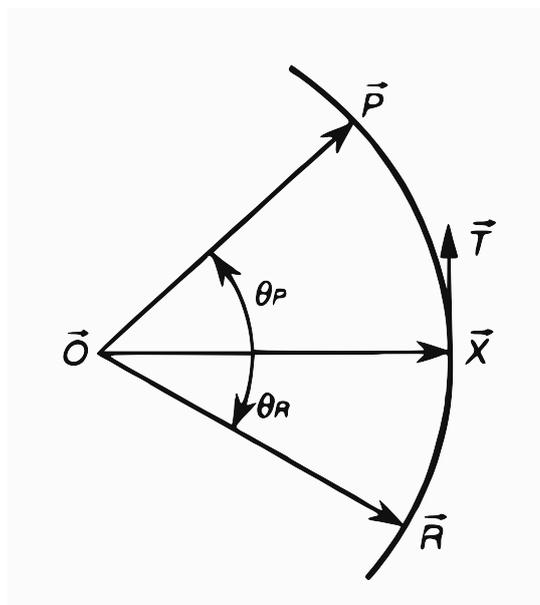


FIGURE 3.1 Choix d'un chemin en arc de cercle pour l'optimisation d'un ET avec la méthode QST. Cette approche utilise un arc de cercle passant par le réactif noté R, le point de départ noté X, le produit noté P et le vecteur tangent normalisé à X

3.5.3 Détermination d'un chemin de réaction intrinsèque (IRC) par une méthode implicite

La méthode RCFC[62] (Reaction Coordinate Force Calculation) est intégrée dans Gaussian pour le calcul IRC (Intrinsic Reaction Coordinate). Il existe deux types de méthodes de calcul

IRC, les méthodes implicites et explicites. L'approche RCFC est implicites, car elle utilise l'ET déjà optimisé pour trouver un chemin de réaction. D'autres méthodes existent, mais nous présenterons uniquement cette approche.

Ce calcul est réalisé après les étapes d'optimisation et de calcul des fréquences. Le fichier d'entrée du calcul IRC comprend la géométrie optimisée de l'état de transition (ET) ainsi que le fichier checkpoint issu de l'optimisation (QST2) contenant les géométries optimisées du réactif, du produit et de l'état de transition. À partir de ces données, le calcul IRC va suivre un chemin de descente depuis l'état de transition, suivant deux directions, vers le réactif et le produit.

Ce chemin de descente est déterminé en suivant le gradient de l'énergie \mathbf{g} (Eq. (3.61)) à la fois du point de départ (l'état de transition) et du point final (réactif et produit) à chaque étape des deux trajets du chemin réactionnel. Les gradients de l'énergie \mathbf{g} sont utilisés pour calculer la direction de la descente le long du chemin réactionnel, à la fois vers le réactif et vers le produit, en s'assurant que les constantes de force initiales sont précises et appropriées pour chaque étape de la progression. Les constantes de forces doivent être calculés pour toutes les méthodes de calcul IRC, car ce processus permet de garantir une descente cohérente et précise le long du chemin réactionnel.

L'approche RCFC est plus difficiles à implémenter qu'une méthode explicite et nécessite l'utilisation de schémas d'optimisation à chaque étape pour résoudre itérativement les dérivées au point final, plusieurs calculs d'énergie et de dérivées pour chaque étape sont requis. Le chemin de réaction est déterminé par une équation différentielle où s est la longueur d'arc le long du chemin, \mathbf{x} est le vecteur des coordonnées cartésiennes, et \mathbf{g} est le gradient de la SEP en \mathbf{x} .

Plusieurs améliorations des méthodes implicites ont été implémentés dans Gaussian16 ces dernières années. Nous présentons un schéma d'intégration explicite pour résoudre l'équation suivante :

$$\frac{d\mathbf{x}(s)}{ds} = -\frac{\mathbf{g}(\mathbf{x})}{|\mathbf{g}(\mathbf{x})|} \quad (3.74)$$

La première dérivée de l'Eq. (3.60) par rapport à $\Delta\mathbf{x}$, s'écrit comme :

$$\mathbf{g}(\mathbf{x}) = \mathbf{g}_0 + \mathbf{H}_0\Delta\mathbf{x} \quad (3.75)$$

En substituant cette équation dans l'Eq. (3.74), cela donne :

$$\frac{d\mathbf{x}(s)}{ds} = \frac{\mathbf{g}_0 + \mathbf{H}_0\Delta\mathbf{x}}{|\mathbf{g}_0 + \mathbf{H}_0\Delta\mathbf{x}|} \quad (3.76)$$

un paramètre indépendant t est introduit tel que :

$$\frac{ds}{dt} = |\mathbf{g}_0 + \mathbf{H}_0 \Delta \mathbf{x}| \quad (3.77)$$

et

$$\frac{dx}{dt} = |\mathbf{g}_0 + \mathbf{H}_0 \Delta \mathbf{x}| \quad (3.78)$$

la solution de cette dernière équation est :

$$\mathbf{x}(t) = \mathbf{x}_0 + A(t) \mathbf{g}_0 \quad (3.79)$$

avec

$$A(t) = U \alpha(t) U^t \quad (3.80)$$

où U représente la matrice des vecteurs propres par colonnes de la matrice Hessienne et $A(t)$ est une matrice diagonale donnée par :

$$\alpha_{ii}(t) = \frac{(e^{-\alpha_i t} - 1)}{\lambda_i} \quad (3.81)$$

où les λ_{ii} sont les valeurs propres de la Hessienne.

Pour intégrer l'Eq. (3.76), on doit obtenir une valeur de t correspondant au nombre de pas choisis par l'utilisateur ($s - s_0$). Pour cela, des intégrations successives d'Euler de l'Eq. (3.77) sont utilisées. La valeur initiale de la taille de pas d'Euler δt , est estimée par :

$$\delta t = \frac{1}{N_{Euler}} \frac{(s - s_0)}{\mathbf{g}_0} \quad (3.82)$$

où N_{Euler} est le nombre d'étapes d'Euler à effectuer. L'intégration numérique de l'Eq. (3.77) peut être réalisée facilement dans l'espace des vecteurs propres de la Hessien, comme :

$$\frac{ds}{dt} = \left(\sum_i g'_{0i}{}^2 e^{-2\lambda_i t} \right)^{1/2} \quad (3.83)$$

avec

$$\mathbf{g}'_0 = U^t \mathbf{g}_0 \quad (3.84)$$

Cette approche utilise un algorithme intégrateur prédicteur correcteur basé sur la matrice hessienne (HPC) pour "Hessian Predictor Corrector"[62], qui vise à résoudre le chemin avec un haut degré de précision.

Chapitre 4

Les méthodes numériques de dynamique nucléaire

Ces méthodes sont mises en œuvre afin d'interpréter et simuler la dynamique des particules étudiées. Dans notre contexte spécifique, l'objectif est de suivre la dynamique d'un système moléculaire sur plusieurs états excités. Le but étant de simuler la dynamique non-adiabatique ultra-rapide de molécules évoluant sur des états électroniques excités à la suite de l'absorption d'un photon. Un cadre théorique dépendant du temps décrivant les dynamiques nucléaires non-adiabatiques est essentiel pour établir un lien solide entre les observations expérimentales et la dynamique des systèmes ciblés. Idéalement, cela inclurait un traitement quantique complet des degrés de liberté nucléaires et électroniques. Cependant, l'ajout des degrés de libertés des noyaux à ceux des électrons rend les approches de dynamique quantique extrêmement coûteuses. Lorsque la dynamique est effectuée sur une grille de points, il est bien connu que le coût numérique de telles méthodes augmente exponentiellement avec le nombre de particules. De plus, les hautes gammes énergétiques impliquées rendent la description d'autant plus complexe que le nombre d'états électronique à prendre en compte est grand.

Deux méthodes de dynamique sont présentées dans ce chapitre comme alternatives à la représentation sur une grille de points.

La première méthode de dynamique nucléaire utilise une base de fonctions gaussiennes dépendantes du temps "(GBFs pour l'anglais "Gaussian Basis Functions")" pour développer le paquet d'onde nucléaire (voir paragraphe 4.1). Il existe d'autres méthodes qui font évoluer ces GBFs dans la limite de la mécanique newtonienne, ce qui ralentit leur convergence vers la description entièrement quantique. Cependant, la méthode de dynamique quantique

vMCG¹ pour l'anglais "variational Multi-Configurational Gaussian" détermine de manière entièrement variationnelle les coefficients d'expansion des fonctions gaussiennes et leurs paramètres. Ces dernières sont paramétrées par leur centre dans l'espace des phases, et suivent des trajectoires dans l'espace des phases. Une approche quantique variationnelle peut optimiser ces paramètres au cours du temps, mais il est aussi possible d'utiliser des trajectoires classiques (dynamique Born Oppenheimer[63], dynamique Ehrenfest[64]). Dans cette sections nous développons la méthode vMCG[65–67].

La seconde approche est une méthode de dynamique mixte quantique/classique qui considère une évolution des noyaux à travers la dynamique newtonienne, où ils sont propagés sur des états électroniques quantiques, avec la possibilité de sauter entre les SEP. Cette approche de saut de surface "(SH pour "Surface Hopping")"[31] est pilotée par un processus aléatoire prenant en considération les couplages non-adiabatiques servant à déterminer si le saut sera effectué ou non.

L'avantage commun de ces deux méthodes réside dans l'utilisation de trajectoires au lieu d'une grille de points. En particulier, cette approche rend le problème plus facile à résoudre, quasi - linéaire, tant que la répartition des probabilités des états du système reste concentrée dans une zone spécifique. En d'autres termes, cela simplifie la modélisation et l'analyse des systèmes quantiques en permettant une approximation plus précise dans certaines conditions.

4.1 Méthode de dynamique quantique "variational Multi-Configurational Gaussian" vMCG

La méthode vMCG[65, 66] repose sur l'utilisation d'un ensemble de fonctions de base gaussiennes multidimensionnelles pour exprimer le packet d'onde nucléaire. Cette approche s'étend sur un ensemble d'états électroniques couplés $\{\psi_s\}$, et d'un ensemble de fonctions de base gaussiennes "(GBFs pour l'anglais "Gaussian Basis Functions")" centrées sur les noyaux $\chi_j^{(s)}(\mathbf{R}, t)$ pouvant évoluer en fonction du temps et des coefficients d'expansion A_j^s , telles que :

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \sum_{j=1}^N \sum_{s=1}^n A_j^{(s)}(t) \Psi_s(\mathbf{r}) \chi_j^{(s)}(\mathbf{R}, t) \quad (4.1)$$

Le formalisme adopté pour cette ansatz[64] est dit "single-set", soit un formalisme à ensemble unique, ce qui signifie que les (GBF) $\chi_j^{(s)}$ est identique pour tous les états électroniques.

1. Cette méthode utilise des états électroniques qui ne dépendent pas du temps. Ces états sont diabatiques par diabatation et développés sur des bases multiples. Voir la comparaison avec la méthode MCA au chapitre Chap. 6.

4.1 Methode de dynamique quantique “variational Multi-Configurational Gaussian” vMCG

Par conséquent, une (GBF) spécifique est contrainte de se déplacer de la même manière sur chacun des états électroniques considérés.

La méthode de Heller propose l’utilisation d’une expression pour une fonction de base gaussienne (GBF) séparable multidimensionnelle[67] : une fonction gaussienne réelle (représentant l’amplitude spatiale) multipliée par une fonction de Fourier (décrivant une onde plane et fournissant une vitesse de groupe), soit :

$$\chi_j(\mathbf{R}, t) = \prod_{\alpha=1}^N (2\pi\sigma_\alpha^2)^{-1/4} \exp\left(-\frac{1}{4\sigma_\alpha^2} [R_\alpha - R_{j\alpha}(t)]^2 + i\frac{p_{j\alpha}(t)}{\hbar} R_\alpha\right) \quad (4.2)$$

Ici, le long de chaque degré de liberté α (représentant la coordonnée nucléaire R_α) : σ_α correspond à la largeur (la dispersion spatiale) maintenue constante pendant la simulation pour garantir la stabilité numérique. Cette valeur est la même pour toutes les GBF. Où $R_{j\alpha}$ et $p_{j\alpha}$ représentent respectivement la position moyenne et l’impulsion du noyau, définissant ainsi la trajectoire suivie par le centre de la fonction dans l’espace des phases. Il est important de noter que dans cette formulation où $\chi_j(\mathbf{R}, t)$ est une fonction complexe dont la partie imaginaire est fixée à zéro tandis que la partie réelle est utilisée pour maintenir la normalisation de la (GBF).

Afin d’obtenir les équations de mouvements employées dans la méthode (vMCG), on applique le principe variationnel de Dirac Frenkel[68, 69].

- **Approche variationnelle**

La résolution de l’équation de Schrödinger de manière exacte suppose la connaissance précise de la fonction d’onde du système, une information souvent hors de portée pour des systèmes polyatomiques complexes. Pour pallier cette difficulté, les principes variationnels sont employés. Ces principes, souvent utilisés dans des problèmes d’optimisation lorsque la solution exacte est inconnue, permettent d’approximer la fonction d’onde en optimisant les paramètres associés.

Les principes variationnels offrent la meilleure solution pour la forme paramétrique choisie de la fonction d’onde. Les équations d’évolution temporelle de cette fonction, utilisées dans le formalisme de la méthode (vMCG), sont obtenues en se basant sur le principe variationnel de Dirac-Frenkel "(DFVP pour l’anglais “Dirac Frenkel Variational Principle”)". Toutefois, plusieurs autres principes variationnels sont documentés dans la littérature, notamment le principe variationnel de McLachlan[70], le principe dépendant du temps "(TDVP pour “Time-Dependent Variational Principle”)” [71], ainsi que celui de Dirac-Frenkel[68, 69]. Broeckhove *et al* [72] ont établi les conditions d’équivalence entre ces différents principes. Nous allons présenter uniquement le principe variationnel de Dirac-Frenkel, il faut tout de même souligner que les principes de McLachlan et TDVP imposent respectivement

une condition de stationnarité sur la partie imaginaire et réelle du principe variationnel de Dirac-Frenkel. Cet aspect du principe de Dirac-Frenkel implique la satisfaction des deux autres principes variationnels mentionnés. Les 3 principes sont équivalents si pour toutes variations $\delta\psi$, il existe la variation $i\delta\psi$ correspondante.

Dans ce contexte, seul le Principe variationnel de Dirac-Frenkel est développé. Il repose sur le calcul variationnel qui consiste à minimiser une fonctionnelle. Cette démarche est appliquée pour trouver une solution approchée à l'équation de Schrödinger dépendante du temps Eq. (4.3), soit :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \quad (4.3)$$

en utilisant le DFVP, on cherche à résoudre l'équation suivante :

$$\langle \delta\psi | [i\hbar \hat{\partial}_t - \hat{H}] | \psi \rangle = 0 \quad (4.4)$$

quelle que soit la variation $\delta\psi$. Pour la méthode vMCG, l'ensemble de ces variations sont données par

$$\delta\psi = \sum_s \sum_j \delta A_j^{(s)} \frac{\partial \psi}{\partial A_j^{(s)}} + \sum_j \sum_\alpha \delta \lambda_{j\alpha} \frac{\partial \psi}{\partial \lambda_{j\alpha}} \quad (4.5)$$

où les $\{ \lambda_{j\alpha} \}$ sont les paramètres des GBF représentant la position moyenne et l'impulsion des noyaux $\{ R_{j\alpha}, p_{j\alpha} \}$.

- **Les équations de mouvements de la méthode (vMCG)**

Les équations de mouvement des coefficients d'expansion et des paramètres des GBF sont obtenues en appliquant le DFVP (Eq. (4.4)). Satisfaire le DFVP implique alors le système suivant d'équations couplées

$$0 = \left\langle \frac{\partial \psi}{\partial A_j^{(s)}} \middle| [i\hbar \hat{\partial}_t - \hat{H}] \middle| \psi \right\rangle = \langle \chi_j \psi_s | [i\hbar \hat{\partial}_t - \hat{H}] | \psi \rangle \quad (4.6)$$

$$0 = \left\langle \frac{\partial \psi}{\partial \lambda_{j\alpha}} \middle| [i\hbar \hat{\partial}_t - \hat{H}] \middle| \psi \right\rangle = \sum_s A_j^{(s)*} \left\langle \frac{\chi_j}{\lambda_{j\alpha}} \psi_s \middle| [i\hbar \hat{\partial}_t - \hat{H}] \middle| \psi \right\rangle. \quad (4.7)$$

On peut alors exprimer la dérivée par rapport au temps comme

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \sum_s \sum_j \left(\dot{A}_j^{(s)} \chi_j + A_j^{(s)} \dot{\chi}_j \right) \psi_s. \quad (4.8)$$

En choisissant que la variation de la fonction d'onde provient uniquement de la variation du coefficient $A_j^{(s)}$, chaque terme est évalué de la façon suivante :

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{\partial \psi}{\partial A_j^{(s)}} | \hat{H} | \psi \right\rangle &= \sum_{s'} \sum_l \langle \chi_j | \langle \psi_s | \hat{H} | \psi_{s'} \rangle | \chi_l \rangle A_l^{(s')} \\ &= \sum_{s'} \sum_l \langle \chi_j | \hat{H}^{(ss')} | \chi_l \rangle A_l^{(s')} \\ &= \sum_{s'} \sum_l H_{jl}^{(ss')} A_l^{(s')} \end{aligned} \quad (4.9)$$

et

$$\begin{aligned} i\hbar \left\langle \frac{\partial \psi}{\partial A_j^{(s)}} \left| \frac{\partial \psi}{\partial t} \right. \right\rangle &= i\hbar \langle \chi_j | \langle \psi_s | \sum_{s'} \sum_l \left(\dot{A}_l^{(s')} | \chi_l \rangle + A_l^{(s')} | \dot{\chi}_l \rangle \right) | \psi_{s'} \rangle \\ &= i\hbar \sum_l \left(\langle \chi_j | \chi_l \rangle \dot{A}_l^{(s)} + \langle \chi_j | \dot{\chi}_l \rangle A_l^{(s)} \right) \\ &= i\hbar \sum_l \left(S_{jl} \dot{A}_l^{(s)} + \tau_{jl} A_l^{(s)} \right) \end{aligned} \quad (4.10)$$

où les fonctions d'ondes électroniques sont orthonormales $\langle \psi_s | \psi_{s'} \rangle = \delta_{ss'}$, et les éléments $\hat{H}^{(ss')} = \langle \psi_s | \hat{H} | \psi_{s'} \rangle$, $H_{jl}^{(ss')} = \langle \chi_j | \hat{H}^{(ss')} | \chi_l \rangle$, $S_{jl} = \langle \chi_j | \chi_l \rangle$ et $\tau_{jl} = \langle \chi_j | \dot{\chi}_l \rangle$ représentant respectivement les éléments de la matrice hamiltonienne, de la matrice de recouvrement et de la matrice dérivée par rapport au temps. Ce qui nous permet d'obtenir l'équation suivante :

$$i\hbar \sum_l S_{jl} \dot{A}_l^{(s)} = \sum_l (H_{jl}^{(ss)} - i\hbar \tau_{jl}) A_l^{(s)} + \sum_{s \neq s'} \sum_l H_{jl}^{(ss')} A_l^{(s')} \quad (4.11)$$

cette dernière équation peut être réécrite en notation matricielle comme :

$$i\hbar \dot{\mathbf{A}}^{(s)} = \mathbf{S}^{-1} \left[(\mathbf{H}^{(ss)} - i\hbar \boldsymbol{\tau}) \cdot \mathbf{A}^{(s)} + \sum_{s \neq s'} \mathbf{H}^{(ss')} \cdot \mathbf{A}^{(s')} \right] \quad (4.12)$$

ou encore :

$$i\hbar \dot{A}_j^{(s)} = \sum_{l,m} [\mathbf{S}^{-1}]_{jl} \left[(H_{lm}^{(ss)} - i\hbar \tau_{lm}) A_m^{(s)} + \sum_{s \neq s'} H_{lm}^{(ss')} A_m^{(s')} \right] \quad (4.13)$$

En choisissant que la variation de la fonction d'onde provient de l'unique variation $\delta\lambda_{j\alpha}$, on peut évaluer les termes suivants :

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{\partial\psi}{\partial\lambda_{j\alpha}} \middle| \hat{H} \middle| \psi \right\rangle &= \sum_{s,s'} \sum_l A_j^{(s)*} A_l^{(s')} \left\langle \frac{\partial\chi_j}{\partial\lambda_{j\alpha}} \middle| \langle \psi_s | \hat{H} | \psi_{s'} \rangle \middle| \chi_l \right\rangle \\ &= \sum_{s,s'} \sum_l \rho_{jl}^{(ss')} \left\langle \frac{\partial\chi_j}{\partial\lambda_{j\alpha}} \middle| \hat{H}^{(ss')} \middle| \chi_l \right\rangle \\ &= \sum_{s,s'} \sum_l \rho_{jl}^{(ss')} H_{jl}^{(ss',\alpha 0)} \end{aligned} \quad (4.14)$$

et

$$\begin{aligned} i\hbar \left\langle \frac{\partial\psi}{\partial\lambda_{j\alpha}} \middle| \frac{\partial\psi}{\partial t} \right\rangle &= i\hbar \sum_{s,s'} \sum_l A_j^{(s)*} \left\langle \frac{\partial\chi_j}{\partial\lambda_{j\alpha}} \middle| \langle \psi_s | \left(\dot{A}_l^{(s')} | \chi_l \rangle + A_l^{(s')} | \dot{\chi}_l \rangle \right) \middle| \psi_{s'} \right\rangle \\ &= i\hbar \sum_s \sum_l A_j^{(s)*} \dot{A}_l^{(s)} S_{jl}^{\alpha 0} + i\hbar \sum_s \sum_l \rho_{jl}^{(ss)} \left(\sum_\beta \dot{\lambda}_{l\beta} S_{jl}^{(\alpha\beta)} \right) \end{aligned} \quad (4.15)$$

où les fonctions d'ondes électroniques sont orthonormales, avec $\rho_{jl}^{(ss')} = A_j^{(s)*} A_l^{(s')}$ la matrice de densité, $H_{jl}^{(ss',\alpha 0)} = \langle \frac{\partial\chi_j}{\partial\lambda_{j\alpha}} | \hat{H}^{(ss')} | \chi_l \rangle$, $S_{jl}^{(\alpha 0)} = \langle \frac{\partial\chi_j}{\partial\lambda_{j\alpha}} | \chi_l \rangle$ et $S_{jl}^{(\alpha\beta)} = \langle \frac{\partial\chi_j}{\partial\lambda_{j\alpha}} | \frac{\partial\chi_l}{\partial\lambda_{l\beta}} \rangle$. En utilisant ces notations, nous obtenons l'équation suivante :

$$i\hbar \sum_s \sum_l \rho_{jl}^{(ss)} \left(\sum_\beta \dot{\lambda}_{l\beta} S_{jl}^{(\alpha\beta)} \right) = \sum_{s,s'} \sum_l \rho_{jl}^{(ss')} H_{jl}^{(ss',\alpha 0)} - i\hbar \sum_s \sum_l A_j^{(s)*} \dot{A}_l^{(s)} S_{jl}^{\alpha 0} \quad (4.16)$$

en utilisant l'(Eq. (4.13)) en notation matricielle, pour exprimer $\dot{A}_l^{(s)}$, on obtient finalement l'équation de mouvement suivante :

$$\begin{aligned} i\hbar \sum_s \sum_l \rho_{jl}^{(ss)} \left(\sum_\beta (S_{jl}^{(\alpha\beta)} - [\mathbf{S}^{(\alpha 0)} \cdot \mathbf{S}^{-1} \cdot \mathbf{S}^{(0\beta)}]_{jl}) \dot{\lambda}_{l\beta} \right) \\ = \sum_{s,s'} \sum_l \rho_{jl}^{(ss')} (H_{jl}^{(ss',\alpha 0)} - [\mathbf{S}^{(\alpha 0)} \cdot \mathbf{S}^{-1} \cdot \mathbf{H}^{(ss')}]_{jl}) \end{aligned} \quad (4.17)$$

Pour finir, on définit un vecteur Λ rassemblant tous les paramètres dépendant du temps qui définissent chaque GBF avec le paramètre $\lambda_{j\alpha}$, ainsi que les matrices C et Y , telles que :

$$C_{j\alpha,l\beta} = \sum_s \rho_{jl}^{(ss)} (S_{jl}^{(\alpha\beta)} - [\mathbf{S}^{(\alpha 0)} \cdot \mathbf{S}^{-1} \cdot \mathbf{S}^{(0\beta)}]_{jl}) \quad (4.18)$$

et

$$Y_{j\alpha} = \sum_{s,s'} \sum_l \rho_{jl}^{(ss')} (H_{jl}^{(ss',\alpha 0)} - [\mathbf{S}^{(\alpha 0)} \cdot \mathbf{S}^{-1} \cdot \mathbf{H}^{(ss')}]_{jl}) \quad (4.19)$$

on obtient :

$$i\hbar\dot{\Lambda} = C^{-1}Y \quad (4.20)$$

Les équations (Eq. (4.13) et Eq. (4.20)) sont les équations de mouvement de la méthode (vMCG). Sa formulation permet aux paquets d'ondes nucléaires de se propager et se disperser sur les différents états électroniques. Cela donne une meilleure description de la fonction d'onde dans le cas de chemins de bifurcation où plusieurs trajectoires différentes sont possibles, ce qui permet de mieux décrire les effets de décohérence électronique.

Cependant, il est envisageable d'opter pour l'utilisation de trajectoires classiques et d'une dynamique newtonienne, plutôt que de recourir au principe variationnel pour une dynamique quantique, comme cela a été présenté dans ce chapitre.

Il est également important de noter que le choix des états électroniques à utiliser est, a priori, arbitraire (adiabatique, diabatique) et différentes approches peuvent être envisagées. Pour la méthode de dynamique présentée dans le Chapitre 6, nous avons choisi d'adopter une nouvelle représentation appelée "crude adiabatique", combinée avec une évolution classique des paramètres des gaussiennes. Les équations de mouvement décrites dans le Chapitre 6 peuvent alors être obtenues en utilisant l'un des trois principes variationnels (TDVP, DFVP et le principe variationnel de McLachlan) qui, dans ce cas, sont équivalents, car la paramétrisation est telle que pour toutes variations $\delta\psi$, il existe la variation $i\delta\psi$ correspondante.

4.2 Méthodes de dynamique mixtes : Surface Hopping (SH)

Dans cette section, nous nous penchons sur les méthodes de "(SH pour l'anglais "Surface Hopping")"[31], des approches fréquemment utilisées pour simuler la dynamique non adiabatique. Il s'agit de méthodes hybrides combinant la mécanique quantique et classique, permettant ainsi de modéliser la dynamique des électrons selon des principes quantiques et celle des noyaux selon des principes classiques.

Nous explorerons plusieurs concepts clés, tels que le déplacement des noyaux, l'évolution de la fonction d'onde, l'algorithme crucial régissant les transitions entre les surfaces, l'ajustement de la quantité de mouvement des noyaux, ainsi que l'intégration de divers termes de couplage. De plus, cette section abordera les aspects pratiques des simulations de saut de surface, y compris la génération des conditions initiales et l'analyse globale des résultats obtenus.

La représentation des mouvements moléculaires nécessite des simplifications en raison de la complexité des fonctions d'onde polyatomiques. Une approche largement privilégiée et efficace est d'opter pour la mécanique classique afin de modéliser la dynamique des noyaux,

plutôt que d'utiliser la mécanique quantique. Ce choix repose sur la meilleure évolution de la mécanique classique en fonction de la taille du système, par opposition à la croissance exponentielle de la mécanique quantique en lien avec le nombre de particules du système moléculaire. L'approximation classique reste pertinente tant que des effets quantiques tels que l'effet tunnel, les interférences entre paquets d'ondes nucléaires, et l'effet de l'énergie de point zéro restent négligeables.

La description dynamique du système devient plus complexe dès lors que plusieurs états électroniques sont impliqués dans le phénomène physique étudié. C'est notamment le cas pour les dynamiques des états excités à la suite d'une interaction lumière-matière. En particulier, lorsque plusieurs états électroniques présentent des énergies proches, avec la possibilité d'intersections coniques ou de croisements évités entre ces états, l'approximation de Born-Oppenheimer devient obsolète. Il est alors impératif d'introduire une description des processus non-adiabatiques observés dans les phénomènes de photochimie.

Les méthodes de saut de surfaces (SH) représentent une alternative pertinente pour étudier l'évolution d'un système sur plusieurs états électroniques. Un algorithme de saut permet au système de passer d'une surface à une autre, avec des conditions de saut spécifiques favorisant les transitions entre états excités au cours de la dynamique. Ce processus, aléatoire en nature, sera examiné en détail dans la suite de cette section (voir paragraphe 4.2.4).

Avant d'amorcer les trajectoires mixtes, il est primordial d'effectuer un échantillonnage de la fonction d'onde nucléaire initiale, marquant ainsi la transition du traitement quantique des noyaux vers une approche classique. De même, il est nécessaire de réaliser un échantillonnage des états électroniques de départ. Cette procédure permet alors de générer plusieurs trajectoires de simulation, chacune correspondant à une combinaison distincte des états électroniques et des trajectoires classiques des noyaux.

4.2.1 Utilisation de la dynamique classique pour générer les trajectoires nucléaires

Dans les méthodes mixtes, le mouvement des noyaux est décrit par l'équation de Newton :

$$\mathbf{F} = m\mathbf{a} \quad (4.21)$$

ici l'accélération est définie comme la force agissant sur les noyaux divisée par leur masse. Ces forces résultent des interactions attractives et répulsives entre les noyaux et les électrons du système. En utilisant l'approximation classique pour les noyaux, les forces qui les influencent sont obtenues en calculant le gradient de l'énergie d'un état adiabatique par rapport aux coordonnées nucléaires, comme décrit dans l'équation suivante (voir Eq. (2.18)), avec une

explication détaillée du choix de l'état adiabatique donnée à la section 4.2.2.

$$\mathbf{F} = -\frac{\partial E^{el}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} \quad (4.22)$$

à partir de Eq. (4.21) et Eq. (4.22) on obtient :

$$-\frac{\partial E^{el}}{\partial \mathbf{R}_A} = M_A \frac{\partial^2 \mathbf{R}_A}{\partial t^2} \quad (4.23)$$

où M_A et \mathbf{R}_A représentent respectivement la masse et la position du noyau A , E^{el} correspond à l'énergie électronique de la SEP active (sur laquelle la dynamique a lieu). La vitesse nucléaire \mathbf{v}_A est également explicitement incluse. L'évolution temporelle de la position de tous les noyaux \mathbf{R}_A correspond à une trajectoire.

L'énergie électronique E^{el} dépend des coordonnées nucléaires \mathbf{R} , ce qui constitue la description d'une SEP. Par la suite, E^{el} sera désignée par E_β en référence à l'état électronique β . Lorsque l'on considère une seule SEP, cette approche est connue sous le nom de dynamique moléculaire Born-Oppenheimer, une méthode dite ab-initio[73].

L'algorithme de Velocity-Verlet[74] est l'unique intégrateur utilisé pour résoudre l'équation de Newton (Eq. (4.23)) dans la version de Sharc employée[75, 76] (version SHARC 2.1). Cette méthode conserve précisément l'énergie du système, assurant ainsi une dynamique stable pour le mouvement nucléaire. Sa réversibilité temporelle des pas de temps permet une exploration complète du système, garantissant la conservation de l'énergie. De plus, avec une erreur d'ordre 2, cet algorithme assure des résultats précis même pour des systèmes complexes, réduisant ainsi l'incertitude associée aux simulations. Par défaut, le pas de temps utilisé est de 0.5fs et peut être modifié si besoin. Cette valeur par défaut a été employée pour les simulations SH d'une durée totale variant entre 150fs et 300fs (Chapitre 5). Ainsi, à chaque itération de l'algorithme de Velocity-Verlet dans SHARC, la nouvelle géométrie des noyaux est enregistrée. Les positions nucléaires sont alors actualisées selon :

$$\mathbf{R}_A(t + \Delta t) = \mathbf{R}_A(t) + \mathbf{v}_A(t)\Delta t + \frac{1}{2} \frac{\nabla_A E_\beta(t)}{M_A} \Delta t^2 \quad (4.24)$$

où E_β est l'énergie électronique de la SEP parcourue. La seconde moitié de l'algorithme de velocity-Verlet est la mise à jour des vitesses nucléaires, telles que :

$$\mathbf{v}_A(t + \Delta t) = \mathbf{v}_A(t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\nabla_A E_\beta(t) + \nabla_A E_\beta(t + \Delta t)}{M_A} \right) \Delta t \quad (4.25)$$

Pour une conservation appropriée de l'énergie, les deux équations (Eq. (4.24) et Eq. (4.25)) doivent considérer le même état β . Cela implique que la décision de transition se fait après la mise à jour des vitesses. Le gradient du nouvel état actif n'intervient dans la propagation qu'à la prochaine itération.

4.2.2 Les fonctions d'onde électroniques

En plus des noyaux, dans la méthode SH, une fonction d'onde électronique est également considérée. Cette fonction d'onde est exprimée comme une combinaison linéaire d'états de base :

$$|\phi^{el}(t)\rangle = \sum_{\alpha} c_{\alpha}(t) |\Psi_{\alpha}(t)\rangle \quad (4.26)$$

où α parcourt les états électroniques de base, les $c_{\alpha}(t)$ sont des coefficients dépendant du temps, et $|\Psi_{\alpha}(t)\rangle$ représentent la base des états électroniques adiabatiques.

L'évolution temporelle de la fonction d'onde électronique suit l'équation de Schrödinger dépendante du temps, influencée par la position des noyaux $\mathbf{R}(t)$, puisque l'hamiltonien électronique est paramétriquement lié à la position des noyaux $\mathbf{R}(t)$. De même, l'évolution temporelle des noyaux dépend du gradient de l'énergie électronique E^{el} et de $|\Phi^{el}(t)\rangle$. Ainsi, la dynamique des noyaux et celle des électrons sont intrinsèquement liées.

L'élément crucial de la méthode SH réside dans la relation spécifique entre la fonction d'onde électronique et le gradient de l'énergie électronique. Le gradient de l'énergie électronique est déterminé par le gradient de l'état électronique actif, noté E_{β} par la suite. Ce dernier est sélectionné de manière stochastique à chaque itération, de sorte que sur l'ensemble des trajectoires, la proportion de trajectoires associées à l'état actif β corresponde exactement à la population électronique de cet état, soit :

$$\frac{N_{\beta}}{N_{traj}} = \frac{1}{N_{traj}} \sum_i^{N_{traj}} |c_{\beta}^i(t)|^2 \quad (4.27)$$

où l'indice i parcourt l'ensemble des trajectoires. Ainsi, lorsque la population électronique $|c_{\beta}(t)|^2$ varie, un nombre équivalent de trajectoires va effectuer un saut vers/depuis l'état β afin de respecter l'équation (4.27). L'algorithme de saut de surface sera expliqué en détail dans les sections suivantes de ce chapitre (voir paragraphe 4.2.4)

4.2.3 Propagation des fonctions d'onde électroniques

En insérant l'expansion de la fonction d'onde électronique Eq. (4.26) dans l'équation de Schrödinger dépendante du temps Eq. (2.2), on peut obtenir l'équation de mouvement pour

les électrons :

$$\frac{\partial}{\partial t} c_\beta = - \sum_\alpha \left[\frac{i}{\hbar} H_{\beta\alpha} + K_{\beta\alpha} \right] c_\alpha \quad (4.28)$$

en notation matricielle :

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{c} = - \left[\frac{i}{\hbar} \mathbf{H} + \mathbf{K} \right] \mathbf{c} \quad (4.29)$$

où $H_{\alpha\beta} = \langle \Psi_\alpha | \hat{H} | \Psi_\beta \rangle$ et $K_{\alpha\beta} = \langle \Psi_\alpha | \frac{\partial}{\partial t} | \Psi_\beta \rangle = \frac{\partial \mathbf{R}}{\partial t} \langle \Psi_\alpha | \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} | \Psi_\beta \rangle = \mathbf{v} \langle \Psi_\alpha | \nabla | \Psi_\beta \rangle$. L'Eq. (4.29) peut être intégrée en ayant les $\mathbf{c}(t)$, $\mathbf{H}(t)$, $\mathbf{H}(t + \Delta t)$, $\mathbf{K}(t)$ et $\mathbf{K}(t + \Delta t)$ pour obtenir $\mathbf{c}(t + \Delta t)$.

Pour réaliser l'intégration numérique nécessaire dans le cadre de simulations impliquant des sauts de surface, on peut utiliser des algorithmes tels que ceux de Runge-Kutta/Butcher ou des méthodes basées sur l'approximation du propagateur unitaire exponentiel aux temps courts[77]. Ces méthodes permettent de calculer efficacement les évolutions temporelles des variables du système en tenant compte des interactions entre les états électroniques et les mouvements des noyaux. La méthode utilisée ici est celle qui approxime le propagateur unitaire exponentiel (la solution exacte) aux temps courts. Ce propagateur est difficile à calculer, car $H_{\beta\alpha}$ et $K_{\beta\alpha}$ dépendent du temps et ne commutent généralement pas à différents temps. L'approche utilisée est alors d'approximer l'intégrale dans l'exponentielle en utilisant une interpolation linéaire de ces matrices tout en conservant la paramétrisation exponentielle permettant une propagation unitaire. Une difficulté supplémentaire peut venir du couplage non adiabatique qui est très localisé et piqué au voisinage d'intersections coniques, ce qui rend difficile son interpolation. Pour contourner ce problème, une diabatisation locale est appliquée en utilisant le recouvrement des états électroniques.

4.2.4 Algorithme de saut de surface

La méthode de saut de surface présente l'avantage d'intégrer les couplages non-adiabatiques en autorisant les sauts entre les SEP. Ceci permet de modéliser la dynamique du système en tenant compte de plusieurs états électroniques selon la gamme énergétique choisie.

Il existe deux approches principales pour déterminer le moment des sauts. L'une consiste à sauter exclusivement à des géométries prédéfinies ou à des points le long de la trajectoire, définis préalablement (tels que les points de croisement optimisés ou d'autres régions d'intérêt) ou identifiés pendant la simulation. Cependant, cette méthode n'est plus usuelle en raison de la difficulté à définir à l'avance tous les points de saut, et la détection des points de saut peut devenir complexe ou mal définie pour les systèmes à haute énergie comportant de nombreux états excités. Depuis l'élaboration de cette méthode, de nombreuses implémentations permettent théoriquement les sauts de surface à tout moment de la simulation[33], ce qui

représente un réel avantage lorsque les sauts peuvent se produire dans un grand volume d'espace des phases, où il est difficile de déterminer un point privilégié.

L'autre aspect important de l'algorithme de saut de surface réside dans l'équation régissant les probabilités de saut à chaque pas de temps. La majorité des équations rapportées intègrent le critère du minimum de changements[33], qui impose que l'Eq. (4.27) soit respectée avec le moins de sauts possible.

Cette approche peut parfois ne pas représenter fidèlement la dynamique réelle du système, car les trajectoires ne suivent pas de manière uniforme une seule SEP, mais plutôt une combinaison de plusieurs. Tant que les populations électroniques reste constantes, aucun saut n'est initié. Pour satisfaire ce critère de "moindre changement", les sauts hors de l'état β sont évités lorsque $|c_\beta|^2$ augmente. Autrement, ces sauts hors de l'état β sont effectués avec une probabilité totale de :

$$p_{\beta \rightarrow} = 1 - \frac{|c_\beta(t + \Delta t)|^2}{|c_\beta(t)|^2} \quad (4.30)$$

cette expression implique que si $|c_\beta(t + \Delta t)|^2$ est la moitié de $|c_\beta(t)|^2$, la probabilité de saut hors de l'état β est de 50%.

Cependant, le critère du minimum de changements pour l'état actif ne donne pas d'indication sur la répartition de cette probabilité totale entre les différents états cibles possibles α . Diverses méthodes peuvent être utilisées pour orienter le saut. Dans la formulation originale de Tully[33], avec un petit pas de temps Δt , une approximation courante est la suivante :

$$p_{\beta \rightarrow} \approx \frac{2\Delta t}{|c_\beta(t)|^2} \Re \left(c_\beta^*(t) \frac{\partial c_\beta(t)}{\partial t} \right) \approx \frac{2\Delta t}{|c_\beta(t)|^2} \Re \left(c_\beta^*(t) \sum_\alpha \left[\frac{i}{\hbar} H_{\beta\alpha} + K_{\beta\alpha} \right] c_\alpha(t) \right) \quad (4.31)$$

Les probabilités individuelles $p_{\beta \rightarrow \alpha}$ sont obtenues en divisant la somme sur tous les états α . D'autres approches utilisent l'équation 4.30 et la décomposent comme suit :

$$p_{\beta \rightarrow \alpha} = \left(1 - \frac{|c_\beta(t + \Delta t)|^2}{|c_\beta(t)|^2} \right) \frac{\Re [c_\alpha(t + \Delta t) P_{\alpha\beta}^* c_\beta(t)]}{|c_\beta(t)|^2 - \Re [c_\beta(t + \Delta t) P_{\beta\beta}^* c_\beta(t)]} \quad (4.32)$$

cette expression se fonde principalement sur les variations des carrés des amplitudes.

Le dernier aspect de l'algorithme de saut concerne l'échantillonnage stochastique basé sur les probabilités calculées et la sélection d'un nouvel état actif pour le prochain pas de temps. La plupart des implémentations de SH utilisent la technique appelée "anteater technique"

[34], où un nombre aléatoire r est généré entre 0 et 1 à chaque itération. Un saut de surface de l'état β à l'état α est effectué si :

$$\sum_{i=1}^{\alpha-1} h_{\beta \rightarrow i} < r < h_{\beta \rightarrow \alpha} + \sum_{i=1}^{\alpha-1} h_{\beta \rightarrow i} \quad (4.33)$$

4.2.5 Ajustement de l'énergie cinétique

Une fois que l'algorithme de saut a décidé de passer à un nouvel état actif, il est souvent nécessaire d'ajuster l'énergie cinétique des noyaux. Cette étape est requise car le nouvel état actif aura une énergie potentielle différente de celle de l'état précédent. Cependant, l'énergie totale du système (la somme de l'énergie cinétique et potentielle) doit être conservée. Pour ce faire, le vecteur de vitesse \mathbf{v} est modifié de manière à ce que la nouvelle énergie cinétique, ajoutée à l'énergie potentielle, soit égale à l'énergie totale du système. Un moyen simple d'ajuster l'énergie cinétique consiste à redimensionner le vecteur de vitesse total \mathbf{v} [78][79] comme suit :

$$\mathbf{v}^{ajusté} = \sqrt{\frac{E_{totale} - E_{\beta}}{E_{totale} - E_{\alpha}}} \mathbf{v} \quad (4.34)$$

où E_{α} est l'énergie potentielle de l'ancien état actif, E_{β} est la nouvelle énergie potentielle de l'état actif, et E_{totale} l'énergie totale soit la somme des énergies cinétique et potentielle. Comme on peut le voir, aucune quantité supplémentaire (comme les termes couplages non adiabatiques) n'est nécessaire.

4.2.6 Initialisation des trajectoires : distribution de Wigner

Nous avons montré précédemment comment la méthode de dynamique mixte SH propage les noyaux sur les états électroniques avec la possibilité de saut entre surfaces au cours de la dynamique du système étudié. Pour mettre en place de telles trajectoires, il est nécessaire de fournir au programme SH les valeurs de toutes les propriétés nucléaires et électroniques au temps initial ($t = 0$). L'ensemble de ces valeurs est appelé conditions initiales. Cela implique la préparation des conditions initiales et de fournir au programme les valeurs de $\mathbf{R}(0)$, $\mathbf{v}(0)$, $\mathbf{c}(0)$ et β_0 .

Les principales variables nucléaires et électroniques qui sont propagées, qu'on doit initialiser, sont :

- 1) les positions nucléaires \mathbf{R}
- 2) les vitesses nucléaires \mathbf{v}

3) les coefficients de la fonction d'onde électronique c

4) l'état électronique actif β

Les autres grandeurs telles que l'accélération, la matrice Hamiltonienne et la matrice de couplage dépendent directement de la position des noyaux \mathbf{R} et n'ont donc pas besoin d'une valeur initiale à spécifier.

Dans le cas le plus courant des simulations SH, l'excitation d'une molécule dans son état fondamental, \mathbf{R} et \mathbf{v} dépendent de la distribution dans l'espace des phases de l'état fondamental, alors que c et β dépendent du processus d'excitation. L'échantillonnage effectué sur les calculs SH a été fait avec une distribution de Wigner.

Cette approche calcule une fonction de distribution de probabilité (approximative) de l'espace des phases représentant la densité de l'état vibrationnel fondamental, puis on tire aléatoirement des échantillons de cette distribution. Cela permet de prendre en compte les effets quantiques comme l'énergie de point zéro. Mais trouver une fonction de distribution adéquate pour les points de Wigner initiaux, correspondant aux géométries initiales du système étudié, n'est souvent pas une tâche triviale. Pour les molécules polyatomiques, on a généralement recours à une distribution de Wigner des solutions d'un oscillateur harmonique quantique dans des modes normaux linéaires [35].

L'espace des phases à l'état fondamental d'une molécule avec N atomes peut être échantillonné à l'aide d'une distribution de Wigner pour un oscillateur harmonique, soit :

$$P_w(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \prod_{i=1}^{3N-6} \frac{2}{\hbar\pi} \exp\left(-q_i^2 \frac{\omega_i}{\hbar}\right) \exp\left(-\frac{p_i^2}{\hbar\omega_i}\right) \quad (4.35)$$

Dans ces équations, q_i et p_i représentent respectivement la coordonnée et l'impulsion associées aux atomes pour chaque mode normal, tandis que ω_{q_i} et ω_{p_i} représentent respectivement les fréquences des coordonnées et des impulsions des atomes. Le terme qui précède la fonction exponentielle assure la normalisation de la distribution sur l'ensemble des modes normaux. Les géométries nucléaires et les impulsions sont échantillonnées en utilisant l'Eq. 4.35, qu'on convertit ensuite en coordonnées cartésiennes pour obtenir différentes géométries possibles du système.

Dans cette approche, la distribution de Wigner peut être séparée en deux parties indépendantes, l'une pour les coordonnées et l'autre pour les impulsions, en exploitant la forme gaussienne centrée autour d'un potentiel harmonique :

$$P_w(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = F_w(\mathbf{q}) \cdot G_w(\mathbf{p}) \quad (4.36)$$

avec

$$F_w(\mathbf{q}) = \prod_{i=1}^{3N-6} \sqrt{\frac{2\omega_i}{\pi\hbar}} \exp\left(-\frac{\omega_i}{\hbar} q_i^2\right) \quad (4.37)$$

et

$$G_w(\mathbf{p}) = \prod_{i=1}^{3N-6} \sqrt{\frac{2}{\pi\hbar\omega_i}} \exp\left(-\frac{p_i^2}{\hbar\omega_i}\right) \quad (4.38)$$

où les fonctions $G_w(\mathbf{p})$ et $F_w(\mathbf{q})$ représentent respectivement les distributions réduites des impulsions et des positions. La probabilité de présence des coordonnées q_i est maximale au centre de la distribution gaussienne, comme attendu pour un oscillateur harmonique. Pour échantillonner les coordonnées dans l'espace réel, nous devons tirer des valeurs de q_i en appliquant la distribution gaussienne pour chaque degré de liberté.

Pour obtenir les coordonnées q_i en 1D, nous intégrons la distribution gaussienne normalisée de $-\infty$ à q_i , ce qui donne une fonction de répartition telle que :

$$F(q_i) = \sqrt{\frac{2\omega_i}{\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{q_i} \exp\left(-\frac{\omega_i}{\hbar} q^2\right) dq \quad (4.39)$$

En utilisant la propriété de la fonction erreur, cette intégrale devient :

$$F(q_i) = \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf}\left(q_i \sqrt{\frac{\omega_i}{\hbar}}\right) \right]. \quad (4.40)$$

Pour obtenir une valeur de q_i spécifique, nous tirons un nombre aléatoire r entre 0 et 1, correspondant à $P(q_i)$, et trouvons q_i en inversant cette fonction :

$$q_i = \sqrt{\frac{\hbar}{\omega_i}} \operatorname{erf}^{-1}(2r - 1) \quad (4.41)$$

où r représente un nombre aléatoire tiré uniformément entre 0 et 1. Cette valeur est ensuite utilisée pour générer la valeur q_i en fonction de la distribution gaussienne.

Le même procédé est appliqué pour obtenir les coordonnées cartésiennes finales x, y, z à partir de chaque q_i des modes normaux.

En suivant cette méthode, les coordonnées et impulsions cartésiennes échantillonnées forment un ensemble d'états initialisés selon la distribution de Wigner pour le système moléculaire considéré. Nous précisons que le nombre de géométries souhaitées est également un paramètre demandé par le programme (SHARC)[76][75] utilisé pour tous les calculs de SH qui seront présentés au chapitre suivant (Chap. 5).

Chapitre 5

Résultats des simulations numériques pour les 5-fluorouracile

La méthode employée dans ce chapitre est la méthode Surface Hopping (voir Chap. 4.2) avec une augmentation du nombre d'états excités pour effectuer au total 589 trajectoires. Le choix qui a été fait pour la modification du nombre d'états excités est justifié par la plage énergétique sur laquelle le transfert peut avoir lieu. Ces données sont fournies par le spectre XUV utilisé lors de l'expérience. Les expérimentateurs ont identifié différentes plages énergétiques autour desquelles le transfert de proton était le plus susceptible de se produire. La probabilité qu'un transfert soit lié à un pic dépend à la fois de la section efficace d'ionisation ou d'excitation de l'état, et de l'intensité des photons XUV dont l'énergie correspond à celle nécessaire pour initier le processus. Ce phénomène est le résultat de l'interaction entre la section efficace et le spectre XUV. Chaque pic observé correspond à une harmonique, définie par sa fréquence et sa largeur spectrale. Comme le montre la figure (Fig. 1.5), ces harmoniques présentent une certaine largeur, rendant difficile de les associer à une énergie strictement précise. C'est pourquoi il est nécessaire d'inclure plusieurs états excités pour mieux correspondre à l'énergie d'un pic ou d'un autre.

Il faut noter que le temps des simulation augmente avec le nombre d'états excités, il n'aurait pas été judicieux d'inclure dès le départ un grand nombre d'états excités sans savoir dans quelle plage énergétique a pu avoir lieu le transfert d'un des trois hydrogènes ou protons composant le système. Les mesures en coïncidence photoélectron-ion effectuées lors de la photoionisation avec la radiation synchrotron montrent qu'il y a une plus grande probabilité que le transfert ait lieu entre 21.5 eV et 15 eV au-dessus de la molécule de 5-fluorouracile neutre.

L'énergie d'ionisation calculée numériquement en optimisant la géométrie de la molécule de 5-fluorouracile pour le système neutre et ionique, montre une différence d'énergie qui

représente l'énergie d'ionisation de 9.54 eV, cette énergie est en accord avec les observations expérimentales, estimée à 9.54 eV [80].

On a donc fait des premières simulations avec 50 états excités où l'énergie associée au dernier état excité est de 9.57 eV au-dessus de l'état ionique, soit 19.17 eV au-dessus de l'énergie de l'halouracile neutre.

Puis, on a effectué d'autres simulations avec 70 états excités où l'énergie associée au dernier état excité est de 10.39 eV au-dessus de l'état ionique, soit 19.99 eV au-dessus de l'énergie de l'halouracile fluor neutre.

Si l'on voulait arriver à 21 eV au-dessus du système neutre où le transfert observé a le plus de probabilité d'avoir lieu, il aurait fallu inclure 90 états excités, ce qui aurait pris un temps de simulation d'environ 9 jours. À titre de comparaison, le temps d'une seule trajectoire d'une durée de 150 fs comprenant 50 états excités est d'environ 3 jours (avec 10 cpu). Et le temps d'une trajectoire de 70 états excités toujours d'une durée de 150 fs avec 10 cpu est d'environ 5 jours. L'augmentation du nombre de cpu ne raccourcit pas nécessairement les temps de calculs. Le choix de 10 cpu par trajectoire a été soigneusement étudié avant de trouver un nombre optimal qui ne rallonge pas les temps de calcul sans accaparer les ressources informatiques à disposition de toute l'équipe.

La théorie permet de confirmer ou de poser de nouvelles questions à partir des résultats expérimentaux disponibles, qui montrent le départ d'un proton ou d'un hydrogène, déduit de divers fragments détectés et de dynamiques différentes observées, comme le montre la figure (Fig. 1.2).

Malgré de nombreuses observations faites sur l'ensemble des trajectoires, notamment l'élongation des liaisons hydrogène dans et hors du plan initial de la molécule, le départ de l'atome de fluor, ainsi que certaines élongations au sein du cycle pouvant être interprétées comme des ruptures de liaisons, il apparaît que ces géométries induisent une instabilité du système, conduisant à l'échec de certaines simulations, probablement en raison d'une énergie trop élevée. Une des trajectoires simulées a permis de reproduire un transfert de proton ou d'hydrogène observé expérimentalement. Il est cependant important de noter que les conditions initiales de vitesses de cette dynamique ont été modifiées. Néanmoins, nous pouvons analyser ces trajectoires en ajustant le nombre d'états excités pris en compte lors de la dynamique. Cette approche permet d'élargir la plage énergétique considérée et de mieux se rapprocher des conditions expérimentales. Idéalement, il serait nécessaire d'inclure tous les états excités compris entre 9 et 21 eV au-dessus de l'énergie de l'état fondamental neutre du système.

5.1 Détails des calculs

En raison de la nature coûteuse en temps de calcul de ces simulations, des compromis ont été faits en termes de durée des trajectoires, de nombre d'états excités et de géométries, afin d'optimiser le nombre de trajectoires possibles avec les ressources numériques disponibles. Ainsi, seulement 10 géométries issues de la distribution de Wigner, ont généré 589 trajectoires à partir de différents états électroniques adiabatiques. La durée choisie pour les trajectoires est de $150 fs$. Pour les trajectoires présentant des élongations significatives impliquant des atomes d'hydrogène, certaines ont été étendues jusqu'à $300 fs$, mais uniquement dans le but d'étudier la déviation des atomes hors du plan, permettant ainsi une comparaison avec des trajectoires partageant les mêmes conditions initiales.

Au total, 281 trajectoires ont été réalisées avec 50 états excités, et 308 trajectoires ont été effectuées avec 70 états excités.

5.1.1 Logiciels utilisés

Les résultats de simulations numériques qui sont présentés dans ce chapitre ont été effectués avec le logiciel SHARC qui simule la dynamique moléculaire par la méthode SH[76, 75] appliquée au fluorouracile ionisé.

On précise la géométrie de référence du fluorouracile à utiliser pour générer les conditions initiales par l'utilisation d'une distribution de Wigner. Cette géométrie de référence est en fait préalablement optimisée en DFT sur l'état adiabatique fondamental neutre pour le tautomère le plus abondant. À partir de ces informations, le logiciel SHARC utilise la distribution de Wigner et génère un nombre choisi de géométries et de vitesses initiales autour de la géométrie de référence. Les conditions initiales de géométries et de paramètres de vitesses sont ainsi obtenues ¹.

Il faut ensuite préciser à SHARC le niveau de calcul électronique souhaité (TD-DFT, CI, CASSF, RASSCF) pour le système ionisé. Nous avons opté pour une méthode TD-DFT pour le calcul des états excités de l'halouracile fluor. On fournit un fichier de référence à SHARC (GAUSSIAN.template) qui va faire appel au logiciel Gaussian pour le calcul du nombre d'états excités choisis. On a donc les conditions initiales avec le nombre d'états excités à inclure lors des dynamiques.

1. Le fichier `veloc` généré par Sharc contient les coordonnées cartésiennes (x, y, z) des vitesses initiales de chaque atome obtenues avec la distribution de Wigner.

5.1.2 Aspects techniques

Les forces d'oscillateur sont utilisées en TD-DFT pour rendre compte de l'intensité d'absorption de la lumière sur chaque état excité. Ces résultats obtenus avec le logiciel de calcul de structure électronique Gaussian sont ensuite utilisés par le logiciel SHARC. SHARC utilise ces résultats pour trier les états excités et inclure uniquement ceux qui ont une grande force d'oscillateur.

Dans notre cas, même si l'on utilise la TD-DFT pour obtenir les états excités, nous ne traitons pas un processus d'absorption, mais un processus d'ionisation de l'halouracile fluor. On modifie donc le fichier utilisant les données des forces d'oscillateurs associées à chaque état pour inclure tous les états excités calculés en TD-DFT ².

5.2 Méthodes électroniques et nucléaires

Dans cette section, nous allons présenter les résultats des simulations effectuées sur les halouraciles fluor. Les méthodes numériques utilisées à cet effet sont présentées dans les Chap 3 et Chap 4.

5.2.1 Identification de la géométrie du tautomère étudié

Pour identifier le tautomère le plus abondant durant l'expérience avec la plus grande probabilité de présence dans le milieu étudié, on prend en compte un paramètre expérimental important qui est le paramètre de température. En effet, l'expérience est effectuée sur les molécules de 5-fluorouracile à l'état gazeux chauffées à une température de 473K.

Le second paramètre important est l'énergie fondamentale de chaque tautomère, qui est obtenue numériquement en optimisant les différentes géométries de chaque tautomère. Une fois leurs énergies calculées, un calcul des facteurs de Boltzmann associés à ces géométries à la température expérimentale donnée permet d'estimer les populations de chaque tautomère dans les conditions expérimentales.

Les résultats de ces calculs de probabilité de trouver chaque tautomère sont présentés Fig. 5.1. La première molécule présentée pour la configuration 1 représente 99.99% de probabilité de présence dans le milieu étudié.

Pour le reste des simulations, nous considérons uniquement la molécule de la configuration 1 qui est largement plus présente dans le milieu.

2. Pour effectuer cette modification, il suffit de remplacer le mot "False" par "True" dans le fichier "initconds.excited" pour inclure les états automatiquement ignorés par SHARC.

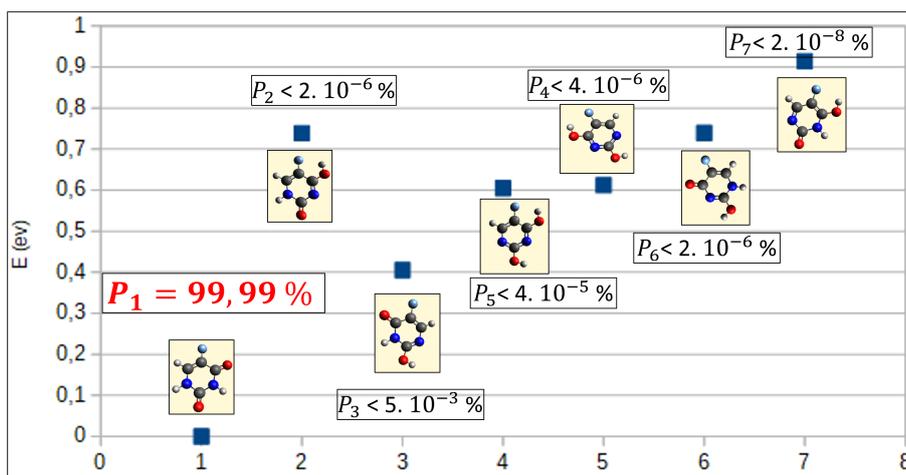


FIGURE 5.1 Calcul de la géométrie la plus stable pour chaque tautomère à une température de 473K

5.2.2 Optimisation de l'état de transition du 5-Fluorouracile

Les résultats expérimentaux indiquent un transfert de proton ou d'hydrogène, basé sur l'observation de plusieurs paires de fragments. L'un de ces fragments suggère un transfert de H ou de H^+ , initialement lié au carbone C_6 , vers le carbone C_5 (voir Fig. 1.2). On peut supposer que, lors d'un transfert de H ou de H^+ le système passe par un état de transition dans lequel l'atome ou le proton se trouve à mi-chemin, hors du plan, entre deux atomes, rompant sa liaison avec l'un tout en formant une nouvelle liaison avec l'autre.

L'état de transition a été optimisé numériquement avec le logiciel Gaussian en spécifiant les géométries avant et après le transfert de proton ou d'hydrogène. Il est d'abord identifié par un calcul de fréquence, qui caractérise la géométrie de cet état intermédiaire, puis cette géométrie est optimisée. Le calcul de fréquence révèle une fréquence imaginaire (voir Fig. B.28), ce qui permet d'assurer que la géométrie obtenue est bien celle d'un état de transition.

Les géométries du réactif, soit la molécule de 5-fluorouracile avant le transfert, l'état de transition et le produit du transfert sont présentés Fig5.2

5.2.3 Chemin de réaction intrinsèque IRC

Un calcul IRC a permis de déterminer le chemin de réaction reliant le réactif et le produit en passant par l'état de transition montré dans la Fig. 5.2.

Ces géométries sont ensuite reportées sur 50 états excités pour suivre le chemin de réaction sur chaque état représenté dans la Fig5.3.

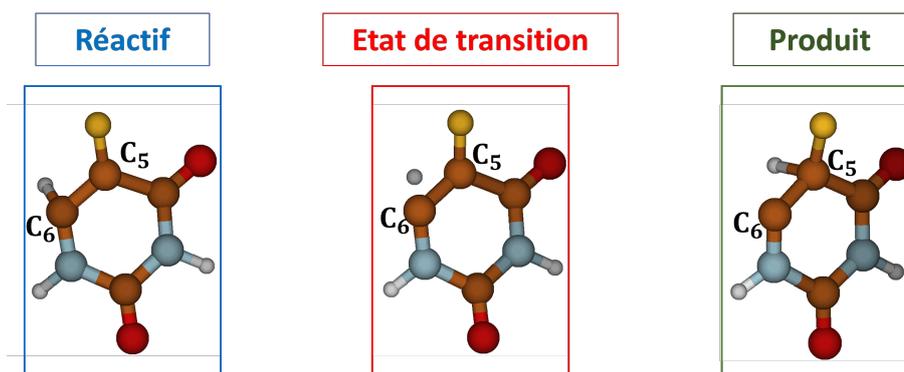


FIGURE 5.2 Représentation de la géométrie de l'état de transition lors du transfert du proton initialement lié au carbone C_6 (réactif) vers le C_5 (produit)

Ce calcul a été fait sur 20 géométries où l'on a calculé les états excités pour chacune d'entre elles. La géométrie n°1 représente le réactif du transfert de proton, la géométrie n°10 représente celle de l'état de transition et la géométrie n°20 représente celle du produit de transfert du proton (voir les géométries Fig. 5.2) Ce calcul a été reporté sur les états excités, attention cela signifie que les géométries sont toutes calculées pour l'état fondamental ionique. Le but du report de ces géométries sur les états excités a été fait uniquement pour voir si l'allure des courbes des états excités montraient également la présence d'un possible état de transition. La barrière énergétique séparant le réactif de l'état de transition est comprise entre 1 et 1.8 eV selon l'état excité considéré, ce petit gap nous permet de supposer que la réaction chimique peut être effectuée facilement. Ce calcul servira ensuite de base pour les modifications des conditions initiales des calculs SH (voir paragraphe 5.3.2).

5.3 Résultats de la dynamique nucléaire

Les résultats qui sont présentés dans cette section sont les simulations de dynamique mixte SH (voir Chap. 4.2) sur la molécule 5-FU.

5.3.1 Dynamiques mixte saut de surface "Surface Hopping"

- **Temps de vie passé dans chaque état pour l'ensemble des trajectoires :**

Un premier code a été généré pour analyser le temps de vie passé dans chaque état pour l'ensemble des trajectoires avec des conditions initiales différentes. Le code analyse le temps moyen passé chaque état au cours de la dynamique pour des trajectoires avec 50 états excités Fig. 5.4 et avec 70 états excités Fig. 5.5 pour inclure des états plus hauts en énergie. Il faut noter que les trajectoires ont été générées de façon à ce que la géométrie initiale soit placée

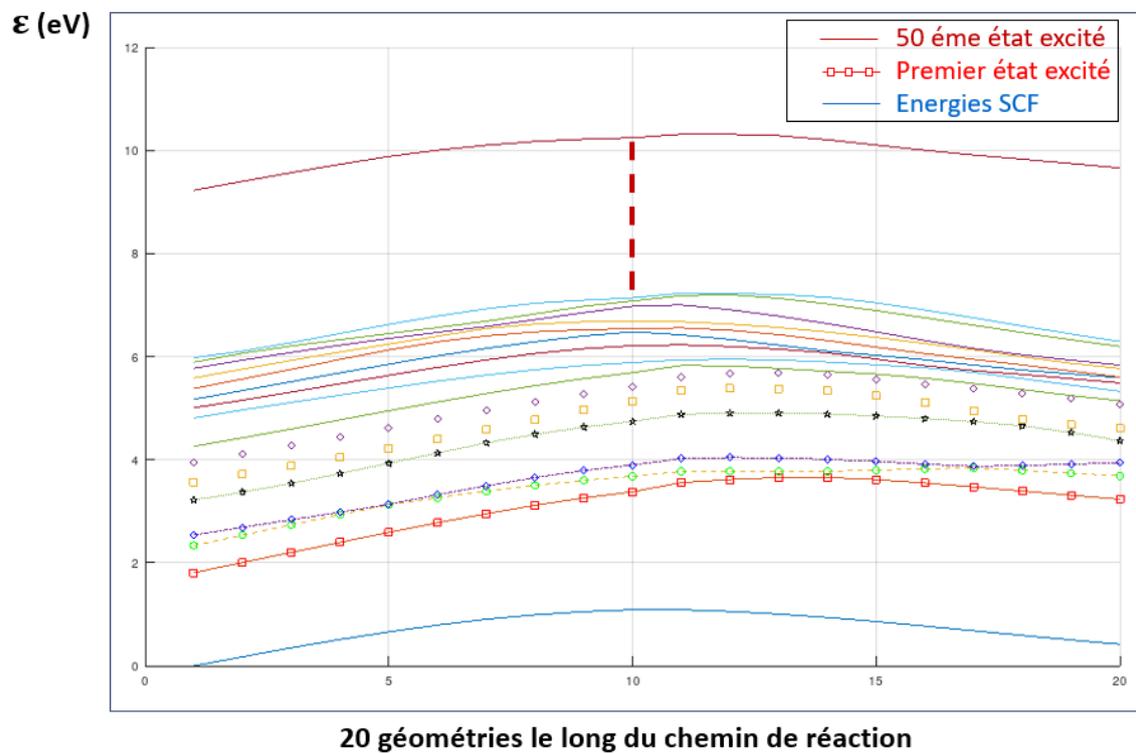


FIGURE 5.3 Calcul du chemin de réaction intrinsèque entre le réactif et le produit du transfert de proton en passant par l'état de transition optimisé, les 20 géométries sont calculées pour l'état fondamental ionique du 5-fluorouracile et sont reportées sur 50 états excités

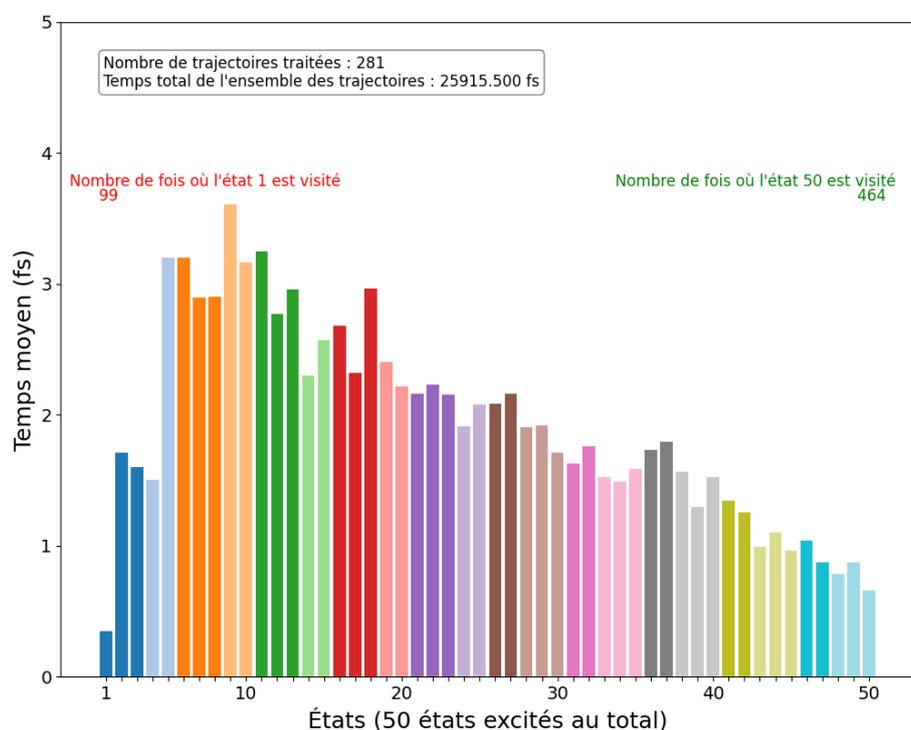


FIGURE 5.4 Temps de vie passé dans chaque état pour 50 états excités, avec le nombre de fois où l'état 1 et l'état 50 sont visités

sur les états les plus hauts en énergie et l'algorithme de saut pilote le passage vers les autres états excités. Pour les simulations avec 50 états excités Fig. 5.4 les 281 trajectoires effectuées ont été générées pour 10 géométries issues des distributions de Wigner où chaque géométrie est reportée sur les états 50 à 21.

La Fig. 5.4 montre clairement une désexcitation rapide des trajectoires qui passent plus de temps dans les états les plus bas en énergie et moins de temps dans les états les plus hauts. À titre d'exemple, sur les 294 trajectoires, l'état 50 est visité 478 fois, contre 1861 fois pour l'état 1 qui est le premier état excité.

Mais cette désexcitation rapide est remise en cause avec la seconde simulation comprenant 70 états excités présentée dans la Fig. 5.5. En analysant ces trajectoires comprenant 70 états excités, on peut voir que les dynamiques passent plus de temps autour des états excités compris entre les états 10 et 20 sans grande démarcation avec les états compris entre les états excités 20 et 40. Même si les trajectoires passent plus de temps autour des états compris entre 40 et 70, on ne peut pas conclure à une désexcitation rapide. À titre d'exemple, les trajectoires visitent 695 fois le 70ème et dernier état excité contre 276 fois le premier état excité.

Il faut noter que certains états semblent être plus stables que d'autres, car même s'ils sont moins visités, les trajectoires passent une grande partie du temps de simulation sur ces états.

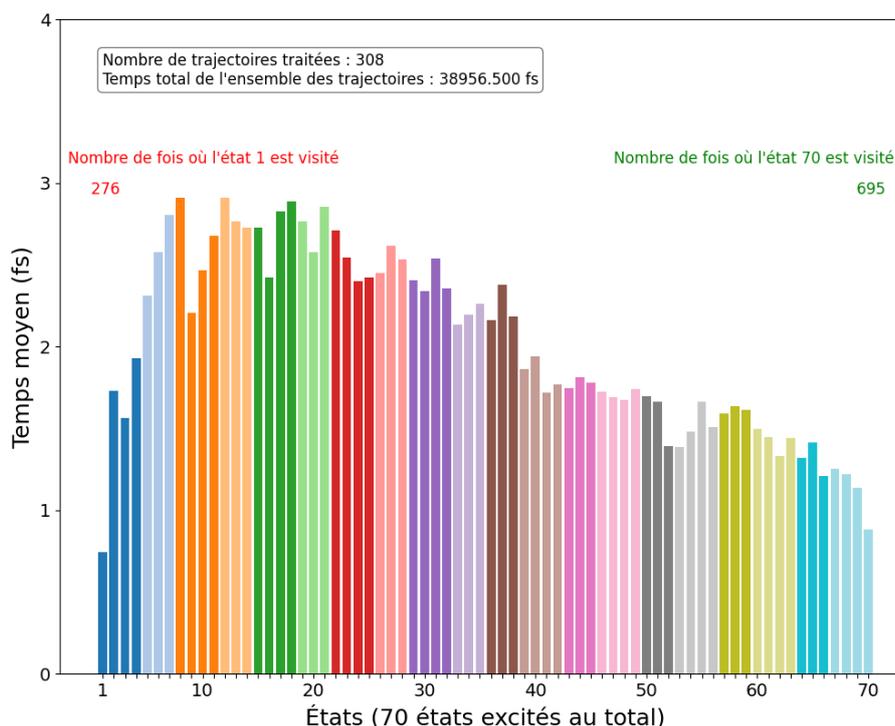


FIGURE 5.5 Temps de vie passé dans chaque état pour 70 états excités, avec le nombre de fois où l'état 1 et l'état 70 sont visités

Ici, nous n'allons pas comparer le temps passé dans certains états avec le nombre de fois où ces états sont visités, car il faudrait analyser plus précisément les orbitales de ces états pour voir l'évolution de la densité électronique autour de chaque atome.

Les différences entre la fréquence de visite d'un état et le temps moyen passé dans cet état peuvent s'expliquer par une durée de vie plus longue des populations dans les états excités ou par un couplage non-adiabatique plus faible avec les autres états. Rappelons que le saut d'un état à l'autre est déterminé en fonction du couplage non-adiabatique. Par ailleurs le générateur de nombres aléatoires joue un rôle clé dans cette procédure où le couplage non-adiabatique est comparé à un nombre aléatoire pour décider si le saut a lieu ou pas. Pour améliorer l'échantillonnage et évaluer si ces états sont réellement "plus stables" en raison d'un couplage faible avec les états voisins, il faudrait inclure un maximum de simulations avec différents nombres aléatoires.

- **Évolution des longueurs de liaisons en fonction du temps des trajectoires :**

Un deuxième code a été créé pour suivre l'évolution des longueurs de liaisons en fonction du temps des trajectoires. Le code extrait les positions des atomes, il calcule ensuite les distances inter-atomiques et leur évolution en fonction du temps. Les liaisons traitées ont tout d'abord

été choisies après visionnage des trajectoires avec un logiciel de visualisation comme Molden ou Avogadro.

Nous cherchons à étudier le transfert d'un proton ou d'un hydrogène, le système étant composé de trois hydrogènes nous aurions pu traiter uniquement les liaisons entre ces hydrogènes et les atomes avec lesquelles ils créent une liaison chimique. Mais le visionnage des trajectoires a montré plusieurs coupures de liaisons au sein de la molécule de 5-florouracile, n'impliquant pas les hydrogènes, qui varient fortement au cours de la dynamique, et qui parfois, donnent lieu à des coupures de liaisons (voir la Fig. 5.18 où les distances inter-atomiques peuvent atteindre jusqu'à 5 Å).

Nous avons donc choisi d'inclure certaines de ces liaisons présentées dans la (Fig. 5.6). Les liaisons 1,2 et 3 sont celles qui impliquent un hydrogènes et les liaisons A,B et C sont les autres liaisons choisies après le visionnage des trajectoires. Après identifications des liaisons

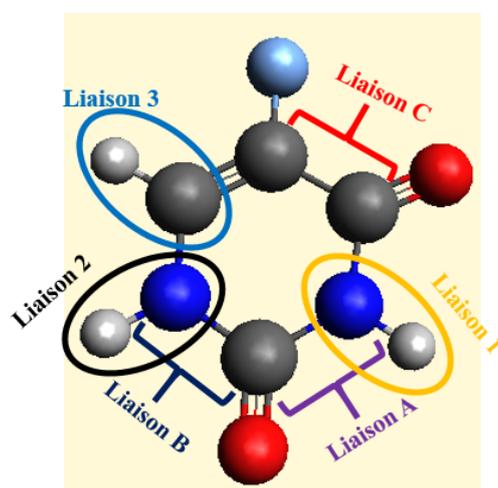


FIGURE 5.6 Labels des liaisons les plus affectées par la dynamique durant les trajectoires

les plus affectées par la dynamique, le code généré traite ces distances inter-atomiques pour en extraire les longueurs moyennes, les longueurs maximales et l'écart-type de ces liaisons.

Tout d'abord, nous traitons l'ensemble des dynamiques générées par 10 géométries issues des distributions de Wigner pour les conditions initiales impliquant 50 états excités (Fig. 5.7). Ensuite, nous analysons ces données pour chaque géométrie à part. Le but du traitement de ces géométries séparément est d'identifier celles pour lesquelles les longueurs de liaisons impliquant des hydrogènes sont les plus grandes. Ce choix est justifié par le fait que certaines géométries sont plus susceptibles de donner lieu à un transfert sachant que pour avoir un transfert, l'atome d'hydrogène doit tout d'abord s'éloigner de l'atome auquel il est lié initialement, on a donc une coupure de liaison, ensuite l'hydrogène se rapproche d'un autre atome pour créer une nouvelle liaison. On peut ensuite comparer les résultats obtenus pour

chaque géométrie et envisager de nouveaux calculs numériques à effectuer uniquement pour les géométries identifiées comme étant plus probables d'observer le transfert d'hydrogène.

Nous effectuerons ensuite le même type d'analyses pour des conditions initiales différentes de la précédente, soit toutes les trajectoires issues des 70 états excités (Fig. 5.18). De la même façon que pour les 50 états excités, nous ferons tout d'abord une analyse globale puis pour chaque géométrie à part en comparant les deux types de liaisons (Fig. 5.6). Celles comprises dans le cycle (liaisons A,B et C) et celles impliquant les trois hydrogènes (liaisons 1,2 et 3) .

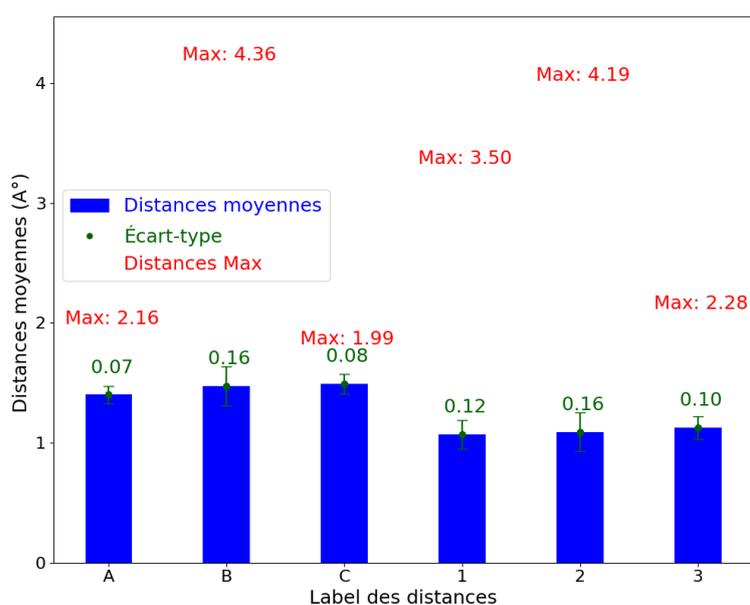


FIGURE 5.7 Suivi des changements de distances inter-atomiques des liaisons d'intérêt pour les trajectoires comprenant 50 états excités

Nous proposons deux types d'analyses, une première pour la comparaison des liaisons A, B et C qui mettent en jeu les liaisons chimiques entre les carbones ou entre un carbone et un azote (liaisons C-C ou C-N) composant le cycle (Fig. 5.6). On compare ensuite les liaisons 1,2 et 3 pour inclure toutes les liaisons impliquant les trois hydrogènes compris dans le système (liaisons C-H ou N-H). On analysera tout d'abord les trajectoires issues des 50 états excités, puis ceux des 70 états excités.

Avec 50 états excités, on compare les liaisons A, B et C (Fig. 5.6) pour l'ensemble des géométries (Fig. 5.7). On peut voir que c'est la liaison B la plus affectée par la dynamique avec des liaisons maximales et des écarts types supérieures aux liaisons A et C. Le maximum de la longueur de la liaison B pour l'ensemble des géométries est de 4.36 Å, cette valeur est associée à la géométrie n°4 (Fig. 5.11) et représente la plus grande valeur des maximums de liaison pour l'ensemble des liaisons A, B, C et 1, 2, 3 (Fig. 5.6). La seconde valeur de liaison

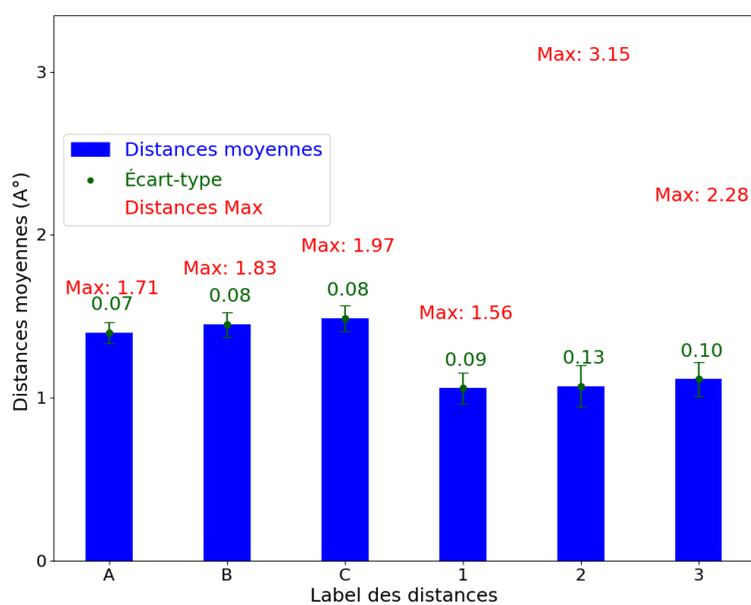


FIGURE 5.8 Suivi des changements de distances inter-atomiques des liaisons d'intérêt pour les trajectoires comprenant 50 états excités pour la géométrie n°1

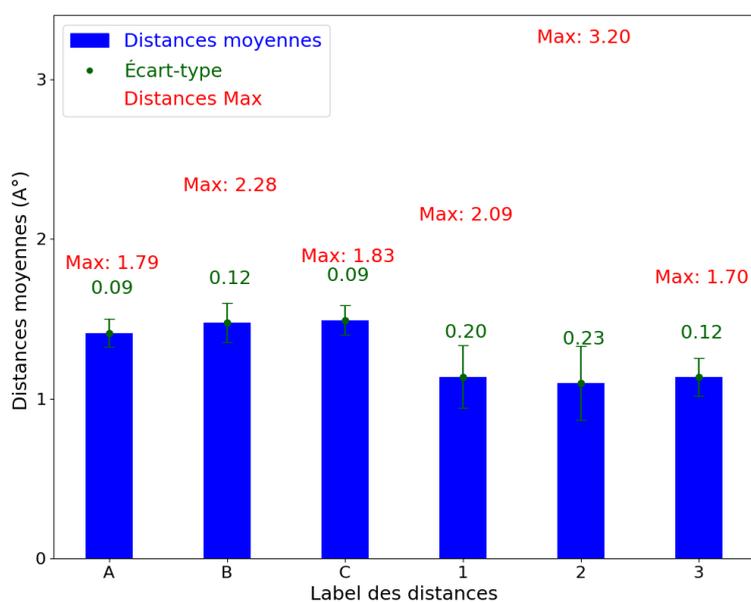


FIGURE 5.9 Suivi des changements de distances inter-atomiques des liaisons d'intérêt pour les trajectoires comprenant 50 états excités pour la géométrie n°2

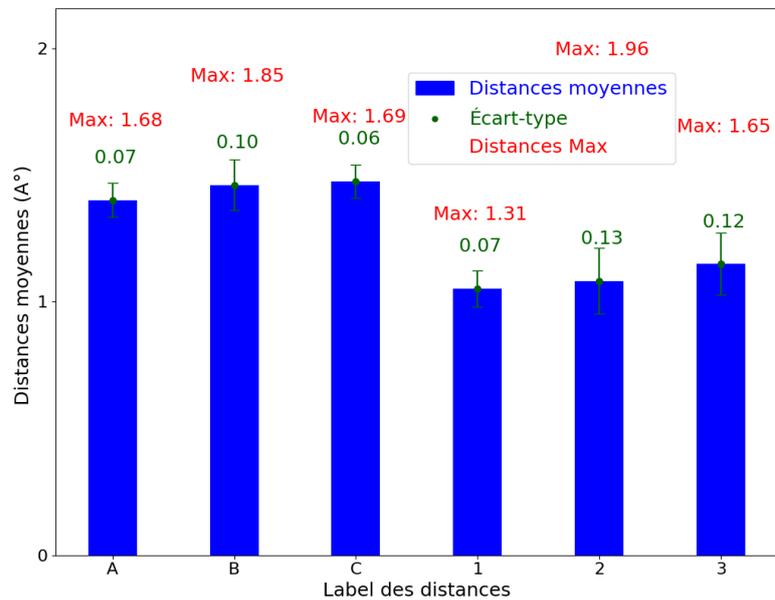


FIGURE 5.10 Suivi des changements de distances inter-atômiques des liaisons d'intérêt pour les trajectoires comprenant 50 états excités pour la géométrie n°3

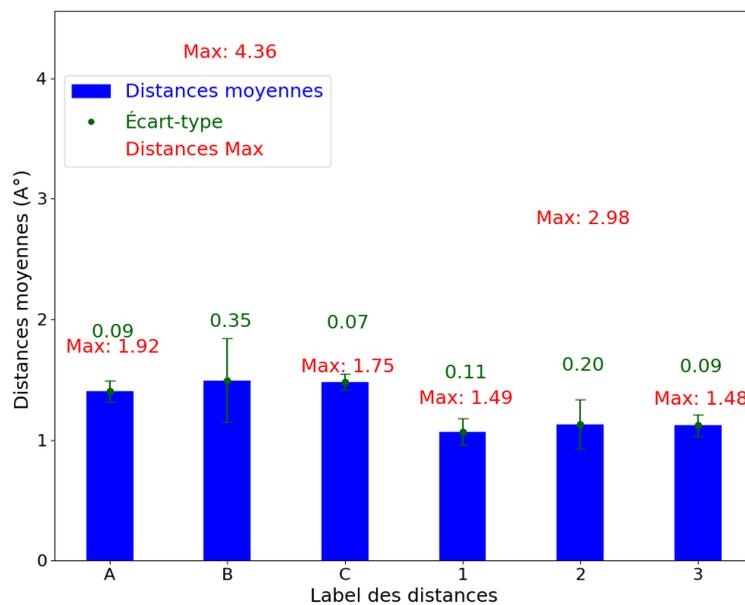


FIGURE 5.11 Suivi des changements de distances inter-atômiques des liaisons d'intérêt pour les trajectoires comprenant 50 états excités pour la géométrie n°4

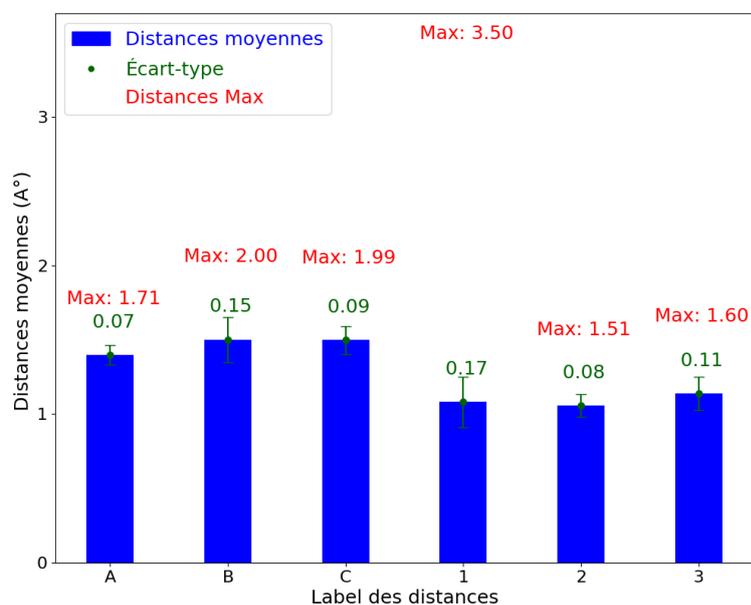


FIGURE 5.12 Suivi des changements de distances inter-atômiques des liaisons d'intérêt pour les trajectoires comprenant 50 états excités pour la géométrie n°5

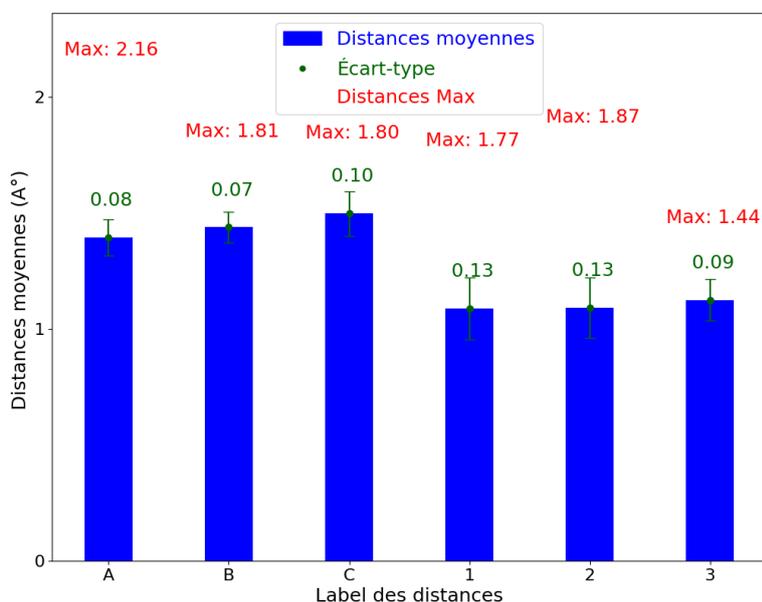


FIGURE 5.13 Suivi des changements de distances inter-atômiques des liaisons d'intérêt pour les trajectoires comprenant 50 états excités pour la géométrie n°6

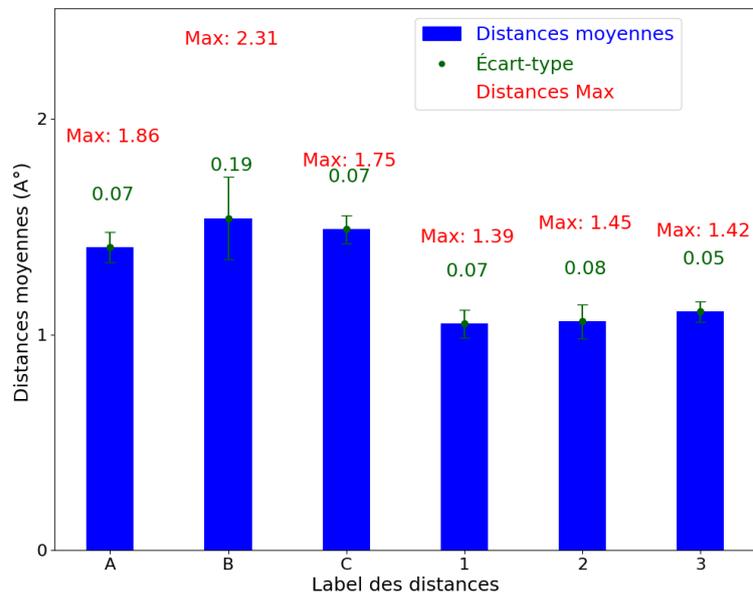


FIGURE 5.14 Suivi des changements de distances inter-atômiques des liaisons d'intérêt pour les trajectoires comprenant 50 états excités pour la géométrie n°7

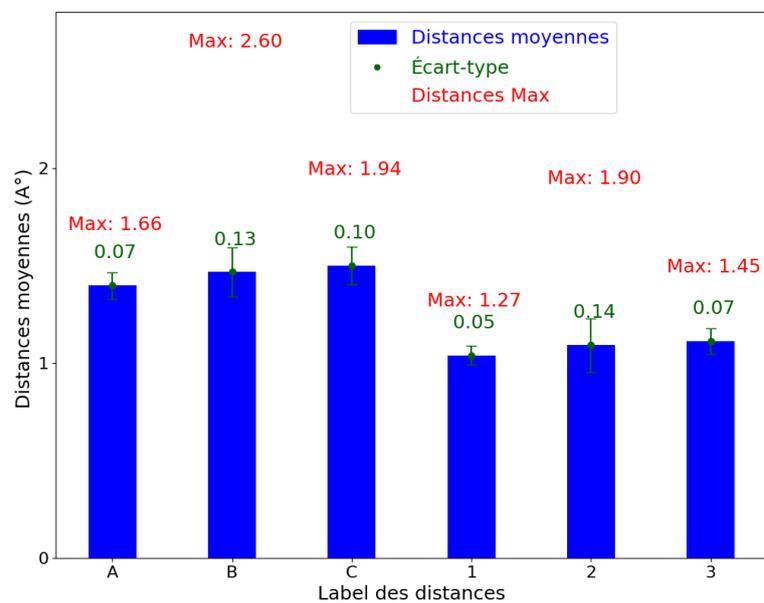


FIGURE 5.15 Suivi des changements de distances inter-atômiques des liaisons d'intérêt pour les trajectoires comprenant 50 états excités pour la géométrie n°8

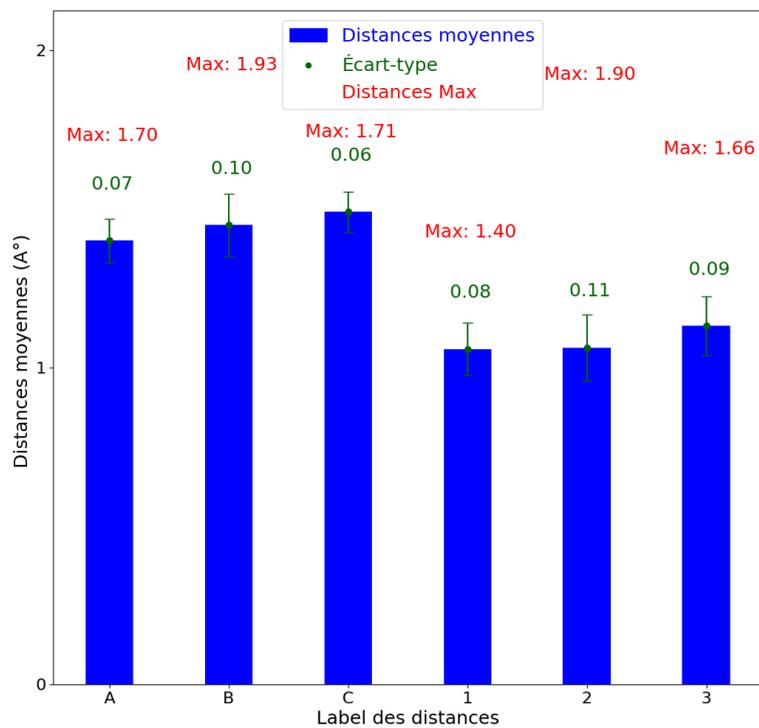


FIGURE 5.16 Suivi des changements de distances inter-atômiques des liaisons d'intérêt pour les trajectoires comprenant 50 états excités pour la géométrie n°9

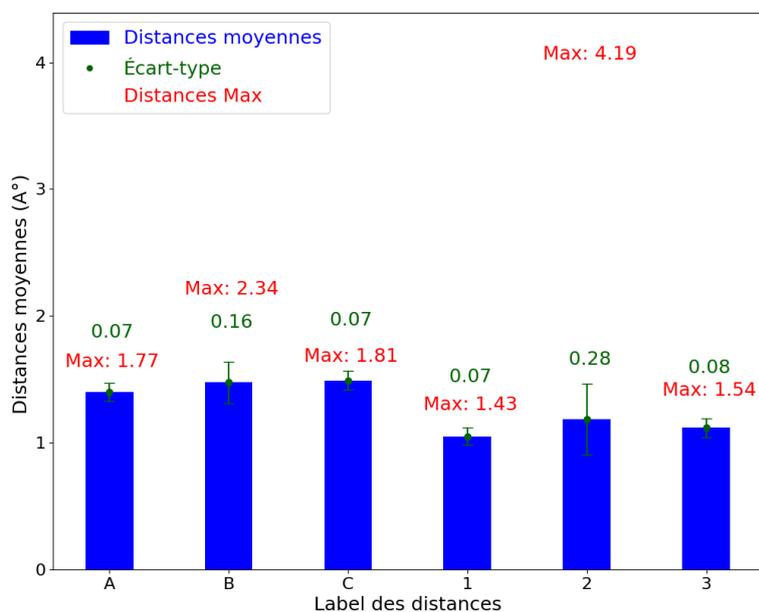


FIGURE 5.17 Suivi des changements de distances inter-atômiques des liaisons d'intérêt pour les trajectoires comprenant 50 états excités pour la géométrie n°10

maximale la plus importante est celle de la liaison 2 avec une valeur de 4.19 Å associé à la géométrie n°10 (Fig. 5.17).

C'est toujours la liaison B qui représente les écarts types et les maximums de liaisons les plus importants pour l'ensemble des trajectoires comprenant 50 états excités (Fig. 5.7). C'est le cas pour les géométries n°2, n°3, n°4, n°5, n°7, n°8, n°9 et n°10 respectivement (Fig. 5.9), (Fig. 5.10), (Fig. 5.11), (Fig. 5.12), (Fig. 5.14), (Fig. 5.15), (Fig. 5.16) et (Fig. 5.17). On observe tout de même une exception pour la géométrie n°1 (Fig. 5.8) et la géométrie n°6 (Fig. 5.13).

Pour la géométrie n°1, c'est la liaison C qui donne le plus grand maximum de liaison, avec le plus grand écart type égal à celui de la liaison B.

Pour la géométrie n°6, c'est la liaison A qui donne la valeur de la longueur de liaison la plus importante. Mais c'est tout de même la liaison C qui donne le plus grand écart type.

Si l'on se focalise maintenant sur les valeurs des liaisons moyennes pour les liaisons A, B et C, leurs valeurs sont sensiblement proches, avec des différences minimales entre les liaisons A et B. La moyenne des distances de liaison est légèrement inférieure pour la liaison C en comparaison avec les liaisons A et B.

L'analyse des liaisons 1,2 et 3 impliquant les hydrogènes (Fig. 5.6) montre que pour l'ensemble des trajectoires avec 50 états excités (Fig. 5.7) ainsi que pour toutes les géométries n°1, n°2, n°3, n°4, n°6, n°7, n°8, n°9 et n°10 respectivement (Fig. 5.8), (Fig. 5.9), (Fig. 5.10), (Fig. 5.11), (Fig. 5.13), (Fig. 5.14), (Fig. 5.15), (Fig. 5.16) et (Fig. 5.17) c'est la liaison 2 la plus affectée par la dynamique avec des valeurs de liaisons maximales et des écart-types plus importants pour cette liaison. À l'exception de la géométrie n°5 pour laquelle c'est la liaison 1 qui montre une plus grande distance maximale et un écart type plus important (Fig. 5.12).

Si maintenant nous comparons les moyennes des distances de liaison, ce sont les liaisons B et C qui donnent des valeurs moyennes de distances plus grandes. On note tout de même des différences mineures entre les valeurs des distances moyennes pour les trois types de liaison A, B et C.

Nous allons maintenant effectuer le même type d'analyses pour les trajectoires obtenues avec 70 états excités. Tous les résultats d'analyses des liaisons obtenues pour les différentes géométries ne seront pas mentionnés dans ce chapitre. Seules les géométries importantes obtenues pour les dynamiques impliquant 70 états excités seront mentionnées ici (voir les autres résultats dans l'Annexe B).

Les distances de liaison pour l'ensemble des trajectoires (Fig. 5.18) montrent que la distance maximale est celle de la liaison 1 avec une valeur de 5.32 Å associée à la géométrie n°2 (Fig. 5.19). La seconde liaison maximale est celle de la liaison B avec une valeur de 4.41 Å qui est associée à la géométrie n°7 (Fig. 5.20).

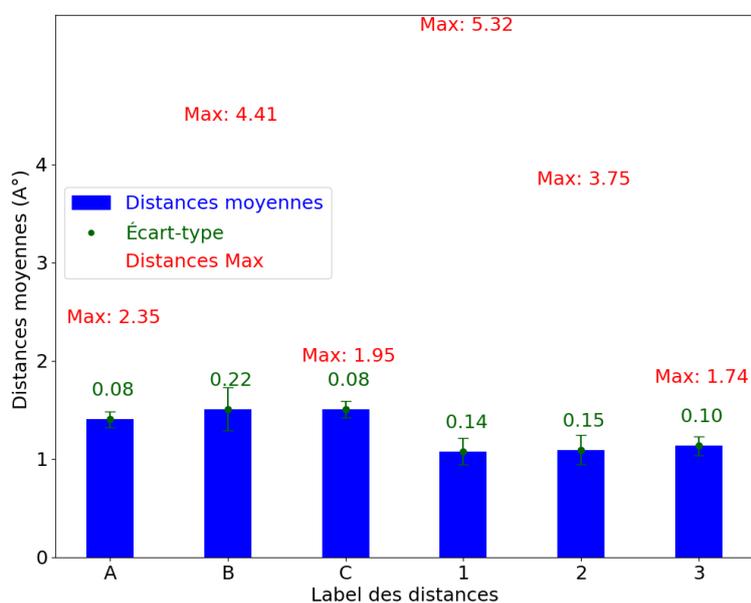


FIGURE 5.18 Suivi des changements de distances inter-atômiques des liaisons d'intérêt pour l'ensemble des trajectoires comprenant 70 états excités

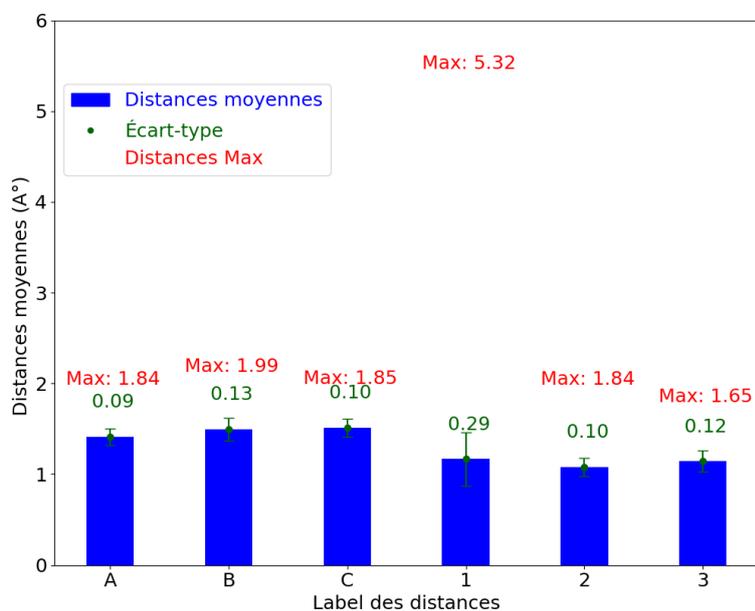


FIGURE 5.19 Suivi des changements de distances inter-atômiques des liaisons d'intérêt pour les trajectoires comprenant 70 états excités pour la géométrie n°2

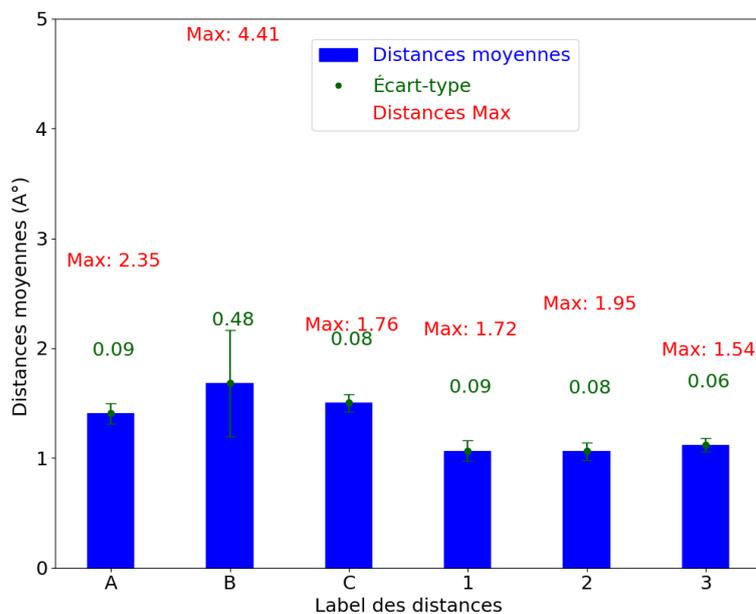


FIGURE 5.20 Suivi des changements de distances inter-atomiques des liaisons d'intérêt pour les trajectoires comprenant 70 états excités pour la géométrie n°7

En analysant chaque géométrie indépendamment pour les trajectoires avec 70 états excités, c'est la liaison B qui donne des maximums de liaison et des écarts types plus importants que pour les liaisons A et C. C'est le cas pour l'ensemble des géométries (Fig. B.1), (Fig. 5.19), (Fig. B.2), (Fig. B.3), (Fig. B.4), (Fig. B.5), (Fig. 5.20), (Fig. B.6), (Fig. B.7), (Fig. B.8). On note une exception pour l'écart type le plus important pour la géométrie n°6 où c'est la liaison C qui donne le plus grand écart type (Fig. B.5).

Pour les liaisons impliquant des hydrogènes, c'est la liaison 2 qui montre un écart type et une valeur de distance maximale plus importante que pour les liaisons 1 et 3. C'est le cas avec les géométries n°1, n°4, n°5, n°6, n°7, n°8, n°9 et n°10 respectivement (Fig. B.1), (Fig. B.3), (Fig. B.4), (Fig. B.5), (Fig. 5.20), (Fig. B.6), (Fig. B.7) et (Fig. B.8).

Pour la géométrie n°2 c'est la liaison 1 qui donne une valeur de liaison maximale et un écart type plus grand que pour les liaisons 2 et 3.

Pour la géométrie n°3 c'est la liaison 3 qui donne une valeur de liaison maximale et un écart type plus grand que pour les liaisons 1 et 2.

Les valeurs moyennes des liaisons A, B et C sont sensiblement proches pour l'ensemble des géométries. On note quelques différences avec des valeurs moyennes légèrement plus importantes pour la liaison B et proche de celles de la liaison C. Les valeurs moyennes pour la liaison A sont un peu moins importantes que pour les liaisons B et C.

- **Déviation des atomes d'hydrogène hors du plan**

Un troisième code est conçu pour suivre l'évolution des déviations des hydrogènes hors d'un plan prédéfini comme le plan contenant les atomes au départ de la dynamique. Nous précisons que les géométries issues des distributions de Wigner, soit les géométries utilisées comme point de départ des dynamiques, représentent une molécule quasiment plane. On a donc créé un plan contenant un maximum d'atomes pour les géométries initiales. Le but étant d'étudier les déviations des hydrogènes hors du plan durant la dynamique.

Ce choix a été fait car lors des visualisations des trajectoires, nous pouvons distinguer certaines vibrations des atomes d'hydrogène. Les hydrogènes vibrent alors avec une certaine phase, ils peuvent osciller en phase ou en opposition de phase dans des directions opposées.

Les déformations géométriques au cours de la trajectoire ne sont pas observables expérimentalement. Comme expliqué précédemment, l'expérience ne fournit aucune information sur la disposition des atomes pendant la réaction. En revanche, les temps d'arrivée des ions fragments au détecteur, après avoir été accélérés par un champ électrique puis traversé une zone sans champ, sont mesurables. Ces temps dépendent du rapport masse/charge. Dans nos expériences, où une simple ionisation a lieu, chaque ion a une charge de +1, de sorte que seule leur masse détermine leur temps d'arrivée. Ainsi, les expérimentateurs ne peuvent pas connaître les déformations géométriques pendant l'intervalle entre la première impulsion et la fragmentation du système.

Nous proposons donc d'étudier les différentes déformations du système et les élongations des atomes d'hydrogène en analysant leurs déviations hors du plan initial des atomes au départ des trajectoires. Nous commençons par visualiser les trajectoires avec un logiciel de visualisation (Molden, Avohadro) puis nous sélectionnons les trajectoires à analyser avec le code qui suit les évolutions des hydrogènes hors du plan choisi. Les trajectoires sélectionnées sont celles qui montrent les départs d'un hydrogène ou d'un proton, des oscillations en phase ou en opposition de phase des hydrogènes et leur déviation par rapport au plan de la géométrie initiale du système.

Les déviations hors du plan prennent des valeurs négatives ou positives suivant un axe déterminé arbitrairement. Lorsque la déviation se fait suivant les axes positifs, ses valeurs sont positives et lorsque les déviations s'effectuent dans le sens inverse, les valeurs de déviations sont négatives.

Quelques exemples de déviations des hydrogènes hors du plan pour différentes géométries avec 50 états excités sont présentés ci-dessous.

Nous allons montrer les déviations des hydrogènes hors du plan pour les trajectoires dont le point de départ sont les états 50,49 et 48 soit respectivement les doublets 49,48 et 47 pour certaines géométries. Le tri a été fait sur les trajectoires qui montrent des modes de vibrations particuliers des hydrogènes, soit : forte délocalisation des hydrogènes qui sortent hors du plan

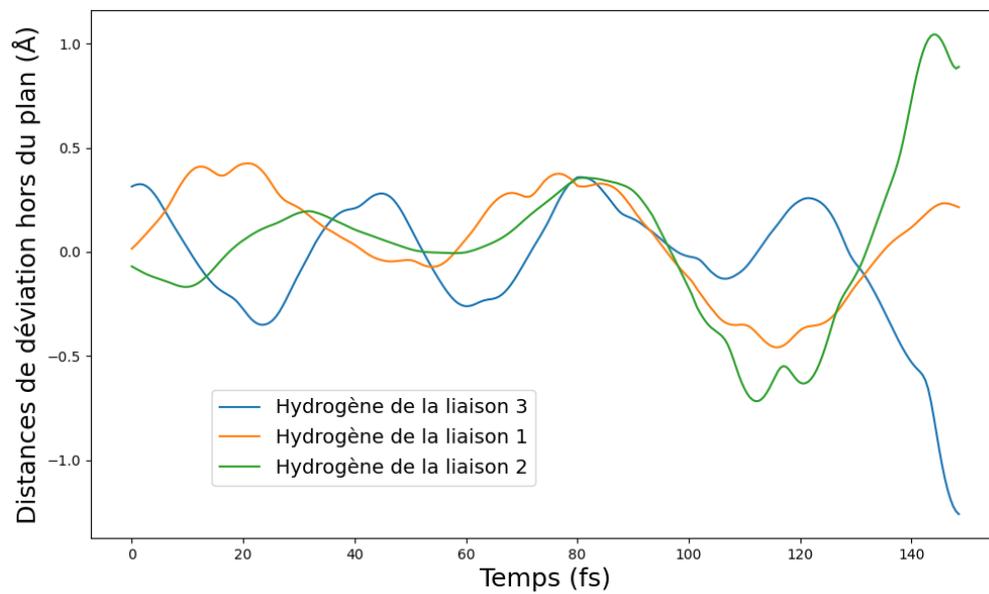


FIGURE 5.21 Suivi des déviations des hydrogènes hors du plan avec 50 états excités, pour la trajectoire issue du Doublet 48 pour la géométrie n°5

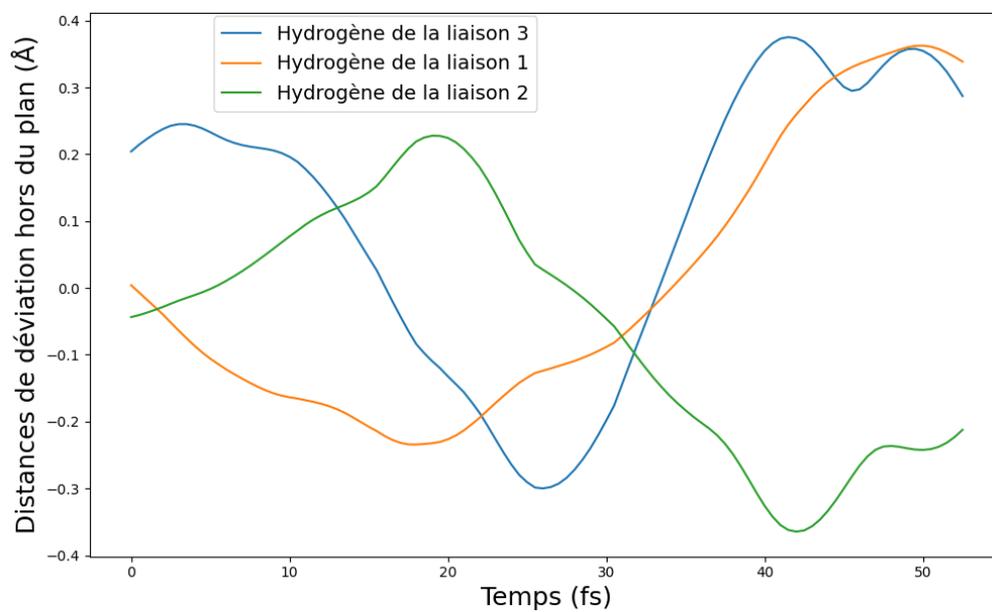


FIGURE 5.22 Suivi des déviations des hydrogènes hors du plan avec 50 états excités, pour la trajectoire issue du Doublet 49 pour la géométrie n°3

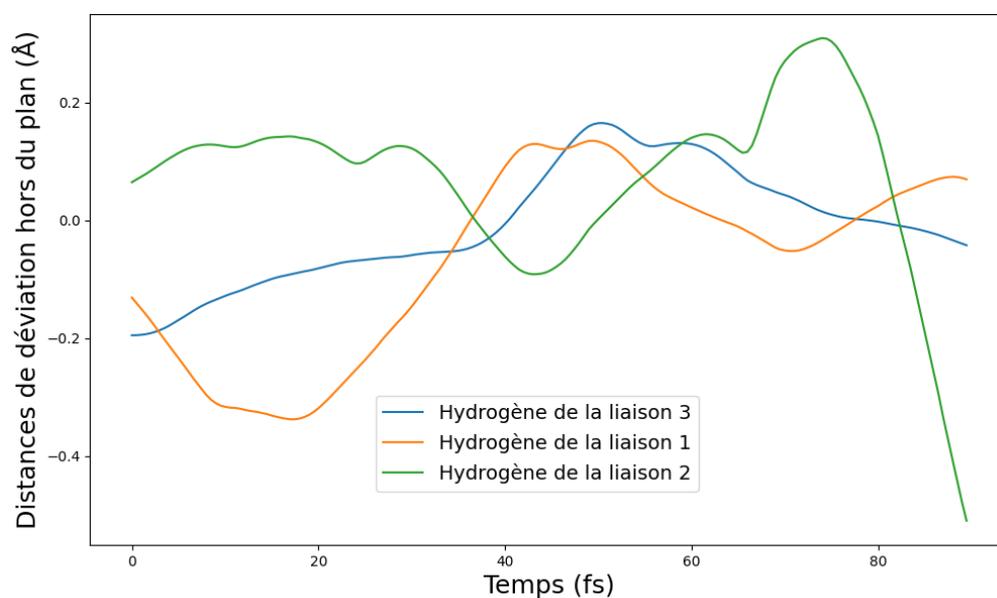


FIGURE 5.23 Suivi des déviations des hydrogènes hors du plan avec 50 états excités, pour la trajectoire issue du Doublet 49 pour la géométrie n°8

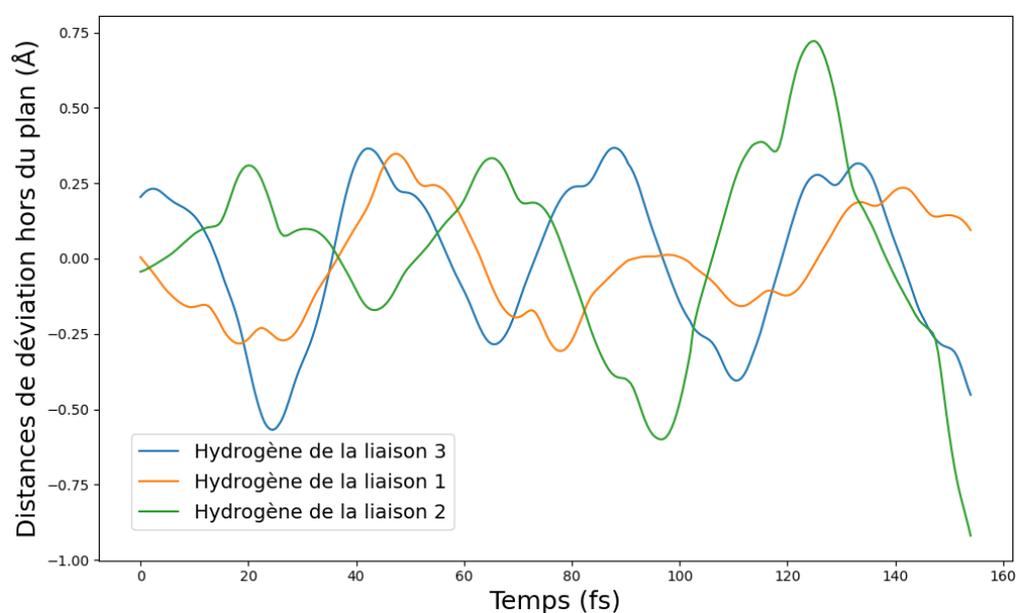


FIGURE 5.24 Suivi des déviations des hydrogènes hors du plan avec 50 états excités, pour la trajectoire issue du Doublet 47 pour la géométrie n°3

avec une certaine oscillation. Les oscillations des hydrogènes sont en phase ou en opposition de phase les uns par rapport aux autres, avec une évolution dans des directions opposées.

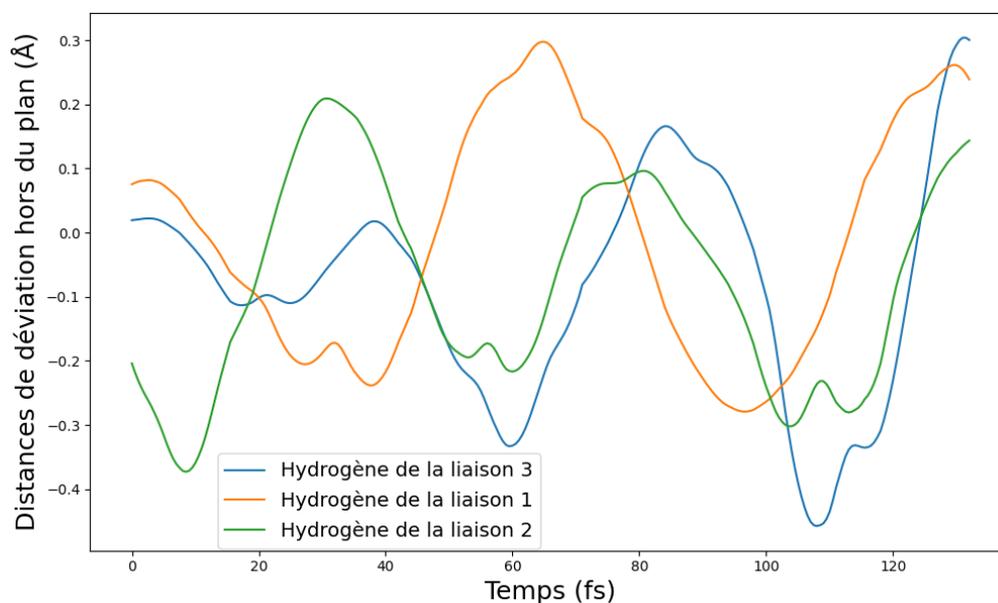


FIGURE 5.25 Suivi des déviations des hydrogènes hors du plan avec 70 états excités, pour la trajectoire issue du Doublet 67 pour la géométrie n°1

Les derniers résultats sont ceux pour les calculs avec 70 états excités. Les trajectoires dont les états excités de départ sont les états 67,65,61,57 et 55. Ces résultats montrent des déviations hors plan des hydrogènes et des oscillations en phase ou en opposition de phase entre les hydrogènes. Certaines trajectoires donnent lieu au départ d'un proton ou d'un hydrogène voir la figure (Fig. 5.36).

Nous avons également identifié les trajectoires pour lesquelles les distances de liaison sont maximales. Ces trajectoires sont choisies à partir du deuxième code qui traite l'évolution des distances inter-atomiques qui impliquent les hydrogènes (liaisons 1, 2 et 3 Fig. 5.6).

Pour les trajectoires impliquant 50 états excités, nous avons identifié une trajectoire issue de la géométrie n°10 qui donne un maximum de la liaison 2 (Fig. 5.6) d'une valeur de 4.19 Å (Fig. 5.17), la visualisation de cette trajectoire montre le départ de l'hydrogène ou du proton de la liaison 2. Les variations des distances des liaisons ($N-H$) et ($O-H$) en fonction du temps pour cette trajectoire sont illustrées dans la figure (Fig. B.31). Cette simulation correspond à la trajectoire issue de l'état excité n°46 avec la géométrie n°10. Nous suivons maintenant la déviation des hydrogènes de cette trajectoire hors du plan (Fig. 5.30).

Nous incluons également la trajectoire qui donne un maximum de distance inter-atomique pour la liaison 1 (Fig. 5.6). Cette trajectoire est obtenue avec 50 états excités pour la géométrie

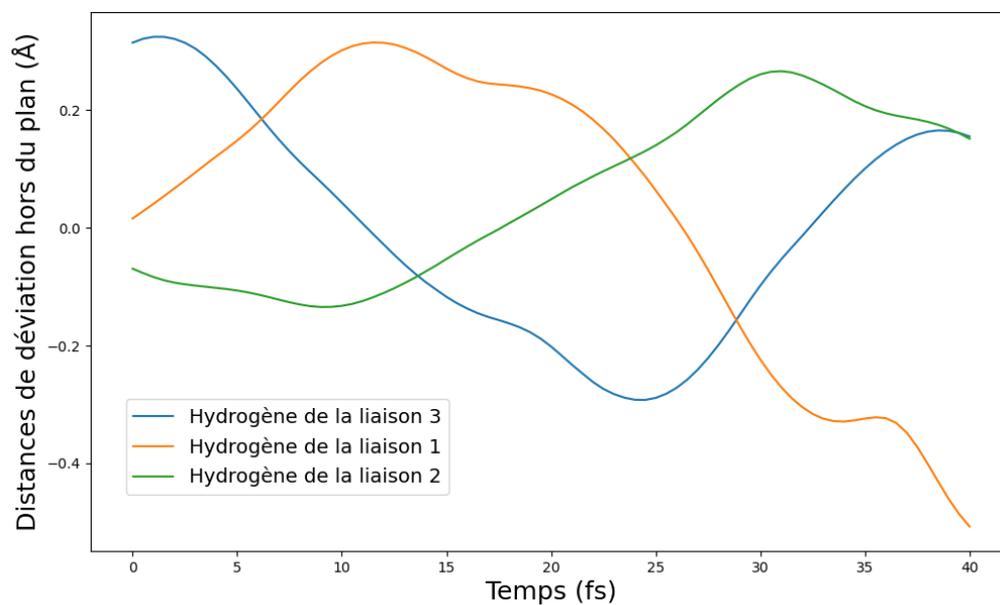


FIGURE 5.26 Suivi des déviations des hydrogènes hors du plan avec 70 états excités, pour la trajectoire issue du Doublet 67 pour la géométrie n°5

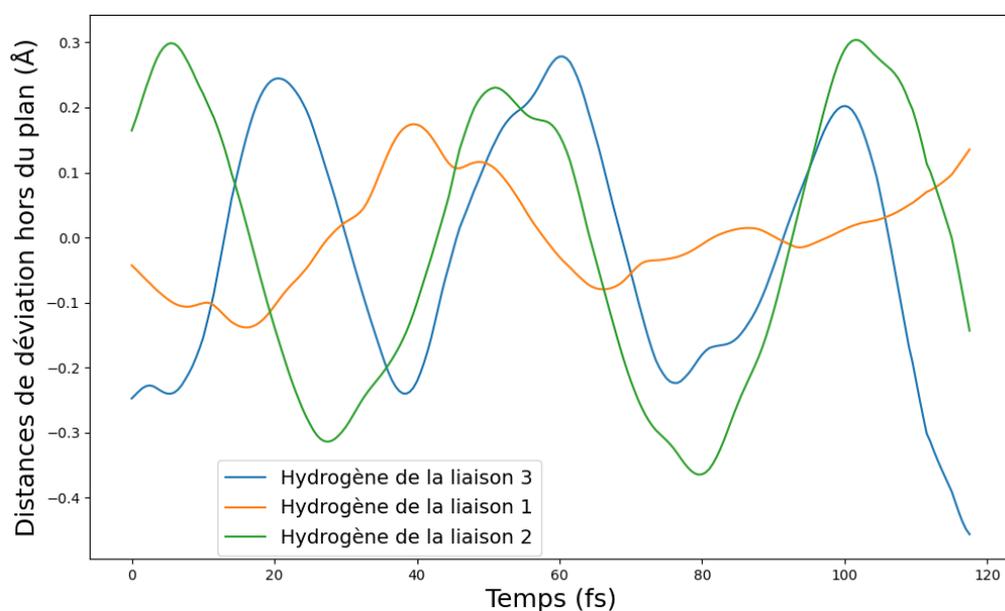


FIGURE 5.27 Suivi des déviations des hydrogènes hors du plan avec 70 états excités, pour la trajectoire issue du Doublet 61 pour la géométrie n°6

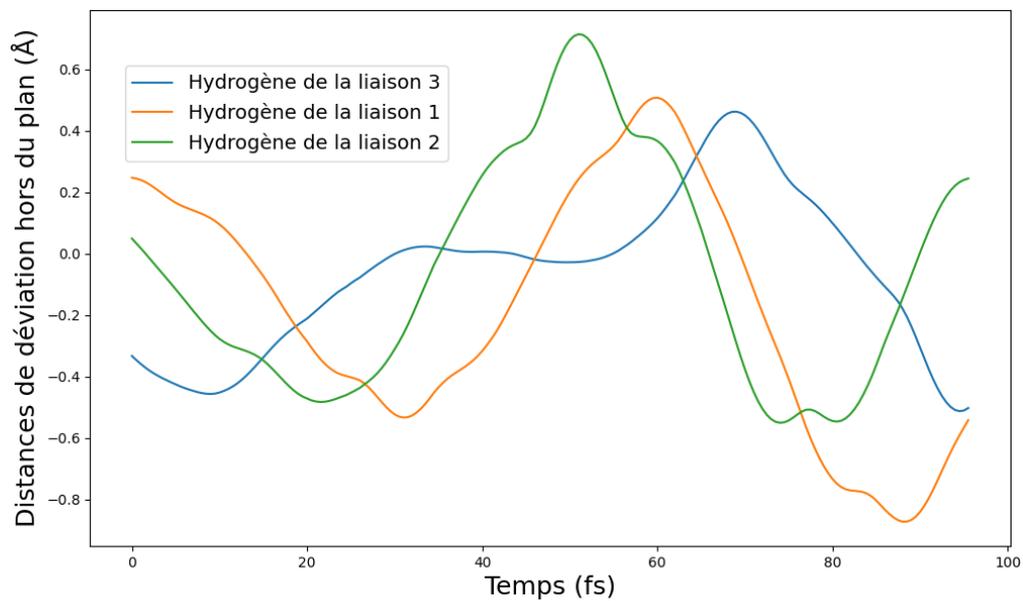


FIGURE 5.28 Suivi des déviations des hydrogènes hors du plan, avec 70 états excités pour la trajectoire issue du Doublet 57 pour la géométrie n°7

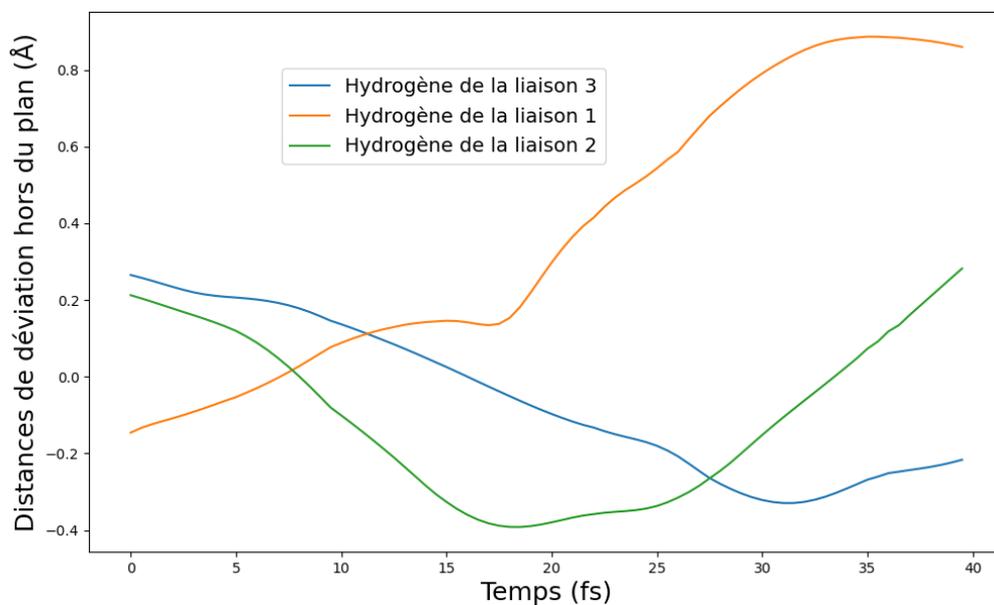


FIGURE 5.29 Suivi des déviations des hydrogènes hors du plan avec 70 états excités, pour la trajectoire issue du Doublet 55 pour la géométrie n°2

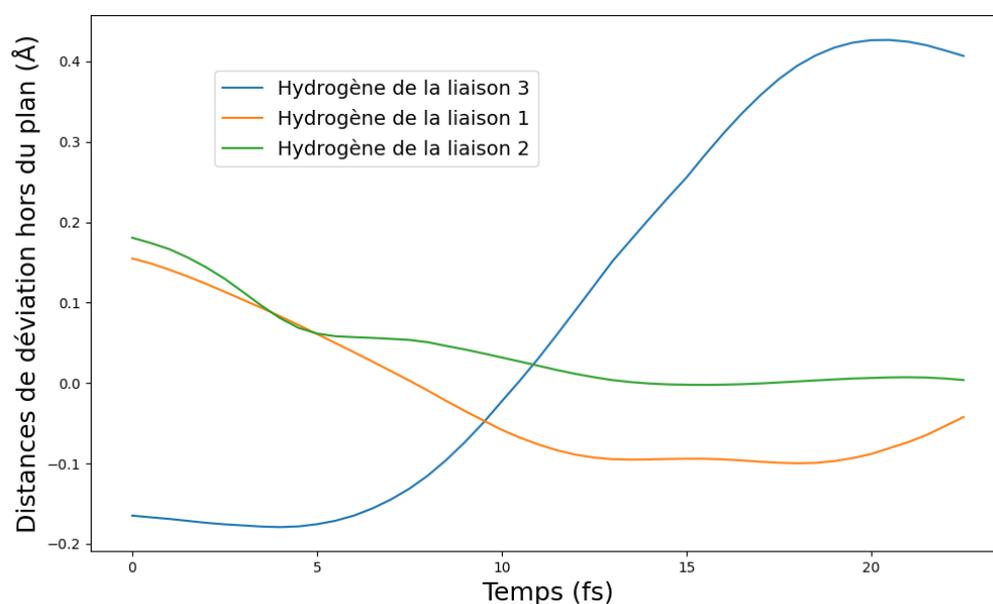


FIGURE 5.30 Suivi des déviations des hydrogènes hors du plan avec 50 états excités, pour la trajectoire issue du Doublet 45 pour la géométrie n°10 où la liaison 2 est maximale (4.19 Å). Départ de l'hydrogène ou du proton de la liaison 2

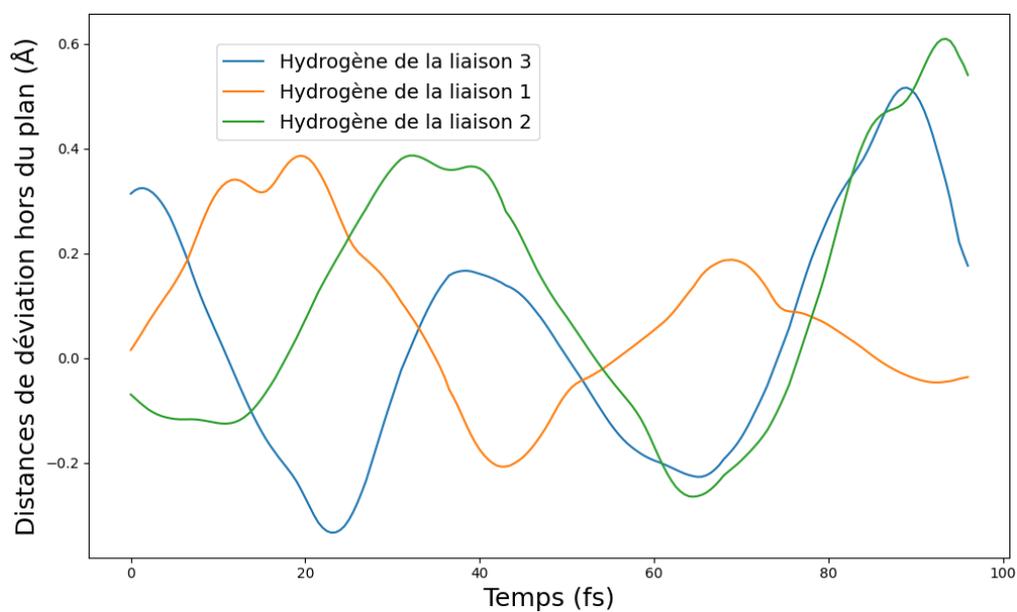


FIGURE 5.31 Suivi des déviations des hydrogènes hors du plan avec 50 états excités, pour la trajectoire issue du Doublet 32 pour la géométrie n°5 où la liaison 1 est maximale (3.5 Å)

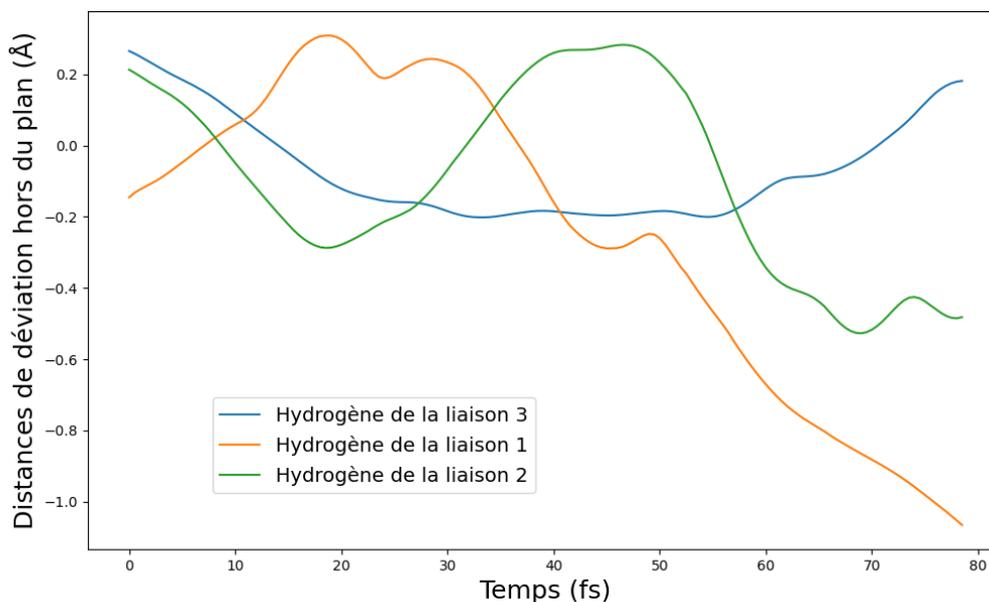


FIGURE 5.32 Suivi des déviations des hydrogènes hors du plan avec 70 états excités, pour la trajectoire issue du Doublet 53 pour la géométrie n°2 où la liaison 1 est maximale (5.32 Å). Départ de l'hydrogène de la liaison 1 (voir détails des longueurs de liaison N - H et O - H Fig. B.34).

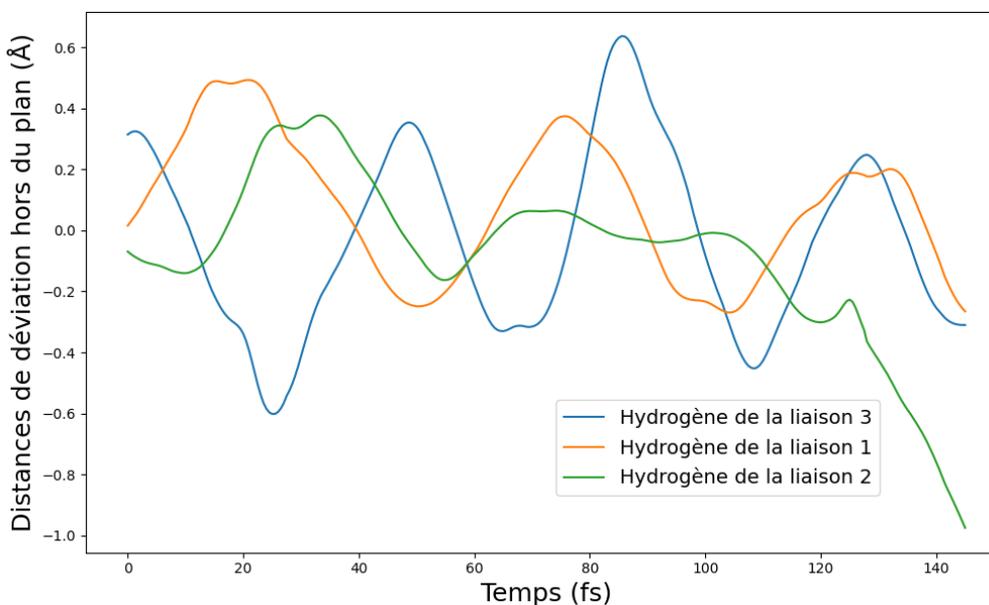


FIGURE 5.33 Suivi des déviations des hydrogènes hors du plan avec 70 états excités, pour la trajectoire issue du Doublet 43 pour la géométrie n°5 où la liaison 2 est maximale (3.66 Å). Départ de l'hydrogène de la liaison 2 (voir détails des longueurs de liaison N - H et O - H Fig. B.33).

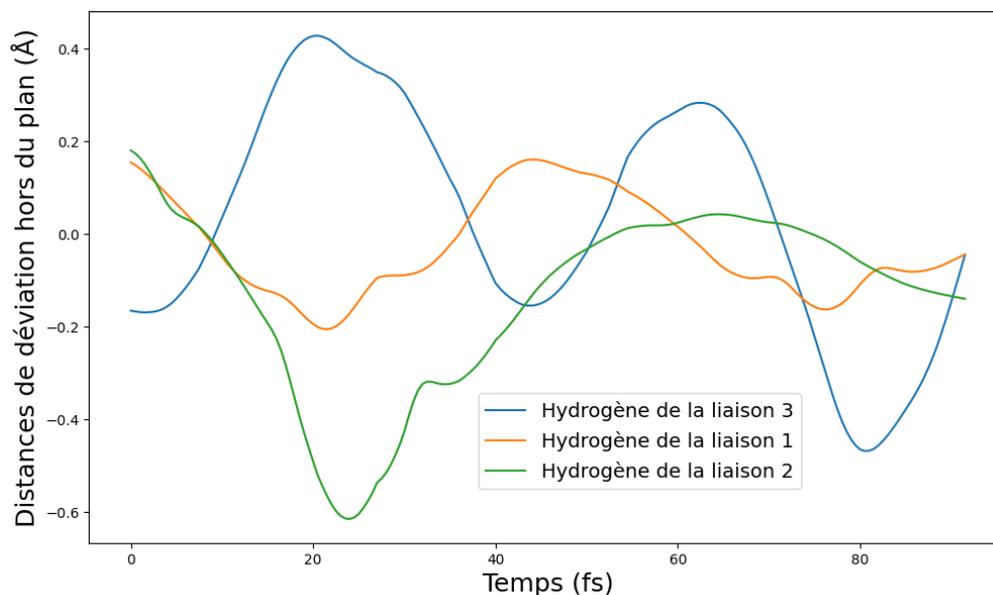


FIGURE 5.34 Suivi des déviations des hydrogènes hors du plan avec 70 états excités, pour la trajectoire issue du Doublet 65 pour la géométrie n°10 où la liaison 2 est maximale (3.75 Å). Départ de l'hydrogène de la liaison 2 (voir détails des longueurs de liaison N - H et O - H Fig. B.35).

n°5 avec un maximum d'élongation de la liaison 1 d'une valeur de 3.5 Å. Il s'agit de la trajectoire issue de l'état excité n°33 avec la géométrie n°5 (Fig. 5.31).

Nous reproduisons la même démarche pour le cas des dynamiques avec 70 états excités où on a identifié les maxima de liaisons pour les liaisons 1 et 2 impliquant un hydrogène (Fig. 5.6).

La trajectoire avec le maximum de distance de la liaison 1 est celle de la géométrie n°2 avec l'état excité n°54. La valeur numérique du maximum de liaison est de 5.32 Å (Fig. 5.19). Cette valeur est bien au-dessus des distances de liaison. En effet, cette trajectoire montre un départ de l'hydrogène de la liaison 1 (Fig. 5.6). On suit l'évolution des hydrogènes de cette trajectoire hors du plan (Fig. 5.32).

On note d'autres trajectoires avec des maximums d'élongation de la liaison 1 (Fig. 5.6) pour 70 états excités (Fig. 5.18). Les valeurs numériques de ces élongations sont de 3.66 Å (Fig. B.4) et 3.75 Å (Fig. B.8) respectivement obtenues pour les trajectoires issues des états excités n°44 pour la géométrie n°5 et l'état excité n°66 pour la géométrie n°10.

La trajectoire avec la valeur de 3.66 Å (Fig. B.4) est ensuite traitée par le second code qui suit la déviation des hydrogènes hors du plan. Cette trajectoire montre un départ de l'hydrogène de la liaison 2 (Fig. 5.6), ces résultats sont présentés dans la (Fig. 5.33).

Nous analysons la trajectoire qui donne une valeur d'élongation de la liaison 2 (Fig. 5.6) de 3.75 Å, on la traite avec le programme qui suit les déviations des hydrogènes hors du plan (Fig. 5.34). Cette trajectoire montre, elle aussi, un départ de l'hydrogène de la liaison 2 (Fig. 5.6).

Toutes les analyses des hydrogènes hors du plan montre une forte déviation des hydrogènes atteignant des valeurs (en valeur absolue) de distance de 1 Å à 1.5 Å pour les trajectoires qui montrent un départ ou un transfert d'hydrogène (montrée plus bas pour la trajectoire modifiée voir Fig 5.37 et Fig. 5.38).

Les hydrogènes vibrent avec une oscillation en phase ou en opposition de phase autour du plan initial de la molécule, même lorsque la valeur des déviations hors du plan sont minimales.

5.3.2 Modification des conditions initiales pour la méthode de Surface Hopping

Le calcul IRC et l'optimisation de l'état de transition présentés précédemment ont servi à modifier les paramètres de vitesse de certaines trajectoires³. Les détails de ces modifications se trouvent en Annexe B. Le but étant de comprendre comment les conditions de vitesses initiales peuvent influencer la réaction et d'explorer la possibilité d'orienter le système pour obtenir le transfert souhaité. Nous avons donc pris les paramètres de vitesses de l'état de transition pour l'hydrogène ou le proton transféré lors de la réaction étudié, soit l'hydrogène de la liaison 3, voir Fig. 5.6. Les valeurs de la norme et de la direction de la vitesse en coordonnées cartésiennes de l'atome d'hydrogène de la liaison 3 (atome n°7, voir Fig. B.30) ont été reportées sur les trajectoires issues du doublet 46 pour la géométrie n°9 et n°10 (voir les détails des modifications dans les figures Fig. B.19 et Fig. B.20, les trajectoires correspondantes sont illustrées dans les figures Fig.B.31 et Fig.B.32). Nous rappelons que les paramètres de l'état de transition ont permis de tester divers ajustements de la norme et de la direction des atomes, appliqués soit à l'ensemble des atomes, soit uniquement à un ou plusieurs hydrogènes. Bien que plusieurs géométries aient été explorées, seules deux dynamiques ont abouti à un changement significatif avec les géométries n°9 et n°10 : l'une montrant le départ d'un proton ou d'hydrogène et l'autre, un transfert de proton ou d'hydrogène, illustrées respectivement dans les figures Fig.B.31 et Fig.B.32.

Les résultats de simulation de ces modifications des valeurs de la norme et de la direction de la vitesse sur deux géométries issues des trajectoires initialement sur l'état excité n°47 (qui correspond au Doublet 46) sont présentés ci-dessous. La modification relative à la géométrie

3. La modification du fichier veloc consiste à reporter le vecteur de transition du calcul de fréquence en coordonnées cartésiennes pour effectuer un changement d'échelle de ces valeurs et les appliquer à l'atome d'hydrogène de la liaison 3.

n°9 montre un départ de proton ou d'hydrogène (Fig. 5.36). Et celle issue de la géométrie n°10 montre un transfert de proton ou d'hydrogène (Fig. 5.35).

On a donc modifié l'hydrogène de la liaison 3 (Fig. 5.6), les modifications des paramètres montrent un transfert ou un départ de l'hydrogène ou du proton de la liaison 2. On analyse ensuite la déviation des atomes d'hydrogène hors du plan. La trajectoire qui montre le départ de l'hydrogène ou du proton de la liaison 2 est présentée dans la (Fig. 5.37). On suit donc la courbe verte qui montre la déviation de l'hydrogène de la liaison 2, on peut voir que les hydrogènes de la liaison 2 et celui de la liaison 3 évoluent hors du plan avec une certaine oscillation dans des directions opposées du plan. Le départ de l'hydrogène ou du proton de la liaison 2 se fait légèrement hors du plan, mais cette déviation n'excède pas une distance de 0.4 Å voir la figure (Fig. 5.37). La trajectoire s'arrête au bout de 48fs en raison de la déformation de la géométrie de la molécule. Les variations des distances des liaisons ($N-H$) et ($O-H$) en fonction du temps de cette trajectoire sont illustrées dans la figure (Fig. B.31)

L'hydrogène ou le proton de la liaison 2 est transféré, après modifications des vitesses initiales de l'hydrogène de la liaison 3 (Fig. 5.6). On analyse la déviation des hydrogènes pour cette trajectoire (Fig. 5.38). On peut voir que la courbe verte (H ou H^+ transféré) oscille autour des valeurs de 0.3 Å à -0.4 Å entre 0 et 100fs. Cela correspond à une faible déviation de cet atome hors du plan, dans le sens des axes positifs et négatifs du plan. Après 100fs, cette déviation augmente, et l'hydrogène ou le proton est finalement transféré vers l'oxygène le plus proche en 120fs. Les variations des distances des liaisons ($N-H$) et ($O-H$) en fonction du temps de cette trajectoire sont illustrées dans la figure (Fig. B.32).

5.4 Conclusions

Les simulations de la dynamique mixte du 5-FU cation, réalisées avec une méthode de type saut de surface sur des états excités compris entre 0 eV et 10.39 eV au-dessus de l'état fondamental cationique, suggèrent que la liaison B (Fig. 5.6) semble plus susceptible d'être rompue que les liaisons A et C. Ce n'est cependant pas le cas pour toutes les trajectoires, en particulier celles qui ont été modifiées. Les déformations observées lors de la dynamique révèlent que la liaison B subit des allongements plus importants que les liaisons A et C. Ainsi, il semble que la liaison B soit particulièrement sensible aux mouvements du système lors du saut de surface en surface. Cette dynamique peut entraîner des allongements des liaisons chimiques et éventuellement une fragmentation de la molécule au niveau de la liaison B.

De même, pour les liaisons contenant des hydrogènes (liaisons 1, 2, 3 Fig. 5.6), c'est la liaison 2 qui se rallonge le plus au cours de la dynamique. Parmi les 581 trajectoires effectuées, les résultats des analyses des liaisons montrent qu'il y a une plus grande probabilité que la

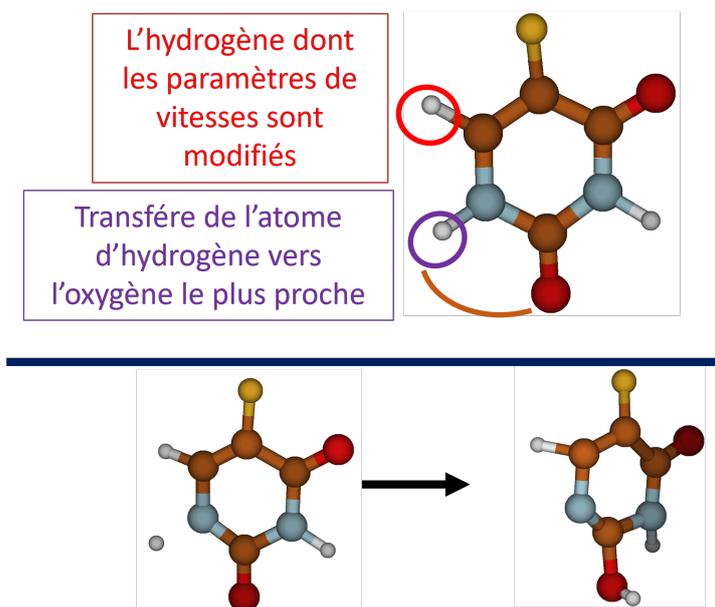


FIGURE 5.35 Transfert d'un atome d'hydrogène ou d'un proton après modification des paramètres de vitesses du doublet 46 pour la géométrie n°10

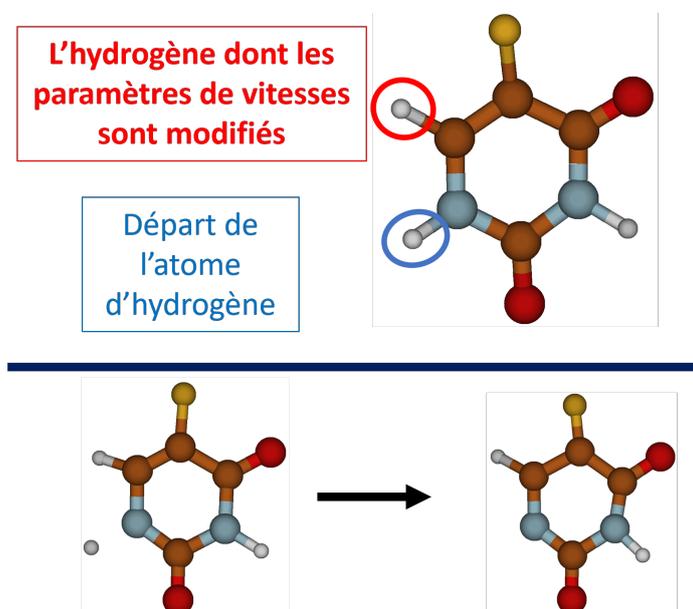


FIGURE 5.36 Départ d'un atome d'hydrogène ou d'un proton après modification des paramètres de vitesses du doublet 46 pour la géométrie n°9

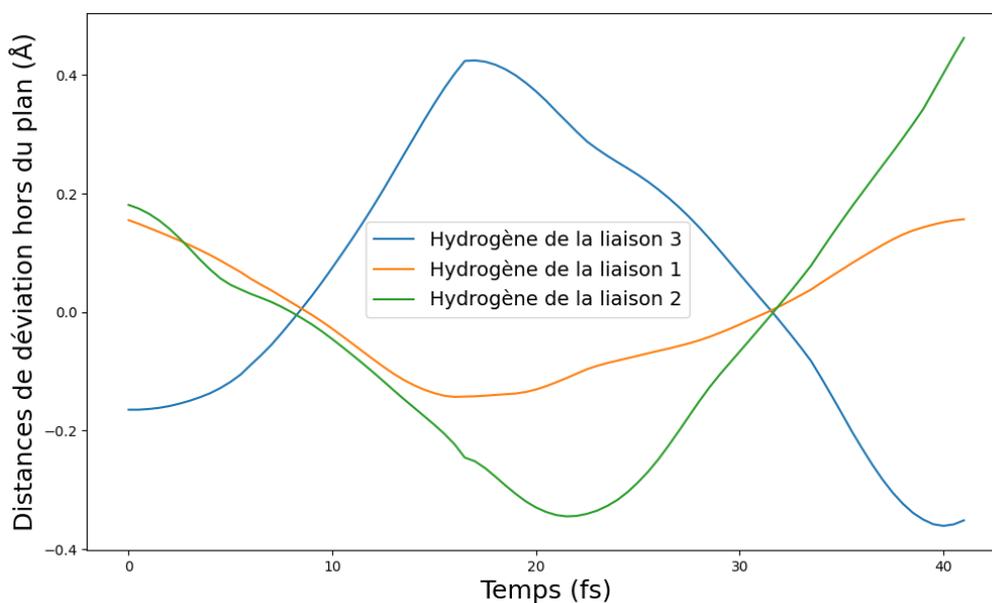


FIGURE 5.37 Suivi des déviations des hydrogènes hors du plan avec 50 états excités, pour la trajectoire issue du Doublet 46 pour la géométrie n°9 montrant le départ d'un proton ou d'un hydrogène, les paramètres de vitesses ont été modifiés

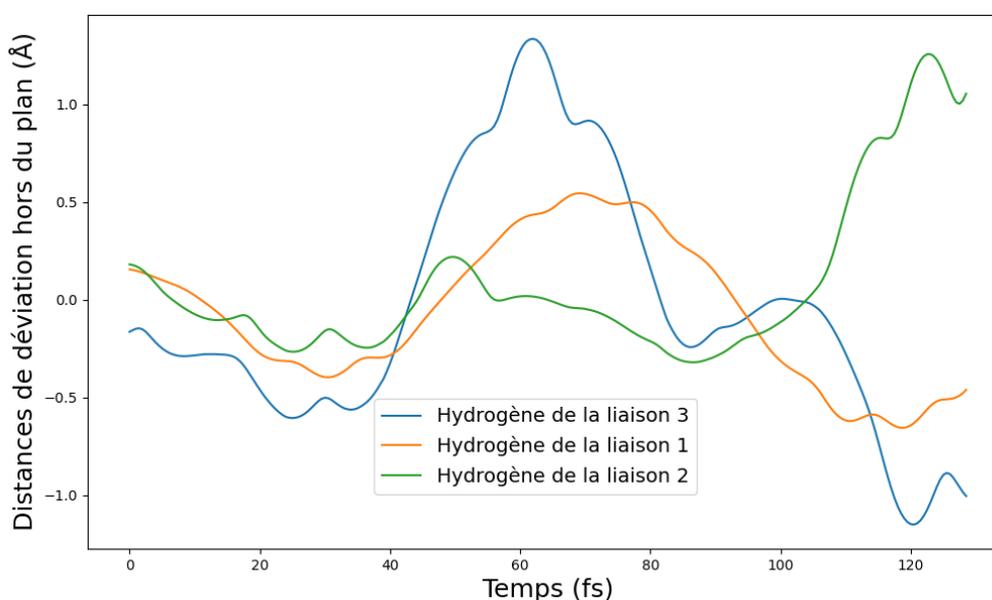


FIGURE 5.38 Suivi des déviations des hydrogènes hors du plan avec 50 états excités, pour la trajectoire issue du Doublet 46 pour la géométrie n°10 montrant le transfert de l'hydrogène ou du proton de la liaison 2, les paramètres de vitesses de l'hydrogène 3 ont été modifiés

liaison 2 ou la liaison 1 (en seconde position) soit rompue (Fig. 1.2). Nous partons du principe qu'une liaison impliquant un hydrogène se rallonge avant de se rompre pour être transférée vers un autre atome. Les résultats expérimentaux montrent qu'un couple de fragment possible correspond au transfert d'un proton ou d'un hydrogène du C_6 vers le C_5 (Fig. 1.6). Aucune trajectoire simulée n'a permis d'observer ce transfert, il n'est donc pas possible de conclure avec précision quel hydrogène est transféré.

Il faudrait effectuer un plus grand échantillonnage dans un premier temps. Pour cela, nous proposons de prendre la géométrie n° 2 simulée avec 50 états excités (Fig. 5.9) qui montre la plus grande élancement de la liaison 3 (Fig. 5.6) de 2.28 Å. Nous pouvons relancer des trajectoires pour plus d'états excités avec la géométrie n°2 (voir Fig. B.25) et changer de nombre aléatoire à chaque nouvelle simulation. On pourra donc effectuer plus de simulations avec une seule géométrie qui pourraient donner des résultats peut être plus proches de ceux observés expérimentalement. Pour atteindre la plage énergétique de 21 eV au-dessus de l'état fondamental neutre, nous proposons d'inclure près de 90 états excités en TD-DFT. Cependant, cela ne signifie pas que les autres hydrogènes ne sont pas impliqués dans le processus de transfert et l'amélioration de la TD-DFT n'est pas la seule stratégie à envisager.

Nous avons reporté les paramètres de vitesse d'un état de transition calculé en DFT pour effectuer une trajectoire modifiée. Le résultat a montré le seul transfert observé lors des simulations. Cette trajectoire, où les paramètres de vitesses de l'hydrogène de la liaison 3 ont été modifiés (Fig. 5.6), a permis d'observer le transfert de l'hydrogène de la liaison 2 (Fig. 5.35). La première piste de ce résultat est que lors du transfert, les deux hydrogènes des liaisons 2 et 3 oscillent en phase et leurs liaisons sont rallongées hors du plan dans deux sens opposés avant que l'hydrogène de la liaison 2 ne soit transfère vers l'oxygène le plus proche (Fig. 5.38). Cette trajectoire peut a priori être effectuée facilement hors du plan initial de la molécule en raison de la faible barrière énergétique séparant l'énergie du réactif de l'état de transition optimisé.

Les présentes simulations numériques de dynamique mixte montrent que certaines plages énergétiques sont plus visitées ou que les trajectoires y restent plus longtemps. Il s'agit de la plage énergétique comprise entre 5 eV et 7 eV au-dessus de l'état fondamental ionique, soit les états excités compris entre les états n°10 et n°20. Dans les simulations avec 50 et 70 états excités (Fig. 5.4 et Fig. 5.5) les trajectoires passent plus de temps autour de cette plage. Ce qui peut signifier que ces états sont plus stables que les autres, les couplages non-adiabatiques sont plus petits, et la probabilité de sauter vers d'autres états diminue dans cette région.

Nous notons également que certaines simulations s'arrêtent avant la durée planifiée des trajectoires de 150 *f.s.* Cela est dû à un problème de convergence des états SCF calculés en DFT. Les déformations hors du plan de la molécule affectent la convergence des calculs.

Dans un second temps, nous proposons de changer la méthode de calculs des états électroniques. En effet, la TD-DFT est avant tout adaptée aux processus d'absorption. Même si les simulations présentées dans cette thèse ont été faites après changement de certains fichiers, afin d'inclure tous les états excités. Cependant, en incluant tous les états excités possibles dans la plage énergétique choisie en TD-DFT nous surévaluons le nombre d'états excités. Nous proposons donc d'utiliser une méthode RASSCF pour inclure uniquement les orbitales et les interactions les plus importantes. Cela permettra d'aller au-delà des simples excitations et peut-être d'observer le transfert de proton.

L'utilisation d'une méthode RASSCF nécessite d'identifier l'espace actif pour les interactions entre les orbitales. Nous proposons de prendre les orbitales rentrant en jeu dans les liaisons chimiques identifiées comme étant affectés par la dynamique. Il s'agit des orbitales rentrant en jeu dans la liaison B (liaison C – N voir Fig. 5.6). Il faudra aussi prendre en compte les orbitales des trois hydrogènes ainsi que les orbitales les plus hautes en énergie des carbones C₅ et C₆, et ce dans le but de comprendre les résultats relatifs aux fragments identifiés dans la figure (Fig. 1.2). Nous proposons aussi de faire une étude des états les plus peuplés après ionisation du système pour un meilleur choix des orbitales à inclure dans l'espace actif d'un calcul RASSCF.

Chapitre 6

Méthode de dynamique quantique “Moving crude adiabatic” MCA comme alternative en présence d’intersections coniques

Dans ce chapitre final, nous présentons un article publié en 2022 sous le titre “The moving crude adiabatic alternative to the adiabatic representation in excited state dynamics”[27]. Cet article, réalisé en collaboration avec mon co-tuteur *L. Joubert-Doriol*, détaille une approche alternative à la représentation adiabatique dans la dynamique des états excités. J’ai particulièrement contribué à la partie concernant le calcul des intégrales, comme présenté en annexe (voir Annexe A). Pour maintenir la cohérence avec les notations spécifiques de l’article publié, nous utiliserons les conventions détaillées dans celui-ci. Néanmoins, il est crucial de noter que de nombreux concepts abordés dans cet article ont déjà été présentés de manière plus générale dans les chapitres : Chap 2 et Chap. 4. Ces éléments englobent l’ensemble des notions évoquées dans le Chapitre 2 et exclusivement le paragraphe 4.1 pour le Chapitre 4.

Ainsi, tout en adoptant les notations spécifiques de l’article, nous renverrons fréquemment aux sections pertinentes des chapitres précédents pour garantir une compréhension complète et contextuelle de ces concepts. Cette approche vise à fournir une lecture fluide et à mettre en évidence la contribution spécifique de l’article à notre compréhension globale de la problématique abordée.

6.1 Introduction

La simulation de processus non-adiabatiques en photochimie doit prendre en compte la dynamique des électrons et des noyaux au sein d'un système moléculaire. La méthode dite dynamique quantique "au vol" utilise des fonctions gaussiennes pour le traitement des noyaux localisés et des états électroniques adiabatiques au centre des gaussiennes facilement obtenus par les logiciels de chimie quantique. Cette approche permet d'éviter de faire appel à des grilles de points et à des modèles globaux pour représenter l'énergie potentielle du système étudié. Cependant, cette approche n'est plus envisageable en présence d'intersections coniques IC[81]. Dans ce cas nous faisons face à deux problèmes majeurs :

- i. Le terme de correction diagonale Born-Oppenheimer dit "DBOC" qui est non-intégrable.
- ii. La phase géométrique (PG) implique que les états électroniques sont bivalués, ce qui peut influencer la dynamique d'une partie du paquet d'onde. L'utilisation des fonctions gaussiennes pour les noyaux pose un autre problème car ces fonctions ne sont pas bivaluées.

L'une des alternatives possibles pour s'affranchir des problèmes évoqués est l'emploi de la méthode MCA¹ pour "Moving Crude Adiabatic" où les états électroniques adiabatiques ne sont plus d'usage. Cette approche a déjà été validée lorsqu'un seul état électronique est peuplé. Nous avons testé cette méthode à plus haute énergie où plusieurs états sont impliqués, dans le cas de transitions non-adiabatiques en présence d'une IC. Dans un premier temps nous montrons l'impossibilité de surmonter le terme DBOC et la PG en représentation adiabatique. Puis nous montrerons les résultats de la dynamique MCA qui est capable de décrire la dynamique en présence d'une IC. Les tests numériques sont faits sur des modèles vibroniques linéaires du cation bis(méthylène) adamantyl et du cation butatriène.

6.2 Approche usuelle : dynamique quantique en représentation adiabatique

Les bases adiabatiques (voir paragraphe 2.2.2) sont définies comme un jeu de fonctions telles que : $\{|\varphi_n(X)\rangle; s = 1, 2, \dots\}$ pour lesquelles la projection de l'hamiltonien électronique (6.1) sur ces bases nous donne des valeurs propres qui représentent les surfaces d'énergie

1. Contrairement à la méthode vMCG (voir chapitre Chap. 4.1), la méthode MCA repose sur des états électroniques dépendants du temps, construits dans une base diabatique par construction, soit qui n'a pas subi de diabatisation. Dans ce cadre, un H^{el} est paramétré au centre des gaussiennes, ce qui les rend adiabatiques uniquement pour une géométrie donnée, sans nécessiter de diabatisation, contrairement à la vMCG qui nécessite une diabatisation des états électroniques. Pour les méthodes MCA et vMCG, il est possible d'utiliser soit des trajectoires classiques, soit des trajectoires quantiques. Ces deux méthodes restent équivalentes en single set (en base simple)

potentielle (SEP) notés $\epsilon_s(\mathbf{X})$, qui sont dans cette base des états électroniques adiabatiques :

$$\hat{H}_e(\mathbf{X})|\varphi_s(\mathbf{X})\rangle = \epsilon_s(\mathbf{X})|\varphi_s(\mathbf{X})\rangle \quad (6.1)$$

en chimie, on cherche à décrire l'évolution d'un système composé de plusieurs atomes, il faut donc construire une fonction d'onde moléculaire qui prend en compte chaque atome composant le système d'intérêt où \mathbf{X} représente la position des noyaux pour chaque atome. Pour commencer on projette la fonction d'onde moléculaire $|\Psi(\mathbf{X}, t)\rangle$ sur la base des états adiabatiques, soit en utilisant l'expansion de Born Huang (voir paragraphe 2.2, Eq. (2.9)) :

$$|\Psi(\mathbf{X}, t)\rangle = \sum_s |\varphi_s(\mathbf{X})\rangle \chi_s(\mathbf{X}, t) \quad (6.2)$$

où $\chi_s(\mathbf{X}, t)$ représente le paquet d'onde nucléaire qui évolue sur la base des états électroniques adiabatiques. Dans le reste de ce chapitre nous utiliserons les unités atomiques pour des raisons de simplification où les équations sont pondérées sur les masses des noyaux lorsque ce terme doit être pris en compte, les lettres en gras représentent des vecteurs et matrices et le 't' indique la transposée de ces derniers. Dans l'approche usuelle, on résout l'équation de Schrödinger dépendante du temps avec l'hamiltonien suivant :

$$H_{ss'}^{DV} = \left[-\frac{1}{2} \nabla^t \nabla + \epsilon_s \right] \delta_{ss'} - \frac{1}{2} \left[\tau_{ss'}^t \nabla + \nabla^t \tau_{ss'} + \sum_r \tau_{sr}^t \tau_{rs'} \right] \quad (6.3)$$

où le terme de couplage non adiabatique (équivalent à Eq. (2.38), voir paragraphe 2.2.4) $\tau_{ss'}$ est défini comme :

$$\tau_{ss'} = \langle \varphi_s | \nabla \varphi_{s'} \rangle \quad (6.4)$$

avec ∇ le gradient associé aux coordonnées nucléaires pondérées par les masses des noyaux. Nous définissons le paquet d'onde nucléaire comme une combinaison linéaire de N_s fonctions gaussiennes $\{g(\mathbf{X}; \mathbf{Q}_{sk}(t), \mathbf{P}_{sk}(t), k = 1, \dots, N_s)\}$ qui dépendent des paramètres $\mathbf{Q}_{sk}(t)$ et $\mathbf{P}_{sk}(t)$ respectivement la position et l'impulsion associée aux gaussiennes et qui dépendent du temps, et $C_{sk}(t)$ un coefficient dépendant uniquement du temps. La fonction d'onde totale s'écrit alors comme :

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_s \sum_k^{N_s} C_{sk}(t) |\varphi_s(\mathbf{X})\rangle g(\mathbf{Q}_{sk}(t), \mathbf{P}_{sk}(t)) \quad (6.5)$$

6.3 Problèmes en présence d’intersections coniques

L’utilisation de fonctions gaussiennes est courante pour représenter l’évolution du paquet d’onde nucléaire, le principal avantage est que le paquet d’ondes nucléaire ne dépend plus explicitement des positions des noyaux, il n’est donc plus nécessaire de le représenter sur une grille de point, il suffit de suivre son évolution à partir des centres des gaussiennes à travers $Q_{sk}(t)$ et $P_{sk}(t)$. Les problèmes liés à l’utilisation d’une base de fonctions gaussiennes pour les noyaux surviennent au voisinage des CIs et sont liés à la présence de la phase géométrique PG. L’autre problème est le terme de correction diagonale Born-Oppenheimer DBOC qui est non intégrable lorsque le paquet d’onde arrive autour d’une IC. Ces deux problèmes sont toutefois liés, ils seront exposés en détail prochainement.

6.3.1 La phase géométrique

L’hamiltonien électronique est réel, il est possible de choisir des états adiabatiques réels, et c’est le choix que nous ferons ici. Dans ce cas, les états électroniques adiabatiques acquièrent une phase géométrique lorsqu’ils arrivent aux alentours des ICs, ce qui les rend à double valeur lorsqu’ils tournent autour des ICs dans l’espace des coordonnées nucléaires. Mais la fonction d’onde moléculaire est à valeur unique, à partir de l’équation (6.2) si $|\varphi_s(\mathbf{X})\rangle$ a des conditions limites à double valeur, alors le paquet d’onde nucléaire doit également être à double valeur, car $\chi_s(\mathbf{X}, t) = \langle \varphi_s | \psi(t) \rangle$. Mais les combinaisons linéaires utilisant des fonctions gaussiennes ne peuvent pas représenter ces conditions limites à double valeur, car les fonctions gaussiennes sont à valeur unique par construction. Une façon de contourner cette difficulté est de compenser la double valeur en attachant un facteur de phase à double valeur au paquet d’onde nucléaire $e^{i\alpha_s}$ qui dépend uniquement des positions \mathbf{X} des noyaux. Ensuite, $e^{i\alpha_s} \chi_s(\mathbf{X}, t)$ est également à valeur unique et peut être développé en utilisant des fonctions gaussiennes. Avec cette transformation, l’hamiltonien moléculaire pour ces composantes nucléaires à valeur unique prend la forme suivante :

$$\begin{aligned}
 H_{ss'}^{SV} &= e^{-i\alpha_s} H_{ss'}^{DV} e^{i\alpha_{s'}} \\
 &= \left[-\frac{1}{2} \nabla^t \nabla + \epsilon_s \right] \delta_{ss'} - \frac{1}{2} \left[\tau_{ss'}^t \nabla + \nabla^t \tau_{ss'} + \sum_r \tau_{sr}^t \tau_{rs'} \right] e^{i(\alpha_{s'} - \alpha_s)} \\
 &\quad - \frac{1}{2} \left[\mathbf{v}_s^t \mathbf{v}_s + \nabla^t \mathbf{v}_s + \mathbf{v}_s^t \nabla \right] \delta_{ss'} - \frac{1}{2} \left[\tau_{ss'}^t \mathbf{v}_{s'} + \mathbf{v}_s^t \tau_{ss'} \right] e^{i(\alpha_{s'} - \alpha_s)} \quad (6.6)
 \end{aligned}$$

avec

$$\mathbf{v}_s = (i \nabla \alpha_s) \quad (6.7)$$

En comparant l'Eq. (6.3) de l'hamiltonien dans une base à simple valeur et celle de l'hamiltonien dans une base à double valeurs, Eq. (6.6), il est clair qu'il est important de prendre en compte l'influence de la phase géométrique et de la base qui y est associée sur l'évolution du paquet d'onde. En comparant ces deux équations, plusieurs termes additionnels apparaissent dans une base à double valeur. Mais l'utilisation d'une telle base nécessite de connaître le terme α_s pour pouvoir effectuer les transformations nécessaires pour passer d'une base à simple valeur à une base à double valeurs. Cependant, il n'est pas trivial de trouver la valeur du terme α_s qui dépend de la forme de l'IC et donc du système étudié. En effet, il faut se baser sur un modèle pour identifier la position d'une IC et donc effectuer un travail préliminaire pour déterminer la valeur du terme d'intérêt.

6.3.2 Le terme de correction diagonale Born-Oppenheimer "DBOC"

La deuxième difficulté provient du terme lié à la correction diagonale Born-Oppenheimer (DBOC) $\tau_{sr}^t \tau_{rs}$, défini comme :

$$\tau_{sr}^t \tau_{rs} = - \frac{|\langle \varphi_s | \nabla \hat{H}_e | \varphi_r \rangle|^2}{(\epsilon_r - \epsilon_s)^2} \quad (6.8)$$

où le terme $\tau_{sr}^t \tau_{rs}$ est équivalent au terme décrit dans Eq. (2.42) (voir paragraphe 2.2.4). Lorsque les états r et s sont dégénérés. Ces termes peuvent être exprimés comme précédemment dans Eq. (6.8), ce qui montre qu'ils deviennent singuliers aux (ICs). Ces singularités sont connues pour être non intégrables pour les fonctions de base ayant des populations non nulles aux ICs. Cette non-intégrabilité peut être démontrée pour les fonctions gaussiennes en utilisant une expansion locale de l'Hamiltonien moléculaire à proximité d'une IC. En effet, lorsque les termes problématiques sont intégrés avec des fonctions gaussiennes sur tout l'espace des coordonnées nucléaires, ils donnent lieu à une divergence logarithmique. Pour permettre l'intégration, nous ajoutons un paramètre de régularisation en substituant le carré de la différence d'énergie $(\epsilon_r - \epsilon_s)^2$ par $(\epsilon_r - \epsilon_s)^2 + \eta$, où η est un petit nombre réel positif.

6.3.3 Régularisation du terme DBOC

Pour tester l'impact du terme DBOC, nous allons tout d'abord suivre l'évolution de la population adiabatique obtenue en utilisant une base de fonctions gaussiennes avec des états électroniques à double valeur. Cela revient à utiliser l'Hamiltonien donné dans l'Eq. (6.6), sans prendre en compte l'effet de la PG car la base des fonctions gaussiennes est à valeur unique. Pour ce faire, un modèle de couplage linéaire vibronique du BMA pour le cation bis(méthylène) adamantyl a été utilisé, où le terme DBOC joue un rôle important en raison

du faible couplage diabatique. Dans ce cas, le DBOC joue le rôle d’un potentiel infini au niveau de l’IC, ce qui empêche les paquets d’ondes nucléaires d’accéder à la région des forts couplages non adiabatiques et réduit ainsi les transitions non-adiabatiques. Cet effet est cependant compensé par un terme similaire généré par la GP, de sorte que les paquets d’ondes peuvent approcher l’IC, ce qui permet des transitions non adiabatiques plus importantes. Ainsi, un calcul qui inclut correctement le terme DBOC sans PG doit montrer une diminution du transfert de population, comme observé dans[28]. Cela constituera notre test pour évaluer la prise en compte appropriée du DBOC. Étant donné que les termes DBOC, comme présentés dans l’équation Eq.(6.8), ne sont pas intégrables, nous utilisons une version régularisée de ces termes avec différentes valeurs de η , comme présenté dans l’équation en annexe Eq.(A.14). Les résultats sont présentés dans les figures Fig.6.1 et Fig.6.2 . Ils montrent que pour de grandes valeurs de η , l’effet répulsif du DBOC est considérablement réduit et ne joue pas un rôle significatif. Cependant, pour de petites valeurs, $\eta = 10^{-9}, 10^{-12}$, le DBOC diminue clairement le transfert de population[28]. Nous déduisons que si η est suffisamment petit, le DBOC régularisé peut reproduire l’effet du DBOC exact. Nous testons ensuite la compensation de la PG et du DBOC : il a été précédemment constaté que lorsque la PG n’est pas incluse dans la simulation, ne pas inclure le DBOC améliore les résultats[28]. C’est en effet ce que nous observons dans la Fig.6.1 pour le cas en l’absence de DBOC, où la dynamique de population initiale est perdue lorsque la PG et le DBOC sont ignorés.

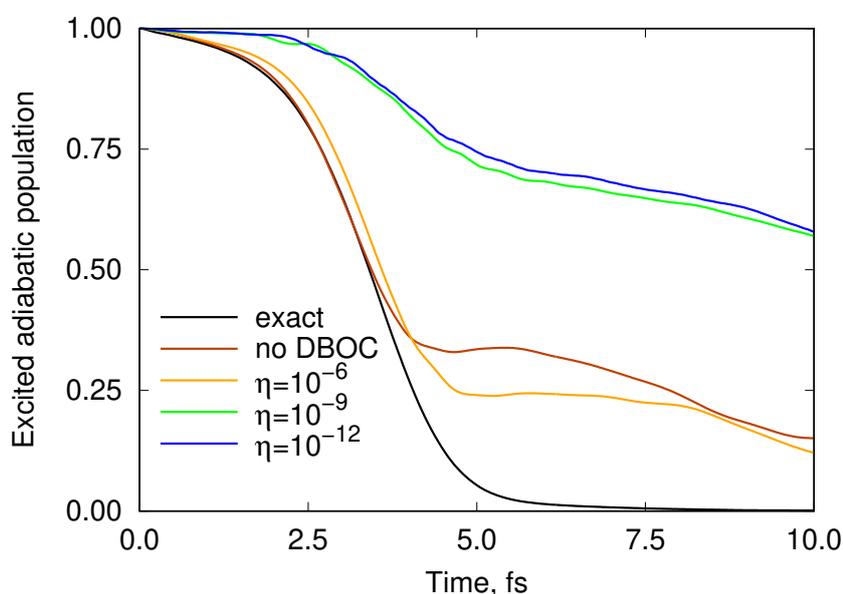


FIGURE 6.1 Comparaison entre des simulations adiabatiques effectuées sur une grille de point sans PG pour différentes valeurs du paramètre de régularisation η , pour la molécule de BMA

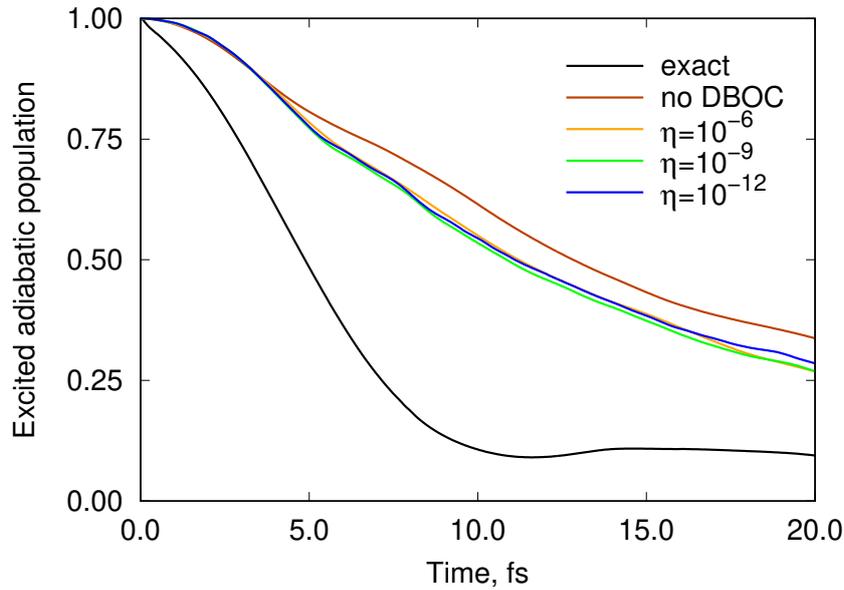


FIGURE 6.2 Comparaison entre des simulations adiabatiques effectuées sur une grille de points, sans PG avec différentes valeurs du paramètre de régularisation η . Les conditions initiales pour $C_4H_4^+$ sont : deux fonctions gaussiennes à $(-1.366, \pm 2.8 \times 10^{-3})$ avec des coefficients opposés, sur l'état adiabatique supérieur.

Nous testons maintenant l'impact de la PG sur l'amélioration de la probabilité de transfert des paquets d'ondes ayant un moment angulaire nul par rapport à l'IC[28]. Cet effet est mieux illustré dans le cas du butatriène cation, où le paquet d'ondes présente une composante importante (87%) avec un moment angulaire nul lorsqu'il atteint l'IC[28]. La Figure 2a montre que le DBOC n'a qu'un impact mineur sur l'évolution de la population. En effet, l'inclusion ou l'exclusion du DBOC n'affecte pas significativement la dynamique de la population. Cette absence d'effet est également confirmée par le fait que la valeur du paramètre de régularisation n'affecte pas de manière significative les résultats. Afin de mettre en évidence l'effet de la PG associé à l'amélioration du transfert de probabilité, la composante du paquet d'ondes associée à une valeur nulle du moment angulaire est artificiellement réduite en modifiant l'état initial, comme dans[28]. Nous utilisons un état initial défini comme une combinaison linéaire de deux gaussiennes centrées en $(-1.366 \pm 2.8 \times 10^{-3})$ avec des coefficients de signes opposés $C_1(0) = 1 = -C_2(0)$. Le résultat, présenté dans la figure 2b, montre clairement que l'utilisation de cette nouvelle condition initiale réduit la différence entre la dynamique de population exacte et celle obtenue dans la base gaussienne (sans PG). Par conséquent, la méthode basée sur les gaussiennes capture maintenant la transition non-adiabatique.

Nous observons que l'intégration du DBOC peut être imitée avec un choix approprié du paramètre de régularisation η . Ainsi, la non-intégrabilité du DBOC semble être moins

problématique que prévu pour les modèles présentés ici. Nous avons également constaté que tous les résultats dans la représentation adiabatique concordent avec les simulations précédemment publiées utilisant les mêmes modèles[28], qui n’incluent pas la GP. Cet argument numérique montre que la PG n’est pas incluse lors de l’utilisation d’une base gaussienne avec l’Hamiltonien donné par l’Eq. (6.6).

6.4 Principe de la méthode MCA

Avec la méthode MCA les états électroniques ne sont plus adiabatiques, mais résolvent plutôt l’équation de Schrödinger électronique, uniquement pour une géométrie nucléaire, qui est choisie pour être au centres des fonctions gaussiennes $\mathbf{Q}_{sk}(t)$:

$$\hat{H}_e(\mathbf{Q}_{sk}(t))|\varphi_s(\mathbf{Q}_{sk}(t))\rangle = \epsilon_s(\mathbf{Q}_{sk}(t))|\varphi_s(\mathbf{Q}_{sk}(t))\rangle \quad (6.9)$$

on utilise la définition précédente de la fonction d’onde moléculaire Eq. (6.5), et l’hamiltonien moléculaire suivant :

$$H_{ss',kl}^{MCA}(t) = -\frac{1}{2}\langle\varphi_s(\mathbf{Q}_{sk}(t))|\varphi_{s'}(\mathbf{Q}_{s'l}(t))\rangle\nabla'\nabla + \langle\varphi_s(\mathbf{Q}_{sk}(t))|\hat{H}_e|\varphi_{s'}(\mathbf{Q}_{s'l}(t))\rangle \quad (6.10)$$

l’expression de cet Hamiltonien diffère des Hamiltoniens utilisant des états adiabatiques présentés dans les équations Eq.(6.6) et Eq.(6.8). Dans la formulation utilisée dans la méthode MCA, il n’y a pas de couplages non adiabatiques $\tau_{ss'}$ impliqués. Cela est dû au fait que les états MCA ne dépendent pas des coordonnées nucléaires, ils dépendent uniquement des centres des gaussiennes, et sont donc strictement diabatiques par construction. Par conséquent, les termes DBOC non intégrables n’apparaissent pas, et tous les termes dans l’Hamiltonien sont désormais intégrables. Même le vecteur de couplage non adiabatique $\tau_{ss'}(\mathbf{X})$ n’apparaît pas dans l’Hamiltonien, ce qui rend l’intégration numérique plus stable. Cependant, la projection de l’équation de Schrödinger sur la base MCA donne une équation de mouvement pour les coefficients $C_s(t)$ qui implique un terme similaire à $\tau_{ss'}(\mathbf{X})$ [82, 83]. En effet, la dérivée temporelle des états électroniques MCA, également appelée “time-derivative coupling”[84], apparaît dans les équations suite à la projection. En utilisant la règle de dérivation en chaîne, on obtient :

$$\langle\varphi_s(\mathbf{Q}_{sk}(t))|\frac{\partial}{\partial t}\varphi_{s'}(\mathbf{Q}_{s'l}(t))\rangle = \sum_{\alpha} \tau_{ss',kl,\alpha} \frac{\partial Q_{s'l,\alpha}}{\partial t} \quad (6.11)$$

$$\tau_{ss',kl,\alpha} = \langle\varphi_s(\mathbf{Q}_{sk}(t))|\frac{\partial}{\partial Q_{s'l,\alpha}}\varphi_{s'}(\mathbf{Q}_{s'l}(t))\rangle \quad (6.12)$$

Le vecteur $\tau_{ss',kl}(t)$ diverge lorsque $\mathbf{Q}_{sk}(t)$ est positionné sur l'IC. Néanmoins, les centres des gaussiens ne sont jamais exactement à la frontière de l'IC[82] (contrairement à la singularité de $\tau_{ss'}(\mathbf{X})$, qui doit être intégrée). Les états MCA présentent un autre avantage en étant monovalués dans l'espace des coordonnées nucléaires. Il devient donc possible d'utiliser les fonctions gaussiennes pour l'expansion des paquets d'ondes nucléaires.

6.4.1 Aspects techniques et détails calculatoires

- **Hamiltonien du modèle vibronique linéaire à deux états**

Nous utilisons des modèles de couplage vibronique linéaire bidimensionnels à deux états pour simuler les transferts d'électrons dans la molécule de BMA et dans le cation butatriène. La forme générale du modèle est donnée dans la représentation diabatique et avec des coordonnées pondérées par les masses et les fréquences, soit :

$$\mathbf{H}^{adia} = -\frac{1}{2}\nabla^t\omega\nabla\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \mathbf{H}_e \quad (6.13)$$

et

$$\mathbf{H}_e = \frac{1}{2}\left[(\mathbf{X}^t\omega\mathbf{X} + \mathbf{X}^t\sigma + \epsilon_\sigma)\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + (\mathbf{X}^t\kappa + \epsilon_\kappa)\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + (\mathbf{X}^t\lambda + \epsilon_\lambda)\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right] \quad (6.14)$$

Les modèles utilisés sont documentés dans[28–30]. Les paramètres $(\omega_{11}, \omega_{22}, \sigma_1, \kappa_1, \lambda_2, \epsilon_k)$ utilisés pour ces deux systèmes sont fournis dans [27] (voir tableau 1 dans [27]).

- **Les bases de fonctions gaussiennes**

La base gaussienne est choisie comme étant des états cohérents de largeur figée avec la forme suivante :

$$g(\mathbf{Q}_{sk}(t), \mathbf{P}_{sk}(t)) = \exp\left(-\frac{1}{2}\mathbf{X}^t\mathbf{X} + \mathbf{X}\mathbf{b}_{sk}(t) + C_{sk}(t)\right) \quad (6.15)$$

où

$$\mathbf{b}_{sk}(t) = \mathbf{Q}_{sk}(t) + i\mathbf{P}_{sk}(t) \quad (6.16)$$

et

$$C_{sk}(t) = -\frac{1}{2}\mathbf{Q}_{sk}^t(t)\mathbf{b}_{sk}(t) - \frac{\mathcal{D}\log(\pi)}{4} \quad (6.17)$$

où \mathcal{D} représente la dimension du système.

L'évolution temporelle des paramètres est dictée par les équations classiques du mouvement sur les surfaces adiabatiques correspondantes, soit :

$$\dot{\mathbf{Q}}_{sk}(t) = \omega\mathbf{P}_{sk}(t) \quad (6.18)$$

et

$$\dot{P}_{sk}(t) = -\frac{1}{2} \left(2\omega Q_{sk}(t) + \sigma \pm \frac{\kappa(Q_{sk}^t(t)\kappa + \epsilon_\kappa) + \lambda(Q_{sk}^t(t)\lambda + \epsilon_\lambda)}{\sqrt{(Q_{sk}^t(t)\kappa + \epsilon_\kappa)^2 + (Q_{sk}^t(t)\lambda + \epsilon_\lambda)^2}} \right) \quad (6.19)$$

6.5 Résultats et comparaison de la méthode “MCA” avec une méthode exacte

Dans la représentation MCA la population de l’état initial n’est pas entièrement sur l’état adiabatique supérieur car les états électroniques MCA ne sont pas adiabatiques. En effet, créer un état initial strictement adiabatique sur l’état supérieur nécessiterait une combinaison linéaire d’états MCA dont les positions sont optimisées pour maximiser le chevauchement avec l’état de la représentation adiabatique initial. Cependant, une telle construction n’est pas nécessaire, car notre objectif est de montrer que la dynamique dans les états MCA converge vers la dynamique exacte indépendamment des conditions initiales. Pour BMA, la gaussienne peuplée initiale est suffisamment éloignée de l’IC et le couplage diabatique est suffisamment faible pour que la population initiale de l’état supérieur soit proche de 1.

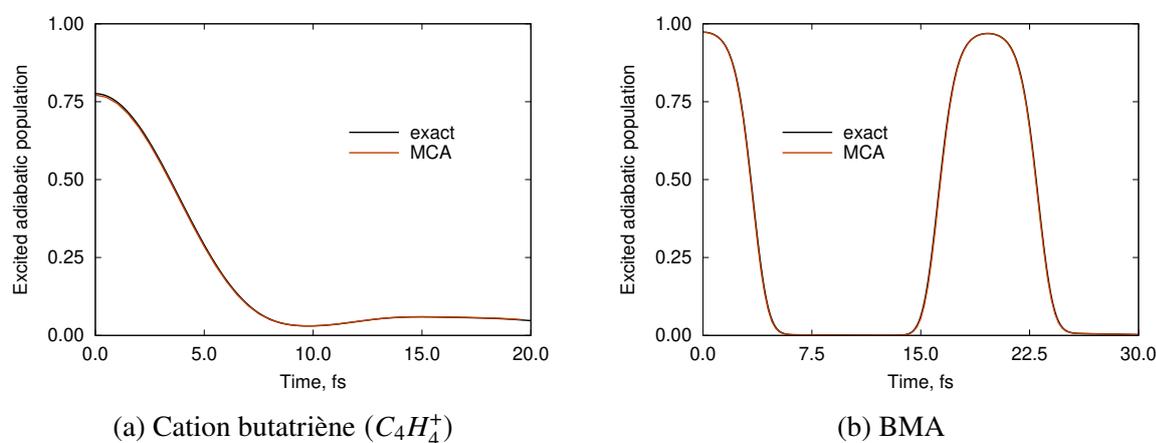


FIGURE 6.3 Comparaison de l’évolution temporelle de la population de l’état adiabatique supérieur entre la représentation MCA et le calcul exact

Cependant, pour le butatriène cation, la population initiale de l’état supérieur est plus proche de 0,75 (Fig. 6.3a). Nous modélisons également cet état initial dans les calculs exacts effectué sur une grille de point. La population adiabatique de l’état supérieur est ensuite calculée en utilisant la technique d’intégration gaussienne décrite dans la section (Aspects techniques et détails calculatoires). La comparaison entre l’évolution exacte de la population et la dynamique obtenue en utilisant la représentation MCA est donnée dans la (Fig. 6.3). Ces

résultats montrent que la représentation MCA reproduit le transfert de probabilité exact. De plus, elle capture la réflexion de la population qui se produit après 15 *fs* pour BMA, comme le montre (Fig. 6.3b).

Les conclusions de cette section seront détaillées dans le chapitre dédié aux conclusions de cette thèse (voir paragraphe 7.2).

Chapitre 7

Conclusions

7.1 Conclusion des résultats numériques sur le 5-FU

Les simulations de dynamique mixte du cation 5-FU, réalisées par saut de surface entre états excités (de 0 à 10.39 eV au-dessus de l'état fondamental ionique), indiquent une plus grande probabilité de rupture pour la liaison B par rapport aux liaisons A et C (Fig. 5.6). Lors des 581 trajectoires simulées, la liaison 2 contenant un hydrogène montre également un allongement significatif, suivi par la liaison 1, suggérant une prédisposition à la rupture (Fig. 1.2). Bien que le transfert d'hydrogène ou de proton du $C_6 \rightarrow C_5$ annoncé par un des couples de fragments identifiés n'ait pas été observé numériquement, une trajectoire modifiée a révélé le transfert d'un hydrogène de la liaison 2 vers un oxygène le plus proche (Fig. 5.35).

Les simulations montrent une durée de vie plus longue des trajectoires comprises entre 5 et 7 eV ce qui correspond aux états excités compris entre les états 10 et 20, ce qui pourrait indiquer des états excités plus stables avec des couplages non-adiabatiques plus faible (Figs. 5.4 et 5.5). Quelques trajectoires ont cependant été interrompues avant 150 fs en raison de problèmes de convergence en DFT, liés possiblement à une trop grande énergie cinétique du système.

Pour améliorer la méthode, nous proposons d'utiliser un calcul RASSCF, qui permettrait de restreindre l'espace actif aux orbitales les plus influentes dans la dynamique, comme celles des liaisons de la liaison B (liaison $C - N$ voir Fig. 5.6) et des liaisons contenant un hydrogènes (liaisons 1, 2 et 3 voir Fig. 5.6) . Cette approche pourrait donner plus de détails sur les effets du transfert de proton ou d'hydrogène au sein du 5-FU et offrir une description plus précise des interactions orbitales à l'origine d'un des fragments observés expérimentalement (Fig. 1.2).

7.2 Conclusions sur la méthode MCA

Dans cet article, nous évaluons la capacité des méthodes basées sur les fonctions gaussiennes à reproduire la dynamique exacte tout en utilisant des états électroniques adiabatiques. Nous avons observé que l'utilisation de fonctions gaussiennes dans la représentation adiabatique présente les mêmes problèmes que dans [28] : l'absence de PG conduit à des évolutions temporelles qui s'écartent de la solution exacte. Nous pouvons conclure que l'utilisation de fonctions gaussiennes ne permet pas d'incorporer PG, ce qui est particulièrement crucial lorsqu'une IC est impliquée dans la dynamique.

Nous avons également étudié le problème de la non-intégrabilité de DBOC dans la représentation adiabatique. Comme prévu dans [24], nous avons constaté que ce terme est effectivement non-intégrable dans une base gaussienne. Mais une régularisation qui rend le calcul de l'intégrale possible grâce à un paramètre supplémentaire dans le dénominateur a été testée. Nous avons observé que pour des valeurs suffisamment petites de ce paramètre, la dynamique se comporte de manière similaire à ce qui a été observé dans [28]. Ainsi, la non-intégrabilité de DBOC n'est pas un problème majeur pour les processus dynamiques étudiés ici.

Enfin, nous avons testé la dynamique obtenue en utilisant la représentation MCA. Nous avons constaté que cette représentation peut reproduire correctement l'évolution temporelle exacte de la population adiabatique. Nous pouvons conclure que la représentation MCA est capable de décrire correctement les processus de conversion interne dans le cadre des modèles vibroniques linéaires utilisés pour les molécules de BMA et du cation butatriène.

Ces preuves numériques de la validité de MCA sont importantes, car cette représentation utilise toujours les états adiabatiques (au centre des gaussiennes) obtenus à partir des packages de chimie quantique, mais avec l'avantage de ne nécessiter aucune régularisation d'intégrales induisant des problèmes numériques ni la prise en compte d'un facteur de phase supplémentaire pour incorporer les effets de la PG autour des IC. Ainsi, la validation de MCA dans le contexte des transitions non adiabatiques est une étape importante avant de développer davantage les méthodes exactes de dynamique quantique sur des systèmes moléculaires plus complexes.

Bibliographie

- [1] Castrovilli, M. C. *et al.* Ultrafast hydrogen migration in photoionized glycine. *J Phys Chem Lett* **9**, 6012–6016 (2018).
- [2] Castrovilli, M. C. *et al.* Xuv induced hydrogen migration in 5-halouracil. *Journal of Physics : Conference Series* **635**, 112131 (2015).
- [3] Khundkar, L. R., Knee, J. L. & Zewail, A. H. Picosecond photofragment spectroscopy. i. microcanonical state-to-state rates of the reaction $\text{ncno} \rightarrow \text{cn} + \text{no}$. *J. Chem. Phys.* **87**, 77–96 (1987).
- [4] Scherer, N. F. & Zewail, A. H. Picosecond photofragment spectroscopy. ii. the overtone initiated unimolecular reaction $\text{h}_2\text{o}_2(\text{voh}=5) \rightarrow 2\text{oh}$. *J. Chem. Phys.* **87**, 97–114 (1987).
- [5] Knee, J. L., Khundkar, L. R. & Zewail, A. H. Picosecond photofragment spectroscopy. iii. vibrational predissociation of van der waals' clusters. *J. Chem. Phys.* **87**, 115–127 (1987).
- [6] Johnston, H. Pierre agostini, ferenc krausz and anne l'huillier win 2023 nobel prize for physics. *Optics and Photonics News* (2023).
- [7] Ferray, M. *et al.* Multiple-harmonic conversion of 1064 nm radiation in rare gases. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics* **21**, L31 (1988).
- [8] L'Huillier, A., Lompre, L. A., Mainfray, G. & Manus, C. Multiply charged ions induced by multiphoton absorption processes in rare-gas atoms at 1.064 μm . *Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics* **16**, 1363 (1983).
- [9] Paul, P. M. *et al.* Observation of a train of attosecond pulses from high harmonic generation. *Science* **292**, 1689–1692 (2001).
- [10] Hentschel, M. *et al.* Attosecond metrology. *Nature* **414**, 509–513 (2001).
- [11] Drescher, M. *et al.* X-ray pulses approaching the attosecond frontier. *Science* **291**, 1923–1927 (2001).
- [12] Çarçabal, P. *et al.* Using high harmonic radiation to reveal the ultrafast dynamics of radiosensitiser molecules. *Faraday Discuss.* **194**, 407 (2016).
- [13] Kinsella, T. J., Dobson, P. P., Mitchell, J. B. & Fornace, A. J. Enhancement of x ray induced dna damage by pre-treatment with halogenated pyrimidine analogs. *International Journal of Radiation Oncology*Biology*Physics* **13**, 733–739 (1987).

- [14] Belshaw, L., Calegari, F., Duffy, M. J. *et al.* Observation of ultrafast charge migration in an amino acid. *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 3751–3754 (2012).
- [15] Abdoul-Carime, H., Huels, M. A., Illenberger, E. & Sanche, L. Sensitizing dna to secondary electron damage : resonant formation of oxidative radicals from 5-halouracils. *J Am Chem Soc* **123**, 5354–5355 (2001).
- [16] Desouter-Lecomte, M. *Théorie quantique de la réactivité chimique*. Ph.D. thesis, Université de Liège, Liège (1998).
- [17] Messiah, A. *Mécanique Quantique* (Dunod, Paris, 1964).
- [18] Gatti, F., Lasorne, B., Meyer, H. D. & Nauts, A. *Applications of Quantum Dynamics in Chemistry* (Springer, Netherlands, 2017).
- [19] Salières, P. *et al.* Frequency-domain interferometry in the xuv with high-order harmonics. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5483–5486 (1999).
- [20] Marciniak, A., Despré, V., Barillot, T. & al. Xuv excitation followed by ultrafast non-adiabatic relaxation in pah molecules as a femto-astrochemistry experiment. *Nat Commun* (2015).
- [21] Yuan, X., Zhou, Y. & Peng, Q. e. a. Active learning to overcome exponential-wall problem for effective structure prediction of chemical-disordered materials. *npj Comput Mater* **9**, 12 (2023).
- [22] Dunn, D. K. W. . M. Rearranging the exponential wall for large n-body systems. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 020402 (2010).
- [23] Atkins, P. & Friedman, R. *Molecular Quantum Mechanics*, vol. 3 (OXFORD, 1997).
- [24] Meek, G. A. & Levine, B. G. Wave function continuity and the diagonal born-oppenheimer correction at conical intersections. *The Journal of Chemical Physics* **144**, 184109 (2016).
- [25] Joubert-Doriol, L. & Izmaylov, A. F. Problem-free time-dependent variational principle for open quantum systems. *The Journal of Chemical Physics* **142**, 134107 (2015).
- [26] Joubert-Doriol, L., Ryabinkin, I. G. & Izmaylov, A. F. Geometric phase effects in low-energy dynamics near conical intersections : A study of the multidimensional linear vibronic coupling model. *The Journal of Chemical Physics* **139**, 234103 (2013).
- [27] Maskri, R. & Joubert-Doriol, L. The moving crude adiabatic alternative to the adiabatic representation in excited state dynamics. *Philosophical Transactions of The Royal Society A Mathematical Physical and Engineering Sciences* **380** (2022).
- [28] Ryabinkin, I. G., Joubert-Doriol, L. & Izmaylov, A. F. When do we need to account for the geometric phase in excited state dynamics ? *J. Chem. Phys.* **140**, 214116 (2014).
- [29] Cattarius, C., Worth, G., Meyer, H. & Cederbaum, L. All mode dynamics at the conical intersection of an octa-atomic molecule : multi-configuration time-dependent hartree (mctdh) investigation on the butatriene cation. *J. Chem. Phys.* **115**, 2088–2100 (2001).

- [30] Izmaylov, A. *et al.* Nonequilibrium fermi golden rule for electronic transitions through conical intersections. *J. Chem. Phys.* **135**, 234106 (2011).
- [31] González, L. & Lindh, R. (eds.) *Quantum Chemistry and Dynamics of Excited States : Methods and Applications* (John Wiley & Sons Ltd., 2021).
- [32] Burke, K., Werschnik, J. & Gross, E. K. U. Time-dependent density functional theory : Past, present, and future. *J. Chem. Phys.* **123**, 062206 (2005).
- [33] Tully, J. C. Molecular dynamics with electronic transitions. *J. Chem. Phys.* **93**, 1061–1071 (1990).
- [34] Tully, J. C. & Preston, R. K. Trajectory surface hopping approach to nonadiabatic molecular collisions : The reaction of h+ with d2. *J. Chem. Phys.* **55**, 562–572 (1971).
- [35] Barbatti, M. & Sen, K. Effects of different initial condition samplings on photodynamics and spectrum of pyrrole. *International Journal of Quantum Chemistry* **116**, 762–771 (2015).
- [36] Hammes-Schiffer, S. & Tully, J. C. Proton transfer in solution : Molecular dynamics with quantum transitions. *J. Chem. Phys.* **101**, 4657–4667 (1994).
- [37] Pittner, J., Lischka, H. & Barbatti, M. Optimization of mixed quantum-classical dynamics : Time-derivative coupling terms and selected couplings. *Chemical Physics* **356**, 147–152 (2009). Moving Frontiers in Quantum Chemistry :.
- [38] Arthur-Baidoo, E. *et al.* Electron attachment to 5-fluorouracil : The role of hydrogen fluoride in dissociation chemistry. *Int J Mol Sci* **23**, 8325 (2022).
- [39] Migdal, C. & Serres, M. Espèces réactives de l'oxygène et stress oxydant. *Med Sci (Paris)* **27**, 405–412 (2011).
- [40] Cohen-Tannoudji, C., Diu, B. & Laloë, F. *Mécanique quantique - Tome 1. Savoirs Actuels* (EDP Sciences, 2018), nouvelle édition edn.
- [41] Schrödinger, E. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Physical Review* **28** (1926).
- [42] Cederbaum, L. S. *Born-Oppenheimer Approximation and Beyond*, vol. 15 (World Scientific, Singapore, 2004).
- [43] Desouter-Lecomte, M., Justum, Y. & Chapuisat, X. *Introduction à la théorie quantique : concepts, pratiques et applications* (Ellipses, Paris, 2017).
- [44] Gatti, F., Lasorne, B., Meyer, H. D. & Nauts, A. *Applications of Quantum Dynamics in Chemistry* (Springer, Netherlands, 2023).
- [45] Leforestier, C. *Introduction à la chimie quantique* (Dunod, 2005).
- [46] Cohen-Tannoudji, C., Diu, B. & Laloë, F. *Mécanique Quantique - Tome 2 : Nouvelle édition. Savoirs Actuels* (EDP Sciences, 2018).
- [47] Messiah, A. *Mécanique quantique - 2ème édition* (Dunod, 2003).

- [48] Dreizler, R. M. & Gross, E. K. U. *Density Functional Theory : An Approach to the Quantum Many-Body Problem* (Springer, 1990).
- [49] Boys, S. F. Electronic wavefunctions. i. a general method of calculation for stationary states of any molecular system. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **200**, 542–554 (1950).
- [50] Pielka, L. *Ideas of Quantum Chemistry* (Elsevier Science, Amsterdam, 2006). "Appendix M".
- [51] Becke, A. Density-functional thermochemistry. 3. the role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **98**, 5648–5652 (1993).
- [52] Yanai, T., Tew, D. P. & Handy, N. C. A new hybrid exchange–correlation functional using the coulomb-attenuating method (cam-b3lyp). *Chemical Physics Letters* **393**, 51–57 (2004).
- [53] Li, M., Reimers, J. R., Ford, M. J., Kobayashi, R. & Amos, R. D. Accurate prediction of the properties of materials using the cam-b3lyp density functional. *J. Comput. Chem.* **42**, 1486–1497 (2021).
- [54] Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A* **38**, 3098 (1988).
- [55] Vosko, S. H., Wilk, L. & Nusair, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis. *Canadian Journal of Physics* **58**, 1200–1211 (1980).
- [56] Grabarek, D. & Andruniów, T. Assessment of functionals for tddft calculations of one- and two-photon absorption properties of neutral and anionic fluorescent proteins chromophores. *Journal of Chemical Theory and Computation* **15**, 490–508 (2019).
- [57] Sarkar, R., Boggio-Pasqua, M., Loos, P.-F. & Jacquemin, D. Benchmarking td-dft and wave function methods for oscillator strengths and excited-state dipole moments. *Journal of Chemical Theory and Computation* **17**, 1117–1132 (2021).
- [58] Halgren, T. A. & Lipscomb, W. N. The synchronous-transit method for determining reaction pathways and locating molecular transition states. *Chemical Physics Letters* **49**, 225–232 (1977).
- [59] Peng, C. & Schlegel, H. B. Combining synchronous transit and quasi-newton methods to find transition states. *Department of Chemistry, Wayne State University, Detroit, MI 48202, USA* (1993).
- [60] Schlegel, H. B. Geometry optimization. *WIREs Computational Molecular Science* **1**, 790–809 (2011).
- [61] Peng, C., Ayala, P. Y., Schlegel, H. B. & Frisch, M. J. Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states. *Department of Chemistry, Wayne State University, Detroit, Michigan 48202* (1995).

- [62] Hratchian, H. P. & Schlegel, H. B. Accurate reaction paths using a hessian based predictor–corrector integrator. *J. Chem. Phys.* **120**, 9918 (2004).
- [63] Leforestier, C. Classical trajectories using the full ab-initio potential energy surface $\text{h}^- + \text{ch}_4 \rightarrow \text{ch}_4 + \text{h}^-$. *The Journal of Chemical Physics* **68** (1978).
- [64] Vacher, M., Bearpark, M. J. & Robb, M. A. Direct methods for non-adiabatic dynamics : connecting the single-set variational multi-configuration gaussian (vmcg) and ehrenfest perspectives. *Theoretical Chemistry Accounts* **135**, 187 (2016).
- [65] Northey, T. C. *et al.* Ultrafast nonadiabatic dynamics probed by nitrogen k-edge absorption spectroscopy. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* (2020).
- [66] Meyer, H.-D., Gatti, F. & Worth, G. A. (eds.) *Multidimensional Quantum Dynamics : MCTDH Theory and Applications* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009).
- [67] Heller, E. J. Time-dependent approach to semiclassical dynamics. *J. Chem. Phys.* **62**, 1544–1555 (1975).
- [68] Dirac, P. Note on exchange phenomena in the thomas atom. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **26**, 376–385 (1930).
- [69] Frenkel. Wave mechanics. *Oxford University Press* (1934).
- [70] McLachlan, A. D. A variational solution of the time-dependent schrödinger equation. *Molecular Physics* **8**, 39–44 (1964).
- [71] Kramer, P. & Saraceno, M. The time-dependent variational principle (tdvp). In *Geometry of the Time-Dependent Variational Principle in Quantum Mechanics*, vol. 140 of *Lecture Notes in Physics*, 3–14 (Springer Berlin / Heidelberg, 1981).
- [72] Broeckhove, L., Lathouwers, E., Kesteloot, E. & Van Leuven, P. On the equivalence of time-dependent variational principles. *Chemical Physics Letters* **149**, 547–550 (1988).
- [73] C.Leforestier. Classical trajectories using the full ab initio potential energy surface $\text{h} + \text{ch}_4 \rightarrow \text{ch}_4 + \text{h}$. *The Journal of Chemical Physics* **68**, 4406–4410 (1978).
- [74] Verlet, L. Computer experiments on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Physical Review* **159**, 98 (1967). Article has an altmetric score of 29.
- [75] González, A. *SHARC2.1.1 : Surface Hopping Including Arbitrary Couplings, Tutorial*. Institute of Theoretical Chemistry, University of Vienna, Vienna, Austria.
- [76] González, A. *SHARC2.1.1 : Surface Hopping Including Arbitrary Couplings, Manual*. Institute of Theoretical Chemistry, University of Vienna, Vienna, Austria.
- [77] Fabiano, E., Keal, T. & Thiel, W. Implementation of surface hopping molecular dynamics using semiempirical methods. *Chemical Physics* **349**, 334–347 (2008). Electron Correlation and Molecular Dynamics for Excited States and Photochemistry.

- [78] Müller, U. & Stock, G. Surface-hopping modeling of photoinduced relaxation dynamics on coupled potential-energy surfaces. *The Journal of Chemical Physics* **107**, 6230–6245 (1997).
- [79] Mai, S., Marquetand, P. & González, L. Intersystem crossing pathways in the noncanonical nucleobase 2-thiouracil : A time-dependent picture. *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 1978–1983 (2016).
- [80] Holland, D. *et al.* A study of the valence shell electronic structure of the 5-halouracils. *Chemical Physics* **353**, 73–84 (2008).
- [81] Yarkony, D. R. Conical intersections : The new conventional wisdom. *J. Phys. Chem. A* **105**, 6277 (2001).
- [82] Joubert-Doriol, L., Sivasubramanium, J., Ryabinkin, I. G. & Izmaylov, A. F. Topologically correct quantum nonadiabatic formalism for on-the-fly dynamics. *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 452–456 (2017).
- [83] Joubert-Doriol L, I. A. Variational nonadiabatic dynamics in the moving crude adiabatic representation : further merging of nuclear dynamics and electronic structure. *The Journal of Chemical Physics* **148**, 114102 (2018).
- [84] Meek, G. & Levine, B. The best of both reps-diabatized gaussians on adiabatic surfaces. *J. Chem. Phys.* **145**, 184103 (2016).

Annexe A

Régularisation du terme DBOC : détails analytiques

- **Formulation analytique du terme DBOC**

Le vecteur de couplage non-adiabatique, suivant le modèle choisi (voir Eq. (6.13)) prend la forme suivante :

$$\tau_{12} = \frac{1}{2} \frac{\kappa(X^t \lambda + \epsilon_\lambda) - \lambda(X^t \kappa + \epsilon_\kappa)}{(X^t \kappa + \epsilon_\kappa)^2 + (X^t \lambda + \epsilon_\lambda)^2}. \quad (\text{A.1})$$

On effectue une translation pour placer la position de l'IC, notée X_{CI} , au centre du nouveau système de coordonnées, soit :

$$\tilde{X} = X - X_{CI} \quad (\text{A.2})$$

où la position de l'IC X_{CI} est obtenue en minimisant l'énergie et en imposant les contraintes suivantes :

$$X^t \kappa + \epsilon_\kappa = X^t \lambda + \epsilon_\lambda = 0 \quad (\text{A.3})$$

$$X_{CI} = -\frac{1}{2} \omega^{-1} \left(\omega - (\kappa \lambda) \left[(\kappa \lambda)^t \omega^{-1} (\kappa \lambda) \right]^{-1} (\kappa \lambda)^t \right) \omega^{-1} \sigma - \omega^{-1} (\kappa \lambda) \left[(\kappa \lambda)^t \omega^{-1} (\kappa \lambda) \right]^{-1} \begin{pmatrix} \epsilon_\kappa \\ \epsilon_\lambda \end{pmatrix} \quad (\text{A.4})$$

De plus, nous effectuons une rotation des coordonnées pour diagonaliser la matrice $\kappa \kappa^t + \lambda \lambda^t$ en utilisant la rotation R de telle sorte que $\tilde{X} = R^t \tilde{X}$ et $R^t (\kappa \kappa^t + \lambda \lambda^t) R = \tilde{g}$ ait par construction seulement deux valeurs propres non nul $\tilde{g} = \text{diag}(\tilde{g}_1, \tilde{g}_2, 0, \dots)$. Cette translation

et rotation combinées redéfinissent plusieurs quantités que nous indiquons avec un tilde "˜" telles que :

$$\tilde{\mathbf{X}} = \mathbf{R}^t (\mathbf{X} - \mathbf{X}_{CI}) \quad (\text{A.5})$$

$$\tilde{\boldsymbol{\sigma}} = \mathbf{R}^t (\boldsymbol{\sigma} + 2\boldsymbol{\omega} \mathbf{X}_{CI}) \quad (\text{A.6})$$

$$\tilde{\epsilon}_\sigma = \epsilon_\sigma + \mathbf{X}_{CI}^t \boldsymbol{\sigma} + \mathbf{X}_{CI}^t \boldsymbol{\omega} \mathbf{X}_{CI} \quad (\text{A.7})$$

$$\tilde{\epsilon}_\kappa = \tilde{\epsilon}_\lambda = 0 \quad (\text{A.8})$$

$$\tilde{\mathbf{g}} = \mathbf{R}^t (\boldsymbol{\kappa} \boldsymbol{\kappa}^t + \boldsymbol{\lambda} \boldsymbol{\lambda}^t) \mathbf{R} \quad (\text{A.9})$$

$$\tilde{\mathbf{K}} = -\mathbf{R}^t (\boldsymbol{\kappa} \boldsymbol{\lambda}^t - \boldsymbol{\lambda} \boldsymbol{\kappa}^t) \boldsymbol{\omega} (\boldsymbol{\kappa} \boldsymbol{\lambda}^t - \boldsymbol{\lambda} \boldsymbol{\kappa}^t) \mathbf{R} \quad (\text{A.10})$$

$$\tilde{\mathbf{b}}_{ss'kl}(t) = \frac{1}{2} \mathbf{R}^t (\mathbf{b}_{sk}^*(t) + \mathbf{b}_{s'l}(t) - 2\mathbf{X}_{CI}) \quad (\text{A.11})$$

$$\tilde{c}_{ss'kl}(t) = c_{sk}^*(t) + \mathbf{X}_{CI}^t \mathbf{b}_{sk}^*(t) + c_{s'l}(t) + \mathbf{X}_{CI}^t \mathbf{b}_{s'l}(t) - \mathbf{X}_{CI}^t \mathbf{X}_{CI} \quad (\text{A.12})$$

cette notation nous permet d'écrire le terme DBOC Eq. (6.8) plus simplement comme :

$$\tau_{12}^t \tau_{21} = \tau_{21}^t \tau_{12} = -\frac{1}{4} \frac{\tilde{\mathbf{X}}^t \tilde{\mathbf{K}} \tilde{\mathbf{X}}}{(\tilde{\mathbf{X}}^t \tilde{\mathbf{g}} \tilde{\mathbf{X}})^2} \quad (\text{A.13})$$

Puisque l'intégration du terme DBOC diverge, nous intégrons un terme de régularisation en ajoutant un petit terme positif η au dénominateur. Les intégrales que nous devons évaluer maintenant, peuvent être développées comme :

$$I = \frac{1}{8} \int_{\mathbb{R}^D} d\tilde{\mathbf{V}} \frac{\tilde{\mathbf{X}}^t \tilde{\mathbf{K}} \tilde{\mathbf{X}} e^{-\tilde{\mathbf{X}}^t \tilde{\mathbf{X}} + 2\tilde{\mathbf{X}}^t \tilde{\mathbf{b}}_{ss'kl}(t) + \tilde{c}_{ss'kl}(t)}}{(\tilde{\mathbf{X}}^t \tilde{\mathbf{g}} \tilde{\mathbf{X}} + \eta)^2}. \quad (\text{A.14})$$

en utilisant la définition de la fonction Gamma, on peut réécrire le dénominateur comme :

$$(\tilde{\mathbf{X}}^t \tilde{\mathbf{g}} \tilde{\mathbf{X}} + \eta)^{-2} = 2 \int_0^\infty dr r^3 e^{-r^2(\tilde{\mathbf{X}}^t \tilde{\mathbf{g}} \tilde{\mathbf{X}} + \eta)}. \quad (\text{A.15})$$

en substituant le dénominateur dans l'équation Eq. (A.14) par la relation de l'équation Eq. (A.15), et en effectuant l'intégration gaussienne, nous obtenons une intégrale unidimen-

sionnelle telle que :

$$I = \frac{S_{ss'kl}(t)}{4} \int_0^\infty dr r^3 e^{\frac{-r^2\eta - r^2 \left(\frac{\bar{b}_{ss'kl,1}^2(t)\bar{g}_1}{1+r^2\bar{g}_1} + \frac{\bar{b}_{ss'kl,2}^2(t)\bar{g}_2}{1+r^2\bar{g}_2} \right)}{\sqrt{(1+r^2\bar{g}_1)(1+r^2\bar{g}_2)}}} \times \left(\frac{\bar{b}_{ss'kl,1}^2(t)\bar{K}_{11}}{(1+r^2\bar{g}_1)^2} \right. \\ \left. + 2 \frac{\bar{b}_{ss'kl,1}(t)\bar{b}_{ss'kl,2}(t)\bar{K}_{12}}{(1+r^2\bar{g}_1)(1+r^2\bar{g}_2)} + \frac{\bar{b}_{ss'kl,2}^2(t)\bar{K}_{22}}{(1+r^2\bar{g}_2)^2} + \frac{1}{2} \frac{\bar{K}_{11}}{1+r^2\bar{g}_1} + \frac{1}{2} \frac{\bar{K}_{22}}{1+r^2\bar{g}_2} \right), \quad (\text{A.16})$$

où $S_{ss'kl}(t) = \pi^{\mathcal{D}/2} \exp(\bar{\mathbf{b}}_{ss'kl}^t(t)\bar{\mathbf{b}}_{ss'kl}(t) + \bar{c}_{ss'kl}(t))$ est le recouvrement des gaussiennes. Cette intégrale peut être ramenée à une intégrale sur un intervalle fini en effectuant le changement de variable suivant : $r^2 = u^2/(1-u^2\bar{g}_1)$ [$r^3 dr = u^3 du/(1-u^2\bar{g}_1)^3$] avec $\Delta\bar{g} = \bar{g}_1 - \bar{g}_2$, soit :

$$I = \frac{S_{ss'kl}(t)}{4} \int_0^{\bar{g}_1^{-1/2}} du u^3 e^{\frac{-\frac{u^2\eta}{1-u^2\bar{g}_1} - u^2 \left(\frac{\bar{b}_{ss'kl,1}^2(t)\bar{g}_1}{1-u^2\Delta\bar{g}} + \frac{\bar{b}_{ss'kl,2}^2(t)\bar{g}_2}{1-u^2\Delta\bar{g}} \right)}{\sqrt{1-u^2\Delta\bar{g}}}} \times \left(\bar{K}_{11}\bar{b}_{ss'kl,1}^2(t) \right. \\ \left. + 2 \frac{\bar{K}_{12}\bar{b}_{ss'kl,1}(t)\bar{b}_{ss'kl,2}(t)}{1-u^2\Delta\bar{g}} + \frac{\bar{K}_{22}\bar{b}_{ss'kl,2}^2(t)}{(1-u^2\Delta\bar{g})^2} + \frac{1}{2} \frac{\bar{K}_{11}}{(1-u^2\bar{g}_1)} + \frac{1}{2} \frac{\bar{K}_{22}}{(1-u^2\Delta\bar{g})(1-u^2\bar{g}_1)} \right) \quad (\text{A.17})$$

les deux derniers termes de cette équation divergent à la limite supérieure de l'intégrale. Cependant, nous pouvons ajouter et retirer ces termes à leur limite supérieure pour isoler les singularités et les intégrer analytiquement, soit :

$$I = \frac{S_{ss'kl}(t)}{4} \left(\frac{\bar{K}_{11}}{\bar{g}_1} + \frac{\bar{K}_{22}}{\bar{g}_2} \right) \frac{e^{-(\bar{b}_{ss'kl,1}^2(t)+\bar{b}_{ss'kl,2}^2(t))}}{4\sqrt{\bar{g}_1\bar{g}_2}} e^{\frac{\eta}{2\bar{g}_1}} \mathbf{K}_0 \left(\frac{\eta}{2\bar{g}_1} \right) \\ + \frac{S_{ss'kl}(t)}{4} \int_0^{\bar{g}_1^{-1/2}} du \left[u^3 e^{\frac{-\frac{u^2\eta}{1-u^2\bar{g}_1} - u^2 \left(\frac{\bar{b}_{ss'kl,1}^2(t)\bar{g}_1}{1-u^2\Delta\bar{g}} + \frac{\bar{b}_{ss'kl,2}^2(t)\bar{g}_2}{1-u^2\Delta\bar{g}} \right)}{\sqrt{1-u^2\Delta\bar{g}}}} \times \left(\bar{K}_{11}\bar{b}_{ss'kl,1}^2(t) \right. \right. \\ \left. \left. + 2 \frac{\bar{K}_{12}\bar{b}_{ss'kl,1}(t)\bar{b}_{ss'kl,2}(t)}{1-u^2\Delta\bar{g}} + \frac{\bar{K}_{22}\bar{b}_{ss'kl,2}^2(t)}{(1-u^2\Delta\bar{g})^2} + \frac{1}{2} \frac{\bar{K}_{11}}{(1-u^2\bar{g}_1)} + \frac{1}{2} \frac{\bar{K}_{22}}{(1-u^2\Delta\bar{g})(1-u^2\bar{g}_1)} \right) \right. \\ \left. - \left(\frac{\bar{K}_{11}}{\bar{g}_1} + \frac{\bar{K}_{22}}{\bar{g}_2} \right) \frac{e^{-(\bar{b}_{ss'kl,1}^2(t)+\bar{b}_{ss'kl,2}^2(t))}}{2\sqrt{\bar{g}_2}} e^{-\frac{u^2\eta}{1-u^2\bar{g}_1}} \right], \quad (\text{A.18})$$

où K_0 est la fonction de Bessel du deuxième type, en utilisant la constante d'Euler-Mascheroni γ , on retrouve :

$$K_0\left(\frac{\eta}{2\bar{g}_1}\right) = \log(8\bar{g}_1) - \log(\eta) - \gamma + \frac{\eta^2}{64\bar{g}_1^2}(\log(8\bar{g}_1) - \log(\eta) - \gamma + 1) + \mathcal{O}(\eta^4) \quad (\text{A.19})$$

L'intégrale Eq. (A.18) converge vers une valeur finie. Cependant, le premier terme du côté droit de l'équation Eq. (A.19), $\log(8\bar{g}_1/\eta)$, diverge lorsque $\eta \rightarrow 0$, tandis que les termes restants ont une valeur finie. On en conclut que le terme DBOC n'est pas intégrable pour les fonctions gaussiennes dans un modèle de couplage vibronique linéaire et donne lieu à une divergence logarithmique comme cela a été constaté [24].

Annexe B

Résultats de la dynamique nucléaire du 5-FU par une méthode SH

Certains résultats supplémentaires de simulations numériques, qui n'ont pas été présentés dans le Chap. 5, sont exposés dans cette annexe.

Le recours à la fonctionnelle CAM-B3LYP se justifie par son adaptation aux calculs de TD-DFT sur des systèmes ioniques. Cependant, d'autres fonctionnelles auraient pu être envisagées, et des calculs préliminaires ont été effectués avec plusieurs fonctionnelles et bases différentes afin d'estimer les temps de calcul. Dans le tableau, seuls les temps de calcul peuvent être comparés, étant donné l'absence de données expérimentales pour comparer les énergies dans les différents cas avec l'énergie exacte du système.

TABLE B.1 Tableau des différents calculs effectués pour 200 états excités en TD-DFT, avec les bases et les fonctionnelles utilisées, l'énergie de l'état fondamental E_{SCF} (en eV) et le temps CPU de chaque calcul de TD-DFT (en heures).

Temps CPU (heures)	Fonctionnelle/Base	E_{SCF} (eV)
0.98	B3LYP/6-31G(d,p)	0.42
31.58	CAM-B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	0.85
4.55	CAM-B3LYP/6-31+G(d,p)	5.4294
25.13	PBE1PBE/6-311++G(3df,3pd)	10.458
1.65	PBEPBE/6-311++G(3df,3pd)	14.188
1.78	B3LYP/6-31+G(d,p)	0

- **Modifications des coordonnées de vitesses**

La numérotation des atomes de 1 à 12 de la molécule de 5-FU, utilisée dans tous les calculs et résultats présentés dans cette thèse, correspond à celle illustrée dans la figure (Fig B.30).

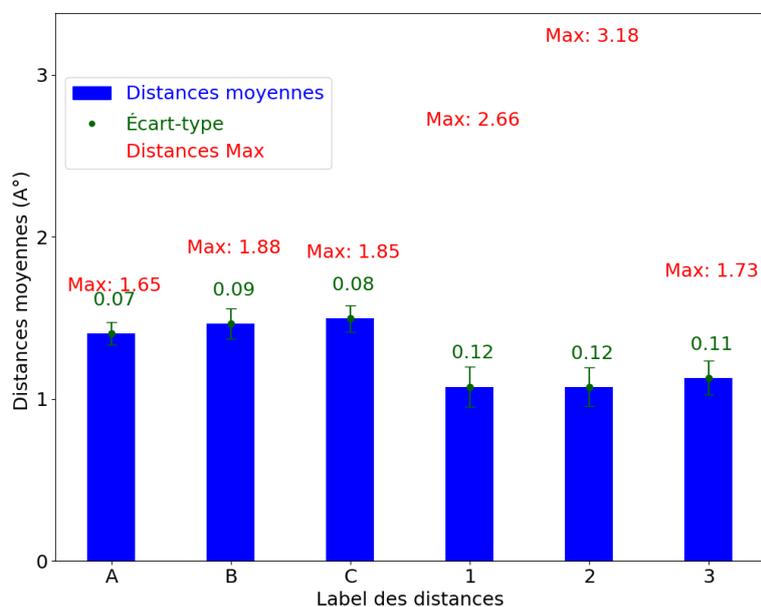


FIGURE B.1 Suivi des changement de distances inter-atomiques des liaisons d'intérêt pour les trajectoires comprenant 70 états excités pour la géométrie n°1

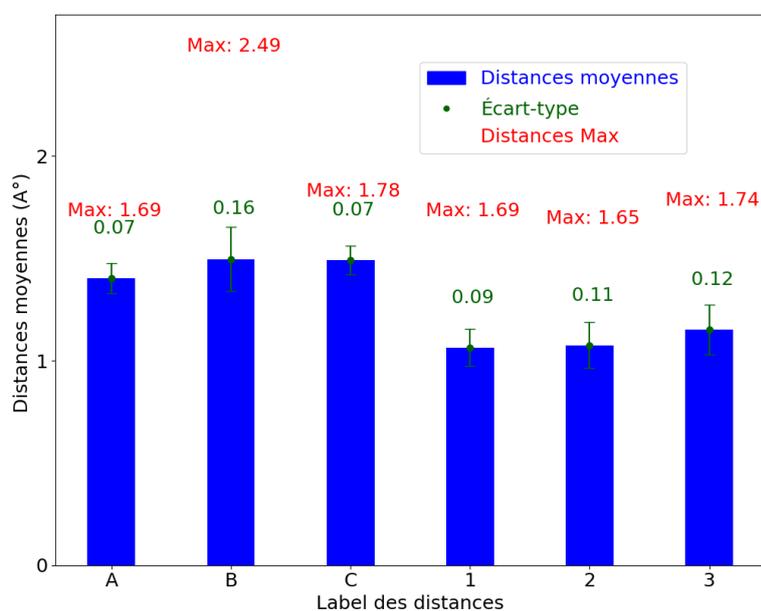


FIGURE B.2 Suivi des changement de distances inter-atomiques des liaisons d'intérêt pour les trajectoires comprenant 70 états excités pour la géométrie n°3

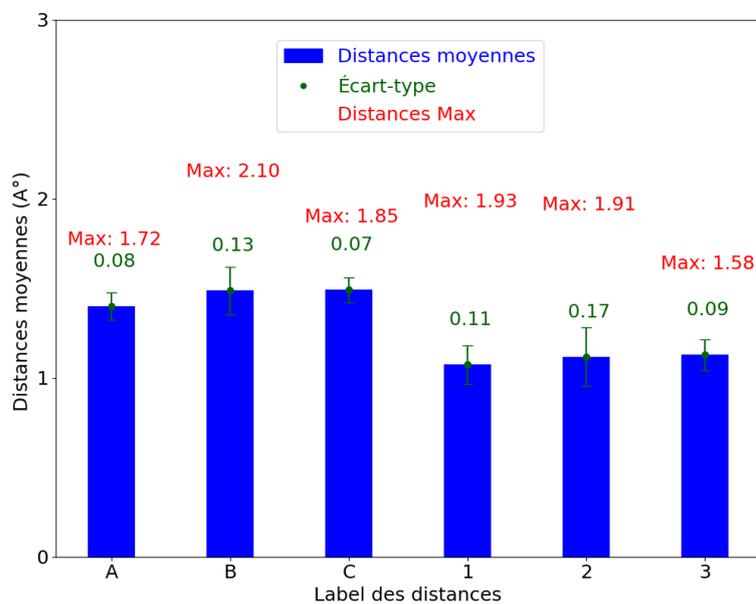


FIGURE B.3 Suivre des changement de distances inter-atomiques des liaisons d'intérêt pour les trajectoires comprenant 70 états excités pour la géométrie n°4

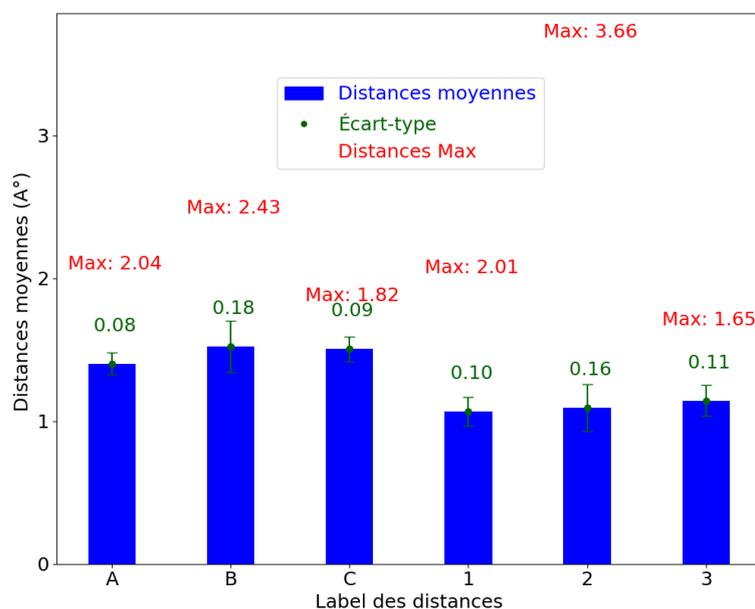


FIGURE B.4 Suivre des changement de distances inter-atomiques des liaisons d'intérêt pour les trajectoires comprenant 70 états excités pour la géométrie n°5

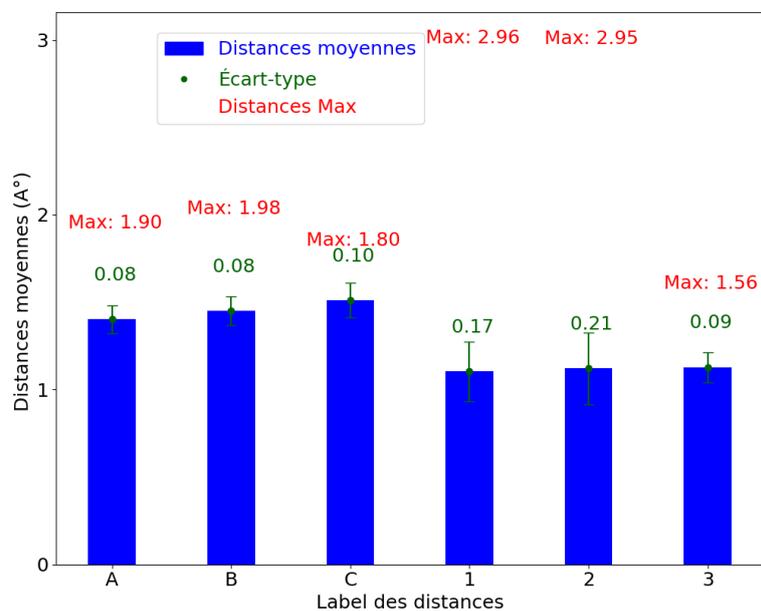


FIGURE B.5 Suivre des changement de distances inter-atômiques des liaisons d'intérêt pour les trajectoires comprenant 70 états excités pour la géométrie n°6

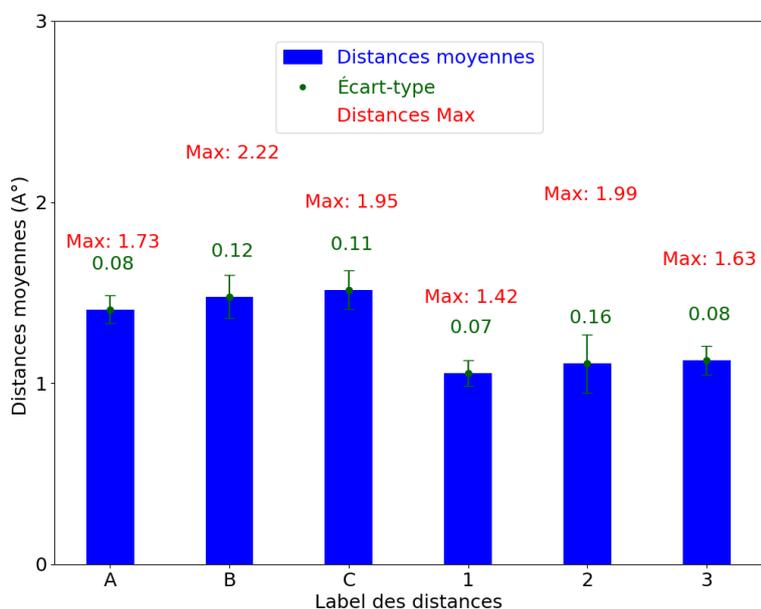


FIGURE B.6 Suivre des changement de distances inter-atômiques des liaisons d'intérêt pour les trajectoires comprenant 70 états excités pour la géométrie n°8

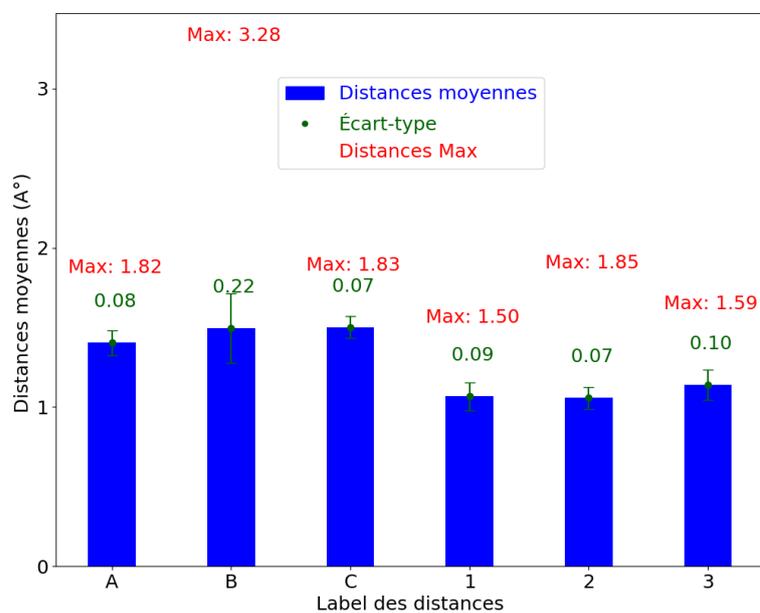


FIGURE B.7 Suivre des changement de distances inter-atomiques des liaisons d'intérêt pour les trajectoires comprenant 70 états excités pour la géométrie n°9

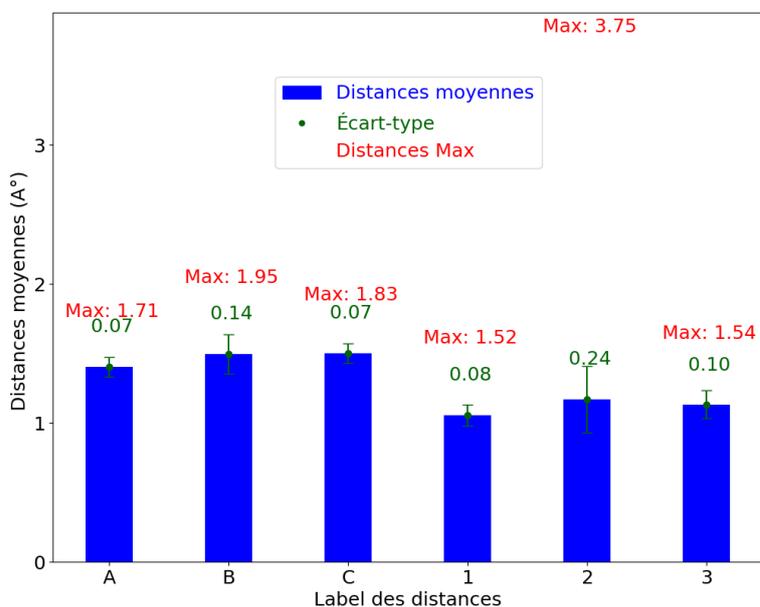


FIGURE B.8 Suivre des changement de distances inter-atomiques des liaisons d'intérêt pour les trajectoires comprenant 70 états excités pour la géométrie n°10

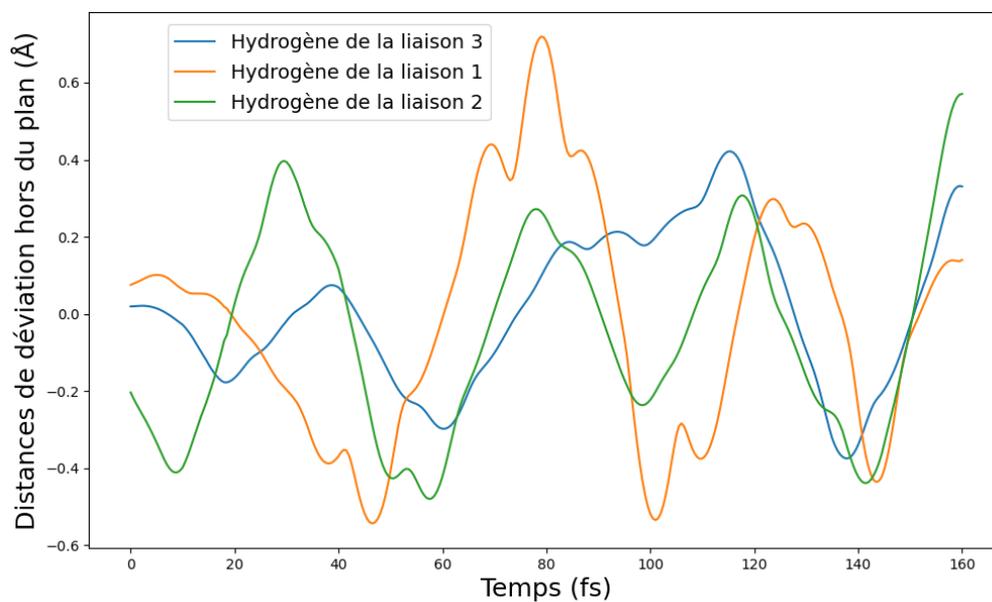


FIGURE B.9 Suivi des déviations des hydrogènes hors du plan avec 50 états excités, pour la trajectoire issue du Doublet 49 pour la géométrie n°10

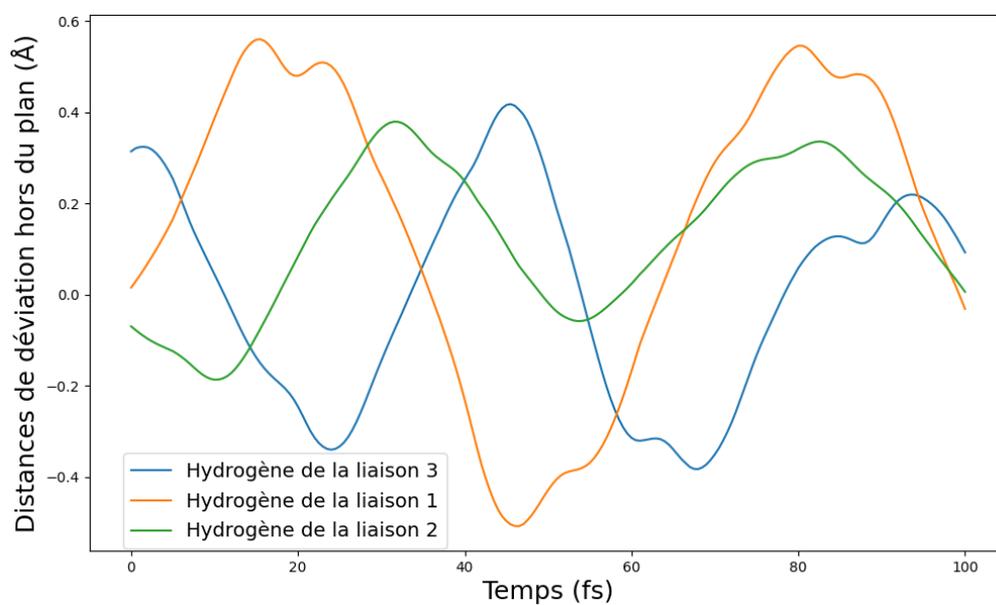


FIGURE B.10 Suivi des déviations des hydrogènes hors du plan avec 50 états excités, pour la trajectoire issue du Doublet 49 pour la géométrie n°5

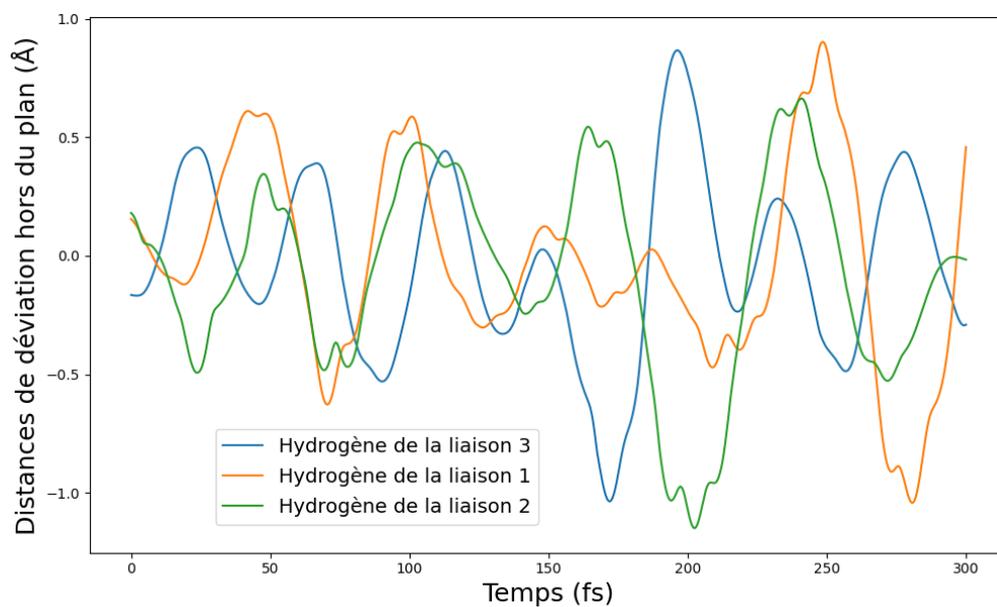


FIGURE B.11 Suivre des déviations des hydrogènes hors du plan avec 50 états excités, pour la trajectoire issue du Doublet 49 pour la géométrie n°10

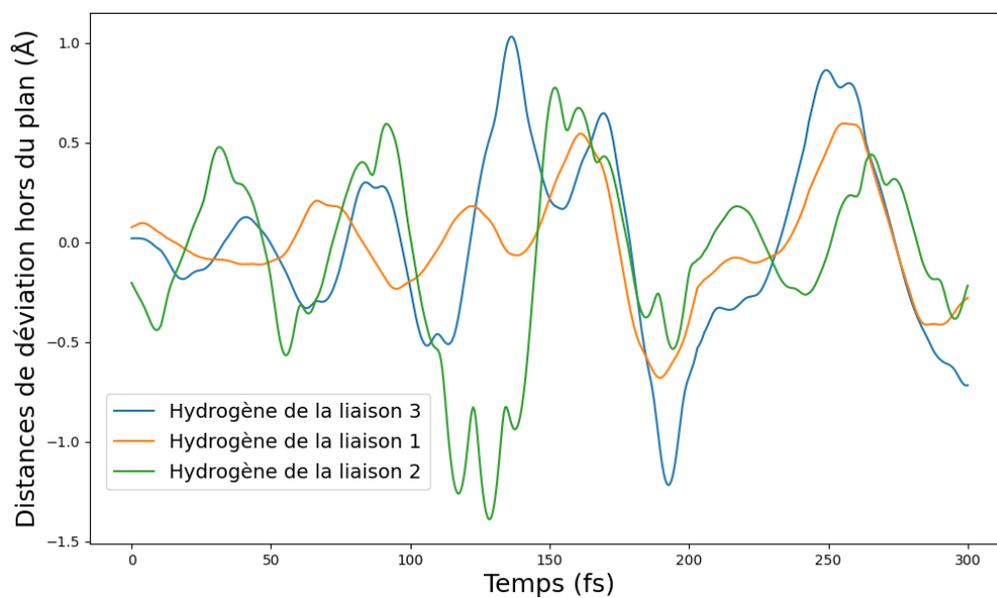


FIGURE B.12 Suivre des déviations des hydrogènes hors du plan avec 50 états excités, pour la trajectoire issue du Doublet 47 pour la géométrie n°1

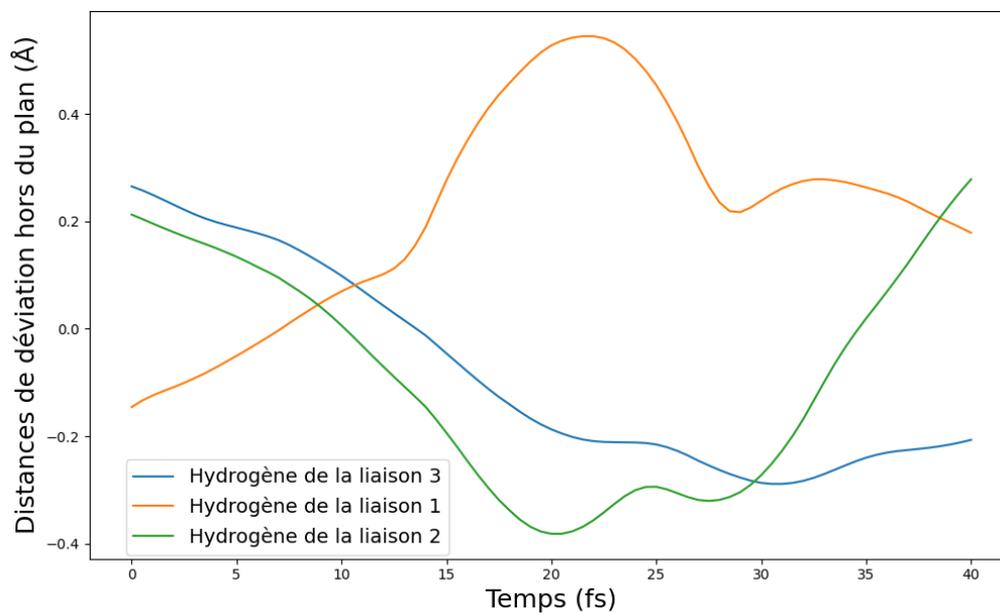


FIGURE B.13 Suivi des déviations des hydrogènes hors du plan avec 50 états excités, pour la trajectoire issue du Doublet 47 pour la géométrie n°2

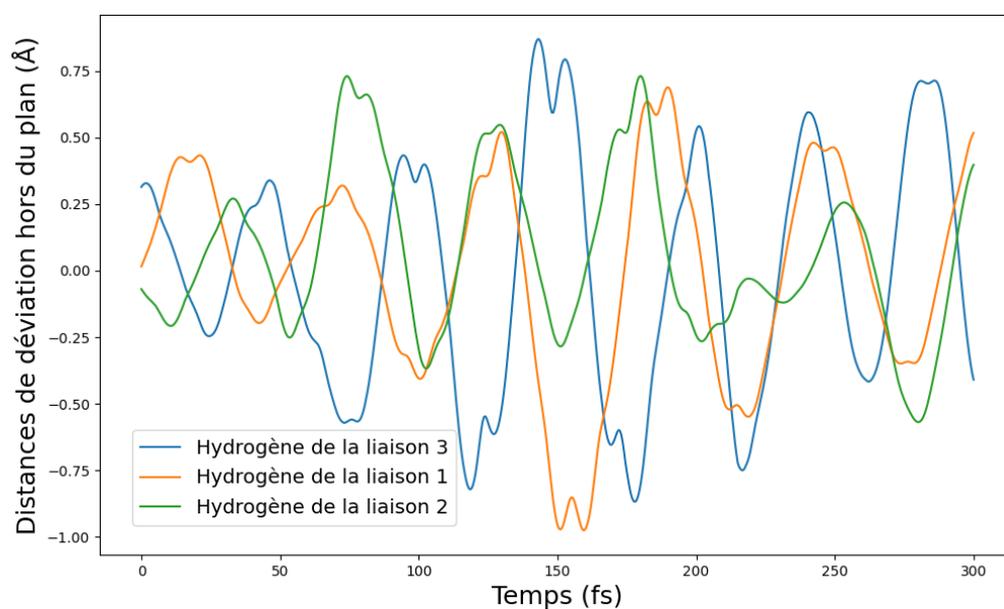


FIGURE B.14 Suivi des déviations des hydrogènes hors du plan avec 50 états excités, pour la trajectoire issue du Doublet 47 pour la géométrie n°5

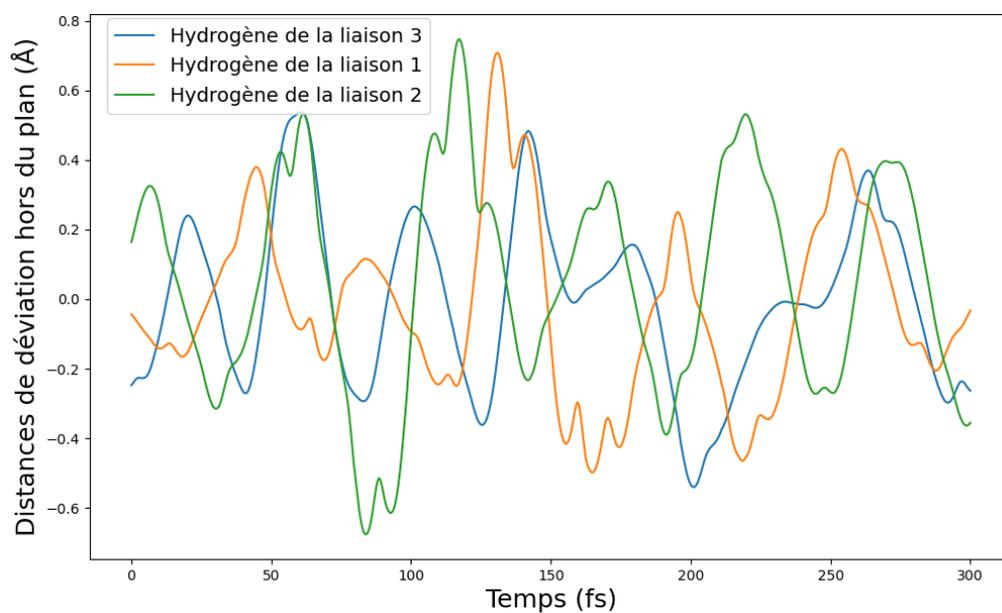


FIGURE B.15 Suivre des déviations des hydrogènes hors du plan avec 50 états excités, pour la trajectoire issue du Doublet 47 pour la géométrie n°6

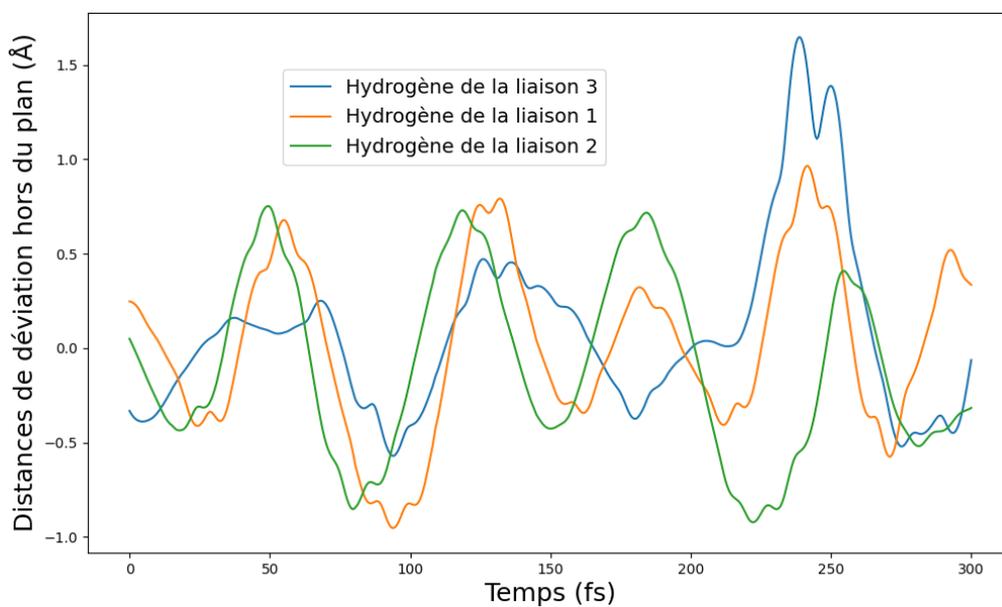


FIGURE B.16 Suivre des déviations des hydrogènes hors du plan avec 50 états excités, pour la trajectoire issue du Doublet 47 pour la géométrie n°7

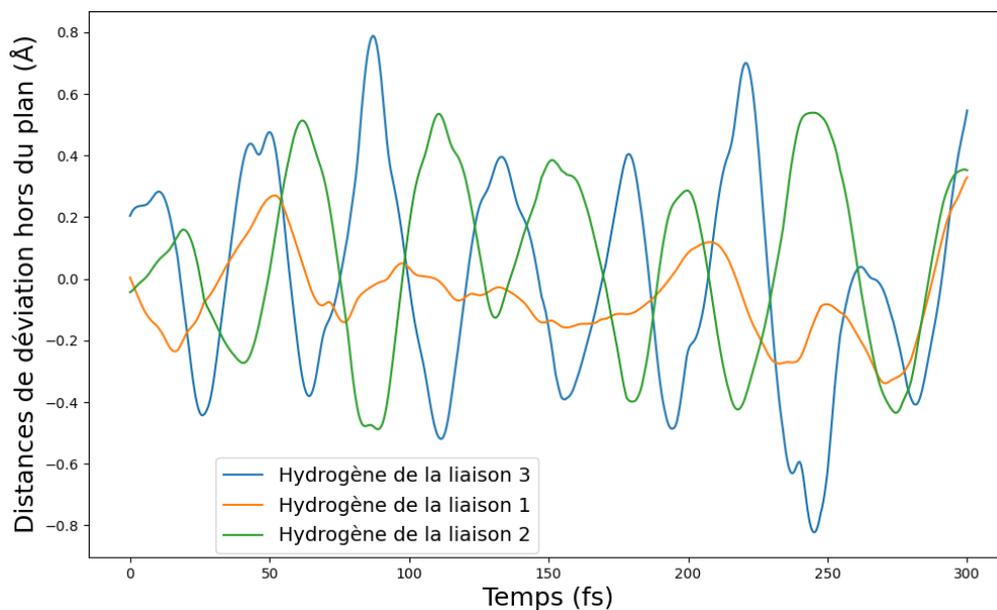


FIGURE B.17 Suivi des déviations des hydrogènes hors du plan avec 50 états excités, pour la trajectoire issue du Doublet 46 pour la géométrie n°3

L'atome n°7 correspond à l'hydrogène de la liaison 3, dont les vitesses initiales ont été ajustées. C'est donc la 7ème ligne qui a été modifiée.

1	6	-0.000002071	-0.000108042	0.000031675
2	6	0.000009568	0.000007743	-0.000014122
3	6	-0.000031058	0.000086023	-0.000016527
4	6	-0.000029317	-0.000038529	0.000003941
5	8	-0.000002672	-0.000037621	0.000000858
6	8	0.000014270	0.000006248	0.000005529
7	7	0.000042723	0.000087919	0.000083733
8	7	-0.000037547	0.000008090	-0.000046482
9	1	-0.000005262	-0.000003025	-0.000016274
10	9	0.000004155	0.000026821	-0.000013580
11	1	0.000002612	0.000004170	0.000005196
12	1	0.000027598	0.000031403	0.000021052

FIGURE B.18 Vitesses des atomes en coordonnées cartésiennes issues du calcul de fréquence

```
-0.00016081 -0.00010596 0.00029107
0.00003067 -0.00061444 -0.00028283
0.00035471 0.00031617 0.00004990
0.00018135 -0.00049026 0.00025054
-0.00005675 -0.00001546 -0.00006769
0.00009691 0.00067054 0.00005504
0.00133249 0.00051378 0.00156278
-0.00005990 0.00015019 -0.00027734
0.00049537 -0.00155295 0.00093206
-0.00187925 -0.00169511 -0.00112195
-0.00019608 0.00008241 -0.00002263
-0.00007021 0.00006080 -0.00002044
```

FIGURE B.19 Vitesses des atomes en coordonnées cartésiennes de la géométrie 9 non modifiée

```
-0.00016081 -0.00010596 0.00029107
0.00003067 -0.00061444 -0.00028283
0.00035471 0.00031617 0.00004990
0.00018135 -0.00049026 0.00025054
-0.00005675 -0.00001546 -0.00006769
0.00009691 0.00067054 0.00005504
0.00423249 0.00088000 0.00830000
-0.00005990 0.00015019 -0.00027734
0.00049537 -0.00155295 0.00093206
-0.00187925 -0.00169511 -0.00112195
-0.00019608 0.00008241 -0.00002263
-0.00007021 0.00006080 -0.00002044
```

FIGURE B.20 Vitesses des atomes en coordonnées cartésiennes de la géométrie 9 modifiée (trajectoire montrant un transfert d'hydrogène)

-0.00018098	-0.00056684	0.00019946
0.00038445	-0.00017379	0.00027268
-0.00007405	0.00000610	-0.00020596
-0.00026722	-0.00058668	-0.00010156
0.00006508	0.00014601	-0.00009679
-0.00009593	0.00009580	-0.00019648
0.00026971	0.00041085	-0.00006770
0.00017272	0.00032699	0.00026807
-0.00104325	0.00165793	-0.00049813
-0.00187178	0.00247343	-0.00043185
0.00004984	0.00004688	0.00000724
0.00007569	0.00011457	-0.00001559

FIGURE B.21 Vitesses des atomes en coordonnées cartésiennes de la géométrie 10 non modifiée

-0.00018098	-0.00056684	0.00019946
0.00038445	-0.00017379	0.00027268
-0.00007405	0.00000610	-0.00020596
-0.00026722	-0.00058668	-0.00010156
0.00006508	0.00014601	-0.00009679
-0.00009593	0.00009580	-0.00019648
0.00042000	0.00088000	0.00008000
0.00017272	0.00032699	0.00026807
-0.00104325	0.00165793	-0.00049813
-0.00187178	0.00247343	-0.00043185
0.00004984	0.00004688	0.00000724
0.00007569	0.00011457	-0.00001559

FIGURE B.22 Vitesses des atomes en coordonnées cartésiennes de la géométrie 10 modifiée (trajectoire montrant un départ d'hydrogène)

C	-1.105250334	-0.516891949	0.048042142
C	-0.288151110	-1.467207652	0.025902658
C	-0.671006557	0.835713742	-0.017805744
C	1.593865498	0.028904210	0.009516686
F	-2.475372473	-0.725413219	0.029136767
N	1.049453143	-1.186211018	-0.101522230
H	-0.397118847	-2.493963490	-0.204580762
N	0.709128637	1.070164879	0.055995035
H	1.077251880	2.103728534	0.195094885
H	1.931053290	-2.197142410	0.099746523
O	2.781315802	0.282879854	0.016356958
O	-1.486412641	1.787544717	-0.066051222

FIGURE B.23 Géométrie initiale du 5-FU en coordonnées cartésiennes (x, y, z), issue de la distribution de Wigner (géométrie n°9), correspondant à la trajectoire montrant le départ d'un atome d'hydrogène (voir Fig 5.36)

C	-1.105250334	-0.516891949	0.048042142
C	-0.288151110	-1.467207652	0.025902658
C	-0.671006557	0.835713742	-0.017805744
C	1.593865498	0.028904210	0.009516686
F	-2.475372473	-0.725413219	0.029136767
N	1.049453143	-1.186211018	-0.101522230
H	-0.397118847	-2.493963490	-0.204580762
N	0.709128637	1.070164879	0.055995035
H	1.077251880	2.103728534	0.195094885
H	1.931053290	-2.197142410	0.099746523
O	2.781315802	0.282879854	0.016356958
O	-1.486412641	1.787544717	-0.066051222

FIGURE B.24 Géométrie initiale du 5-FU en coordonnées cartésiennes (x, y, z), issue de la distribution de Wigner (géométrie n°10), correspondant à la trajectoire montrant le transfert d'un atome d'hydrogène (voir Fig 5.35)

C	-1.088418958	-0.558732176	-0.071352546
C	-0.262458175	-1.446353821	-0.030242414
C	-0.731256213	0.841145375	-0.054109687
C	1.635720425	0.066533599	0.068572392
F	-2.446682078	-0.823892976	0.096905619
N	1.109882757	-1.178754049	-0.127552854
H	-0.476495122	-2.568061042	0.137247354
N	0.647185729	1.055706520	0.010992233
H	0.785397911	1.907586154	-0.101103540
H	1.713333201	-1.969400688	0.153321233
O	2.757832626	0.282552812	0.064224068
O	-1.476676151	1.897089855	-0.023848355

FIGURE B.25 Géométrie initiale du 5-FU en coordonnées cartésiennes (x, y, z), issue de la distribution de Wigner : géométrie n°2

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.138777	-0.525171	-0.000000
2	6	0	-0.228609	-1.506183	-0.000000
3	6	0	-0.748667	0.884643	-0.000000
4	6	0	1.621374	0.074286	0.000000
5	9	0	-2.449752	-0.794252	-0.000000
6	7	0	1.118279	-1.212662	0.000001
7	1	0	-0.508664	-2.551932	-0.000000
8	7	0	0.639669	1.050221	0.000001
9	1	0	0.974296	2.006988	0.000000
10	1	0	1.810723	-1.947137	-0.000001
11	8	0	2.810406	0.320624	-0.000001
12	8	0	-1.506174	1.830875	0.000000

FIGURE B.26 Géométrie optimisée du 5-FU neutre en coordonnées cartésiennes (x, y, z), avec les atomes numérotés de 1 à 12 comme indiqué dans la Fig B.30

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	1.213104	-0.574352	0.374934
2	6	0	0.143626	-1.536605	0.037734
3	6	0	0.734272	0.877162	0.058763
4	1	0	1.378513	-0.635385	1.464656
5	6	0	-1.638212	0.135354	-0.015431
6	8	0	1.518194	1.754571	-0.104886
7	8	0	-2.813297	0.265649	-0.063177
8	7	0	-1.083568	-1.273931	-0.077340
9	7	0	-0.654630	1.072298	0.070627
10	1	0	-0.967241	2.041040	0.004097
11	1	0	-1.799952	-1.990632	-0.247554
12	9	0	2.355573	-0.841635	-0.285078

FIGURE B.27 Géométrie optimisée du 5-FU ionisé (cation) en coordonnées cartésiennes (x, y, z), avec les atomes numérotés de 1 à 12 comme indiqué dans la Fig B.30

Nr.	Frequency (cm-1)
1	-1334,660
2	99,790
3	139,110
4	295,950
5	354,200
6	396,670
7	420,640
8	475,050
9	522,020
10	625,600
11	634,800
12	672,980
13	697,500
14	730,640
15	759,920
16	797,210
17	906,520
18	1135,830
19	1204,360
20	1227,970
21	1324,130
22	1395,870
23	1448,950
24	1490,840
25	1694,590
26	1901,760
27	1940,090
28	2038,710
29	3554,130
30	3560,080

FIGURE B.28 Résultat du calcul de fréquence pour l'état de transition optimisé du 5-FU cation

Nr.	Frequency (cm-1)
1	116,360
2	155,060
3	304,290
4	348,830
5	382,900
6	395,050
7	460,150
8	544,850
9	545,510
10	635,700
11	667,980
12	748,440
13	756,000
14	765,150
15	826,030
16	921,750
17	986,250
18	1174,680
19	1219,600
20	1291,480
21	1374,600
22	1418,450
23	1453,800
24	1531,980
25	1767,470
26	1830,480
27	1850,130
28	3264,390
29	3631,840
30	3679,170

FIGURE B.29 Résultat du calcul de fréquence pour la géométrie optimisée du système 5-FU neutre

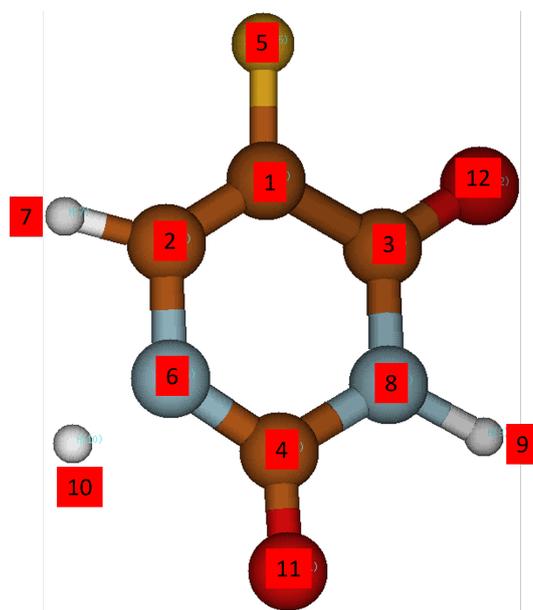


FIGURE B.30 Labels des atomes de 1 à 12 pour l'halouracile fluor utilisés pour l'ensemble des simulations numériques

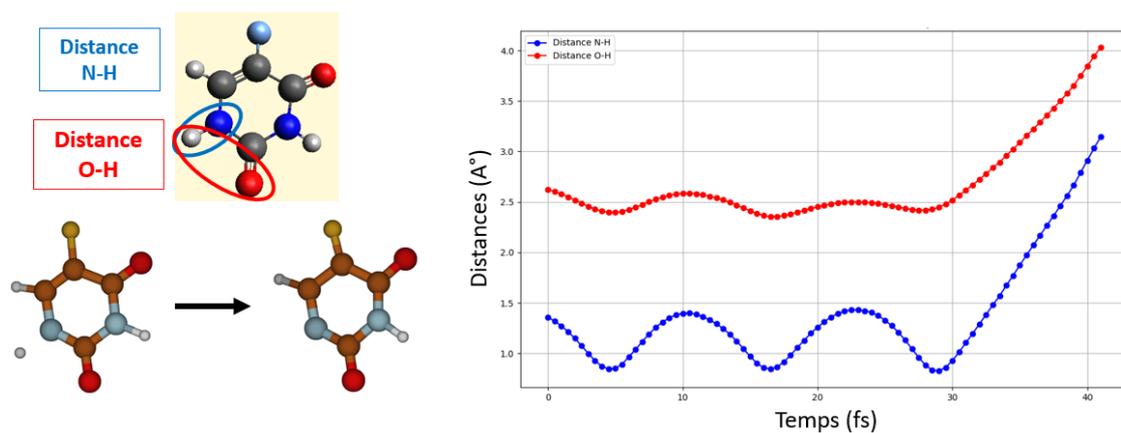


FIGURE B.31 Suivi des distances N-H et O-H pour la trajectoire montrant le départ d'un d'hydrogène ou d'un proton (H/H^+)

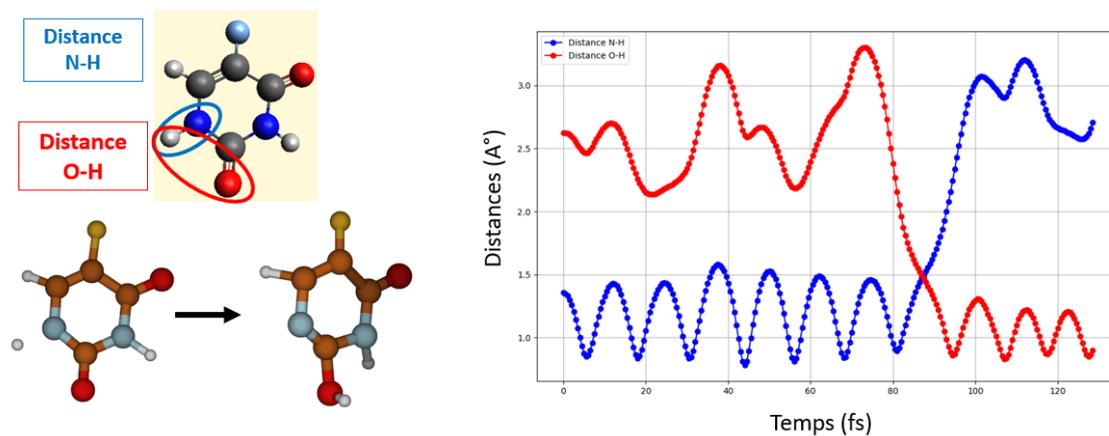


FIGURE B.32 Suivi des distances N-H et O-H pour la trajectoire montrant le transfert d'un d'hydrogène ou d'un proton (H/H^+)

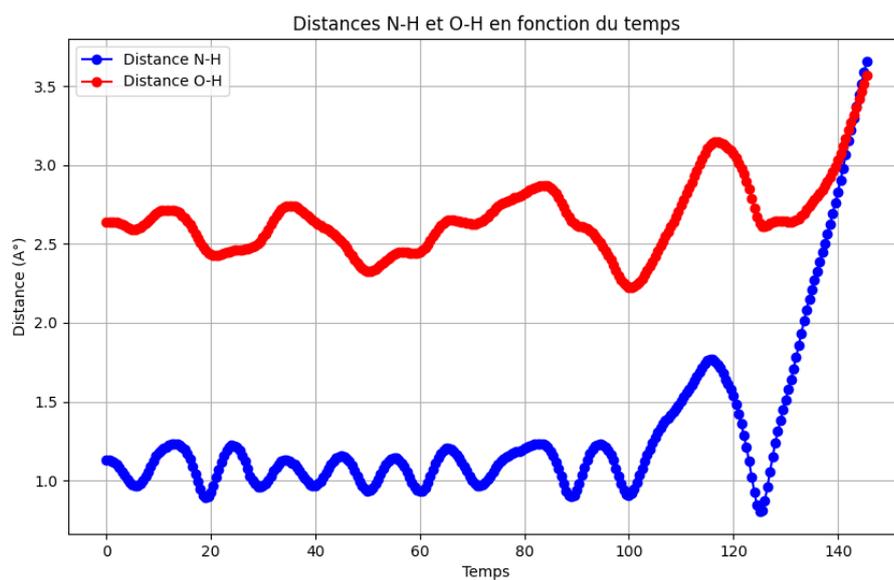


FIGURE B.33 Suivi des distances N-H et O-H pour la trajectoire avec 70 états excités, issue de la géométrie n°5 du Doublet 43.

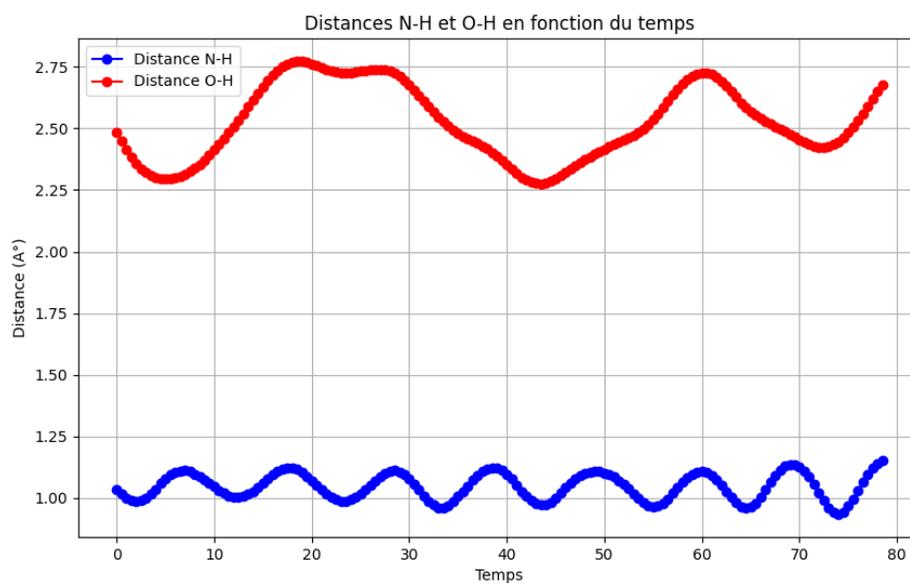


FIGURE B.34 Suivi des distances N-H et O-H pour la trajectoire avec 70 états excités, issue de la géométrie n°2 du Doublet 53.

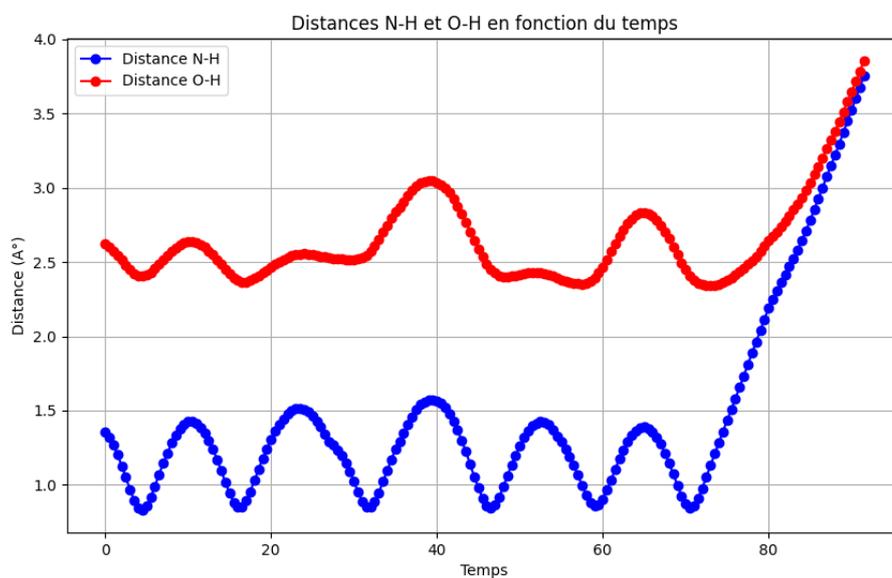


FIGURE B.35 Suivi des distances N-H et O-H pour la trajectoire avec 70 états excités, issue de la géométrie n°10 du doublet 65.

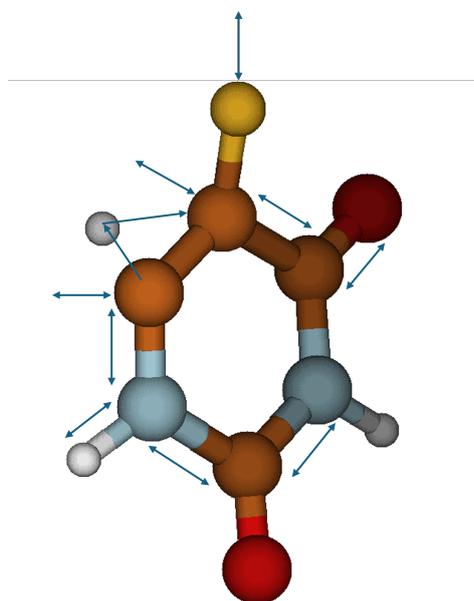


FIGURE B.36 Schéma des modes normaux de vibration obtenus à partir du calcul de fréquences pour la géométrie de l'état de transition.

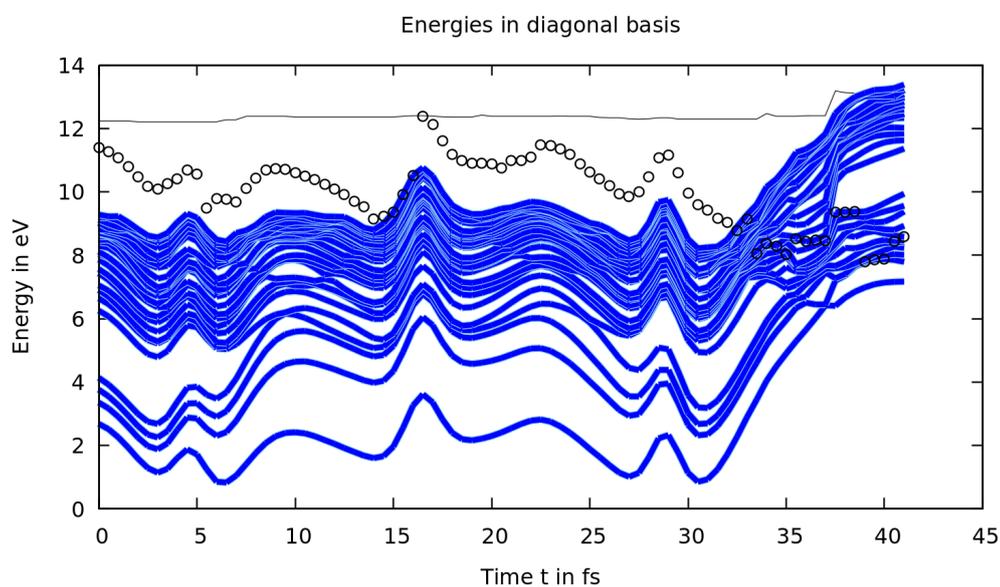


FIGURE B.37 Populations pondérées de la trajectoire illustrant le départ (voir Fig. B.31) du proton ou de l'hydrogène, représentées par l'évolution de l'énergie du 5-FU en fonction du temps.

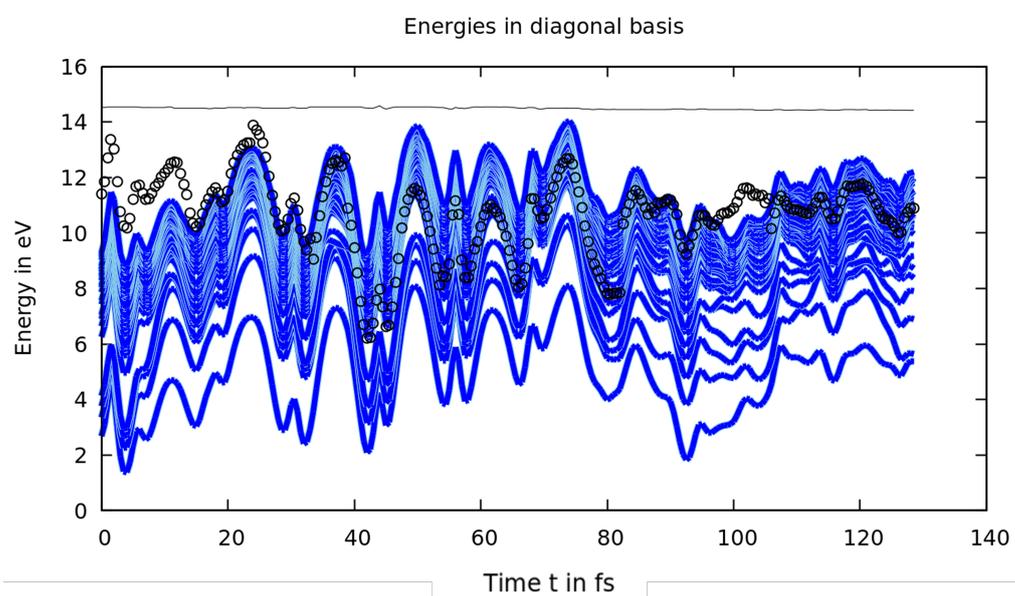


FIGURE B.38 Populations pondérées de la trajectoire illustrant le transfert (voir Fig. B.32) du proton ou de l'hydrogène, représentées par l'évolution de l'énergie du 5-FU en fonction du temps.