



HAL
open science

Propriétés d'agrégats atomiques et moléculaires : Modélisation et simulation

Mathias Rapacioli

► **To cite this version:**

Mathias Rapacioli. Propriétés d'agrégats atomiques et moléculaires : Modélisation et simulation. Agrégats Moléculaires et Atomiques [physics.atm-clus]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2020. tel-03712846

HAL Id: tel-03712846

<https://hal.science/tel-03712846>

Submitted on 4 Jul 2022

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.

Université Toulouse III - Paul SABATIER

Habilitation à Diriger des Recherches

Discipline : Physique

présentée par

Mathias Rapacioli

Propriétés d'agrégats atomiques et moléculaires
Modélisation et simulation

Soutenue le 17 décembre 2020 devant la commission d'examen formée de :

M.	Benoit	Gervais	Ingénieur CEA	Rapporteur
M.	Mark	Casida	Professeur des universités	Rapporteur
M.	François	Lique	Professeur des universités	Rapporteur
Mme	Mai	Dinh Phuong	Professeure des universités	Examinatrice
Mme	Magali	Benoit	Directrice de Recherche CNRS	Examinatrice
M.	Lamri	Adoui	Professeur des universités	Examineur
M.	Fernand	Spiegelman	Directeur de Recherche CNRS Emérite	Parrain de l'HDR

Table des matières

I	Curriculum vitæ	5
II	Recherche Scientifique	9
1	Parcours	9
2	Contexte méthodologique	11
2.1	Détermination de la structure électronique	11
2.1.1	Principales méthodes	11
2.1.2	Les méthodes de liaisons fortes et la DFTB	13
2.2	Méthodes d'exploration de surfaces d'énergie potentielle	15
3	Calcul de l'énergie potentielle électronique	16
3.1	Etat électronique fondamental	16
3.1.1	Paramétrisation de la DFTB	16
3.1.2	Modèle DFTB/MM	21
3.1.3	Interactions intermoléculaires	23
3.2	Etats électroniques excités	28
3.2.1	Résonance d'excitations	28
3.2.2	Etats excités de molécules à couche ouverte	29
4	Propriétés dynamiques et thermodynamiques	31
4.1	Dérivées analytiques d'ordres élevés en DFTB	31
4.2	Gradients analytiques des états excités	32
4.3	Spectroscopie IR et Raman	32
4.4	Dynamique Car-Parrinello pour la DFTB	33
4.5	Dynamique non adiabatique	33
4.6	Optimisation globale	34
4.7	Calculs de propriétés thermodynamiques	35
5	Développements et implémentations numériques	35
5.1	Couplage de deMonNano avec d'autres codes	35
5.2	Algorithme original pour la DFTB en matrices creuses	35
5.3	Résumé des implémentations réalisées dans le code deMonNano	37
6	Applications	38
6.1	Molécules, complexes et agrégats carbonés	39
6.1.1	Caractérisation d'agrégats carbonés amorphes	39
6.1.2	Isomérisation et spectroscopie du cation méthylène-pyrène	40
6.1.3	Isomérisation de PAH à quelques eV	41
6.1.4	Etude dynamique de l'évaporation de PAH	43
6.1.5	Spectroscopie anharmonique de complexes de PAH	45
6.1.6	Relaxation électronique dans les PAH	46
6.2	Agrégats moléculaires	47
6.2.1	Analyse observationnelle d'agrégats de PAH dans le milieu interstellaire	47

6.2.2	Propriétés des agrégats de PAH neutres	49
6.2.3	Propriétés des agrégats de PAH cations	50
6.2.4	Interface donneur-accepteur dans des cellules photovoltaïques organiques	58
6.2.5	Agrégats eau-PAH	58
6.2.6	Agrégats d'eau avec des impuretés	60
6.3	Agrégats et nanoparticules métalliques	62
6.3.1	Propriétés structurales et énergétiques	62
6.3.2	Propriétés thermodynamiques, effets de taille et de charge . . .	64
7	Perspectives	66
7.1	Nouvelle correction d'auto-interaction en DFTB	67
7.2	Dynamique dans les états excités	69
7.3	Dynamique ultrarapide de molécules biologiques ou prébiotiques irradiées	71
7.4	Relaxation et fragmentation de PAH et agrégats de PAH	71
7.5	Agrégats d'or : interaction avec un substrat, plasmon et fonctionnalisation	72
8	Conclusion	73
Bibliographie		75
III Enseignement, formation et vulgarisation		93
1	Encadrement de thèses	93
2	Encadrement de post-doctorants	94
3	Encadrement de stages	94
4	Enseignements	95
5	Vulgarisation	95
IV Activités administratives et animation de la recherche		97
1	Responsabilités administratives	97
2	Organisation d'évènements scientifiques	97
3	Collaborations	98
4	Développement de logiciel	100
5	Travaux d'expertise, jurys	100
V Productions scientifiques		103
1	Revue à comité de lecture	103
2	Publications dans des revues sans comité de lecture	107
3	Chapitres d'ouvrages	107
4	Conférences invitées dans des congrès	108
5	Communications dans des congrès, symposium	109
5.1	Communications orales	109
5.2	Communications sous forme d'affiches	111
6	Séminaires	113

Chapitre I

Curriculum vitæ

Mathias Rapacioli

40 ans	Laboratoire de Chimie et Physique Quantique
Nationalité : Française	IRSAMC Université Paul Sabatier
20 Allée de Peyrille	Bât. 3R1B4 - 118, route de Narbonne
31650 Auzielle	31062 Toulouse Cedex 4
Téléphone personnel : 06 59 69 94 93	Téléphone professionnel : 05 61 55 60 31
email : mathias.rapacioli@irsamc.ups-tlse.fr	

Cursus

- 2002-2005 **Doctorat en Astrochimie**
Centre d'Etude Spatiale des Rayonnements, Toulouse
Université Paul Sabatier Toulouse III
- 2001-2002 **DEA d'Astrophysique –Planétologie -
Sciences et Techniques Spatiales**
Université Paul Sabatier Toulouse III
- 1999-2002 **Diplôme d'ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure de
l'Aéronautique et de l'Espace (Supaéro)**, Toulouse
Sciences de l'Espace
- 1997-1999 **Classes préparatoires**
Spécialité Physique-Chimie
Lycée Saint Louis, Paris

Champs disciplinaires et thématiques

- Structure électronique : Modèles de liaisons fortes, DFTB, TD-DFTB, DFT
Simulation moléculaire : Optimisation structurale, dynamique moléculaire, Monte Carlo,
thermodynamique, spectroscopie, réactivité, fragmentation
Systèmes : Hydrocarbures aromatiques polycycliques, agrégats moléculaires,
agrégats métalliques

Expériences professionnelles

- 2011-2007-2011 **Chargé de recherche 1ère classe / Chargé de recherche classe normale**
Chargé de recherche 2nde classe
 Laboratoire de Chimie et Physique Quantique
 (IRSAMC-Université Paul Sabatier, Toulouse)
Dynamique et Réactivité d'agrégats moléculaires
Développement de la méthode DFTB
- 2005-2007 **Stage postdoctoral**
 Technische Universität de Dresden
 Financement du laboratoire, puis financement de la
 Fondation von Humboldt à partir de Février 2006
Développement d'une dynamique Car Parrinello pour la DFTB
- 2002-2005 **Thèse de doctorat**
 Centre d'Etude Spatiale des Rayonnements (Toulouse)
 Directrice de thèse : Christine Joblin
Des hydrocarbures aromatiques polycycliques à leurs agrégats :
Etudes observationnelles et théoriques
- 2002
 (4 mois) **Stage de DEA**
 Centre d'Etude Spatiale des Rayonnements (Toulouse)
 Responsable : Christophe Peymirat
Modélisation de l'influence du flux de chaleur sur la convection magnétosphérique
- 2000
 (2 mois) **Stage d'école d'ingénieur**
 Institut d'Astrophysique de Paris
 Responsable : Elizabeth Vangioni-Flam
Etude de la nucléosynthèse dans les premières étoiles massives

Responsabilités

- 2015-2020 Responsable du groupe Modélisation Agrégats Dynamique (7 permanents)
 2008-2018 Correspondant communication au niveau du laboratoire pour le CNRS
 2009-2019 Membre du conseil de laboratoire
 2009-2014 Membre du collège scientifique de l'UPS

Participation à des projets de recherche financés

- Projets du labex NEXT 3 (dont 1 en tant que porteur)
 Projets ANR 4 (dont 2 en tant que porteur pour le partenaire LCPQ)
 Projets/réseaux européens 3

Production

Publications dans des RICL	46
Articles dans des revues sans comité de lecture	4
Articles et contributions dans des livres et ouvrages	5
Conférences invitées	16
Communications orales	27
Participation à l'organisation de conférences	10
Codirections de thèse	2
Encadrement de stagiaires	8
Encadrement de post-doctorants	3
Jurys de thèse	4
Jurys de recrutement MCF	4
Développement de logiciel	deMonNano

Chapitre II

Recherche Scientifique

1 Parcours

Mes travaux de recherches concernent l'étude théorique de propriétés physico-chimiques de systèmes moléculaires et d'agrégats dans une gamme de taille allant de la dizaine à quelques centaines d'atomes. Une part importante de mon activité consiste à réaliser des développements méthodologiques au sein d'une approche de type liaisons fortes. Je réalise ces développements au sein du code de chimie quantique deMonNano dont j'ai la responsabilité depuis 2013. Cette méthodologie m'a permis d'étudier divers systèmes, comme des molécules et agrégats moléculaires d'intérêt astrophysique et environnementaux ou bien des agrégats métalliques.

Mes premiers contacts avec le monde de la recherche ont eu lieu lors de stages dans des laboratoires d'astrophysique (Institut d'Astrophysique de Paris, Centre d'Etude Spatiale des Rayonnements). Cette attirance pour la recherche m'a amené à réaliser une thèse en astrophysique sous la direction de C. Joblin de 2002 à 2005 au Centre d'Etude Spatiale des Rayonnements, au sein du groupe "Univers froid". Le premier aspect de ce travail de doctorat a consisté à analyser des observations réalisées par le télescope spatial Infrared Space Observatory [1]¹ pour détecter les signatures spectrales d'hydrocarbures aromatiques polycycliques ou PAH. Les PAH forment une famille de molécules constituées de cycles hexagonaux carbonés avec des atomes d'hydrogène en périphérie. Ils peuvent également être vus comme de petits morceaux de graphène hydrogénés. Ces molécules occupent une place importante en astrophysique depuis le milieu des années 80 [2, 3] car elles ont été proposées comme porteuses d'une série de bandes observées dans un très grand nombre d'objets astrophysiques, en particulier dans le milieu interstellaire. Ces bandes comprises entre 3 et 13 μm (ou plus précisément à 3.3, 6.2, 7.7, 8.6, 11.3 et 12.7 μm) correspondent aux modes de vibration C-C et C-H des PAH. A ce jour, aucun PAH n'a été formellement identifié, une telle identification étant rendue délicate par le fait que tous les PAH émettent dans les mêmes régions spectrales. On observe ainsi des bandes larges résultant probablement de l'émission d'un grand nombre de PAH de tailles et de morphologies différentes. Notons cependant l'identification du benzène [4] et du fullerène [5–7], deux molécules proches mais n'appartenant pas directement à la famille des PAH. Lors de ma thèse, l'analyse des spectres astrophysiques nous a amenés à formuler l'hypothèse de la présence d'agrégats de PAH dans le milieu

1. Les références notées par des numéros correspondent à la bibliographie page 74 alors que les références précédées d'un P correspondent à ma propre bibliographie page 103

interstellaire, hypothèse qui a par la suite motivé diverses études observationnelles, expérimentales et théoriques complémentaires. C'est dans ce contexte que j'ai participé à la préparation (et plus tard aux analyses) des observations du satellite Spitzer Space Telescope [8]. Je me suis également tourné lors de la seconde partie de ma thèse vers la modélisation moléculaire afin de commencer la caractérisation des propriétés structurales et de stabilité de ces espèces avec des approches champs de force et liaisons fortes.

Ce premier contact avec la modélisation moléculaire m'a motivé à poursuivre dans cette voie. J'ai donc décidé de partir en stage post-doctoral à l'Université Technique de Dresde dans le groupe de chimie quantique de G. Seifert. Ce dernier avait posé 10 ans plus tôt les bases de la méthode Density Functional based Tight Binding (DFTB) [9–11] qui est une approximation de la DFT [12, 13]. Mon intérêt pour cette méthode était qu'elle conserve un lien étroit avec la DFT, lui donnant un fondement *ab initio* et la possibilité de décrire la réactivité chimique tout en présentant un faible coût de calcul. Elle peut traiter de gros systèmes comme les PAH ou agrégats de PAH, avec un niveau quantique pour les électrons. J'ai au cours de ce stage commencé à travailler avec T. Heine qui était à l'origine du code deMonNano, la branche spécialisée pour la DFTB de la suite des codes deMon (D. Salahub). J'ai mis en place au cours de mon séjour post-doctoral une approche Car-Parrinello [14] pour la DFTB qui permet de réduire encore le temps de calcul de simulations de dynamique moléculaire, commencé à réaliser des améliorations de l'hamiltonien DFTB et participé à la finalisation de la première version officielle du code deMonNano.

J'ai été recruté au CNRS en 2007, rejoignant l'équipe Modélisation Agrégats Dynamique du laboratoire de Chimie et Physique Quantiques, tous deux dirigés alors par F. Spiegelman. Je continue de réaliser des développements dans le code deMonNano et, lors du congrès des développeurs de deMon, que j'ai organisé en 2013, T. Heine et l'ensemble des co-développeurs m'en ont confié la responsabilité. J'ai donc développé un site web (<http://demon-nano.ups-tlse.fr/>) et je centralise depuis les différents développements réalisés afin de les intégrer dans la version principale du code, que je mets à jour régulièrement sur le site web. Enfin, je réalise divers tutoriaux afin de diffuser ce code. Une grande partie de mes études continue de s'inscrire dans un contexte astrophysique ou atmosphérique. Il s'agit de comprendre les propriétés physicochimiques de PAH, sous forme de molécules isolées ou d'agrégats, complexés à des hétéroatomes, en interaction avec de l'eau ou de l'hydrogène. L'étude de ces systèmes se fait en étroite collaboration avec des groupes d'expérimentateurs, et il s'avère parfois nécessaire de modéliser les processus ayant lieu dans le dispositif expérimental (conditions de mesure, interaction avec un environnement ...). De façon plus récente, j'ai commencé à étudier les propriétés d'agrégats métalliques (or et argent). Ces études se sont focalisées sur la compréhension d'un point de vue fondamental de l'évolution des propriétés de ces systèmes avec la taille ou la charge, avec comme objectifs futurs la compréhension des processus physiques à l'oeuvre lors d'excitations plasmoniques, de collision d'atomes d'hydrogène sur des surfaces métalliques ou bien des applications médicales (fonctionnalisation d'agrégats métalliques).

Le choix des développements méthodologiques que je réalise a toujours été guidé par une des thématiques précédemment citées. Ces développements concernent soit l'amélioration de l'hamiltonien DFTB, soit son couplage avec des méthodes d'explorations de surfaces d'énergie potentielle (PES). Concernant l'amélioration de l'hamiltonien DFTB, on peut distinguer les corrections qui consistent à modifier les paramètres de la DFTB, ou à en générer de nouveaux, comme ce fut par exemple nécessaire afin de réaliser

des études avec Si, Fe, Ag, Au et les modifications qui consistent à corriger une erreur intrinsèque à l'approche DFTB dans sa formulation standard, parfois à la DFT elle-même. C'est dans ce cadre que j'ai réalisé des améliorations pour décrire les interactions intermoléculaires faibles dans les agrégats neutres d'une part et la résonance de charge dans les agrégats cations d'autre part. Concernant l'exploration des PES, cela concerne aussi bien la mise en place de méthodes originales souvent basées sur la dynamique moléculaire ou sur les approches de type Monte Carlo que le développement d'outils d'analyse des trajectoires réalisées afin d'en extraire des propriétés thermodynamiques ou de caractériser des processus dynamiques. Un autre aspect de mon travail consiste à réduire les temps de calculs de la DFTB.

Dans la suite de ce manuscrit, après avoir resitué la DFTB dans le contexte des principales méthodes de chimie quantique actuelles (section 2), je présenterai dans les sections 3 et 4 une revue des développements méthodologiques réalisés pour améliorer l'hamiltonien de la DFTB et le calcul des propriétés dynamiques et thermodynamiques, respectivement. La section 5 synthétise l'ensemble des implémentations numériques réalisées dans ou autour du code deMonNano. Dans la section 6, consacrée aux applications, je m'attacherai à expliquer l'intérêt de chaque système étudié et les résultats obtenus. Enfin, en section 7, je parlerai de divers travaux émergents et ferai le point sur les perspectives de mon activité de recherche.

2 Contexte méthodologique

Dans le contexte de mes études, les noyaux peuvent souvent être considérés comme des particules ponctuelles, que l'on peut traiter avec les équations de la physique classique (Newton, Boltzman, ...). Il n'en est pas de même pour les électrons, qui nécessitent de se placer dans un formalisme quantique. Dans la majorité des cas, il est possible (approximation de Born-Oppenheimer) de considérer que les électrons (beaucoup plus légers que les noyaux) s'adaptent très rapidement à chaque position des noyaux pour trouver une solution stable (stationnaire). En pratique, cela revient à découpler d'une part la résolution quantique du problème électronique pour obtenir une énergie potentielle paramétrique par rapport à la position des noyaux et simuler la dynamique classique des noyaux sur cette PES. Mes recherches consistant à étudier des systèmes contenant un grand nombre de degrés de liberté électroniques et nucléaires, cela nécessite un travail d'une part sur l'hamiltonien électronique et d'autre part sur les méthodes d'explorations de PES.

2.1 Détermination de la structure électronique

2.1.1 Principales méthodes

Concernant la résolution du problème électronique, le choix de la méthode résulte d'un compromis entre le niveau de description souhaité et le temps de calcul. Les méthodes dites *ab initio* résolvent les équations de la mécanique quantique en utilisant comme seuls paramètres les constantes fondamentales. A l'inverse, les méthodes empiriques contiennent un grand nombre de paramètres déterminés empiriquement afin de reproduire des résultats expérimentaux ou des calculs de référence. La méthode la plus simple que l'on peut qualifier d'*ab initio* est l'approche Hartree-Fock (HF), dans laquelle la fonction d'onde totale est un déterminant de Slater de fonctions d'ondes monoélectroniques. Chaque électron ressent un potentiel moyen créé par tous les autres électrons.

La différence entre l'énergie HF et la véritable énergie est appelée énergie de corrélation. Afin d'estimer cette énergie de corrélation, une possibilité consiste à chercher une bonne estimation de la fonction d'onde Ψ . C'est le cas des méthodes post-HF comme l'approche perturbative de Møller et Plesset (MP) [15–17], ou les approches de type CI (interaction de configurations), CASSCF (Complete Active Space Self Consistent Field) [18] ou MCSCF (Multi-Configurational SCF) [19]. Notons également, dans cette famille, les approches perturbatives (MRPT - Multi-Reference Perturbation Theory ou CASPT-CAS Perturbation Theory) [20] ou l'approche Coupled Cluster [21, 22]. Un avantage des méthodes de fonction d'onde est qu'elles sont en principe systématiquement améliorables, en ajoutant des termes d'ordre plus élevés pour les méthodes perturbatives ou plus d'excitations dans le cas où la fonction d'onde est recherchée sous forme d'un développement multiconfigurationnel de la fonction d'onde HF. Le principal mais non négligeable inconvénient est leurs temps de calcul qui deviennent rapidement prohibitifs pour traiter des systèmes de plusieurs dizaines d'atomes. D'autre part, le calcul des gradients n'est pas toujours possible de façon analytique, ce qui empêche de relaxer des structures ou de réaliser des simulations de dynamique moléculaire.

Au cours des dernières décennies, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) s'est imposée comme une alternative de choix aux méthodes de type fonction d'onde grâce aux théorèmes de Hohenberg et Kohn [12] qui stipulent que l'énergie du système ne dépend que de la densité électronique. L'approche la plus utilisée est celle de Kohn et Sham (KS) [23] qui consiste à travailler avec un système d'électrons indépendants (plus facile à résoudre) qui aurait la même densité que le système réel (donc la même énergie). Le gros avantage de cette approche est son temps de calcul fortement réduit par rapport aux méthodes de fonction d'onde et la possibilité de calculer les gradients analytiques sans surcharge significative du temps de calcul. La DFT permet aujourd'hui de faire des calculs de relaxation et de dynamique sur des systèmes contenant de quelques dizaines à la centaine d'atomes (certaines études de pointe rapportent des simulations avec des millions d'atomes [24]). Un inconvénient majeur de la DFT est que l'on ignore la forme d'un des termes intervenant dans l'expression de l'énergie. Diverses approximations sont possibles pour estimer cette contribution appelée énergie d'échange-corrélation. Le choix de ces fonctionnelles est un point délicat en DFT car les qualités de ces dernières varient en fonction des interactions en jeu. Les fonctionnelles dites standards sont par exemple connues pour avoir des problèmes lors de la description des interactions de van der Waals ou bien présenter un artéfact dit d'auto-interaction (interaction d'un électron avec lui-même) [25].

A l'autre bout du spectre de la modélisation moléculaire, on trouve les approches empiriques de type champs de force. Dans ces dernières, les électrons ne sont pas explicitement considérés et, dans les versions les plus simples, l'énergie d'un système est la somme des interactions de paires entre les atomes, décrites par des formules empiriques de type *ressort* ou avec une forme empirique combinant une partie attractive à longue distance et une partie répulsive à courte distance. Bien au-delà de ces versions simples, les champs de force actuels contiennent des expressions complexes incluant des termes à n corps calculés à partir des distances et angles présents dans le système. L'inconvénient des champs de force est que la paramétrisation peut être longue et fastidieuse, et que les champs de force précis requièrent tellement de paramètres qu'il devient parfois difficile de donner un sens physique à chacun d'entre eux. D'autre part, la paramétrisation résultant de comparaisons avec des données de référence pour un certain nombre de systèmes, il se pose alors la question de la transférabilité des paramètres lorsque l'on s'éloigne du domaine de paramétrisation. Pour cette raison, pendant longtemps les

champs de force n'ont pas été considérés comme fiables pour décrire la réactivité chimique. Il faut cependant noter que depuis quelques décennies, de nouveaux champs de force dit réactifs (REAXFF, REBO ...) [26–35] peuvent être utilisés pour faire de la réactivité chimique. L'avantage très clair des champs de force est leur temps de calcul, très fortement réduit (y compris pour le calcul des gradients) par rapport aux approches *ab initio*, qui leur permet de réaliser de nombreuses trajectoires avec des centaines, milliers ou millions d'atomes ([36] et références associées).

2.1.2 Les méthodes de liaisons fortes et la DFTB

En terme de temps de calcul, les approches de type liaisons fortes se trouvent à mi-chemin entre les méthodes *ab initio* de type DFT ou fonction d'onde et les champs de force. Ces approches ont été développées parallèlement par les chimistes sous le nom de méthodes de Hückel [37] ou Hückel étendu [38–41] et par les physiciens sous la terminologie de liaisons fortes [42–44] (TB pour tight binding). L'énergie du système comprend, en plus de l'énergie cinétique des noyaux, un potentiel répulsif de paires d'atomes et une énergie dite *électronique* (parfois appelée énergie de bande). Cette dernière est obtenue par diagonalisation d'un hamiltonien paramétré : dans une base atomique minimale $\{\varphi_\mu\}$ (orthogonale ou non)

$$H^{TB}C_i = \epsilon_i S C_i \quad (1)$$

C_i est le vecteur des coefficients de l'orbitale moléculaire i dans la base atomique $\phi_i = \sum_\mu c_{i\mu}\varphi_\mu$. H et S sont les matrices de l'hamiltonien et de recouvrement exprimées dans cette même base. Chaque élément de matrice de $H_{\mu\nu}$ ou $S_{\mu\nu}$ est assimilé à un terme à deux corps, ne dépendant que des positions relatives entre les atomes portant les orbitales μ et ν . ϵ_i est l'énergie de l'orbitale ϕ_i . L'énergie électronique du système est obtenue en sommant les énergies des orbitales occupées, à laquelle on rajoute un potentiel de paires d'atomes pour obtenir l'énergie potentielle totale.

Foulkes et Haydock [45] ont montré en 1989 qu'une expression de type TB pouvait être dérivée de la DFT en réalisant un développement limité de l'énergie DFT autour d'une densité de référence. Ce faisant, ces auteurs ont établi le lien qui manquait entre les approches *ab initio* et les méthodes TB, apportant ainsi une justification rigoureuse à ces approches empiriques développées depuis Hückel dans les années 1930. Quelques années plus tard, le groupe de G. Seifert et T. Frauenheim [9, 10] posait les bases de la méthode Density Functional based Tight Binding (DFTB). Cette dernière est obtenue à partir de la DFT grâce à trois approximations : (i) l'utilisation d'une base atomique de valence minimale, (ii) un développement de l'énergie DFT par rapport à une densité de référence, (iii) le fait de négliger les intégrales à plus de deux centres. Il existe principalement deux formulations de la DFTB, selon que le développement de Taylor est réalisé au premier ou second ordre. Pour la DFTB au 1er ordre, on aboutit à une formulation algébrique identique aux modèles TB précédemment cités, la seule différence étant le remplacement de H^{TB} dans l'équation 1 par la matrice H^0 de l'opérateur KS de la DFT, pris à une densité de référence.

En 1998, Elstner *et al.* [11] proposèrent une amélioration de cette approche en intégrant le second ordre dans le développement limité. Dans cette version, la plus largement utilisée jusqu'à présent, l'énergie a pour expression :

$$E^{SCC-DFTB} = \sum_{\alpha<\beta} E_{rep}(r_{\alpha\beta}) + \sum_{i,\mu,\nu} n_i c_{i\mu} c_{i\nu} H_{\mu\nu}^0 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \gamma_{\alpha\beta} q_\alpha q_\beta \quad (2)$$

avec $E_{rep}(r_{\alpha\beta})$ une contribution répulsive entre les atomes α et β . Le second terme est l'énergie de bande et le dernier un terme de second ordre exprimé en fonction des charges atomiques q_α . n_i est l'occupation de l'orbitale i . $\gamma_{\alpha\beta}$ est une matrice dont les termes diagonaux s'apparentent à la dureté chimique (ou paramètre de Hubbard), les termes hors diagonaux contenant l'interaction de coulomb en $1/R$ entre charges atomiques ainsi qu'une contribution d'énergie d'échange-corrélation. Comme le terme de second ordre contient les charges atomiques, cela introduit dans l'opérateur TB un terme dépendant des charges q_α , ces dernières dépendant des coefficients des orbitales moléculaires $c_{i\mu}$.

$$(H^0 + H^1(q))C_i = \epsilon_i SC_i \quad (3)$$

Cette équation séculaire doit donc être résolue de façon auto-cohérente sur les charges atomiques, d'où son nom self-consistent-charge (SCC) DFTB. Ainsi, il est intéressant de noter que ce sont les termes de second ordre qui réintroduisent l'auto-cohérence, de façon similaire à ce qui est fait en DFT sur le champ électronique (self-consistent field).

La paramétrisation se fait par paire d'atomes en trois étapes : (i) les éléments de l'hamiltonien H^0 sont calculés à la densité de référence prise comme la superposition des densités des atomes isolés, (ii) les paramètres de Hubbard sont issus de calculs sur les atomes isolés et (iii) E_{rep} est paramétré par une différence avec un calcul de référence. Par exemple, afin d'étudier un système composé d'atomes de carbone et d'hydrogène, on aura besoin de paramètres obtenus sur des paires C-C, C-H et H-H. La paramétrisation du carbone n'est donc pas réalisée dans un environnement particulier (par exemple de type sp , sp^2 , sp^3). Cela procure en théorie à la DFTB une plus grande transférabilité que les méthodes paramétrées pour certains systèmes et dont la qualité n'est pas assurée lorsque l'on s'éloigne du domaine de paramétrisation. En particulier, la DFTB peut être utilisée pour décrire la réactivité chimique ou des processus de dissociation, car il n'existe rien dans sa procédure de paramétrisation qui l'empêche de décrire la formation ou la destruction de liaisons chimiques. Il existe dans la littérature différents types de paramètres (cf. site web [http : www.dftb.org](http://www.dftb.org)), ce qui s'explique par les choix qui peuvent être faits aux différentes étapes de paramétrisation comme : (i) le choix de la base (gaussiennes, lorentziennes, extension de la base) qui servira à produire les orbitales atomiques φ_μ utilisées comme base, (ii) un confinement que l'on impose à ces orbitales, (iii) le choix de la fonctionnelle DFT (en pratique, il s'agit principalement des fonctionnelles LDA ou PBE) qui sera utilisée pour calculer les éléments de la matrice H^0 (iv) le choix des paramètres de Hubbard atomiques utilisés dans le calcul du terme de second ordre et enfin (v) le choix des courbes de dissociation considérées comme une référence pour interpoler le terme E_{rep} .

Depuis le monde *ab initio*, la DFTB peut donc être vue comme une DFT approchée, à partir des trois approximations précédemment mentionnées. La force de la DFTB par rapport à la DFT est clairement son temps de calcul. Il n'y a aucune intégrale à calculer, les éléments de matrices étant paramétrés, le temps de calcul se réduit donc essentiellement à une diagonalisation de matrice dans une base minimale pour la DFTB au premier ordre, temps qu'il faut multiplier par environ une dizaine (nombre moyen de cycles d'autocohérence) pour la DFTB au second ordre. L'inconvénient majeur est que les paramètres doivent exister ou être développés pour tous les types de paires d'atomes présents dans le système. De plus, compte tenu des approximations, il convient d'être prudent lorsque l'on étudie un nouveau système en DFTB et il est fortement recommandé de réaliser un certain nombre de tests pour s'assurer de la validité de l'approche pour le système que l'on souhaite étudier. Du point de vue des méthodes TB traditionnelles, les forces de la DFTB sont l'existence de son fondement *ab initio*, la

dépendance aux charges atomiques fluctuantes, la recette de paramétrisation et le fait de pouvoir former/casser des liaisons, i.e. une plus grande transférabilité, a priori, que les méthodes TB empiriques.

Notons enfin que, depuis le développement de ces équations, de nombreuses modifications/améliorations de la DFTB ont été proposées qui consistent soit à améliorer les approximations de la DFTB par rapport à la DFT, soit à importer des améliorations de la DFT vers la DFTB. Citons de façon non exhaustive : le développement d'une approche unrestricted [46], l'extension aux conditions périodiques et au calcul de structures de bandes [47], l'amélioration de la description des charges atomiques pour aller au delà de l'approximation de Mulliken [P39][48], l'introduction d'une contribution de dispersion [49–51] en suivant le schéma phénoménologique de Grimme [52], l'inclusion de termes du troisième ordre dans le développement de Taylor introduisant une dépendance du terme de Hubbard avec l'occupation [53], le développement de schéma de séparation de portée afin d'introduire de l'échange HF à grande distance [54], la combinaison avec une interaction de configuration [P36] et l'extension aux états excités en adaptant la réponse linéaire (équations de Casida pour la DFTB [55]). Enfin, la DFTB peut être couplée à des théories de plus bas niveau dans un schéma QM/MM afin d'inclure des effets d'environnement [56, 57] ou bien à des théories de plus haut niveau (comme la DFT) dans un schéma QM/QM' [58].

2.2 Méthodes d'exploration de surfaces d'énergie potentielle

La problématique de l'exploration de PES peut être abordée à partir de la référence [59]. Dans les cas les plus simples, le calcul de l'énergie potentielle selon un degré de liberté nucléaire pertinent peut être suffisant pour extraire certaines propriétés (comme une fréquence de vibration par exemple). Dès que le nombre de degrés de liberté augmente, les surfaces deviennent plus complexes et peuvent présenter plusieurs minima (le minimum global et des états métastables), des bassins plus ou moins larges associés à ces minima, des points-selles (cols) entre ces bassins. Lorsque les gradients de l'énergie potentielle sont disponibles (de façon exacte (analytique) ou approchée par différence finie ou extrapolation), il est possible de trouver les points caractéristiques en partant d'une géométrie intuitive à partir du sens chimique. Par exemple, en suivant les gradients, on trouvera un minimum de la PES à proximité du point de départ. Un état de transition sera recherché en minimisant l'énergie selon tous les degrés de liberté sauf un (ou quelques-uns) pour lequel on cherchera à maximiser l'énergie. Les approches précédemment citées nécessitent toujours une intuition de la chimie du système en construisant les géométries initiales. Une telle intuition devient impossible pour des systèmes contenant des centaines de degrés de liberté et la recherche des structures stables devient alors un défi. De plus, l'identification des points caractéristiques est souvent loin d'être suffisante pour calculer des propriétés de systèmes évoluant à une certaine énergie ou température et qui visitent un grand nombre de géométries. Il devient alors nécessaire de réaliser une exploration globale de la PES. Les deux méthodes les plus couramment utilisées pour cela sont la dynamique moléculaire (MD) et l'exploration Monte Carlo (MC, le plus souvent en utilisant l'algorithme de Métropolis [60]). Le principe de la MD est de résoudre les équations de Newton pour propager classiquement les noyaux sur la PES, alors que dans l'approche MC, des déplacements aléatoires des positions des atomes sont réalisés et acceptés avec un critère de probabilité. La MD est plus naturellement tournée vers la simulation de systèmes isolés (état microcanonique) mais il est possible d'y adjoindre des thermostats pour décrire l'ensemble canonique. De même, une

simulation MC est plus naturelle dans l'état canonique, le critère d'acceptation d'une nouvelle structure étant le critère de Boltzmann, une formulation microcanonique étant cependant également possible. Il existe un grand nombre de méthodes dérivées de la MD ou du MC (Bassin Hopping [61, 62], schémas du type Parallel Tempering [63–65], Smart MC [66], ...). Notons également que les algorithmes génétiques [67] ou de particule swarm [68] constituent d'autres familles d'exploration globale qui peuvent s'avérer plus ou moins puissantes que les précédentes en fonction du contexte. La MD est la méthode de choix pour décrire la réactivité chimique puisqu'il est possible de simuler explicitement la collision de deux réactants puis d'analyser les produits de la réaction.

Notons pour terminer cette partie sur les méthodes de la chimie quantique que la séparation de la dynamique nucléaire et électronique mentionnée en introduction n'est pas toujours possible. C'est par exemple le cas lorsque les électrons ont beaucoup d'énergie ou bien lorsque les états stationnaires électroniques deviennent proches. Dans ce cas, la dynamique des électrons ne peut plus être découplée de celle des noyaux. Je présenterai en section 4.5 certaines techniques que nous mettons en place afin de traiter ce type de dynamique dite non adiabatique.

3 Calcul de l'énergie potentielle électronique

En préambule de ce chapitre consacré aux améliorations de l'hamiltonien DFTB, je mentionne sans les détailler les récentes implémentations dans le code deMonNano de méthodes déjà publiées par d'autres groupes : (i) la prise en compte des termes de troisième ordre dans le développement de Taylor à la base de la DFTB [69], (ii) une correction du terme de second ordre pour les liaisons hydrogène [70], (iii) une version "unrestricted" de la DFTB qui se traduit par un terme de polarisation de spin [46] ainsi qu' (iv) une version périodique de la DFTB [47]. Cette dernière approche permet à l'utilisateur de choisir un certain nombre de points k pour décrire la périodicité du système. Il est alors possible de calculer des structures de bandes pour des systèmes présentant différents types de périodicité (cubique, rectangulaire ou même triclinique) mais aussi de réaliser des optimisations ou des simulations de MD. Les améliorations originales de l'hamiltonien DFTB pour traiter des systèmes dans l'état fondamental (section 3.1) ou excité (section 3.2) vont être à présent détaillées.

3.1 Etat électronique fondamental

3.1.1 Paramétrisation de la DFTB

Collaboration : F. Spiegelman, A. Simon, N. Tarrat

Publications [P14,P 25,P 35,P 37]

Il existe plusieurs groupes dans la communauté DFTB qui développent de façon systématique de nouveaux paramètres pour la DFTB. Citons par exemple les travaux de Wahiduzzaman *et al.* [71] qui ont pour objectif de générer un jeu complet couvrant l'ensemble du tableau périodique ou ceux des groupes de T. Frauenheim et M. Elstner qui mettent régulièrement à disposition sur le site de dftb.org de nouveaux paramètres DFTB. Je ne me suis jamais inscrit dans ce type de démarche de développement intensif de paramètres même si j'ai, à plusieurs reprises, été amené à modifier des paramètres existants afin de les adapter aux systèmes que nous souhaitions étudier. Ce travail est toujours accompagné d'une phase de validation à partir de calculs de référence.

		SCC-DFTB	SCC-DFTB [†]	B3LYP
		sans correction	avec correction	
[SiC ₁₀ H ₈] ⁺		3.58	2.50	2.67
[SiC ₁₆ H ₁₀] ⁺	(1)	2.94	2.08	2.08
	(2)	2.73	1.90	1.86
[SiC ₂₄ H ₁₂] ⁺		2.88	1.97	1.95
[SiC ₃₂ H ₁₄] ⁺	(1)	2.60	1.71	1.69
	(2)	2.53	1.62	1.58
	(3)	2.51	1.58	1.57

TABLE 1 – Energies de liaison (eV) des isomères les plus stables [SiPAH]⁺.

Complexes Si/Fe-PAH

Dans le cadre d'une collaboration avec l'IRAP, nous souhaitons modéliser les spectres IR de PAH en présence d'hétéroatomes comme le fer ou le silicium dans un contexte astrophysique (cf. section 6.1.5 pour les résultats). Afin d'étudier les interactions d'un atome de silicium avec un PAH, nous avons choisi le seul jeu de paramètre existant à cet époque [72, 73] contenant les interactions entre paires d'atomes C-H-Si et qui avait été développé dans un contexte très différent (agrégats de silicium purs ou bulk Si-C). Nos premiers tests ont montré des déformations géométriques par rapport à des calculs DFT (B3LYP/D95++**) et surtout une surestimation des énergies de dissociation Si-PAH (2.9 eV au lieu de 2.1 eV en DFT). Au niveau de la densité électronique, il est apparu que dans un cation $[Si - C_{16}H_{10}]^+$, une partie trop importante de la charge était portée par le silicium (30 % au lieu de 13 % en DFT). En modifiant les énergies des orbitales atomiques du silicium afin de reproduire un écart entre le potentiel d'ionisation du silicium et celui des PAH comparable à ce que l'on trouve en DFT, nous avons généré un nouveau jeu de paramètre rétablissant 12 % de la charge sur le PAH et permettant de retrouver de bonnes géométries. Cette première modification ne corrigeait cependant pas les énergies de dissociation, toujours trop élevées. Nous avons donc appliqué une formule empirique sur les éléments de matrices de l'hamiltonien DFTB afin de réduire cette énergie de dissociation (cf. table 1), tout en maintenant un bon comportement au niveau des géométries et de la distribution de charge. La figure 1 (gauche) montre le comportement de la PES lors d'un déplacement du silicium selon un chemin arbitraire au dessus (2 Å) d'un coronène. On voit que les courbes DFT et DFTB ont le même comportement, du moins semi-quantitativement.

Dans une étude similaire, c'est le comportement d'atomes de fer sur des PAH que nous avons cherché à reproduire. Comme le montre la figure 1 (droite) représentant un chemin dissociatif d'un atome de fer à la surface d'un coronène, la zone correspondant à la dissociation est mal reproduite en DFTB avec les paramètres initiaux (pris de la littérature [74] et notés DFTB*), l'atome de fer pouvant même être piégé dans un puits relativement stable à l'extérieur du squelette carboné. Une correction consistant à appliquer un facteur multiplicatif sur les éléments de matrices impliquant les orbitales atomiques du fer et celles du carbone a permis de retrouver un comportement correct à la dissociation tout en conservant une bonne description des puits et barrières rencontrés au dessus du squelette carboné (courbe rouge).

Métaux

Dans le cadre d'une collaboration avec le Centre d'Élaboration de Matériaux et

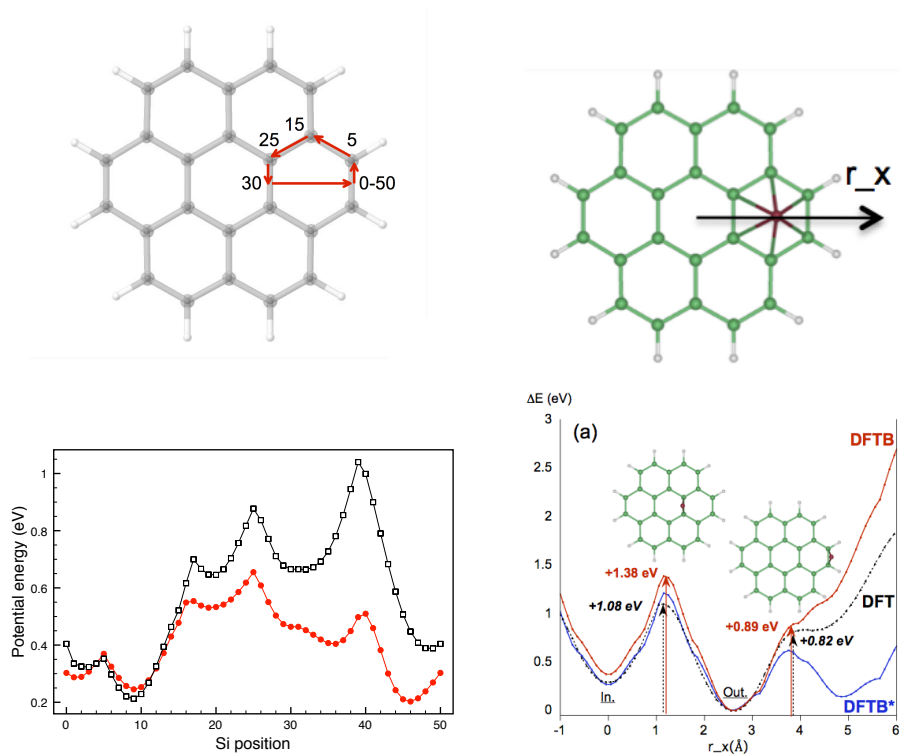


FIGURE 1 – Gauche : Profils d'énergie potentielle lors de la diffusion d'un atome de silicium (gauche) ou de fer (droite) sur un coronène selon un chemin arbitraire au niveau DFTB (**rouge**) et B3LYP/D95++** (**noir**)

d'Études Structurales (CEMES, N. Tarrat, J. Morillo, M. Benoit) et le Laboratoire Collisions Agrégats Réactivité (LCAR, D. Lemoine), je me suis intéressé à la modélisation des métaux en DFTB. L'objectif est d'une part d'étudier le dépôt de petites molécules biologiques sur des surfaces d'or et d'autre part de simuler des impacts d'atomes d'hydrogène sur des surfaces d'argent et de comprendre la reconstruction de surface qui s'en suit. Dans ces deux cas, nous devons être capables de décrire les atomes ayant un comportement de type bulk-crystal (sous la surface d'argent ou à l'intérieur de gros agrégats d'or) et ceux impliqués dans des surfaces irrégulières (suite à la collision ou en périphérie de nanoparticules amorphes), et dont le comportement est plus proche d'un atome dans un petit agrégat. Nous avons donc entrepris de tester la capacité des paramètres existant pour l'or [75, 76] et l'argent [77] afin de traiter le bulk et les agrégats atomiques.

Alors que l'or et l'argent présentent des similarités car ils appartiennent au même groupe du tableau périodique, leurs comportements diffèrent en ce qui concerne la taille caractéristique de transition depuis des structures planes pour les petits agrégats à des structures tridimensionnelles pour les agrégats plus gros. Cette transition a lieu autour de 6-7 unités pour l'argent et autour de 11 unités pour l'or. L'origine de cette différence a été attribuée aux effets relativistes dans l'or qui ont pour effet d'augmenter au niveau des atomes isolés le gap séparant l'orbitale virtuelle p et les orbitales occupées (s et d) [78]. Les effets relativistes ont également pour effet de modifier l'extension des orbitales et donc de modifier leurs couplages. Les hybridations s-d favorisent les structures 2D alors que la contribution de l'orbitale p, plus basse et donc plus accessible dans l'argent, joue en faveur de structures 3D.

Dans le cas de l'argent, nous avons noté que le jeu de paramètres existant [77] donnait un bon comportement pour les propriétés élastiques du bulk. En revanche, les énergies de cohésion du bulk et de liaison des agrégats étaient trop grandes et la transition 2D/3D arrivait légèrement trop tôt (4 unités au lieu de 6-7). Une légère modification empirique (multiplication par un facteur 0.9) des éléments interatomiques de la matrice hamiltonienne a permis de corriger ces défauts tout en conservant de bonnes propriétés élastiques pour le bulk (cf. figure 2 et table 2).

Dans le cas de l'or, les deux jeux de paramètres existants [75, 76] permettaient soit de reproduire correctement le bulk mais pas la préférence pour les structures 2D au niveau des agrégats (transition 2D/3D à 6 au lieu de 11), soit le contraire. Il est apparu que le gap entre les orbitales p et s/d du jeu de paramètres reproduisant bien le bulk était trop faible par rapport à ce que l'on attend au niveau DFT. En relevant le niveau de l'orbitale p, nous avons obtenu un nouveau jeu de paramètres qui conservait un bon comportement au niveau du bulk mais également au niveau des agrégats (énergies de liaison, transition 2D/3D) (cf. figure 2 et table 2). On peut noter ici que la définition des orbitales virtuelles est plus délicate que celle des orbitales occupées. Il est par exemple connu qu'au niveau HF, ces orbitales sont trop diffuses. En DFT, la signification de ces orbitales est même discutable. Leurs énergies étant calculées avec la densité de l'état fondamental, elles sont généralement sous estimées et augmentent lorsqu'elle deviennent occupées, comme par exemple dans un anion. En conséquent, il existe toujours un certain flou dans la valeur qu'il convient de prendre comme énergie pour ces orbitales en DFTB.

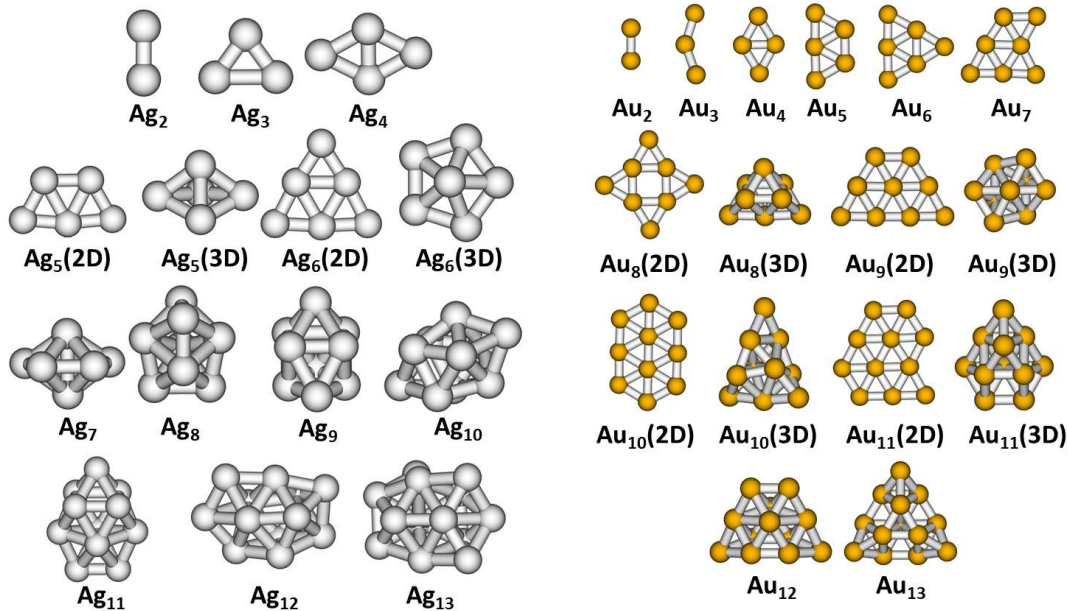


FIGURE 2 – Structures les plus stables pour les agrégats d'argent (gauche) et d'or (droite) au niveau DFTB.

Au delà de la transition 2D/3D, nous avons validé les nouveaux paramètres en ce qui concerne les principales propriétés des petits agrégats, du bulk et la continuité

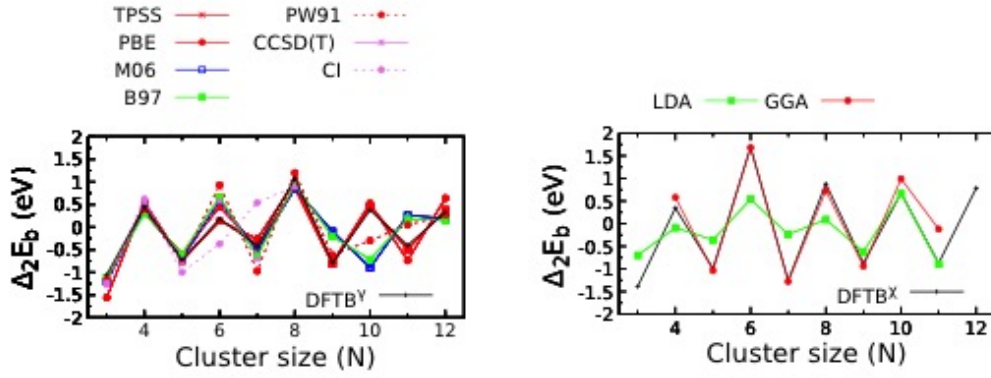


FIGURE 3 – Dérivées secondes des énergies des agrégats d’argent (gauche) et d’or (droite) en fonction de la taille des agrégats. Calculs ab initio des références suivantes pour l’argent : TPSS[80], PBE[81], M06-B97-PW91[82]), CCSD(T)[82], CI[83] et l’or : LDA [84], GGA [81].

lors du passage des agrégats au bulk. Une caractéristique des petits agrégats est la présence de *nombre magiques* dénotant une stabilité particulière pour certaines tailles. Un agrégat de taille N est d’autant plus stable que l’énergie à fournir pour retirer une unité de cet agrégat est plus importante que l’énergie à fournir pour retirer une unité de l’agrégat contenant $N+1$ atomes. La stabilité se mesure donc à partir de la dérivée seconde discrète de l’énergie avec le nombre d’unités : $\Delta_2 E = (E_{N+1} - E_N) - (E_N - E_{N-1})$ où E_N est l’énergie d’un agrégat de N unités. La figure 3 montre que les paramètres DFTB permettent de reproduire les alternances de stabilité paire/impaire. Les agrégats métalliques sont à ce niveau assez proches d’un modèle de type Jellium. Dans ce dernier, un agrégat est représenté par un super-atome dont les électrons de valence sont soumis à une densité de charge positive constante dans une sphère (Jellium 3D) ou un disque (Jellium 2D) et nulle à l’extérieur. Les orbitales de ce super-atome présentent des similitudes avec celles de l’atome (mêmes nombres quantiques, n, l, m) mais l’ordre énergétique est différent. Pour revenir aux agrégats métalliques (figure 3), les alternances de stabilité paire-impair peuvent être apparentées au remplissage complet ou partiel de chaque orbitale du super-atome équivalent. Les présences de légers nombres magiques à 8 pour l’argent et à 6 pour l’or sont également reproduites. Ces derniers peuvent s’expliquer en considérant des superatomes 3D ou 2D, (i.e. Jellium 3D pour l’argent et 2D pour l’or), des résultats déjà connus au niveau DFT [79].

Grâce au calcul des énergies de cohésion (ϵ_{coh} , énergies de liaison ramenées au nombre d’atomes) pour de plus grands agrégats avec des structures génériques (cuboctaèdres, icosaèdres, etc...), nous avons déduit la loi suivante :

$$\epsilon_{coh}(N) = \epsilon_v(N_v + \sum_i (c_i/c_v)^{\alpha_i} N_i)/N \quad (4)$$

où N_v et $N_{i=1,2,3}$ sont les nombres d’atomes à l’intérieur, sur les surfaces, arêtes et pointes de l’agrégat. ϵ_v est l’énergie de cohésion des atomes internes, cette dernière étant pondérée pour les autres atomes par le rapport entre leur coordination c_i et celle des atomes de volume c_v . Dans cette formule, les seuls paramètres libres sont l’énergie des atomes internes ϵ_v qui correspond à l’énergie du bulk et les exposants α_i . La figure 4 montre la qualité des fits obtenus avec cette approche. Le calcul de l’énergie de cohésion avec cette approche et avec un calcul périodique (points k) donne des résultats très

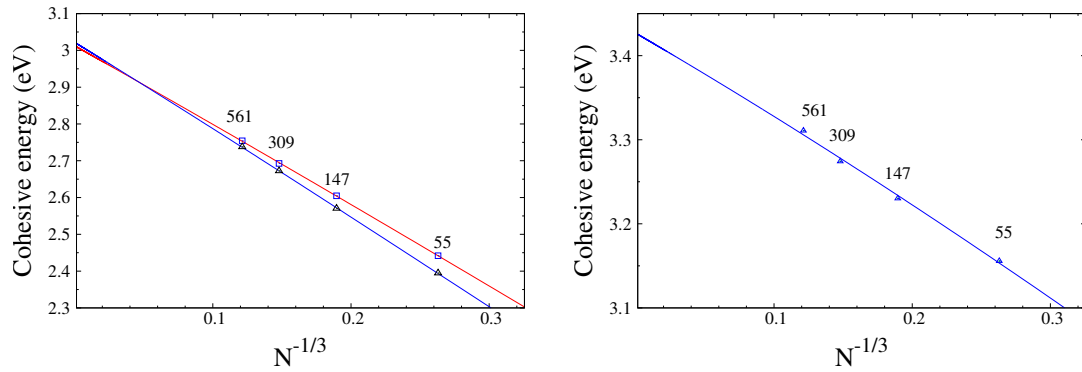


FIGURE 4 – Energies de cohésion obtenues pour des agrégats de grandes tailles en DFTB (triangles = icosaèdres et carrés = cuboctaèdres) et par l’extrapolation (formule 4, courbe continues).

proches des valeurs expérimentales (3.02/3.02/2.95 eV pour l’argent, 3.43/3.39/3.69 eV pour l’or), confirmant la cohérence de la description des agrégats au bulk.

Property	Ag			Au		
	Exp. ¹	DFTB ^γ	DFT-GGA ²	Exp. ³	DFTB ^x	DFT-GGA ⁴
a_0	4.0857	4.067	4.159 -4.069	4.0782	4.084	4.197
d_1	2.889	2.876	2.941 -2.877	2.884	2.889	2.968
E_{coh}	2.95	3.02	2.49 -3.445	3.69	3.39	3.21
B_0	108.72	124	83.3 -116	160-180	162	137.6

TABLE 2 – Valeurs expérimentales et théoriques du paramètre de maille a_0 (Å), distance au premier voisin d_1 (Å), énergie de cohésion E_{coh} (eV/at) et module d’élasticité isostatique B_0 pour l’argent et l’or. Références 1 : [85–87]; 2 : [88–90]; 3 : [85, 87, 91–93]; 4 : [94]

3.1.2 Modèle DFTB/MM

Collaboration : F. Spiegelman, A. Simon

Publication [P30]

L’objectif de ce projet était de décrire la perturbation des propriétés d’un système par une matrice d’argon, dans le cadre d’une collaboration avec le groupe de J. Mascetti qui étudie les PAH et l’eau dans ces environnements [95, 96]. Comme nous souhaitons garder un temps de calcul court tout en considérant un grand nombre d’atomes dans la matrice, nous avons développé un modèle couplant la DFTB pour décrire le système actif (PAH / eau) et une approche champ de force pour décrire les interactions entre les atomes d’argon. Dans ce modèle, le couplage entre la matrice et les atomes traités en DFTB se fait par un schéma proche de la théorie des perturbations dégénérées, où les éléments de la matrice hamiltonienne du système actif $H_{\mu\nu}$ sont perturbés par l’environnement. Ce type d’approche (au-delà d’une interaction classique entre le système actif et la matrice) permet de décrire certaines propriétés comme l’effet de la matrice sur le potentiel d’ionisation. Nous avons également ajouté une contribution décrivant la polarisation des atomes d’argon par le système actif. Le champ électrique ressenti par chaque atome d’argon est calculé à partir des charges atomiques du système décrit en

DFTB. L'énergie de polarisation est donc :

$$E^{pola} = -\frac{1}{2} \sum_{a \in Ar} \alpha_a |\vec{E}_a|^2 \quad (5)$$

avec

$$\vec{E}_a = - \sum_{\beta \in DFTB} \sqrt{f(R_{\beta a})} q_\beta \frac{\vec{R}_{\beta a}}{R_{\beta a}^3}$$

où α_a est la polarisabilité d'un atome d'argon a et f une fonction de coupure. Ce terme contenant les charges des atomes β du système actif, il intervient dans la résolution autocohérente de l'équation séculaire de la DFTB. On peut également voir qu'il aura une forme quadratique avec les charges atomiques, ce qui en DFTB est déjà le cas des termes de second ordre (cf. Eq. 2).

Au final, l'énergie du système complet est donc :

$$E^{DFTB/MM} = E_{rep} + V_{disp} + \sum_i^{occ} n_i \langle \phi_i | H_0 + W_{Ar} | \phi_i \rangle + \sum_{\alpha, \beta} (\gamma_{\alpha\beta} + \gamma_{\alpha\beta}^{pol}) q_\alpha q_\beta + V_{RgRg} \quad (6)$$

Les nouveaux termes, en bleu, sont constitués de deux termes classiques : V_{disp} décrivant les interactions de dispersion entre le système quantique et la matrice d'argon et V_{RgRg} un champ de force pour décrire les interactions entre atomes d'argon. Au niveau quantique, W_{Ar} est la perturbation au premier ordre des énergies des orbitales atomiques des atomes traités en DFTB. En pratique, ce terme est paramétré à partir de calculs *ab initio* CCSD(T) des états fondamentaux et excités pour des courbes d'approche entre un atome (C,N,O) et un atome d'argon. Il contient également des opérateurs de rotation pour passer des axes utilisés pour la paramétrisation aux axes du laboratoire. Le terme $\gamma_{\alpha\beta}^{pol}$ provient du développement de l'équation 5, il est facilement calculable à partir de produits scalaires :

$$\gamma_{\alpha\beta} = - \sum_{a \in Rg} (\alpha_a \sqrt{f_{el}(R_{\alpha a})} \sqrt{f_{el}(R_{\beta a})} \frac{\mathbf{R}_{\alpha a}}{R_{\alpha a}^3} \frac{\mathbf{R}_{\beta a}}{R_{\beta a}^3}) \quad (7)$$

Ainsi, il est intéressant du point de vue conceptuel de constater que la polarisation atomique en DFTB est un terme de second ordre par rapport aux charges atomiques mais qu'il est intrinsèquement un terme à trois corps qui ne peut donc être paramétré et la formule complète doit être utilisée pour chaque géométrie.

La figure 5 (gauche) montre l'accord obtenu pour les énergies de cohésion entre les résultats DFTB et des calculs *ab initio* CCSD(T) et DFT. De façon intéressante, l'accord est meilleur avec les calculs CCSD(T) qu'avec les calculs DFT. Cela semble moins surprenant si on rappelle que le modèle DFTB/MM a été paramétré à partir de calculs CCSD(T) et non DFT. Sur la figure 5 (droite), il apparaît que l'effet de l'environnement d'argon sur les potentiels d'ionisation est bien reproduit par le modèle. Notons que ce dernier résultat ne serait pas accessible avec une approche de type champ de force, alors qu'en DFTB/MM la description électronique explicite permet d'utiliser le même modèle quelle que soit la charge du système.

Ce modèle DFTB/MM a été utilisé par la suite par A. Simon et F. Spiegelman, en particulier dans le cadre de la thèse de C. Iftner afin de calculer les effets de la présence d'une matrice d'argon sur les spectres IR de PAH isolés et d'agrégats d'eau-PAH [97, 98]. De plus, dans le cadre de la thèse de L. Zheng, nous simulons la collision d'un atome d'argon avec soit un agrégat d'uracile et d'eau soit un dimère de pyrène afin de reproduire des expériences réalisées au LCAR (S. Zamith).

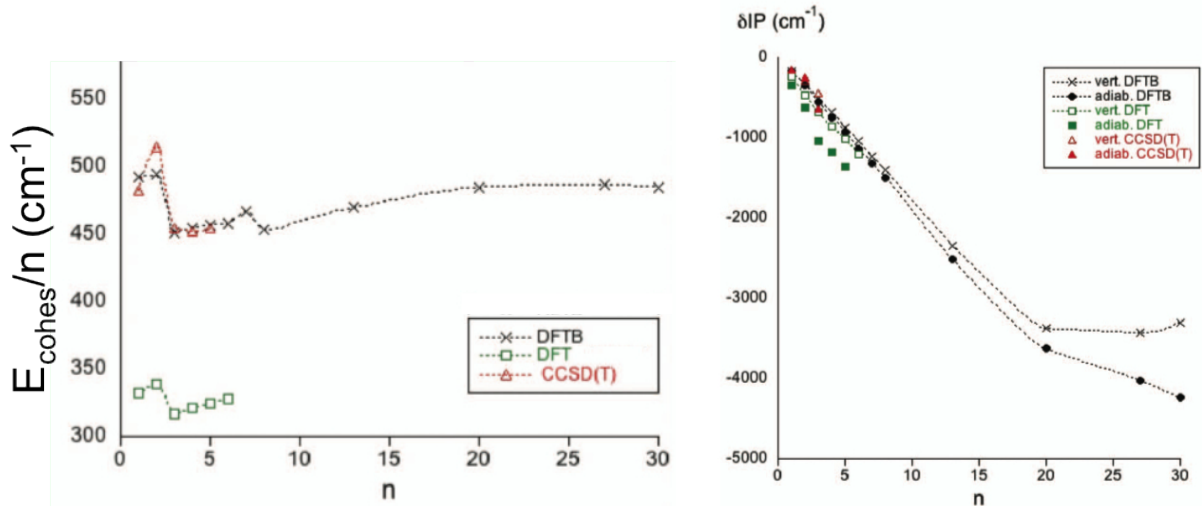


FIGURE 5 – Energies de cohésion (gauche) et potentiels d’ionisation (droite) d’une molécule de benzène entourée de n atomes d’argon obtenus en DFTB/FF ; DFT et CCSD(T).

3.1.3 Interactions intermoléculaires

Interactions faibles dans les agrégats neutres

Collaboration : L. Dontot, F. Spiegelman

Publications [P10,P 13,P 34,P 36,P 38,P 39]

Une part importante de mon travail concerne la modélisation des agrégats moléculaires, en particulier les agrégats comprenant des PAH et/ou de l’eau pour des problématiques astrophysiques et atmosphériques qui seront développées en section 6.2. Le traitement des agrégats neutres (celui des ions sera abordé dans la section suivante) nécessite une description fine des interactions intermoléculaires car les structures résultent d’une compétition délicate entre répulsion de Pauli, polarisation, interactions coulombiennes entre les fluctuations de charges des fragments et interactions de dispersion. Ces interactions de dispersion sont quasiment absentes en DFTB, la DFT dont elle est issue ayant déjà peine à les décrire avec les fonctionnelles standards. Il existe plusieurs corrections empiriques de dispersion à la DFTB [49, 50], comme cela est souvent fait pour la DFT [52, 99, 100]. J’ai importé dans deMonNano une nouvelle paramétrisation de ce terme de dispersion (terme en C^6/R^6 associé à une fonction de coupure). Une autre source d’erreur, cette fois propre à la DFTB, provient de la description du potentiel coulombien intermoléculaire par une interaction entre charges atomiques, calculées avec l’approche de Mulliken, là où la DFT fait interagir directement les nuages électroniques. Les charges de Mulliken sont connues pour donner une mauvaise description de ce potentiel coulombien. Un des problèmes est la prise en compte de la polarité des liaisons et de la façon dont les densités électroniques sont réparties entre les atomes. Dans ce schéma, un élément de la matrice densité $P_{\mu\nu}$ entre deux orbitales atomiques μ, ν correspond à $P_{\mu\nu}S_{\mu\nu}$ électrons. Ces électrons sont attribués à l’atome α si $\mu, \nu \in \alpha$. Dans le cas où μ et ν appartiennent à deux atomes α et β différents, alors ils seront arbitrairement attribués de façon égalitaire aux deux atomes, ce qui tend à réduire les dipôles de liaison. J’ai donc remplacé le calcul des charges par la méthode développée dans le groupe de Truhlar (charge modèle 3, CM3 [101, 102]) qui corrige les charges

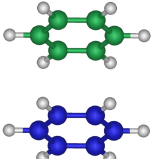
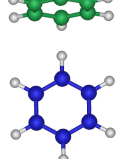
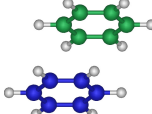
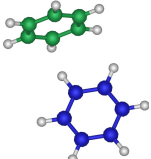
	SE	T	PD	Csob
				
DFTB	not stable	-0.40 (metastable)		
DFTB D1	4.4	2.52		
DFTB D2	3.03	2.01		
DFTB D2 CM3	1.47	2.93	2.41	2.97
CCSD(T)	1.53	2.77	2.62	2.84

TABLE 3 – Energies de liaison (kcal/mol) pour des structures caractéristiques du dimère de benzène neutre (calculs CCSD(T) issues de la référence [104]).

de Mulliken en ajoutant des dipôles sur les liaisons :

$$q_{\alpha}^{CM3} = q_{\alpha}^{Mull} + \sum_{\substack{atoms \\ \beta \neq \alpha}} [D_{Z_{\alpha}Z_{\beta}} B_{\alpha\beta}] \quad (8)$$

où $B_{\alpha\beta}$ est l'ordre de liaison de Mayer [103] qui est calculé à partir de la matrice densité. $D_{Z_k Z_{k'}}$ est un paramètre empirique par type de paire d'atomes (par exemple C-H) dont l'intensité peut être adaptée pour influencer sur l'attribution des électrons de la liaison plutôt à l'un ou l'autre des atomes. L'implémentation des gradients pour cette méthode a permis de réaliser des optimisations de géométries d'agrégats de PAH neutres. Nous avons commencé par valider cette approche sur les dimères de benzène, pour lesquels il existait des calculs de référence (CCSD(T)[104], SAPT[105, 106]). Nous avons en particulier discuté les compétitions fines entre structures en T ou en sandwich qui sont importantes pour les petits PAH. Par exemple, la table 3 montre qu'au niveau *ab initio* la structure en T est plus stable que la structure superposée éclipsée. Au niveau DFTB, en l'absence de correction, le dimère superposé n'est pas stable et la structure T est un état métastable (avec une énergie plus haute que l'énergie de dissociation). Lorsque l'on rajoute diverses corrections de dispersion, (DFTB-D1 ou DFTB-D2 dans la table 3), le dimère de benzène redevient stable mais la structure superposée (SE) est surstabilisée par rapport à la structure en T. Ce n'est finalement qu'en ajoutant la correction de charge CM3 que l'on retrouve le bon ordre énergétique des isomères. Les énergies de liaison des dimères de pyrène sont également en accord avec des calculs de référence SAPT [107]. Pour le coronène, nous avons calculé lors de ce travail des énergies de liaisons qui ont été confirmées un an plus tard, de nouveau par des calculs SAPT [108].

Bien que développée initialement pour les PAH, nous avons utilisé cette approche afin d'améliorer la description des interactions intermoléculaires dans d'autres composés. La procédure consiste à chaque fois à paramétrer les termes $D_{Z_k Z_{k'}}$ afin de reproduire pour un monomère soit le dipôle soit les charges atomiques calculés à un plus haut niveau de théorie. Nous prenons généralement comme référence les charges obtenues avec l'approche EPF (Electrostatic Potential Fitting [109]) car ces charges sont celles qui reproduisent au mieux le potentiel coulombien généré par la molécule et que notre objectif est de décrire, à terme, le potentiel coulombien généré par une molécule sur les autres unités d'un agrégat.

Ainsi, en paramétrant le terme D_{OH} , cette approche a montré son intérêt pour les agrégats d'eau isolés et en interaction avec une surface de PAH. Par exemple, l'énergie

de liaison du dimère d'eau est de 3.08 kcal/mol en DFTB vs 3.16 expérimentalement [110] et l'énergie de liaison d'un dimère d'eau sur un coronène est de 12.6 en DFTB et 12.8 en DFT. Notons enfin que cette correction a également été utilisée pour décrire des composés soufrés [P24] ou contenant de l'azote. Alors que cette correction a été initialement développée afin de corriger l'énergie d'interaction intermoléculaire, nous avons montré qu'elle améliorerait également le calcul des spectres infrarouges, en corrigeant les dérivées du dipôle moléculaire intervenant dans le calcul des intensités. Ainsi, nous utilisons le dipôle obtenu à partir de cette définition de charges afin de calculer les spectres IR anharmoniques issus de trajectoires de dynamique moléculaire (cf. section 6.1.5).

Il faut cependant noter que cette correction de charge est relativement lourde en terme de temps de calcul, en particulier lorsqu'il s'agit de calculer les gradients, et que son implémentation pour les systèmes périodiques est loin d'être triviale. En conséquent, nous avons mis en place une alternative, qui consiste à se rapprocher de la formulation des charges proposée par Mulliken mais en introduisant un biais lors de l'attribution de la densité électronique interatomique concernée :

$$\phi_\mu(r)\phi_\nu(r) \simeq \frac{1}{2}S_{\mu\nu}((1 + t_{\mu\nu})|\phi_\mu(r)|^2 + (1 - t_{\mu\nu})|\phi_\nu(r)|^2) \quad (9)$$

$t_{\mu\nu}$ est un paramètre empirique compris entre -1 et 1 qui permet de retrouver les charges de Mulliken pour $t_{\mu\nu} = 0$. Cette approche appelée WMull (Weighted Mulliken) est facilement transférable aux systèmes périodiques, n'alourdit pas le calcul des gradients et permet de retrouver une qualité équivalente à celle obtenue avec les charges CM3. La figure 6 représente par exemple l'évolution de l'énergie d'interaction dans divers agrégats d'eau. Les corrections CM3 et WMull donnent des résultats équivalents, très proches des calculs de référence CCSD [111] et bien meilleurs que la formulation originale de la DFTB avec les charges de Mulliken.

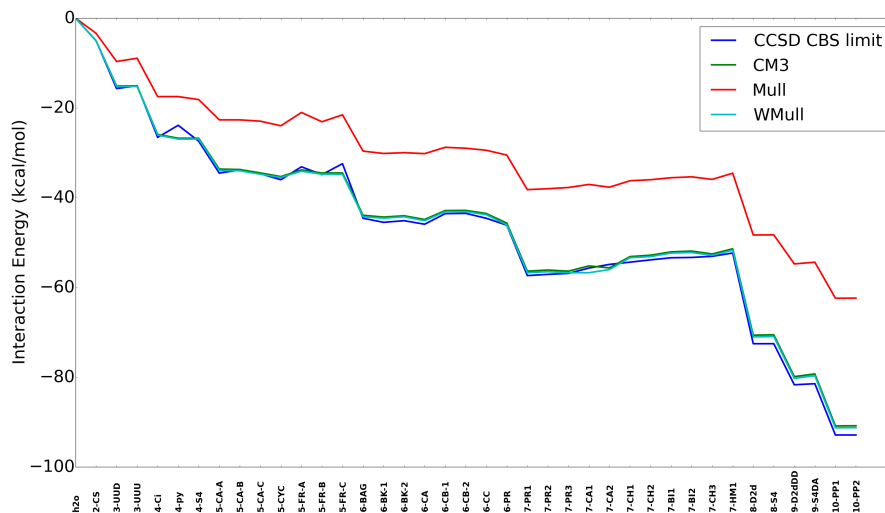


FIGURE 6 – Energies d'interaction d'agrégats d'eau : comparaisons de calculs de référence (CCSD-CBS limit) [111] et SCC-DFTB utilisant les charges par défaut (Mulliken), CM3 ou WMull. L'axe des abscisses représente les agrégats d'eau par taille croissante (acronymes issus de la référence [111])

Résonance de charge

Lorsque nous nous sommes intéressés au cas des agrégats moléculaires cations, nous avons été confrontés au problème du traitement de la délocalisation de charge en DFT. En fait, cette faiblesse est bien connue car elle est déjà présente dans un problème aussi simple que la dissociation de la molécule H_2^+ [112]. La DFT (et donc la DFTB) souffre d'un problème d'auto-interaction qui empêche le traitement correct de la résonance de charge entre différentes unités, quand ces dernières sont séparées par une grande distance, comme c'est le cas entre les différentes unités d'un agrégat moléculaire ou dans le cas de H_2^+ dès que la distance interatomique augmente. Le phénomène de résonance de charge est mal décrit en DFT (donc en DFTB) à cause de la nature très multiconfigurationnelle de la fonction d'onde qui est mal prise en compte par les fonctionnelles d'échange-corrélation disponibles. Cela se traduit par une surestimation des énergies de liaison et un mauvais comportement de la courbe de potentiel de dissociation. Par exemple, lors de la dissociation d'un dimère de benzène cation (figure 7), le système tend vers une configuration où les deux fragments portent chacun une demi-charge. Il existe alors une artificielle répulsion coulombienne entre ces deux demi-charges. De plus, à l'infini, l'énergie du système est beaucoup plus basse que celle attendue (c.à.d. la somme des énergies d'une molécule neutre et d'une molécule chargée, prise comme référence zéro d'énergie, sur la figure 7). Cet artéfact provient de la difficulté de la DFT à traiter des systèmes avec un nombre d'électron fractionnaire [113–115]. L'énergie d'une molécule, en l'absence de relaxation intramoléculaire, devrait varier linéairement avec le nombre d'électrons lorsque l'on passe d'une charge nulle à une charge +1 (principe de Perdew-Parr-Levy-Baldur [116]). En particulier, l'énergie d'une molécule de charge +0.5 devrait être la moyenne de l'énergie d'une molécule neutre et de celle d'un cation. A la dissociation, l'énergie de deux molécules à moitié chargées devrait donc être la somme des énergies d'une molécule neutre et d'une molécule chargée. En pratique, les fonctionnelles traditionnelles donnent une énergie plus basse pour une molécule à moitié chargée que la valeur attendue, responsable du comportement à l'infini de la courbe de dissociation obtenue en DFTB sur la figure 7 et de la tendance à surestimer la délocalisation de charge dans les agrégats cations.

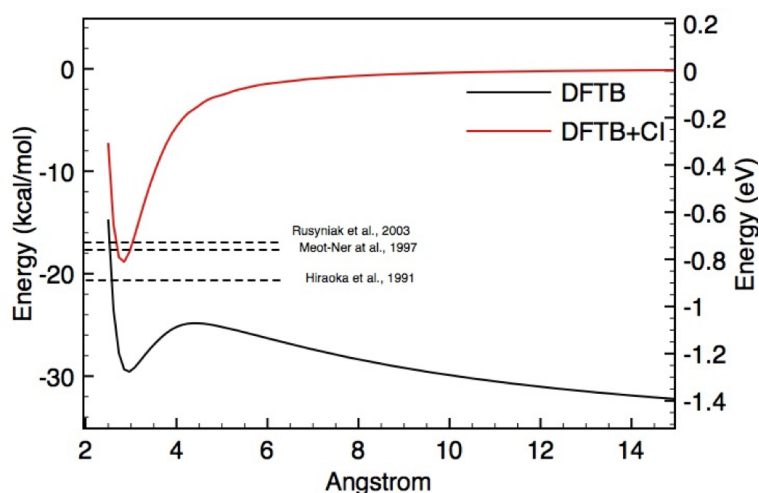


FIGURE 7 – Profil d'énergie potentielle lors de l'approche en géométrie superposée éclipsée d'un dimère de benzène cation en DFTB et DFTB-CI. Les valeurs des énergies d'interaction expérimentales sont indiquées par les pointillés [117–119]

Les approches basées sur la séparation des interactions entre courtes et longues portées [120–122] ont pour objectif de résoudre les problèmes associés à l'échange-correlation à grande distance. Notons d'ailleurs qu'une fonctionnelle à séparation de portée [123] a été récemment adaptée à la DFTB dans le groupe de T. Niehaus [124]. Wu et Van Voorhis [125] ont développé une autre méthode combinant la DFT et une approche de type interaction de configurations (CI) pour traiter la délocalisation de la charge dans les grandes molécules. J'ai adapté cette méthode pour la DFTB. Elle permet de prendre en compte explicitement la nature multi-configurationnelle de la fonction d'onde. Si l'on prend comme exemple le cas d'un dimère cation $(AB)^+$, la fonction d'onde est décomposée sur une base de configurations à charges localisées : $|\Psi_{(AB)^+}\rangle = a|\Psi_{A+B}\rangle + b|\Psi_{AB^+}\rangle$. L'énergie du système $E_{(AB)^+}$ et les coefficients de la fonction d'onde sont obtenus par une petite interaction de configurations (approche de type Valence Bond) :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{E}_1 & \mathbf{t}_{12} \\ \mathbf{t}_{21} & \mathbf{E}_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = E_{(AB)^+} \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{S}_{12} \\ \mathbf{S}_{21} & \mathbf{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \quad (10)$$

Les éléments de matrices (E, t, S) sont obtenus à partir de calculs de DFTB-contrainte, c.à.d. où l'on force la charge à être localisée sur l'un des sous-fragments. En pratique, pour trouver ψ_{A+B} et l'énergie correspondante, on va résoudre le problème variationnel (équation séculaire de la DFTB) avec un terme supplémentaire comprenant un paramètre de Lagrange λ_A et un projecteur de la densité sur le sous-fragment A , P_A :

$$(H^0 + H^1(q) + \lambda_A P_A)C_i = \epsilon_i S C_i \quad (11)$$

Il faut alors intégrer, dans le cycle autocohérent sur les charges, la recherche du paramètre de Lagrange λ_A qui permet de satisfaire la contrainte. L'énergie DFTB obtenue correspond à l'un des éléments diagonaux $E_1 = E_{A+B}$ de l'équation 10. On construit ensuite la configuration ψ_{A+B} comme un déterminant de Slater à partir des orbitales moléculaires obtenues. Cette procédure est alors répétée, cette fois en localisant la charge sur la seconde unité pour obtenir ψ_{AB^+} et $E_2 = E_{AB^+}$. Les configurations ψ_{A+B} et ψ_{AB^+} permettent de calculer les recouvrements $S_{12} = S_{21}$. Enfin, le calcul du terme de saut (t_{12}) fait intervenir les énergies des formes contraintes ainsi que divers recouvrements entre ces dernières. Dans l'approche DFTB-CI, l'idée est de traiter la corrélation dynamique sur les molécules par la DFTB contrainte et la corrélation statique associée à la résonance de charge au niveau du CI. A aucun moment, un calcul de DFTB n'est réalisé pour un système avec des charges fractionnaires sur les sous-fragments et donc présentant un artéfact d'auto-interaction. La figure 7 montre que la DFTB-CI ne présente pas les artéfacts du calcul DFTB discutés plus haut (répulsion en $1/R$ et mauvaise limite de dissociation). De plus, l'énergie de liaison est en accord avec les valeurs expérimentales (pointillés horizontaux sur la figure 7) [117–119].

Un travail conséquent a consisté à dériver et implémenter les gradients analytiques pour cette approche. La stratégie en deux étapes (DFTB avec contrainte puis CI) nous empêche d'utiliser des simplifications comme le théorème Hellman-Feynman et cela nécessite le calcul des dérivées des orbitales moléculaires pour la DFTB avec contrainte de charge. Cette étape a nécessité le développement d'une stratégie originale pour la résolution de ces équations par rapport à leur équivalent en DFT (ou DFTB) standard (équations dite "coupled perturbed").

Notons pour terminer que le modèle DFTB-CI reste bien plus couteux que la DFTB. Nous avons donc développé un modèle alternatif pour certaines applications (cf. section 6.2.3), appelé FFF(Fast Force Field)-CI. Nous calculons alors de façon simplifiée les

termes de la matrice CI (équation 10), les termes diagonaux étant obtenus par une approche de type champ de force avec des charges atomiques adaptées à la configuration considérée. Les termes de transfert de charges (termes hors diagonaux) sont déterminés avec une formule empirique à partir du recouvrement entre les HOMO des molécules impliquées. Ce modèle ne résout aucune équation séculaire de la DFTB mais utilise les termes de recouvrement des orbitales atomiques de la DFTB ainsi que les coefficients des orbitales moléculaires obtenus une seule fois pour les molécules isolées, neutre ou chargée. La figure 8 montre que, sur un chemin particulier de la PES, les principales caractéristiques sont reproduites par ce modèle simplifié. L'inconvénient de ce modèle est d'interdire la relaxation géométrique intramoléculaire.

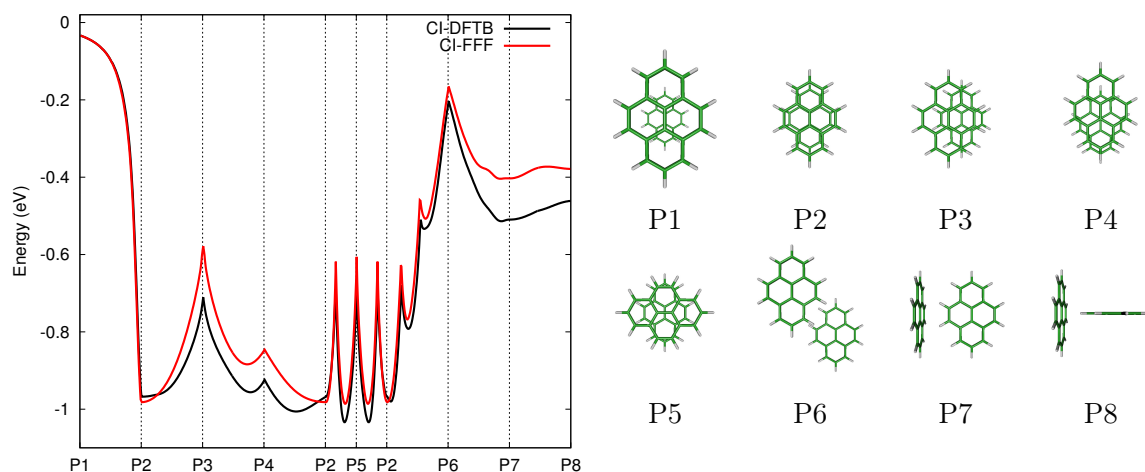


FIGURE 8 – Comparaison des modèles DFTB-CI et d’une version simplifiée (FFF-CI) le long d’une coupe de PES d’un dimère de pyrène cation.

3.2 Etats électroniques excités

Je détaille à présent les développements réalisés afin de modéliser les états électroniques excités en DFTB. Je commence par le traitement de la résonance d’excitations dans les agrégats moléculaires car il s’agit d’une évolution du modèle DFTB-CI qui vient d’être présenté, avant de décrire un développement associé aux états électroniques excités dans un cadre moléculaire.

3.2.1 Résonance d’excitations

Collaboration : F. Spiegelman, N. Suaud, L. Dontot

Publication [P26]

De la même façon que l’on parle de résonance de charge dans un agrégat cation (la fonction d’onde est une combinaison linéaire des configurations où la charge est sur chacune des unités), il peut exister dans ces agrégats des résonances d’excitation, i.e. des états excités qui peuvent être décrits comme une combinaison linéaire d’excitations localisées sur chacune des unités. Afin de traiter la résonance de charge et d’excitation dans un même modèle, nous avons apporté une extension au modèle DFTB-CI en agrandissant l’espace des configurations utilisées (modèle DFTB-EXCI). Cela consiste à ajouter des configurations correspondant à des excitations localisées sur les unités constituant l’agrégat. Dans le cas du dimère, les nouvelles configurations sont de la

forme $\{\psi_{A^{**}B}, \psi_{AB^{**}}, \psi_{A+B^{**}}, \dots, \psi_{A^{**}B}\}$. Le symbole * symbolise des excitations localisées sur l'un des deux sous-fragments. Ces configurations sont obtenues en modifiant les occupations des orbitales obtenues par le calcul DFTB-contrainte. L'énergie de ces configurations est recalculée en utilisant la nouvelle densité. Lors de la seconde étape les résonances d'excitations entre différentes unités sont alors traitées au niveau du CI. Plusieurs approximations ont été nécessaires afin de calculer les éléments de la matrice CI associés à ces nouveaux états. Nous avons également introduit le calcul des forces d'oscillateur pour les excitations depuis le fondamental.

Les résultats sont illustrés sur la figure 9 pour des dimères cations de benzène (haut) et de pyrène (bas) dans une approche superposée éclipsée. Dans le cas du benzène, on observe à grande distance (dissociation) 3 limites correspondant respectivement à l'énergie d'un benzène neutre plus l'énergie d'un benzène cation, ce dernier étant dans son état (i) fondamental (trou dans la HOMO de type π) (ii) 1er état excité (trou dans la HOMO-1 de type σ) ou (iii) 2nd état excité (trou dans l'orbitale HOMO-2 de type π). A plus courte distance, chacun de ces états se dédouble, c'est le *splitting*, à cause de la résonance de charge pour la paire du bas et d'excitation pour les courbes supérieures. Le splitting est d'autant plus grand que le recouvrement entre les orbitales acceptant la charge sur chacune des molécules est important. Les orbitales π des deux molécules peuvent présenter un fort recouvrement contrairement aux orbitales σ . Ainsi, lorsque la charge résonne entre les deux HOMO des molécules de benzène, le splitting est important, car gouverné par le recouvrement entre les orbitales HOMO (orbitales π). Le splitting est important pour les mêmes raisons, lorsque la charge résonne entre les deux orbitales HOMO-2 (orbitales π) mais pas lorsque la charge résonne entre les deux orbitales HOMO-1 car ces dernières sont de nature σ . Dans le cas du pyrène cation, les premiers états excités correspondent à des trous dans des orbitales π , les splitting sont donc qualitativement similaires pour les premiers états excités du dimère cation (figure 9, bas gauche). Si les états ne se couplent que deux à deux dans l'approche superposée éclipsée, les mélanges deviennent possibles si l'on brise cette symétrie, par exemple en réalisant la rotation d'un pyrène au dessus de l'autre (figure 10, gauche). Nous avons validé l'approche DFTB-EXCI en réalisant des calculs *ab initio* CASPT2 (Coll. N. Suaud). On peut voir (figure 10) que les aspects discutés précédemment sur les splittings et couplages d'états sont confirmés par les calculs CASPT2 ainsi que l'évolution des forces d'oscillateur correspondant aux deux premières excitations. Notons que la réalisation de ces calculs CASPT2 a nécessité plusieurs semaines alors que les résultats DFTB-EXCI sont obtenus en quelques minutes.

3.2.2 Etats excités de molécules à couche ouverte

Collaboration : C. Dubosq

L'approche TD(Time-Dependant)DFTB est l'équivalent de la TDDFT (réponse linéaire) pour la DFTB (Niehaus et al. [126]). Le déroulement des équations qui permettent de passer de la DFT à la TDDFT s'adapte facilement au cadre de la DFTB et on aboutit à l'équivalent des équations dites de 'Casida' [127] qui s'expriment en fonction des éléments de matrices de la DFTB (pas de paramètre supplémentaire, excepté un terme de couplage de spin). Le code de MonNano disposait de ces routines TDDFTB pour le cas des systèmes à couches fermées. Or, dans ce cas particulier, la séparation des excitations singulets/triplets permet de simplifier les équations, ce qui n'est pas possible dans le cas général. Nous avons modifié ces équations afin de traiter aussi bien les systèmes à couches ouvertes que fermées. Nous avons réalisé une première

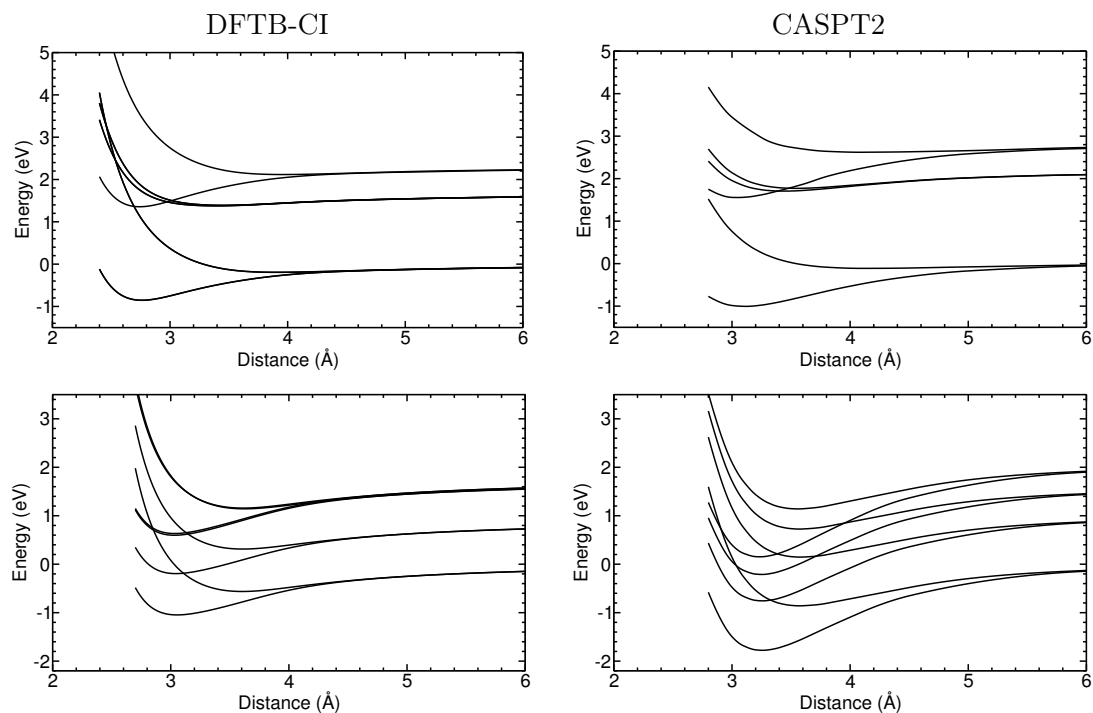


FIGURE 9 – Profils d'énergie potentielle lors de l'approche en géométrie "superposée éclipsée" des cations de dimères de benzène (haut) et pyrène (bas) obtenus aux niveaux DFTB-EXCI (gauche) et CASPT2 (droite)

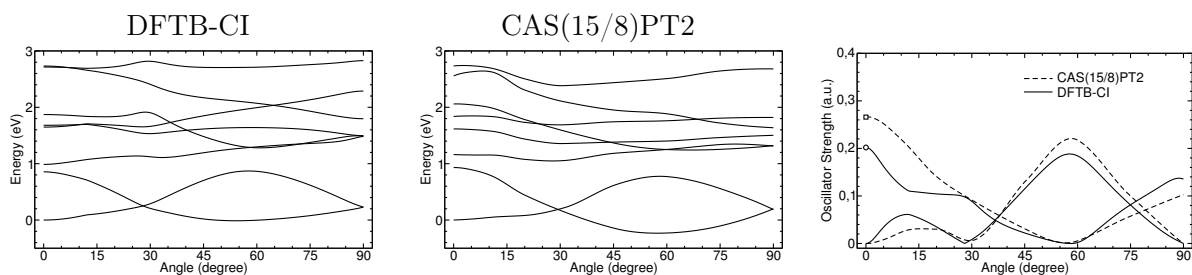


FIGURE 10 – Profils d'énergie potentielle lors d'une rotation autour de l'axe passant par les centres des deux pyrènes dont les plans restent parallèles obtenus en DFTB-EXCI (gauche) et CASPT2 (centre). Droite : évolution des forces d'oscillateur des deux premières excitations lors de ce mouvement.

application pour calculer les spectres d'agrégats carbonés cations (cf. section 6.1.1).

4 Propriétés dynamiques et thermodynamiques

Alors que la section précédente se concentrait sur la résolution du problème électronique pour une géométrie donnée, i.e. le calcul des propriétés électroniques en un point de la PES, cette section concerne la topologie de ces PES ainsi que les calculs des propriétés qui nécessitent de prendre en compte l'évolution géométrique du système. Les premiers développements présentés sont associés à la connaissance très locale de la surface, à savoir le calcul des gradients de l'énergie potentielle et des propriétés électroniques en fonction des coordonnées nucléaires. Avec ces gradients, il est possible de réaliser des relaxations géométriques pour trouver un bassin de PES proche du point de départ ou de simuler la spectroscopie vibrationnelle à basse température/énergie. A plus haute température/énergie, ou lorsque la PES est complexe (les bassins sont trop nombreux pour être intuités), il convient de réaliser des explorations globales, présentées dans la seconde partie de cette section, et qui sont pour l'essentielle basées sur des approches de type dynamique moléculaire ou Monte Carlo.

4.1 Dérivées analytiques d'ordres élevés en DFTB

Collaboration : A. Gamboa, F. Spiegelman

Publication [P32]

Ce travail a consisté à calculer les dérivées d'ordre élevé de l'énergie DFTB par rapport à une perturbation de façon analytique. Si la perturbation correspond à un déplacement des atomes, les dérivées permettent d'avoir une bonne approximation de la PES locale qui peut être utilisée pour obtenir des effets anharmoniques quantiques (énergie de point zéro, spectroscopie). Si la perturbation est un champ électromagnétique, on a alors accès aux hyperpolarisabilités moléculaires.

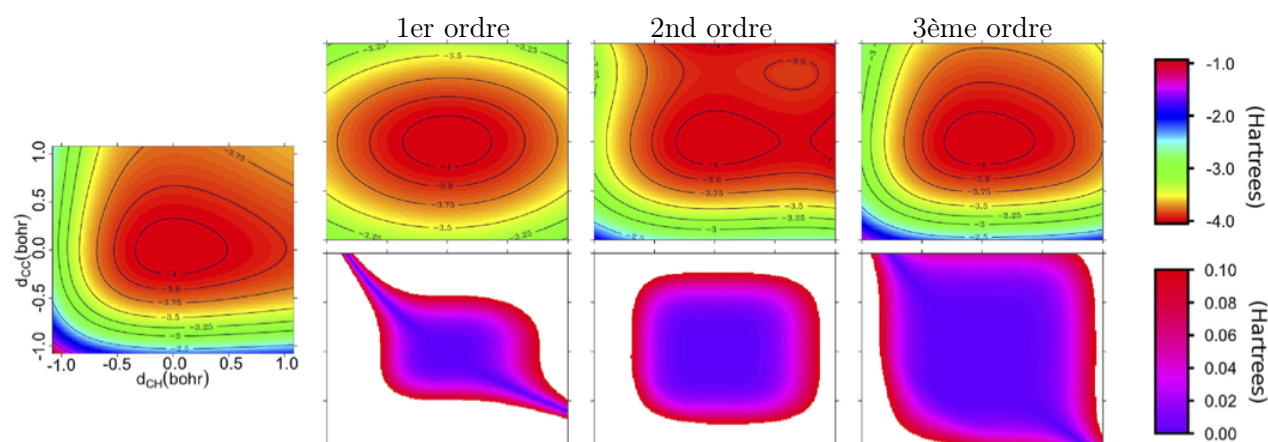


FIGURE 11 – Exemple de coupe dans la PES de la molécule d'acétylène en fonction des distances C-C et C-H. Gauche : surface DFTB. Droite haut : reconstruction de la surface avec un développement de Taylor utilisant les dérivées analytiques allant jusqu'au second, troisième et quatrième ordre. L'écart à la surface DFTB est donné en bas.

L'originalité de notre implémentation est de pouvoir accéder en principe à n'importe quel ordre, si les ressources informatiques sont suffisantes, sans nécessiter de nouvelle

implémentation. Pour cela nous avons développé une librairie de différentiation automatique et récursive des principales fonctions mathématiques présentes dans les équations de la DFTB. Nous utilisons également les règles de Wigner [128] qui permettent d’obtenir la dérivée de l’énergie à l’ordre $2n + 1$ à partir des dérivées des orbitales moléculaires à l’ordre n . La figure 11 montre la qualité que l’on peut obtenir en reconstruisant une PES avec ces dérivées pour une molécule d’acétylène en fonction de l’ordre utilisé dans le développement de Taylor. Nous avons montré que même lorsqu’un calcul DFT de ces dérivées est nécessaire, notre approche est utile pour identifier les dérivées pouvant être négligées dans le calcul DFT.

4.2 Gradients analytiques des états excités

Collaboration : E. Posenitsky, F. Spiegelman

Publication [P6]

Dans le cadre de la thèse d’E. Posenitskiy, nous avons implémenté dans deMonNano les équations des gradients des états excités de la TDDFTB. Ces équations, initialement développées par Heringer *et al* [129], sont une transposition à la DFTB des équations de Furche et Ahlrichs [130] développées pour les gradients des états excités en TDDFT. Il est maintenant possible de réaliser la relaxation géométrique d’un système dans un état électronique excité. Une première application directe de ce développement est en cours dans le cadre de la thèse de Linjie Zheng afin d’estimer des déplacements de Stokes (écart entre le spectre d’absorption et d’émission) de molécules (colorants) solvatées.

4.3 Spectroscopie IR et Raman

Collaboration : B. Joalland, C. Dubosq, A. Simon, F. Spiegelman

Publication [P37]

Les spectroscopies vibrationnelle et Raman peuvent être abordées dans une approche harmonique (approximation polynomiale au second ordre de la PES) lorsque le système reste géométriquement proche de sa géométrie d’équilibre. Les modes propres de vibration sont obtenus en diagonalisant la matrice Hessienne pondérée par les masses atomiques. En pratique, dans le code deMonNano, le calcul des dérivées secondes est obtenu réalisant la dérivée numérique (différences finies) des forces, qui elles sont calculées analytiquement. Les modes propres obtenus sont communs aux spectres vibrationnels et Raman qui diffèrent par le calcul des intensités. Dans le cas de la spectroscopie IR, l’intensité dépend de la dérivée du dipôle moléculaire par rapport à ce mode. Il est actuellement possible de choisir entre les différents types de charge DFTB (Mulliken, CM3, WMull) pour calculer le spectre IR. Dans le cas des spectres Raman, l’ingrédient clé dans le calcul de l’intensité est la dérivée de la polarisabilité moléculaire par rapport à chaque mode. Comme la polarisabilité peut être vue comme la dérivée seconde de l’énergie par rapport à un champ électrique, j’ai introduit la possibilité d’ajouter un tel champ électrique dans l’hamiltonien DFTB. En suivant l’approche de Witek *et al.* [131], il est alors possible de calculer, par différences finies, les dérivées secondes de la polarisabilité par rapport aux coordonnées du champ E_x, E_y, E_z que l’on utilise pour calculer les intensités du spectre Raman.

Pour les cas où le système s’éloigne trop de sa géométrie d’équilibre pour que l’approximation harmonique reste valide, nous avons implémenté le calcul des spectres IR par transformée de Fourier de la fonction d’autocorrélation du dipôle moléculaire [132]. Cette méthode permet d’extraire les spectres IR à partir de simulations de trajectoires de dynamique moléculaire. Ils sont par essence anharmoniques et permettent de décrire

les effets de température sur les positions et formes des bandes IR. Ce code a été beaucoup utilisé afin de comparer les spectres calculés d'espèces d'intérêt astrophysique aux spectres d'émission IR du milieu interstellaire. Ces espèces sont en effet photoexcitées par les photons UV et possèdent donc une énergie interne non négligeable (cf. sections 6.1.5 et 6.1.2).

4.4 Dynamique Car-Parrinello pour la DFTB

Collaboration : T. Heine, G. Seifert

Publication [P42]

L'intérêt de la dynamique Car-Parrinello [14] est de s'approcher d'une dynamique de type Born-Oppenheimer en évitant les cycles auto-cohérents que celle-ci nécessite. Le système électronique n'est pas optimisé à chaque pas mais propagé par des degrés de liberté supplémentaires. Techniquement, cela revient à remplacer de nombreuses diagonalisations (dont la parallélisation est peu efficace) par quelques produits de matrices (avec un fort rendement de parallélisation). Au final, la dynamique Car-Parrinello ne s'est pas avérée si utile que cela en DFTB car le gain en temps de calcul (facteur 3-5) est peu important comparativement au gain lorsque l'on passe de la DFT à la DFTB (100-1000) et la dynamique Car-Parrinello demande une certaine vigilance pour limiter les artefacts (problèmes d'excitations électroniques fictives). En revanche, ces équations se sont avérées utiles afin d'accélérer des optimisations de géométrie, en développant une approche originale où les degrés de liberté électroniques et nucléaires sont optimisés simultanément. Pour cela, au cours d'une trajectoire Car-Parrinello, un coefficient de friction est appliqué quand le produit scalaire entre la force et la vitesse est négatif, que ce soit pour les degrés de liberté électroniques ou nucléaires, guidant ainsi le système vers son état électronique et géométrique fondamental.

4.5 Dynamique non adiabatique

Collaboration : E. Posenitsky, F. Spiegelman, D. Lemoine, B. Lepetit

Publications [P4,P 6]

Dans le cadre de la thèse d'E. Posenitskiy, nous avons implémenté un algorithme de dynamique non adiabatique dans le code deMonNano. Les trajectoires de dynamique moléculaire sont habituellement réalisées dans l'approximation de Born-Oppenheimer qui suppose que les électrons ont le temps de s'adapter quasi-immédiatement aux changements de positions des noyaux. Ces derniers sont donc considérés comme des particules classiques évoluant sur une PES adiabatique. Cette approximation n'est plus vraie lorsque l'on considère des trajectoires de dynamique dans les états électroniques excités, en particulier lorsqu'au moins deux surfaces d'énergie potentielles adiabatiques sont proches (cas des intersections coniques), les échelles de temps d'évolution des noyaux et électrons étant alors du même ordre de grandeur. Parmi les différentes façons d'introduire ces effets non adiabatiques dans des simulations dynamiques, c'est la méthode du saut de surface développée par Tully [133] que nous avons implémentée. Dans cette approche, l'évolution quantique de la fonction d'onde nucléaire est simulée par un ensemble de trajectoires classiques indépendantes. L'évolution d'une de ces trajectoires se fait, pour les noyaux, en suivant un état adiabatique donné et, pour les électrons, en résolvant l'équation de Schrödinger dépendant du temps. A chaque pas de temps, on calcule une probabilité de changer l'état adiabatique utilisé pour propager les noyaux à partir de la fonction d'onde des électrons et des couplages non adiabatiques (figure 12). Notons que le couplage de cette dynamique avec la TDDFTB a déjà été réalisée dans

deux autres codes par R. Mitric (DFTBaby [134]) d'une part et T. Niehaus/M. Barbatti (association DFTB+/Newton X [135]), d'autre part. Nous avons appliqué ces développements récents pour calculer les temps de relaxation électronique dans des PAH (cf. section 6.1.6).

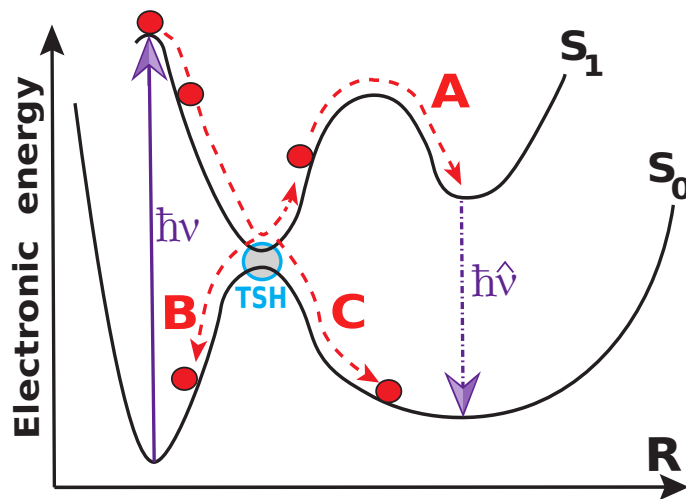


FIGURE 12 – Représentation schématique d'une dynamique de type saut de surface.

4.6 Optimisation globale

*Collaboration : L. Dontot, F. Spiegelman, L.F. Oliveira, J. Cuny, M. Morinière
Publications [P2,P 7,P 28]*

J'ai introduit dans deMonNano des approches d'exploration globale de PES complexes. Certaines de ces approches sont souvent utilisées dans la communauté de la physique des agrégats habituée à traiter des systèmes de grande dimensionnalité mais peu ou pas du tout utilisées dans celles de la DFT ou DFTB. Afin d'améliorer l'ergodicité de ces simulations MD ou MC, il est possible d'utiliser des méthodes dites d'«échantillonnage accéléré» comme les méthodes Parallel-Tempering (PTMC [63, 136] ou PTMD [64, 65]). Ces approches consistent à simuler plusieurs répliques d'un même système chimique à différentes températures. A intervalles réguliers, des échanges de températures sont réalisés entre les répliques tout en conservant les distributions thermodynamiques. Ces méthodes se révèlent très utiles si la surface présente un grand nombre de puits accessibles à basses températures et séparés par des barrières. En effet, dans une approche PT (MD ou MC), la simulation à basse température pourra passer les barrières par le biais d'échanges avec les simulations à plus hautes températures alors qu'il faudrait attendre très longtemps pour franchir ces dernières avec une unique simulation à basse température. De plus, les critères gouvernant les échanges améliorent l'ergodicité sans introduire de biais dans les distributions canoniques. L'implémentation réalisée permet de simuler en parallèle des simulations à des dizaines de températures différentes pour tirer parti des super-calculateurs. Notons qu'afin de réaliser les simulations MD dans l'ensemble canonique, nous avons implémenté un thermostat de type chaîne de Nosé-Hoover [137–139]. Ces approches sont utiles dans différents contextes, par exemple afin de rechercher des structures stables pour des systèmes de grande dimensionnalité (dans ce cas, l'exploration est couplée avec des optimisations locales régulières) ou bien afin d'extraire des propriétés thermodynamiques.

4.7 Calculs de propriétés thermodynamiques

Collaboration : L.F. Oliveira, N. Tarrat

Publications [P16,P 28]

A partir d'une exploration MCPT ou MDPT, on dispose des géométries visitées aux différentes températures simulées, pour lesquelles nous pouvons calculer des propriétés comme des fonctions de distributions radiales, des fonctions de distributions de paires ou d'autres moyennes géométriques. A partir des énergies potentielles, il est possible de calculer la capacité calorifique. Nous avons implémenté le calcul des courbes de capacité calorifique soit directement à partir de valeurs moyennes des énergies potentielles, soit en utilisant la méthode des histogrammes multiples [140]. Cette dernière permet de tirer parti des redondances des régions visitées par des simulations réalisées aux différentes températures afin de réduire fortement le bruit sur les courbes de capacité calorifique pour un même nombre de points simulés. D'autre part, cette approche permet d'obtenir une courbe continue de la capacité calorifique en fonction de la température et non uniquement des valeurs pour les températures simulées.

5 Développements et implémentations numériques

5.1 Couplage de deMonNano avec d'autres codes

Collaboration : J. Cuny, C. Schoen

Nous avons couplé le code deMonNano avec trois autres codes : Plumed [141], i-Pi [142] et G42 [143]. Dans le premier cas, il s'agit de réaliser des simulations de métadynamique[144], i.e. dynamique que l'on biaise afin de passer les barrières d'énergie potentielle trop longues à franchir dans une trajectoire de dynamique traditionnelle. Il est ensuite possible de débiaiser les résultats pour avoir accès à des profils d'énergie libre, dont un exemple d'utilisation sera donné en section 6.1.2. Dans le second cas, il s'agit de réaliser des simulations avec l'approche des intégrales de chemin [145], qui permet de prendre en compte la nature quantique des noyaux. Cette implémentation nous a permis de réaliser des simulations quantiques d'eau liquide et de mettre en évidence que les effets quantiques sur les distributions radiales de l'eau sont similaires que l'on se place au niveau DFT ou DFTB. Enfin, dans le troisième cas, il s'agit d'utiliser des techniques d'exploration globale et d'analyses de PES généralement utilisées pour décrire les changements de phase dans des solides. Une première application aux gros agrégats d'or est en cours.

5.2 Algorithme original pour la DFTB en matrices creuses

Collaboration : A. Scemama

Publication [P29]

Ce travail concernait l'accélération de la DFTB et a consisté à développer et implémenter un algorithme original afin d'être adapté aux super-calculateurs modernes utilisant le fait que dans les grands systèmes, les matrices deviennent creuses (beaucoup de valeurs sont égales à zéro).

L'efficacité de cette approche repose sur :

- (i) un découpage topologique du système qui consiste à former des groupes d'atomes (ou molécules) proches géographiquement (cf. figure 13). Cela est réalisé avec l'approche mathématique itérative des K-means [146]. Cette procédure est automatique et ne requiert pas l'intervention de l'utilisateur du code.

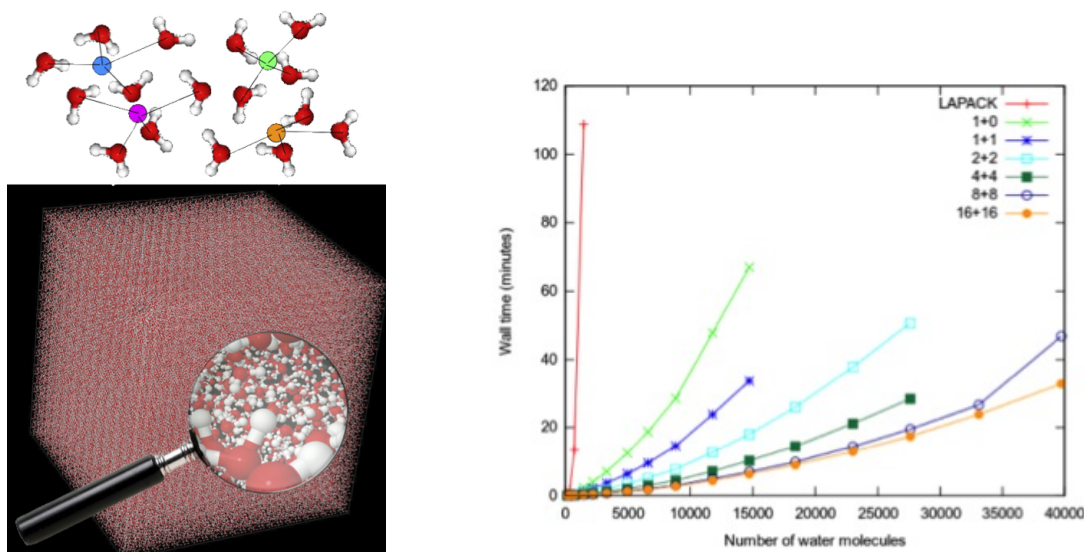


FIGURE 13 – Gauche : boîte d’eau d’un million d’atomes et découpage en groupes issu de la procédure k-means. Droite : temps de calcul pour les tailles moyennes d’une boîte d’eau de taille moyenne. Rouge = avec la routine divide and conquer de la librairie standard LAPACK-MKL. Les autres courbes sont obtenues avec notre approche (différents niveaux de parallélisation) sur le même noeud. Intel Xeon ES-2670 - 2 GHz (up to 23 GHz turbo) - 2 sockets (8 cores/socket) - 64 Gb RAM

- (ii) l’utilisation d’orbitales moléculaires locales : on commence par résoudre le problème électronique de façon non autocohérente sur les sous-groupes précédemment définis et pris comme isolés. Nous obtenons ainsi un jeu d’orbitales de départ locales que l’on optimise par la suite.
- (iii) une diagonalisation par blocs de l’hamiltonien : cela revient à écrire l’hamiltonien dans la base des orbitales moléculaires et à ne mettre à zéro que les termes entre orbitales occupées et virtuelles et non tous les termes hors diagonaux. Avec moins d’opérations on obtient alors la même densité que la diagonalisation complète et les orbitales se délocalisent moins.
- (iv) une dilution de la diagonalisation dans les cycles d’autocohérence : cela est réalisé avec une approche de type Jacobi, pour laquelle on fixe un nombre maximum d’opérations par cycle d’auto-cohérence. La diagonalisation est en quelque sorte diluée sur les différents cycles d’autocohérence tout en conservant un résultat exact à la fin de la procédure.
- (v) la réalisation de calculs en simple précision pour certains termes lorsque la double précision n’est pas nécessaire.
- (vi) la redondance du calcul des mêmes éléments de matrice : les architectures modernes des supercalculateurs leur font rapidement atteindre une limitation des temps de calculs par les temps d’accès mémoire et, contrairement à ce que l’on pourrait penser, il devient alors plus rapide de recalculer un élément de matrice sur le noeud qui en a besoin plutôt que d’attendre le transfert de sa valeur s’il a été stocké sur un noeud distant.
- (vii) la mise en pratique des points précédents nous empêchant d’utiliser les routines de diagonalisation et de produit de matrices des librairies classiques (type LAPACK-

MKL, ...), nous avons d'une part développé nos propres routines pour la diagonalisation et d'autre part utilisé des routines de produits de matrices creuses efficaces développées dans le contexte différent des approches QMC.

Nous avons choisi dans ce travail de ne couper aucune interaction physique. Nous avons montré que notre approche est contrôlée, l'erreur associée restant toujours inférieure à celle de la convergence des cycles d'autocoherence.

Afin de montrer l'efficacité du code, nous avons réalisé des calculs DFTB simple point sur des systèmes contenant 1,5 millions d'atomes (boite d'eau), record de taille à l'époque pour un traitement quantique. Ces tailles sont cependant essentiellement utiles pour faire des tests. Nous avons également montré que l'accélération des temps de calcul est tout aussi significative pour des tailles plus petites, qui présentent plus d'intérêt pour les chimistes (1000-100 000 atomes) (cf. figure 13).

5.3 Résumé des implémentations réalisées dans le code deMonNano

Je liste ici les fonctionnalités que j'ai développées ou contribué à développer dans le code deMonNano depuis mon recrutement, la majorité d'entre elles étant détaillées dans les sections précédentes.

- Correction de dispersion
- Choix des charges (Mulliken, CM3, WMull)
- DFTB contrainte : une ou deux contraintes
- DFTB-CI (résonance de charge) et version simplifiée FFF-CI
- DFTB-EXCI (résonance d'excitation)
- TDDFTB : récupération du code d'une ancienne version + modification pour traiter les systèmes à couches ouvertes
- Modèle QM/MM pour la description des matrices inertes (argon)
- Dynamique moléculaire Car-Parrinello et extensions (optimisation simultanée des structures électroniques et géométriques).
- Recherche d'états de transitions par la méthode Nudged Elastic Band
- Gradients analytiques des états électroniques excités
- Dynamique non adiabatique de type saut de surfaces
- Calcul des spectres Raman
- Calcul des spectres IR anharmoniques (MD+transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation du dipôle)
- Monte Carlo et Parallel Tempering Monte Carlo
- Implémentation d'une chaîne de thermostats Nosé Hoover
- Calcul des courbes de capacité calorifique par la méthode des histogrammes multiples
- DFTB3 : extension de la DFTB incluant les termes de 3ème ordre
- UDFTB : DFTB avec une correction de polarisation de spin (Unrestricted DFTB)
- DFTB pour systèmes périodiques : structures de bandes, points k etc ...
- Accélération de la DFTB utilisant les matrices creuses
- Couplage avec iPi : Path Integral Molecular Dynamics

- Couplage avec Plumed : Metadynamics
- Couplage avec G42 : changement de phases dans les solides
- Threshold algorithm [147] : algorithme permettant de cartographier la proximité et la facilité de transition entre bassins isomériques.
- Procédure thermalisation/accélération. Cette fonctionnalité permet de prendre un système, le laisser se thermaliser à une certaine température, puis ajouter soudainement une vitesse à certains atomes. Utile pour réaliser une collision réactive.
- Génération de vitesses initiales reproduisant une distribution énergétique quelconque (non Boltzmanienne).
- Fragmentation/réactivité : série de scripts permettant de générer un grand nombre de conditions initiales pour des trajectoires, de les simuler en DFTB, puis de produire des spectres de masse directement comparables à des résultats expérimentaux.
- Standardisation de lecture de formats de paramètres DFTB par deMonNano. Ce travail permet à présent de récupérer un jeu de paramètres du site dftb.org (dépôt général de paramètres DFTB géré par les développeurs du code DFTB+) et de les lire avec deMonNano.
- Mise en place d'un site web. Le site web deMonNano est mis à jour de façon à inclure au plus vite les nouvelles fonctionnalités du code. En pratique, j'ai remarqué que le maintien d'un manuel à jour est souvent difficile à tenir, et cela d'autant plus lorsque ces développements sont réalisés par des étudiants/post-doctorants qui terminent souvent leurs contrats dans la précipitation. J'ai donc mis en place une procédure simple : un nouveau développement est forcément caractérisé par un mot clé dans le code. Juste après ce mot-clé, le développeur donne une courte définition et mentionne si le mot clé apparaît sur le site web comme mot clé officiel ou bien dans la version dite 'beta'. Une série de scripts génère ensuite le site web deMonNano (basé sur Pellican) et extraiera les mots clé et les définitions associées pour les faire apparaître sur la bonne page.
- Mise en place de procédures de suivi de version du code deMonNano. Les premières tentatives ont été réalisées lors de mon post doc à Dresde, où nous avons mis en place un suivi de version construit sur CVS (Concurrent Version System [148]). L'utilisation d'un tel protocole était encore assez lourde. GIT [149] a révolutionné les habitudes de suivi de version par sa simplicité et j'ai donc passé le code deMonNano sous cette procédure. Cela permet de gérer les différentes branches de développement, ce qui est particulièrement utile quand plusieurs développeurs travaillent en parallèle. Je garde le contrôle sur la branche principale et l'importation des nouveaux développements dans celle-ci.

6 Applications

Cette section est consacrée à l'étude de systèmes spécifiques, la majorité de ces études a été réalisée grâce aux développements décrits dans les sections précédentes. La première partie concerne l'étude d'agrégats/molécules carbonées. Notons, au passage, que la distinction entre un agrégat d'atomes et une molécule est relativement arbitraire. Ces études sont motivées par des problématiques astrophysiques déjà mentionnées en introduction (section 1), les fullerènes ayant été identifiés dans le milieu interstellaire [5–7] et les PAH de sérieux candidats pour expliquer les bandes aromatiques interstellaires

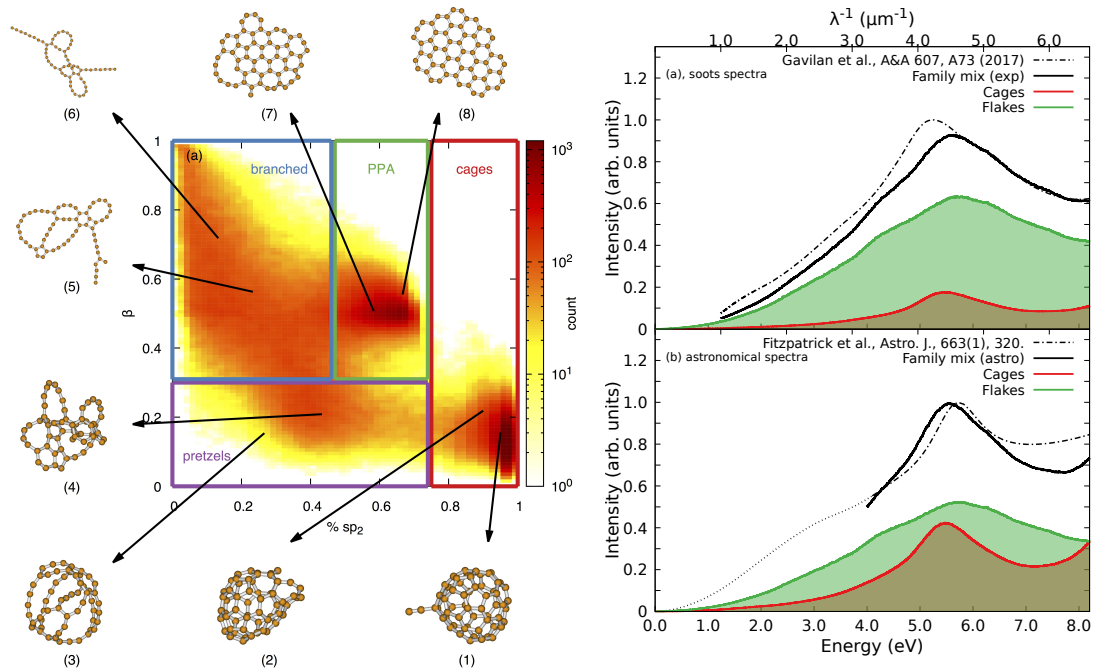


FIGURE 14 – Gauche : Classification des agrégats de 60 atomes de carbone en fonction de paramètres chimiques (hybridation sp^2) et géométriques (asphéricité β). Droite : comparaison des spectres électroniques des différentes familles avec des spectres expérimentaux (flammes) et astrophysiques.

[2, 3]. La seconde partie concerne les agrégats moléculaires, assemblages de molécules liées par des interactions faibles. Les problématiques astrophysiques sont encore une fois une motivation forte de ces études (en particulier pour les agrégats de PAH) même si d'autres enjeux, comme la pollution atmosphérique ou la recherche de nouveaux matériaux pour les cellules photovoltaïques, peuvent motiver ces recherches. La dernière partie concerne l'étude d'agrégats métalliques. Les propriétés intrinsèques des métaux sont à l'origine d'une physique très différente de celle des systèmes carbonés et ces études sont plutôt motivées par la compréhension de l'évolution des propriétés depuis le domaine microscopique vers le domaine macroscopique et par de possibles applications dans le domaine biologique.

6.1 Molécules, complexes et agrégats carbonés

6.1.1 Caractérisation d'agrégats carbonés amorphes

Collaboration : C. Dubosq, A. Simon, F. Calvo, P. Parneix, T. Pino, C. Falvo
Publications [P3,P 8]

Dans ce travail, nous avons cherché à caractériser la matière interstellaire carbonée amorphe. Dans le cadre du stage postdoctoral de C. Dubosq, des structures optimisées en champ de force (reactive empirical bond order, REBO [27]) par C. Falvo ont été réoptimisées au niveau DFTB ($3 \cdot 10^5$ structures). J'ai développé un certain nombre d'outils de caractérisation (identification des types de liaison chimique, critères géométriques, ...) qui ont pu être utilisés afin de classifier les agrégats obtenus en différentes familles (figure 14, gauche). Le calcul des spectres IR et UV aux niveaux DFTB et TDDFTB a permis de définir les caractéristiques spectrales propres à chacune de ces

familles et de les comparer aux spectres astrophysiques et expérimentaux. Au niveau astrophysique, ces résultats suggèrent une population de grains carbonés sous forme de cage ou éventuellement d'agrégats présentant localement des formes aromatiques planes au détriment de structures plus désordonnées contenant de longues chaînes carbonées.

Nous avons également proposé une contribution de ces agrégats carbonés à la courbe d'extinction observée dans l'UV à 220 nm dans le milieu interstellaire (figure 14, droite).

6.1.2 Isomérisation et spectroscopie du cation méthylène-pyrène

Collaboration : C. Joblin, A. Simon, J. Cuny, F. Spiegelman

Publication [P27]

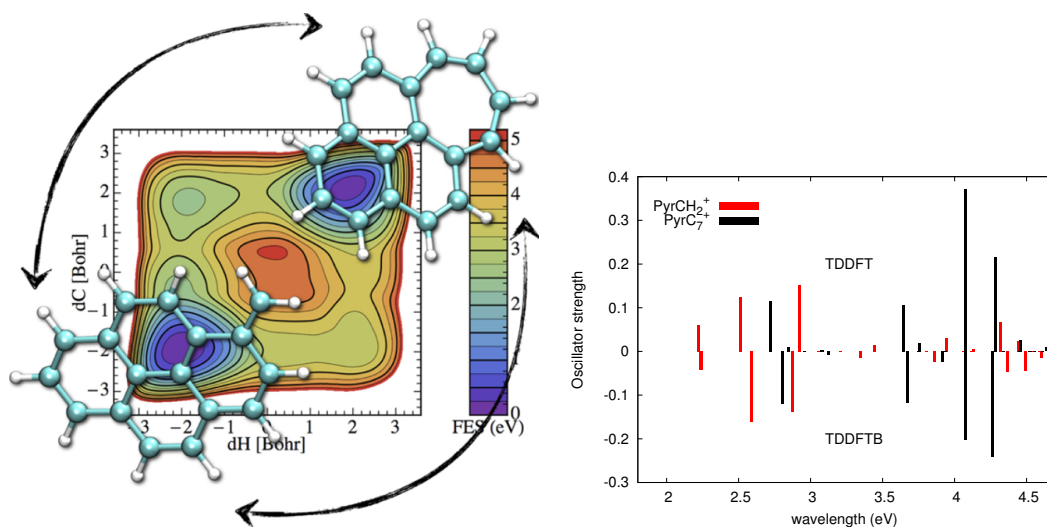


FIGURE 15 – Gauche : deux isomères du cation méthylène-pyrène et surface d'énergie libre correspondant à l'isomérisation. Droite : Comparaison des spectres électroniques obtenus en TDDFT et TDDFTB pour les deux isomères.

Dans cette étude, nous avons choisi un PAH particulier étudié expérimentalement par C. Joblin (IRAP) : le cation méthylène-pyrène. Ce PAH présente au repos deux configurations dégénérées. La première est un pyrène avec un substituant CH_2 , la seconde est un pyrène dans lequel un cycle à 6 atomes de carbone est remplacé par un cycle à 7 atomes de carbone (figure 15, gauche). Nous avons étudié l'isomérisation entre ces deux formes en calculant des surfaces d'énergie libre avec la méthode métadynamique (cf. code Plumed section 5.1). Nous avons montré que l'isomérisation consiste en deux étapes (passage de cycle 6-7 et transfert d'hydrogène). Les calculs ont montré qu'il est très défavorable de réaliser ces deux processus en même temps et que l'ordre dans lequel ils sont réalisés importe peu sur la hauteur de barrière d'énergie libre (cf. figure 15, gauche). D'autre part, nous avons montré qu'augmenter la température ne change que marginalement la surface d'énergie libre et que la barrière associée est toujours de l'ordre de 3.5-4 eV. Enfin, nous avons caractérisé ces isomères par leurs propriétés spectroscopiques (IR et UV). Le calcul du spectre d'absorption électronique réalisé au niveau TDDFT montre que les deux isomères présentent des signatures permettant de les distinguer, ce qui est reproduit par la TDDFTB (figure 15, droite). Nous avons réalisé des trajectoires de dynamique moléculaire dans l'état fondamental à différentes températures dont nous avons extrait un grand nombre de configurations pour lesquelles nous avons calculé les spectres TDDFTB. Nous avons ainsi pu conclure que les spectres

des deux isomères devenaient difficiles à distinguer pour des températures au delà de 500 K (élargissement et mélange des bandes quand la température augmente, figure 16). Les expériences menées actuellement avec le dispositif PIRENEA (C. Joblin, IRAP) et prévues à SOLEIL (demande en cours) utiliseront ces résultats pour caractériser les possibles isomérisations pouvant avoir lieu dans les expériences.

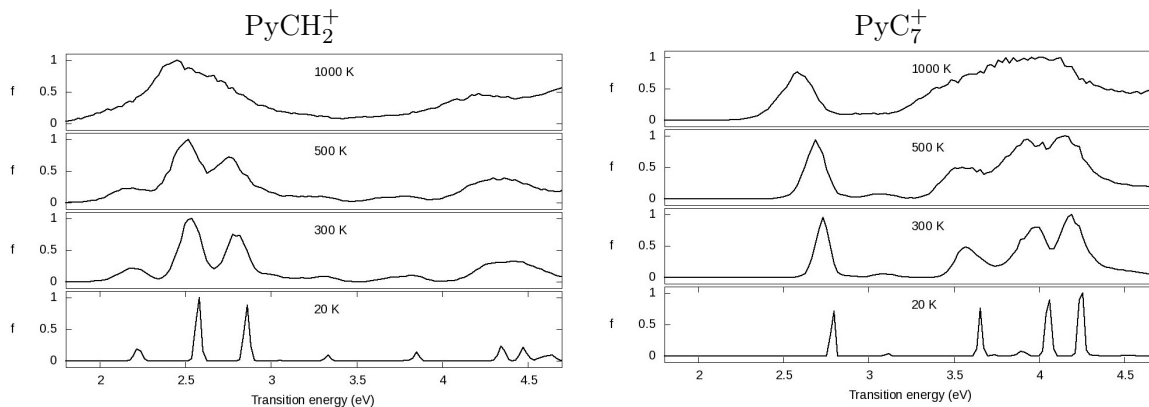


FIGURE 16 – Evolution des spectres électroniques des deux isomères du cation méthylène-pyrène en fonction de la température.

6.1.3 Isomérisation de PAH à quelques eV

Collaboration : G. Trinquier, A. Simon, F.X. Gadéa

Publications [P22,P 23]

Dans ce travail, nous avons souhaité aborder la complexité des PES de PAH dans une gamme d'énergie allant jusqu'à la dizaine d'eV au dessus de la structure la plus stable. L'idée est d'identifier, pour des PAH soumis à une collision ou à l'absorption de photons, les processus d'isomérisation pouvant entrer en compétition avec la dissociation directe. Cette étude a été réalisée au niveau DFT (B3LYP/6-311G**) pour les PAH pyrène et coronène dans différents états de charge.

Le premier type d'isomérisation étudié a été la migration d'un atome d'hydrogène sur le contour du PAH. Alors que la barrière correspondant au premier transfert d'hydrogène est de l'ordre de 3-4 eV, les barrières des migrations suivantes sont de l'ordre de l'eV. Nous avons mis en évidence les sites préférentiels pour ces isomères "H-shifted". Les migrations d'hydrogène vers les atomes de carbone non hydrogénés (au centre du PAH) sont moins favorables que les migrations sur la couronne. Enfin, notons qu'à proximité d'une de ces structures "H-shifted", il existe un bassin très attracteur qui consiste en l'ouverture d'un cycle périphérique pour former un groupement éthynyl (figure 17).

Nous avons également montré que de nombreuses isomérisations impliquant une réorganisation du squelette carboné étaient possibles dans la gamme d'énergie étudiée, à savoir :

- (i) l'ouverture d'un cycle en périphérie qui résulte en la formation d'un groupement éthynyl déjà mentionné
- (ii) l'ouverture de deux cycles aromatiques internes donnant naissance à un cycle plus grand (figure 18, gauche) contenant 10 atomes de carbone. Nous avons établi les règles définissant la possibilité ou non de formation de ces cycles en fonction de la structure des PAH. Enfin, nous avons montré que l'incrément énergétique

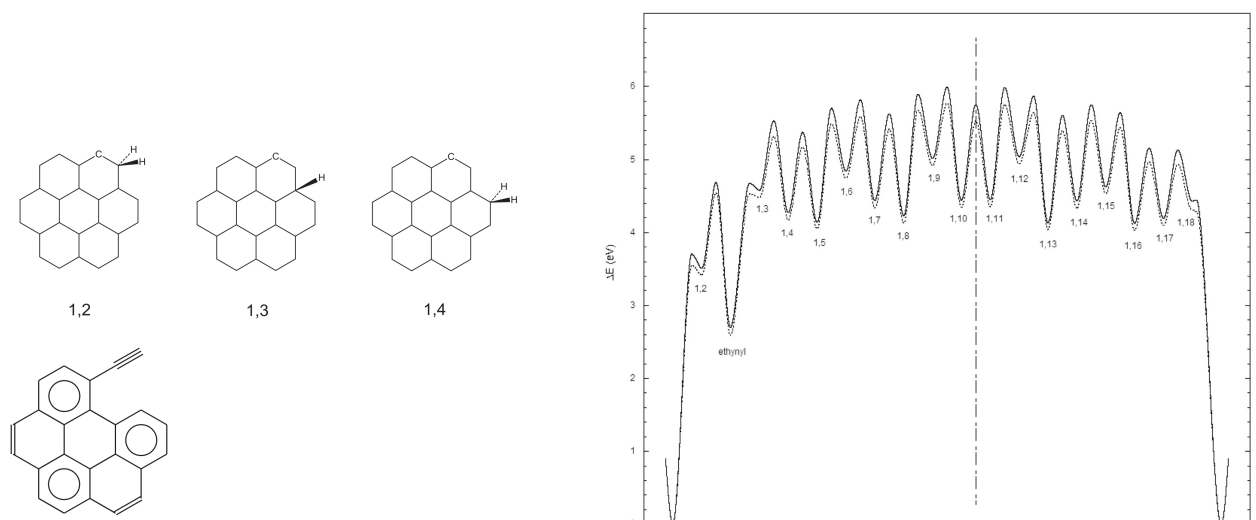


FIGURE 17 – Gauche : Isomères correspondant au transfert d'hydrogène dans un coronène et à la formation d'un groupe éthyne. Droite : PES correspondante.

nécessaire pour une ouverture de cycle (3-5 eV) ne varie que très peu en fonction du nombre de cycles déjà ouverts.

- (iii) le remplacement d'un ou plusieurs cycles aromatiques périphériques par un groupe vinylidène. Ces isomères sont situés à moins de 2 eV au dessus de la structure la plus stable avec des barrières d'isomérisation de l'ordre de 5 eV. De nouveau, la formation d'un cycle vinylidène en périphérie a un coût énergétique à peu près constant quel que soit le nombre de cycles vinylidène, à condition de séparer ces derniers d'un cycle hexagonal afin de respecter les règles de Clar [150, 151]. Nous avons montré que la formation de ces cycles pentagonaux en périphérie a pour effet de rigidifier les contours du PAH. Cela se traduit par une géométrie courbée (figure 18, droite) dont le lien avec la formation de structures fermées (nanotubes, fullerènes) devra maintenant être étudié.
- (iv) la formation d'autres isomères présentant des formes dites "twistées" ou des groupements bicyclobutane.

Nous avons mis en évidence des interconnexions entre toutes ces familles d'isomères et la compétition des processus d'isomérisation avec les principaux processus de dissociation.

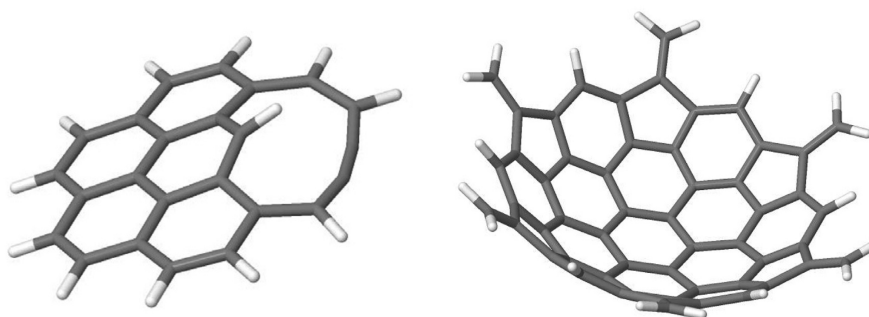


FIGURE 18 – Gauche : Isomère du coronène présentant une ouverture de cycle interne. Droite : Isomère du circumcoronène présentant 6 groupements vinylidène.

6.1.4 Etude dynamique de l'évaporation de PAH

Collaboration : A. Simon, J.P. Champeau, P. Moretto-Capelle, S. Cazaux, T. Schlathölter

Publications [P11,P 12,P 21]

En complément des études statiques présentées dans la section précédente, nous avons réalisé des simulations de dynamique moléculaire de dissociation de PAH. L'intérêt d'une étude en dynamique moléculaire est qu'il n'y a pas a priori sur les voies d'isomérisation et de dissociation privilégiées. De plus, la compétition entre tous ces processus est naturellement prise en compte dans la simulation. En contrepartie, de telles simulations requièrent le calcul "en vol" des énergies et gradients pour des millions de géométries afin d'obtenir des résultats statistiquement convergés. Nous nous sommes donc tournés de nouveau vers la DFTB, pour laquelle nous avons commencé par valider la qualité en comparant avec les résultats DFT obtenus précédemment pour les principales voies d'isomérisation/dissociation.

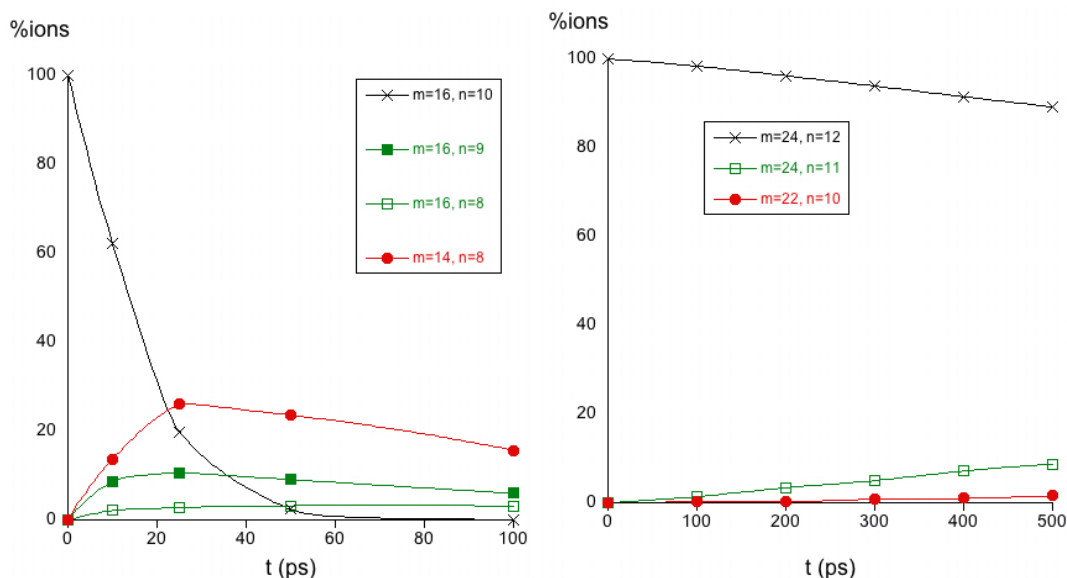


FIGURE 19 – Evolution temporelle des pourcentages des fragments C_mH_n lors d'évaporation de pyrène et coronène comportant 30 eV d'énergie interne.

Nous avons été satisfaits de l'hamiltonien DFTB, sauf dans le cas de certaines dissociations. En effet, la dissociation d'un cation peut produire des fragments avec une charge fractionnaire, à l'origine entre autres d'un comportement non physique des interactions à grande distance. Afin de tester l'influence de cet artefact sur les résultats, nous avons réalisé des simulations au cours desquelles nous détectons sur un critère géométrique l'instant du début de la dissociation. A partir de ce moment, la charge est attribuée arbitrairement au plus gros fragment par l'utilisation de la DFTB contrainte (cf. section 3.1.3). Comme les trajectoires avec et sans cette contrainte de charge donnent des résultats similaires, nous avons pu conclure que les simulations ne sont que faiblement impactées par ce problème de charge fractionnaire. J'ai ensuite développé des outils afin de réaliser des spectres de masse en collectant les résultats issus d'un grand nombre de trajectoires.

L'analyse de ces simulations montre que les principaux canaux de dissociation sont l'évaporation de H, H₂ et C₂H₂. La perte d'hydrogène par rapport aux fragments car-

bonés est favorisée pour les basses énergies et pour les gros PAH (figure 19). Ces tendances sont en accord avec celles observées expérimentalement par l'équipe de Joblin *et al.* [152, 153], malgré le fait que les simulations aient été réalisées à bien plus haute énergie afin de conserver un temps de calcul raisonnable. Il est intéressant de noter que l'analyse des trajectoires montre que ces dissociations sont le plus souvent associées à des processus d'isomérisation, la majorité de ces derniers faisant partie des familles étudiées en DFT (cf. section précédente).

La figure 20 (gauche) illustre l'accord obtenu entre les spectres de masse simulés et ceux mesurés dans une autre expérience (LCAR, J.P. Champeau, P. Moretto-Cappelle, M. Sence) qui réalisent des collisions entre protons énergétiques (~ 100 keV) et un coronène. Comme il est possible d'estimer la distribution de l'énergie déposée dans l'expérience, les énergies initiales du PAH dans les simulations ont été choisies aléatoirement dans cette distribution.

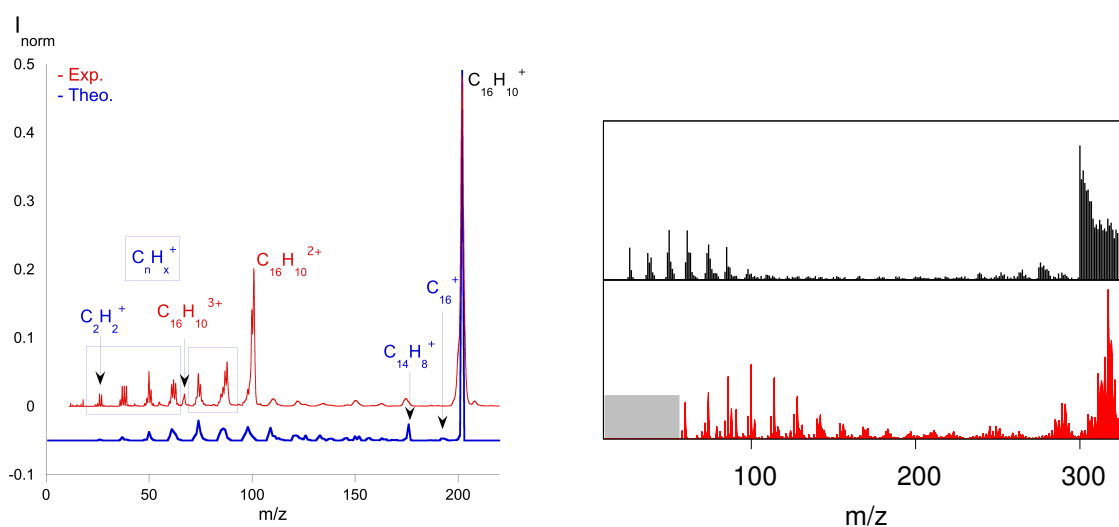


FIGURE 20 – Gauche : Spectre de masse obtenu expérimentalement (rouge) et calculé (bleu) suite à la collision de protons (100 keV) avec un pyrène (expérience LCAR). Droite : Spectre de masse expérimental (noir) et calculé (rouge) d'un coronène chauffé par hydrogénations successives (expérience Cazaux/Schlathölter).

Enfin, j'ai développé une collaboration avec le groupe de S. Cazaux et T. Schlathölter (Groningen) qui observe, en fonction du temps, l'hydrogénation successive de molécules de coronène en compétition avec leur fragmentation. Nous n'avons pas réussi à modéliser l'ensemble du processus car les courbes d'approche d'un atome d'hydrogène sur un PAH n'étaient pas bien reproduites en DFTB, en particulier, la barrière énergétique attendue lors de cette approche. Nous avons donc réalisé des trajectoires de dissociation en partant de molécules de coronène avec tous les degrés de surhydrogénation possibles. Nous avons testé plusieurs distributions d'énergie correspondant à plusieurs scénarios concernant la compétition entre le refroidissement IR et le chauffage par absorption d'hydrogène et montré que seul un scénario supposant un refroidissement efficace des espèces très hydrogénées permettait de retrouver les résultats expérimentaux. Les simulations présentent plusieurs points d'accord avec l'expérience comme : (i) la survie d'espèces très hydrogénées, (ii) une forme bimodale pour le spectre de masse avec soit la perte de fragments C_2H_n soit de très petits fragments (cf. figure 20 droite), (iii) la distribution des petits fragments décalée vers les plus petites masses quand le degré

d'hydrogénation des PAH parents augmente, le contraire étant observé pour les plus grands fragments.

6.1.5 Spectroscopie anharmonique de complexes de PAH

Collaboration : A. Simon, B. Joalland, F. Spiegelman

Publications [P35,P 37]

L'objectif de ce travail consistait à caractériser les effets anharmoniques dans les spectres IR de complexes de PAH avec un atome de silicium ou de Fer, en utilisant les paramètres DFTB que nous avons modifiés (section 3.1.1) et le calcul des spectres anharmoniques à partir de simulations de dynamique moléculaire (section 4.3).

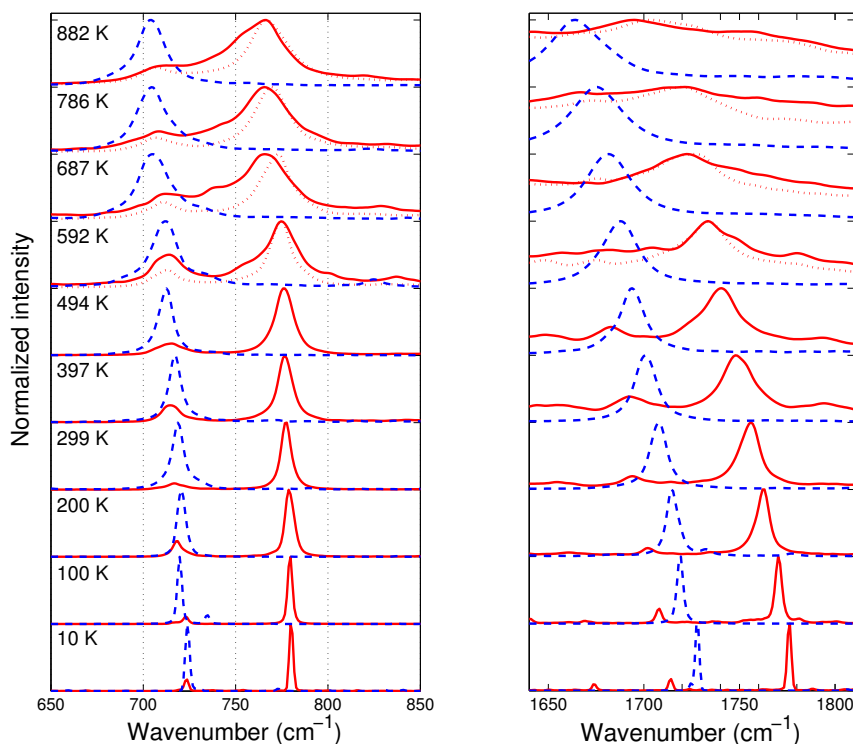


FIGURE 21 – Evolution avec la température des spectres d'absorption IR de $C_{10}H_8^+$ isolé (bleu) et complexé avec un atome de silicium. Gauche : mode *pliage* C-H (γ_{CH}) ; droite : élongation C-C dans le plan (ν_{cc})

Comme il n'existe pas de résultats expérimentaux sur les complexes Si-PAH, le modèle a d'abord été appliqué aux PAH cations isolés mettant en évidence que les positions et intensités des bandes sont en accord avec les résultats expérimentaux et DFT et que les facteurs d'anharmonicité (variations des positions des bandes avec la température) calculés et expérimentaux sont proches. Pour les complexes, ce travail a montré que les facteurs d'anharmonicité sont réduits par la présence du silicium (jusque 60 % pour les bandes des modes de vibration C-H). Outre les élargissements et décalages de positions des bandes avec la température (figure 21) déjà observés pour les PAH isolés, les complexes montrent un changement spectral important au delà de 400 K se traduisant notamment par une fusion de deux bandes correspondant à des modes

de pliage C-H en une très large bande (figure 21, gauche). Ce phénomène provient du couplage des modes C-H avec les modes de déplacement du silicium à la surface du PAH. En effet, en dessous de 400 K, le silicium est au dessus du plan du PAH mais reste toujours au dessus du même cycle, l'influence du silicium est alors principalement ressentie par les atomes de ce cycle. A plus haute température, le silicium se déplace à la surface du PAH, couplant ainsi les différents modes de vibration C-H et perturbant l'ensemble du squelette du PAH (figure 21, droite).

Les mêmes types de simulations réalisées pour les complexes PAH-Fe montrent que tant que le fer ne se déplace pas à la surface du PAH (ce qui arrive pour des températures bien plus élevées que pour les complexes Si-PAH), l'effet de la coordination est plutôt de réduire l'anharmonicité des modes du PAH. L'apparition de bandes larges est observée comme dans le cas Si-PAH dès que l'on dépasse la température critique de déplacement du fer sur le plan du PAH.

6.1.6 Relaxation électronique dans les PAH

Collaboration : E. Posenitskyi, F. Spiegelman, D. Lemoine, B. Lepetit

Publications [P4,P 6]

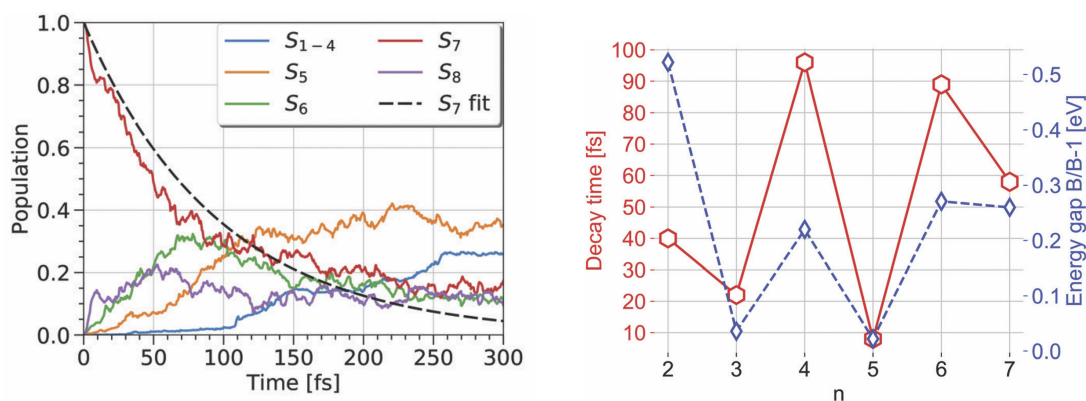


FIGURE 22 – Gauche : Evolution des populations des états électroniques en fonction du temps (tétracène excité dans l'état S_7). Droite : Corrélation entre les temps de relaxation et le gap entre l'état initial et celui juste en dessous.

Ce travail a été la première application du code de dynamique non adiabatique présenté en section 4.5. Il s'agissait de comprendre l'évolution avec la taille des temps caractéristiques de relaxation électronique dans des polyacènes. Alors que l'on pourrait s'attendre à une évolution monotone de ces temps avec le nombre de cycles, nous avons montré des effets de taille importants ainsi qu'une corrélation entre les temps de relaxation électronique et la valeur du gap entre l'état excité initial et le premier état situé juste en dessous (cf. figure 22). Une autre application du code de dynamique non adiabatique a consisté à comparer la relaxation électronique entre le tétracène et le chrysène. Nous avons montré qu'il existe un ordre de grandeur de différence (relaxation plus rapide dans le cas du chrysène) alors que ces deux molécules ne diffèrent que par l'agencement des cycles aromatiques (linéairement ou en zig-zag). Notons que, parallèlement à ces travaux, plusieurs expériences permettent depuis peu d'étudier la désexcitation électronique à l'échelle de la femtoseconde [154–158].

6.2 Agrégats moléculaires

6.2.1 Analyse observationnelle d'agrégats de PAH dans le milieu interstellaire

Collaboration : C. Joblin, P. Boissel, O. Berné

Publications [P40,P 43,P 46]

Mon intérêt pour les PAH sous formes isolées ou d'agrégats remonte à mon travail de thèse concernant l'analyse des données du satellite ISO (Infrared Space Observatory) [1]. Nous nous étions alors intéressés aux cartes de spectroimagerie, que l'on peut se représenter sous la forme d'une image pour laquelle chaque pixel contient un spectre infrarouge entre 3 et 13 μm . Nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux régions de photodissociation (PDR), pour lesquelles une étoile éclaire un nuage moléculaire. La spectroimagerie permet alors d'étudier l'évolution des spectres IR en fonction de la proximité de l'étoile et donc de l'intensité du rayonnement reçu à cette distance. La difficulté est que l'on dispose d'un grand nombre de spectres relativement bruités pour lesquels il n'est pas a priori évident d'extraire des tendances générales.

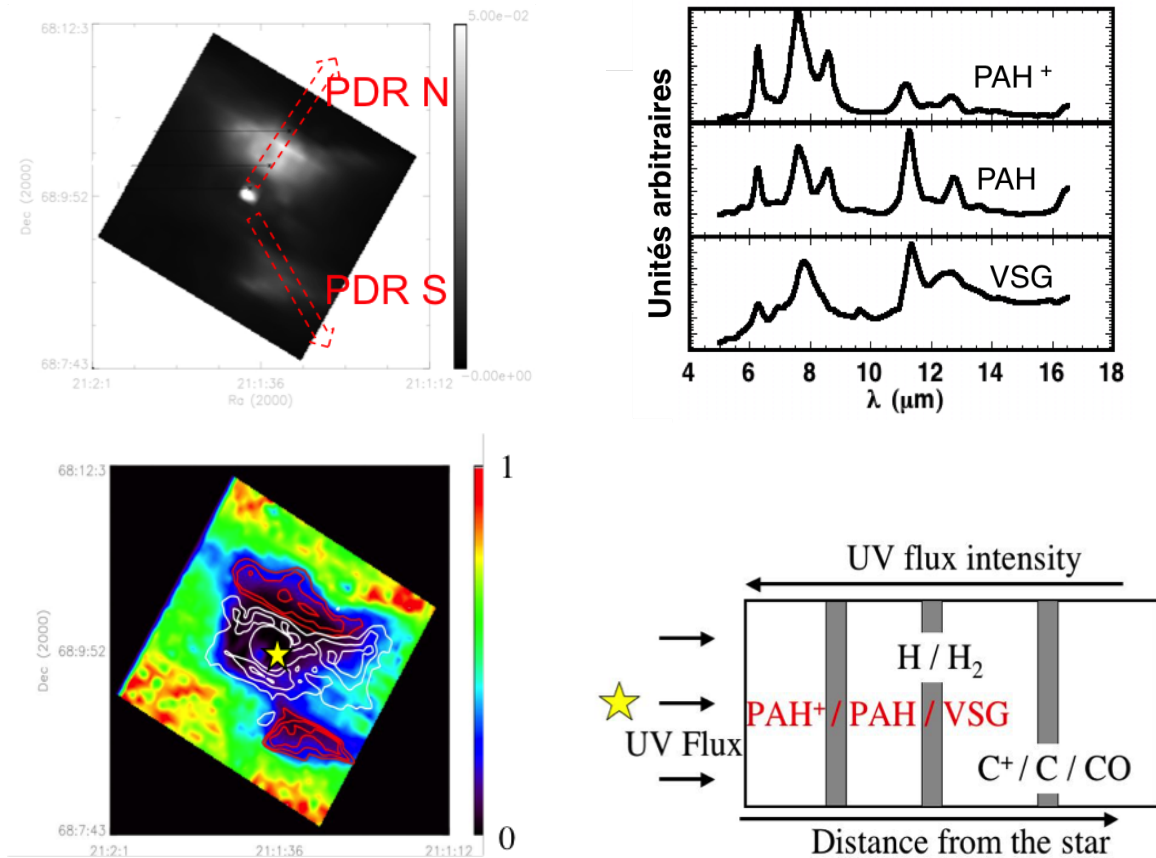


FIGURE 23 – Haut-gauche : les deux régions de photodissociation (PDR) dans NGC7023. Haut-droite : spectres extraits par décomposition en valeurs singulières de la carte de NGC7023 et attribués aux PAH cations, neutres et très petits grains (VSG). Bas-gauche : distribution spatiale de ces populations sur la carte de NGC7023. Bas-droite : représentation schématique d'une PDR avec les régions associées aux trois familles.

L'originalité de notre approche a consisté à utiliser une méthode mathématique de décomposition en valeurs singulières [159] (équivalente à la décomposition en composantes principales) afin d'extraire de façon aveugle un nombre limité de spectres

caractéristiques permettant d'expliquer au mieux l'évolution spectrale sur les cartes. Cette approche fait intervenir une diagonalisation de matrice dont l'analyse des valeurs propres donne une idée du nombre de spectres à retenir. En pratique, nous avons retenu trois spectres par objet, car en retenir plus serait revenu à essayer de modéliser le bruit. Pour les différentes PDR étudiées, nous retrouvons à peu près les trois mêmes spectres : les trois mêmes familles (ou populations) semblent présentes dans chaque PDR. De plus, alors que la méthode n'utilise pas d'information sur la distribution spatiale pour extraire ces spectres caractéristiques, on observe la même évolution spectrale dans chaque objet, évolution illustrée sur la figure 23 (bas) pour le cas de NGC7023. A proximité de l'étoile se trouve un spectre (population 1) avec une contribution importante des bandes entre 6 et 10 μm par rapport aux bandes entre 10 et 13 μm . Ce rapport est inversé lorsque l'on s'éloigne de l'étoile (population 2). Cette caractéristique spectrale était déjà connue comme un effet d'ionisation sur les spectres des PAH, nous permettant d'attribuer la population 1 à des PAH plutôt ionisés proches de l'étoile et la population 2 à des PAH plutôt neutres et plus loin de l'étoile. La troisième population est la plus originale. Elle présente des bandes larges et un continuum et se trouve profondément dans le nuage. Nous avons donc proposé le scénario suivant : il existerait une population de très petits grains (VSG-Very Small Grains) possiblement d'agrégats de PAH qui s'évaporerait sous l'effet du flux UV lorsque l'on se rapproche du bord du nuage pour donner successivement naissance à des PAH neutres puis ionisés (figure 23, bas droite).

Ce travail nous a servi à préparer les observations du satellite Spitzer Space Telescope [8] qui venait d'être lancé. Ces nouvelles observations nous ont permis de confirmer les résultats obtenus avec ISO et, en particulier, d'éliminer l'hypothèse d'un biais expérimental dans la détermination des spectres de populations typiques et d'étendre les observations à de plus grandes longueurs d'onde. L'observation d'un plus grand nombre d'objets a permis de fournir des contraintes supplémentaires sur les conditions d'observation des VSG. Notons que, depuis, le spectre que nous avons attribué aux VSG a été retrouvé dans d'autres objets comme les disques protoplanétaires [160] ou les nébuleuses planétaires dans la voie lactée et les nuages de Magellan [161].

J'ai également participé à un travail d'analyse d'autres données de ce même satellite Spitzer Space Telescope qui suggèrent que les agrégats de PAH ionisés pourraient être à l'origine de l'émission rouge étendue, une signature spectrale entre le visible et l'infrarouge observée depuis une vingtaine d'années mais toujours non attribuée. Notons que des calculs théoriques ont conforté cette hypothèse du lien entre agrégats de PAH et émission rouge étendue (Rhee *et al.* [162]).

Notons pour terminer que les agrégats de PAHs ont également été proposés [163] comme porteurs de certaines bandes diffuses interstellaires (DIB), une série de bandes d'absorption observées dans l'UV-Visible, et comme jouant un rôle dans la croissance des PAHs interstellaires [164–166]. Ce dernier point est à mettre en parallèle de leur possible rôle dans la croissance des suies dans les flammes qui reste encore à élucider [167–169].

De façon plus générale, l'étude des agrégats de PAH (comme celle des PAH) interstellaires repose sur trois piliers que sont les observations astronomiques, les études expérimentales de ces systèmes en laboratoire dans des conditions se rapprochant autant que possible des conditions astrophysiques et les études théoriques. Ces dernières comprennent d'une part les études des propriétés physico-chimiques au niveau moléculaire et d'autre part des modèles explicites des objets interstellaires eux-mêmes (PDR), construits à partir de la connaissance (expérimentale/théorique) des propriétés molé-

culaires.

6.2.2 Propriétés des agrégats de PAH neutres

Du point de vue théorique, nous avons commencé par étudier les agrégats de PAH neutres car il sont plus faciles à modéliser, évitant les problèmes de résonance de charge.

Propriétés structurales

Collaboration : F. Calvo, P. Parneix, F. Spiegelman, C. Joblin, L. Dontot

Publications [P1,P 7,P 45]

Notre première étude des structures des agrégats de PAH a été réalisée avec un modèle de champ de force en considérant les molécules rigides. Afin d'explorer la PES complexe, nous avons réalisé des explorations globales de type PTMC avec des optimisations locales régulières. Nous avons ainsi montré que les structures optimales pour des agrégats de pyrène, coronène et circumcoronène étaient des empilements des différentes unités. Au delà d'une certaine taille critique, il devient plus intéressant de former plusieurs petites piles imbriquées plutôt que de conserver une unique pile. La taille critique de transition (1 pile / 2 piles) croît avec la taille des PAH. Il existe ensuite un grand nombre de possibilités permettant d'agencer ces petites piles de 4-5 unités. Quelques années plus tard, nous avons réalisé le même type d'optimisation mais avec le modèle DFTB. Ce dernier étant plus coûteux qu'un modèle champ de force, nous nous sommes concentrés sur les agrégats de pyrène. Nous avons retrouvé les structures en piles, et pour quelques tailles identifié de nouvelles structures composées d'une pile et d'une molécule juxtaposée sur le côté (figure 24). Les structures les plus stables de $\text{Py}_{n=1,4}$ ont été validées par une étude expérimentale de diffraction électronique dans des gouttelettes d'hélium par le groupe de L. Lei ([P1]).

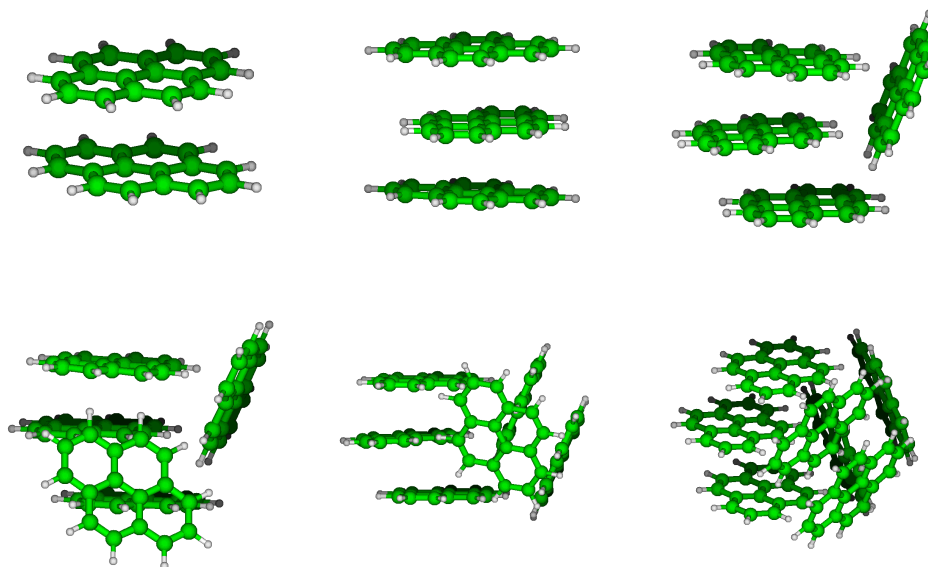


FIGURE 24 – Structures les plus stables obtenues pour des agrégats de pyrène neutres (DFTB).

Spectroscopie IR

Collaboration : F. Calvo, P. Parneix, F. Spiegelman, C. Joblin

Publication [P41]

Au cours de cette étude, nous avons caractérisé les modes de vibration intermoléculaires et leur couplage avec les modes de vibration intramoléculaires. Pour cela, il était nécessaire d'aller au delà du modèle de molécules rigides et nous avons couplé le modèle de champ de force pour les interactions intermoléculaires avec un modèle TB pour décrire les interactions intramoléculaires. Ce travail étant préliminaire aux développements plus récents de la DFTB pour les PAH (cf. section 3.1.3), nous nous étions tournés à l'époque vers le modèle TB développé par N.T. Van Oanh et P. Parneix [170]. Nous avons montré que dans les structures constituées d'une seule pile, les modes de vibration restent purement intra- ou intermoléculaires. A l'inverse, pour les structures à plusieurs piles, les modes intermoléculaires se mélangent avec les modes intramoléculaires les plus mous, correspondant à des déformations globales du squelette carboné. Malheureusement, ce modèle ne nous permettait pas d'extraire les intensités du spectre IR, ce que nous avons pu faire récemment avec le modèle DFTB pour des agrégats de pyrène contenant jusque 4 molécules. Le spectre est peu modifié par l'effet d'agrégation contrairement à ce qui est observé pour les cations (cf. figure 27, section 6.2.3).

Stabilité dans le milieu interstellaire

Collaboration : F. Calvo, P. Parneix, F. Spiegelman, C. Joblin

Publication [P44]

Le dernier point abordé pour les agrégats neutres concerne une étude réalisée afin de caractériser la compétition entre formation et évaporation pour des agrégats de coronène dans des conditions astrophysiques. En utilisant le modèle développé pour la spectroscopie IR et décrit dans la section précédente (TB + champ de force), nous avons réalisé un grand nombre de trajectoires de dynamique moléculaire afin de simuler la collision entre un petit agrégat de coronène et une molécule de coronène. Nous avons ainsi obtenu, en fonction de l'énergie de collision, les probabilités qu'une telle collision détruise l'agrégat préexistant, forme un agrégat plus grand ou bien ait un effet neutre sur la taille de l'agrégat. D'autre part, nous avons calculé les constantes d'évaporation des agrégats de 4 et 13 molécules de coronène en fonction de l'énergie interne. Ces constantes ont été obtenues à partir de l'approche statistique théorie de l'espace des phases (PST) adaptée pour les agrégats moléculaires [171–173] en utilisant les densités d'états obtenues par des explorations PTMC. En nous plaçant dans les conditions d'un objet astrophysique (NGC7023), des agrégats d'une dizaine d'unités (coronène) seraient détruits plus vite qu'ils ne seraient reformés. Il faut noter que cette étude ne remet pas en cause le possible rôle des agrégats de PAH comme porteurs du spectre des VSG car (i) une estimation de la taille des grains à partir du continuum du spectre des VSG suggère que ces derniers contiennent au moins 400 atomes de carbone, de tels agrégats sont alors beaucoup plus stables que ceux étudiés pour l'absorption d'un photon de même énergie et d'autre part (ii) les agrégats pourraient être ionisés ce qui les stabiliserait (comme nous allons le voir dans la section suivante) et faciliterait leur formation par l'attraction à grande distance (terme en $1/R^4$) de polarisation d'un PAH neutre par un agrégat chargé.

6.2.3 Propriétés des agrégats de PAH cations

Les agrégats de PAH en présence d'une charge (en l'occurrence des cations) sont plus délicats à décrire que leurs homologues neutres (cf. section 3.1.3) mais il existe

plusieurs motivations à leur étude. Du point de vue expérimental, les études en phase gazeuse sont généralement réalisées avec des ions plus faciles à piéger ou à accélérer. Du point de vue astrophysique, les photons du milieu interstellaire ont assez d'énergie pour ioniser les agrégats neutres. Les cations sont également plus stables, à cause de la résonance de charge et plus faciles à former par collision. En effet, comme déjà évoqué, un agrégat (ou molécule) chargé et un agrégat (ou molécule) neutre présentent une attraction à grande distance plus importante que si les deux systèmes étaient neutres à cause de l'interaction de polarisation du système neutre par le système chargé. Enfin, les agrégats de PAH cations sont des prototypes permettant de comprendre le rôle d'une charge dans un agrégat moléculaire. Au niveau des agrégats atomiques, la compétition entre la localisation/délocalisation de la charge sur un certain nombre d'unités et sa relation avec la relaxation géométrique ont beaucoup été étudiées, en particulier sur des agrégats de gaz rares [174, 175]. Dans un agrégat moléculaire, chaque unité possède des degrés de liberté intramoléculaires et il est intéressant de comprendre comment ces derniers modifient les résultats connus sur les agrégats atomiques.

Piles de PAH

Collaboration : F. Spiegelman, L. Dontot

Publications [P34, P 38]

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux agrégats sous la forme de piles de PAH. Le premier système étudié a été un dimère de coronène chargé sous la forme d'un sandwich superposé. Nous avons montré que la charge du dimère est portée équitablement par les deux molécules. Ce résultat n'est pas aussi évident qu'il y paraît car on pourrait imaginer que la structure la plus stable corresponde à un sandwich mais avec une des deux molécules à la géométrie du coronène cation et l'autre à celle de la géométrie d'un coronène neutre. Nous avons montré que même dans une telle configuration, la dissymétrie de charge est très légère et que, si on laisse le système se relaxer, il revient vers une structure où la charge est équitablement répartie entre les deux unités.

Nous avons ensuite regardé l'évolution de diverses propriétés lorsque la taille de la pile de coronène croît. Nous avons montré que la distribution de charge au sein d'une pile de coronène est maximale pour les molécules situées au centre de la pile et décroît lorsque l'on se rapproche des extrémités. Si on laisse la pile se relaxer, la concentration de charge au centre s'amplifie (typiquement sur 3 à 5 unités), ce qui se traduit par une réduction des distances intermoléculaires au centre par rapport à ces valeurs aux extrémités (la stabilisation par résonance de charge étant favorisée si l'on rapproche les molécules impliquées). L'énergie de liaison est plus importante dans un dimère chargé que dans un dimère neutre à cause de la stabilisation par résonance de charge. Cependant, lorsque la pile grandit, les molécules les moins liées, localisées aux extrémités, ne sont que très peu impliquées dans la résonance de charge et l'énergie qu'il faut fournir se rapproche de celle à fournir pour arracher une molécule d'une pile neutre. Par conséquent, alors que l'énergie de dissociation croît avec la taille pour les agrégats neutres, elle décroît pour les agrégats ionisés pour atteindre des valeurs proches de celles des neutres au delà de 7-8 unités. Dans la même idée, le potentiel d'ionisation (vertical ou adiabatique) décroît pour atteindre une valeur limite, car dans les grands agrégats, l'énergie à fournir correspond à l'ionisation du coeur de la pile, peu impactée par le fait d'ajouter ou retirer une molécule à l'extrémité de la pile (figure 25, gauche).

Lors de la résolution de la matrice CI, nous avons accès non seulement à l'énergie du fondamental mais également à celles des différents états excités correspondant à des

résonances de charge. Dans le cas d'une pile symétrique, ces états ne sont pas couplés avec les résonances d'excitations locales pour des raisons de symétrie et peuvent donc être étudiés seuls. Nous avons montré que les énergies de ces états électroniques étaient bornés et que l'ajout de molécules donnait naissance à une bande d'états à résonance de charge (figure 25, droite), le terme bande étant utilisé ici en référence à la physique des solides.

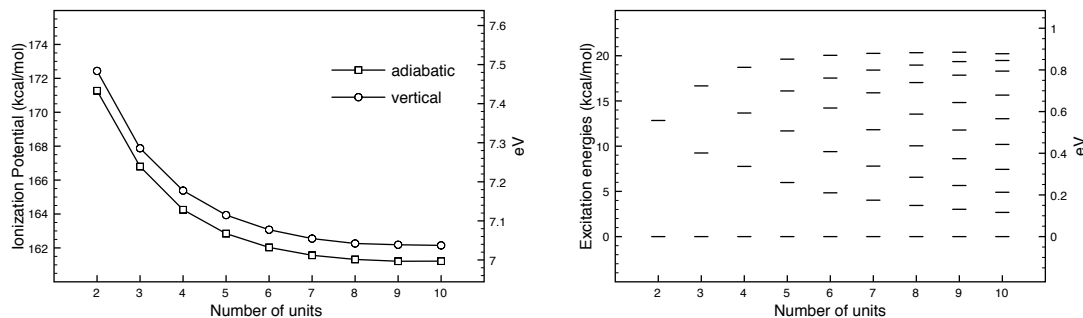


FIGURE 25 – Evolution des potentiels d'ionisation (gauche) et des états à transfert de charge (droite) en fonction du nombre d'unités dans une pile de coronène cation.

Propriétés structurales et spectrales en phase gazeuse

Collaboration : F. Spiegelman, L. Dontot

Publication [P7,P 26]

L'objectif de ce travail était la caractérisation des propriétés structurales, énergétiques et spectroscopiques des agrégats de PAH neutres et chargés en phase gazeuse, des systèmes d'importance astrophysique qui sont également étudiés en laboratoire, en particulier les cations. Bien que nous puissions, pour les cations, utiliser l'exploration globale de type PTMC avec le potentiel DFTB-CI, nous avons rapidement observé que le temps de calcul du modèle DFTB-CI ne permettrait pas à cette approche d'obtenir des résultats convergés. Nous avons donc développé une stratégie combinant exploration globale PTMC avec des optimisations locales utilisant le modèle simplifié FFF-CI présenté en section 3.1.3. Les structures les plus intéressantes ont ensuite été ré-optimisées au niveau DFTB-CI. Nous avons ainsi obtenu les structures les plus stables d'agrégats de pyrène et coronène jusqu'à l'heptamère (figure 26). Nous avons retrouvé les structures en piles uniques pour les plus petits et, pour les plus grands, des structures avec un coeur dimère ou trimère et une ou deux molécules juxtaposées. Dans tous les cas, la charge est portée quasi-exclusivement par les 2-3 unités du coeur.

Nous avons calculé les premiers spectres théoriques IR de ces agrégats cations dans l'approximation harmonique. Nous avons ainsi montré que les agrégats cations présentent de nouveaux modes intermoléculaires actifs spectralement (figure 27)

A l'aide de l'extension du modèle DFTB-CI pour les états excités (section 3.2.1), nous avons calculé le spectre électronique pour les structures les plus stables des dimères, trimères et tétramères de pyrène cations et proposé des attributions pour les bandes reportées dans la littérature par des expérimentateurs. Un résultat de ce travail a été de montrer l'extrême complexité de ces spectres car deux structures peuvent être assez proches énergétiquement dans l'état fondamental mais produire des spectres électroniques très différents (figure 28). Un résultat un peu décevant si l'on pense à leur identification dans le milieu interstellaire.

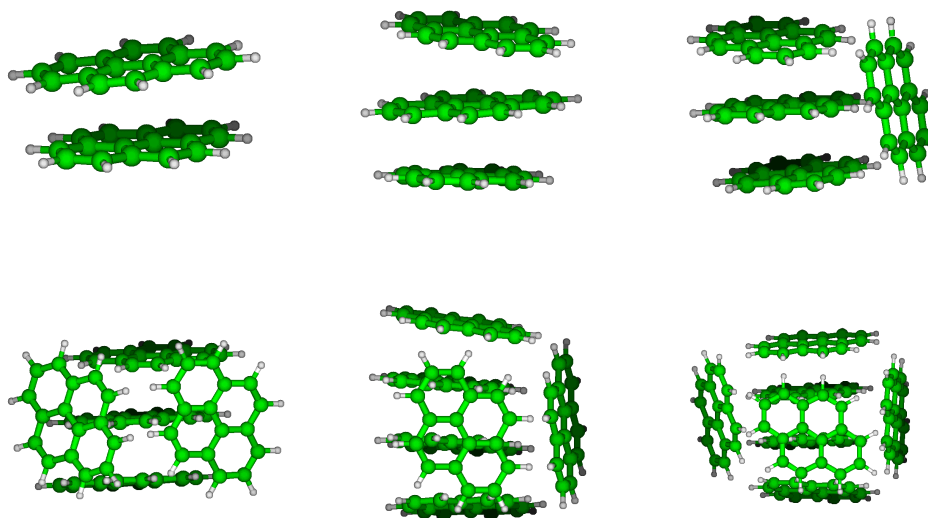


FIGURE 26 – Structures les plus stables obtenues pour des agrégats de pyrènes cations (DFTB-CI).

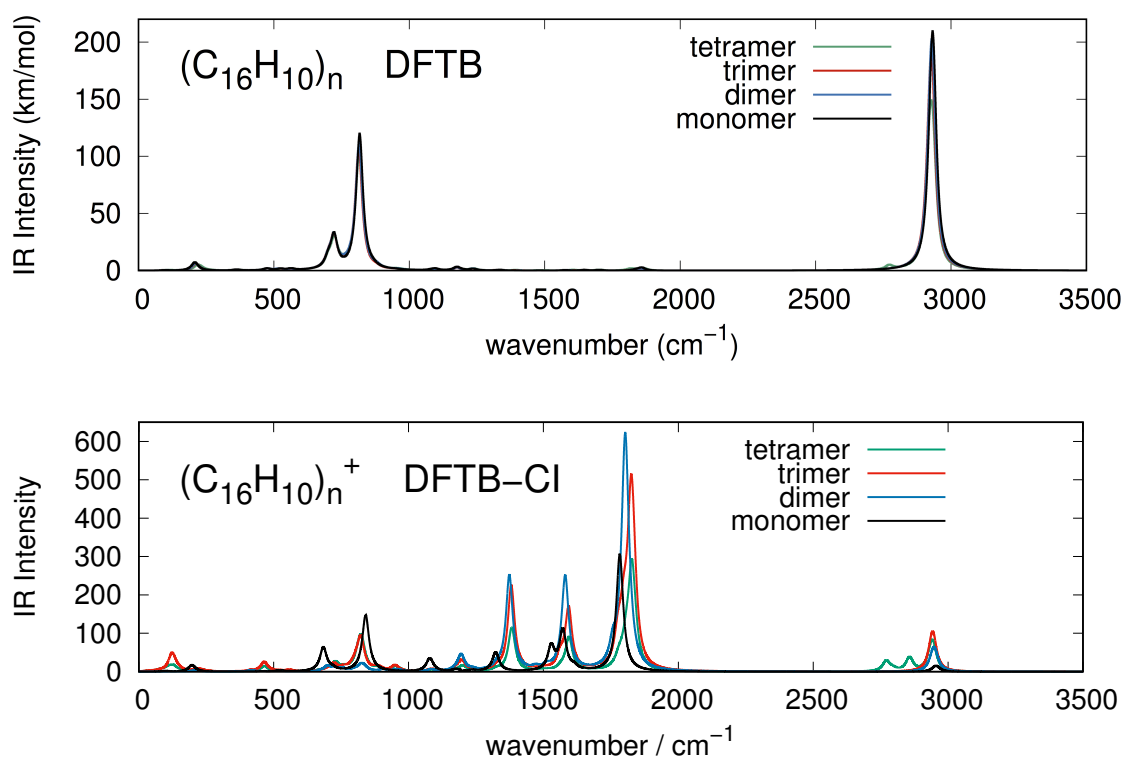


FIGURE 27 – Spectres IR d'agrégats de pyrènes neutres (haut) et cations (bas).

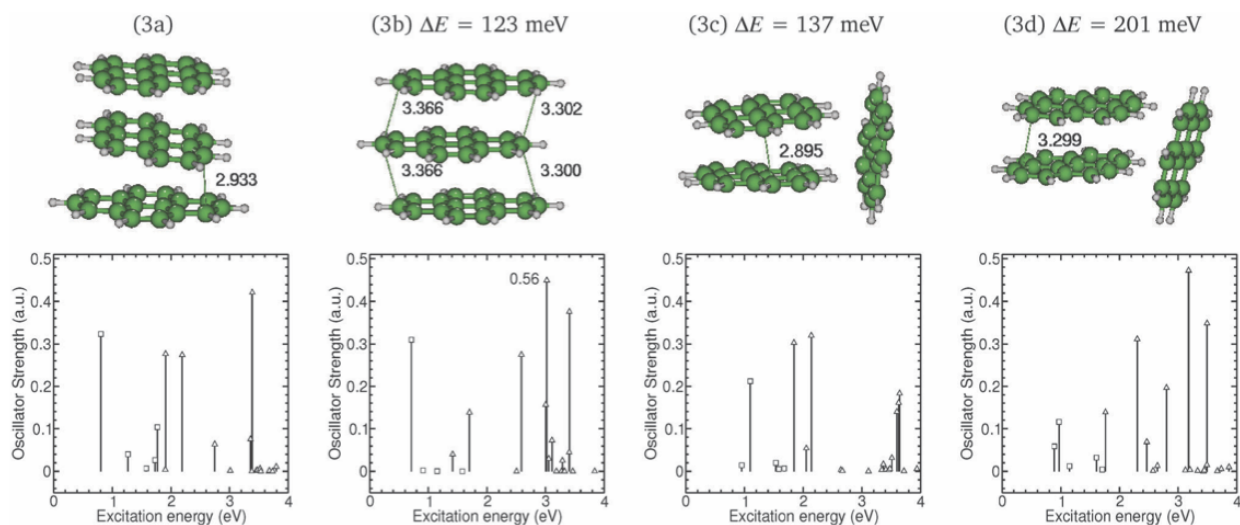


FIGURE 28 – Structures les plus stables et spectres électroniques des 4 isomères les plus stables des trimères de pyrène cations.

Interprétation d'expériences avec des agrégats de pyrène

Collaboration : F. Spiegelman, L. Dontot, L. Nahon, Ph. Bréchnignac, G. Garcia, T. Pino, S. Zamith, J. Bernard, S. Martin, C. Joblin

Publications [P5,P 19]

(i) Potentiels d'ionisation

Afin d'analyser des mesures de potentiels d'ionisation (PI) d'agrégats de pyrène et coronène, obtenues au dispositif SOLEIL[176], nous avons calculé les PI verticaux pour les structures les plus stables des agrégats neutres. Nous avons ensuite pondéré les résultats par un poids de Boltzmann afin de prendre en compte les effets de la température. La figure 29 montre le relativement bon accord obtenu entre les résultats théoriques et les mesures expérimentales. On voit en particulier que le modèle reproduit d'une part la décroissance du PI beaucoup plus régulière pour les agrégats de coronène que pour ceux de pyrène et d'autre part le comportement particulier au niveau de l'hexamère de pyrène. La décroissance s'explique par la stabilisation des ions par résonance de charge qui croît avec le nombre d'unités. Le comportement de l'hexamère s'explique car il se trouve que la géométrie la plus stable dans l'hexamère neutre est défavorable à la résonance de charge dans le cation.

(ii) Évaporation thermique Nous avons pu participer à l'analyse des résultats d'une expérience d'évaporation à l'équilibre thermique réalisée au LCAR (S. Zamith, J.M. L'Hermite), les énergies de dissociation des agrégats et les fréquences de vibration calculées (cf. section 6.2.3) ayant été utilisées comme paramètres dans un modèle d'évaporation (PST) qui a donné un bon accord avec les résultats expérimentaux.

(iii) Dissociation du dimère de pyrène Nous avons utilisé les modèles DFTB-CI et DFTB-EXCI afin d'interpréter les différences de comportement observées entre trois expériences concernant la dissociation du dimère de pyrène cation, en particulier

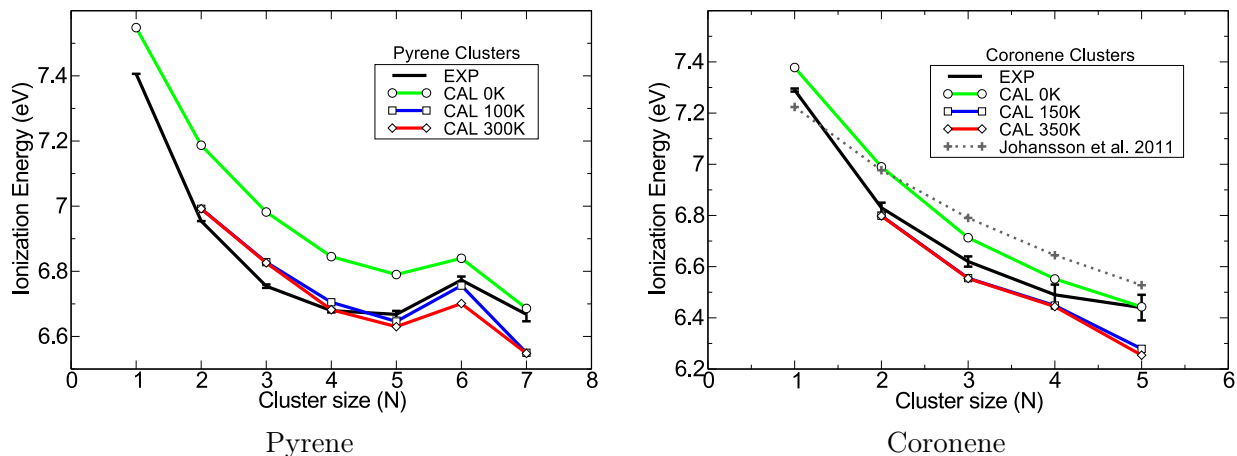


FIGURE 29 – Potentiels d'ionisation expérimentaux et calculés pour des agrégats de pyrène (gauche) et coronène (droite) cations.

l'estimation de l'énergie de dissociation de Py_2^+ rapportée par les différents groupes. Dans la première expérience réalisée à Toulouse (S. Zamith, J.M. L'Hermite), le dimère de pyrène cation se dissocie si l'on apporte de l'ordre d'1 eV d'énergie au système par collision ; dans la seconde réalisée à Lyon (S. Martin, J. Bernard), la dissociation est observée si le système absorbe un photon entre 0.6 et 1 eV, et enfin dans l'expérience réalisée à Orsay (L. Nahon, G. Garcia, SOLEIL), l'ionisation d'un dimère neutre suivie de sa dissociation est observée si le photon absorbé a une énergie supérieure au $\text{PI} + 1.7$ eV.

Commençons par considérer la première expérience. Il s'agit d'une expérience de Dissociation Induite par Collision (CID), dans laquelle des dimères de pyrène cations sont préparés froids avant d'être soumis à la collision d'un atome d'argon. En faisant varier l'énergie de collision, on détecte le seuil à partir duquel il est possible d'observer une molécule de pyrène (i.e. provenant de la dissociation d'un dimère parent). Il s'agit a priori, parmi les trois expériences mentionnées, de celle qui permet le mieux une mesure directe de l'énergie de dissociation et la valeur expérimentale est proche de celle que nous avons calculée (1 eV vs 1.07 eV).

Dans la seconde expérience, c'est une population de dimères cations chauds qui est photodissociée. La température de cette distribution n'est pas connue mais elle est assez chaude pour que la dissociation de quelques pyrènes soit observée sans même que l'on apporte de l'énergie au système. Ainsi, le spectre d'action qui est mesuré (détection de la fragmentation) peut être apparenté à un spectre de photoabsorption. La première bande d'absorption que nous avons calculée pour la structure la plus stable de Py_2^+ était à 1.11 eV. Cependant, lorsque le dimère est chaud, il faut prendre en compte l'ensemble des configurations visitées pour calculer le spectre d'absorption. Ne connaissant pas la température expérimentale, nous avons échantillonné les configurations par une exploration PTMC entre 10 et 500 K, calculé les spectres d'absorption (modèle DFTB-EXCI) et sommé ces derniers en construisant des histogrammes pour chaque température. On peut voir sur la figure 30 que la première bande d'absorption s'élargit et se décale vers les basses énergies quand la température augmente, le spectre de photoabsorption calculé se rapprochant ainsi du spectre d'action mesuré.

Dans la troisième expérience, réalisée au dispositif SOLEIL, ce sont des dimères de pyrène neutres qui sont préparés initialement et qui vont absorber un photon d'énergie

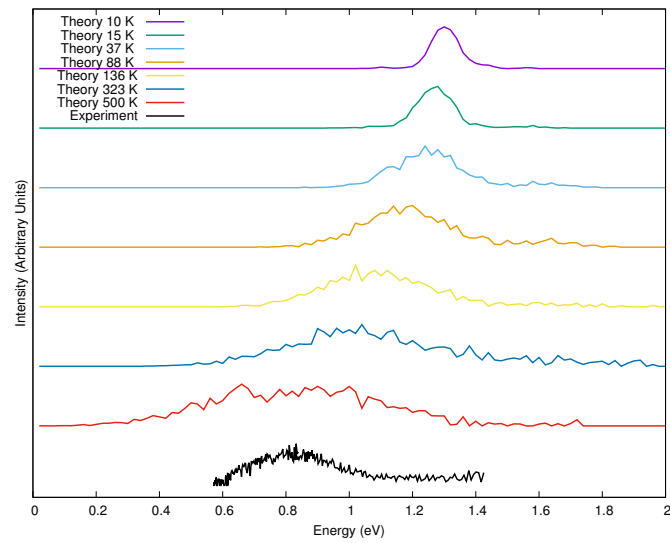


FIGURE 30 – Spectre d'action de Py_2^+ obtenu par photoabsorption (S. Martin, J. Bernard).

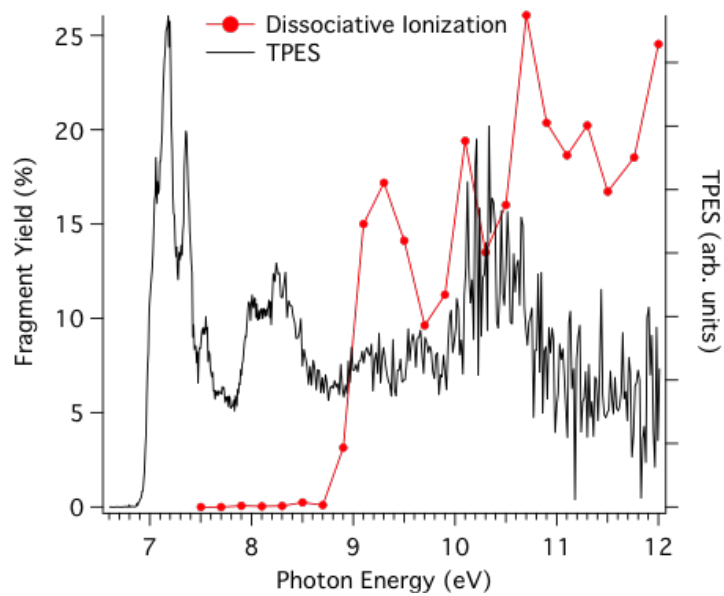


FIGURE 31 – Spectres de photoionisation (noire) et de photoionisation+dissociation (rouge) de Py_2 mesurés à SOLEIL (G. Garcia, L. Nahon, C. Joblin).

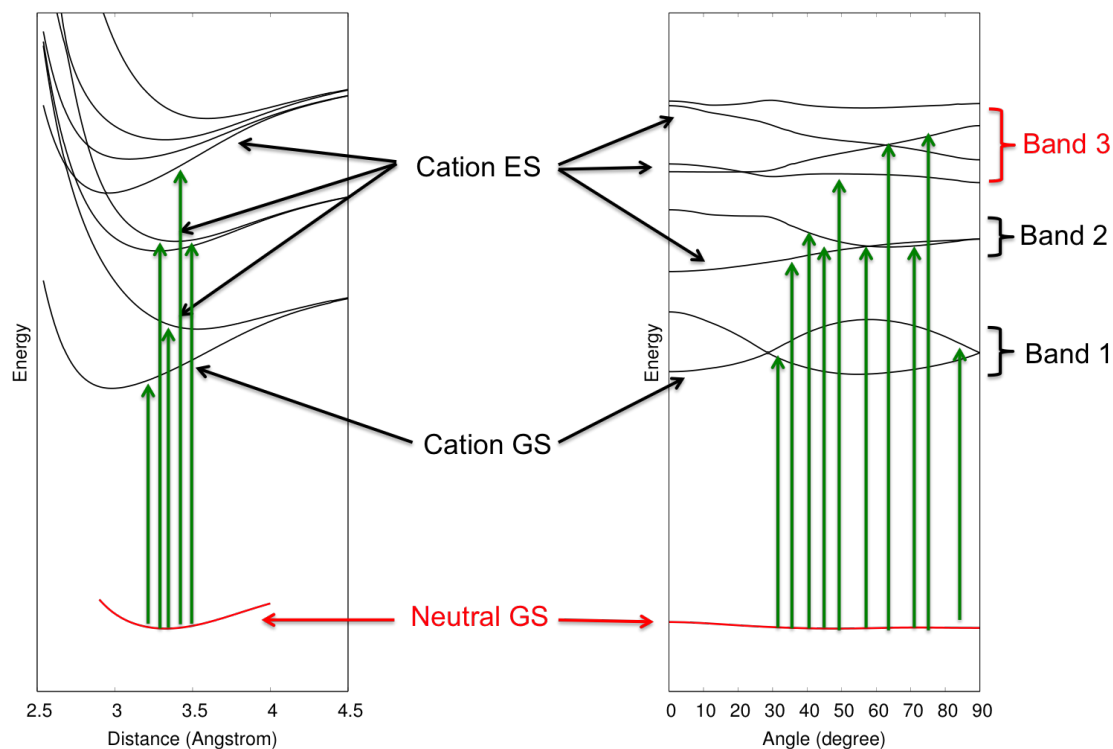


FIGURE 32 – Etats électroniques fondamentaux de Py_2 et Py_2^+ et premiers états excités de Py_2^+ selon un mode d'élongation dissociatif (gauche) et de torsion (droite).

variable. Il est alors possible de détecter si la photoabsorption conduit à une ionisation simple (détection de Py_2^+ , courbe noire de la figure 31) ou à une ionisation combinée à une dissociation (courbe rouge). Il semble donc au premier abord surprenant que la dissociation ne soit pas observée si l'on donne au système l'énergie nécessaire pour ioniser ($\simeq 7$ eV, début de la courbe noire) plus l'énergie de dissociation (1 eV dans les mesures du LCAR/calculs théoriques, c.f. ci-dessus). La présence des bandes dans les spectres de photoionisation et de photodissociation suggère un rôle des différents états électroniques du cation, ce que nous avons essayé d'analyser à partir de deux modes principaux, l'élongation dissociative (aussi appelée parfois respiration) et la torsion (mode non dissociatif, on ne parle pas de rotation globale de l'agrégat mais du mode où les molécules tournent dans des sens opposés en gardant les plans parallèles). Les états électroniques calculés sont reportés sur la figure 32 et montrent qu'à cause de la torsion, les états se couplent, ce qui est à l'origine de trois premières larges bandes d'absorption. Si l'absorption a lieu (i) dans la première bande, le dimère de pyrène est ionisé mais n'a pas assez d'énergie pour se dissocier, (ii) dans la bande 2, il a assez d'énergie pour dissocier mais celle-ci est initialement transmise à un mode non dissociatif (mode de torsion car on arrive au minimum des courbes de PES selon le mode d'élongation dissociative), la reconcentration de cette énergie dans le mode dissociatif aurait lieu sur des temps supérieurs à ceux de l'expérience et enfin (iii) dans la bande 3, le système a assez d'énergie pour se dissocier et en plus, cette énergie est initialement transmise vers le mode d'élongation dissociative.

En conclusion de cette partie, après avoir analysé ces trois expériences, il apparaît qu'elles réalisent des mesures dans des conditions différentes et ne sont donc pas contra-

dictoires. Le modèle DFTB-(EX)CI permet de rendre compte des principales tendances observées dans ces expériences.

6.2.4 Interface donneur-accepteur dans des cellules photovoltaïques organiques

Collaboration : R. Scholtz, G. Seifert

Publication [P31]

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la recherche de composés organiques attractifs pour la réalisation de nouvelles cellules photovoltaïques. L'absorption du photon solaire se fait au niveau d'une interface entre deux unités différentes amenant à un transfert d'électron d'une molécule donneuse à une molécule accepteuse, le retour à un état neutre ne se faisant pas par une recombinaison directe de la paire électron trou ainsi créée mais par le biais d'un courant électrique extérieur. Il y aura donc création d'un courant électrique suite à l'absorption d'un photon solaire. On comprend qu'il est alors primordial de modéliser l'étape initiale correspondant au transfert de charge au sein du couple donneur-accepteur. Nous avons étudié plusieurs couples de composés organiques (ZnPc, DIP, C₆₀, i DCV-T, ...). Nous avons montré que les états excités à transfert de charge calculés en TD-DFT (B3LYP/6-31G(d)) ne reproduisaient pas bien le comportement attendu d'un état à transfert de charge à savoir une évolution en 1/R où R est la distance intermoléculaire. Ce comportement est en revanche présent au niveau CIS (Configuration Interaction Single) mais l'état est systématiquement décalé à plus haute énergie. L'artefact de la DFT est lié de nouveau à un problème d'auto-interaction, l'électron impliqué dans le transfert continue de se "voir" sur sa molécule d'origine. Nous avons montré que ces problèmes étaient résolus en DFTB si l'on calcule ces états excités à transfert de charge comme des états fondamentaux mais avec une contrainte imposant une charge de -1 sur la molécule accepteuse (DFTB contrainte, cf. section 3.1.3). Nous avons ainsi pu classer par ordre d'intérêt les différentes paires de composés étudiés. Notons que les aspects dynamiques de systèmes similaires (C₆₀/Pentacene) ont été étudiés en TDDFTB par Darghouth *et al.* [177] mettant en évidence un transfert d'excitation précédant un éventuel transfert de charge.

6.2.5 Agrégats eau-PAH

Collaboration : A. Simon, F. Spiegelman, L.F. Oliveira, J. Cuny, E. Michoulier

Publications [P10,P 13,P 28,P 33,P 34]

Les études de l'interaction de l'eau avec un PAH sont réalisées pour des problématiques environnementales et astrophysiques. Je présenterai dans un premier temps l'étude de petits agrégats d'eau adsorbés sur un PAH, une problématique environnementale, la question étant de savoir comment un PAH s'agrège avec des microgouttelettes dans l'atmosphère, le PAH étant une molécule à l'origine de nombreux problèmes de santé, en particulier de nombreux cancers [178–180]. Je présenterai également une étude de PAH déposé sur une surface de glace d'eau, les rôles (surface /molécule déposée) entre le PAH et l'eau étant alors inversés. En astrophysique, il est très probable que les PAH soient déposés sur ou piégés dans des glaces et il est important de comprendre comment leurs propriétés s'en trouvent modifiées.

Agrégats d'eau sur un PAH

Nous avons montré qu'alors que la DFTB standard peine à reproduire les structures et énergies des petits agrégats d'eau isolés obtenus au niveau *ab initio*, la correction de charge CM3 permet de traiter raisonnablement ces systèmes (cf. section 3.1.3, figure 6).

Ce potentiel a également été validé pour des monomères et dimères d'eau interagissant avec un PAH en validant les structures et énergies par des calculs DFT [P33][181, 182].

Pour des agrégats d'eau isolés de 6 et 8 unités, nous avons réalisé des trajectoires PTMC et PTMD qui, couplées à des optimisations locales, nous ont permis de retrouver les structures connues. Pour l'octamère, les études théoriques [183–189] et expérimentales [190, 191] s'accordent pour dire que le cube est la structure la plus stable, un résultat retrouvé par la DFTB. Pour l'hexamère, il existe un débat pour savoir si les structures cage ou prisme sont les plus stables en fonction du type de calcul réalisé [192–198] et au niveau expérimental, elles semblent coexister [199–203]. Au niveau DFTB, c'est le prisme qui est le plus stable.

Dans l'hexamère, il y a un faible gap énergétique entre la structure la plus stable et les isomères suivants alors que le gap séparant le fondamental de l'octamère des autres isomères est bien plus important. L'optimisation globale de ces agrégats adsorbés sur des PAH (coronène et circumcoronène) a montré que l'effet de la surface était différent pour les deux agrégats. Si l'on compare les énergies d'adsorption des différents isomères de l'hexamère, le minimum global (prisme) est particulièrement stabilisé en présence du PAH. Il en résulte l'ouverture d'un gap énergétique entre ce minimum global et les autres isomères. La situation est différente dans le cas de l'octamère puisque le minimum global (cube) est assez peu stabilisé par la présence du PAH, comparativement aux autres isomères de l'octamère. Le gap énergétique de première excitation structurale est alors réduit par la présence du PAH.

Nous nous sommes intéressés à la transition de phase solide-liquide de ces petits agrégats en calculant par la méthode des histogrammes multiples (cf. section 4.7) les courbes de capacité calorifique de ces systèmes, que l'on peut analyser à partir des considérations énergétiques précédentes. La température de changement de phase est plus élevée dans l'octamère (~ 185 K) que dans l'hexamère (~ 90 K), en accord avec le plus grand gap de première excitation structurale observé pour l'octamère par rapport à l'hexamère. L'effet de la surface sur la courbe de capacité calorifique est opposé entre les deux systèmes. La température de changement de phase augmente par rapport à l'agrégat isolé pour l'hexamère, pour qui le gap énergétique de première excitation structurale augmente en présence de la surface. A l'inverse, la température de changement de phase diminue dans le cas de l'octamère en présence de la surface (cf. figure 33), dont l'effet est de rapprocher énergétiquement le cube des autres isomères. Ce dernier résultat est en accord avec d'autres études thermodynamiques d'octamère d'eau sur des surfaces carbonées réalisées avec un modèle gros grains (coarse-grain) [204, 205]

Une analyse de la population des isomères en fonction de la température nous a permis de confirmer cette analyse en indiquant que le changement de phase correspondait bien à la disparition de l'isomère le plus stable au profit des autres isomères. Notons enfin qu'au cours de ce travail, nous avons obtenu les mêmes résultats en gelant ou non les modes intramoléculaires (PTMC en molécules rigides), confirmant que les degrés de liberté intramoléculaires ne jouaient pas de rôle important dans ces changements de phase, comme cela était supposé par les études précédentes de la littérature [206].

Potentiel d'ionisation d'un PAH en présence d'eau

L'objectif de ce travail consistait à déterminer les PI de PAH en présence d'eau, qu'il s'agisse d'agrégat (un PAH et un agrégat d'eau) ou bien d'un PAH dans/sur de la glace.

En DFTB, lorsque l'on retire un électron du système PAH+eau, la charge se délocalise sur l'ensemble du système et ne reste pas sur le PAH alors que le PI des agrégats

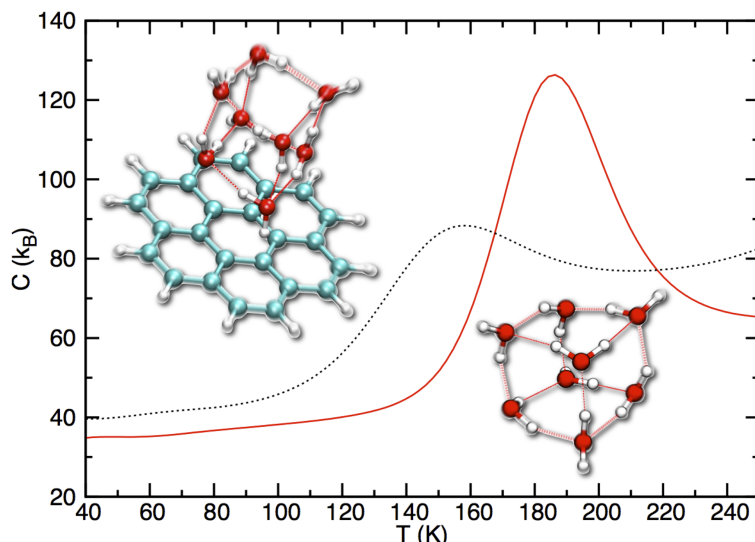


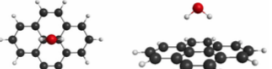
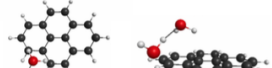
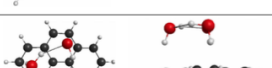
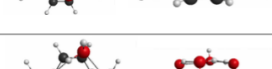
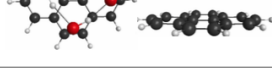
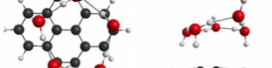
FIGURE 33 – Courbes de capacité calorifique d’un octamère d’eau obtenues par la méthode des histogrammes multiples pour un agrégat isolé (rouge) et adsorbé sur un coronène (noir).

d’eau ou de la glace est bien plus haut que celui du PAH. Cela provient une nouvelle fois des artéfacts de la DFT (et donc de la DFTB) qui tend à délocaliser artificiellement les charges, les sous-systèmes avec un nombre non entier d’électrons étant artificiellement stabilisés. Nous avons donc utilisé la méthode DFTB avec contrainte de charge pour calculer l’énergie de l’ion en forçant la charge à être localisée sur le PAH. Nous avons validé les PI obtenus de cette façon pour les petits agrégats d’eau-PAH avec des calculs MP2 (Coll. N. Ben Amor, figure 34, gauche). Une fois validée, cette approche a permis de calculer les PI de PAH dans/sur la glace. Nous avons utilisé les structures de PAH neutres déposés sur différents types de surface de glace obtenues avec un modèle de champ de force (Coll. Phlam, C. Toubin), avant de caractériser l’évolution des PI en fonction du type de glace et des sites de dépôt du PAH (figure 34, droite). Il existe dans la littérature des expériences d’ionisation de PAH sur de la glace qui donnent des PI plus bas que ceux que nous avons obtenus [207, 208]. L’explication avancée par les auteurs de ces publications est que, juste après l’ionisation, l’électron reste à proximité du PAH et ressent encore une attraction coulombienne en $1/R$. Afin de décrire ce type d’expérience, il serait donc intéressant de simuler la dynamique d’éjection d’un électron du PAH vers la glace, ce qui s’inscrit dans un des projets présentés en perspective (section 7.3)

6.2.6 Agrégats d’eau avec des impuretés

*Collaboration : S. Zamith, J.M. L’Hermite, K. Korchagina, A. Simon, J. Cuny
Publications [P18,P 24]*

Nous avons réalisé des simulations d’agrégats d’eau contenant des impuretés (H_2SO_4 ou H_3O^+) afin de déduire leurs propriétés structurales et thermodynamiques. L’étude des agrégats d’eau protonés a été motivée par des expériences de nano-calorimétrie réalisées au LCAR (S. Zamith, J.M. L’hermite) qui mettent en évidence un caractère spécifique de l’agrégat $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$. Nous avons pu reproduire théoriquement les courbes de capacité calorifique expérimentales de $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ ($n = 20-23$) et surtout leur température de transition de phase. En analysant les trajectoires obtenues, le caractère magique

# H2O	IP (eV) MP2 / C-DFTB/DFTB (DFTB partial charge on PAH)	DFTB optimized structures
1	7.62 / 7.63 / 7.61 (0.91)	
2	7.52 / 7.49 / 7.44 (0.90)	
3	7.91 / 7.86 / 7.77 (0.80)	
4	7.84 / 7.76 / 7.66 (0.77)	
5	7.80 / 7.69 / 7.57 (0.75)	
6	7.70 / 7.64 / 7.49 (0.76)	

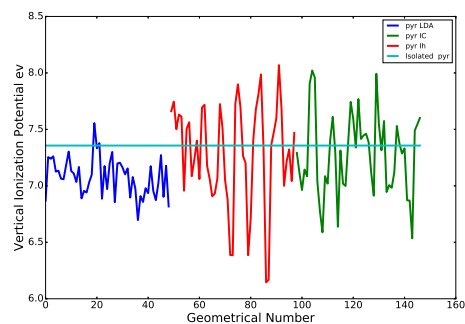


FIGURE 34 – Gauche : Structures les plus stables des agrégats PAH-(H₂O)_{n=1–6} et PI verticaux obtenus en MP2, DFTB-contrainte et DFTB. Droite : PI verticaux obtenus pour différents sites d’adsorption de PAH sur divers types de glace (LDA pour Low Density Amorphous et cristallines Ih et Ic).

de $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$, mis en évidence par sa température de transition plus élevée, a ensuite été rationalisé à l'aide d'indicateurs structuraux et dynamiques.

6.3 Agrégats et nanoparticules métalliques

Les agrégats métalliques ont fait l'objet de nombreux travaux, en premier lieu concernant les agrégats d'alcalins [209–211], mais également les agrégats de métaux nobles [212, 213]. En particulier, de nombreuses recherches se sont focalisées sur l'analyse des principales différences entre les agrégats d'or et ceux d'argent [214–228]. Ces études sont assez dispersées dans le sens où elles concernent soit les propriétés de petits agrégats soit celles du bulk, la continuité entre ces deux échelles n'étant que très peu abordée, de par la difficulté de réaliser des simulations à l'échelle nanométrique. Par exemple, les agrégats de 20 unités ont été très étudiés alors que l'on sait peu de choses des agrégats de la cinquantaine à quelques centaines atomes. Nous avons utilisé les paramètres dont le développement et la validation ont été présentés en section 3.1.1. L'objectif de ce travail était de caractériser les propriétés structurales, énergétiques et thermodynamiques d'agrégats métalliques lorsque l'on arrive dans le domaine des nanoparticules. Ces études sont également motivées par des expériences réalisées dans ce domaine de taille par des groupes avec lesquels nous collaborons (R. Palmer, Univ. Swansea [229], M.J. Casanove, CEMES) ainsi que par des perspectives dans de nombreux domaines d'application (médical, plasmonique, ...)[230, 231].

6.3.1 Propriétés structurales et énergétiques

Exploration globale de la PES d' $\text{Au}_{20/55}^{-/0/+}$ et $\text{Ag}_{20/55}^{-/0/+}$

Collaboration : N. Tarrat, F. Spiegelman, L.F. Oliveira

Publications [P14, P 20, P 25]

Nous avons réalisé une exploration de PES par dynamique PTMD des isomères d'agrégats d'or et d'argent neutres, cations et anions de 20 et 55 atomes. Pour chaque système, parmi le million de structures visitées, nous en avons extrait un millier que nous avons ensuite optimisées localement, ne conservant, au final, que les agrégats dans une gamme d'énergie d'1 eV au dessus de la structure la plus stable. Ce travail a permis de montrer que, pour l'or, (i) la structure la plus stable à 20 atomes est très symétrique (pyramidale, confirmation d'études précédentes [232–235]) et qu'il existe peu de structures dans une gamme d'énergie d'1 eV au dessus de cette dernière, (ii) la structure la plus stable à 55 atomes est désordonnée et qu'il existe beaucoup d'isomères à moins d'1 eV au dessus de celle-ci. Toutes ces conclusions (symétrie et nombre d'isomères) sont inversées pour l'argent, qui présente une structure très symétrique (icosaèdre) pour la taille 55.

Un autre résultat inattendu de cette exploration est la présence de cavités dans les structures de 55 atomes d'or (figure 35). Nous avons réalisé des calculs de DFT afin de les comparer aux structures reportées dans la littérature, ces dernières ayant été obtenues par exploration globale avec des méthodes de type champ de force suivie de relaxations au niveau DFT. Il est apparu qu'au niveau DFT, certaines structures avec cavité sont plus stables que toutes celles reportées précédemment, montrant ainsi l'intérêt de l'exploration globale au niveau DFTB. Notons que ces structures avec des cavités ont ensuite été retrouvées par deux autres groupes, toujours au niveau théorique [228, 236].

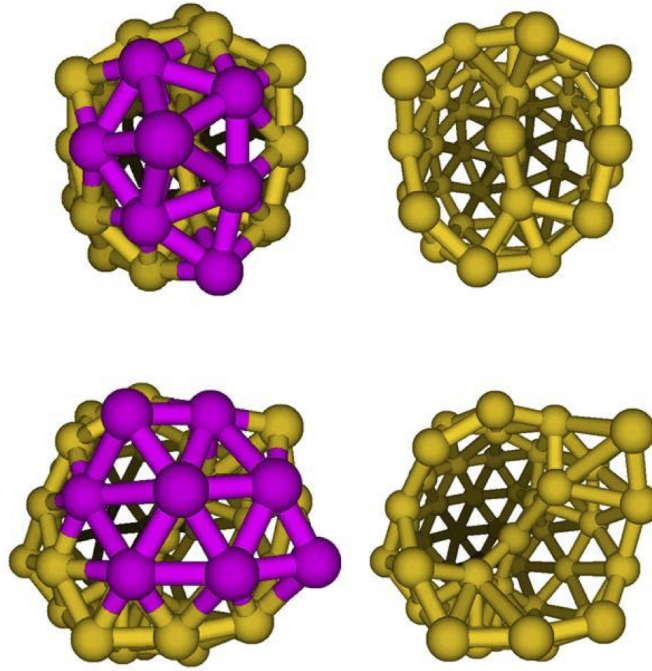


FIGURE 35 – Gauche : deux structures caractéristiques des agrégats d’or de 55 atomes. Droite : les même structures dont on a enlevé certains atomes (violets) pour faciliter la visualisation des cavités internes.

Au₁₄₇, une nanoparticule presque amorphe

Collaboration : N. Tarrat, F. Spiegelman

Publication [P15]

Nous avons réalisé le même type d’exploration globale (PTMD+optimisation locale en DFTB, suivi d’une relaxation en DFT des structures les plus intéressantes) pour les agrégats d’or de 147 unités. Ce nombre a été choisi car il peut correspondre à deux structures régulières (icosaèdre et cuboctaèdre). Nous nous sommes intéressés à la compétition entre ces structures ordonnées et des structures désordonnées (amorphes). Nous avons montré que les structures amorphes d’Au₁₄₇ sont, en fonction des fonctionnelles DFT, soit les plus stables soit très proches en énergie des structures régulières. Dans tous les cas, elles ont de très fortes chances d’exister à température finie. Nous avons discuté ces structures au regard de paramètres d’anisotropie, des coordinations atomiques, des fonctions de distribution radiales ou de paires, des spectres IR ou des densités d’états vibrationnelles afin de confirmer la dénomination amorphe. Par rapport aux structures régulières (icosaèdre et cuboctaèdre), les structures amorphes se caractérisent par (i) un plus grand nombre d’atomes de surface, (ii) un volume moins dense avec une réduction du nombre de coordination atomique moyen, (iii) une plus grande anisotropie et (iv) une propension à présenter des facettes plates pour former la surface de l’agrégat. Pour illustrer ce point, la figure 36 illustre le minimum global obtenu en DFTB qui peut être analysé comme un coeur amorphe et une surface plus ordonnée car elle présente de larges facettes planes. Il est intéressant de rappeler alors la tendance des petits agrégats d’or qui, comme nous l’avons discuté en section 3.1.1, favorise les structures 2D vs 3D à cause des effets relativistes. Il semble donc qu’au niveau des plus gros agrégats, il est possible de retrouver des structures avec des formes 2D en

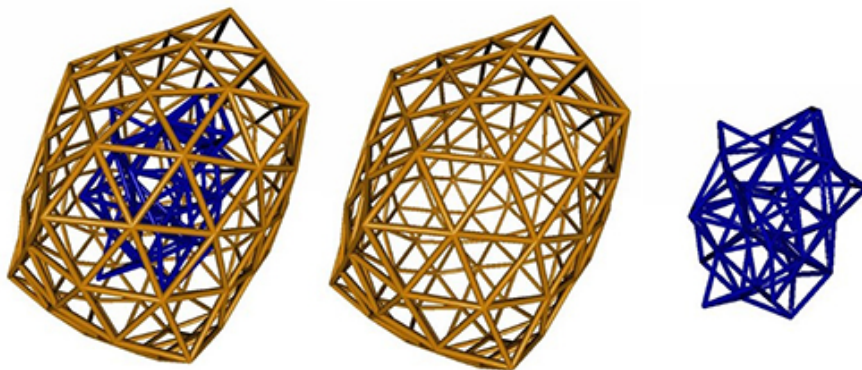


FIGURE 36 – Structure la plus stable obtenue en DFTB pour Au_{147} et sa décomposition en atomes de surface (milieu) et de coeur (droite)

surface en retirant des atomes du coeur. Nous avons également montré que, parmi les 5 agrégats les plus stables (amorphes), tous présentent un spectre IR très similaire avec une distribution continue sur une large gamme spectrale alors que les agrégats réguliers sont caractérisés par un nombre limité de bandes intenses. Notons que nous faisons partie des trois groupes qui ont indépendamment reporté cette nature non régulière pour Au_{147} la même année [228, 237]

6.3.2 Propriétés thermodynamiques, effets de taille et de charge

Collaboration : N. Tarrat, F. Spiegelman

Publications [P9,P 16]

L'enjeu initial de ce travail était de regarder si la charge avait un effet sur les propriétés thermodynamiques d'un petit agrégat d'or de 20 unités. Alors que l'on s'attend à ce que l'ajout ou le retrait d'un électron ait peu d'impact sur les propriétés d'un gros agrégat, la question était de savoir si, avec 20 unités, nous étions déjà dans ce cas. Nous avons donc réalisé des simulations PTMD pour obtenir les densités d'états d' $\text{Au}_{20}^{-/0/+}$ que nous avons utilisées pour calculer avec la méthode des histogrammes multiples (cf. section 4.7) les courbes de capacité calorifique représentées sur la figure 37 (haut-droite). Alors que nous avons obtenu des températures de fusion de 1102 K pour Au_{20} , celles obtenues pour les anions et cations se sont révélées bien plus basses (respectivement 826 et 866 K) mettant ainsi clairement en évidence l'effet de la charge sur la thermodynamique de Au_{20} . L'analyse des énergies d'excitation structurale permet de comprendre cet effet, le gap de première isomérisation étant plus haut dans le cas de l'agrégat neutre que pour les ions, il faut monter à plus haute température pour sortir de la structure en pyramide (figure 38). L'analyse des contributions des différents isomères montre que, si la transition de phase discutée correspond bien à la disparition de la structure en pyramide, elle ne correspond pas à l'apparition d'un ou de quelques autres isomères mais d'une multitude de configurations. Cela nous a permis de caractériser cette transition comme une fusion solide-liquide et non comme une transition structurale solide-solide.

Nous avons complété ce travail en calculant les courbes de capacité calorifique d' Ag_{20} , Ag_{55} et Au_{55} , toujours dans les trois états de charge neutre, anion, cation

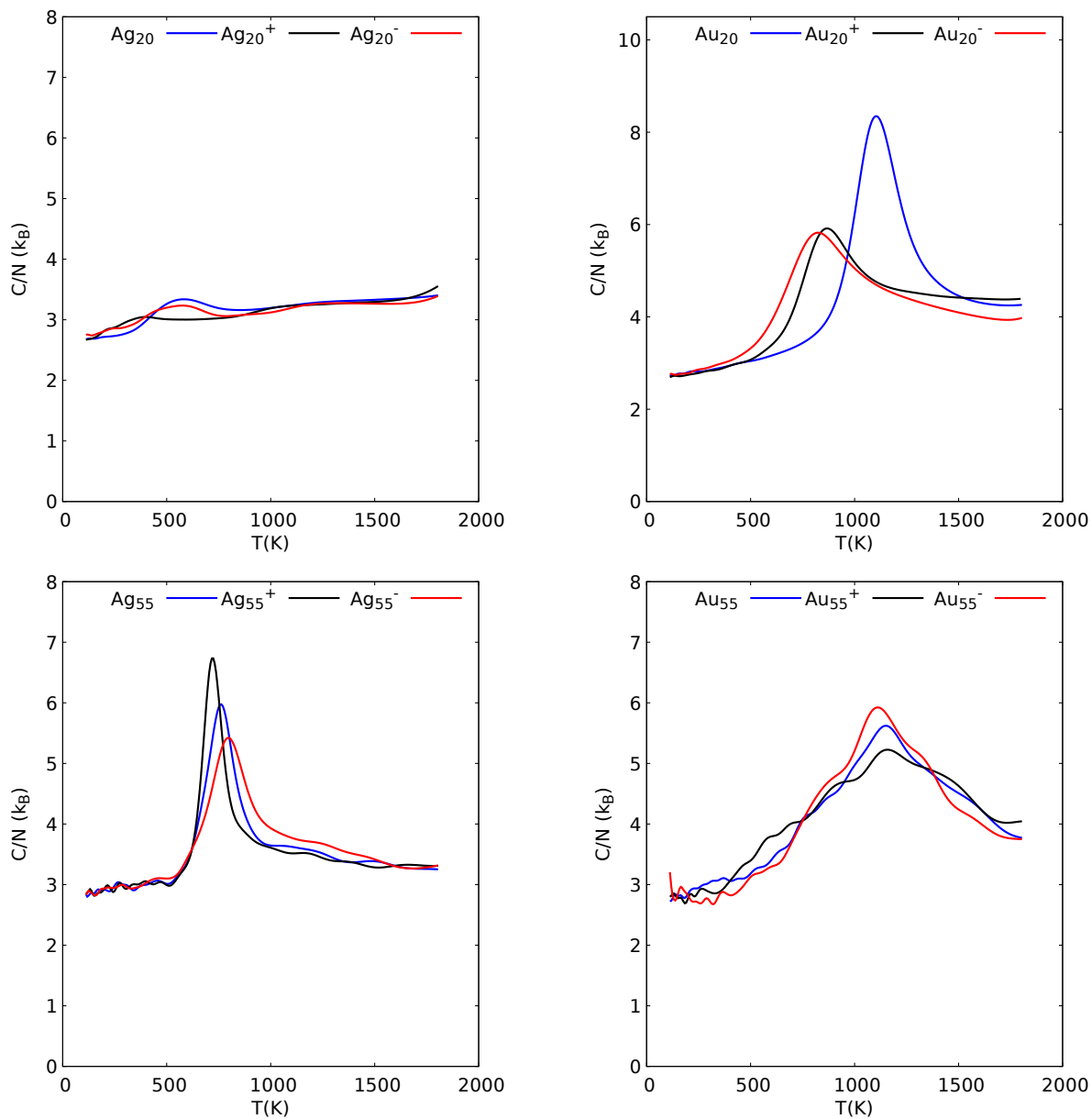


FIGURE 37 – Courbes de capacité calorifique par atome pour Ag₂₀, Au₂₀, Ag₅₅ et Au₅₅, neutres (bleu), cations (noir) et anions (rouge).

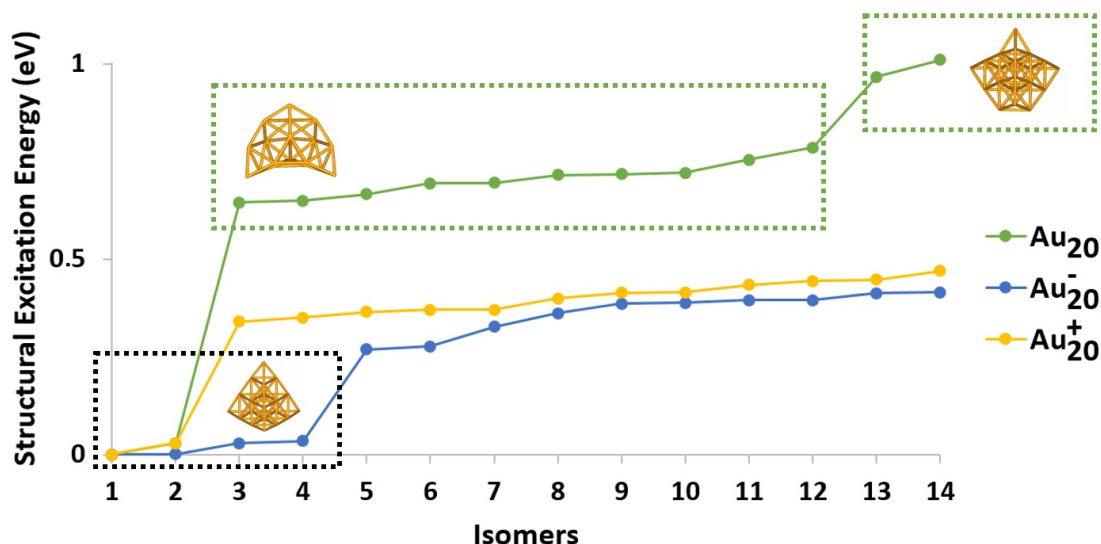


FIGURE 38 – Energies d’excitation structurale pour les premiers isomères de $\text{Au}_{20}^{-/0/+}$

(figure 37). Nous avons ainsi mis en évidence que, contrairement aux agrégats de 20 unités, les effets de charge étaient négligeables dans les agrégats de 55 unités. D’autre part, les agrégats $\text{Au}_{20}^{+/0/-}$ et $\text{Ag}_{55}^{+/0/-}$, dont les formes les plus stables sont symétriques, présentent des changements de phase bien marqués : pic élevé et étroit sur la courbe de capacité calorifique et peu de changements structuraux jusqu’au début de la fusion. Le contraire est observé pour les agrégats amorphes ($\text{Ag}_{20}^{+/0/-}$ et $\text{Au}_{55}^{+/0/-}$) qui visitent un grand nombre de structures différentes même bien avant la température de fusion. La transition est beaucoup plus douce, avec une très large bande dans la courbe de capacité calorifique pour $\text{Au}_{55}^{+/0/-}$ et une courbe quasiment plate dans le cas d’ $\text{Ag}_{20}^{+/0/-}$.

7 Perspectives

Parmi les systèmes étudiés, l’étude des agrégats moléculaires et en particulier des agrégats de PAH a sans doute été la thématique qui m’a le plus accompagné depuis le début de mon parcours. En effet, alors qu’en thèse nous avons proposé ces systèmes suite à l’analyse d’observations spatiales, l’analyse des signatures spectrales m’a poussé à comprendre les techniques de chimie/physique quantiques afin de modéliser ces systèmes, ce que j’ai pu approfondir lors de mon post-doc. Lors des premières années qui ont suivi mon recrutement, je me suis consacré à la résolution de problèmes méthodologiques liés à la modélisation de ces agrégats (temps de calculs, résonance de charge), avant d’exploiter de façon intensive ce code. J’ai donc l’impression d’être arrivé personnellement au bout d’un cycle concernant cette thématique, je la poursuivrai dans le futur d’autant plus facilement que ces études exploiteront les outils déjà développés. Je souhaite conserver au cours des années futures un équilibre entre les développements méthodologiques et les applications. Si les systèmes d’intérêt astrophysique et atmosphérique continueront d’occuper une part importante de mes recherches, la thématique des agrégats métalliques qui a émergé dans mes recherches ces dernières années continuera de prendre une place croissante dans mes activités. Qu’il s’agisse de la thématique des PAH (isolés, en agrégats ou environnés) ou bien des agrégats métal-

liques, j'espère continuer à bénéficier des liens tissés avec divers groupes expérimentaux. Du point de vue méthodologique, une large part de mes efforts se concentrera sur la dynamique dans les états excités. Le domaine de la dynamique non adiabatique est en réalité assez peu connu comparativement à celui de la dynamique dans l'état fondamental alors que nombre de processus y sont associés. Mon objectif est de disposer d'ici quelques années de trois approches complémentaires afin de réaliser des dynamiques non adiabatiques au niveau DFTB. Grâce à ces outils, un certain nombre de problématiques pourront être abordées : la dynamique d'agrégats de PAH ou de PAH isolés ou environnés (glaces) suivant une absorption UV ou une collision avec un ion, l'étude des propriétés de conduction dans des fils et édifices moléculaires (cellules photovoltaïques), la dynamique de systèmes biologiques suivant une irradiation et enfin la dynamique de plasmon dans les agrégats métalliques. Je continuerai de réaliser des développements au sein du code deMonNano, d'incorporer ceux des co-développeurs, de maintenir le site web associé et de faire la promotion du code lors de divers tutoriaux.

7.1 Nouvelle correction d'auto-interaction en DFTB

Ce projet consiste à trouver une alternative à la méthode DFTB-CI pour corriger l'erreur d'auto-interaction en DFTB avec un coût calculatoire réduit. En effet, avec la méthode DFTB-CI, il est nécessaire de calculer une configuration pour chaque possibilité de contraindre la charge (donc une par unité dans le cas d'agrégats moléculaires), ce qui devient vite prohibitif. Une correction a récemment été proposée par W. Yang *et al.* [238]. Si l'on prend le cas simple d'une dissociation de H_2^+ : à l'infini, la solution auto-cohérente DFT est celle d'une orbitale délocalisée sur les deux atomes d'hydrogène qui portent donc chacun 1/2 charge. L'énergie est alors deux fois l'énergie d'un hydrogène avec un demi électron ($2 * E(H^{q=0.5})$) qui diffère de l'énergie d'un atome neutre plus d'un ion ($E(H^{q=0}) + E(H^{q=+1})$). Si ces énergies ne sont pas égales, c'est parce que la DFT ne respecte pas le principe de Perdew-Parr-Levy-Baldur [116] qui stipule que l'énergie devrait varier linéairement pour les nombres fractionnaires d'électrons $E(H^{q \in [0,1]}) = (1 - q)E(H^{q=0}) + qE(H^{q=1})$. Cette propriété n'est pas vérifiée avec les fonctionnelles standards de la DFT. En DFTB, respecter cette équation imposerait à première vue un comportement linéaire de l'énergie avec la densité. De façon intéressante, c'est ce que nous avons en DFTB au premier ordre, qui correspond à un développement linéaire au 1er ordre de l'énergie KS. Les problèmes liés à l'occupation fractionnaire apparaissent en SCC-DFTB, qui correspond à une interpolation quadratique de l'énergie KS. Quand les atomes d'hydrogène se rapprochent, une autre source d'erreur liée à l'auto-interaction apparaît, à savoir l'interaction coulombienne entre deux atomes à moitié chargés.

Puisque ces erreurs font intervenir les orbitales qui, sur chaque site, sont partiellement occupées, W. Yang a proposé d'utiliser une correction prenant en compte uniquement la densité électronique restreinte aux orbitales partiellement occupées sur chaque site (occupation partielle locale). Jusque-là, ce type de correction pourrait être vu comme une variante de la méthode de Perdew-Zunger [241] qui corrige l'auto-interaction orbitale par orbitale. Le problème de cette dernière approche est que l'énergie ne dépend plus de la densité uniquement, en contradiction avec le théorème fondamental de la DFT (HK [12]). De plus, il n'existe plus un opérateur unique pour toutes les orbitales. Dans la méthode de W. Yang, on ajoute une correction dépendant d'une ou de quelques orbitales en particulier (celle(s) occupée(s) localement partiellement). L'originalité de cette nouvelle approche est que la densité intéressante (celle des orbitales à

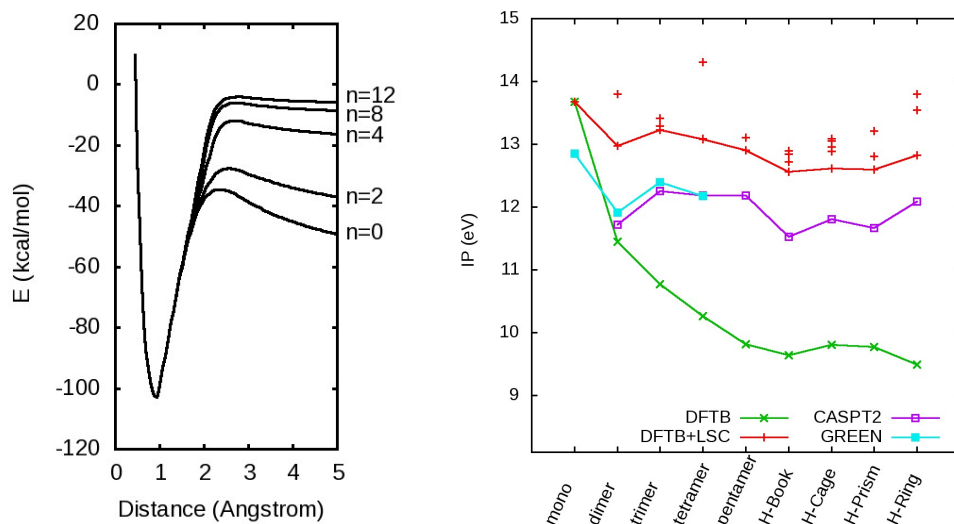


FIGURE 39 – Gauche : courbe de dissociation de H_2^+ en DFTB corrigée en fonction de l'ordre n utilisé. Droite : Potentiels d'ionisation obtenus par des calculs de référence et avec la nouvelle correction de DFTB (LSC). Références *ab initio* [239, 240]

occupation localement partielle) est exprimée en fonction de la densité totale, comme nous allons le voir. La matrice densité s'exprime comme $P = C^t N C$ où N est la matrice diagonale des occupations n_i (éventuellement partielles) des orbitales et C , celle des coefficients des orbitales moléculaires. On définit la puissance de la matrice densité à l'ordre n comme $P^n = P S (P S)^{n-2} P = C^t N^n C$, où S est la matrice de recouvrement dans la base atomique. En remarquant que, pour n grand, $1^n = 1, 0^n = 0$ et $t^n \rightarrow 0$ si $t \in [0, 1]$ on peut retrouver la contribution d'une orbitale partiellement occupée par l'expression $P_{frac} = P - P^n$. Afin de connaître la densité correspondant aux orbitales occupées fractionnairement dans une région donnée, il suffit de remplacer la matrice S par une matrice de recouvrement concernant uniquement les orbitales de cette région. La correction d'auto-interaction est donc calculée à partir de P^n qui représente la densité totale et non celle d'une orbitale en particulier. Les orbitales moléculaires diagonalisent donc le même opérateur KS et l'énergie dépend de la densité uniquement.

J'ai adapté cette approche à la DFTB et les premiers résultats sont encourageants, comme on peut le voir sur la figure 39 (gauche) représentant la courbe d'énergie lors de la dissociation de H_2^+ où n correspond à la puissance utilisée pour la matrice densité P^n . Pour $n = 0$, il n'y a pas de correction et on retrouve les erreurs d'auto-interaction. On peut observer la disparition de ces dernières à mesure que l'on augmente la puissance utilisée pour la matrice P^n . La figure 39 (droite) illustre les premiers essais pour des agrégats moléculaires, en reportant les PI verticaux d'agrégats d'eau jusqu'à l'hexamère (4 isomères sont considérés pour cette dernière taille). En l'absence de correction, la DFTB (courbe verte) sur-stabilise l'énergie des ions, et ce d'autant plus que la charge peut être délocalisée sur un grand nombre d'unités. Cela explique la décroissance exagérée des PI verticaux par rapport aux calculs de référence issus de la littérature [239, 240] (CASPT2 et fonction de Green). Avec la nouvelle correction, nous avons noté qu'il existe souvent plusieurs solutions avec des densités électroniques satisfaisant le problème auto-cohérent. Sur la figure, les croix représentent les différentes solutions obtenues en partant d'une densité électronique où la charge est initialement portée par une des molécules. La ligne rouge relie les solutions les plus basses obtenues. Cette

courbe reproduit l'évolution des PI avec la taille ou en fonction des isomères, bien que légèrement décalée par rapport à celle des calculs de référence. En conclusion, ces premiers résultats semblent encourageants. Il s'agit à présent d'améliorer la procédure de recherche des solutions auto-cohérentes et de trouver une solution pour traiter le cas de la compétition entre de multiples solutions au problème auto-cohérent. Afin d'être utilisée de façon pratique, il faudra également dériver les gradients pour cette approche. Un point intéressant pourrait être de regarder l'impact de cette correction sur le calcul des états excités avec un transfert de charge sur de longues distances.

7.2 Dynamique dans les états excités

Dynamique Ehrenfest pour la DFTB

Il existe un certain nombre de méthodes (par exemple, MultiConfigurational Time Dependent Hartree, MCTDH [242]) permettant de traiter la dynamique non adiabatique à condition de réduire le nombre de degrés de liberté, ce qui est souvent impossible lors de l'étude de grands systèmes. Les deux grandes approches permettant la dynamique non adiabatique reposant sur une description classique des noyaux sont la dynamique de type saut de surface (Trajectory Surface Hopping, TSH) [133] et la dynamique champ moyen (ou Ehrenfest) [243], chacune ayant ses avantages et ses défauts. La dynamique TSH vient d'être implémentée dans deMonNano (cf. section 4.5). Elle nous a déjà permis de décrire les processus de relaxation électronique dans des PAH (cf. section 6.1.6) et de calculer les temps caractéristiques associés. Cette méthode présente cependant des difficultés dans plusieurs cas, par exemple lorsqu'il existe un grand nombre d'états électroniques énergétiquement proches. Dans ce cas, le système sauterait en permanence d'un état excité à l'autre. Comme, à chaque saut, une part d'énergie est redistribuée relativement arbitrairement sur les modes de vibration, le nombre de saut doit rester limité. La dynamique TSH peut également être impossible pour un grand système car toutes les étapes (calculs des états excités, du gradient de l'état actif et des couplages non adiabatiques) coûteraient trop cher en temps de calcul. Enfin, dans le cas d'une trajectoire de dynamique TSH réalisée avec la TDDFT ou TDDFTB, les couplages non adiabatiques ne peuvent être calculés entre l'état fondamental et les états excités. Cela provient d'une différence de représentation : l'état fondamental est calculé avec une description mono-configurationnelle alors que les états excités le sont avec une approche multiconfigurationnelle. En conséquence, les trajectoires de dynamique TSH avec la TDDFT ou TDDFTB ne permettent en principe pas de réaliser des simulations faisant intervenir l'état fondamental. Notons cependant que, dans le cas d'une relaxation électronique, des corrections ad-hoc permettent d'imposer le retour sur l'état fondamental (par exemple à partir du gap séparant ce dernier du 1er état excité).

La dynamique de type Ehrenfest est une autre approche de dynamique non adiabatique, qui présente l'intérêt de pouvoir traiter des systèmes présentant une forte densité d'états. Le développement de cette dynamique est l'objet de la thèse de M. Yusef Buey qui débutera en octobre 2020. Il s'agit d'une dynamique dite de champ moyen car les noyaux évoluent dans le champ moyen des états électroniques. Les électrons, quant à eux, sont décrits par une fonction d'onde monoconfigurationnelle, que l'on propage en résolvant l'équation de Schrödinger dépendant du temps. Par rapport à la méthode TSH, cette approche présente l'intérêt pratique de ne pas passer par le calcul explicite des états excités (TDDFT(B)) et des gradients associés, puisque la propagation des états électroniques se résume à quelques produits de matrices. De plus, ces matrices sont relativement creuses ce qui permet l'utilisation d'algorithmes efficaces. Ce type

de dynamique présente également l'intérêt de traiter états excités et état fondamental au même niveau, et donc de considérer les cas où ce dernier est le point de départ ou d'arrivée de la trajectoire. Elle souffre cependant de problèmes, par exemple lors de processus de dissociation, où le système électronique ne finit pas sur des états propres des fragments, i.e. certains électrons peuvent être partagés entre les fragments, même en l'absence de toute symétrie. En résumé, cette dynamique ne présente pas les mêmes défauts que la dynamique TSH mais a l'inconvénient de poser problème lors de processus de fragmentation. Nous disposerons donc de ces deux techniques (que l'on pourra éventuellement combiner) au sein du même code, permettant une approche complémentaire pour les problèmes les plus complexes.

Enfin, ces deux approches pourront être adaptées au modèle DFTB-EXCI (cf. section 3.2.1), une approche originale qui permettra de simuler dynamiquement le transfert de charge et d'excitation dans les agrégats. Un certain nombre d'applications pourront être abordées grâce à ces outils, dont certaines sont détaillées dans les sections 7.3, 7.4 et 7.5. Par rapport aux deux autres principaux codes permettant de réaliser de la dynamique non adiabatique en DFTB (R. Mitric avec DFTBaby [134] d'une part et l'association T. Niehaus/M. Barbatti, DFTB+/Newton X [135], d'autre part), notre spécificité sera de pouvoir choisir entre dynamique saut de surface et champ moyen en fonction du problème étudié et leur adaptation originale à la DFTB-EXCI.

Dynamique avec friction électronique pour les collisions sur surface

Dans le cadre d'une collaboration avec le LCAR (D. Lemoine, B. Lepetit), nous avons comme projet de traiter des collisions d'atomes d'hydrogène sur des surfaces d'argent. L'objectif est de comprendre la pénétration des atomes d'hydrogène dans les premières couches subsurfaciques et de décrire la reconstruction de surface suite à de telles collisions. Nous utiliserons pour cela les paramètres DFTB développés pour l'argent (section 3.1.1) qui ont récemment été complétés par l'ajout des interactions Ag-H (post doc E. Michoulier). Lors de telles collisions, les états excités des électrons du métal jouent un rôle important car l'énergie de collision peut servir à exciter ces électrons, ralentissant d'autant la vitesse de l'hydrogène impactant. L'approche TSH ne permettrait pas de traiter ce système à cause du trop grand nombre d'états proches (qui forment des bandes continues d'énergie si le système tend vers l'infini). Le système sauterait alors en permanence d'un état à un autre. De plus, il est nécessaire de prendre en compte un nombre très important d'états excités et le simple calcul des états excités prendrait un temps considérable. Une approche de type champ moyen (Ehrenfest) aurait l'inconvénient de nécessiter un petit pas de temps pour décrire correctement la dynamique des électrons, limitant les simulations à quelques dynamiques. Nous travaillons à l'adaptation d'une méthode alternative de dynamique non adiabatique [244, 245] afin de l'adapter au potentiel DFTB (post doc E. Michoulier). Cela consiste à réaliser une trajectoire de dynamique de type Born-Oppenheimer dans l'état électronique fondamental. Les effets de perte d'énergie cinétique des noyaux par excitation électronique du métal sont introduits par un terme de friction que l'on ajoute à la dynamique nucléaire. Le coefficient de friction ainsi que sa direction sont déterminés par une formule prenant en compte les couplages non adiabatiques.

7.3 Dynamique ultrarapide de molécules biologiques ou prébiotiques irradiées

Les processus chimiques ultrarapides (quelques ps) initiés par collision de particules très énergétiques avec des structures biologiques complexes ou des molécules prébiotiques sont largement inconnus. La multitude d'espèces hautement réactives, vibrationnellement et électroniquement excitées, produites par irradiation devrait générer une chimie hors du commun, conduisant à des dommages non encore identifiés. L'objectif de l'ANR RUBI récemment acceptée est d'explorer cette physico-chimie ultrarapide à l'aide de simulations moléculaires. Ce projet permettra d'une part de comprendre les mécanismes à l'œuvre lors de l'irradiation de molécules biologiques, une étape indispensable pour améliorer radioprotection et radiothérapies ciblées [246–248]. D'autre part, nous réaliserons des simulations afin de décrire, dans un contexte astrophysique, l'évolution de molécules prébiotiques dans des glaces d'eau suite à l'excitation par impact d'un rayon cosmique et la possible chimie qui en découlerait [249].

7.4 Relaxation et fragmentation de PAH et agrégats de PAH

Dans le cadre de la thèse de L. Zheng, nous simulons la collision d'un atome d'argon avec soit un agrégat d'uracile et d'eau ou bien avec un dimère de pyrène, dans l'état électronique fondamental, afin d'analyser des expériences réalisées au LCAR (S. Zamith). Pour cela, nous utilisons le modèle DFTB/MM (section 3.1.2) et les premiers résultats sont encourageant comme le montre la figure 40 comparant les temps de vols obtenus expérimentalement et simulés théoriquement (le modèle incluant la dissociation aux temps courts, obtenu par MD et aux temps longs, obtenus par l'approche statistique PST).

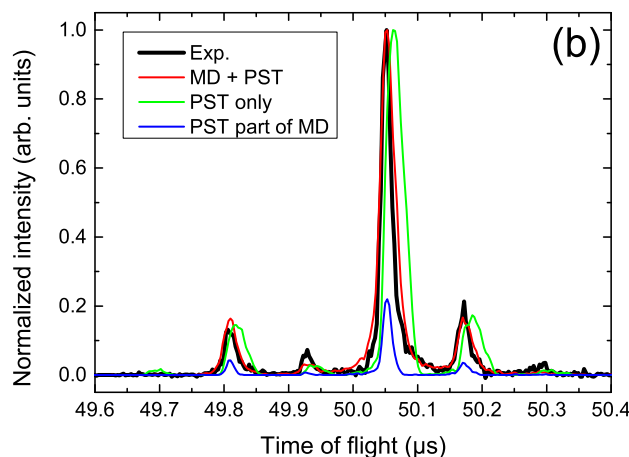


FIGURE 40 – Temps de vol expérimentaux et calculés correspondant à la dissociation d'un dimère de pyrène cation après collision avec un atome d'argon à 17.5 eV dans le repère du centre de masse.

Nous étudierions également le dépôt d'énergie par collision hautement énergétique dans des PAH en collaboration avec l'équipe du LCAR (J.P. Champeaux). Dans cette expérience, c'est un électron énergétique (0.5 eV-1 keV) qui passe à proximité d'un PAH,

excitant initialement son système électronique. Nous réaliserons des simulations dynamiques de type Ehrenfest car le système est initialement dans son état électronique fondamental. Nous pourrions en particulier regarder le processus d'excitation électronique ainsi que les redistributions d'énergie sur les différents modes de vibration qui s'en suivent. Les éventuelles fragmentations risquent d'être mal décrites avec la méthode de champ moyen et nous basculerons alors vers une trajectoire de dynamique de type saut de surface pour finir la simulation.

C'est une approche similaire que nous souhaitons utiliser afin de modéliser l'effet d'une collision d'un électron ou d'un ion sur des agrégats de butadiène étudiés dans les expériences du GANIL (J. Douady, B. Gervais, P. Rousseau, A. Domaracka). L'objectif sera alors de montrer s'il est possible de former suite à une telle collision de petits PAH (benzène, naphthalène). La première étape de ce travail (caractérisation des structures d'agrégats de butadiène et validation de l'hamiltonien DFTB pour ces systèmes) est largement avancée (coll. J. Douady, A. Simon, F. Calvo) et les premières simulations de collisions sont en cours.

Une autre application consistera à étudier, dans le cas des expériences réalisées au dispositif SOLEIL, la dynamique d'un dimère de pyrène ionisé, laissé dans un état électronique excité suite à l'absorption d'un photon UV, avec l'approche TSH couplée à la méthode DFTB-EXCI. Alors que les études statiques (PES des états excités présentées en section 6.2.3) se concentraient sur deux modes de vibration, l'approche de simulation dynamique n'aura pas cette limitation. On s'attend, d'une part, à une confirmation de l'interprétation qualitative proposée en section 6.2.3 et, d'autre part, à l'apport d'informations nouvelles comme les temps caractéristiques de dissociation ou les processus de re-distribution de l'énergie électronique vers les modes de vibrations intermoléculaires (dissociatifs ou non) et intramoléculaires.

Une dernière application des codes de dynamique non adiabatique concernera le calcul des propriétés de conduction d'édifices moléculaires. Nous commencerons par l'étude de la dynamique de conduction dans un fil moléculaire (empilement de coronène par exemple) en imposant initialement une charge sur une des molécules, en regardant son évolution en présence ou non d'un champ électrique externe. L'approche dynamique permettra de quantifier l'importance de la relaxation intramoléculaire, pouvant piéger ou ralentir la propagation de la charge dans le fil. A plus long terme, cette méthode pourra être utilisée pour représenter la dynamique de charge dans les cellules photovoltaïques organiques, en particulier le transport des charges créées par l'impact d'un photon vers les électrodes.

7.5 Agrégats d'or : interaction avec un substrat, plasmon et fonctionnalisation

Les perspectives des études entreprises autour de la modélisation des agrégats métalliques concernent plusieurs volets. D'une part, nous souhaiterions continuer à étudier la complexité topologique du paysage d'énergie potentielle de nanoparticules d'or isolées plus grandes, jusqu'à quelques centaines d'atomes, et en particulier la stabilité/métastabilité des configurations régulières vis-à-vis des bassins plus amorphes, y compris d'un point de vue thermodynamique. L'implémentation récente de l'algorithme de *Threshold* [147] devrait nous être utile dans ce travail pour analyser, quantitativement et qualitativement, la proximité des différents bassins ainsi que pour caractériser la facilité de certaines transitions structurales.

Le second volet concerne les études morphologiques et thermodynamiques de nano-

particules déposées sur un substrat non réactif, susceptibles de correspondre aux expériences d'imagerie par spectroscopie électronique (coll. R. Palmer Univ. Swansea [229] et M.J. Casanove CEMES). Par exemple, dans l'expérience de R. Palmer, les images d'agrégats de 309 atomes d'or semblent osciller entre différentes structures régulières.

Enfin, un axe rendu possible par les futurs développements de dynamique non adiabatique (champ moyen) concernera la relaxation des excitations plasmon (couplage plasmon-phonon) dans les nanoparticules libres ou environnées. Le contexte d'une application médicale est particulièrement intéressant. En effet, les nanoparticules d'or ne sont pas toxiques et pourraient être ingérées par des patients soumis à des irradiations locales, la transmission de cette énergie à son environnement (on parle d'électrons chauds, de nanothermie, de photothérapie) [250] permettant de détruire des cellules cancéreuses. La plasmonique a également un intérêt dans le contexte de conversion d'énergie solaire [251].

Toujours dans un contexte médical, la fonctionnalisation des nanoparticules pourrait être abordée. Par exemple, il semble que certains antibiotiques ont leurs propriétés décuplées lorsqu'ils sont attachés à la surface de petites particules d'or, ce qui est particulièrement intéressant dans le contexte actuel de développement de l'antibiorésistance [252]. Dans d'autres projets, on envisage de greffer à ces nanoparticules d'or des molécules aux propriétés photosensibles afin de les utiliser comme traceurs biologiques [253].

8 Conclusion

La rédaction de ce manuscrit a été pour moi l'occasion de faire le point sur mon travail de chercheur, de dresser un bilan des travaux accomplis et d'envisager les possibilités futures. Bien qu'ayant eu des contacts avec le monde de la recherche lors de mes études, je peux dire que j'ai véritablement commencé mes activités de recherches il y a 18 ans en 2002, avec ma thèse. J'ai eu le plaisir depuis ce temps de d'aborder des sujets aussi variés que les développements méthodologiques en chimie/physique quantique, la programmation et la responsabilité d'un code, d'étudier les propriétés statiques, dynamiques et thermodynamiques de composés intéressants dans des domaines aussi variés que la physique des agrégats atomiques et moléculaires, l'astrophysique, les sciences de l'atmosphère, la biologie ou le design de cellules photovoltaïques.

En ce qui concerne la méthodologie et l'implémentation, l'essentiel de mon travail a été réalisé autour de la DFTB et en particulier du code deMonNano. La première version de ce code a été finalisée lors de mon post doctorat en 2007 avec T. Heine et G. Seifert et j'en ai récupéré la responsabilité en 2013. Depuis mon recrutement au LCPQ en 2007, j'ai assuré la diffusion localement (le code est actuellement utilisé intensivement par 7 chercheurs permanents sur Toulouse, N. Tarrat, A. Simon, F. Spiegelman, J. Cuny, F. Bessac, S. Hoyau et moi-même) et en développant un certain nombre de collaborations avec des théoriciens nationaux (G. Frison, J. Douady, B. Gervais, ...) et internationaux (C. Schoen, formation des étudiants de S. Yurchenko, M. Alcamí, S. Diaz Tendero, M. Casida ...) ainsi qu'en assurant des tutoriaux. Au cours de ces années, j'ai pu bénéficier de nombreuses interactions avec les autres membres de la communauté deMon (D. Salahub, M. Casida, A. Koster, P. Calaminici, A. Delalande, T. Minneva et al. ...) Enfin, ces dernières années, j'ai eu la chance de collaborer avec plusieurs groupes expérimentaux (C. Joblin, S. Zamith/J.M. L'Hermite, J.P. Champeau/P. Moretto Capelle/M. Sence, L. Nahon/G. Garcia, Ph. Bréchignac/T. Pino, S. Martin/J. Bernard, A. Dormaracka/P. Rousseau, S. Cazaux, T. Schlathölter) et d'utiliser enfin le modèle

développé afin d'interpréter des résultats expérimentaux.

Le grand axe méthodologique de mes perspectives concerne le développement de la dynamique non adiabatique pour la DFTB qui me permettra d'aborder l'étude de nouveaux processus, comme les collisions à hautes énergies ou la plasmonique, et de nouveaux systèmes, comme les molécules prébiotiques. J'espère ainsi conserver et renforcer les collaborations actuelles et en développer de nouvelles avec des physiciens, chimistes, astrophysiciens, théoriciens et expérimentateurs, continuant ainsi de bénéficier de cultures scientifiques diverses et complémentaires.

Bibliographie

- [1] M. F. Kessler, J. A. Steinz, M. E. Anderegg, J. Clavel, G. Drechsel, P. Estaria, J. Faelker, J. R. Riedinger, A. Robson, B. G. Taylor, and S. Ximenez de Ferran. The infrared space observatory (iso) mission. *Astron. Astrophys.*, 315 :L27–L31, 1996.
- [2] A. Léger and J. L. Puget. Identification of the 'unidentified' IR emission features of interstellar dust? *Astron. Astrophys.*, 137 :L5–L8, 1984.
- [3] L. J. Allamandola, A. G. G. M. Tielens, and J. R. Barker. Polycyclic aromatic hydrocarbons and the unidentified infrared emission bands - Auto exhaust along the Milky Way. *Astrophys. J. Lett.*, 290 :L25–L28, 1985.
- [4] José Cernicharo, Ana M. Heras, A. G. G. M. Tielens, Juan R. Pardo, Fabrice Herpin, Michel Guélin, and L. B. F. M. Waters. Infrared space observatory discovery of (...) benzene in crl 618. *The Astrophysical Journal*, 546(2) :L123–L126, jan 2001.
- [5] Jan Cami, Jeronimo Bernard-Salas, Els Peeters, and Sarah Elizabeth Malek. Detection of C₆₀ and C₇₀ in a young planetary nebula. *Science*, 329 :1180–1182, 2010.
- [6] Kris Sellgren, Michael W. Werner, James G. Ingalls, J. D. T. Smith, T. M. Carleton, and Christine Joblin. C₆₀ in reflection nebulae. *Astrophys. J. Lett.*, 722 :L54, 2010.
- [7] Berné, O., Mulas, G., and Joblin, C. Interstellar C₆₀⁺. *A&A*, 550 :L4, 2013.
- [8] M. W. Werner, T. L. Roellig, F. J. Low, G. H. Rieke, M. Rieke, W. F. Hoffmann, E. Young, J. R. Houck, B. Brandl, G. G. Fazio, J. L. Hora, R. D. Gehrz, G. Helou, B. T. Soifer, J. Stauffer, J. Keene, P. Eisenhardt, D. Gallagher, T. N. Gautier, W. Irace, C. R. Lawrence, L. Simmons, J. E. Van Cleve, M. Jura, E. L. Wright, and D. P. Cruikshank. The spitzer space telescope mission. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 154(1) :1–9, sep 2004.
- [9] D. Porezag, T. Frauenheim, T. Köhler, G. Seifert, and R. Kaschner. *Phys. Rev.B*, 51 :12947–12957, 1995.
- [10] G. Seifert, D. Porezag, and T. Frauenheim. Calculations of molecules, clusters, and solids with a simplified lcao-dft-lda scheme. *Int. J. Quantum Chem.*, 58 :185–192, 1996.
- [11] M. Elstner, D. Porezag, G. Seifert, Th. Frauenheim, and S. Suhai. Self consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of biological molecules. 538 :541.
- [12] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev.*, 136 :B864–B871, 1964.

- [13] L.J. Kohn and Sham. *Phys. Rev.*, 140 :A1133–A1138, 1965.
- [14] R. Car and M. Parrinello. *Phys. Rev. Lett.*, 22 :2471–2474, 1985.
- [15] Chr. Møller and M. S. Plesset. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Phys. Rev.*, 46 :618–622, 1934.
- [16] Hans-Joachim Werner, Frederick R. Manby, and Peter J. Knowles. Fast linear scaling second-order m[*o*-slash]ller-plesset perturbation theory (mp2) using local and density fitting approximations. *J. Chem. Phys.*, 118 :8149–8160, 2003.
- [17] Martin Schutz, Hans-Joachim Werner, Roland Lindh, and Frederick R. Manby. Analytical energy gradients for local second-order m[*o*-slash]ller-plesset perturbation theory using density fitting approximations. *J. Chem. Phys.*, 121 :737–750, 2004.
- [18] B. O. Roos. *Advances in Chemical Physics ; Ab Initio Methods in Quantum Chemistry – II*, volume 69, 399–445. Lawley, K. P, Wiley & Sons, Chichester, 1987.
- [19] Juergen Hinze. Mc-scf. i. the multi-configuration self-consistent-field method. *J. Chem. Phys.*, 59 :6424–6432, 1973.
- [20] H. J. Werner. *Mol. Phys.*, 89 :645, 1996.
- [21] P. R. Taylor. Coupled Cluster methods in Quantum Chemistry, in *Lectures Notes in Quantum Chemistry, vol. 64, edited by B. O. Roos (Springer Verlag, Berlin, 1994), p. 125.*
- [22] R. J. Bartlett. *Coupled-Cluster Theory : An Overview of Recent Developments*. Yarkony, D. R., World Scientific, Singapore, 1995, p 1047-1131.
- [23] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140 :A1133–A1138, Nov 1965.
- [24] Joost VandeVondele, Urban Borštnik, and Jürg Hutter. Linear scaling self-consistent field calculations with millions of atoms in the condensed phase. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 8(10) :3565–3573, 10 2012.
- [25] J. Gräfenstein and D. Cremer. The self-interaction error and the description of non-dynamic electron correlation in density functional theory. *Theor. Chem. Acc.*, 123 :171–182, 2009.
- [26] Donald W. Brenner. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. *Phys. Rev.B*, 42 :9458–9471, 1990.
- [27] DW Brenner, OA Shenderova, JA Harrison, SJ Stuart, B Ni, and SB Sinnott. *J. Phys. Cond. Mat.*, 14 :783–802, 2002.
- [28] Adri C. T. van Duin, Siddharth Dasgupta, Francois Lorant, and William A. Goddard. Reaxff : A reactive force field for hydrocarbons. *J. Phys. Chem.A*, 105 :9396–9409, 2001.
- [29] Adri C. T. van Duin, Alejandro Strachan, Shannon Stewman, Qingsong Zhang, Xin Xu, and William A. Goddard. Reaxffsio reactive force field for silicon and silicon oxide systems. *J. Phys. Chem.A*, 107 :3803–3811, 2003.

- [30] Qing Zhang, Yue Qi, Louis G. Hector, Tahir Cagbrevein, and William A. Goddard. Atomic simulations of kinetic friction and its velocity dependence at α/α and $\alpha/\alpha_2\text{O}_3$ interfaces. *Phys. Rev.B*, 72 :045406–12, 2005.
- [31] Sam Cheung, Wei-Qiao Deng, Adri C. T. van Duin, and William A. Goddard. Reaxff reactive force field for magnesium hydride systems. *J. Phys. Chem.A*, 109 :851–859, 2005.
- [32] Jeffery Ludwig, Dionisios G. Vlachos, Adri C. T. van Duin, and William A. Goddard. Dynamics of the dissociation of hydrogen on stepped platinum surfaces using the reaxff reactive force field. *J. Phys. Chem.B*, 110 :4274–4282, 2006.
- [33] S. S. Han, J. K. Kang, H. M. Lee, A. C. T. van Duin, and W. A. Goddard. *J. Chem. Phys.*, 123 :114704–7, 2005.
- [34] Markus J. Buehler, Adri C. T. van Duin, and William A. Goddard. Multiparadigm modeling of dynamical crack propagation in silicon using a reactive force field. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :095505–4, 2006.
- [35] Yingkai Zhang and Weitao Yang. Comment on “generalized gradient approximation made simple”. *Phys. Rev. Lett.*, 80 :890–890, 1998.
- [36] Jean-Philip Piquemal and Kenneth D. Jordan. From quantum mechanics to force fields : new methodologies for the classical simulation of complex systems. *Theoretical Chemistry Accounts*, 131(4) :1207, 2012.
- [37] E. H. Hückel. *Z. Phys.*, 70 :204–86, 1931.
- [38] Max Wolfsberg and Lindsay Helmholz. The spectra and electronic structure of the tetrahedral ions MnO_4 , CrO_4 , and ClO_4 . *J. Chem. Phys.*, 20 :837–843, 1952.
- [39] R. Hoffmann. An extended hückel theory. i. hydrocarbons. *J. Chem. Phys.*, 39 :1397–16, 1963.
- [40] R. Hoffmann. Extended hückel theory. iii. compounds of boron and nitrogen. *J. Chem. Phys.*, 40 :2474–7, 1964.
- [41] R. Hoffmann. Extended hückel theory—v : Cumulenes, polyenes, polyacetylenes and Cn. *Tetrahedron*, 22 :521–538, 1966.
- [42] D. J. Chadi. (110) surface atomic structures of covalent and ionic semiconductors. *Phys. Rev.B*, 19 :2074–2082, 1979.
- [43] W. A. Harrison. *Electronic structure and the properties of solids*, W. H. Freeman ed., San Francisco (1980).
- [44] J. Friedel. *The physics of metals*, J. M. Ziman, Cambridge University Press, Cambridge, (1969).
- [45] W. Matthew C. Foulkes and Roger Haydock. Tight-binding models and density-functional theory. *Phys. Rev.B*, 39 :12520–12536, 1989.
- [46] Christof Köhler, Gotthard Seifert, and Thomas Frauenheim. Density functional based calculations for fen (n 32). *Chem. Phys.*, 309(1) :23–31, 2005.

- [47] Pekka Koskinen and Ville Makinen. Density-functional tight-binding for beginners. *Comput. Mat. Sc.*, 47(1) :237–253, Nov 2009.
- [48] Zoltán Bodrog and Bálint Aradi. Possible improvements to the self-consistent-charges density-functional tight-binding method within the second order. *Phys. Status Solidi B*, 249(2) :259–269, 2012.
- [49] Marcus Elstner, Pavel Hobza, Thomas Frauenheim, Sandor Suhai, and Efthimios Kaxiras. Hydrogen bonding and stacking interactions of nucleic acid base pairs : A density-functional-theory based treatment. *J. Chem. Phys.*, 114 :5149–5155, 2001.
- [50] L. Zhechkov, T. Heine, S. Patchovskii, G. Seifert, and H.A. Duarte. An efficient a posteriori treatment for dispersion interaction in density-functional-based tight binding. *J. Chem. Theor. Comput.*, 1 :841–847, 2005.
- [51] Jan Gerit Brandenburg and Stefan Grimme. Accurate modeling of organic molecular crystals by dispersion-corrected density functional tight binding (dftb). *J. Phys. Chem. Lett.*, 5(11) :1785–1789, 2014.
- [52] Stefan Grimme, Andreas Hansen, Jan Gerit Brandenburg, and Christoph Bannwarth. Dispersion-corrected mean-field electronic structure methods. *Chem. Rev.*, 116(9) :5105–5154, 2016.
- [53] Y. Yang, H. Yu, D. Uork, Q. Cui, and M. Elstner. Dftb3 premier. *J. Phys. Chem. A*, 111 :10861–10873, 2007.
- [54] V. Lutsker, B. Aradi, and T. A. Niehaus. Implementation and benchmark of a long-range corrected functional in the density functional based tight-binding method. *J. Chem. Phys.*, 143(18) :184107, 2015.
- [55] T. A. Niehaus, S. Suhai, F. Della Sala, P. Lugli, M. Elstner, G. Seifert, and Th. Frauenheim. Tight-binding approach to time-dependent density-functional response theory. *Phys. Rev. B*, 63 :085108, 2001.
- [56] Gustavo de M. Seabra, Ross C. Walker, Marcus Elstner, David A. Case, and Adrian E. Roitberg. Implementation of the SCC-DFTB method for hybrid QM/MM. *J. Phys. Chem.A*, 111(26) :5655–5664, 2007.
- [57] Pascal Friederich, Velimir Meded, Franz Symalla, Marcus Elstner, and Wolfgang Wenzel. Qm/qm approach to model energy disorder in amorphous organic semiconductors. *J. Chem. Theory Comput.*, 11(2) :560–567, 2015.
- [58] Marcus Lundberg, Yoko Sasakura, Guishan Zheng, and Keiji Morokuma. Case studies of ONIOM(DFT :DFTB) and ONIOM(DFT :DFTB :MM) for enzymes and enzyme mimics. *J. Chem. Theo. Comp.*, 6(4) :1413–1427, 2010.
- [59] David Wales. *Energy Landscapes : Applications to Clusters, Biomolecules and Glasses*. Cambridge University Press, Cambridge, 2004.
- [60] Nicholas Metropolis, Arianna W. Rosenbluth, Marshall N. Rosenbluth, Augusta H. Teller, and Edward Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *The Journal of Chemical Physics*, 21(6) :1087–1092, 2020/04/07 1953.
- [61] Z Li and H A Scheraga. Monte carlo-minimization approach to the multiple-minima problem in protein folding. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 84(19) :6611–6615, 1987.

- [62] David J. Wales and Jonathan P. K. Doye. Global optimization by basin-hopping and the lowest energy structures of lennard-jones clusters containing up to 110 atoms. *J. Phys. Chem.A*, 101(28) :5111–5116, 07 1997.
- [63] Robert H. Swendsen and Jian-Sheng Wang. Replica monte carlo simulation of spin-glasses. *Phys. Rev. Lett.*, 57(21) :2607–2609, 11 1986.
- [64] Yuji Sugita and Yuko Okamoto. Replica-exchange molecular dynamics method for protein folding. *Chem. Phys. Lett.*, 314(1-2) :141–151, 1999.
- [65] Yuji Sugita and Yuko Okamoto. Replica-exchange multicanonical algorithm and multicanonical replica-exchange method for simulating systems with rough energy landscape. *Chem. Phys. Lett.*, 329(3-4) :261–270, 2000.
- [66] Eric Benhamou1. Smart monte carlo : various tricks using malliavin calculus. *Quantitative Finance*, 2(5) :329–336, 10 2002.
- [67] Roy L. Johnston. Evolving better nanoparticles : Genetic algorithms for optimising cluster geometries. *Dalton Trans.*, 22(22) :4193–4207, 2003.
- [68] J. Kennedy and R. Eberhart. Particle swarm optimization. *Proc. of IEEE int. conf. on neural networks*, 4 :1942–1948, 1995.
- [69] Michael Gaus, Qiang Cui, and Marcus Elstner. Dftb3 : Extension of the self-consistent-charge density-functional tight-binding method (scc-dftb). *Journal of Chemical Theory and Computation*, 7(4) :931–948, 04 2011.
- [70] Michael Gaus, Qiang Cui, and Marcus Elstner. Density functional tight binding : application to organic and biological molecules. *WIREs Comput. Mol. Sci.*, 4(1) :49–61, JAN 2014.
- [71] Mohammad Wahiduzzaman, Augusto F. Oliveira, Pier Philippsen, Lyuben Zhechkov, Erik van Lenthe, Henryk A. Witek, and Thomas Heine. Dftb parameters for the periodic table : Part 1, electronic structure. *J. Chem. Theor. Comp.*, 9(9) :4006–4017, 2013. PMID : 26592396.
- [72] E. Rauls, J. Elsner, R. Gutierrez, and Th. Frauenheim. Stoichiometric and non-stoichiometric (1010) and (1120) surfaces in 2h-sic : a theoretical study. *Sol. State Comm.*, 111(8) :459 – 464, 1999.
- [73] A. Sieck, Th. Frauenheim, and K. A. Jackson. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 240(3) :537 – 548, 2003.
- [74] G. S. Zheng, H. A. Witek, P. Bobadova-Parvanova, S. Irle, D. G. Musaev, R. Prabhakar, and K. Morokuma. Parameter calibration of transition-metal elements for the spin-polarized self-consistent-charge density-functional tight-binding (dftb) method : Sc, ti, fe, co, and ni. *J. Chem. Theo. Comp.*, 3(4) :1349–1367, 2007.
- [75] Arnaud Fihey, Christian Hettich, Jérémy Touzeau, François Maurel, Aurélie Perrier, Christof Köhler, Bálint Aradi, and Thomas Frauenheim. Scc-dftb parameters for simulating hybrid gold-thiolates compounds. *J. Comput. Chem.*, 36(27) :2075–2087, 2015.

- [76] P. Koskinen, H. Häkkinen, G. Seifert, S. Sanna, T. Frauenheim, and M. Moseler. Density-functional based tight-binding study of small gold clusters. *New J. Phys.*, 8(1) :9, 2006.
- [77] B Szücs, Z Hajnal, R Scholz, S Sanna, and Th Frauenheim. Theoretical study of the adsorption of a PTCDA monolayer on s-passivated GaAs(100). *Appl. Surf. Sci.*, 234(1) :173–177, 2004.
- [78] Pekka Pyykko. Relativistic effects in structural chemistry. *Chem. Rev.*, 88(3) :563–594, 05 1988.
- [79] Hannu Häkkinen. Atomic and electronic structure of gold clusters : Understanding flakes, cages and superatoms from simple concepts. *Chem. Soc. Rev.*, 37 :1847–1859, 2008.
- [80] Harneet Dhillon and René Fournier. Geometric Structure of Silver Clusters with and Without Adsorbed Cl and Hg. *Comput. Theor. Chem.*, 1021 :26–34, 2013.
- [81] E. Fernández, J. Soler, Ignacio Garzón, and Luis Balbás. Trends in the Structure and Bonding of Noble Metal Clusters. *Phys. Rev. B*, 70(16) :165403, 2004.
- [82] Mingyang Chen, Jason E. Dyer, Keijing Li, and David A. Dixon. Prediction of structures and atomization energies of small silver clusters, $(\text{ag})_n$, $n < 100$. *J. Phys. Chem. A*, 117(34) :8298–8313, 2013.
- [83] V. Bonačić-Koutecký, L. Češpiva, P. Fantucci, and J. Koutecký. Effective Core Potential-Configuration Interaction Study of Electronic Structure and Geometry of Small Neutral and Cationic Ag_n Clusters : Predictions and Interpretation of Measured Properties. *J. Chem. Phys.*, 98(10) :7981–7994, 1993.
- [84] Jin Zhao, Jinlong Yang, and J. Hou. Theoretical study of small two-dimensional gold clusters. *Phys. Rev. B*, 67(8) :085404, 2003.
- [85] J. Donohue. *The structures of the elements*. J. Wiley and Sons, 1974.
- [86] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*, volume 6th edn. Wiley, New-York, 1986.
- [87] J. R. Neighbours and G. A. Alers. Elastic Constants of Silver and Gold. *Phys. Rev.*, 111 :707–712, 1958.
- [88] P. Janthon, S. A. Luo, S. M. Kozlov, F. Viñes, J. Limtrakul, D. G. Truhlar, and F Illas. Bulk properties of transition metals : a challenge for the design of universal density functionals. *J. Chem. Theory Comput.*, 10(9) :3832–3839, 2014.
- [89] B. Zhou and E. Carter. First principles local pseudopotential for silver : Towards orbital-free density-functional theory for transition metals. *J. Chem. Phys.*, 122 :184108, 2005.
- [90] H. Wang and M. Li. *Ab Initio* calculations of second-, third-, and fourth-order elastic constants for single crystals. *Phys. Rev. B*, 79 :224102, 2009.
- [91] D. Young. *Phase Diagrams of the Elements*. University of California Press, Berkeley, CA, 1991.

- [92] T. Tsuchiya and K. Kawamura. Ab initio study of pressure effect on elastic properties of crystalline au. *J. Chem. Phys.*, 116 :2121, 2002.
- [93] A. Dewaele, M. Torrent, P. Loubeyre, and M. Mezouar. Compression curves of transition metals in the mbar range : Experiments and projector augmented-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 78 :104102, 2008.
- [94] C. Wang, H. Wang, T. Huang, X. Xue, F. Qiu, and Q. Jiang. Generalized-stacking-fault energy and twin-boundary energy of hexagonal close-packed au : A first-principles calculation. *Sci. Rep.*, 5 :10213, 2015.
- [95] Z. Guennoun, C. Aupetit, and J. Mascetti. photochemistry of pyrene with water at low t. *J. Phys. Chem. A*, 115 :1844–1852, 2011.
- [96] Zohra Guennoun, Christian Aupetit, and Joelle Mascetti. Photochemistry of Coronene with Water at 10 K : First Tentative Identification by Infrared Spectroscopy of Oxygen Containing Coronene Products. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13(16) :7340–7347, 2011.
- [97] Aude Simon, Christophe Iftner, Joëlle Mascetti, and Fernand Spiegelman. Water clusters in an argon matrix : Infrared spectra from molecular dynamics simulations with a self-consistent charge density functional-based tight binding/force-field potential. *J. Phys. Chem. A*, 119(11) :2449–2467, 03 2015.
- [98] A. Simon, J. A. Noble, G. Rouaut, A. Moudens, C. Aupetit, C. Iftner, and J. Mascetti. Formation of coronene :water complexes : Ftir study in argon matrices and theoretical characterisation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19 :8516–8529, 2017.
- [99] Qin Wu and Weitao Yang. Empirical correction to density functional theory for van der waals interactions. *J. Chem. Phys.*, 116 :515–524, 2002.
- [100] Manuel Piacenza and Stefan Grimme. Van der waals complexes of polar aromatic molecules : Unexpected structures for dimers of azulene. *J. Am. Chem. Soc.*, 127(42) :14841–14848, 10 2005.
- [101] J. Li, T. Zhu, C.J. Cramer, and D.G. Truhlar. New class iv charge model for extracting accurate partial charges from wave functions. *J. Phys. Chem.A*, 102 :1820–1831, 1998.
- [102] J.A. Kalinowski, B. Lesyng, J.D. Thompson, C.J. Cramer, and D.G. Truhlar. Class iv charge model for the self-consistent charge density-functional tight-binding method. *J. Phys. Chem.A*, 108 :2545–2549, 2004.
- [103] I. Mayer. Charge, bond order and valence in the abinitio scf theory. *Chem. Phys. Lett.*, 97 :270–274, 1983.
- [104] Eun Cheol Lee, Dongwook Kim, Petr Jurecka, P. Tarakeshwar, Pavel Hobza, and Kwang S. Kim. Understanding of assembly phenomena by aromatic ; aromatic interactions : Benzene dimer and the substituted systems. *J. Phys. Chem.A*, 111 :3446–3457, 2007.
- [105] R. Podeszwa, R. Bukowski, and K. Szalewicz. Potential energy surface for the benzene dimer and perturbational analysis of pi-pi interactions. *J. Phys. Chem.A*, 110 :10345–10354, 2006.

- [106] Bogumil Jeziorski, Robert Moszynski, and Krzysztof Szalewicz. Perturbation theory approach to intermolecular potential energy surfaces of van der waals complexes. *Chem. Rev.*, 94 :1887–1930, 1994.
- [107] Rafal Podeszwa and Krzysztof Szalewicz. Physical origins of interactions in dimers of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 :2735, 2008.
- [108] Rafal Podeszwa. Interactions of graphene sheets deduced from properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Chem. Phys.*, 132 :044704–8, 2010.
- [109] Christopher I. Bayly, Piotr Cieplak, Wendy Cornell, and Peter A. Kollman. A well-behaved electrostatic potential based method using charge restraints for deriving atomic charges : the resp model. *J. Phys. Chem.*, 97 :10269–10280, 1993.
- [110] Zohra Guennoun, Christian Aupetit, and Joelle Mascetti. Photochemistry of coronene with water at 10 K : first tentative identification by infrared spectroscopy of oxygen containing coronene products. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13(16) :7340–7347, 2011.
- [111] Berhane Temelso, Kaye A. Archer, and George C. Shields. Benchmark structures and binding energies of small water clusters with anharmonicity corrections. *J. Phys. Chem.A*, 115(43) :12034–12046, 2011.
- [112] J. Gräfenstein, E. Kraka, and D. Cremer. The impact of the self-interaction error on the density functional theory description of dissociating radical cations : Ionic and covalent dissociation limits. *J. Chem. Phys.*, 120 :524–539, 2004.
- [113] Paula Mori-Sánchez, Aron J. Cohen, and Weitao Yang. Localization and delocalization errors in density functional theory and implications for band-gap prediction. *Physical Review Letters*, 100(14) :146401–, 04 2008.
- [114] Aron J. Cohen, Paula Mori-Sánchez, and Weitao Yang. Fractional charge perspective on the band gap in density-functional theory. *Physical Review B*, 77(11) :115123–, 03 2008.
- [115] Weitao Yang, Yingkai Zhang, and Paul W. Ayers. Degenerate ground states and a fractional number of electrons in density and reduced density matrix functional theory. *Physical Review Letters*, 84(22) :5172–5175, 05 2000.
- [116] John P. Perdew, Robert G. Parr, Mel Levy, and Jose L. Balduz. Density-functional theory for fractional particle number : Derivative discontinuities of the energy. *Physical Review Letters*, 49(23) :1691–1694, 12 1982.
- [117] M. Rusyniak, Y. Ibrahim, E. Alsharaeh, M. Meot-Ner(Mautner), and M.S. El-Shall. Mass-selected ion mobility studies of the isomerization of the benzene radical cation and binding energy of the benzene dimer cation. separation of isomeric ions by dimer formation. *J. Phys. Chem.A*, 107 :7656–7666, 2003.
- [118] Michael Meot-Ner, Peter Hamlet, Edward P. Hunter, and Frank H. Field. Bonding energies in association ions of aromatic compounds. correlations with ionization energies. *J. Am. Chem. Soc.*, 100 :5466–5471, 1978.
- [119] Kenzo Hiraoka, Susumu Fujimaki, Kazuo Aruga, and Shinichi Yamabe. Stability and structure of benzene dimer cation ($c_6h_6^+$)⁺ in the gas phase. *J. Chem. Phys.*, 95(11) :8413–8418, 1991.

- [120] A. Savin. *Recent developments and applications of modern Density Functional Theory*. J. Seminario, Elsevier, Amsterdam, 1996, p. 327–357.
- [121] T. Leininger, H. Stoll, H.-J. Werner, and A. Savin. *Chem. Phys. Lett.*, 275 :151–160, 1997.
- [122] E Goll, H.-J. Werner, and H. Stoll. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7 :3917–3923, 2005.
- [123] Roi Baer and Daniel Neuhauser. Density functional theory with correct long-range asymptotic behavior. *Physical Review Letters*, 94(4) :043002–, 02 2005.
- [124] V. Lutsker, B. Aradi, and T. A. Niehaus. Implementation and benchmark of a long-range corrected functional in the density functional based tight-binding method. *J. Chem. Phys.*, 143(18) :184107, 2015.
- [125] Q. Wu, C.-L. Cheng, and T. Van Voorhis. Configuration interaction based on constrained density functional theory : A multireference method. *J. Chem. Phys.*, 127 :164119–9, 2007.
- [126] T. A. Niehaus, S. Suhai, F. Della Sala, P. Lugli, M. Elstner, G. Seifert, and Th. Frauenheim. Tight-binding approach to time-dependent density-functional response theory. *Phys. Rev.B*, 63 :085108–9, 2001.
- [127] Mark E. Casida. *Time-Dependent Density Functional Response Theory for Molecules*, pages 155–192. 1995.
- [128] K. Kristensen, P Jørgensen, A. J. Thorvaldsen, and H. Trygve. Efficient elimination of response parameters in molecular property calculations for variational and nonvariational energies. *J. Chem. Phys.*, 129(214103) :1–6, 2008.
- [129] D. Heringer, T. A. Niehaus, M. Wanko, and Th. Frauenheim. Analytical excited state forces for the time-dependent density-functional tight-binding method. *J. Comp. Chem.*, 28(16) :2589–2601, 2007.
- [130] Filipp Furche and Reinhart Ahlrichs. Adiabatic time-dependent density functional methods for excited state properties. *J. Chem. Phys.*, 117(16) :7433–7447, 2002.
- [131] Henryk A. Witek, Keiji Morokuma, and Anna Stradomska. Modeling vibrational spectra using the self-consistent charge density-functional tight-binding method. i. raman spectra. *The Journal of Chemical Physics*, 121(11) :5171–5178, 2020/04/08 2004.
- [132] D. A. McQuarrie. *Statistical Mechanics, Harper and Row ed.* 1976.
- [133] John C. Tully. Molecular dynamics with electronic transitions. *J. Chem. Phys.*, 93(2) :1061–1071, 1990.
- [134] Alexander Humeniuk and Roland Mitrić. Dftbaby : A software package for non-adiabatic molecular dynamics simulations based on long-range corrected tight-binding td-dft(b). *Comput. Phys. Commun.*, 221 :174–202, 2017.
- [135] Ljiljana Stojanović, Saadullah G. Aziz, Rifaat H. Hilal, Felix Plasser, Thomas A. Niehaus, and Mario Barbatti. Nonadiabatic dynamics of cycloparaphenylenes with td-dftb surface hopping. *J. Chem. Theor. Comput.*, 13(12) :5846–5860, 2017. PMID : 29140693.

- [136] F. Calvo. All-exchanges parallel tempering. *J. Chem. Phys.*, 123(12) :124106–7, 2005.
- [137] Shuichi Nosé. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *J. Chem. Phys.*, 81(1) :511, 1984.
- [138] William G Hoover. Canonical dynamics : Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A*, 31(3) :1695–1697, 1985.
- [139] Mark Tuckerman, Received April, Glenn J Martyna, and Michael L Klein. Nosé-Hoover chains : The canonical ensemble via continuous dynamics. *J. Chem. Phys.*, 97 :2635–2644, 1992.
- [140] Pierre Labastie and Robert L Whetten. Statistical Thermodynamics of the Cluster Solid-Liquid Transition. *Phys. Rev. Lett.*, 65(13) :1567–1570, 1990.
- [141] Massimiliano Bonomi, Davide Branduardi, Giovanni Bussi, Carlo Camilloni, Davide Provasi, Paolo Raiteri, Davide Donadio, Fabrizio Marinelli, Fabio Pietrucci, Riccardo A. Broglia, and Michele Parrinello. Plumed : A portable plugin for free-energy calculations with molecular dynamics. *Comput. Phys. Commun.*, 180(10) :1961–1972, 2009.
- [142] Michele Ceriotti, Joshua More, and David E. Manolopoulos. i-pi : A python interface for ab initio path integral molecular dynamics simulations. *Comput. Phys. Commun.*, 185(3) :1019–1026, 2014.
- [143] Schön Johann Christian. Nanomaterials - what energy landscapes can tell us. *Processing and Application of Ceramics*, 9(157), 2015.
- [144] A. Laio and M. Parrinello. metadynamics. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 99(20) :12562–12566, 2002.
- [145] Dominik Marx and Michele Parrinello. Ab initio path integral molecular dynamics : Basic ideas. *J. Chem. Phys.*, 104(11) :4077–4082, 1996.
- [146] James MacQueen. Some methods for classification and analysis of multivariate observations, 1967.
- [147] Sridhar Neelamraju, Christina Oligschleger, and J. Christian Schön. The threshold algorithm : Description of the methodology and new developments. *The Journal of Chemical Physics*, 147(15) :152713, 2017.
- [148] Concurrent Versions System. <http://cvs.nongnu.org/>.
- [149] Linus Torvald. <https://git-scm.com/docs>.
- [150] E. Clar. *Polycyclic hydrocarbons*. Academic Press London, 1964.
- [151] E. Clar. *The aromatic sextet*. Wiley, London, 1972.
- [152] F. Useli-Bacchitta, A. Bonnamy, G. Mulas, G. Mallocci, D. Toublanc, and C. Joblin. Visible photodissociation spectroscopy of pah cations and derivatives in the pirenea experiment. *Chem. Phys.*, 371(1-3) :16–23, May 2010.

- [153] Brandi West, Francesca Useli-Bacchitta, Hassan Sabbah, Valerie Blanchet, Andras Bodi, Paul M. Mayer, and Christine Joblin. Photodissociation of pyrene cations : Structure and energetics from c16h10+ to c-14(+) and almost everything in between. *J. Phys. Chem. A*, 118(36) :7824–7831, Sep 2014.
- [154] M. C. E. Galbraith, S. Scheit, N. V. Golubev, G. Reitsma, N. Zhavoronkov, V. Despré, F. Lépine, A. I. Kuleff, M. J. J. Vrakking, O. Kornilov, H. Köppel, and J. Mikosch. Few-femtosecond passage of conical intersections in the benzene cation. *Nature Communications*, 8(1) :1018, 2017.
- [155] M. C. E. Galbraith, C. T. L. Smeenk, G. Reitsma, A. Marciniak, V. Despré, J. Mikosch, N. Zhavoronkov, M. J. J. Vrakking, O. Kornilov, and F. Lépine. Xuv-induced reactions in benzene on sub-10 fs timescale : nonadiabatic relaxation and proton migration. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19 :19822–19828, 2017.
- [156] V Lorient, A Marciniak, L Quintard, V Despré, B Schindler, I Compagnon, B Concina, G Celep, C Bordas, F Catoire, E Constant, and F Lépine. Resolving xuv induced femtosecond and attosecond dynamics in polyatomic molecules with a compact attosecond beamline. *Journal of Physics : Conference Series*, 635(1) :012006, 2015.
- [157] A. Marciniak, V. Despré, T. Barillot, A. Rouzée, M. C. E. Galbraith, J. Klei, C. H. Yang, C. T. L. Smeenk, V. Lorient, S. Nagaprasad Reddy, A. G. G. M. Tielens, S. Mahapatra, A. I. Kuleff, M. J. J. Vrakking, and F. Lépine. Xuv excitation followed by ultrafast non-adiabatic relaxation in pah molecules as a femto-astrochemistry experiment. *Nature Communications*, 6 :7909, 08 2015.
- [158] A. Marciniak, V. Despré, V. Lorient, G. Karras, M. Hervé, L. Quintard, F. Catoire, C. Joblin, E. Constant, A. I. Kuleff, and F. Lépine. Electron correlation driven non-adiabatic relaxation in molecules excited by an ultrashort extreme ultraviolet pulse. *Nature Communications*, 10(1) :337, 2019.
- [159] G. H. Golub and C. Reinsch. Singular value decomposition and least squares solutions. *Numer. Math.*, 14
- [160] O. Berné, C. Joblin, A. Fuente, and F. Menard. What can we learn about protoplanetary disks from analysis of mid-infrared carbonaceous dust emission? *Astron. Astrophys.*, 495 :827–835, 2009.
- [161] C. Joblin, R. Szczerba, O. Berne, and C. Szyszka. Carriers of the mid-ir emission bands in pne reanalysed evidence of a link between circumstellar and interstellar aromatic dust. *Astron. Astrophys.*, 490 :189–U37, 2008.
- [162] Y. M. Rhee, T. J. Lee, M. S. Gudipati, L. J. Allamandola, and M. Head-Gordon. Charged polycyclic aromatic hydrocarbon clusters and the galactic extended red emission. *Proc. Natl. Acad. Sci. Unit. States Am.*, 104 :5274, 2007.
- [163] Alexander K. Lemmens, Sébastien Gruet, Amanda L. Steber, Jens Antony, Stefan Grimme, Melanie Schnell, and Anouk M. Rijs. Far-ir and uv spectral signatures of controlled complexation and microhydration of the polycyclic aromatic hydrocarbon acenaphthene. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21 :3414–3422, 2019.
- [164] Tao Chen. Formation of covalently bonded polycyclic aromatic hydrocarbons in the interstellar medium. *Astrophys. J.*, 866(2) :113, 2018.

- [165] Junfeng Zhen, Tao Chen, and Alexander G. G. M. Tielens. Laboratory photochemistry of pyrene clusters : An efficient way to form large pahn. *The Astrophysical Journal*, 863(2) :128, 2018.
- [166] Rudy Delaunay, Michael Gatchell, Patrick Rousseau, Alicja Domaracka, Sylvain Maclot, Yang Wang, Mark H. Stockett, Tao Chen, Lamri Adoui, Manuel Alcamí, Fernando Martín, Henning Zettergren, Henrik Cederquist, and Bernd A. Huber. Molecular growth inside of polycyclic aromatic hydrocarbon clusters induced by ion collisions. *J. Phys. Chem. Lett.*, 6(9) :1536–1542, 05 2015.
- [167] N. A. Eaves, S. B. Dworkin, and M. J. Thomson. The importance of reversibility in modeling soot nucleation and condensation processes. *Proc. Comb. Inst.*, 35(2) :1787–1794, 2015.
- [168] Tim S. Totton, Dwaipayana Chakrabarti, Alston J. Misquitta, Markus Sander, David J. Wales, and Markus Kraft. Modelling the internal structure of nascent soot particles. *Combust. Flame*, 157(5) :909–914, 2010.
- [169] Hassan Sabbah, Ludovic Biennier, Stephen J. Klippenstein, Ian R. Sims, and Bertrand R. Rowe. Exploring the role of pahn in the formation of soot : Pyrene dimerization. *J. Phys. Chem. Lett.*, 1(19) :2962–2967, 10 2010.
- [170] N. T. Van Oanh, P. Parneix, and P. Bréchnignac. *J. Phys. Chem.A.*, 106 :10144–10151, 2002.
- [171] M. F. Jarrold. Introduction to statistical reaction theories. In H. Haberland, editor, *Clusters of Atoms and Molecules I*. Springer, 1991.
- [172] S. Weerasinghe and F. G. Amar. *J. Chem. Phys.*, 98 :4967, 1993.
- [173] F. Calvo and P. Parneix. Statistical evaporation of rotating clusters. iii. molecular clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 120 :2780–2787, 2004.
- [174] Florent Xavier Gadea, Jiří Šavřda, and Ivana Paidarová. The structure of ar3+. *Chemical Physics Letters*, 223(4) :369 – 376, 1994.
- [175] Jose Alejandro Gascon. *ELECTRONIC AND STRUCTURAL PROPERTIES OF RARE GAS CATION CLUSTERS*. PhD thesis, Faculty of the Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College, 2002.
- [176] Laurent Nahon, Nelson de Oliveira, Gustavo A. Garcia, Jean-François Gil, Bertrand Pilette, Olivier Marcouillé, Bruno Lagarde, and François Polack. DESIRS : a state-of-the-art VUV beamline featuring high resolution and variable polarization for spectroscopy and dichroism at SOLEIL. *Journal of Synchrotron Radiation*, 19(4) :508–520, Jul 2012.
- [177] Ala Aldin M. H. M. Darghouth, Mark E. Casida, Xi Zhu, Bhaarithi Nataraajan, Haibin Su, Alexander Humeniuk, and Roland Mitrić. How long do energy and charge transfer take in a model buckminsterfullerene/pentacene heterojunction? assessment of fewest switches time-dependent density-functional tight-binding with and without long-range correction. *arXiv : Chemical Physics*, 2018.
- [178] D.H. Phillips. Fifty years of benzo(a)pyrene. *Nature*, 303 :468–472., 1983.

- [179] Trevor M Penning, Michael E Burczynski, Chien-fu Hung, Kirsten D Mccoull, Nisha T Palackal, and Laurie S Tsuruda. Hydrocarbon Activation : Generation of Reactive and Redox Active o -Quinones. *Chem. Res. Toxicol.*, 12(1) :1–18, 1999.
- [180] M Margaret Pratt, Kaarthik John, Allan B MacLean, Senait Afework, David H Phillips, and Miriam C Poirier. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) exposure and DNA adduct semi-quantitation in archived human tissues. *Int. J. Environ. Res. Publ. Health.*, 8(7) :2675–91, July 2011.
- [181] Aude Simon and Fernand Spiegelman. Water Clusters Adsorbed on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons : Energetics and Conformational Dynamics. *J. Chem. Phys.*, 138(19) :194309, 2013.
- [182] Aude Simon and Fernand Spiegelman. Conformational dynamics and finite-temperature infrared spectra of the water octamer adsorbed on coronene. *Comput. Theor. Chem.*, 1021(SI) :54–61, OCT 1 2013.
- [183] K.S. Kim, M. Dupuis, G.C. Lie, and E. Clementi. Revisiting small clusters of water molecules. *Chem. Phys. Lett.*, 131(6) :451 – 456, 1986.
- [184] C. J. Tsai and K. D. Jordan. Monte Carlo simulation of (H₂O)₈ : Evidence for a low-energy S₄ structure and characterization of the solid liquid transition. *J. Chem. Phys.*, 95(5) :3850, 1991.
- [185] K. Laasonen, M. Parrinello, R. Car, Changyol Lee, and David Vanderbilt. Structures of small water clusters using gradient-corrected density functional theory. *Chemical Physics Letters*, 207(2–3) :208 – 213, 1993.
- [186] Jongseob Kim, Byung Jin Mhin, Sang Joo Lee, and Kwang S. Kim. Entropy-driven structures of the water octamer. *Chem. Phys. Lett.*, 219(3–4) :243 – 246, 1994.
- [187] James O Jensen, P N Krishnan, and Luke A Burke. Theoretical study of water clusters : octamer. *Chem. Phys. Lett.*, 246(November) :13–19, 1995.
- [188] Eugene S. Kryachko. Water cluster approach to study hydrogen-bonded pattern in liquid water : Ab initio orientational defects in water hexamers and octamers. *Int. J. Quant. Chem.*, 70(4-5) :831–853, 1998.
- [189] Shruti Maheshwary, Nitin Patel, Narayanasami Sathyamurthy, Anant D. Kulkarni, and Shridhar R. Gadre. Structure and stability of water clusters (h₂o)_n an ab initio investigation. *J. Phys. Chem. A*, 105(46) :10525–10537, 2001.
- [190] Udo Buck, Ingo Ettischer, Mario Melzer, Victoria Buch, and Joanna Sadlej. *Phys. Rev. Lett.*, 80 :2578–2581, Mar 1998.
- [191] Christopher J. Gruenloh, Joel R. Carney, Caleb A. Arrington, Timothy S. Zwier, Sharon Y. Fredericks, and Kenneth D. Jordan. Infrared spectrum of a molecular ice cube : The s₄ and d₂d water octamers in benzene-(water)₈. *Science*, 276(5319) :1678–1681, 1997.
- [192] Martin Losada and Samuel Leutwyler. Water hexamer clusters : Structures, energies, and predicted mid-infrared spectra. *J. Chem. Phys.*, 117(5) :2003–2016, 2002.

- [193] Martin Losada and Samuel Leutwyler. O-h flipping vibrations of the cage water hexamer : An ab initio study. *J. Chem. Phys.*, 119(1) :304–312, 2003.
- [194] Biswajit Santra, Angelos Michaelides, Martin Fuchs, Alexandre Tkatchenko, Claudia Filippi, and Matthias Scheffler. On the accuracy of density-functional theory exchange-correlation functionals for h bonds in small water clusters. ii. the water hexamer and van der waals interactions. *J. Chem. Phys.*, 129(19) :194111, 2008.
- [195] André K Kelkkanen, Bengt I Lundqvist, and Jens K Norskov. *J. Chem. Phys.*, 131(4) :046102, July 2009.
- [196] Pier Luigi Silvestrelli. Improvement in hydrogen bond description using van der waals-corrected dft : The case of small water clusters. *Chem. Phys. Lett.*, 475(4-6) :285–288, 2009.
- [197] Desiree M Bates and Gregory S Tschumper. Ccsd(t) complete basis set limit relative energies for low-lying water hexamer structures. *J. Phys. Chem. A*, 113(15) :3555–9, April 2009.
- [198] Yimin Wang, Volodymyr Babin, Joel M. Bowman, and Francesco Paesani. The water hexamer : Cage, prism, or both. full dimensional quantum simulations say both. *J. Am. Chem. Soc.*, 134(27) :11116–11119, 2012.
- [199] K. Liu, M. G. Brown, C. Carter, R. J. Saykally, J. K. Gregory, and D. C. Clary. Characterization of a cage form of the water hexamer. *Nature*, 381(6582) :501–503, June 1996.
- [200] K. Liu, M. G. Brown, and R. J. Saykally. Terahertz laser vibration-rotation tunneling spectroscopy and dipole moment of a cage form of the water hexamer. *J. Phys. Chem. A*, 101(48) :8995–9010, November 1997.
- [201] Frank N Keutsch and Richard J Saykally. Water clusters : Untangling the mysteries of the liquid , one molecule at a time. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 98(19) :10533–10540, 2001.
- [202] Richard J. Saykally and David J. Wales. Pinning down the water hexamer. *Science*, 336(6083) :814–815, 2012.
- [203] Cristobal Perez, Matt T. Muckle, Daniel P. Zaleski, Nathan A. Seifert, Berhane Temelso, George C. Shields, Zbigniew Kisiel, and Brooks H. Pate. Structures of cage, prism, and book isomers of water hexamer from broadband rotational spectroscopy. *Science*, 336(6083) :897–901, 2012.
- [204] J Hernández-Rojas, F Calvo, F Rabilloud, J Bretón, and J M Gomez Llorente. Modeling water clusters on cationic carbonaceous seeds. *J. Phys Chem. A*, 114(27) :7267–74, July 2010.
- [205] J. Hernández-Rojas, F Calvo, J Breto, and J M Gomez Llorente. Confinement Effects on Water Clusters Inside Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. C*, 116 :17019–17028, 2012.
- [206] J M Pedulla and K D Jordan. Melting behavior of the (H₂O)₆ and (H₂O)₈ clusters. *Chem. Phys.*, 239(September) :593–601, 1998.

- [207] M. S. Gudipati and L. J. Allamandola. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Ionization Energy Lowering in Water Ices. *Astrophys. J.*, 615(2, 2) :L177–L180, NOV 10 2004.
- [208] MS Gudipati and LJ Allamandola. Unusual stability of polycyclic aromatic hydrocarbon radical cations in amorphous water ices up to 120 K : Astronomical implications. *Astrophys. J.*, 638(1, 1) :286–292, FEB 10 2006.
- [209] I. Boustani, W. Pewestorf, P. Fantucci, V. Bonaić-Koutecký, and J. Koutecký. Systematic ab initio configuration-interaction study of alkali-metal clusters : Relation between electronic structure and geometry of small li clusters. *Physical Review B*, 35(18) :9437–9450, 06 1987.
- [210] M. Brack, O. Genzken, and Klavs Hansen. Thermal electronic properties of alkali clusters. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, 19(4) :51–53, 1991.
- [211] Yibing Li, Estela Blaisten-Barojas, and D. A. Papaconstantopoulos. Structure and dynamics of alkali-metal clusters and fission of highly charged clusters. *Physical Review B*, 57(24) :15519–15532, 06 1998.
- [212] Ammu Mathew and Thalappil Pradeep. Noble metal clusters : Applications in energy, environment, and biology. *Particle & Particle Systems Characterization*, 31(10) :1017–1053, 2020/04/09 2014.
- [213] Serdar Ögüt, Juan Idrobo, Julius Jellinek, and Jinlan Wang. Structural, electronic, and optical properties of noble metal clusters from first principles. *Journal of Cluster Science*, 17 :609–626, 12 2006.
- [214] Romuald Poteau, Fernand Spiegelmann, and Pierre Labastie. Isomerisation and phase transitions in small sodium clusters. *Z. Phys. D - Atoms Molec. Clusters*, 30(1) :57–68, Mar 1994.
- [215] Laurent J. Lewis, Pablo Jensen, and Jean-Louis Barrat. Melting, freezing, and coalescence of gold nanoclusters. *Phys. Rev. B*, 56 :2248–2257, Jul 1997.
- [216] I. L. Garzón and J. Jellinek. Melting of gold microclusters. *Z. Phys. D - Atoms Molec. Clusters*, 20(1) :235–238, Mar 1991.
- [217] F. Calvo and J. P. K. Doye. Pressure effects on the structure of nanoclusters. *Phys. Rev. B*, 69 :125414, 2004.
- [218] F. Calvo and F. Spiegelman. On the premelting features in sodium clusters. *J. Chem. Phys.*, 120(20) :9684–9689, 2004.
- [219] Manninen, K., Rytkönen, A., and Manninen, M. Influence of electronic and geometric properties on melting of sodium clusters. *Eur. Phys. J. D*, 29(1) :39–47, 2004.
- [220] Murat Atiş, Huseyin Aktaş, and Ziya B Guvenç. Structures and melting of AgN(n= 7, 12–14) clusters. *Model Simul Mat Sci Eng*, 13(8) :1411–1432, dec 2005.
- [221] Haydar Arslan and M Haluk Guven. Melting dynamics and isomer distributions of small metal clusters. *New J. Phys.*, 7 :60–60, 2005.

- [222] C. Mottet, G. Rossi, F. Baletto, and R. Ferrando. Single impurity effect on the melting of nanoclusters. *Phys. Rev. Lett.*, 95(3) :035501, 2005.
- [223] J. C. Ruiz Gómez and L. Rincón. Melting of intermediate-sized gold nanoclusters. *Rev. Mex. Phys.*, 53 :208–211, 2007.
- [224] B. Soulé de Bas, M. J. Ford, and M. B. Cortie. "melting in small gold clusters : a density functional molecular dynamics study". *J. Phys. : Condens. Matter*, 18 :55–74, 2006.
- [225] K. Krishnamurty, G. S. Shafai, D. G. Kanhere, B. Soulé de Bas, and M. J. Ford. Ab initio molecular dynamical investigation of the finite temperature behavior of the tetrahedral au₁₉ and au₂₀ clusters. *J. Phys. Chem. A*, 111 :10769–10775, 2007.
- [226] E K Yildirim, M Atis, and Z B Guvenc. Molecular dynamics simulation of melting behaviour of small gold clusters. *Phys. Scr.*, 75(1) :111–118, 2007.
- [227] Andrés Aguado and José M. López. Electronic shell and dynamical coexistence effects in the melting of aluminum clusters : An interpretation of the calorimetric experiments through computer simulation. *J. Phys. Chem. Lett.*, 4(14) :2397–2403, 2013.
- [228] D. Schebarchov, F. Baletto, and D. J. Wales. Structure, thermodynamics, and rearrangement mechanisms in gold clusters. *Nanoscale*, 10(4) :2004–2016, 2018.
- [229] D. M. Foster, R. Ferrando, and R. E. Palmer. Experimental determination of the energy difference between competing isomers of deposited, size-selected gold nanoclusters. *Nature Communications*, 9(1) :1323, 2018.
- [230] Susie Eustis and Mostafa A. El-Sayed. Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold : Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. *Chem. Soc. Rev.*, 35(3) :209–217, 2006.
- [231] Rongchao Jin, Chenjie Zeng, Meng Zhou, and Yuxiang Chen. Atomically precise colloidal metal nanoclusters and nanoparticles : Fundamentals and opportunities. *Chem. Rev.*, 116(18) :10346–10413, 2016.
- [232] Anne Lechtken, Christian Neiss, Jason Stairs, and Detlef Schooss. Comparative study of the structures of copper, silver, and gold icosamers : Influence of metal type and charge state. *The Journal of Chemical Physics*, 129(15) :154304, 2008.
- [233] Filipp Furche, Reinhart Ahlrichs, Patrick Weis, Christoph Jacob, Stefan Gilb, Thomas Bierweiler, and Manfred M. Kappes. The structures of small gold cluster anions as determined by a combination of ion mobility measurements and density functional calculations. *J. Chem. Phys.*, 117(15) :6982–6990, 2002.
- [234] Philipp Gruene, David M. Rayner, Britta Redlich, Alexander F. G. van der Meer, Jonathan T. Lyon, Gerard Meijer, and André Fielicke. Structures of neutral au₇, au₁₉, and au₂₀ clusters in the gas phase. *Science*, 321(5889) :674–676, 2008.
- [235] Hannu Häkkinen, Michael Moseler, and Uzi Landman. Bonding in cu, ag, and au clusters : Relativistic effects, trends, and surprises. *Phys. Rev. Lett.*, 89 :033401, 2002.

- [236] Maxime Van den Bossche. Dftb-assisted global structure optimization of 13- and 55-atom late transition metal clusters. *J. Phys. Chem. A*, 123(13) :3038–3045, 2019. PMID : 30844281.
- [237] Shweta Jindal, Siva Chiriki, and Satya S Bulusu. Spherical harmonics based descriptor for neural network potentials : Structure and dynamics of au(147) nano-cluster. *The Journal of chemical physics*, 146(20) :204301–204301, 05 2017.
- [238] Chen Li, Xiao Zheng, Aron J. Cohen, Paula Mori-Sánchez, and Weitao Yang. Local scaling correction for reducing delocalization error in density functional approximations. *Physical Review Letters*, 114(5) :053001–, 02 2015.
- [239] Javier Segarra-Martí, Manuela Merchán, and Daniel Roca-Sanjuán. Ab initio determination of the ionization potentials of water clusters (h₂o)_n. *The Journal of Chemical Physics*, 136(24) :244306, 2020/04/09 2012.
- [240] Imke B. Müller and Lorenz S. Cederbaum. Ionization and double ionization of small water clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 125(20) :204305, 2020/04/09 2006.
- [241] J. P. Perdew and Alex Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev.B*, 23 :5048—5079, 1981.
- [242] H. D. Meyer, U. Manthe, and L. S. Cederbaum. The multi-configurational time-dependent hartree approach. *Chemical Physics Letters*, 165(1) :73–78, 1990.
- [243] P. Ehrenfest. Bemerkung über die angenäherte gültigkeit der klassischen mechanik innerhalb der quantenmechanik. *Zeitschrift für Physik*, 45(7) :455–457, 1927.
- [244] M. Head-Gordon and John C. Tully. Molecular dynamics with electronic frictions. *J. Chem. Phys.*, 103(23) :10137–10145, 1995.
- [245] M. Head-Gordon and John C. Tully. Vibrational relaxation on metal surfaces : Molecular orbital theory and application to co/cu(100). *The Journal of Chemical Physics*, 96(5) :3939–3949, 2020/04/09 1992.
- [246] Thomas B. Kryston, Anastassiya B. Georgiev, Polycarpos Pissis, and Alexandros G. Georgakilas. Role of oxidative stress and dna damage in human carcinogenesis. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 711(1) :193–201, 2011.
- [247] Yoshihiko Hatano, Yosuke Katsumura, and A. *Charged particle and photon interactions with matter : recent advances, applications, and interfaces*. CRC Press, 2010.
- [248] Tadashi Kamada, Hirohiko Tsujii, Eleanor A Blakely, Jürgen Debus, Wilfried De Neve, Marco Durante, Oliver Jäkel, Ramona Mayer, Roberto Orecchia, and Richard Pötter. Carbon ion radiotherapy in japan : an assessment of 20 years of clinical experience. *The Lancet Oncology*, 16(2) :e93–e100
- [249] Lewis R Dartnell. Ionizing radiation and life. *Astrobiology*, 11(6) :551–582
- [250] Xiaohua Huang and Mostafa A El-Sayed. Plasmonic photo-thermal therapy (pptt). *Alexandria journal of medicine*, 47(1

- [251] Suljo Linic, Phillip Christopher, and David B Ingram. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy. *Nature materials*, 10(12) :911–921
- [252] Xiaoning Li, Sandra M Robinson, Akash Gupta, Krishnendu Saha, Ziwen Jiang, Daniel F Moyano, Ali Sahar, Margaret A Riley, and Vincent M Rotello. Functional gold nanoparticles as potent antimicrobial agents against multi-drug-resistant bacteria. *ACS nano*, 8(10) :10682–10686
- [253] Feng Lu, Tennyson L Doane, Jun-Jie Zhu, and Clemens Burda. Gold nanoparticles for diagnostic sensing and therapy. *Inorganica Chimica Acta*, 393 :142–153

Chapitre III

Enseignement, formation et vulgarisation

1 Encadrement de thèses

Période	Oct. 2010 - Soutenance 22 Avril 2014
Nom	Léo Dontot
Titre	Structures/spectroscopie d'agrégats de PAH
Thème	Calcul de structures, potentiels d'ionisation et spectroscopie électronique d'agrégats de PAH
Rôle	Implémentation Monte Carlo d'échange Co-direction avec F. Spiegelman
Période	Oct. 2017 - Oct. 2021
Nom	Linjie Zheng
Titre	Excited states and solvatochromism properties of large organic molecules
Thème	Simulation de collisions d'atomes d'Argon sur des agrégats uracile-eau et agrégats de PAH
Rôle	Co-direction avec J. Cuny
Période	Oct. 2020 - Oct. 2023
Nom	Maysa Yusef Buey
Titre	Impact des radiations ionisantes sur des molécules prébiotiques
Thème	Développement d'une dynamique de champ moyen Simulation de molécules prébiotiques dans des glaces soumises à des rayonnements
Rôle	Co-direction avec T. Mineva

Bien que n'étant pas officiellement directeur de thèse, j'ai fortement participé à l'encadrement de certains doctorants :

- j'ai une participation très active à l'encadrement d'Evgeny Posenitskiy (2017-2020, directeurs officiels : F. Spiegelman et D. Lemoine), son sujet étant l'implémentation de la dynamique non-adiabatique pour la DFTB dans deMonNano.
- j'ai fortement participé à l'encadrement de la thèse de B. Joalland (2007-2010, co-direction A. Simon / C. Marsden) sur la détermination des effets anharmoniques dans les spectres IR de complexes Si-PAH. Nous avons développé ensemble le code de calcul de spectres IR anharmoniques à partir de dynamiques moléculaires.
- J'ai formé Eric Michoulier aux calculs de DFTB avec contraintes afin de calculer les potentiels d'ionisation de PAH déposés sur des glaces (2015-2017, co-direction

A. Simon, C. Toubin)

- De façon plus ponctuelle, j’ai contribué à former J. Montillaud (2008-2011, direction C. Joblin) sur les théories statistiques d’évaporation appliquées aux agrégats de PAH.

2 Encadrement de post-doctorants

Période	Sept. 2011 - Aout 2012
Nom	Antonio Gamboa
Thème	Dérivées analytiques d’ordre élevé pour la DFTB
Période	Jan 2013-Aout 2014
Nom	L. F. Oliveira
Thème	Développements et exploitation de deMonNano pour les agrégats isolés et adsorbés sur des surfaces Implémentation thermostats, capacités calorifiques Capacités calorifiques d’agrégats d’eau, eau/PAH Nouveaux paramètres DFTB pour l’argent et l’or
Période	Juin 2018 - Déc. 2019
Nom	Léo Dontot
Thème	Calcul des Etats excités d’agrégats de PAH Comparaison avec des résultats expérimentaux

3 Encadrement de stages

J’ai encadré 8 étudiants (entre 4 et 6 mois) :

1. Stage M2, Marie Basire. Amélioration de la TDDFTB dans le code deMonNano, 2007
2. Stage long de fin d’étude (TU Dresden), André Mirtschink. Amélioration du modèle DFTB-CI, 2009
3. Stage M2 TCCM, Humberto Sylva. Dynamique avec des quaternions pour la DFTB, 2012
4. Stage M2 TCCM, Yannick Engelmann, co-encadrement avec P. Raynaud (Laplace), Plasma enhanced growth mechanism of Titanium Oxide layers, 2015
5. Stage M2, Arthur Huguenot, co-encadrement avec J. Cuny, Recherche d’états de transition en DFTB, 2017
6. Stage M2 (TCCM), Dario Barreiro Lage, DFTB study of the structural complexity in hydrocarbonaceous systems, 2018
7. Stage de fin d’étude IUT, Maeva Louis, co-encadrement avec A. Simon, F. Spiegelman, Simulation des signatures spectroscopiques des agrégats carbonés d’intérêt astrophysique, 2019
8. Parcours recherche ISAE-Supaéro, co-encadrement avec A. Simon et C. Martins, Modélisation de l’électron solvaté, 2020

4 Enseignements

Niveau	Titre	Nombre d'heures
1ère année Supaéro-ISAE	Mécanique Quantique	9 h /an (depuis 2007)
1ère année Supaéro-ISAE	Relativité Restreinte	7 h /an (depuis 2015)
Master 2	Traitement quantique de grands systèmes	7 h /an (2010-12)
Eur. Master Theo. Chem. Comput. Model.	Tight Binding / Monte Carlo	7 h (2014)

5 Vulgarisation

- J'ai été le correspondant communication au niveau du laboratoire pour le CNRS de 2008 à 2018.
- Je participe chaque année depuis 2008 à l'organisation et intervins personnellement lors des journées de la Fête de la Science dans le cadre de la réception de classes de collèges et lycées visitant l'IRAMC.
- Site web de vulgarisation. J'ai mis en place avec I. Dixon, A. Scemama et B. Lepetit un site web de vulgarisation sur la chimie théorique. http://borne.irsamc.ups-tlse.fr/20_IRSAMC/accueil.html. J'ai réalisé plusieurs animations et pages sur ce site. Nous avons également porté ce site web sur deux bornes tactiles qui ont pu être transportées dans diverses manifestations (Fête de la Science, 20 ans IRSAMC, Novela).
- Dans le cadre de la Novela (action de vulgarisation scientifique sur Toulouse), j'ai participé à "Science et Fiction" un spectacle réunissant trois comédiens et trois scientifiques mêlant vulgarisation et improvisation théâtrale (deux représentations les 4 et 5 octobre 2014).
- J'ai rédigé deux articles sur mes travaux et aidé des chercheurs du laboratoire à rédiger 5 articles sur leurs travaux pour les plaquettes de diffusion scientifique "Une année avec le CNRS en Midi-Pyrénées"
- Célébration des 20 ans de l'IRSAMC (1er Juin 2012) : j'ai participé au comité d'organisation de cette action de vulgarisation.

Chapitre IV

Activités administratives et animation de la recherche

1 Responsabilités administratives

- Responsable du Groupe Modélisation Agrégats Dynamique pendant un contrat du laboratoire 2015-2020 (7 permanents).
- Correspondant communication de mon laboratoire pour la Délégation régionale du CNRS de 2008 à 2019.
- Membre du conseil de laboratoire de 2009 à 2019 .
- Membre du collège scientifique de physique de l'Université Paul Sabatier pour la section 30 de 2009 à 2014 (organisation de jurys de sélection maîtres de conférences et postes ATER)

2 Organisation d'évènements scientifiques

1. Co-organisateur du Symposium PAHs & Universe : 31/05-04/06/2010, Toulouse
2. Co-organisateur de l'atelier Nucléation du GDR 5626, 3-4/11/2010, Toulouse
3. Organisateur principal du 13th deMon developers meeting (label CECAM), 24-27/06/2013, Toulouse
4. Co-organisateur du tutorial-workshop "development of next generation accurate approximate DFT/B methods" (label CECAM) 11-15/10/2015, Bremen, Allemagne,
5. Co-organisateur 15th deMon developers workshop, 28-30/05/2015, Sofia, Bulgarie
6. Co-organisateur du First deMon 2k and deMonNano school tutorial (label CECAM), 15-20/06/2015, Paris Orsay
7. Co-organisateur du 2nd deMon2k and deMonNano school tutorial, 8-12/04/2016, Zhengzhou, Chine
8. Co-organisateur du 19th deMon developers workshop, 26-30/05/2019, Fréjus
9. Co-organisateur de l'école EuroPAH school "Physical Chemistry of PAHs in Extreme Environments" 24-28/06/2019, Toulouse
10. Co-organisateur du 3rd deMon2k and deMonNano school tutorial, 20-25/05/2019, Orsay

3 Collaborations

Je collabore avec un certain nombre de collègues qu'ils soient expérimentateurs ou théoriciens. Mes principaux collaborateurs théoriciens sur le plan local sont Fernand Spiegelman, en particulier sur les aspects de développements méthodologiques autour de la DFTB, Aude Simon sur les problématiques des PAH astrophysiques et Nathalie Tarrat sur la thématique des agrégats métalliques. Au sein du laboratoire j'ai également travaillé avec A. Scémama (matrices creuses), F.X. Gadéa et G. Trinquier (isomérisation des PAH), N. Suaud (états excités d'agrégats de PAH), J. Cuny (couplage de MonNano/iPi/Plumed et agrégats d'eau). Je mentionne enfin une nouvelle collaboration avec S. Hoyau et F. Bessac autour de la thématique de modélisation des pesticides. Au final, nous sommes 6 membres permanents du groupe MAD à utiliser directement le code deMonNano pour nos recherches.

Au sein de l'IRSAMC, je travaille également avec des membres du LCAR, à savoir D. Lemoine et B. Lepetit ainsi que les expérimentateurs S. Zamith, J.M. L'hermite, J.P. Champeaux et C. Joblin (LCAR/IRAP). Au niveau national et international, j'ai des collaborations avec divers groupes de théoriciens (G. Frison, J. Douady, B. Gervais, C. Schoen, S. Yurchenko, M. Alcami, S. Diaz Tendero) et expérimentateurs (L. Nahon/G. Garcia, Ph. Bréchnignac/T. Pino, S. Martin/J. Bernard, A. Dormaracka/P. Rousseau, S. Cazaux, T. Schlathölter).

Enfin, je collabore également activement avec la communauté deMon (D. Salahub, M. Casida, A. de la Lande, A. Koster, P. Calamici, T. Mineva, H. Duarte). J'étais co-organisateur des workshops deMon-developers en 2014 (Toulouse), 2015 (Sofia) et 2019 (Fréjus) et des écoles "deMon2k and deMonNano tutorial" (Paris 2015, Zenghzou-Chine 2016, Paris 2019) ainsi qu'avec mon ancien groupe de post doc (G. Seifert, T. Heine).

J'ai été porteur d'un projet soutenu par le labex NEXT, responsable pour le partenaire LCPQ de deux ANR et participé à 8 projets financés dont voici la liste :

Intitulé	Propriétés des PAH en phase gazeuse pour le milieu interstellaire
Acronyme	GASPARIM
Durée	Janvier 2011 / Janvier 2015
Financement	ANR
Rôle	responsable du projet pour le LCPQ
Partenaires	IRAP (C. Joblin, responsable projet) ISMO (Ph. Bréchnignac)
Thème	Etudes des PAH et agrégats de PAH d'intérêt astrophysique
Intitulé	Collaborative Initiative for Molecular and Material Modeling
Acronyme	CIM3
Durée	Janvier 2012 - Janvier 2015
Financement	Labex NEXT
Rôle	Porteur du projet
Partenaires	CEMES (M. Benoît, N. Tarrat, M. Benoit) LCAR (D. Lemoine) LCPQ (le groupe MAD)
Thème	Interaction atomes/molécules surface en DFTB/DFT

Intitulé Acronyme / Durée Financement Porteurs Thème	Réactivité des PAH en matrices cryogéniques et sur la glace PARCS 2014 / 2017 ANR ISM (J. Mascetti, PI), Phlam (C. Toubin), LCPQ (A. Simon) Caractérisation des propriétés structurales et thermodynamiques d'agrégats d'eau sur PAH isolés et en matrice
Intitulé Acronyme / Durée Financement Porteurs Thème	Gas and Dust from the Stars to the Laboratory : Exploring the NanoCosmos Nanocosmos 2014-2020 ERC Synergy Grant Research proposal C. Joblin (IRAP), J. Cernicharo (ICCM, Madrid) J.A. Martín-Gago (CSIC, Madrid) Etude de la poussière interstellaire
Intitulé Acronyme Financement Porteurs Thème	Probing the diversity of Astrophysically relevant Carbon and HYdrogen NanOparticles PACHYNO 2016-2020 ANR ISMO (C. Falvo, PI), LIPhy (F. Calvo), LCPQ (A. Simon) Etude de la diversité des nanoparticules carbonées astrophysiques
Intitulé Acronyme /Durée Financement Porteurs Thème	Stellar Wind and Electrons interactions on astrophysical molecules : Experiment and Theory SWEET 2015-2017 Labex NEXT LCPQ (X. Gadéa, PI), LCAR (J.P. Champaux), LPT (M. Dinh) Dissociation des PAH énergétiques
Intitulé Acronyme / Durée Financement Partenaires Thème	EXcited STates At Surfaces EXSTAS 2016-2019 Labex NEXT LCAR (D. Lemoine, PI) , LCPQ (F. Spiegelman) Etude des collisions atomes/surface métallique
Intitulé Acronyme/durée Financement Porteurs Thème	Réactivité Ultrarapide des Biomolécules sous Irradiation RUBI 2020-2024 ANR LCP (A. de la Lande, PI), LCPQ (M. Rapacioli) ICGM (T. Mineva), LUPM (D. Talbi) Dynamique aux temps courts d'irradiation de biomolécules
Intitulé Financement Porteurs Thème	Modélisation d'agrégats de Butadiènes GDR EMIE CIMAP-GANIL (J. Douady), LCPQ (M. Rapacioli) Caractérisations structurales (+collaboration LIPHY (F. Calvo)) Fragmentation

Intitulé	Structure électronique de radicaux
Financement	GDR EMIE
Partenaires	LCM (G. Frison), LCPQ (M. Rapacioli)
Thème	Modélisation de complexes organométalliques portant des ligands rédox-actifs
Intitulé	Evaporation d'agrégats de PAH
Financement	GDR EMIE
Partenaires	ILM (S. Martin), IRAP (C. Joblin), LCPQ (M. Rapacioli)
Thème	Approche couplée théorie expérience d'évaporation de dimères de PAH

Au delà des contrats de recherche, j'ai été impliqué dans deux réseaux européens :

- Une action Marie Skodowska-Curie Action-H2020-MSCA-ITN-2016 (Horizon 2020) EUROPAH
- Un ITN Maria-Slodowska TCCM (Theoretical Chemistry and Computational Modelling)

4 Développement de logiciel

Je développe depuis mon post doc (2007-2009) dans le logiciel deMonNano, le code associé à la DFTB dans la communauté deMon. Suite au congrès des développeurs de deMon, que j'ai organisé à Toulouse en 2013, T. Heine et l'ensemble des co-développeurs m'en ont confié la responsabilité. Cela implique un maintien du code, un site web (<http://demon-nano.ups-tlse.fr/>) et la coordination des différents développements. J'ai participé personnellement à ceux reportés en section II-5.3.

5 Travaux d'expertise, jurys

J'ai collaboré en tant que referee pour évaluer des articles dans les revues *Materials Chemistry Frontiers*, *Computer Physics Communications*, *Journal of Physical Chemistry*, *Theoretical Chemistry Accounts*, *Computation*, *The Astrophysical Journal*, *International Journal of Quantum Chemistry*, *The Royal Society of Chemistry Advances*, *Computational and Theoretical Chemistry*, *Physical Chemistry Chemical Physics* et *Physica Status Solidi* a ainsi que pour évaluer des projets pour l'ANR, le Swiss National Supercomputing Center et les Projets Exploratoires Premier Soutien (PESP).

J'ai participé à 4 jurys de thèses :

1. Marie Basire (direction : P. Parneix), Anharmonicité et spectroscopie IR de systèmes moléculaires complexes : application aux hydrocarbures aromatiques polycycliques, 01 Octobre 2010, Orsay
2. Léo Dontot, (co-direction : F. Spiegelman, M. Rapacioli), Propriétés structurales et spectroscopiques des agrégats d'hydrocarbures aromatiques polycycliques, 22 Avril 2014, Toulouse
3. Rudy Delaunay, (directeur : P. Rousseau), Croissance moléculaire dans des agrégats d'hydrocarbures aromatiques polycycliques induite par des collisions avec des ions, 11 Octobre 2016, Caen
4. Ala Aldin Darghouth, (directeur : M. Casida), Modélisation photochimique de la formation des électrons de conduction au sein de l'hétérojonction d'une cellule solaire organique, 22 décembre 2017, Grenoble

ainsi qu'à 4 jurys de recrutement pour des postes de maître de conférence dans les laboratoires :

1. Laboratoire Collisions Agrégats et Réactivité (LCAR), 10 Mai 2010
2. Laboratoire de Physique Théorique (LPT), 30 Avril 2012
3. Laboratoire Collisions Agrégats et Réactivité (LCAR), 31 janvier 2013
4. Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie, 14 Mai 2013

Chapitre V

Productions scientifiques

1 Revues à comité de lecture

- [P1] Lei Lei, Yuzhong Yao, Jie Zhang, Dale Tronrud, Wei Kong, Chengzhu Zhang, Lan Xue, Léo Dontot, and Mathias Rapacioli. Electron diffraction of pyrene nanoclusters embedded in superfluid helium droplets. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 11(3) :724–729, 02 2020.
- [P2] Fernand Spiegelman, Nathalie Tarrat, Jérôme Cuny, Leo Dontot, Evgeny Posenitskiy, Carles Martí, Aude Simon, and Mathias Rapacioli. Density-functional tight-binding : basic concepts and applications to molecules and clusters. *Advances in Physics : X*, 5(1) :1710252, 01 2020.
- [P3] Dubosq, C., Calvo, F., Rapacioli, M., Dartois, E., Pino, T., Falvo, C., and Simon, A. Quantum modeling of the optical spectra of carbon cluster structural families and relation to the interstellar extinction uv bump. *A&A*, 634 :A62, 2020.
- [P4] Evgeny Posenitskiy, Mathias Rapacioli, Didier Lemoine, and Fernand Spiegelman. Theoretical investigation of the electronic relaxation in highly excited chrysene and tetracene : The effect of armchair vs zigzag edge. *The Journal of Chemical Physics*, 152(7) :074306, 2020/02/21 2020.
- [P5] Sébastien Zamith, Ming-Chao Ji, Jean-Marc L’Hermite, Christine Joblin, Léo Dontot, Mathias Rapacioli, and Fernand Spiegelman. Thermal evaporation of pyrene clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 151(19) :194303, 2020/01/10 2019.
- [P6] Evgeny Posenitskiy, Mathias Rapacioli, Bruno Lepetit, Didier Lemoine, and Fernand Spiegelman. Non-adiabatic molecular dynamics investigation of the size dependence of the electronic relaxation in polyacenes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(23) :12139–12149, 2019.
- [P7] Léo Dontot, Fernand Spiegelman, and Mathias Rapacioli. Structures and energetics of neutral and cationic pyrene clusters. *The Journal of Physical Chemistry A*, 123(44) :9531–9543, 11 2019.
- [P8] C. Dubosq, C. Falvo, F. Calvo, M. Rapacioli, P. Parneix, T. Pino, and A. Simon. Mapping the structural diversity of C₆₀ carbon clusters and their infrared spectra. *Astron. Astrophys.*, 625 :L11, 2019.

- [P9] Mathias Rapacioli, Fernand Spiegelman, and Nathalie Tarrat. Evidencing the relationship between isomer spectra and melting : the 20- and 55-atom silver and gold cluster cases. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(45) :24857–24866, 2019.
- [P10] A. Simon, M. Rapacioli, E. Michoulier, L. Zheng, K. Korchagina, and J. Cuny. Contribution of the density-functional-based tight-binding scheme to the description of water clusters : methods, applications and extension to bulk systems. *Molecular Simulation*, 45(4-5) :249–268, 03 2019.
- [P11] Aude Simon, Jean-Philippe Champeaux, Mathias Rapacioli, Patrick Moretto-Capelle, X. Gadéa, Florent, and Martine lecture Dissociation of polycyclic aromatic hydrocarbons at high energy : Md/dftb simulations versus collision experiments. *Theoretical Chemistry Accounts : Theory, Computation, and Modeling*, 137(7) :106–, 2018.
- [P12] Mathias Rapacioli, Stéphanie Cazaux, Nolan Foley, Aude Simon, Ronnie Hoekstra, and Thomas Schlathölter. Atomic hydrogen interactions with gas-phase coronene cations : hydrogenation versus fragmentation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(35) :22427–22438, 2018 (cover of PCCP, selected for the theme issue 2018 PCCP HOT Articles).
- [P13] Eric Michoulier, Nadia Ben Amor, Mathias Rapacioli, Jennifer Anna Noble, Joëlle Mascetti, Céline Toubin, and Aude Simon. Theoretical determination of adsorption and ionisation energies of polycyclic aromatic hydrocarbons on water ice. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20 :11941–11953, 2018.
- [P14] Jérôme Cuny, Nathalie Tarrat, Fernand Spiegelman, Arthur Huguenot, and Mathias Rapacioli. Density-functional tight-binding approach for metal clusters, nanoparticles, surfaces and bulk : application to silver and gold. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 30(30) :303001, 2018.
- [P15] Nathalie Tarrat, Mathias Rapacioli, and Fernand Spiegelman. Au₁₄₇ nanoparticles : Ordered or amorphous? *The Journal of Chemical Physics*, 148(20) :204308, 2018/11/23 2018.
- [P16] Mathias Rapacioli, Nathalie Tarrat, and Fernand Spiegelman. Melting of the au₂₀ gold cluster : Does charge matter? *J. Phys. Chem. A*, 122(16) :4092–4098, 04 2018.
- [P17] G. Fazio, G. Seifert, M. Rapacioli, N. Tarrat, and J.-O. Joswig. Surface-charge dependent orientation of water at the interface of a gold electrode : a cluster study. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 232 :1583–1592, 2018.
- [P18] Kseniia Korchagina, Aude Simon, Mathias Rapacioli, Fernand Spiegelman, Jean-Marc L’Hermite, Isabelle Braud, Sebastien Zamith, and Jerome Cuny. Theoretical investigation of the solid-liquid phase transition in protonated water clusters. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(40) :27288–27298, 2017.
- [P19] C. Joblin, L. Dontot, G. A. Garcia, F. Spiegelman, M. Rapacioli, L. Nahon, P. Parneix, T. Pino, and P. Bréchnignac. Size effect in the ionization energy of pah clusters. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 8(15) :3697–3702, 08 2017.

- [P20] Nathalie Tarrat, Mathias Rapacioli, Jérôme Cuny, Joseph Morillo, Jean-Louis Heully, and Fernand Spiegelman. Global optimization of neutral and charged 20- and 55-atom silver and gold clusters at the dftb level. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1107 :102–114, 5 2017.
- [P21] Aude Simon, Mathias Rapacioli, Guillaume Rouaut, Georges Trinquier, and FX Gadéa. Dissociation of polycyclic aromatic hydrocarbons : molecular dynamics studies. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 375(2092) :20160195, 2017.
- [P22] Georges Trinquier, Aude Simon, Mathias Rapacioli, and Florent Xavier Gadéa. Pah chemistry at ev internal energies. 1. h-shifted isomers. *Molecular Astrophysics*, 7 :27–36, 6 2017.
- [P23] Georges Trinquier, Aude Simon, Mathias Rapacioli, and Florent Xavier Gadéa. Pah chemistry at ev internal energies. 2. ring alteration and dissociation. *Molecular Astrophysics*, 7 :37–59, 6 2017.
- [P24] Kseniia A. Korchagina, Aude Simon, Mathias Rapacioli, Fernand Spiegelman, and Jérôme Cuny. Structural characterization of sulfur-containing water clusters using a density-functional based tight-binding approach. *The Journal of Physical Chemistry A*, 120(45) :9089–9100, 11 2016.
- [P25] Luiz F. L. Oliveira, Nathalie Tarrat, Jérôme Cuny, Joseph Morillo, Didier Le moine, Fernand Spiegelman, and Mathias Rapacioli. Benchmarking density functional based tight-binding for silver and gold materials : From small clusters to bulk. *The Journal of Physical Chemistry A*, 120(42) :8469–8483, 10 2016.
- [P26] Leo Dontot, Nicolas Suaud, Mathias Rapacioli, and Fernand Spiegelman. An extended dftb-ci model for charge-transfer excited states in cationic molecular clusters : model studies versus ab initio calculations in small pah clusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18 :3545–3557, 2016.
- [P27] Mathias Rapacioli, Aude Simon, Charlotte C. M. Marshall, Jérôme Cuny, Damian Kokkin, Fernand Spiegelman, and Christine Joblin. Cationic methylene-pyrene isomers and isomerization pathways : Finite temperature theoretical studies. *The Journal of Physical Chemistry A*, 119(51) :12845–12854, 12 2015.
- [P28] Luiz Fernando L. Oliveira, Jerome Cuny, Maxime Moriniere, Leo Dontot, Aude Simon, Fernand Spiegelman, and Mathias Rapacioli. Phase changes of the water hexamer and octamer in the gas phase and adsorbed on polycyclic aromatic hydrocarbons. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17 :17079–17089, 2015.
- [P29] Anthony Scemama, Nicolas Renon, and Mathias Rapacioli. A sparse self-consistent field algorithm and its parallel implementation : Application to density-functional-based tight binding. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 10(6) :2344–2354, 2014/06/19 2014.
- [P30] Christophe Iftner, Aude Simon, Kseniia Korchagina, Mathias Rapacioli, and Fernand Spiegelman. A density functional tight binding/force field approach to the interaction of molecules with rare gas clusters : Application to (c6h6)+/0arn clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 140(3) :-, 2014.

- [P31] Reinhard Scholz, Regina Luschtinetz, Gotthard Seifert, Till Jägeler-Hoheisel, Christian Körner, Karl Leo, and Mathias Rapacioli. Quantifying charge transfer energies at donor–acceptor interfaces in small-molecule solar cells with constrained dftb and spectroscopic methods. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 25(47) :473201, 2013.
- [P32] Antonio Gamboa, Mathias Rapacioli, and Fernand Spiegelman. Automatic differentiation of the energy within self-consistent tight-binding methods. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 9(9) :3900–3907, 2013/12/05 2013.
- [P33] Aude Simon, Mathias Rapacioli, Joelle Mascetti, and Fernand Spiegelman. Vibrational spectroscopy and molecular dynamics of water monomers and dimers adsorbed on polycyclic aromatic hydrocarbons. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14 :6771–6786, 2012.
- [P34] Mathias Rapacioli, Aude Simon, Léo Dontot, and Fernand Spiegelman. Extensions of dftb to investigate molecular complexes and clusters. *physica status solidi (b)*, 249(2) :245–258, 2012.
- [P35] Aude Simon, Mathias Rapacioli, Mathieu Lanza, Baptiste Joalland, and Fernand Spiegelman. Molecular dynamics simulations on [fepah]+ [small pi]-complexes of astrophysical interest : anharmonic infrared spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 :3359–3374, 2011.
- [P36] Mathias Rapacioli, Fernand Spiegelman, Anthony Scemama, and André Mirtschink. Modeling charge resonance in cationic molecular clusters : Combining dft-tight binding with configuration interaction. *J. Chem. Theor. Comput.*, 7 :44–55, 2011.
- [P37] B. Joalland, M. Rapacioli, A. Simon, C. Joblin, C. J. Marsden, and F. Spiegelman. Molecular dynamics simulations of anharmonic infrared spectra of [sipah pi]-complexes. *J. Phys. Chem.A*, 114 :5846–5854, 2010.
- [P38] M. Rapacioli and F. Spiegelman. Modelling singly ionized coronene clusters. *Eur. Phys. J. D*, 52 :55–58, 2009.
- [P39] Mathias Rapacioli, Fernand Spiegelman, Dahbia Talbi, Tzonka Mineva, Annick Goursot, Thomas Heine, and Gotthard Seifert. Correction for dispersion and coulombic interactions in molecular clusters with density functional derived methods : Application to polycyclic aromatic hydrocarbon clusters. *J. Chem. Phys.*, 130 :244304–10, 2009.
- [P40] O. Berné, C. Joblin, M. Rapacioli, J. Thomas, J.-C. Cuillandre, and Y. Deville. Extended Red Emission and the evolution of carbonaceous nanograins in NGC 7023. *Astron. Astrophys.*, 479 :L41–L44, 2008.
- [P41] M. Rapacioli, F. Calvo, C. Joblin, P. Parneix, and F. Spiegelman. Vibrations and thermodynamics of clusters of polycyclic aromatic hydrocarbon molecules : The role of internal modes. *J. Phys. Chem.A*, 111 :2999–3009, 2007.
- [P42] M. Rapacioli, R. Barthel, T. Heine, and G. Seifert. Car-parrinello treatment for an approximate density-functional theory method. *J. Chem. Phys.*, 126 :124103–7, 2007.

- [P43] O. Berné, C. Joblin, Y. Deville, J. D. Smith, M. Rapacioli, J. P. Bernard, J. Thomas, W. Reach, and A. Abergel. Analysis of the emission of very small dust particles from Spitzer spectro-imagery data using blind signal separation methods. *Astron. Astrophys.*, 469 :575–586, 2007.
- [P44] M. Rapacioli, F. Calvo, C. Joblin, P. Parneix, D. Toubanc, and F. Spiegelman. Formation and destruction of polycyclic aromatic hydrocarbon clusters in the interstellar medium. *Astron. Astrophys.*, 460 :519–531, 2006.
- [P45] M. Rapacioli, F. Calvo, F. Spiegelman, C. Joblin, and D.J. Wales. Stacked clusters of polycyclic aromatic hydrocarbon molecules. *J. Phys. Chem.A*, 109 :2487–2497, 2005.
- [P46] M. Rapacioli, C. Joblin, and P. Boissel. Spectroscopy of polycyclic aromatic hydrocarbons and very small grains in photodissociation regions. *Astron. Astrophys.*, 429 :193–204, 2005.

2 Publications dans des revues sans comité de lecture

1. Rapacioli M., Joblin C., Boissel P., "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Very Small Grains", SF2A-2003 : Semaine de l'Astrophysique Française, conférence tenue à Bordeaux, 16-20 juin 2003. Eds. : F. Combes, D. Barret, T. Contini, and L. Pagani. EDP-Sciences, Conference Series, p. 219
2. Rapacioli M., Joblin C., Calvo F., Boissel P., Spiegelman F., Parneix P., "Spectroscopy of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Very Small Grains in Photodissociation Regions", The Dusty and Molecular Universe : A Prelude to Herschel and ALMA, conférence tenue à Paris, France, 27-29 octobre 2004, Eds. : A. Wilson., ESA Conference Series, p.215
3. A. Scemama , M. Rapacioli and N. Renon, High Performance Computing Magazine "Un million d'atomes en chimie quantique", Vol 1, num 7, p57-58, 2013
4. C. Paris, H. Silva Jr., S. Díaz-Tendero, M. Rapacioli, F. Spiegelman, F. Martín, and M. Alcamí, "Fragmentation dynamics of excited ionized polycyclic aromatic hydrocarbons" Journal of Physics : Conference Series 488 (2014) 102027

3 Chapitres d'ouvrages

1. Simon, A. ; Rapacioli, M. ; Spiegelman, F. ; Joblin, C. [FePAH]⁺ complexes and [FexPAHy]⁺ clusters in the interstellar medium : stability and spectroscopy. EAS Publications Series 2011, 46, 441–446.
2. Rapacioli, M. ; Spiegelman, F. ; Joalland, B. ; Simon, A. ; Mirschink, A. ; Joblin, C. ; Montillaud, J. ; Berné, O. ; Talbi, D. PAH-related Very Small Grains in photodissociation regions : implications from molecular simulations. EAS Publications Series 2011, 46, 223–234.
3. Spiegelman, F. ; Rapacioli, M. ; Simon, A. Perspectives from Quantum Chemistry for molecules and nanograins with astrophysical Interest. In Chemistry in Astrophysical Media, AstrOHP 2010 ; EPJ Web of Conferences ; EDP Sciences, 2012 ; Vol. 18, p. 06003.

4. Rapacioli, M., Modelling polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives, Chapter 5 of "Chemical Modelling", Vol 10, p127–152, Pub. : The Royal Society of Chemistry, Ed. Springborg, Michael and Joswig, Jan-Ole, isbn 978 1 84973 586 5, 2014
5. A. Simon and M. Rapacioli, Energetic processing of PAHs : isomerisation and dissociation, book chapter in Chemical Modelling Volume 14, pages : 195-216, Pub. : The Royal Society of Chemistry, Ed. Springborg, Michael and Joswig, Jan-Ole, ISBN :978-1-78801-004-7, 2018

4 Conférences invitées dans des congrès

1. M. Rapacioli, A. Mirtschink et F. Spiegelman, Modelling molecular clusters with an approximated DFT scheme, 10th European Conference on Atoms Molecules and Photons, Salamanca (Espagne), 4-9 juillet 2010.
2. M. Rapacioli, PAH evolution in molecular clouds, PAHs and the Universe, PAHs and the Universe : A Symposium to Celebrate the 25th Anniversary of the PAH Hypothesis., Toulouse, 31 mai-4 juin 2010.
3. M. Rapacioli, F. Spiegelman, D. Talbi, A. Mirtschink Modelling neutral and ionized molecular clusters with an approximated DFT scheme, Fourth Humboldt Conference on Computational Chemistry, Varna (Bulgarie), 12-15 juillet, 2010.
4. M. Rapacioli, Modeling molecular clusters with an approximated DFT scheme, International Workshop on Advanced Materials, Toulouse, 03-08 octobre 2010
5. M. Rapacioli, L. Dontot, F. Spiegelman, A. Simon, A. Gamboa, A. Scemama, Modeling molecular complexes and clusters with the density functional based tight binding, IV Congreso de Fisicoquímica Teórica y Computacional, 26-28 Novembre 2012, Caracas (Venezuela).
6. M. Rapacioli, A. Simon, N. Suaud, F. Spiegelman, L. Oliveira, B. Joalland, L. Dontot, A. Scemama, C. Iftner, J. Cuny, C. Joblin, Very small grains and PAH clusters, The Molecular Physics of Interstellar PAHs, Leiden (29/07/2013-02/08/2013), Pays-Bas
7. M. Rapacioli, L. Dontot, F. Spiegelman, A. Simon, L. F. Oliveira, A. Scemama, A. Mirtschink, K. Korchagina, C. Iftner, Empirical Treatment of Intermolecular Interaction, CECAM workshop : Two-dimensional inorganic materials, Lausanne, Suisse, 20-23 Janvier 2014
8. Modeling metal-based nanoparticles : toward realistic environments, 29 Juin - 1er Juillet 2015, Toulouse, Modelling noble metal clusters and bulk with density functional based tight binding M. Rapacioli, L.F. Oliveira, F. Spiegelman, D. Lemoine, N. Tarrat, J. Cuny, J. Morillo
9. Workshop "development of next generation accurate approximate DFT/B methods" 11-15 Octobre 2015, Bremen, Allemagne, Extensions of DFTB to investigate molecular complexes and clusters M. Rapacioli, L. Dontot, F. Spiegelman, A. Simon, L. F. Oliveira, J. Cuny, A. Scemama, N. Suaud
10. The Past and Future of AstroPAH Research, Leiden, Pays-Bas 30 Oct-4 Nov 2016, Theoretical modelling of PAH and PAH clusters complexity with DFTB, M. Rapacioli, A. Simon, G. Trinquier, L. Dontot, L.F. Oliveira, F.X. Gadéa, J. Cuny, F. Spiegelman

11. Massive Computation for Ultrafast Molecular Breaking, Exploring DFTB Potential energy surface MACUMB 24-26 Mai 2017, Madrid, Introduction to the deMonNano Code and Hands-on session.
12. NANOCOSMOS Interstellar Dust Meeting and Energetic Processing of Large Molecules Meeting, EPOLM3, 12-16 Juin 2017, Toulouse, Modelling PAH clusters Nanocosmos, M. Rapacioli, L. Dontot, F. Spiegelman, A. Simon, L. F. Oliveira, J. Cuny
13. M. Rapacioli, Tutorial sur le code deMonNano, GDR EMIE - Ecole Thématique Théorie et Modélisation en Physico-Chimie : de la phase gazeuse vers la phase condensée, Lyon, 8 -13 octobre 2017
14. M. Rapacioli, L. Dontot, F. Spiegelman, Theoretical insights into the dissociation of PAH clusters, Energetic Processing of Large Molecules conference (EPoLM-4), Madrid, 04-06/03/2019
15. M. Rapacioli, L. Dontot, F. Spiegelman, Modelling atomic and molecular clusters with Density Functional based Tight Binding, Symposium in honor of Dennis Salahub - 15th International Conference on Computational Methods in Science and Engineering, Rhodes, Greece, 1-5 May 2019
16. M. Rapacioli, Tight Binding schemes as a tool to describe systems in an environment, cours pour le GDR THEMS, Orsay, 13-15 Octobre 2019

5 Communications dans des congrès, symposium

5.1 Communications orales

1. Agrégats d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques en astrophysique, table ronde de la Rencontre du Groupe de Recherche (GDR) : Agrégats, Dynamique et Réactivité, Paris, France, 14-18 juin 2004
2. Theoretical studies on interstellar PAH clusters, Rencontre du Forschergruppe Laborastrophysik (FGLA), Dresden, Allemagne, 12 janvier 2005
3. Etudes sur les agregats de PAH comme candidats VSG, SPECPRD Spitzer workshop, Paris, 30 mai 2005
4. Modeling PAH clusters in photodissociation régions, Rencontre du Forschergruppe Laborastrophysik (FGLA), Dresden, Allemagne, 21 avril 2006
5. Car Parrinello molecular dynamics for Density Functional based Tight Binding approach, deMon 'OO7 : The 8th deMon developers' meeting, Paris, 31 aout - 3 septembre 2007
6. Étude théorique des agrégats d'hydrocarbures aromatiques polycycliques d'intérêt astrophysique, Atelier Grains 2007 du Programme national PCMI, Grenoble, 7 - 8 janvier 2008
7. Dynamique de systèmes complexes avec une approche liaisons fortes de la DFT, Journées Dynamique du Sud Ouest, Montpellier, 20 - 21 mai 2008
8. Approche Car-Parrinello pour une méthode de DFT semi-empirique, Colloque Simulation Numérique, Paris, 5 - 6 juin 2008
9. Modelling molecular clusters of astrophysical interest, Workshop : Physics and chemistry of carbonaceous macromolecules and nanograins : from space to the laboratory, Toulouse, 13 - 14 novembre 2008

10. Modélisation mixte CI-DFT (tight binding) d'agrégats moléculaires chargés, Colloque "Nano-objets" du GDR DFT++, Toulouse, 6 - 18 décembre 2008
11. Modélisation d'agrégats moléculaires ionisés, Réunion plénière du GDR 5626 "Thermodynamique, Fragmentation et Agrégation de systèmes moléculaires complexes isolés", Paris, 23 - 25 novembre 2009
12. Density Functional based Tight Binding, Atelier du GDR "Agrégat" : méthodes théoriques pour les systèmes moléculaires complexes, Paris, 26-27 novembre, 2009
13. Modeling molecules and clusters with the Density Functional based Tight Binding, Theoretical molecular dynamics with surfaces and PAHs, réunion du GDR ARCHE 2998, Toulouse, 26 mai 2011.
14. Modeling ionised molecular clusters with the constrained density functional based tight binding, XI. deMon Developers Annual Workshop, Bremen, Allemagne, 1-3 juillet, 2011
15. Theoretical approaches to investigate molecular clusters, Workshop AST Molecules et Grains : du laboratoire à l'Univers, Toulouse, France, 25 avril 2013.
16. Extensions of DFTB to treat long-range interactions, 14th deMon developers workshop, Los Cabos, Mexico (27-30 Avril 2014).
17. la méthode Density Functional based Tight Binding : développements et applications aux agrégats moléculaire, Réunion thématique liaisons fortes du GDR ModMat, Marseille, 1-3 Avril 2014.
18. The 15th deMon developer workshop, Sofia, Bulgaria, 28-30 Mai 2015, Multiphoton dissociation of the methyl-pyrene cation, M. Rapacioli, A. Simon, J. Cuny, F. Spiegelman, C. Marshall, C. Joblin, D. Kokkin, J. Zhen
19. Tutorial school "development of next generation accurate approximate DFT/B methods", 15-16 Octobre 2015- Tutorial on DFTB-CI
20. First deMon 2k and deMonNano school tutorial, 15-20 Juin 2015, introduction au code deMonNano et tutorial
21. The 16th deMon developer workshop , Zhengzhou, Chine 4-7 Avril 2016 Modeling Silver and Gold with Density Functional based Tight Binding From clusters to bulk, M. Rapacioli, L.F. Oliveira, N. Tarrat, F. Spiegelman, J. Cuny, D. Lemoine, J. Morillo
22. Second deMon2k and deMonNano school tutorial, Zhengzhou, Chine, 8-12 Avril 2016, introduction au code deMonNano et tutorial
23. M. Rapacioli, N. Tarrat, A. Huguenot, L. F. Oliveira, J. Cuny, and F. Spiegelman, Structural and thermodynamical properties of metal clusters, 18th deMon Developers Workshop, Guadalajara (Mexique) June 5 to June 10, 2018
24. M. Rapacioli, Tarrat, Huguenot, Marti, Oliveira, Cuny et Spiegelman, Propriétés structurales et thermodynamiques d'agégats métalliques, Réunion plénière GDR EMIE, Nouan-le-Fuzelier, 12 -15 Novembre 2018
25. M. Rapacioli, Introduction au code deMonNano et tutorial, Third deMon2k and deMonNano school tutorial, Orsay, 20-25/05/2019
26. M. Rapacioli, L. Dontot, F. Spiegelman, Theoretical insights into the dissociation of PAH clusters, 19th deMon developer workshop, in Frejus (France), 26th to the 30st May 2019
27. M. Rapacioli, A. Simon, Lecture + hands on session, Description of PAH dynamics with quantum electronic approaches, Summer school "PAHs in extreme environment", Toulouse, 24 to 28 June 2019

5.2 Communications sous forme d'affiches

1. M. Rapacioli, C. Joblin, P. Boissel, Production of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at the surface of molecular clouds, , Workshop : Gas Phase Formation and Destruction of Carbon Based Nanoparticles, Abbaye de Saint Jacut de la Mer, France, 28-30 janvier 2003
2. M. Rapacioli, C. Joblin, P. Boissel, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Very Small Grains', congrès SF2A-2003 : Semaine de l'Astrophysique Française, Bordeaux, France, 16-20 juin 2003
3. M. Rapacioli, C. Joblin, P. Boissel, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Very Small Grains in photodissociation régions, 4th Cologne-Bonn-Zermatt-Symposium : The Dense Interstellar Medium in Galaxies, Zermatt, Suisse, 22-26 septembre 2003
4. M. Rapacioli, C. Joblin, P. Boissel, Modelling Polycyclic Aromatic Hydrocarbon clusters, Conférence : Theory of Atomic and Molecular Clusters, TAMC4, Toulouse, France, 24-28 avril 2004
5. M. Rapacioli, C. Joblin, F. Calvo, F. Spiegelman, Agrégats d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques en astrophysique, Réunion du GDR : Agrégats, Dynamique et Réactivité, Paris, France, 14-18 juin 2004
6. M. Rapacioli, C. Joblin, F. Calvo, F. Spiegelman, P. Parneix Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques et très petits grains à la surface des nuages moléculaires, Colloque général du Programme National de Physique et Chimie du Milieu Interstellaire, Gérardmer, France, 13-16 septembre 2004
7. M. Rapacioli, C. Joblin, F. Calvo, F. Spiegelman, , P. Parneix, Modélisation des agrégats d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, Colloque général du Programme National de Physique et Chimie du Milieu Interstellaire, Gérardmer, France, 13-16 septembre 2004
8. M. Rapacioli, C. Joblin, F. Calvo, F. Spiegelman, , P. Parneix, Spectroscopy of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Very Small Grains in Photodissociation Regions, Conférence : The Dusty and Molecular Universe, Paris, France, 27-29 octobre 2004
9. M. Rapacioli, C. Joblin, F. Calvo, F. Spiegelman, , P. Parneix, Theoretical properties of polycyclic aromatic hydrocarbon clusters of astrophysical interest, Interstellar Reactions : from Gas Phase to Solids, Pillnitz, 05-09 juin 2005
10. C. Joblin, M. Rapacioli, F. Calvo, F. Spiegelman, P. Parneix, theoretical studies of polycyclic aromatic hydrocarbon clusters properties, IAUS231, Astrochemistry Symposium, Asilomar, aout, 2005
11. M. Rapacioli, C. Joblin, F. Calvo, F. Spiegelman, , P. Parneix, Theoretical study of PAH clusters of astrophysical interest, Conférence : First-principles approaches to optical and photoelectron spectra, Munich, Allemagne, 9-12 mars, 2006
12. M. Rapacioli, T. Heine, G. Seifert, A Car-Parrinello treatment for an approximate DFT method, Conférence : Symposium on Theoretical Chemistry, Berlin, Allemagne, 3-6 septembre, 2006
13. M. Rapacioli, C. Joblin, F. Calvo, F. Spiegelman, P. Parneix, Etude théorique des agrégats d'hydrocarbures aromatiques polycycliques, Conférence : Physique et chimie du milieu interstellaire, Grenoble, France, 23-26 octobre, 2006

14. M. Rapacioli, T. Heine, G. Seifert, Dynamique Car-Parrinello pour une approche DFT semi-empirique, école thématique, Dynamique des processus moléculaires et chimiques en phase gazeuse et aux interfaces gaz-surface, Giens, 2-7 septembre 2007
15. M. Rapacioli, F. Calvo, F. Spiegelman, P. Parneix, Simulation of ionic Polycyclic Aromatic Hydrocarbon clusters, Congrès du Programme National Physique et Chimie du Milieu Interstellaire, Arcachon, 5-9 mai 2008
16. M. Rapacioli, F. Spiegelman, Simulation of ionic molecular clusters with a DFT based Configuration Interaction approach, Gordon conference "Molecular and Ionic Clusters", Aussois, 7-12 septembre 2008
17. A. Simon, M. Rapacioli, F. Spiegelman, Molecular Dynamics and IR spectroscopy of molecular complexes and clusters with the Density Functional based Tight Binding method, PIMD spring school organized within the CECAM network, Toulouse, France (4-8 juin 2012).
18. M. Rapacioli, F. Spiegelman, A. Simon, Développements récents de la méthode Density Functional based Tight Binding pour traiter les agrégats moléculaires, Réunion plénière du GDR 3533 EMIE (Edifices Moléculaires Isolés et Environnés), Ecully, France (6-9 octobre 2013).
19. K. Korchagina, J. Cuny, A. Simon, M. Rapacioli, F. Spiegelman, Molecular dynamics study of the H and CO recombination on small water clusters, Molecular Dynamics Summer School : The Computer Simulation of Condensed Phases "CCP5", Manchester (Royaume-Uni), Juillet 2015
20. C. Iftner, A. Simon, K. Korchagina, M. Rapacioli, F. Spiegelman, Modélisation de systèmes moléculaires en matrice d'argon par une approche mixte DFTB/champ de force, Réunion plénière du GDR 3533 EMIE (Edifices Moléculaires Isolés et Environnés), Biarritz, France, 31 mai - 3 juin 2015
21. K. Korchagina, J. Cuny, A. Simon, M. Rapacioli, F. Spiegelman, Influence de la nature d'espèces sulfurées sur les propriétés physico-chimiques de clusters de molécules d'eau, 15ème Rencontre des Chimistes Théoriciens Francophones, Lyon, Juillet 2016
22. A. Simon, M. Rapacioli, G. Rouaut, G. Trinquier, F. X. Gadéa, Theoretical studies of PAH chemical processing : isomerisation and dissociation, Réunion plénière du GDR 3533 EMIE (Edifices Moléculaires Isolés et Environnés), Dinard, France, 25-29 septembre 2016
23. A. Simon, M. Rapacioli, G. Rouaut, G. Trinquier, F. X. Gadéa, Theoretical studies of PAH chemical processing : isomerisation and dissociation, Colloque bi-annuel du programme national de l'INSU PCMI, "Physique et Chimie du Milieu Interstellaire", Astrolille2016,Lille, 24-28 octobre 2016
24. A. Simon, J. P. Champeaux, M. Rapacioli, P. Cafarelli, P. Moretto-Capelle, G. Trinquier, M. Sence, F. X. Gadéa, Fragmentation of pyrene by proton impact : experiment and theory, Energetics and Processing of Large Molecules - Third Edition, EPOLM-3, Toulouse, France, 14-17 juin 2017
25. C. Dubosq, M. Rapacioli, F. Spiegelman, A. Simon, Theoretical characterization of amorphous carbonaceous clusters of astrophysical interest, Atelier thématique commun des GDR EMIE 3533 - Suie 3622 "Réactivité Hétérogène et Processus de Nucléation dans les Milieux Atmosphériques, Astrochimiques et en Combustion," Lille, 31 mai-1er juin 2018

26. A. Simon, M. Rapacioli, J. P. Champeaux, P. Moretto-Capelle, M. Sence, F. X. Gadéa, Dissociation of PAHs at high energy : MD/DFTB simulations vs collision experiments, 256th National ACS Meeting, Boston, USA, 19-23 Août 2018
27. A. Simon, M. Rapacioli, J. P. Champeaux, P. Moretto-Capelle, M. Sence, F. X. Gadéa, Dissociation of PAHs at high energy : MD/DFTB simulations vs collision experiments, 2nd International Workshop on Cosmic Fullerene, Orsay, 19-21 Sept. 2018
28. C. Dubosq, A. Simon, M. Rapacioli, Spectroscopic characterization (IR and UV) of the diversity of amorphous carbon clusters, Europah school : PAHs in extreme environments, 24-28 Juin 2019

6 Séminaires

1. Analyse mathématique des cartes de spectroimagerie du satellite ISO, Journée des thèses, CESR-Observatoire Midi-Pyrénées, 25 mars 2003
2. Production d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (PAHs) à la surface de nuages moléculaires, séminaire du département Univers froid du CESR, Groudon, mai 2003
3. Observations et études théoriques des agrégats de PAH, Journée des thèses CESR, 13 avril 2004
4. Des PAHs aux agrégats de PAHs : Approche théorique, Toulouse, Séminaire du CESR, septembre 2004
5. Études théoriques des agrégats de PAH, rencontre autour de la thématique des PAH des équipes du CESR, LAC, LPPM, Paris, 13 octobre, 2005
6. Car-Parrinello MD within DFTB approximation, Séminaire du groupe de chimie théorique de l'Université de Dresde, 05 mai 2006
7. Étude théorique des agrégats d'hydrocarbures aromatiques polycycliques d'intérêt astrophysique, séminaire du LCPQ Toulouse, octobre 2006
8. Très petits grains carbonés : de la théorie au milieu interstellaire, séminaire du CESR, Toulouse, avril 2007
9. New developments for the DFTB, Séminaire du groupe de chimie théorique de l'Université de Dresde, juin 2007
10. Vers la modélisation d'agrégats de PAH ionisés, Rencontre des groupes du LCPQ, CESR, GRAAL travaillant sur les agrégats de PAH, 09 avril 2008
11. Simulation of molecular clusters of astrophysical interest, Séminaire du groupe de chimie de la Jacob's University de bremen, août 2008
12. Modélisation d'agrégats de coronènes ionisés, Rencontre des groupes du LCPQ, CESR, GRAAL travaillant sur les agrégats de PAH, 22 octobre 2008
13. Modélisation d'agrégats moléculaires ionisés, Séminaire du LCPQ, Toulouse, 18 décembre 2008
14. Modélisation d'agrégats de PAH d'intérêt astrophysique, Séminaire du GRAAL, Montpellier, 23 avril 2009
15. Modélisation d'agrégats de PAH d'intérêt astrophysique, séminaire Physique/Chimie théorique du campus de Caen, ENSICAEN, 16 décembre 2010

16. Modeling ionized PAH clusters, rencontre des laboratoires et collaborateurs de l'ANR GASPARIM, Toulouse, 5-6 mai 2011
17. Modeling ionized molecular clusters, Séminaire de chimie théorique à l'Université de Dresde, 19 mai 2011
18. Density Functional based Tight Binding approach, rencontre des laboratoires et collaborateurs de l'ANR QMCCChem, Paris 12 Janvier 2012
19. Développements de la DFTB pour l'étude d'agrégats moléculaires, Colloque final de l'ANR GASPARIM, Toulouse, 10-12 Juillet 2014
20. Présentation des faits marquants du laboratoire LCPQ, NEXT days, journées de réunion des laboratoires du labex NEXT, Luchon, 4-5 Septembre 2014
21. Présentation des activités du groupe Modélisation Agrégat Dynamique, Journées du laboratoire LCPQ, Clermont le fort, 26-27 Mai 2014
22. De la DFT à la DFTB, Réunion de démarrage de l'ANR PARCS, Bordeaux, 16-17 Janvier 2014
23. La DFTB, récents développements et applications au LCPQ, Réunion de l'ANR PARCS, Toulouse, 15-16 Décembre 2014
24. Kickoff meeting de l'ANR PACHYNO, 31 Janvier 1er Février, Paris 2017, Density Functional based Tight Binding and its implementation in deMonNano, M. Rapacioli, A. Simon, F. Spiegelman, J. Cuny
25. Séminaire dans le groupe de chimie théorique de l'Université technique de Dresde, Allemagne, 1er Juin 2017, Modelling Atomic and Molecular clusters at the DFTB level; Gold and Silver : from clusters to bulk Mathias Rapacioli