Institutional Repository - Research Portal
Dépôt Institutionnel - Portail de la Recherche
researchportal.unamur.be
University of Namur

THESIS / THÈSE

DOCTEUR EN SCIENCES

Développement et application de stratégies d'étude théorique de propriétés remarquables relatives aux états excités moléculaires

Etienne, Thibaud

Award date:
2015

Awarding institution:
Universite de Namur

Link to publication

General rights
Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

Take down policy
If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Download date: 03. Jul. 2025

Thèse en vue de l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lorraine
Mention Chimie

et

Docteur de l'Université de Namur
Spécialité Science

Développement et Application de Stratégies d'Etude Théorique de Propriétés Remarquables Relatives aux Etats Excités Moléculaires

Thibaud ETIENNE

École Doctorale Lorraine de Chimie et Physique Moléculaires SESAMES
École Doctorale thématique METAMORPHOSE (FNRS)

Thèse présentée et soutenue publiquement le 8 juillet 2015

Composition du Jury

Rapporteurs :		
Mme Françoise Remacle	Directeur de recherches,	Université de Liège
M. Nicolas Ferré	Professeur,	Aix-Marseille Université
Examinateurs :		
Mme Marie-Liesse Doublet	Directeur de recherches,	Université de Montpellier
M. Jean Vereecken	Professeur,	Vrije Universiteit Brussel
Directeurs de thèse		
M. Xavier Assfeld	Professeur,	Université de Lorraine
M. Eric Perpète	Maître de recherches,	Université de Namur
Co-directeurs de thèse		
Mme Catherine Michaux	Chercheur Qualifié,	Université de Namur
M. Antonio Monari	Maître de conférences,	Université de Lorraine

Université de Namur – Unité de Chimie Physique Théorique et Structurale
Université de Lorraine – Structure et Réactivité des Systèmes Moléculaires Complexes

Thèse en vue de l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lorraine
Mention Chimie

et

Docteur de l'Université de Namur
Spécialité Science

Développement et Application de Stratégies d'Etude Théorique de Propriétés Remarquables Relatives aux Etats Excités Moléculaires

Thibaud ETIENNE

École Doctorale Lorraine de Chimie et Physique Moléculaires SESAMES
École Doctorale thématique METAMORPHOSE (FNRS)

Thèse présentée et soutenue publiquement le 8 juillet 2015

Composition du Jury

Rapporteurs :		
Mme Françoise Remacle	Directeur de recherches,	Université de Liège
M. Nicolas Ferré	Professeur,	Aix-Marseille Université
Examinateurs :		
Mme Marie-Liesse Doublet	Directeur de recherches,	Université de Montpellier
M. Jean Vereecken	Professeur,	Vrije Universiteit Brussel
Directeurs de thèse		
M. Xavier Assfeld	Professeur,	Université de Lorraine
M. Eric Perpète	Maître de recherches,	Université de Namur
Co-directeurs de thèse		
Mme Catherine Michaux	Chercheur Qualifié,	Université de Namur
M. Antonio Monari	Maître de conférences,	Université de Lorraine

Université de Namur – Unité de Chimie Physique Théorique et Structurale
Université de Lorraine – Structure et Réactivité des Systèmes Moléculaires Complexes

A mon grand-père Norbert Servais
et mon arrière-grand-père François Rogge

Résumé

L'exploitation de méthodes théoriques dans le cadre de la modélisation de propriétés moléculaires remarquables s'est substantiellement développée lors des dernières décennies, notamment grâce au progrès des technologies informatiques qui rendent désormais accessibles certaines informations cruciales à nos recherches grâce au calcul intensif. Il est maintenant possible d'évaluer des propriétés et de résoudre des problèmes théoriques de haut niveau grâce aux ressources calculatoires actuelles.

Dans ce cadre, la caractérisation par la mécanique quantique des états excités moléculaires constitue toujours un défi d'une très grande richesse suscitant un intérêt accru de la communauté de physique moléculaire théorique et expérimentale. Cette qualité s'accompagne d'une grande complexité d'étude, conséquence du nombre de phénomènes physiques caractérisant l'accès d'un système à ses états excités.

Notre contribution s'inscrit dans ce contexte, puisque les études dont ce document fait état sont relatives à la rationalisation du comportement de chromophores face à la capture d'un photon. Cette interaction entre la lumière et la matière est rapportée à l'échelle moléculaire et décrite dans nos travaux par des méthodes quantiques en vue de comprendre les mécanismes inhérents aux propriétés caractéristiques de composés-cibles.

Ces interprétations sont appuyées par des développements théoriques visant l'établissement ou la consolidation des outils conceptuels et mathématiques constitutifs de nos stratégies théoriques d'investigation des états excités. Les développements qui font l'objet de ce document portent principalement sur l'interaction des chromophores avec leur vicinité moléculaire traitée implicitement ou explicitement dans le cadre d'une résolution géométrique du spectre d'absorption électronique, ainsi que sur une approche quantitative de la réorganisation de la structure électronique d'un composé induite par l'absorption d'un photon. Les applications sont quant à elles relatives à des chromophores présentant des propriétés remarquables : sonde solvatochromique, sonde à explosifs, chromophore interagissant avec l'ADN, composés intervenant dans la constitution de cellules solaires de troisième génération, clusters multichromophores.

Mots Clefs : Etats excités, topologie, effets d'environnement, structure électronique

Abstract

Exploiting theoretical methods for modeling remarkable molecular properties has extensively gained interest from the scientific community during the last few decades. The development of these methods has been made possible by the important technological progresses realized in the field of computational science. These advances made accessible some informations that are crucial to our current researches but hitherto impossible to compute. It is thus now possible to solve high-level theoretical issues and to access critical properties.

Within this framework, quantum-mechanical characterization of molecular excited states still constitutes a challenging achievement with a considerable interest to the theoretical and experimental molecular physics community. However, these studies can be of extreme complexity, due to the interplay between numerous physical phenomena that characterize the access of a system to its own excited states.

The scope of our contribution is closely related to these fundamental issues in the sense that we aim at rationalizing the behavior of chromophores facing a photon capture. This light-matter interaction is studied at the molecular level and is addressed in our work with quantum-mechanical methods in order to unravel the mechanisms inherent to the characteristic properties of target compounds.

Those interpretations are supported by theoretical developments intending the establishment or consolidation of conceptual and mathematical tools constituting our theoretical strategy for excited states investigations. The aforementioned developments are mostly related to the interaction of chromophores with their molecular vicinity treated implicitely or explicitely, the latter playing an important role in our attempt to gain a geometrical resolution of electronic spectra with conformational space sampling methods. Our interest was also focused on the photoinduced electronic structure reorganization through the design of quantum-mechanical descriptors of excited states topology. On the other hand, applications were related to chromophores exhibiting remarkable molecular properties : solvatochromic probe, explosive probe, chromophore interacting with DNA, dyes designed for third-generation solar cells, multichromophoric clusters.

Keywords: Excited States topology, surroundings effects, electronic structure

Remerciements

Durant ces trois années de thèse, j'ai eu le bonheur et la chance d'être entouré de personnes formidables que je tiens à vivement remercier à travers ces quelques mots. Qu'il s'agisse de membres de la famille, d'amis, de collègue, d'encadrants ou de personnes rencontrées en congrès ou en-dehors, ces personnes ont permis la réalisation de ce travail. J'adresse également une pensée émue aux personnes qui ne sont plus là et dont la présence me manque.

Je mets un point d'honneur à remercier chaleureusement le professeur Xavier Assfeld, le docteur Antonio Monari ainsi que les professeurs Eric Perpète et Catherine Michaux pour l'accueil qu'ils m'ont réservé et pour leur excellent accompagnement durant la thèse. Je tiens à associer à ces remerciements le professeur Andreas Dreuw pour son soutien dans la rédaction du projet postdoctoral.

Durant ces trois années de thèse, j'ai eu le privilège de rencontrer bon nombre de gens qui ont enrichi mon quotidien par leur présence, leurs connaissances et leur soutien. Je pense évidemment à des personnes exceptionnelles telles que le professeur Jean-Louis Rivail, les docteurs Antoine Marion et sa famille, Thibaut Very, Daniel Bonhenry, Agisilaos Chantzis et Ilke Uğur et sa famille, ainsi que Messieurs Hugo Gattuso et Benjamin Meyer.

J'adresse des remerciements particuliers à Mademoiselle Marina Kasimova pour le soutien assidu qu'elle m'a procuré durant le doctorat, ainsi qu'à Monsieur Denis Welsch pour m'avoir embauché au sein d'iS2-SAS en début de thèse.

Je tiens à saluer les enseignements de Messieurs Bertrand Hespel, Jean-Marie André, Philippe Lambin, Roberto Marquardt, Emmanuel Fromager, Yves Caudano, Gérald Monard, Robert Sporken, Laurent Zanotto, Gérard Choffray, Christophe Roiseux, Stéphane Roland et Christian Munster, qui m'ont particulièrement marqué durant mon cursus universitaire.

Merci également au Collège Lorrain des Ecoles Doctorales et au Conseil de l'Ecole Doctorale SESAMES pour m'avoir accordé leur confiance.

Il m'importe d'exprimer ma reconnaissance aux personnes dont la présence m'a particulièrement marqué : Mounir Tarek, Claude Millot, Alessandro Genoni, Manuel Ruiz-Lopez, Philippe Gros, Marc Beley, Philou, Christian Causse, Nicolas Rogier,

Marco Marazzi, Thibaut Duchanois, François Dehez, Julian Garrec, Oleksandr Loboda, Andraž Polak, Guillaume Vasseur, Mélissa Fauchard, Romain Vasseur, Chantal Barberot, Yann Cornaton, Julien Eng, Ludovic Daubigney, Etienne Harqueveaux, Adrien Claude, Stéphane et Philippe Michel, Frère Maurice, Albert Fraipont, Michaël Iwanyk, Roland Guillaume, Thierry Scholtes, Jacque Broggi, Jessica Massart, Thomas Debiève, Thomas Laloux, Tiffany Lonneux, Mariachiara Pastore, Grégoire Rondelet, Céline Colette, Eva Antoniotti, Pierre-Olivier Hubin, Jean-François Lemineur, Felix Plasser, Stefanie Bäppler, Leticia Gonzalez, Benedetta Mennucci, Denis Jacquemin, Adèle Laurent, Pierre-François Loos, Barbara Fosseur, Anna Wirtgen, Charles Coquay, François-Xavier Dawagne, Stéphane Guifo, Pierre Bondroit, Vincent Gengler, Roberto Lazzaroni, Laurent Bouteiller, Dany Rock, Marc Bodson, la famille Champion, les frères Lesuisse, Christophe Herman, Ingrid Van Nijverseel, Claire Prévost, Chloé Camille, Yohann Moreau, Serge Antonczak, Elise Dumont, Kenneth Ruud, Luca Frediani, Mario Barbatti, Marie-Laure Bonnet, David Semrouni, Joseph Delhalle, Zineb Mekhalif, Isabelle Navizet, Isabelle Demachy, Eleonora Luppi, Philippe Carbonnière, Julien Preat, Guillaume Roussel et Emmanuel Tinti, Francesca Ingrosso, Alexandrine Lambert, Séverine Bonenberger, Maura Robiati, Maïté, Burcu Dedeoğlu, Stéphanie Grandemange, Clémence Marchal et Cristina Cebrian Avilla.

Je remercie Mesdames Marie-Liesse Doublet et Françoise Remacle ainsi que Messieurs Nicolas Ferré et Jean Vereecken pour avoir accepté de faire partie du jury.

J'envoie des remerciements à l'association PhiScience, pour leurs activités. Merci également à mes amis d'enfance, Caroline, Gaëlle, Jean, Sylvain et Romain.

Je tiens à exprimer ma plus sincère gratitude aux personnes dont l'amitié m'est extrêmement précieuse. Je pense en particulier à Olivier, Benoît, Benjamin, Mathilde, Marie-Line, Bertrand, Laurent, François, Sébastien, Philippe et Fanny.

Finalement, j'embrasse chaleureusement ces personnes qui me sont très chères : Maman, Papa, Steve et Angélique, Annie, Fabrice et sa famille, Flora, Betsy, Marie-Anne et Hugues, Philippe et Isabelle, Hugues et Sabine, Eric, Carine et Hervé, Josée et Michel, Serge, Alain, Amaury, Gauthier, Erika, Xaviera, Alix, Nathan, Sébastien, Whitney, Wendy, Virgile, Frédéric, Sabrina, André.

Préambule

Les développements et applications rapportés dans ce document sont relatifs aux investigations théoriques réalisées durant ces trois années de thèse. Ces investigations sont majoritairement portées sur l'interaction entre la lumière et la matière, étudiée au niveau moléculaire.

Le but premier de ces travaux est de rationaliser les phénomènes physiques se produisant lors de l'absorption d'un photon par une molécule. Par « rationaliser », nous entendons tout d'abord *comprendre*, c'est-à-dire approcher théoriquement le phénomène afin d'en comprendre la nature. Cela implique dans notre cas une certaine *interprétation*, basée sur un jeu d'outils théoriques issus de la mécanique quantique qui constituent notre stratégie d'étude. Cette interprétation est cruciale dans nos travaux car elle constitue la frontière entre le phénomène-cible et notre compréhension de celui-ci. L'importance de cette interprétation dans nos démarches implique la nécessité d'élaborer des méthodes précises et rapides d'analyse permettant de jeter un regard plus éclairé sur la nature des interactions et phénomènes que nous étudions.

En outre, la possibilité de réduction par ces méthodes de la complexité d'un problème tout en conservant l'essence fondamentale de celui-ci constitue la grande qualité de ces stratégies théoriques.

Finalement, l'élaboration et la validation d'une telle méthodologie permettent l'exploitation du réseau d'outils ainsi formé en vue de la *prédiction* de certaines propriétés. Le volet applicatif de ces travaux consiste donc en l'utilisation des méthodes théoriques existantes ou nouvellement développées dans le cas de systèmes réels, ayant une implication directe dans le monde industriel (les cellules solaires de troisième génération), dans la santé publique (la photothérapie anti-cancéreuse) voire militaire (les sondes à explosifs). D'autres applications ont un intérêt plus fondamental relatif aux propriétés remarquables de chromophores (couplage excitonique) ou au traitement de l'environnement moléculaire et son influence sur le spectre électronique d'absorption d'un chromophore. Les sondes solvatochromiques en sont un exemple intéressant et nous nous attarderons sur une sonde particulière, la bétaïne B30.

Table des matières

I Introduction **20**

Introduction générale 20

I.1 Modélisation de propriétés moléculaires liées aux états excités **24**

I.2 Sonder la localité d'une transition électronique **26**

I.2.1 Pourquoi étudier la topologie des états excités ? 26

I.3 Les cellules solaires de troisième génération **30**

I.3.1 Un enjeu environnemental multidisciplinaire 30

I.3.2 Fonctionnement d'une cellule solaire de troisième génération 31

I.3.3 Le rôle de la chimie théorique 33

I.3.4 La cinétique d'injection 36

I.3.5 Complexes de fer et colorants organiques 38

I.3.6 Le problème des agrégats moléculaires 41

I.4 Interactions remarquables entre plusieurs chromophores **43**

I.4.1 Clusters multichromophores – Le modèle de Kasha 43

I.4.2 Les sondes à explosifs 45

I.5 Influence de l'environnement moléculaire **47**

I.5.1 Les sondes solvatochromiques 47

I.5.2 Les méthodes de continuum polarisable 52

I.5.3 Couplage de la DM aux méthodes hybrides QM-MM 53

II Méthodes Théoriques **60**

Introduction générale 60

II.1 Energie et équations du mouvement en mécanique et dynamique moléculaires **62**

II.1.1 Champ de forces 62

II.1.2 Trajectoires de dynamique moléculaire 64

II.1.2.1 Ensemble thermodynamique 65
II.1.2.2 Conditions périodiques 66

II.2 Résolution approchée de l'équation de Schrödinger stationnaire 67
II.2.1 Fonction d'onde polyélectronique 68
II.2.2 Les fondements – La méthode Hartree-Fock 70
II.2.2.1 Introduction d'une base d'orbitales atomiques 76
II.2.2.2 La matrice densité 79
II.2.2.3 Retour sur la matrice de Fock 80
II.2.2.4 Processus itératif (SCF) 84
II.2.2.5 Effort de calcul et critère de convergence 84
II.2.2.6 Différentes bases d'orbitales atomiques 85
II.2.2.7 Systèmes à couches ouvertes 90
II.2.2.8 Cohérence de taille 90
II.2.2.9 L'erreur de superposition de base (BSSE) 90
II.2.2.10 Précision - La limite Hartree-Fock 91
II.2.3 La corrélation électronique 92
II.2.4 Méthodes corrélées 93
II.2.4.1 La méthode d'interaction de configurations (CI) 94
II.2.4.2 Méthode basée sur la densité électronique 96
II.2.5 Bref comparatif méthodologique 100

II.3 Résolution approchée de l'équation de Schrödinger dépendante du temps 101
II.3.1 L'interaction de configurations singles (CIS) 102
II.3.2 La méthode Hartree-Fock dépendante du temps 102
II.3.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT) 107

II.4 Chimie théorique et spectroscopie électronique d'absorption 115
II.4.1 Obtention d'un spectre électronique d'absorption par la chimie quantique 115
II.4.2 Couplage excitonique 116

II.5 Interaction d'un chromophore avec son environnement – Modélisation implicite 122

II.5.1 Généralités . . . 122

II.5.2 Induction et constantes diélectriques . . . 123

II.5.3 Le potentiel de réaction . . . 125

II.5.4 Cavité et continuum – Tesselles . . . 126

II.6 Interaction d'un chromophore avec son environnement – Modélisation explicite 130

II.6.1 Généralités . . . 130

II.6.2 Stratégies – Schémas QM–MM . . . 131

II.6.3 L'interface entre les partitions QM et MM . . . 133

II.7 Analyse topologique des états excités 134

II.7.1 Généralités . . . 134

II.7.1.1 Matrices densité de détachement et d'attachement . . . 135

II.7.1.2 La matrice densité de transition . . . 137

II.7.2 Etat de l'art . . . 138

II.8 Les matrices densités réduites à une particule 140

III Développements 144

Introduction générale . . . 144

III.1 Matrices et orbitales de transition 145

III.1.1 Les matrices densité de transition . . . 145

III.1.1.1 Méthodes de classe I (ζ) – Pas de désexcitation . . . 147

III.1.1.2 Méthodes de classe II (η) – Inclusion des désexcitations . . . 148

III.1.1.3 Pondération des déterminants . . . 153

III.1.2 Orbitales Naturelles de Transition . . . 153

III.1.2.1 Décomposition en valeur singulière et rotation de l'espace canonique . . . 154

III.1.2.2 Orthonormalité des NTOs . . . 155
III.1.2.3 Les NTOs à partir de la matrice densité de transition dans la base d'orbitales atomiques . . . 156
III.1.2.4 Amplitude du couplage particule-trou et valeurs singulières . 157
III.1.2.5 Rotation des (spin)orbitales canoniques – Le cas des systèmes à couches ouvertes . . . 158
III.1.3 Matrices Densité et Orbitales Canoniques de Transition . . . 158
III.1.4 Illustration des orbitales naturelles et canoniques de transition . . . 163

III.2 Quantification de la localité des états excités moléculaires 169
III.2.1 L'intégrale de recouvrement ϕ_S . . . 169
III.2.1.1 Dérivation alternative de l'intégrale ϕ_S . . . 172
III.2.1.2 Fluctuation de densité et analyse vectorielle . . . 174
III.2.1.3 Vers un descripteur moléculaire unique, ψ . . . 178
III.2.1.4 Evaluation de ϕ_S, φ et ψ par l'algèbre linéaire . . . 181

IV Applications 184
Introduction générale . . . 184

IV.1 Etudes topologiques 186
IV.1.1 Illustration des différents descripteurs . . . 188
IV.1.1.1 Evaluation de ϕ_S . . . 188
IV.1.1.2 Evaluation de $\tilde{\chi}$, ζ et $\tilde{\zeta}_{\pm}$ . . . 191
IV.1.1.3 Evaluation de ψ . . . 196
IV.1.2 Test diagnostique des fonctionnelles d'échange-corrélation . . . 201
IV.1.3 Lien entre les différents descripteurs . . . 202

IV.2 Les cellules photovoltaïques à colorant 203
IV.2.1 Colorants organiques . . . 203
IV.2.2 Colorants à base de fer . . . 208

IV.3 Interactions remarquables entre paires de chromophores 217

IV.3.1 Couplage excitonique 217
IV.3.1.1 Propriétés optiques des monomères 218
IV.3.1.2 Géométrie d'équilibre et énergie de stabilisation des dimères 221
IV.3.1.3 Spectres d'absorption et topologie des états excités des dimères 222
IV.3.2 Sondes à explosifs 226

IV.4 Une sonde solvatochromique remarquable La bétaïne B30 229
IV.4.1 Détails calculatoires 229
IV.4.2 Topologie des états excités de **B30** 231
IV.4.3 Evaluation de $E_T(30)$ 232

IV.5 Systèmes d'intérêt biologique – Le couplage MD & QM-MM 236
IV.5.1 Une protéine – La Human Serum Albumin 236
IV.5.2 Harmane dans une boîte de solvant et en interaction avec l'ADN . . 239

V Conclusion générale 246

VI Annexes 250

VI.1 Compléments à la dissertation 251
VI.1.1 Cinétique d'injection et théorie de Marcus 251
VI.1.1.1 Détermination de la constante cinétique d'injection 256
VI.1.1.2 Hypothèses mécanistiques relatives à un transfert de charge photoinduit 259
VI.1.1.2.A Transfert de charge avec activation 259
VI.1.1.2.B Transfert de charge non-activé 261
VI.1.2 Méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger stationnaire . . 263
VI.1.2.1 L'approche Møller-Plesset (MPn) 263
VI.1.2.1.A La théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger 263
VI.1.2.1.B Application à un opérateur de Fock 265
VI.1.2.2 La méthode Coupled-Cluster (CC) 267

VI.1.2.3 Méthodes multi-configurationnelles basées sur la fonction d'onde . . . 268
VI.1.2.3.A La fonction d'onde MC-SCF . . . 269
VI.1.2.3.B Utilisation d'un espace actif – La méthode CAS . . 269
VI.1.2.3.C Les méthodes MR-PT2 et MR-CI . . . 270
VI.1.3 Méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps . . . 270
VI.1.3.1 La stratégie Equation of Motion Coupled Cluster (EOM-CC) 270
VI.1.3.2 Construction Algébraïque Diagrammatique . . . 271
VI.1.3.3 Corrélation électronique dans les états excités – Les méthodes multiconfigurationnelles . . . 272
VI.1.4 Matrices et orbitales de transition . . . 273
VI.1.4.1 Transposition de base – Classe I (ζ) . . . 273
VI.1.4.2 Transposition de base – Classe II (η) . . . 275
VI.1.4.3 Comparaison des SOs et MOs comme base de rotation . . . 277
VI.1.4.4 Relation entre les NTOs et les CTOS . . . 278

VI.2 Liste de publications **281**

VI.3 Table des figures **283**

VI.4 Liste des Tableaux **291**

VI.5 Bibliographie **293**

Première partie

INTRODUCTION

Introduction générale

Certains phénomènes remarquables liés à l'interaction entre la lumière et la matière ont reçu une attention particulière de la part de la communauté scientifique. Ce document se propose de replacer certaines études relatives à ces propriétés particulières, spécifiques à certaines classes de chromophores, dans un cadre théorique.

Ce document est composé tout d'abord d'une partie introductive, rappelant les enjeux abordés durant notre travail. Les méthodes ayant permis de traiter ces enjeux sont ensuite détaillées à la partie II. Etant donné que nous avons développé certains éléments de cette méthodologie, ces développements font l'objet de la partie III. Nous appliquons ensuite ces stratégies théoriques à des systèmes moléculaires à la partie IV, avant de conclure (partie V) cette thèse.

Le premier chapitre (I.1) de cette introduction évoque l'origine de l'intérêt d'une modélisation efficace et précise des états excités moléculaires en vue de l'évaluation des propriétés remarquables qui y sont liées.

Les quatre chapitres qui suivent introduisent sommairement les différents problèmes scientifiques qui ont motivé nos recherches dans ce domaine. Le premier axe de recherche (I.2) relate la topologie des états excités, ou comment la réorganisation photoinduite de la structure électronique peut influencer l'intérêt relatif d'un

colorant par rapport à un autre dans un design moléculaire.

De design rationnel, il en est question lors de la conception de dispositifs efficaces servant à la photogénération d'électricité. Ainsi, le chapitre I.3 introduit brièvement le mécanisme général de conversion d'énergie solaire en électricité par les cellules photovoltaïques de troisième génération. L'annexe VI.1.1, complétant ce chapitre, contient un compendium sur la théorie de Marcus et sur les différentes hypothèses mécanistiques se rapportant à l'injection électronique, introduite comme un des processus-clés du cycle photovoltaïque. Malgré le fait qu'ils ne seront pas exploités dans ce manuscrit, ces éléments théoriques sont détaillés afin de rappeler que malgré l'importance des facteurs énergétiques et topologiques étudiés dans cette thèse, les aspects cinétiques ne sont pas paramétriques et peuvent avoir une influence sur l'efficacité d'une cellule solaire. Outre ces trois éléments importants, le design moléculaire rationnel d'un colorant doit prendre en compte d'autres caractéristiques cruciales dans la conception d'une structure moléculaire aux propriétés remarquables : la prévention de réactions parasites dues à l'interaction entre le chromophore et son milieu (quenching par l'électrolyte) ou encore entre des paires de chromophores.

Les interactions entre chromophores font donc l'objet du chapitre suivant (I.4) car les clusters multichromophores peuvent présenter des propriétés remarquables liées à leurs états excités. Ces phénomènes peuvent être étudiés grâce à un modèle relatif au couplage excitonique I.4.1. Les interactions entre paires de chromophores sont également au coeur d'autres applications, telles que le développement de sondes à explosifs, qui sera exposé dans ce même chapitre à la section I.4.2. Ces sondes sont particulièrement sensibles aux interactions qu'elles peuvent avoir avec leur vicinité moléculaire, ce qui est également le cas d'un autre type de sonde, appelées sondes solvatochromiques, introduites à la section I.5.1 du chapitre I.5. Ces molécules montrent une modulation impressionnantes de leurs propriétés d'absorption de photon en fonction du milieu dans lequel elles sont immergées.

Des modèles théoriques permettent de rendre compte de tels phénomènes en traitant les interactions entre un chromophore et son milieu de manière implicite lorsque ce milieu est un solvant. Ce modèle implicite représente le solvant comme un

continuum polarisable et sera introduit à la section I.5.2. Une autre possibilité est de choisir de traiter la vicinité du chromophore explicitement, et nous introduisons à la section I.5.3 comment des effets dynamiques couplés à ce traitement explicite de l'environnement d'un colorant peut mener à une résolution géométrique du spectre électronique d'absorption de celui-ci.

Afin de répondre adéquatement et efficacement aux questions fondamentales relatives aux phénomènes mentionnés dans cette introduction, un jeu d'outils théoriques basés sur la mécanique classique (chapitre II.1) ou quantique sont à notre disposition et sont introduits dans la partie II, qui reprend des éléments théoriques fournissant une base fondamentale nécessaire aux développements théoriques et méthodologiques et aux applications subséquemment exposées dans cette dissertation.

Parmi les méthodes de chimie quantique que nous décrirons dans la partie II sur la méthodologie, nous commencerons au chapitre II.2 par évoquer les différents modèles de référence permettant d'étudier la structure électronique de l'état fondamental d'un système moléculaire par une résolution approchée de l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Ces méthodes peuvent être basées sur la fonction d'onde du système polyélectronique, introduite à la section II.2.1, ou sur la densité électronique (méthode DFT – Density Functional Theory) introduite à la section II.2.5). Dans le premier cas, la plupart des méthodes impliquent l'utilisation d'une fonction d'onde de référence, la fonction d'onde Hartree-Fock (construite à la section II.2.2) et y ajoutent la corrélation électronique. Le chapitre suivant (II.3) décrit quant à lui les méthodes permettant d'accéder à l'énergie et à la fonction d'onde ou la densité électronique des états excités. Le lien entre chimie théorique et spectroscopie d'absorption électronique sera quant à lui explicité dans le chapitre II.4, avant d'aborder de manière formelle la modélisation implicite (chapitre II.5) et explicite (chapitre II.6) de l'environnement moléculaire d'un chromophore.

Etant donné que nous nous intéressons également à la réorganisation de la structure électronique opérée grâce à la capture d'un photon par un colorant, le chapitre II.7 introduira les généralités liées aux stratégies permettant de quantifier le transfert de charge correspondant à une transition électronique donnée.

Certains de nos développements feront ultérieurement intervenir des matrices

densités de transition dites « réduites à une particule », ce qui a fortement motivé l'insertion au chapitre II.8 d'un bref compendium portant sur ce type de matrices particulières. Les développements susmentionnés font l'objet du premier chapitre de la partie III relative aux développements théoriques entrepris durant la thèse. Le premier chapitre contient les développements en rapport avec les matrices et orbitales de transition, qui seront utilisées dans le chapitre suivant (III.2) où nous détaillerons notre contribution en matière d'analyse topologique d'états excités.

Le volet applicatif de ce doctorat constitue la quatrième partie (IV) de ce manuscrit, s'ouvre premièrement sur des applications d'intérêt fondamental, relatives aux descripteurs moléculaires fournissant une analyse numérique de la localité d'une transition électronique (chapitre IV.1). Cette partie fait ensuite état de notre contribution au design moléculaire rationnel de colorants (in)organiques pour les cellules solaires de troisième génération (chapitre IV.2) et sur l'interaction entre paires de chromophores (chapitre IV.3). Il se poursuit par des investigations théoriques du solvatochromisme de la bétaïne B30 (chapitre IV.4) et se conclut par l'application de notre nouveau protocole, alliant l'échantillonnage conformationnel d'un système moléculaire avec le traitement explicite de l'environnement d'un chromophore pour le calcul de ses états excités, à des systèmes d'intérêt biologique au chapitre IV.5.

Chapitre I.1

MODÉLISATION DE PROPRIÉTÉS MOLÉCULAIRES LIÉES AUX ÉTATS EXCITÉS

Les cibles de nos investigations sont les états électroniques excités de systèmes moléculaires. L'étude de la structure électronique d'un système par la chimie théorique implique généralement la résolution approchée de la célèbre équation de Schrödinger (dans l'approximation de Born-Oppenheimer) appliquée au système d'intérêt. Dans sa forme stationnaire, il s'agit d'une équation aux valeurs propres impliquant un opérateur Hamiltonien $\hat{\mathscr{H}}$ et ses états propres $|\psi_\varepsilon\rangle$ décrits comme des tenseurs élémentaires dans un espace de Hilbert

$$\hat{\mathscr{H}}\,|\psi_\varepsilon\rangle = \mathscr{E}_\varepsilon\,|\psi_\varepsilon\rangle \tag{I.1.1}$$

La résolution exacte de cette équation fournit toutes les informations relatives au système proposé, mais elle n'est possible que dans un nombre extrêmement restreint de cas, et les molécules réelles comptent trop de degrés de liberté que pour être traitées de cette manière. Ce fait induisit l'introduction d'un certain nombre d'approximations sur lesquelles nous reviendrons au chapitre II.2.

Parmi les états propres de l'opérateur Hamiltonien, celui de plus basse énergie est appelé l'état fondamental du système quantique, et tous les états liés d'énergie plus élevée sont appelés des états excités. La projection d'un état quantique dans un espace de configuration et de spin est quant à elle appelée une fonction d'onde.

Résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps de manière exacte impliquerait l'usage d'un espace d'Hilbert complet (infini) pour décrire les états

propres, ce qui est tronqué dans la pratique par l'emploi d'espaces restreints, relatifs aux degrés de liberté électroniques du système, pour une résolution approchée du problème aux valeurs propres résultant.

Certaines propriétés liées au profil énergétique de l'état fondamental de molécules présentent un intérêt dans le cadre de recherches liées à la réactivité moléculaire par exemple. Cependant notre intérêt durant cette étude s'est plutôt portée sur la nature des états excités et leur utilisation dans le cadre d'applications de pointe. Une molécule capable de capter la lumière est appelée un chromophore et peut passer de son état fondamental à un état électronique excité par l'absorption d'un ou de plusieurs photon(s). Ce processus est donc lié à l'évolution temporelle de l'état quantique du système, qui peut être déduite grâce à l'équation de Schrödinger dépendante du temps présentée ici en unités atomiques :

$$\hat{\mathscr{H}}(\mathbf{x},t)\,|\psi(\mathbf{x},t)\rangle = i\frac{\partial}{\partial t}\,|\psi(\mathbf{x},t)\rangle \equiv i\,|\dot{\psi}(\mathbf{x},t)\rangle \tag{I.1.2}$$

mais à nouveau des schémas calculatoires approchés permettent d'obtenir une approximation de l'énergie et de la fonction d'onde de l'état excité et modélisent le passage de l'état fondamental à un état excité causé par l'absorption d'un photon. Ces modèles sont discutés au chapitre II.3.

Pour une géométrie donnée, la différence d'énergie entre un état électronique excité et l'état fondamental est ce que l'on appelle l'énergie de transition électronique. Cette transition électronique photoinduite présente plusieurs caractéristiques fondamentales ; l'énergie du photon absorbé, l'intensité relative de la transition, la réorganisation de la structure électronique induite par la capture du photon en sont quelques exemples. Les quantités-clés qui viennent d'être citées sont d'une grande importance dans les études applicatives relatives aux propriétés remarquables des états excités moléculaires, c'est pourquoi nous nous attacherons dans ce document à montrer qu'il existe des protocoles computationnels capables de rendre compte adéquatement de la nature d'un état excité à travers l'évaluation numérique notamment de ces quantités. Ces méthodes théoriques ne sont pas uniques ; les avantages et désavantages liés à l'utilisation de certaines d'entre elles seront également discutés.

Chapitre I.2

SONDER LA LOCALITÉ D'UNE TRANSITION ÉLECTRONIQUE

Ainsi que précisé au chapitre précédent, la réorganisation de la densité électronique d'un système quantique lors de l'absorption d'un photon est une information importante se rapportant à la nature de l'état excité correspondant à la transition électronique cible. Il semble dès lors primordial de dériver une stratégie précise et transférable permettant de quantifier la manière dont le nuage électronique est polarisé par la capture du photon.

I.2.1 Pourquoi étudier la topologie des états excités ?

Lors de son passage de l'état fondamental à un état excité, le système quantique voit sa structure électronique perturbée. La capacité d'un chercheur à moduler volontairement l'amplitude de cette perturbation peut se révéler cruciale lors d'un design moléculaire rationnel. En effet, il est communément admis que la variation de densité électronique d'un chromophore résulte de la photogénération d'un exciton (quasiparticule), c'est-à-dire la génération d'une paire électron-trou. Ceci est explicitement montré à la figure I.2.1 qui présente la fonction d'onde du trou (en haut) et de la particule (en-bas), reprise schématiquement à la droite de la figure. A travers ce manuscrit, nous utiliserons la couleur bleue (respectivement, rouge) pour symboliser la déplétion (l'incrément) de densité électronique.

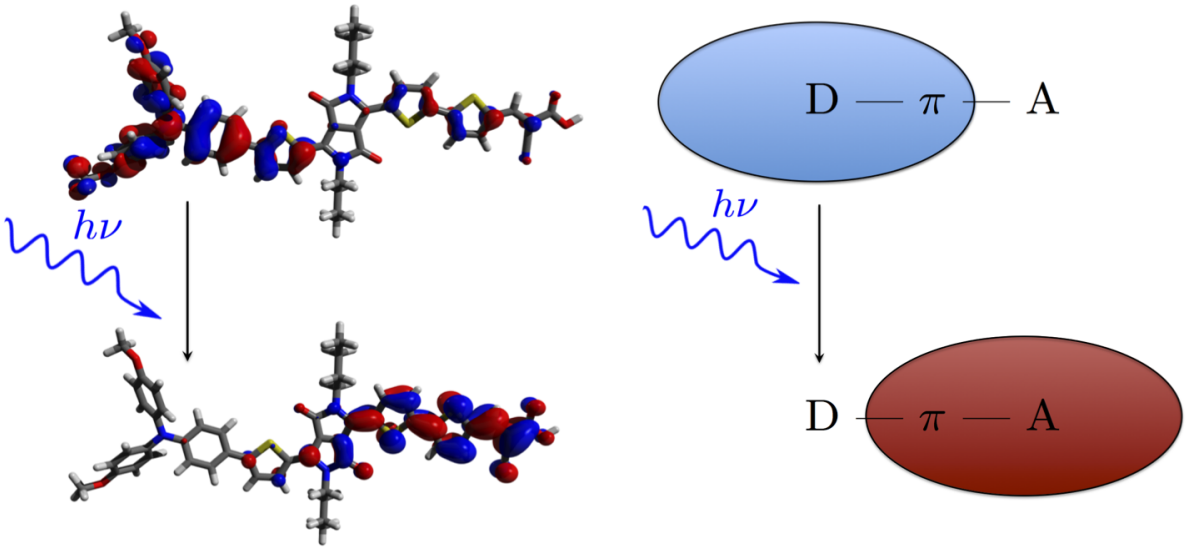


FIGURE I.2.1 – Schématisation de la réorganisation de la structure électronique induite par la capture d'un photon. « D » et « A » symbolisent les fragments donneurs et accepteurs de densité électronique, séparés par un pont π-conjugué (le symbole « π » sur la figure).

Nous montrerons également qu'il existe une variété de méthodes permettant de caractériser qualitativement et quantitativement ce transfert de charge photoinduit de manière directe et efficace. Certains outils nous permettent de simplifier la description de ce phénomène complexe, comme nous le verrons dans la partie III.

Dans ces circonstances et avec de tels outils, il est dès lors possible d'aborder des applications diverses pour lesquelles une connaissance relative à l'importance de la séparation de charges photoinduite est cruciale. Citons notamment la production à grande échelle de dispositifs capables de générer un photocourant, les cellules solaires de troisième génération. Comme nous le verrons au chapitre I.3 la structure moléculaire des colorants présents dans ces dispositifs a été calibrée afin de favoriser la génération d'un exciton lorsque ces colorants captent la lumière, expliquant tout l'intérêt d'un outil permettant de sonder la localité d'une transition électronique. La littérature fait ainsi le rapport d'un certain nombre de contributions remarquables en matière d'élaboration de tels outils depuis trente-cinq ans, depuis que Luzanov et Pedash [1] ont publié leur indice de transfert de charge dérivé de la matrice densité de transition. D'autres modèles impliquant cette même matrice seront détaillés dans le paragraphe II.7.1.2, de même que des approches alternatives utilisant les densités

isolées du trou et de la particule, l'analyse de la fonction d'onde de l'exciton ou encore une approche vectorielle basée sur la simple fluctuation de densité électronique entre état fondamental et excité.

D'autre part il apparaît que l'analyse de la topologie des états excités peut être utilisée comme test diagnostique relatif aux méthodes de calcul de l'énergie de transition elle-même. Cette information est d'une certaine importance lorsque l'on pense par exemple à la calibration d'un protocole de calcul d'états excités impliquant plusieurs possibilités de traitement de la séparation de charge, telle que les fonctionnelles d'échange-corrélation utilisées dans la théorie de la fonctionnelle de la densité.

D'autres exemples dans lesquels la polarisation du nuage électronique joue un rôle seront discutés dans le volet applicatif de cette thèse. Citons notamment les sondes solvatochromiques (section I.5.1 et chapitre IV.4) et les sondes à explosifs (sections I.4.2 et IV.3.2) dont l'amplitude du transfert de charge influence la sensibilité.

Quelques généralités (section II.7.1) ainsi qu'un bref état de l'art (section II.7.2) seront présentées dans la partie II de ce manuscrit.

Notre contribution dans le domaine des études topologiques de colorants consiste en le développement et l'application d'outils d'analyse de la nature d'une transition électronique par l'intermédiaire de méthodes numériques.

Dans un premier temps, nous avons réinterprété les éléments de la matrice densité de transition en termes de tenseurs élémentaires dans un espace de Hilbert de transition, donnant une autre perspective à son utilisation.

Nous avons également proposé une alternative à la matrice densité de transition en introduisant la matrice densité canonique de transition dans le cas de la TDDFT. Cette nouvelle matrice utilise comme éléments constitutifs de son noyau générateur les pondérations relatives des couples d'orbitales canoniques entrant dans l'expansion représentative de la transition électronique. Les détails de ces développements sont repris au chapitre III.1.

Nous avons ensuite généré plusieurs descripteurs topologiques (voir chapitre III.2) dont le premier consiste en une évaluation quantitative du recouvrement entre la densité du trou et de la particule correspondant respectivement aux zones de déplétion et d'incrément de densité électronique représentés à la figure I.2.1. Ce descripteur,

ϕ_S, donne donc accès à une quantification de la localité des transitions électroniques.

Sa généralisation en l'indice ψ a permis la prise en compte des informations physiques dérivées d'un autre descripteur pré-existant dont la dérivation implique le même type d'opérations que celle de ϕ_S mais dans un espace euclidien plutôt que dans un espace d'Hilbert. Par ailleurs, nous verrons que la construction de ψ peut également mener à une visualisation graphique dans un plan complexe du caractère local d'une transition, une représentation rendant moins abstraite cette caractérisation topologique généralisée.

Ces différentes métriques sont comparées à celles déjà existantes, notamment à un indice de transfert de charge évaluant la quantité de charge déplacée durant la transition électronique, celui-là même qui a été utilisé conjointement à ϕ_S pour sa généralisation en ψ. Une corrélation entre un indice de recouvrement de densités de charge et une métrique de déplacement de charge était en effet attendue. Durant notre étude, l'évaluation des différents descripteurs (existants ou nouvellement développés) a été appliquée à des systèmes modèles afin d'en rationaliser l'usage.

En particulier, il a été démontré que ϕ_S constitue un outil diagnostique fiable pour les fonctionnelles d'échange-corrélation en TDDFT au même titre qu'un indice précédemment publié (le λ d'Helgaker-Tozer – voir le paragraphe II.7.2) mais dont la définition repose sur l'exploitation du recouvrement de modules de fonctions d'onde plutôt que celui de densités dites de détachement et d'attachement, obtenues à partir des matrices densités de l'état fondamental et excité.

Nous avons également montré que la dérivation de ϕ_S et de ψ peut être réalisée par différents chemins calculatoires impliquant la matrice densité (canonique ou non) de transition ainsi que les densités de détachement et d'attachement.

La possibilité d'obtention de ces informations grâce à une intégration numérique de densités de charge représentatives de la transition dans l'espace réel (tridimensionnel) a également été comparée à une alternative basée sur des opérations d'algèbre linéaire uniquement. La comparaison de ces deux stratégies se base sur la précision du résultat et son rapport au coût calculatoire. La dérivation des descripteurs par l'algèbre linéaire est motivée par l'important coût d'une intégration numérique pour des systèmes moléculaires complexes.

Chapitre I.3

LES CELLULES SOLAIRES DE TROISIÈME GÉNÉRATION

La littérature scientifique fait état ces dernières années [2–11] d'une véritable émulation autour d'une technologie-clé répondant aux enjeux énergétiques posés par le constat d'un amenuisement des ressources matérielles naturelles. La possibilité de réduction du coût de production et de l'impact écologique des dispositifs de génération d'électricité au départ de l'énergie solaire constitue désormais un enjeu incontournable sur le marché des sciences appliquées. Notre contribution sera d'abord brièvement évoquée ici et détaillée ensuite dans la chapitre IV.2.

I.3.1 Un enjeu environnemental multidisciplinaire

La contribution de la chimie et de la physique comme branches porteuses dans l'exploitation de ces méthodes dites alternatives s'avère significative, notamment à travers l'implication de la photophysique [12], de la synthèse (in)organique [13, 14] et les nanotechnologies [15–18], ou encore des méthodes de chimie théorique [19], incluant également les études d'interfaces impliquant les perovskites [20, 21]. Les méthodes théoriques permettent en particulier d'explorer et de comprendre de manière plus fondamentale et approfondie l'intimité de la matière [22–28], ainsi que la nature physique des phénomènes impliqués dans la photoconversion de lumière en électricité. Ainsi, un examen de la topologie des états excités ou des propriétés d'injection de composés photoactifs prend tout son sens dans le cadre de l'estimation des potentialités d'un prototype [29].

I.3.2 Fonctionnement d'une cellule solaire de troisième génération

Ce type de cellule a la particularité d'avoir un colorant moléculaire au coeur de son processus de génération d'électricité. Le colorant dont il est question, qu'il soit organique ou inorganique, est greffé chimiquement à la surface d'un semi-conducteur. Un exemple simple est donné à la figure I.3.1 où nous avons pris un colorant organique modèle greffé sur un cluster de TiO_2.

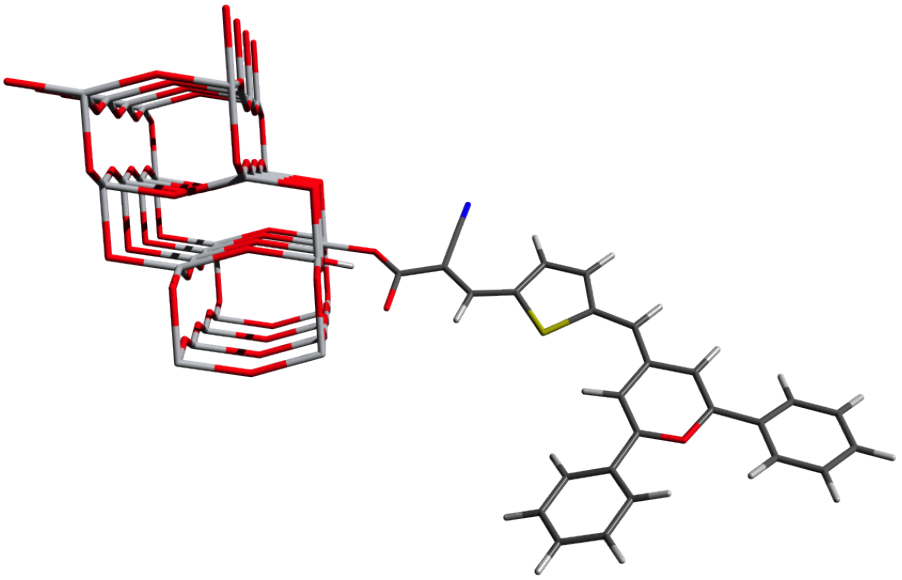


FIGURE I.3.1 – Greffage chimique d'un colorant sur un cluster d'oxyde de titane.

Le schéma complet de photogénération d'électricité dans une cellule photovoltaïque à colorant est détaillé à la figure I.3.2. Un chromophore (**C** sur la figure I.3.2) capable de capter la lumière afin d'entrer dans son état excité ($\mathbf{C}^*$). Ce passage est schématisé à la figure par l'étape numérotée **1** de la figure I.3.3 montrant le profil énergétique $V(\xi)$ en fonction d'une variable collective arbitraire ξ décrivant l'avancée du processus, où la géométrie de départ est la géométrie d'équilibre $\mathbf{Q}_0$ de l'état fondamental du composé. Pour ce modèle nous avons considéré que le système se trouve dans un état singulet (nombre égal d'électrons alpha et beta). Notre représentation s'inscrit dans le cadre du principe de Franck-Condon selon lequel les transitions

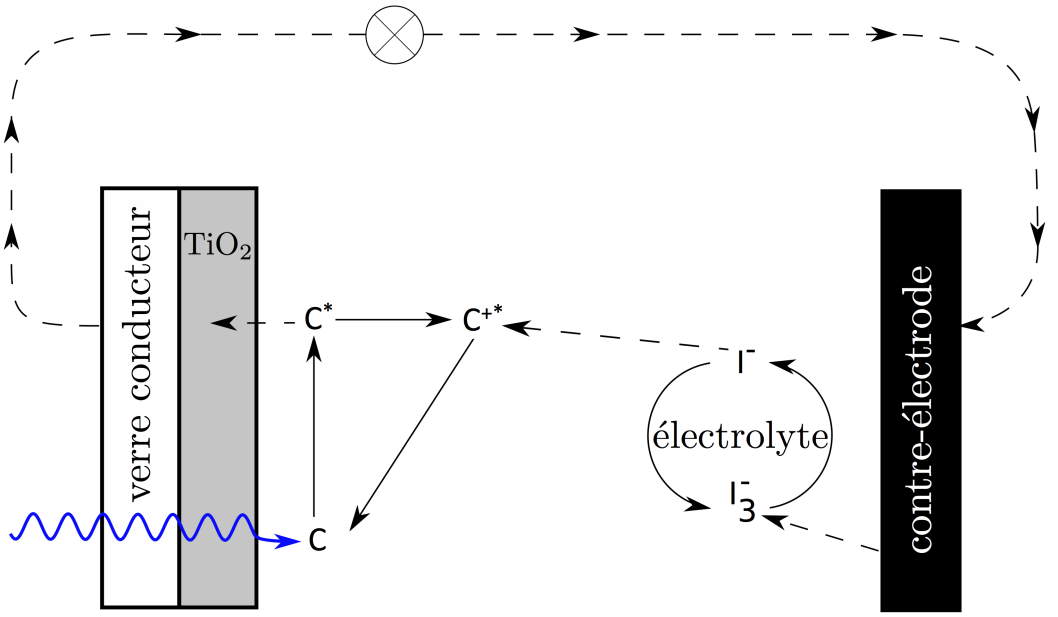


FIGURE I.3.2 – Schéma général de fonctionnement d'une cellule solaire de troisième génération.

électroniques sont dites *verticales*, c'est-à-dire qu'étant donné la vitesse de réorganisation des électrons par rapport à celle des noyaux suite à l'absorption d'un photon, la transition électronique se passe tellement rapidement que les noyaux n'ont pas le temps de se réarranger et que le système reste à sa géométrie initiale (celle qu'il avait dans l'état fondamental) durant la transition. La figure I.3.3 montre ce que l'on entend par transition verticale. Le système passe ici de son état fondamental $S_0(\mathbf{Q}_0)$ à son premier état excité $S_1(\mathbf{Q}_0)$.

Une fois que le colorant est dans son état excité, il peut injecter un électron dans la bande de conduction du semiconducteur et s'oxyder ($\mathbf{C}^{+*}$) en deux étapes : tout d'abord le système dans l'état excité S_1 va se relaxer (l'étape **2** dans la figure I.3.3) en passant du point $S_1(\mathbf{Q}_0)$ au point $S_1(\mathbf{Q}_1)$.

Le système va ensuite évoluer et croiser l'état correspondant à l'injection électronique S_+ (étape **3** sur la figure I.3.3) où le symbôle « + » symbolise le fait que le colorant est oxydé puisqu'il a injecté un électron dans la bande de conduction du semiconducteur.

Dans beaucoup de cas, le colorant oxydé peut se réduire par l'intermédiaire de l'électrolyte au contact duquel il est (généralement un couple iode/iodure). Le colo-

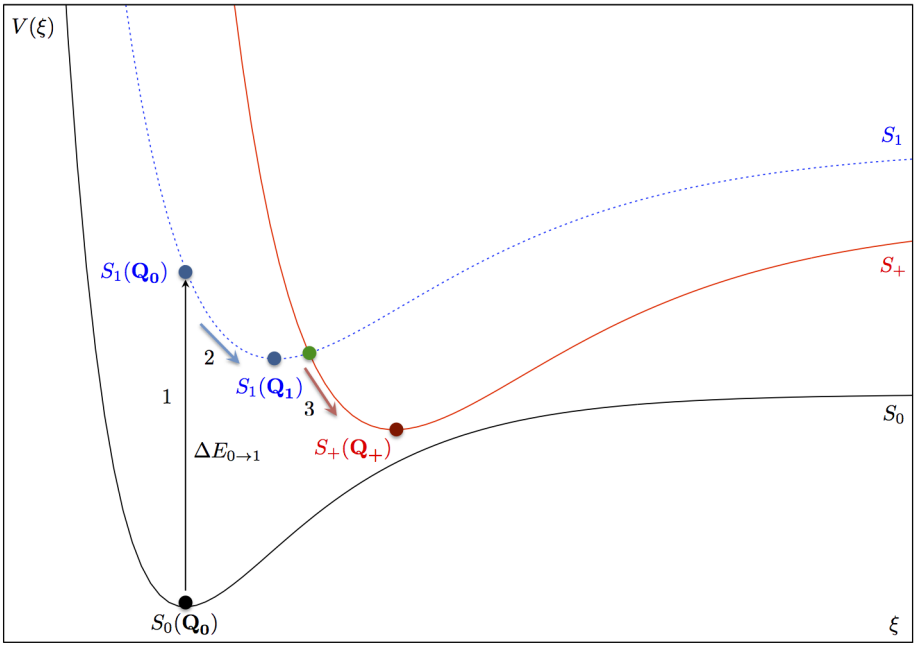


FIGURE I.3.3 – Profil énergétique de la photogénération de courant dans une DSSC.

rant est donc régénéré dans son état original grâce à ce couplage avec l'électrolyte, qui sera quant à lui régénéré grâce à une réduction qui aura lieu à la contre-électrode.

L'injection du colorant et la recombinaison de l'électrolyte créent un déséquilibre permettant la circulation de l'électron injecté à travers le circuit liant la cathode à l'anode, ce qui constitue bien une génération de courant électrique.

I.3.3 Le rôle de la chimie théorique

LA performance de la chimie théorique dans ce domaine a déjà été éprouvée avec succès [30] et il ne fait plus aucun doute que les méthodes computationnelles ont désormais leur place dans le monde industriel, non seulement en termes de compréhension mais également dans le but de prédire les propriétés de nombreux composés nouveaux et concurrentiels, d'intérêt commercial et écologique. Ces informations sont d'une grande importance lorsqu'un design moléculaire rationnel s'inscrit en amont des investigations expérimentales. Le nombre grandissant de publications où résultats théoriques et expérimentaux sont présentés conjointement témoigne de l'intérêt de la communauté scientifique pour l'expertise de la chimie

théorique. Le champ d'action des chimistes théoriciens implique l'évaluation des propriétés structurales et optiques de chromophores, ainsi que l'estimation de grandeurs liées à la cinétique d'injection électronique de ces chromophores dans la bande de conduction du semiconducteur auquel ils sont greffés chimiquement. Une bonne connaissance de la nature des états excités impliqués est également cruciale si l'on désire orienter la synthèse en faveur de composés performants. En effet, il n'est pas suffisant pour un colorant de posséder une large fenêtre spectrale d'absorption et un bon recouvrement de celle-ci avec le spectre de la lumière solaire ; il faut également pour assurer une efficacité optimale du dispositif final, lors de l'absorption d'un photon, que la densité électronique de la molécule se réorganise de manière favorable à l'injection, c'est-à-dire en direction de la fonction d'ancrage à la surface du semiconducteur. Subséquemment au transfert de charge intramoléculaire, l'injection de l'électron dans la bande de conduction du semiconducteur doit avoir lieu de manière extrêmement rapide [31–36] pour éviter toute réaction parasite (recombinaison, self-quenching, etc.) généralement limitées par l'ajout de groupes alkyles sur le coeur du chromophore, diminuant les possibilités de contact entre le médiateur et la surface. Ces besoins justifient l'importance des études théoriques des phénomènes de contact et de transfert (hétérojonction et cinétique d'injection [31, 37]). Une analyse complète prenant en compte tous ces éléments augmente donc la pertinence d'un design de structures favorisant théoriquement la génération de courant. Ces chromophores sont généralement composés d'un donneur, d'un pont et d'un accepteur. Les fragments les plus couramment utilisés dans le cas de molécules organiques sont repris à la figure I.3.4 à titre d'illustration.

La littérature recèle de nombreuses investigations ayant pour but d'optimiser les protocoles calculatoires visant des familles de colorants aux propriétés photovoltaïques performantes. Vu la considérable extension spatiale des systèmes moléculaires complexes envisagés, un compromis entre coût de calcul et précision réside dans les méthodes théoriques basées sur des fonctionnelles de la densité électronique (TD)DFT offrant un accès rapide aux propriétés structurales et optiques des composés cibles. Dans certains cas, le recours à des méthodes impliquant la gestion d'espaces actifs peut être employé si la molécule présente un caractère multiréféren-

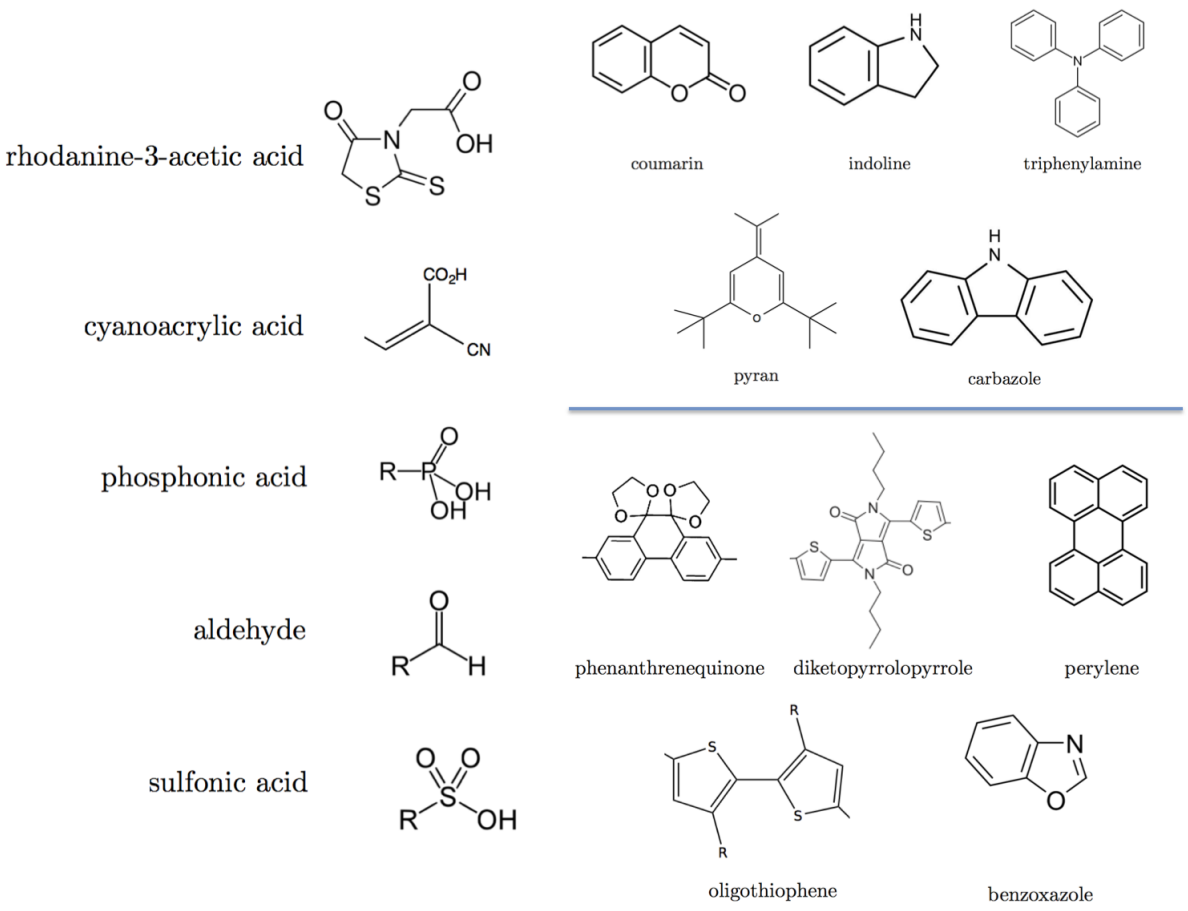


FIGURE I.3.4 – Donneurs (en-haut à droite), accepteurs (à gauche) et ponts (en-bas à droite) courants dans les DSSCs tout-organiques.

tiel évident. Néanmoins, leur coût reste plus élevé, ce qui en relativise la priorité d'usage. Ces méthodes seront mieux décrites dans la partie II.

En conclusion, et relativement aux propriétés optiques et topologiques désirées pour un colorant entrant dans la composition d'une cellule solaire de troisième génération, nous pouvons résumer les caractéristiques-cibles comme suit : le colorant avec un profil d'absorption ayant un grand recouvrement avec le spectre de la lumière solaire et une intensité relative d'absorption conséquente [13,38,39] tout en présentant une séparation de charge photoinduite de magnitude substantielle [40–43] possède des qualités plus favorables (voir partie gauche de la figure I.3.5) à la génération d'un photocourant qu'un colorant absorbant peu, à des énergies de transition élevées (absorption dans l'UV) caractérisant des transitions locales où le module de la fonction d'onde du trou a un grand recouvrement avec celui de la fonction d'onde de

la particule (partie droite de la figure I.3.5), qui est plutôt défavorable à l'injection électronique.

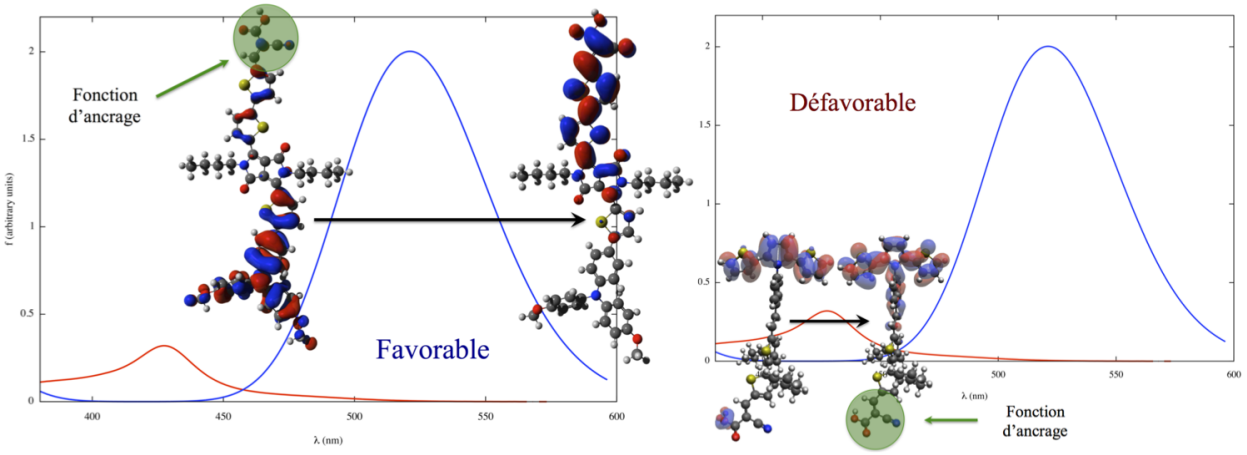


FIGURE I.3.5 – Caractéristiques optiques et topologiques favorisant (gauche) et défavorisant (droite) la génération d'un photocourant.

Une quantité centrale dans le développement de cellules solaires est l'efficacité de conversion de la puissance solaire en électricité (*solar power conversion efficiency*) que nous noterons η. Ce facteur caractéristique est directement proportionnel à la densité de courant en court-circuit (J_{sc}), au photovoltage à circuit ouvert (V_{oc}) et au *fill factor* F :

$$\eta = F J_{sc} V_{oc} P_i^{-1} \tag{I.3.1}$$

où P_i est la puissance de la lumière incidente. Nous revenons sur ces grandeurs dans la section suivante.

I.3.4 La cinétique d'injection

CETTE section et son complément (voir l'annexe VI.1.1) consistent en un bref compendium relatif à la cinétique du processus d'injection électronique [44, 45]. Il s'agit, ainsi que mentionné précédemment, d'un transfert de charge d'un colorant (C) vers la bande de conduction d'un semi-conducteur (SC) subséquent à l'absorption d'un photon par ledit colorant (voir les figures I.3.2 et I.3.3). Certaines grandeurs se rapportant à l'injection sont cruciales dans un design moléculaire et sont donc regroupées sous cette section.

Le facteur J_{sc} décrit dans l'équation ci-dessus peut être obtenu par intégration d'une quantité nommée *Incident Photon to Current Efficiency*, notée I :

$$J_{sc} = \int I(\lambda) d\lambda \tag{I.3.2}$$

où λ est la longueur d'onde correspondant aux photons incidents. Il se trouve que I est elle-même directement proportionnelle à l'efficacité d'injection électronique Φ_i qui se définit comme suit :

$$I \propto \Phi_i = k_i k_e^{-1} \tag{I.3.3}$$

où l'on voit apparaître la constante cinétique d'injection (k_i) et d'extinction (k_e) due à des réactions parasites. La première, k_i, s'exprime dans le cadre de la théorie de Marcus (voir annexe VI.1.1) comme un produit

$$k_i = \sqrt{\pi}(\hbar^2 \chi k_B T)^{-1/2} |J|^2 \exp_e \left[-\frac{\Delta G^{\ddagger}}{k_B T} \right] \tag{I.3.4}$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T est la température et χ est l'énergie de réorganisation. On retrouve également le terme de couplage J entre les états impliqués dans le transfert de charge $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$.

L'intérêt dans l'annexe VI.1.1 sera porté sur la détermination de constante d'injection par la théorie de Marcus. Additionnellement, nous y mentionnerons une série de modèles pouvant se rapporter au comportement du colorant durant l'injection.

Il apparaît que les profils énergétiques des états excités, déterminants pour la cinétique d'injection électronique, ne sont en rien paramétriques dans un design moléculaire rationnel de colorants pour cellules solaires de troisième génération. Malgré le fait que nous n'accomplirons pas explicitement de calcul de constante cinétique pour cette thèse, nous montrerons (chapitre IV.2) comment une modulation appropriée des positions relatives de différents états excités de nature (multiplicité) variable peut mener à des découvertes vitales pour l'efficacité d'une cellule photovoltaïque basée sur un complexe de fer, ce qui rejoint évidemment les quelques développements d'hypothèses mécanistiques qui ont été exposés dans la présente section.

I.3.5 Complexes de fer et colorants organiques

La plupart des colorants utilisés dans les productions de cellules actuelles sont des complexes de métal de transition ayant une efficacité de conversion excédant parfois 10% [46–51]. Les éléments moléculaires de choix pour ces cellules sont très souvent un complexe de ruthénium [52–60], une porphyrine [61] ou un composé bimétallique [62] exploitant un effet d'antenne par exemple. Malgré leur grande efficacité, ces complexes souffrent d'un coût de production élevé et d'une voie de synthèse sophistiquée ayant un impact écologique conséquent, d'où l'intérêt du développement de composés alternatifs.

Une autre possibilité est l'usage de composés organiques qui gagnent actuellement en popularité [22,39,63–68] grâce à leur coût de production compétitif et à des caractéristiques optiques et topologiques attractives [13,38]. Malgré cela, leurs performances de conversion est toujours plus faible que les composés organométalliques en raison d'une injection électronique moins efficace couplée à des réactions de recombinaison entre le chromophore et le médiateur, d'un quenching d'états excités ou de la protection moins efficace de la surface qui peut interagir avec le médiateur [43].

Ainsi que mentionné à la fin de la section précédente, notre attention s'est portée sur des colorants (organiques), suggérés par nos collaborateurs expérimentateurs et composés de fragments thiophènes et pyrroles combinés en éléments thiénylepyrrole [69–77], ou (inorganiques) à base de fer [78–81] pour les cellules solaires. En effet, un des objectifs de ce doctorat était de réaliser des études théoriques relatives aux propriétés de colorants généralement en amont de synthèses et caractérisations expérimentales. Il s'agit donc d'un appui théorique à la conception de nouveaux dispositifs performants ou présentant des avantages alternatifs. Parmi ces avantages, nous mentionnons ici un coût et une difficulté de synthèse moins élevés dans le cas des cellules à base de fer que nous caractériserons dans ce manuscrit.

La structure principale de la variété de colorants considérés dans nos études est rapportée à la figure I.3.6. On y voit que dans le cas des cellules à base de fer, nous avons entre autres étudié des ligands terpyridiniques ou carbéniques, et dans le

cas des cellules tout-organiques, le dithiényl-pyrrole a été employé comme donneur, conjugué à un groupement cyanoacrylique accepteur (fonction d'ancrage) à travers un pont, généralement constitué de dérivés oligo-thiophènes.

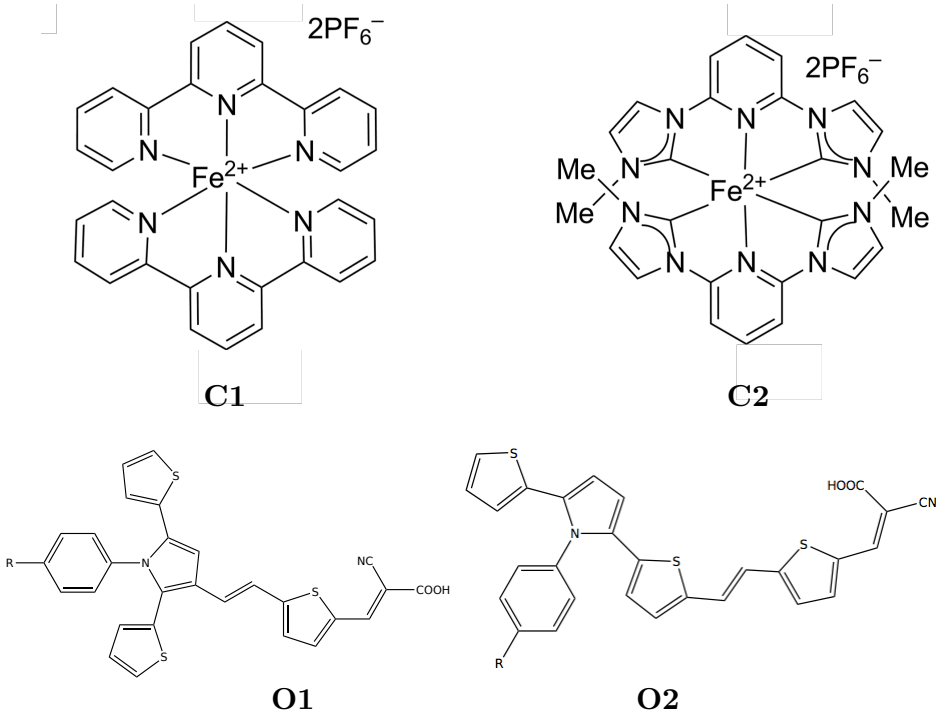


FIGURE I.3.6 – Exemples de colorants pour cellules photovoltaïques qui seront étudiés dans cette thèse.

Les propriétés optiques et topologiques de dérivés des colorants présentés à la figure I.3.6 seront plus exhaustivement étudiées dans le chapitre IV.2, conjointement à une discussion relative aux croisements des surfaces d'énergie potentielles correspondant à des états excités de multiplicité différente dans le cas des cellules à base de fer. Ces croisements seront mis en relation avec le temps de vie de l'état excité-cible pour l'injection et la performance de la cellule. L'intérêt de ces études découle d'une comparaison entre les complexes de ruthénium [82–85] et de fer ayant des ligands polypyridiniques. Les complexes de fer sont en effet connus pour leur chemin de désactivation [86–89] qui les rend moins efficaces (bien que moins coûteux et malgré leur longueur d'onde d'absorption caractéristique plus élevée [90]) que leurs équivalents ruthéniés. Ce chemin de désactivation fait intervenir le croisement entre un état excité de type Metal-Centered (MC) avec les états Metal-to-Ligand-Charge-Transfer (MLCT). Ce croisement, couplé à d'autres phénomènes impliquant un état

de multiplicité plus élevée (quintuplet [91–93]) a pour effet de diminuer conséquemment la durée de vie des états singulets et triplets ^{1,3}MLCT, ce qui est largement défavorable à l'injection électronique. Ce phénomène est illustré à la figure I.3.7.

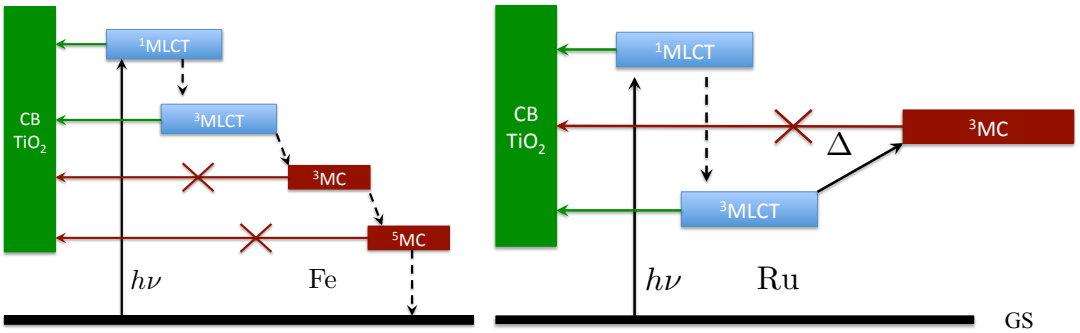


FIGURE I.3.7 – Illustration du phénomène de désactivation (à gauche) des états excités ^{1,3}MLCT en passant par des états ^{3,5}MC qui n'injectent pas d'électron dans la bande de conduction du semiconducteur, comparé à un diagramme des niveaux d'énergie d'un complexe de ruthénium qui ne souffre pas cette désactivation.

Cette désactivation caractéristique a également été mise en relation avec le mode normal de type « respiration », soit l'élongation de la liaison métal-azote [94–96]. Les recherches récentes [97, 98] en la matière se sont donc tournées vers l'élaboration de nouvelles structures de ligands permettant de diminuer la probabilité d'interconversion entre états MLCT et MC, par exemple en utilisant des ligands N-hétérocycliques de type pyridyl-carbénique [98–100] malgré une absorption déplacée vers des énergies plus élevées. Ce type de ligands a déjà été utilisé conjointement avec le ruthénium comme atome central [101–105]. La vitesse de désactivation pouvant être du même ordre de grandeur que celle d'injection [106–112], ces deux phénomènes sont clairement en compétition. Il est un fait connu que la structure du ligand peut influencer le temps de vie des états excités de complexes organométalliques [113–116]. C'est la raison pour laquelle nous avons concentré nos efforts sur des modifications structurales appropriées qui nous ont permis d'atteindre des temps de vie record pour les états excités des complexes de fer, favorisant ainsi l'injection électronique.

Notre contribution dans ce domaine fût l'évaluation des propriétés spectroscopiques et la prédiction de la position relative des niveaux d'énergie des différents types (MLCT/MC) d'états excités grâce à des calculs de chimie théorique. Les détails de ces calculs ainsi que les résultats sont repris au chapitre IV.2.

I.3.6 Le problème des agrégats moléculaires

PARMI les limitations inhérentes à ce type de dispositif et son contenu moléculaire, nous pouvons citer, outre les problèmes de photostabilité ou de performance propres au choix du colorant, à savoir de mauvaises propriétés optiques et une mauvaise séparation de charge, défavorables au sens de la figure I.3.5 à l'injection d'un électron dans la bande de conduction du semiconducteur (dans notre étude, l'oxyde de titane sera retenu comme support aux colorants et jonction entre ces colorants et le circuit, soit un vecteur du courant induit par l'injection électronique du colorant) et cinétiques (voir section I.3.4), les phénomènes de désactivation.

Leur origine est multiple, allant de la recombinaison intramoléculaire de l'exciton à une recombinaison du trou laissé sur le colorant avec l'électron dans la bande de conduction du TiO_2 ou bien avec l'électrolyte, favorisée par des géométries d'interaction préférentielles et pouvant être évitées par une modulation judicieuse de la structure du colorant.

Un autre phénomène parasitant la réaction de transfert de charge du colorant vers le circuit est la possibilité d'agrégation [117–119] des colorants organiques. Des interactions stabilisantes entre colorants minimisent l'énergie des conformations dans lesquelles leurs nuages π communiquent, ce qui est défavorable à l'injection électronique dans le sens où des voies de désactivation non-radiatives peuvent apparaître au détriment de la photogénération d'un courant électrique.

Cette interaction parasite peut être limitée grâce à une modulation appropriée de la structure moléculaire des colorants. Cette modulation inclut le greffage de chaînes saturées directement sur le photosensibilisateur. Il se peut dans certains cas que ce greffage rende la dimérisation énergétiquement favorable en raison de la planéité de la géométrie préférentielle des monomères, comme nous le verrons plus loin dans ce manuscrit. Cette modification structurale peut également avoir pour effet de compliquer l'approche du médiateur pour la régénération du colorant, bien que les chaînes alkyles protègent la surface de ce même médiateur. Notons finalement que le greffage de chaînes insaturées induit une réduction de la densité de couverture

de la surface par des colorants, soit un nombre moins important d'hétérojonctions colorant-semiconducteur.

Nous verrons au début du chapitre suivant que ce type d'interaction entre chromophores peut mener à des propriétés remarquables liées aux états excités moléculaires, telles que le couplage excitonique, que nous expliquerons grâce au modèle théorique de l'exciton moléculaire de Kasha.

Notons encore qu'il existe d'autres modèles [120] permettant d'étudier les phénomènes remarquables liés à l'agrégation de composés, modèles qui peuvent même s'appliquer aux cas de molécules d'intérêt biologique telles que l'ADN [121] pour laquelle le modèle de Frenkel permet d'étudier le dichroïsme circulaire.

L'agrégation moléculaire n'est pas un phénomène indésirable uniquement dans le cadre du développement de cellules solaires de troisième génération. En effet, la fin du chapitre suivant est relative aux sondes à explosifs basées sur des structures conjuguées. La possibilité d'agrégation de la sonde en phase liquide a rendu le recours à la phase solide préférable.

Chapitre I.4

INTERACTIONS REMARQUABLES ENTRE PLUSIEURS CHROMOPHORES

En lien avec la section précédente, nous exposons brièvement en début de ce chapitre notre principale contribution dans le domaine d'investigation d'interactions inter-chromophores limitant l'efficacité des cellules solaires, à savoir l'aggrégation. Nous replaçons cette étude dans le contexte de la théorie de l'exciton moléculaire de Kasha.

La seconde section de ce chapitre relate l'intérêt de l'usage de méthodes quantiques de caractérisation structurale et spectroscopique et de leur application au cas des sondes à explosif, toujours dans le cadre de l'étude de propriétés liées aux interactions entre chromophores.

I.4.1 Clusters multichromophores

Le modèle de Kasha

Notre contribution à la compréhension du phénomène d'aggrégation et de couplage excitonique consiste en l'application de la théorie de Kasha [122] à des cas réels de chromophores π–conjugués, choisis du fait de leur exploitation dans des études de colorants pour cellules solaires de troisième génération. Les rudiments de la théorie de l'exciton moléculaire sont rappelés plus loin dans le manuscrit (section II.4.2). Les composés d'intérêt pour notre étude sont au nombre de quatre [123] et sont présentés à la figure I.4.1. Ces molécules peuvent être regroupées en deux

classes : RPT-9 et NAT-440 partagent le même coeur et diffèrent uniquement par la présence de groupes hexyles. Il en va de même pour NAT-622 et SFO-346. Les propriétés optiques et topologiques des dimères de ces composés sont reportées au chapitre IV.3. Plus précisément, le spectre d'absorption de dimères ayant des positions relatives variables est comparé au spectre UV-Visible du monomère correspondant afin de mettre en évidence la levée de dégénérescence d'états excités se produisant suite à la dimérisation. L'analyse topologique de la transition électronique permet d'observer le transfert de charge se produisant entre les chromophores, ce qui sera quantifié grâce à une analyse naturelle de population.

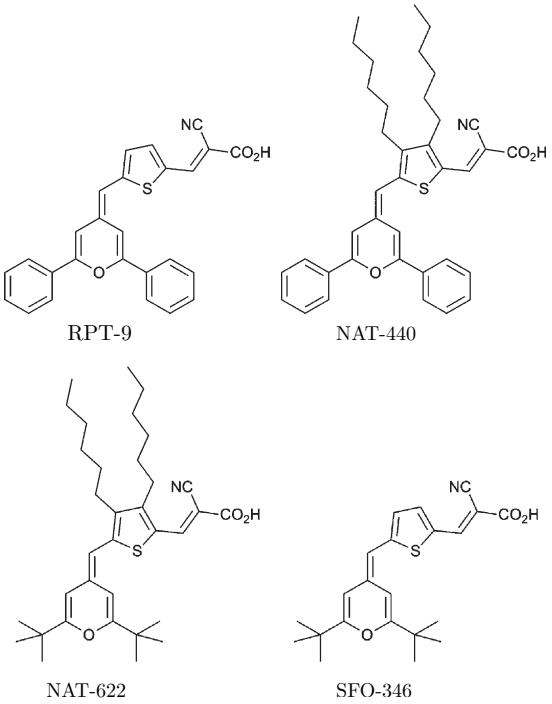


FIGURE I.4.1 – Structure des composés-modèles utilisés pour notre application de la théorie de Kasha.

En ce qui concerne l'aspect qualitatif de notre analyse topologique, nous utiliserons une stratégie calculatoire avantageusement simple résultant d'une transformation orbitalaire – une rotation basée sur une transformation unitaire de la matrice densité de transition – permettant d'illustrer la transition par un simple couple électron-trou dans l'espace des orbitales naturelles de transition, ce qui constitue une manière très directe de visualiser la réorganisation de la distribution des composés-cibles. Cette méthodologie sera détaillée à la section II.7.1.2 et au chapitre III.1.

I.4.2 Les sondes à explosifs

L'intérêt de la stratégie d'analyse susmentionnée dépasse le cadre de l'application ponctuelle relative aux chromophores organiques potentiellement exploitables pour les cellules solaires de troisième génération. En effet, nous verrons à travers tout ce manuscrit qu'au-delà des sciences des matériaux, dont la présente section fait partie, les orbitales naturelles de transition peuvent également être exploitées afin de caractériser des systèmes moléculaires d'intérêt biologique.

Cette section introduit notre étude des sondes à explosifs nitroaromatiques, soient des matrices capables de détecter la présence de composés explosifs tels que le TNT ou l'acide picrique, avec des applications évidentes au niveau de la sécurité nationale ou de l'armée. Ces matrices sont constituées de polymères conjugués dont l'unité de construction contient un atome de silicium. Ces sondes ont été choisies car elles ont déjà été synthétisées et caractérisées et qu'elles ont l'avantage d'être peu coûteuses, d'être extrêmement sensibles (limite de détection de l'ordre du nanogramme par centimètre carré [124] pour les espèces **7** et **8** – voir figure I.4.2) et sélectives. Elles ont en outre la qualité d'être particulièrement efficaces en phase solide, ce qui permet la confection de dispositifs de détection basés sur des films fins. Ce choix est également motivé par la méthode de détection (spectroscopique) des composés explosifs, la conjugaison des oligomères pouvant entraîner l'agrégation de ceux-ci en phase liquide, avec les désagréments que l'on sait.

Les propriétés spectroscopiques des complexes sonde-explosif ont été analysées en collaboration avec l'Université du Bosphore et la Piri Reis University d'Istanbul. Leurs précédentes investigations [124] avaient permis d'établir un protocole calculatoire d'étude des propriétés structurales des complexes formés par des dérivés oligomériques (voir le bas de figure I.4.2) et plusieurs composés nitroaromatiques (ainsi qu'un non-aromatique, le cyclotriméthylène-trinitramine, noté RDX sur la figure I.4.2). Les composés nitroaromatiques étudiés sont le trinitrotoluène (TNT), le dinitrotoluène (DNT), le nitrobenzène (NB) et l'acide picrique (PA).

Il a été mis en évidence que le principe de fonctionnement des sondes à explosif

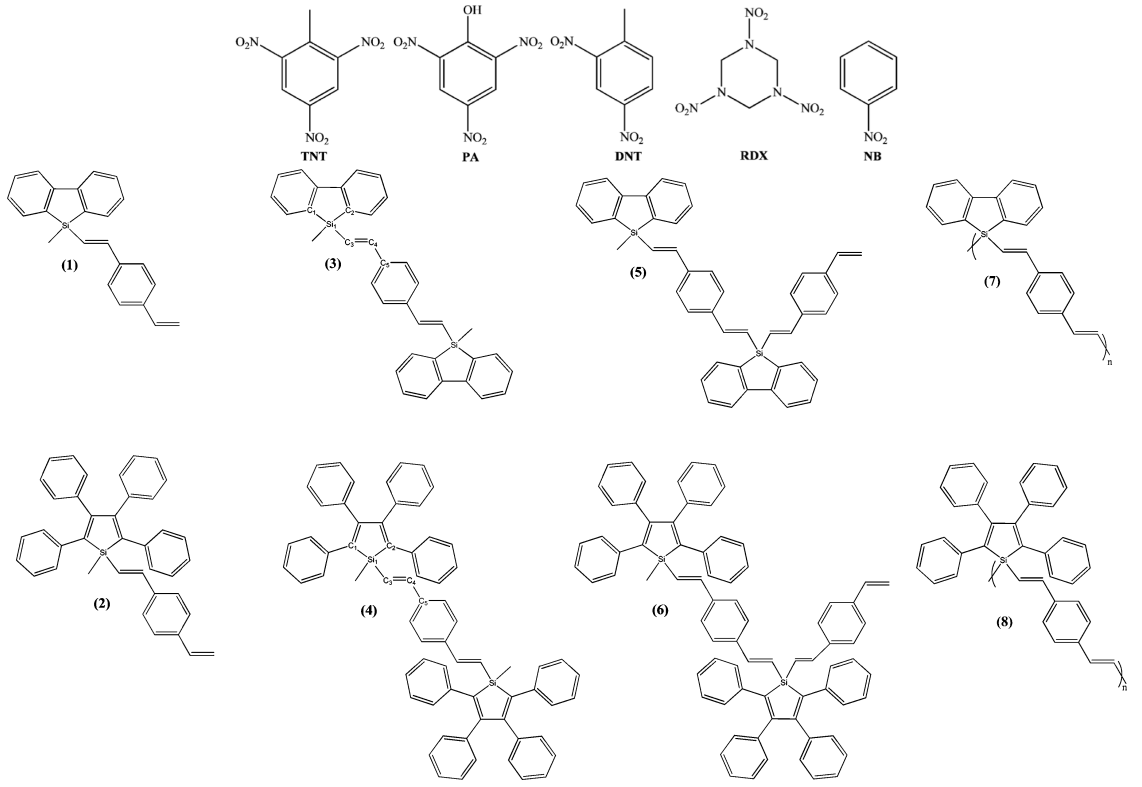


FIGURE I.4.2 – Quelques composés (première rangée) qui seront couplés aux sondes à explosifs (les deux rangées du bas) dans ce travail.

du type de celles reprises à la figure I.4.2 repose sur un quenching de la fluorescence induit par la complexation de la sonde avec l'explosif. En effet, en l'absence de toute cible de complexation, le polymère sonde a une activité de fluorescence en réponse à l'absorption de photons, et cette activité disparaît lorsqu'une interaction entre l'explosif et la sonde est constituée. L'étude théorique préliminaire de Dedeoglu *et al.* [124] consistait principalement en une étude structurale comparative des différents modes d'interaction entre explosif et sonde permettant l'élucidation de la sélectivité de certaines sondes qui détectent les composés nitroaromatiques explosifs uniquement. L'importance de l'atome de silicium a également été mise en évidence grâce à sa substitution par un atome de carbone ou de germanium.

Nous montrerons à la section IV.3.2 que le quenching de la fluorescence causé par la complexation est dû à un transfert de charge entre les deux protagonistes. Cette interaction remarquable entre les deux chromophores sera illustrée qualitativement grâce aux orbitales naturelles de transition et sera étudiée quantitativement à travers l'évaluation d'un descripteur topologique.

Chapitre I.5

INFLUENCE DE L'ENVIRONNEMENT MOLÉCULAIRE SUR LE SPECTRE ÉLECTRONIQUE D'ABSORPTION

Un autre type de sonde a également été étudié durant cette thèse. Il s'agit des sondes dites solvatochromiques, caractérisées par une réponse variable à l'absorption d'un photon. La variabilité de cette réponse est relative à la polarité du solvant dans lequel le colorant est immergé, c'est-à-dire à l'environnement moléculaire de la sonde, ce qui nous permet d'introduire dans ce chapitre deux stratégies de prise en compte des effets de vicinité moléculaire, à savoir l'évaluation implicite de la solvatation (cas d'un chromophore plongé dans un solvant) ou le traitement explicite des éléments moléculaires avoisinant le chromophore-cible par des méthodes hybrides dites QM-MM, plus générale et permettant également de caractériser l'influence d'un système moléculaire complexe (ADN ou protéine par exemple) sur le spectre électronique d'absorption d'un composé. Cette généralité nous permet ici de traiter des composés non plus uniquement issus de la science des matériaux mais pouvant présenter un intérêt biologique, notamment en matière de santé publique, par le développement de cibles potentielles en photothérapie anti-cancéreuse.

I.5.1 Les sondes solvatochromiques

Il s'est écoulé un demi siècle durant lequel un grand intérêt s'est tourné vers un composé unique, le pyridinium N-phénolate [125], encore appelé Bétaïne **B30**, dont la variabilité de réponse optique selon la polarité de son milieu a une amplitude des plus remarquables [126–130]. En effet, l'immersion de ce composé organique dans

un solvant polaire ou apolaire aura pour effet de provoquer un large déplacement du maximum d'absorption à faible énergie, soit le λ_{max} de sa première transition électronique. Par exemple, **B30** absorbera à 357 nm d'intervalle entre le diphényle-éther, ayant pour constante diélectrique $\varepsilon = 3.73$, et l'eau ($\varepsilon = 78.36$), ce qui rend clairement compte de la sensibilité de la Bétaïne **B30** à son milieu [131].

Ce type de sonde n'est pas unique. Certaines molécules peuvent effectivement présenter une sensibilité à des variations de température, pression ou à l'addition de sels. On parle alors de thermochromisme, piezochromisme et d'halochromisme, respectivement [132–134]. Le suffixe chromisme indique que la sensibilité du chromophore est reflétée par une variation de ses propriétés optiques.

L'intérêt de la communauté scientifique pour la versatilité de comportement face à l'absorption d'un photon n'a cessé de croître ces dernières années et les efforts sont actuellement concentrés sur la modélisation par la chimie théorique [135–140] de ces effets d'environnement moléculaire, ainsi que mentionné en introduction à ce chapitre.

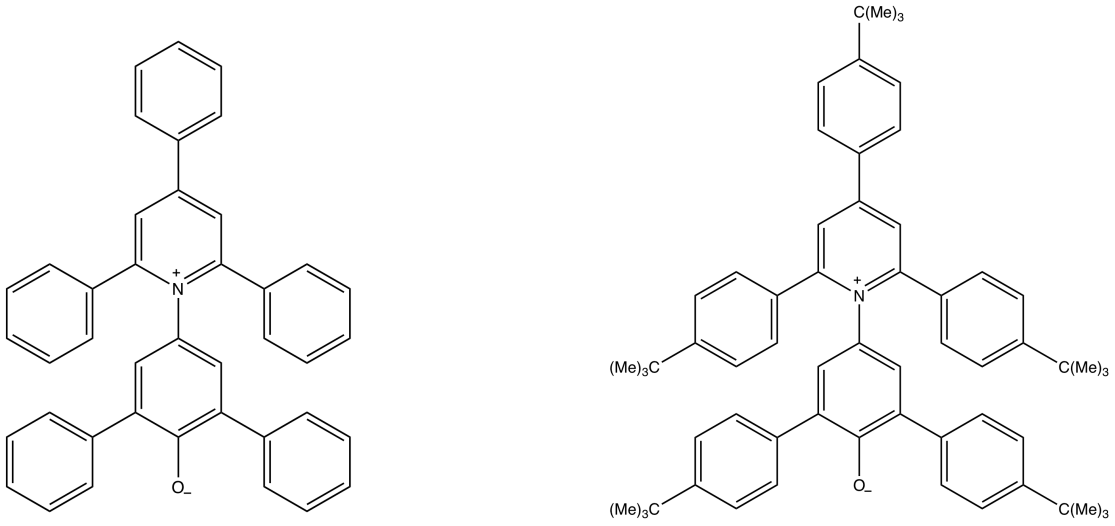


FIGURE I.5.1 – Structure moléculaire de la Bétaïne **B30** (gauche) et de la Bétaïne penta-*t*-butyle **tB30** (droite).

La figure I.5.1 présente la structure des composés-cibles de cette partie de nos investigations, à savoir la Bétaïne **B30** et un de ses dérivés, la Bétaïne penta-*t*-butyle (**tB30**). Ces colorants organiques sont majoritairement composés de cycles non-

fusionnés, ce qui se traduit par une structure non-planaire dans leur état fondamental en raison d'une minimisation des interactions stériques.

L'état fondamental de **B30** est caractérisé par une séparation de charges menant à une valeur élevée de moment dipolaire (15 D), se réduisant à 6 D dans la direction opposée pour le premier état excité [131]. Nous pouvons voir la manière dont la structure électronique est réorganisée durant la première transition sur la figure I.5.2 où le solvatochromisme est illustré par la courbe théorique d'absorption calculée pour quatre solvants. Les détails calculatoires ainsi que les résultats complets relatifs à notre étude seront exposés au chapitre IV.4.

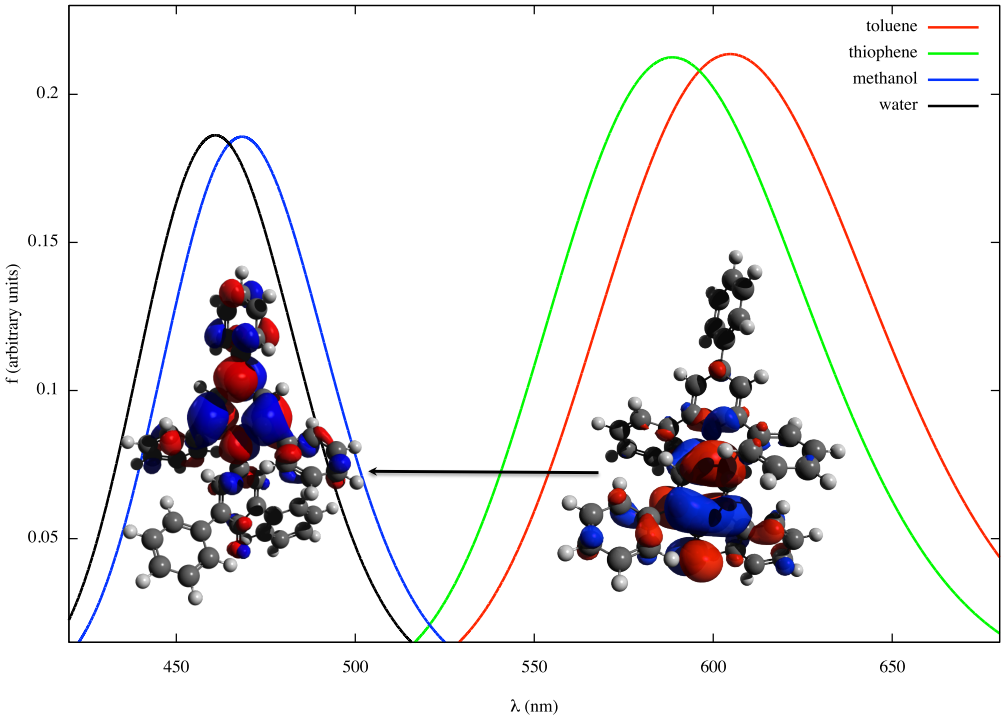


FIGURE I.5.2 – Variation de structure électronique pour la première transition et illustration du solvatochromisme de la Bétaïne B30.

Il existe plusieurs manières de quantifier l'interaction du chromophore-cible avec son environnement moléculaire. Ces stratégies sont décrites dans la littérature [141, 142] et l'une d'entre elle se révèle être particulièrement pertinente pour le cas qui nous occupe ici. Il s'agit d'évaluer une énergie d'absorption en fonction de la polarité du solvant à travers un paramètre empirique introduit par Dimroth et Reichardt [125, 143]. Ce paramètre porte le nom d'énergie molaire de transition, se note $E_T(30)$

et est défini comme [144]

$$\mathrm{E_T}(30) = N_\mathrm{A}\frac{hc}{\lambda_\mathrm{max}} = \frac{28591}{\lambda_\mathrm{max}} \tag{I.5.1}$$

avec λ_max exprimé en nanomètres. N_A est la constante d'Avogadro, h est la constante de Planck et c est la célérité de la lumière. $\mathrm{E_T}(30)$ est exprimé en kcal.mol^{-1}. Il est à noter qu'originalement, l'indice de Dimroth-Reichardt a été évalué en utilisant **B30** comme chromophore-cible, bien que ultimement nous désirons que notre descripteur soit indépendant du chromophore utilisé et ne dépende que des solvents étudiés. Ainsi, des valeurs normalisées de l'index $\mathrm{E_T}(30)$ ont été introduites [145] afin d'obtenir un indice purement solvant-dépendant

$$\mathrm{E_T^N} = \frac{\mathrm{E_T^S} - \mathrm{E_T^T}}{\mathrm{E_T^W} - \mathrm{E_T^T}} = \frac{\mathrm{E_T^S} - 30.7}{32.4} \tag{I.5.2}$$

où N signifie que le paramètre a été normalisé. La lettre S désigne un solvant quelconque, W vient de water et T indique le tétra-méthyl-silane (TMS) comme référence. Les paramètres entrant dans la composition de $\mathrm{E_T^N}$ ont été choisis arbitrairement afin de définir des valeurs allant de 0 pour TMS à 1 pour l'eau. Ces valeurs nous indiquent que l'on a affaire à un solvatochromisme négatif, c'est-à-dire que l'énergie molaire de transition augmente avec la polarité du solvant.

Notons encore que, en raison de certaines limitations expérimentales liées à la solubilité de **B30**, l'usage de **tB30** pour la détermination de $\mathrm{E_T^N}$ dans le cas de solvants polaires dans lesquels **B30** n'est pas soluble a été préférée [146]. Il existe d'ailleurs une relation empirique liant l'indice de Dimroth-Reichardt non-normalisé à la longueur d'onde d'absorption de **tB30** [147]

$$\mathrm{E_T}(30) = 30338.497/\lambda_\mathrm{max}^{\mathbf{tB30}} - 1.919 \tag{I.5.3}$$

où à nouveau λ_max est exprimé en nanomètres. Ainsi que mentionné précédemment, la séparation nette de charge de **B30** à l'état fondamental et la polarisation du nuage électronique induite par l'absorption d'un photon donnent lieu à une variation importante du moment dipolaire durant la transition électronique étant donné que

cette transition implique un transfert de charge à longue portée entre le phénolate et le noyau pyridinium central. C'est cette propriété particulière qui nous permet de rationaliser le solvatochromisme de **B30**. Effectivement, il apparaît désormais évident que, comparé à un solvant apolaire, un solvant polaire stabilisera plus intensément l'état fondamental relativement à l'état excité. La versatilité de cette stabilisation en relation avec la polarité du solvant est schématiquement exposée à la figure I.5.3 et explique l'importance de la variation de l'énergie de transition en fonction de la constante diélectrique du solvant, reflétée par la variation de l'énergie molaire de transition.

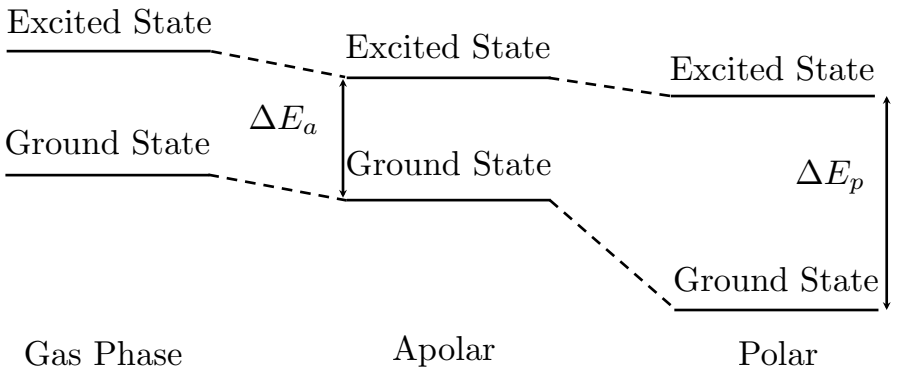


FIGURE I.5.3 – Evolution des niveaux d'énergie de l'état fondamental et d'un état excité de **B30** en fonction de la polarité du solvant.

Notre contribution dans l'étude du solvatochromisme de **B30** consistera dans un premier temps en une détermination du protocole calculatoire optimal pour l'étude de ses propriétés optiques, et en une analyse topologique qualitative de ses deux premières transitions électroniques grâce aux orbitales naturelles de transition qui illustreront de manière simple le déplacement de charge photoinduit. L'énergie molaire de transition sera ensuite évaluée et comparée aux résultats expérimentaux de référence pour cinquante-quatre solvants couvrant une large gamme de polarité. La détermination de l'énergie molaire de transition sera effectuée au moyen de calculs théoriques dont le protocole sera détaillé au chapitre IV.4 préliminairement à l'exposition des résultats relatifs à cette partie de nos investigations. L'aspect crucial de cette stratégie calculatoire tient dans le recours à la modélisation des effets de solvant par l'intermédiaire d'un champ de réaction auto-cohérent.

Notons finalement que d'autres systèmes moléculaires présentent une telle versatilité de réponse à l'absorption de lumière en fonction de la polarité de leur milieu, et que d'autres échelles de polarité existent [141, 142, 148–151], alternativement au descripteur de Dimroth-Reichardt. Par exemple, nous citerons ici le 2-(N,N-diméthylamino)-7-nitrofluorène (**DMANF** [142]) et le 2-(1-pyridinio)-benzimidazolate (**SBPa** [152]), dont la séparation de charge à l'état fondamental est moindre, ce qui décroît la magnitude de leur solvatochromisme.

I.5.2 Les méthodes de continuum polarisable

La section précédente mentionne l'usage d'un champ de réaction auto-cohérent. Il s'agit d'une méthode extrêmement populaire permettant de prendre en compte les effets de solvant sur les propriétés d'une molécule. Cette stratégie ne se restreint pas à des chromophores et leurs propriétés optiques. Elle permet également de tenir compte de la manière dont la présence du solvant peut influencer les propriétés structurales et la réactivité d'un composé de manière approchée.

Malgré la généralité de cette approche, son usage dans nos investigations s'est restreint à la détermination de structures d'équilibre et à l'étude de l'influence du milieu sur le spectre électronique d'absorption.

Lors de l'usage d'un champ de réaction auto-cohérent pour décrire l'interaction entre un soluté et son solvant, les molécules de solvant sont représentées comme faisant partie d'un milieu continu que l'on nomme généralement continuum, ainsi que schématisé à la figure I.5.4. La particularité de la stratégie est justement l'usage de ce continuum, représenté par sa constante diélectrique, afin de calculer la manière dont le solvant est polarisé par la présence du soluté (dans notre cas, un chromophore) qui, en retour, voit son nuage électronique polarisé par la réponse du solvant. Les réponses respectives du solvant et du soluté sont prises en charge par un modèle de calcul auto-cohérent, c'est pourquoi l'on parle de champ de réaction auto-cohérent. Il s'agit à proprement parler d'une modélisation implicite des effets de solvant puisque l'environnement du chromophore n'est pas réellement moléculaire. Cette nomenclature s'oppose à celle d'une modélisation explicite, où les molécules de solvant sont

« physiquement » présentes dans une boîte de simulation (voir section suivante).

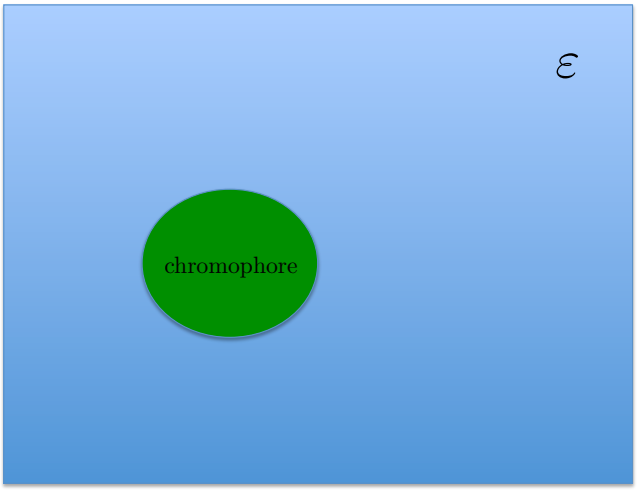


FIGURE I.5.4 – Schématisation grossière du modèle PCM.

La section précédente donne un exemple de système-modèle pour lequel on voit que la polarité du solvant joue un rôle sur l'énergie de transition. Cependant, le solvatochromisme de **B30** ne résulte pas entièrement de la polarité du solvant, ainsi que nous le discuterons au chapitre IV.4. En effet, des interactions spécifiques telles que les liaisons hydrogènes ou le π-stacking peuvent par exemple dominer le solvatochromisme dans le cas de molécules protiques polaires ou aromatiques. Ces interactions spécifiques sont négligées par la simplicité du modèle de continuum polarisable mais peuvent être prises en compte grâce à une modélisation explicite de la vicinité moléculaire.

Le chapitre II.5 détaille les fondements théoriques relatifs à la méthodologie du continuum polarisable.

I.5.3 Couplage de la dynamique moléculaire aux méthodes hybrides QM-MM

EN contraste avec la modélisation implicite du solvant, nous avons mentionné la possibilité d'inclure explicitement les molécules avoisinant le chromophore dans le calcul. Cela est possible en utilisant une méthode hybride appelée QM-MM qui place le chromophore et son environnement à deux niveaux de théorie distincts,

le premier étant une méthode de chimie quantique (QM) et le second étant issu de la mécanique classique (mécanique moléculaire – MM – voir chapitre II.1). Cette méthode sera exposée plus en détail au chapitre II.6 et est schématisée grossièrement à la figure I.5.5 pour un chromophore placé dans une boîte de solvant où nous avons défini un rayon de coupure permettant l'inclusion explicite dans la partie QM de molécules de solvant se situant en-deça d'une certaine distance au chromophore.

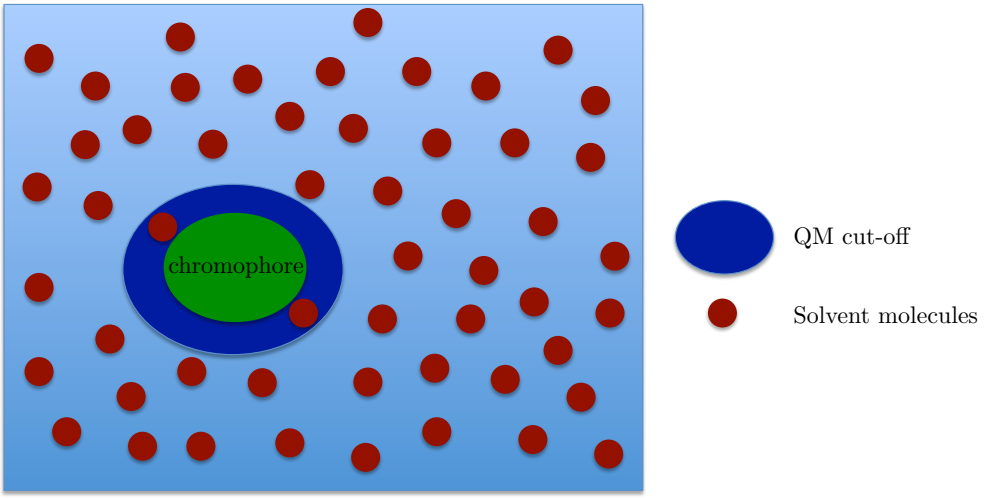


FIGURE I.5.5 – Schématisation grossière du modèle QM:MM.

Outre l'aspect des interactions spécifiques qui peuvent induire des modifications de propriétés structurales et optiques importantes et qui ne peuvent être étudiées par un champ de réaction auto-cohérent impliquant un continuum polarisable, citons également l'aspect crucial de la conformation d'un chromophore et son influence sur les caractéristiques spectroscopiques de ce même chromophore. Qu'il soit en solution ou bien en interaction avec un système moléculaire complexe, le photosensibilisateur est en mouvement constant, et la non-rigidité de sa structure induit des modifications de sa structure au cours du temps à travers la variation de certaines distances et angles de liaison ainsi que des angles de torsion, de sorte que le système oscillera autour de sa position d'équilibre. Pour cette raison, et si l'amplitude de la variation de sa géométrie est significative sans que cette variation vis-à-vis de la vibration ne soit une fonction impaire, il semble qu'un échantillonnage de l'espace conformationnel de la molécule soit nécessaire à la bonne descriptions de ses propriétés spectroscopiques. Une méthode simple donnant accès à un jeu de conformations de référence

consiste en une simulation de l'évolution temporelle du système par résolution de l'équation du mouvement de Newton, résultant en une trajectoire de dynamique moléculaire. Cette méthode de calcul sera détaillée au chapitre II.1, c'est pourquoi nous n'entrerons pas plus dans les détails pour le moment.

Une modélisation explicite d'un environnement moléculaire par des méthodes hybrides de type QM-MM basée sur des géométries extraites d'une trajectoire de dynamique moléculaire peut également être envisagée pour permettre de coupler l'échantillonnage conformationnel au traitement explicite des fragments moléculaires voisins des chromophores. Il s'agit d'une stratégie calculatoire que nous avons développée et appliquée à une protéine (la Human Serum Albumin – HSA ; les détails protocolaires et les résultats sont reportés à la section IV.5.1), et à une β-carboline, la molécule Harmane, dont la structure est rappelée à la figure I.5.6. L'intérêt biologique de ces systèmes moléculaires sera discuté dans cette section.

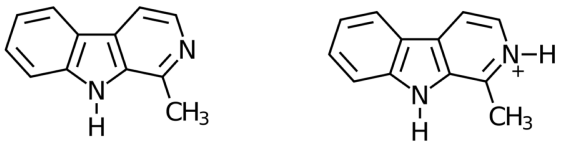


FIGURE I.5.6 – Structure moléculaire du composé Harmane.

Nous avons caractérisé cette dernière dans l'eau (voir section IV.5.2) et en interaction avec un double brin d'ADN. Ce choix a été guidé par l'intérêt considérable lié aux interactions entre des petites molécules avec des macromolécules biologiques telles que l'ADN [153–158]. En effet, beaucoup de ces applications trouvent leur origine dans le domaine des sondes à ADN [159], à l'imagerie médicale [160] ou encore le développement d'agents thérapeutiques [161].

L'interaction avec l'ADN peut mener à des lésions irréversibles de la macromolécule, menant à la suppression de la capacité des cellules à se multiplier, voire même à l'apoptose (mort cellulaire). Ce type de phénomène est d'une importance cruciale dans le cadre du développement de méthodes de thérapie anti-cancéreuse [162–164]. Un exemple typique est le cis-platine [165–168], dont l'interaction avec l'ADN mène à la destruction des cellules cancéreuses, ce qui peut être à l'origine d'une certaine cytotoxicité indésirable ou exploitée en vue d'applications thérapeutiques [169].

Parmi les qualités des composés qui sont mis au point [170], citons la sélectivité : il est désirable qu'un composé agisse sélectivement sur les tumeurs, diminuant ainsi le risque d'effets secondaires dangereux pour le patient.

Notons également qu'outre le lien covalent avec l'ADN (comme dans le cas du cis-platin), plusieurs modes [171–175] d'interaction peuvent être identifiés. Le premier mode implique l'interaction d'une petite molécule chargée positivement avec un sillon de l'ADN (grand ou petit). L'agent-cible se retrouve proche d'un des sillons et l'interaction stabilisante majoritaire est d'origine électrostatique. Le second mode d'interaction s'appelle l'intercalation, où l'agent se place entre deux paires de bases successives de l'ADN. Dans ce cas-ci, la stabilisation est majoritairement d'origine dispersive (π–stacking). Finalement, citons l'insertion simple et double, où la molécule s'insère en éjectant une ou deux bases de l'ADN et prend sa (leur) place dans la structure en double hélice. Les cas particuliers de l'intercalation et de l'insertion nécessitent généralement que le composé soit un système π–conjugué et, pour l'insertion, que ce système soit capable de faire des ponts hydrogènes. L'intérêt particulier pour ces composés tient généralement dans leurs propriétés photophysiques remarquables, liées à la nature de leurs états excités [166, 176].

Il est un fait connu que lorsque la vicinité d'un chromophore est un système moléculaire complexe, la réponse de ce chromophore à l'absorption d'un photon peut être substantiellement influencée [177, 178], comme dans le cas des protéines fluorescentes ou encore du phénomène connu sous le nom de light-switch effect, où un composé a des propriétés de photoluminescence lorsqu'il est en interaction avec l'ADN et les perd en passant de cet environnement à un milieu aqueux. Il semble alors évident qu'un tel comportement est du plus grand intérêt lors du design d'une cible de sonde à ADN, et qu'une simple modification structurale du ligand du chromophore-cible (dans le cas d'un complexe de métal de transition par exemple) peut influencer la sensibilité de ce phénomène [179]. On peut même arriver à observer un light-switch effect inverse, où le composé est émissif dans l'eau, mais pas en présence d'ADN [180]. Ce phénomène peut être du à un transfert de charge dans l'état excité [161, 181] se produisant entre le chromophore et une base (généralement la guanine) de l'ADN, menant à son oxydation. Des cascades de réactions peuvent

également en découler, ce qui induit des lésions dans la macromolécule. Cela signifie qu'un choix approprié de chromophore à faire interagir avec l'ADN peut mener à l'oxydation de celui-ci, phénomène exploitable en photothérapie anti-cancéreuse où l'on peut sélectivement induire la mort cellulaire des tissus exposés aux radiations UV-Visible. Les complexes généralement utilisés sont des complexes de ruthénium, mais des composés à base d'iridium ou d'osmium peuvent également être impliqués, avec la particularité que ces complexes peuvent provoquer la génération d'un courant à travers l'ADN [182].

Les systèmes de type β–carboline [183,184], dont la molécule Harmane fait partie, sont caractérisés par une structure planaire due aux trois cycles fusionnés. On y trouve un noyau benzénique ainsi qu'un pyrrole central et une pyridine. Ces systèmes sont connus pour être bioactifs [181], non seulement à travers leur interaction avec l'ADN mais également avec des neurotransmetteurs par exemple [185,186], ce qui à conduit à leur utilisation comme agents antibiotiques et antiparasitaires [187–191] en plus de leur capacité à agir comme agent anti-cancéreux [192–196].

Une part de l'intérêt qui est porté à cette classe de composés est due aux propriétés optiques remarquables de ceux-ci. En effet, certains agents β–carboline absorbent la lumière visible et sont capables d'émettre de la lumière par fluorescence [197] ainsi que d'activer la production d'oxygène singulet [198], ce qui en fait des photosensibilisateurs prisés dans le domaine de la photothérapie [199].

En ce qui concerne nos études relatives aux β–carbolines, nous nous sommes restreints à la caractérisation de leurs propriétés photophysiques par des méthodes théoriques. Le composé-cible parmi cette classe de chromophores est la molécule Harmane, neutre (Har) ou protonée (Har+ ; l'azote pyridinique porte le proton), qui sont connues pour coexister dans l'eau à pH physiologique et dont la structure est rapportée à la figure I.5.6. Cette dernière forme est connue [174] pour interagir sélectivement avec l'ADN. Deux interactions préférentielles avec l'ADN sont reportées à la section IV.5.2 : l'interaction petit-sillon et l'intercalation.

Ainsi que mentionné précédemment, notre contribution consiste en l'étude par le nouveau protocole MD & QM:MM des propriétés optiques d'Harmane dans une boîte de solvant ou en interaction avec l'ADN. Le calcul des propriétés d'absorption

de l'Harmane sont détaillées au chapitre IV.5.

La même stratégie calculatoire a été transposée au cas de la Human Serum Albumin (HSA) [200, 201], qui est la protéine la plus abondante dans notre plasma et dont la structure est globalement rappelée à la figure I.5.7.

FIGURE I.5.7 – Structure schématique de la Human Serum Albumin (HSA). Les chromophores en vert sont les dix-huit tyrosines, tandis que le chromophore en jaune est le tryptophane.

Il s'agit d'une protéine d'approximativement 67 kDa pour six-cents acides aminés [202]. Elle est globulaire, monomérique et hydrophile. Sa structure secondaire est dominée par des hélices α. Elle comporte dans sa séquence dix-huit tyrosines et un tryptophane, qui sont parmi les acides aminés naturels ceux qui présentent la propriété d'absorption de la lumière, avec une longueur d'onde d'absorption caractéristique se situant aux alentours de 260–280 nm. Le tryptophane pour sa part est également fluorescent, ce qui en fait un outil de choix pour les caractérisations spectroscopiques du repliement de protéines [203].

Nous avons pu, grâce à cette macromolécule, montrer que le protocole MD & QM-MM est transférable au cas des protéines en élucidant le spectre électronique d'absorption de la HSA, en isolant les contributions individuelles des différents chromophores composant sa séquence (en tenant compte d'éventuels couplages entre des chromophores proches) ainsi qu'en tenant compte des déformations géométriques du système grâce à un échantillonnage conformationnel. Tous les détails et les résultats relatifs à cette partie de nos travaux se trouvent à la section IV.5.1.

Cette première partie nous a permis de poser les enjeux principaux autour desquels les développements et applications entrepris durant la thèse gravitent. Nous voyons que la variété d'intérêts scientifiques liés aux états excités moléculaires couvre non seulement des problèmes fondamentaux justifiant certains développements théoriques et méthodologiques, mais également des enjeux environnementaux, médicaux ou de sécurité intérieure.

Parmi les problématiques introduites dans cette partie, nous retrouvons les études de la variation de structure électronique moléculaire induite par l'absorption d'un photon. Ces études sont pertinentes dans le cadre de la conception rationnelle de nouveaux colorants pour les cellules solaires de troisième génération. Cependant, certains types de colorants souffrent de limitations de leurs performances dues à l'agrégation moléculaire, dont les effets sur les états excités peuvent être traités théoriquement grâce à un modèle d'étude d'interaction entre paires de chromophores. Nous avons également introduit la possibilité d'exploitation de cette interaction comme phénomène bénéfique dans le cadre du développement de sondes à explosifs, avant de porter notre attention sur un autre type de sonde : les sondes solvatochromiques. Nos travaux sur ce dernier type de sonde a fait intervenir un modèle de solvatation impliquant la représentation du solvant comme un continuum, que nous avons décrit parallèlement à d'autres méthodes, dites hybrides, que nous appliquerons à des systèmes d'intérêt biologique. L'un de ces systèmes a par ailleurs été introduit dans le cadre de la photo-thérapie anti-cancéreuse.

Deuxième partie

MÉTHODES THÉORIQUES

Introduction générale

La seconde partie de ce document reprend brièvement les éléments théoriques nécessaires aux développements et applications entrepris durant la thèse. Les détails de ces méthodes sont pour la plupart issus des références [204–219].

Le premier chapitre (II.1) relate les méthodes de détermination de l'énergie d'un système et son évolution temporelle par la mécanique classique. Ces deux méthodes portent respectivement le nom de mécanique et dynamique moléculaires. La première est basée sur l'utilisation d'un champ de force pour l'obtention de l'énergie du potentielle à une géométrie donnée et l'autre sur la résolution de l'équation du mouvement de Newton, donnant accès dans le cas qui nous intéresse à un échantillonnage de l'espace conformationnel du système.

Nous reportons ensuite (chapitre II.2 et annexe VI.1.2) les méthodes de chimie quantique donnant accès à l'état fondamental d'un système de manière approchée grâce à diverses méthodologies basées sur la fonction d'onde ou sur la densité électronique. Ces méthodes consistent en une résolution approchée de l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Nous développons dans un premier temps une méthode de référence, généralement corrigée par des niveaux de théorie plus sophistiqués basés sur une interaction de configurations ou une méthode perturbative.

L'obtention de l'énergie et de la fonction d'onde (et densité électronique) des états excités moléculaires est pour sa part évoquée au chapitre II.3 et à l'annexe VI.1.3. En particulier, les méthodes de type *Equation of Motion* (EOM), interaction de configuration ou de réponse linéaire (basée sur la fonction d'onde ou sur la densité électronique) seront détaillées. Une bonne compréhension des éléments théoriques sous-jacents à de telles méthodes est en effet indispensable à la pertinence d'une caractérisation des résultats découlant de leur utilisation.

Notre caractérisation desdits résultats nous donne accès aux propriétés spectroscopiques liées à l'absorption d'un photon par un système moléculaire. La connexion entre chimie théorique et spectroscopie électronique d'absorption est ensuite brièvement développée (chapitre II.4) en détaillant la manière dont nous obtenons généralement un spectre à partir de calculs théoriques, ainsi que l'importance des analyses de la fonction d'onde d'un état excité. Une propriété remarquable, le couplage excitonique, est également formellement exposée dans ce chapitre.

La modélisation implicite (chapitre II.5) et explicite (chapitre II.6) de l'interaction d'un chromophore avec son environnement est subséquemment discutée. Ainsi que mentionné dans la partie précédente, lorsque le chromophore est plongé dans un solvant, la simulation implicite et explicite des effets de solvant est envisagée grâce à un continuum polarisable ou la QM:MM. En revanche, lorsque la vicinité moléculaire du chromophore est un système complexe (l'ADN ou une protéine par exemple), nous verrons que l'interaction entre le chromophore et son environnement peut être modélisée grâce à la QM-MM.

Etant donné qu'une étude topologique des transitions électroniques figure parmi les différents aspects de caractérisation des états excités moléculaires, nous exposerons au chapitre II.7 quelques généralités ainsi qu'un bref état de l'art relatif à ces considérations importantes. Certaines stratégies d'investigations que nous avons développées et/ou appliquées invoquent l'usage d'un objet mathématique central appelé matrice de transition, dont l'étude nécessite la maîtrise d'une certaine base théorique relative à la théorie de la matrice densité réduite à une particule. Cette base est donnée au chapitre II.8 grâce à un bref compendium sur le sujet.

Chapitre II.1

ENERGIE ET ÉQUATIONS DU MOUVEMENT EN MÉCANIQUE ET DYNAMIQUE MOLÉCULAIRES

Parmi les méthodes permettant d'accéder de manière approchée à l'énergie d'un système et à la description des interactions entre les constituants de ce système, deux d'entres elles puisent leur origine dans la mécanique classique. Ces méthodes ne font donc intervenir les électrons du système que de manière implicite, et c'est la position des noyaux qui est déterminante pour le calcul d'une énergie potentielle. L'outil employé à cette fin est le champ de forces, soit une fonction faisant intervenir différents termes liés aux différents modes de changement conformationnel du système et aux interactions entre atomes non-liés. Ce champ de forces permet la prédiction de l'énergie du système en fonction de l'ensemble de coordonnées des constituants du système. La dynamique moléculaire pour sa part consiste en une résolution de l'équation du mouvement de Newton pour une exploration de la surface d'énergie potentielle du système à travers une trajectoire sur son espace conformationnel. Il est actuellement possible d'appliquer cet échantillonnage sur des systèmes à plusieurs milliers d'atomes avec des trajectoires de plusieurs nanosecondes.

II.1.1 Champ de forces

La fonction mentionnée précédemment sous le nom de champ de forces, et que nous noterons ici $V_{\mathrm{MM}}(\{\mathbf{r}\}_N)$, regroupe deux types de composantes : les termes dits liés et les termes non-liés. Les premiers, ainsi que nous allons le voir, décrivent l'énergie du système en relation avec la configuration relative des atomes liés entre

eux. Les termes non-liés regroupent pour leur part les contributions de type électrostatique et de van der Waals. Les diverses composantes de $V_{\mathrm{MM}}(\{\mathbf{r}\}_N)$ font intervenir des constantes de force et de paramètres liés à la topologie du puits Lennard-Jones (énergie en fonction de la distance entre deux atomes).

Deux champs de forces connus et couramment utilisés en simulation de mécanique moléculaire sont les champs de forces Amber (Assisted Model Building with Energy Refinement) et CHARMM (Chemistry at HARvard Molecular Mechanics) [220, 221] parmi beaucoup d'autres.

Parmi les interactions liées prises en compte dans la plupart des champs de forces, citons par exemple

- L'élongation de la longueur de liaison (V_e) ;
- Les variations d'angle plan (V_p) et dièdre (V_d) ;
- Les torsions impropres (V_i).

Ces termes consistent en une évaluation du potentiel d'écart à l'équilibre (V_e et V_p) et du potentiel de rotation autour d'une liaison (V_d) ou de déformation hors du plan (V_i). Notons que la définition des potentiels d'étirement/élongation nécessite la connaissance des coordonnées de deux atomes formant la liaison, tandis que les potentiels de variations d'angle plan demandent celles de trois atomes et les fonctions dièdre et torsion impropre nécessitent celles de quatre atomes.

L'évaluation du potentiel d'écart à l'équilibre s'effectue généralement par une fonction potentielle harmonique

$$V_e = \frac{1}{2}\sum_l k_l(l - l_0)^2 \qquad V_p = \frac{1}{2}\sum_a k_a(\theta_a - \theta_0) \tag{II.1.1}$$

où l'on retrouve une somme sur les liaisons (l) et angles (a) pour les groupes d'atomes considérés. Les potentiels liés aux variations d'angles dièdre et impropre s'écrivent

$$V_d = \frac{1}{2}\sum_k V_k\,[1 + cos(k\omega - \gamma)] \qquad V_i = \frac{1}{2}\sum_m V_m\,[1 + cos(m\omega - \gamma)] \tag{II.1.2}$$

où ω est l'angle et γ est un déphasage. Le potentiel V_i peut également être exprimé sous forme d'un potentiel harmonique avec comme variable un angle ou une distance

de projection sur le plan de référence défini par trois des quatre atomes.

Les interactions non-liées résultent en une fonction d'énergie potentielle prenant en compte les interactions coulombiennes (V_c) et les interactions de van der Waals (V_{vdw} – parfois appelé potentiel 12–6 en raison de la fonction Lennard-Jones)

$$V_c = \frac{1}{2}\sum_{i,j}\frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \qquad V_{vdw} = \frac{1}{2}\sum_{i,j} 4\epsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right] \tag{II.1.3}$$

où les q_k sont des charges ponctuelles, σ est la distance correspondant à un potentiel de Lennard-Jones nul, et ϵ est la profondeur de ce puits.

Il est à noter que des modèles plus raffinés peuvent faire intervenir des paramètres σ différents pour les termes en r^{-6} et r^{-12}. Il est également possible d'évaluer les termes σ_{ij} et ϵ_{ij} de paires en utilisant comme référence les deux types d'atomes qui composent cette paire. Cela consiste en une simple calcul de moyenne des valeurs correspondant aux types d'atomes de référence.

Finalement, nous désirons mentionner le fait que certains champs de forces dits polarisables [222,223] tiennent comptent de la polarisation électronique de l'environnement sur la distribution de charges. Il s'agit de l'inclusion paramétrique, implicite, de la polarisabilité dans les termes non-liés. Plusieurs méthodes sont utilisées, comme par exemple l'ajout d'une charge fictive à un atome dit polarisable grâce à un oscillateur ou encore l'addition de charges partielles et de dipôles sur ces atomes.

II.1.2 Trajectoires de dynamique moléculaire

Si les particules sont en mouvement, et que nous considérons toujours la mécanique classique comme paradigme pour l'étude de la trajectoire du système, l'évolution temporelle de l'espace de configuration du système résulte en une trajectoire obéissant à l'équation du mouvement de Newton dans le cas de la dynamique moléculaire

$$\mathbf{F}_i(\{\mathbf{r}_N\}) = \dot{\mathbf{p}}_i = -\boldsymbol{\nabla} V(\{\mathbf{r}_N\}) \tag{II.1.4}$$

où $\mathbf{F}_i$ est la résultante des forces agissant sur la particule i et $\mathbf{p}_i$ est la quantité de mouvement de cette particule.

Afin de résoudre cette équation du mouvement après une succession de pas de temps Δt et à partir de conditions initiales données $(\{\mathbf{r}(t_0)\}, \{\dot{\mathbf{r}}(t_0)\})$, différents algorithmes de récurrence permettent de donner la position et la vitesse des particules à un instant donné, résultant en une trajectoire. Citons par exemple l'algorithme de Verlet, qui ne fait pas intervenir $\dot{\mathbf{r}}$ mais est peu utilisé

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + m_i^{-1}(\Delta t)^2\mathbf{F}_i(t) \tag{II.1.5}$$

Notons que cette expression dérive de la simplification d'une expansion de Taylor et que l'équation ci-dessus néglige les termes d'ordre supérieur à l'ordre deux. D'autres intégrateurs existent, tels que le velocity verlet

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \dot{\mathbf{r}}_i(t)\Delta t + m_i^{-1}(\Delta t)^2\mathbf{F}_i(t) \tag{II.1.6}$$

ou le leap-frog

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \dot{\mathbf{r}}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)\Delta t \tag{II.1.7}$$

La validité de l'usage de telles simulations pour le calcul d'observables découle de l'hypothèse d'ergodicité stipulant qu'à l'équilibre, le calcul statistique de la valeur attendue d'une observable est équivalent à la moyenne du calcul de valeur attendue à travers le temps et donc sur un large nombre de configurations du système. Notons finalement que la dynamique moléculaire est déterministe, contrairement aux méthodes stochastiques alternatives de type Monte-Carlo.

II.1.2.1 Ensemble thermodynamique

Ces simulations sont réalisées dans certaines conditions, propres au système d'intérêt. Parmi ces conditions, on retrouve l'appartenance du système à un *ensemble* thermodynamique, caractéristique de la simulation. Deux ensembles courants sont les ensembles canonique (NVT) et isotherme–isobare (NPT) où le nombre de particules, la température et le volume (respectivement la pression) sont maintenus

constants. D'autres ensembles existent, comme l'ensemble micro- (NVE) et grand- (μVT) canonique, où E désigne l'énergie et μ le potentiel chimique.

Afin d'assurer la constance de la température et/ou de la pression durant la simulation, et ainsi se retrouver dans l'ensemble thermodynamique désiré, il est courant d'avoir recours à un thermostat (respectivement, un barostat). La méthode la plus courante est la méthode de Berendsen [224], où le système est couplé à un bain de chaleur extérieur provoquant des perturbations localisées. Il existe également les thermostats de Nosé-Hoover et les barostats d'Andersen (dans un ensemble du type isobare-isoenthalpique), ainsi que le barostat anisotropique de Parinello-Rahman. Une autre possibilité est de faire appel aux dynamiques de Langevin qui impliquent l'usage d'un piston. Couplé à un bain de chaleur, le piston de Langevin permet d'effectuer des simulations dans un ensemble isotherme–isobare.

II.1.2.2 Conditions périodiques

Lorsque le système étudié n'est pas un simple système isolé mais peut être considéré comme étendu, il est évident qu'une simulation de dynamique moléculaire, ayant une dimensionalité finie, ne peut pas inclure un nombre infini d'éléments dans le calcul d'une trajectoire. C'est la raison pour laquelle l'usage de conditions périodiques est une pratique désormais courante en dynamique moléculaire. Il s'agit de choisir une cellule de simulation de référence du système périodique et de la répliquer dans toutes les directions de l'espace, ce qui a pour effet de limiter les effets de bord tout en conservant un nombre constant de particules par cellule. Une série d'approximations permettent un usage simplifié de ces conditions (minimum image convention) ainsi que le calcul du potentiel électrostatique à longue portée en prenant en compte la périodicité de la réplication de l'unité de référence, ce qui porte le nom de sommation d'Ewald.

Chapitre II.2

RÉSOLUTION APPROCHÉE DE L'ÉQUATION DE SCHRÖDINGER STATIONNAIRE

Ce chapitre introduit brièvement les méthodes courantes permettant d'avoir un accès approché à la structure électronique des systèmes moléculaires dans leur état fondamental grâce aux méthodes de mécanique quantique. Nous commençons par une simple description de ce que l'on entend par fonction d'onde polyélectronique dans ce contexte, avant de présenter une première méthode, la méthode Hartree-Fock, qui sert bien souvent de référence pour des modèles approchés plus évolués, souvent appelés post-Hartree-Fock. Ces méthodes sont dites *corrélées* car elles introduisent une nouvelle notion, la corrélation électronique, absente du modèle Hartree-Fock en raison du potentiel de champ moyen utilisé pour calculer l'énergie du système. Parmi les méthodes corrélées, nous pouvons citer des modèles basés sur une référence simple (section II.2.4) ou multiconfigurationnelle (annexe VI.1.2.3) obtenue à partir de la fonction d'onde Hartree-Fock et modifiée grâce à une interaction de configurations (CI – section II.2.4.1) ou à un traitement dit *perturbatif* de type Møller-Plesset (annexe VI.1.2.1). Nous mentionnerons également la méthode basée sur la densité électronique (density functional theory – DFT, section II.2.4.2). Ces méthodes seront finalement comparées à la section II.2.5 en termes du respect (ou non) du théorème des variations II.2.1.1, du coût calculatoire, et du type de corrélation (statique ou dynamique) qui est fourni par la méthode. Durant nos travaux, nous avons choisi d'utiliser la DFT comme méthode pour obtenir les structures d'équilibre des composés qui nous intéressent.

II.2.1 Fonction d'onde polyélectronique

DANS l'équation de Schrödinger non-relativiste indépendante du temps I.1.1, $\hat{\mathscr{H}}$ est l'opérateur hamiltonien dont la première valeur propre est l'énergie du système dans son état fondamental $\mathscr{E}_0$. L'opérateur Hamiltonien s'écrit (en unités atomiques) dans le cas polyélectronique (N électrons et M noyaux) :

$$\hat{\mathscr{H}} = \underbrace{-\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2}\nabla_i^2}_{\hat{\mathscr{T}}_e} \underbrace{-\sum_{A=1}^{M}\frac{1}{2M_A}\nabla_A^2}_{\hat{\mathscr{T}}_N} \underbrace{-\sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{r_{iA}}}_{\hat{\mathscr{V}}_{Ne}} \underbrace{+\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{\mathscr{W}}_{ee}} \underbrace{+\frac{1}{2}\sum_{A=1}^{M}\sum_{B=1}^{M}\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{\hat{\mathscr{V}}_{NN}} \tag{II.2.1}$$

Une première simplification élémentaire consiste à négliger le terme cinétique relatif aux noyaux

$$\hat{\mathscr{T}}_N = -\sum_{A=1}^{M}\frac{1}{2M_A}\nabla_A^2 \quad \longrightarrow \quad 0 \tag{II.2.2}$$

et à considérer

$$\hat{\mathscr{V}}_{NN} = +\frac{1}{2}\sum_{A=1}^{M}\sum_{B=1}^{M}\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

comme étant paramétrique et se rapporter à l'équation de Schrödinger électronique avec pour Hamiltonien :

$$\hat{\mathscr{H}}_e = \hat{\mathscr{T}}_e + \hat{\mathscr{V}}_{Ne} + \hat{\mathscr{W}}_{ee} \tag{II.2.3}$$

Les positions nucléaires deviennent paramétriques et on peut factoriser la fonction d'onde ($\mathbf{x}$ collecte les variables de position et de projection de spin) :

$$\psi_e \equiv \psi_e(\{\mathbf{x}_i\};\{\mathbf{R}_A\}) \quad \mathbf{x} = \{\mathbf{r},\omega\} \quad \Rightarrow \quad \psi = \psi_e(\{\mathbf{x}_i\};\{\mathbf{R}_A\})\psi_N(\{\mathbf{R}_A\}) \tag{II.2.4}$$

Cela porte le nom d'approximation Born-Oppenheimer et sera utilisé à travers tous les développements subséquents. Par simplification, nous noterons désormais l'hamiltonien et la fonction d'onde électroniques $\hat{\mathscr{H}}$ et ψ.

Scholie II.2.1.1 (L'approximation adiabatique et de Born-Oppenheimer)**.** *L'approximation de Born-Oppenheimer peut sembler brutale dans le sens où il arrive qu'un découplage des degrés de liberté électroniques et nucléaires soit dangereux aux*

alentours de coordonnées remarquables de surfaces d'énergie potentielles telles que les croisements évités voire les intersections coniques où les deux types de degrés de liberté sont fortement corrélés et imposent certaines contraintes liées à l'évolution du système sur son profil énergétique. Le motif de cette scholie est de clarifier la nuance existant entre l'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation dite adiabatique. En effet, il est un fait que l'approximation de Born-Oppenheimer est souvent rapportée comme étant la simple factorisation de la fonction d'onde totale du système. Cette factorisation ne constitue en rien une approximation, et cette séparation n'est par ailleurs pas exacte en raison de la présence de termes de couplage liés à l'application du laplacien des coordonnées nucléaires au produit résultant de la factorisation de fonction d'onde totale du système. Le produit des fonctions d'onde nucléaire et électronique n'est donc pas une fonction propre de l'opérateur Hamiltonien et c'est bien l'annulation des termes impliquant une dérivation de la fonction d'onde électronique par rapport aux coordonnées nucléaires par l'intermédiaire de (II.2.2) qui constitue un découplage effectif, soit l'approximation de Born-Oppenheimer. L'approximation adiabatique, quant à elle, prend en compte l'évaluation de ces termes de couplage, aussi faibles soient-ils. La nuance entre les deux approximations est rapportée dans [204].

La fonction d'onde électronique ψ_e (que nous écrirons simplement ψ dans la suite) peut s'écrire dans le cas d'un système à N électrons sous la forme d'une combinaison adéquate de N spinorbitales φ définies comme le simple produit d'une fonction d'onde monoélectronique *spatiale* $\chi(\mathbf{r})$ et une fonction de spin $\sigma(\omega) = \alpha(\omega)$ ou $\beta(\omega)$

$$\varphi_l(\mathbf{x}_k) = \chi_l(\mathbf{r}_k)\,\sigma_l(\omega_k) \tag{II.2.5}$$

Ces spinorbitales sont orthonormées

$$\int d\mathbf{x}_i\ \varphi_k^*(\mathbf{x}_i)\varphi_l(\mathbf{x}_i) = \int d\omega_i\ \sigma_k(\omega_i)\sigma_l(\omega_i) \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r}_i\ \chi_k^*(\mathbf{r}_i)\chi_l(\mathbf{r}_i) = \delta_{\sigma_k\sigma_l}\delta_{kl} \tag{II.2.6}$$

Cette combinaison adéquate s'appelle un déterminant de Slater et s'écrit de la manière suivante

$$\langle \mathbf{x}|\psi\rangle = \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, ..., \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_i(\mathbf{x}_1) & \varphi_j(\mathbf{x}_1) & \dots & \varphi_k(\mathbf{x}_1) \\ \varphi_i(\mathbf{x}_2) & \varphi_j(\mathbf{x}_2) & \dots & \varphi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_i(\mathbf{x}_N) & \varphi_j(\mathbf{x}_N) & \dots & \varphi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \tag{II.2.7}$$

et respecte les principes d'indiscernabilité des électrons ainsi que l'antisymétrie de la fonction d'onde vis-à-vis de la permutation de deux fermions. Si les spinorbitales forment un jeu orthonormé on a

$$\int d\mathbf{x}\ \varphi_i^*(\mathbf{x})\varphi_j(\mathbf{x}) = \langle \varphi_i|\varphi_j\rangle = \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si} \quad i = j \\ 0 & \text{si} \quad i \neq j \end{cases} \tag{II.2.8}$$

et le but des premières méthodes de chimie quantique que nous allons décrire dans ce chapitre est d'approcher la fonction d'onde exacte de l'état fondamental grâce à un déterminant de Slater en optimisant le jeu de spinorbitales qui le composent tout en satisfaisant le théorème variationnel stipulant que l'énergie obtenue grâce à une telle fonction d'onde sera toujours supérieure ou égale à l'énergie exacte du système

Théorème II.2.1.1 (Théorème variationnel)**.** *L'énergie déduite en résolvant l'équation de Schrödinger stationnaire à partir d'une fonction d'onde approchée pouvant être écrite comme une combinaison de fonctions propres exactes de l'Hamiltonien et formant un jeu complet est supérieure ou égale à la valeur exacte de l'énergie de l'état fondamental du système.*

$$\int d\mathbf{x}\ \psi^*(\mathbf{x})\hat{\mathscr{H}}\psi(\mathbf{x}) \geq \mathscr{E}_0 \tag{II.2.9}$$

II.2.2 Les fondements – La méthode Hartree-Fock

La première méthode permettant d'approche la fonction d'onde exacte est une méthode impliquant un potentiel de champ moyen et négligeant la corrélation des mouvements électroniques instantanés. Cette méthode implique une simplifi-

cation élémentaire consistant en la réécriture du problème principal (équation de Schrödinger polyélectronique) en un jeu de N équations monoélectroniques.

Dans ce contexte, nous réécrivons l'opérateur Hamiltonien polyélectronique (II.2.3) comme la somme d'un hamiltonien de coeur (indépendant du spin) et d'un opérateur de répulsion inter-électronique

$$\hat{\mathscr{H}} = \hat{\mathscr{O}}_1 + \hat{\mathscr{O}}_2 \tag{II.2.10}$$

avec

$$\hat{\mathscr{O}}_1 = \sum_{i=1}^{N} \hat{\mathscr{H}}^c(\mathbf{x}_i) = \sum_{i=1}^{N} \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) \equiv \sum_{i=1}^{N} \hat{\mathscr{H}}^c(\mathbf{r}_i) \quad ; \quad \hat{\mathscr{O}}_2 = r_{12}^{-1}\times = (|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)^{-1}\times \tag{II.2.11}$$

Il est à noter que

$$\langle\psi_0|\hat{\mathscr{H}}^c(\mathbf{r}_i)|\psi_0\rangle = \langle\psi_0|\hat{\mathscr{H}}^c(\mathbf{r}_j)|\psi_0\rangle \qquad \forall i,j \subset \{1,N\} \tag{II.2.12}$$

ce qui implique la réécriture de la valeur attendue de l'opérateur $\hat{\mathscr{O}}_1$ comme

$$\langle\psi_0|\hat{\mathscr{O}}_1|\psi_0\rangle = \sum_{i=1}^{N} \int d\mathbf{x}_1 \; \varphi_i^*(\mathbf{x}_1)\hat{\mathscr{H}}^c(\mathbf{r}_1)\varphi_i(\mathbf{x}_1) = \sum_{i=1}^{N} \langle\varphi_i|\hat{\mathscr{H}}^c|\varphi_i\rangle \tag{II.2.13}$$

On peut également montrer que $\langle\psi_0|\hat{\mathscr{O}}_2|\psi_0\rangle$ peut se réduire à

$$\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\left[\iint d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \; \varphi_i^*(\mathbf{x}_1)\varphi_j^*(\mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} \varphi_i(\mathbf{x}_1)\varphi_j(\mathbf{x}_2) - \iint d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \; \varphi_i^*(\mathbf{x}_1)\varphi_j^*(\mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} \varphi_j(\mathbf{x}_1)\varphi_i(\mathbf{x}_2)\right] \tag{II.2.14}$$

Il s'agit d'intégrales biélectroniques, qui peuvent s'écrire

$$J_{ij} = \langle ij|ij\rangle = \langle\varphi_i\varphi_j|\varphi_i\varphi_j\rangle = \iint d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \; \varphi_i^*(\mathbf{x}_1)\varphi_j^*(\mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} \varphi_i(\mathbf{x}_1)\varphi_j(\mathbf{x}_2) \tag{II.2.15}$$

$$K_{ij} = \langle ij|ji\rangle = \langle\varphi_i\varphi_j|\varphi_j\varphi_i\rangle = \iint d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \; \varphi_i^*(\mathbf{x}_1)\varphi_j^*(\mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} \varphi_j(\mathbf{x}_1)\varphi_i(\mathbf{x}_2) \tag{II.2.16}$$

L'énergie Hartree-Fock de l'état fondamental dans une base de N spinorbitales est

donc

$$\mathscr{E}_0 = \langle\psi_0|\hat{\mathscr{H}}|\psi_0\rangle = \sum_{i=1}^{N}\left(\langle\varphi_i|\hat{\mathscr{H}}^c|\varphi_i\rangle + \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{N}\langle\varphi_i\varphi_j|\varphi_i\varphi_j\rangle - \langle\varphi_i\varphi_j|\varphi_j\varphi_i\rangle\right) \quad \text{(II.2.17)}$$

avec le terme biélectronique multiplié par un facteur 1/2 afin d'éviter le double comptage des intégrales J et K dû à la double sommation sur i et sur j.

Notre but initial était de réduire une équation de Schrödinger polyélectronique en N équations monoélectroniques du type

$$\hat{\mathscr{F}}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \qquad i \subset \{1, N\} \quad \text{(II.2.18)}$$

Cela est possible et porte le nom d'**équations Hartree-Fock** (HF)

$$\hat{\mathscr{H}}^c(\mathbf{r}_1)\varphi_i(\mathbf{x}_1)+\sum_{j=1}^{N}\left\{\left[\int d\mathbf{x}_2\ \varphi_j^*(\mathbf{x}_2)r_{12}^{-1}\varphi_j(\mathbf{x}_2)\right]\varphi_i(\mathbf{x}_1) - \left[\int d\mathbf{x}_2\ \varphi_j^*(\mathbf{x}_2)r_{12}^{-1}\varphi_i(\mathbf{x}_2)\right]\varphi_j(\mathbf{x}_1)\right\} = \varepsilon_i\varphi_i(\mathbf{x}_1) \quad \text{(II.2.19)}$$

avec $j \neq i$. On constate qu'en multipliant par la gauche par $\varphi_i^*(\mathbf{x}_1)$ et en intégrant sur $\mathbf{x}_1$ on fait apparaître les intégrales J et K des équations (II.2.15) et (II.2.16). On définit parmi les termes ci-dessus deux opérateurs importants : l'opérateur de Coulomb ($\hat{\mathscr{J}}$) et l'opérateur d'échange ($\hat{\mathscr{K}}$)

$$\hat{\mathscr{J}}_j(\mathbf{x}_1)\varphi_i(\mathbf{x}_1) = \left[\int d\mathbf{x}_2\ \varphi_j^*(\mathbf{x}_2)r_{12}^{-1}\varphi_j(\mathbf{x}_2)\right]\varphi_i(\mathbf{x}_1) \quad \text{(II.2.20)}$$

$$\hat{\mathscr{K}}_j(\mathbf{x}_1)\varphi_i(\mathbf{x}_1) = \left[\int d\mathbf{x}_2\ \varphi_j^*(\mathbf{x}_2)r_{12}^{-1}\varphi_i(\mathbf{x}_2)\right]\varphi_j(\mathbf{x}_1) \quad \text{(II.2.21)}$$

Le premier, relatif à la répulsion entre électrons de même projection de spin, est local (ne dépend pas de la fonction sur laquelle il agit) tandis que le second est non local (dépend explicitement de la fonction sur laquelle il agit et requiert la connaissance de la valeur de la fonction sur laquelle il agit en tout point de l'espace) et renvoie au principe de corrélation de Fermi entre deux électrons de projection de spin parallèle sur lequel nous reviendrons plus tard.

Il est possible de réécrire (II.2.19) en y plaçant les deux opérateurs $\hat{\mathscr{J}}$ et $\hat{\mathscr{K}}$

$$\left\{\hat{\mathscr{H}}^c(\mathbf{r}_1) + \sum_{j\neq i}^{N}\left[\hat{\mathscr{J}}_j(\mathbf{x}_1) - \hat{\mathscr{K}}_j(\mathbf{x}_1)\right]\right\}\varphi_i(\mathbf{x}_1) \equiv \hat{\mathscr{F}}_i\varphi_i(\mathbf{x}_1) = \varepsilon_i\varphi_i(\mathbf{x}_1) \qquad \text{(II.2.22)}$$

où $\hat{\mathscr{F}}$ est appelé le *Fockien* ou encore *opérateur de Fock*. En examinant l'expression des opérateurs de Coulomb (II.2.20) et d'échange (II.2.21) on constate que

$$\left[\hat{\mathscr{J}}_i(\mathbf{x}_1) - \hat{\mathscr{K}}_i(\mathbf{x}_1)\right]\varphi_i(\mathbf{x}_1) = 0 \qquad \text{(II.2.23)}$$

ce qui nous permet d'écrire un opérateur de Fock unique

$$\hat{\mathscr{F}} = \hat{\mathscr{H}}^c(\mathbf{r}_1) + \sum_{j=1}^{N}\left[\hat{\mathscr{J}}_j(\mathbf{x}_1) - \hat{\mathscr{K}}_j(\mathbf{x}_1)\right] \qquad \text{(II.2.24)}$$

Etant donné que les opérateurs de Coulomb $\hat{\mathscr{J}}_i$ et d'échange $\hat{\mathscr{K}}_i$ dépendent des φ_i, les équations Hartree-Fock sont dites non linéaires, plus précisément ces équations sont dites *intégro différentielles non linéaires couplées*. De ce fait, il faut recourir à un processus itératif pour converger vers un jeu d'orbitales φ_j dites canoniques.
Nous pouvons résumer grossièrement ces étapes dans un premier schéma itératif (nous verrons plus loin qu'il existe un schéma itératif global de type champ auto-cohérent tel que celui-ci mais portant sur des éléments d'algèbre matriciel) de la manière suivante :

1. Jeu d'orbitales d'essai φ_j

2. Calcul de $\hat{\mathscr{J}}_j$ et de $\hat{\mathscr{K}}_j$

3. Solutionner les équations HF et obtenir φ_i

4. Test de convergence :

4.A. Si convergence → Fin du calcul

4.B. Si pas de convergence → Retour à l'étape **2** et $\varphi_j \leftarrow \varphi_i$

Au vu de l'équation (II.2.17) nous déduisons donc

$$\varepsilon_i = \langle\varphi_i|\hat{\mathscr{F}}_i|\varphi_i\rangle = \varepsilon_i^c + \sum_{j=1}^{N}\Big(J_{ij} - K_{ij}\Big) \Rightarrow \mathscr{E}_0 = \sum_{i=1}^{N}\varepsilon_i - \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\Big(J_{ij} - K_{ij}\Big) \qquad \text{(II.2.25)}$$

avec

$$\varepsilon_i^c = \langle\varphi_i|\hat{\mathscr{H}}^c|\varphi_i\rangle \qquad J_{ij} = \langle\varphi_i|\hat{\mathscr{J}}_j|\varphi_i\rangle \qquad K_{ij} = \langle\varphi_i|\hat{\mathscr{K}}_j|\varphi_i\rangle \tag{II.2.26}$$

L'énergie totale n'est donc pas une somme des énergies des spinorbitales canoniques : l'opérateur de Fock contient des termes décrivant la répulsion envers tous les électrons (opérateurs de Coulomb et d'échange), et la somme portant sur les orbitales moléculaires introduit un double comptage sur les termes biélectroniques comme nous le précisions précédemment. Revenons maintenant sur l'intégrale

$$\int d\mathbf{x}\ \varphi_i^*(\mathbf{x})\hat{\mathscr{H}}^c(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{x}) \equiv \langle\varphi_i|\hat{\mathscr{H}}^c|\varphi_i\rangle \tag{II.2.27}$$

Rappelons que

$$\int d\mathbf{x}_1\ \varphi_i^*(\mathbf{x}_1)\hat{\mathscr{H}}^c(\mathbf{r}_1)\varphi_i(\mathbf{x}_1) = \int d\mathbf{x}_2\ \varphi_i^*(\mathbf{x}_2)\hat{\mathscr{H}}^c(\mathbf{r}_2)\varphi_i(\mathbf{x}_2) \tag{II.2.28}$$

Si l'on sépare l'intégration sur les parties spatiales et de spin, cela donne :

$$\int d\mathbf{r}_1\ \chi_i^*(\mathbf{r}_1)\hat{\mathscr{H}}^c(\mathbf{r}_1)\chi_i(\mathbf{r}_1) \times \underbrace{\int d\omega_1\ \sigma_i^*(\omega_1)\sigma_i(\omega_1)}_{1} \tag{II.2.29}$$

ce qui rend

$$\int d\mathbf{x}\ \varphi_i^*(\mathbf{x})\hat{\mathscr{H}}^c(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{x}) \to \int d\mathbf{r}_1\ \chi_i^*(\mathbf{r}_1)\hat{\mathscr{H}}^c(\mathbf{r}_1)\chi_i(\mathbf{r}_1) \tag{II.2.30}$$

Considérons maintenant (II.2.15) et séparons l'intégration sur les parties spatiales et de spin :

$$\iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2\ \chi_i^*(\mathbf{r}_1)\chi_j^*(\mathbf{r}_2)r_{12}^{-1}\chi_i(\mathbf{r}_1)\chi_j(\mathbf{r}_2) \times \iint d\omega_1 d\omega_2\ \sigma_i^*(\omega_1)\sigma_j^*(\omega_2)\sigma_i(\omega_1)\sigma_j(\omega_2) \tag{II.2.31}$$

On a

$$\iint d\omega_1 d\omega_2\ \sigma_i^*(\omega_1)\sigma_j^*(\omega_2)\sigma_i(\omega_1)\sigma_j(\omega_2) = 1 \tag{II.2.32}$$

ce qui rend

$$\iint d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \; \varphi_i^*(\mathbf{x}_1)\varphi_j^*(\mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} \varphi_j(\mathbf{x}_2)\varphi_i(\mathbf{x}_1) \rightarrow \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \; \chi_i^*(\mathbf{r}_1)\chi_j^*(\mathbf{r}_2) r_{12}^{-1} \chi_j(\mathbf{r}_2)\chi_i(\mathbf{r}_1) \tag{II.2.33}$$

Finalement, considérons (II.2.16) et séparons l'intégration sur les parties spatiales et de spin :

$$\iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \; \chi_i^*(\mathbf{r}_1)\chi_j^*(\mathbf{r}_2) r_{12}^{-1} \chi_i(\mathbf{r}_2)\chi_j(\mathbf{r}_1) \times \iint d\omega_1 d\omega_2 \; \sigma_i^*(\omega_1)\sigma_j^*(\omega_2)\sigma_i(\omega_2)\sigma_j(\omega_1) \tag{II.2.34}$$

On voit que

$$\iint d\omega_1 d\omega_2 \; \sigma_i^*(\omega_1)\sigma_j^*(\omega_2)\sigma_i(\omega_2)\sigma_j(\omega_1) = \begin{cases} 1 & \text{si} \quad \sigma_i(\omega) = \sigma_j(\omega) \\ 0 & \text{si} \quad \sigma_i(\omega) \neq \sigma_j(\omega) \end{cases} \tag{II.2.35}$$

On obtient donc :

$$\begin{cases} \sigma_i(\omega) = \sigma_j(\omega) \Rightarrow K_{ij} = \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \; \chi_i^*(\mathbf{r}_1)\chi_j^*(\mathbf{r}_2) r_{12}^{-1} \chi_i(\mathbf{r}_2)\chi_j(\mathbf{r}_1) \\ \sigma_i(\omega) \neq \sigma_j(\omega) \Rightarrow K_{ij} = 0 \end{cases} \tag{II.2.36}$$

ou plus simplement

$$K_{ij} = \delta_{\sigma_i\sigma_j} \times \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \; \chi_i^*(\mathbf{r}_1)\chi_j^*(\mathbf{r}_2) r_{12}^{-1} \chi_i(\mathbf{r}_2)\chi_j(\mathbf{r}_1) \tag{II.2.37}$$

ce qui signifie (comme explicité précédemment) que le terme d'échange n'existe que pour des électrons de spin parallèle tandis que le terme de Coulomb existe pour tout électron. Il est à noter que cette écriture est très différente du fait d'écrire que l'intégration sur les coordonnées de spin renvoie un delta de Kronecker qui aurait des conséquences très différentes sur les équations canoniques de Hartree-Fock.

On se rend donc compte que l'opérateur de Fock agit différemment sur des spinorbitales ayant des parties de spin différentes. On peut donc définir deux opérateurs de Fock $\hat{\mathscr{F}}^\alpha$ et $\hat{\mathscr{F}}^\beta$ agissant sur les spinorbitales ayant respectivement la partie de spin α et β. Puisque les orbitales obtenues sont censées être orthogonales entre elles,

on obtient deux jeux de pseudo-équations aux valeurs propres :

$$\hat{\mathscr{F}}^{\alpha} = \hat{\mathscr{H}}^{c} + \sum_{j=1}^{N_\alpha}\left[\hat{\mathscr{J}}_j^{\alpha} - \hat{\mathscr{K}}_j^{\alpha}\right] + \sum_{j=1}^{N_\beta}\hat{\mathscr{J}}_j^{\beta} \quad \Rightarrow \quad \hat{\mathscr{F}}^{\alpha}\chi_i^{\alpha}(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i^{\alpha}\chi_i^{\alpha}(\mathbf{r}_1) \quad i \subset \{1; N_\alpha\} \tag{II.2.38}$$

$$\hat{\mathscr{F}}^{\beta} = \hat{\mathscr{H}}^{c} + \sum_{j=1}^{N_\beta}\left[\hat{\mathscr{J}}_j^{\beta} - \hat{\mathscr{K}}_j^{\beta}\right] + \sum_{j=1}^{N_\alpha}\hat{\mathscr{J}}_j^{\alpha} \quad \Rightarrow \quad \hat{\mathscr{F}}^{\beta}\chi_i^{\beta}(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i^{\beta}\chi_i^{\beta}(\mathbf{r}_1) \quad i \subset \{1; N_\beta\} \tag{II.2.39}$$

Les valeurs ε_i sont toujours des énergies orbitalaires, et nous pouvons ajouter que les orbitales forment entre elles deux jeux distincts. Il s'agit de solution dites *non restreintes* et donc d'équations HF non restreintes (*Unrestricted Hartree-Fock*). Si maintenant on impose une restriction, on peut réduire considérablement le nombre d'équations HF à résoudre de moitié. Prenons un exemple de système à couches fermées (comportant un nombre égal d'électrons α et β et pour lequel toutes les orbitales spatiales – il y en a $N/2$ – sont doublement occupées). On parle alors de RHF (*Restricted Hartree-Fock*).

$$\hat{\mathscr{F}}_i = \hat{\mathscr{H}}^{c}(\mathbf{r}_1) + \hat{\mathscr{J}}_i(\mathbf{r}_1) + \sum_{j\neq i}^{N/2}\left[2\hat{\mathscr{J}}_j(\mathbf{r}_1) - \hat{\mathscr{K}}_j(\mathbf{r}_1)\right] \tag{II.2.40}$$

C'est-à-dire que chaque électron subit une répulsion coulombienne avec celui qui occupe la même orbitale spatiale que lui ainsi qu'avec chaque paire d'électrons occupant les autres orbitales spatiales différentes de la sienne, ainsi que la corrélation de Fermi avec chaque électron ayant la même projection de spin dans chaque orbitale spatiale différente de la sienne. L'équation (II.2.23) nous permet d'écrire un opérateur de Fock unique fournissant un jeu d'équations RHF écrites comme

$$\hat{\mathscr{H}}^{c}(\mathbf{r}_1)\chi_i(\mathbf{r}_1) + \sum_{j=1}^{N/2}\left[2\hat{\mathscr{J}}_j(\mathbf{r}_1) - \hat{\mathscr{K}}_j(\mathbf{r}_1)\right]\chi_i(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i\chi_i(\mathbf{r}_1) \tag{II.2.41}$$

II.2.2.1 Introduction d'une base d'orbitales atomiques

Il est possible de convertir les équations différentielles canoniques en équations algébriques en introduisant un jeu de fonctions de base (fonctions spatiales) connues. Les

équations résultant de cette transformation sont appelées équations de Roothaan.

Ce jeu d'équations algébriques peut se résoudre par des techniques classiques de calcul numérique (algèbre matriciel). Nous introduisons donc un jeu de K fonctions de base (connues) $\{\phi_\mu(\mathbf{r}) \mid \mu = 1, 2, ..., K\}$ et on introduit également l'expansion des orbitales moléculaires (inconnues) comme une expansion linéaire

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^{K} (\mathbf{C})_{\mu i}\, \phi_\mu(\mathbf{r}) \qquad i \subset \{1, L\} \tag{II.2.42}$$

On appelle également cela l'approximation LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*). Si le jeu $\{\phi_\mu\}$ était complet (infini), l'expansion serait exacte, et n'importe quel jeu pourrait être utilisé. Cependant, pour des raisons pratiques évidentes, les jeux utilisés en méthodes calculatoires sont des jeux finis : K fonctions de base qui produisent L spinorbitales canoniques (K s'il n'y a aucune dépendance linéaire entre les spinorbitales) dont N sont occupées (nous les noterons $i, j, ...$) et $L-N$ sont vides (appelées orbitales virtuelles) que nous noterons $a, b, ...$ Il s'agira donc de choisir correctement le jeu de sorte à décrire au mieux les orbitales qui sont occupées dans $|\psi_0\rangle$ afin de de déterminer le mieux possible l'énergie de l'état fondamental $\mathscr{E}_0$. Plus la base est étendue, plus on se rapprochera théoriquement de la représentation exacte des spinorbitales, c'est-à-dire que l'on tendra à converger vers les fonctions propres de l'opérateur de Fock correctes. Dans la pratique, on dira que pour n'importe quel jeu fini de fonctions de base, nous obtiendrons les spinorbitales à partir d'une expansion *tronquée*, qui serait exacte uniquement dans l'espace couvert par les fonctions de base dans le cas d'une base infinie. Notre problème se réduira donc du calcul des spinorbitales canoniques au problème d'évaluation des coéfficients (plus précisément du jeu de coefficients d'expansion). On obtient donc une équation matricielle pour les coefficients LCAO en introduisant l'expansion linéaire dans l'équation HF :

$$\hat{\mathscr{F}}(\mathbf{r}_1) \sum_{\nu=1}^{K} (\mathbf{C})_{\nu i} \phi_\nu(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i \sum_{\nu=1}^{K} (\mathbf{C})_{\nu i} \phi_\nu(\mathbf{r}_1) \tag{II.2.43}$$

Multiplions à gauche par $\phi^*_\mu(\mathbf{r}_1)$ et intégrons : on passe donc d'une équation intégro-

différentielle à une équation matricielle :

$$\sum_{\nu=1}^{K}(\mathbf{C})_{\nu i}\int d\mathbf{r}_1\ \phi_\mu^*(\mathbf{r}_1)\hat{\mathscr{F}}(\mathbf{r}_1)\phi_\nu(\mathbf{r}_1)=\varepsilon_i\sum_{\nu=1}^{K}(\mathbf{C})_{\nu i}\int d\mathbf{r}_1\ \phi_\mu^*(\mathbf{r}_1)\phi_\nu(\mathbf{r}_1) \qquad \text{(II.2.44)}$$

On définit ici deux matrices : la matrice de recouvrement $K \times K$

$$(\mathbf{S})_{\mu\nu}=\int d\mathbf{r}_1\ \phi_\mu^*(\mathbf{r}_1)\phi_\nu(\mathbf{r}_1) \qquad 0\leq(\mathbf{S})_{\mu\nu}\leq 1 \qquad \text{(II.2.45)}$$

hermitienne (généralement réelle et symétrique). Son existence découle du fait que bien que les fonctions de base soient généralement considérées comme normées et linéairement indépendantes, elles ne soient (en général) pas orthogonales entre elles. Cependant, les éléments diagonaux de $\mathbf{S}$ sont égaux à l'unité.

Etant donné que la matrice de recouvrement est hermitienne, elle peut être diagonalisée par une transformation unitaire. La matrice de recouvrement est parfois appelée la métrique. Considérons maintenant la seconde matrice à définir : la matrice de Fock $K \times K$

$$(\mathbf{F})_{\mu\nu}=\int d\mathbf{r}_1\ \phi_\mu^*(\mathbf{r}_1)\hat{\mathscr{F}}(\mathbf{r}_1)\phi_\nu(\mathbf{r}_1) \qquad \text{(II.2.46)}$$

qui est également hermitienne (bien que généralement réelle et symétrique, comme dans le cas de la matrice de recouvrement). L'opérateur de Fock est un opérateur monoélectronique, et n'importe quel jeu de fonctions monoélectroniques définissent la représentation matricielle de cet opérateur. La matrice de Fock $\mathbf{F}$ est donc la représentation matricielle de l'opérateur de Fock avec le jeu de fonctions de base $\{\phi_\mu\}$. On peut donc réécrire, avec la définition de $\mathbf{F}$ et de $\mathbf{S}$, les équations Hartree-Fock :

$$\sum_{\nu=1}^{K}(\mathbf{F})_{\mu\nu}(\mathbf{C})_{\nu i}=\varepsilon_i\sum_{\nu=1}^{K}(\mathbf{S})_{\mu\nu}(\mathbf{C})_{\nu i} \qquad i\ \subset\ \{1,L\} \qquad \text{(II.2.47)}$$

Ces équations sont appelées équations de Roothaan, et peuvent se réécrire

$$\mathbf{FC}=\mathbf{SCE} \qquad \text{(II.2.48)}$$

où $\mathbf{C}$ est une matrice $K \times L$ contenant les coefficients d'expansion $(\mathbf{C})_{\mu i}$ et $\mathbf{E}$ est la

matrice diagonale des énergies orbitalaires ε_i :

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \dots & C_{1L} \\ C_{21} & C_{22} & \dots & C_{2L} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ C_{K_1} & C_{K_2} & \dots & C_{KL} \end{pmatrix} \qquad \mathbf{E} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon_L \end{pmatrix} \tag{II.2.49}$$

On peut montrer que

$$\mathbf{C}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{C} = 1 \tag{II.2.50}$$

Pour faire le lien entre (II.2.42) et la matrice $\mathbf{C}$, notons que ce sont les colonnes de $\mathbf{C}$ qui décrivent les spinorbitales canoniques, c'est-à-dire que les coefficients décrivant la partie spatiale de φ_1 se trouvent dans la première colonne de $\mathbf{C}$, ceux décrivant la partie spatiale de φ_2 se trouvent dans la seconde colonne, et ainsi de suite.

Déterminer les orbitales moléculaires $\{\psi_i\}$ et les énergies ε_i implique de résoudre l'équation (II.2.48). Pour ce faire, il est nécessaire d'introduire une nouvelle matrice, appelée matrice densité.

II.2.2.2 La matrice densité

Si un électron est décrit par une fonction d'onde spatiale $\chi_i(\mathbf{r})$, alors la probabilité de trouver cet électron dans un élément de volume $d\mathbf{r}$ autour d'un point dont le rayon vecteur est $\mathbf{r}$, s'écrit $|\chi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$. La distribution de probabilité (densité de charge) est une fonction : $|\chi_i(\mathbf{r})|^2$. Pour une molécule à couches fermées de N électrons décrite par une fonction d'onde monodéterminantale, avec chaque orbitale spatiale doublement occupée, la densité électronique totale est simplement

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} \chi_i^*(\mathbf{r})\chi_i(\mathbf{r}) \equiv \sum_{i=1}^{N} |\chi_i(\mathbf{r})|^2 \tag{II.2.51}$$

$n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ est donc la probabilité de trouver un électron dans un volume élémentaire $d\mathbf{r}$ autour de $\mathbf{r}$. Ainsi, l'intégrale de cette densité de charge rend le nombre total d'électrons :

$$\int d\mathbf{r}\, n(\mathbf{r}) = N \tag{II.2.52}$$

Reprenons l'équation de la densité et introduisons l'expansion orbitale :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} \chi_i^*(\mathbf{r})\chi_i(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} \left[\sum_{\nu=1}^{K} (\mathbf{C})_{\nu i}^* \phi_\nu^*(\mathbf{r}) \sum_{\mu=1}^{K} (\mathbf{C})_{\mu i} \phi_\mu(\mathbf{r}) \right] \tag{II.2.53}$$

En regroupant les coefficients et les fonctions de base

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\nu=1}^{K} \sum_{\mu=1}^{K} \left[\sum_{i=1}^{N} (\mathbf{C})_{\mu i} (\mathbf{C})_{\nu i}^* \right] \phi_\nu^*(\mathbf{r}) \phi_\mu(\mathbf{r}) = \sum_{\nu=1}^{K} \sum_{\nu=1}^{K} (\mathbf{P})_{\mu\nu}\, \phi_\nu^*(\mathbf{r}) \phi_\mu(\mathbf{r}) \tag{II.2.54}$$

avec

$$(\mathbf{P})_{\mu\nu} = \sum_{i=1}^{N} (\mathbf{C})_{\mu i} (\mathbf{C})_{\nu i}^* \;\rightarrow\; \sum_{\lambda=1}^{K} (\mathbf{PS})_{\lambda\lambda} \equiv \int d\mathbf{r}\; n(\mathbf{r}) = N \tag{II.2.55}$$

les éléments de la *matrice densité*. Ainsi, soit un jeu donné de fonctions de base $\{\phi_\mu\}$, la matrice densité $\mathbf{P}$ décrit complètement la densité de charge $n(\mathbf{r})$. Dans le cas d'un système à couches fermées (chaque orbitale spatiale est doublement occupée), on a

$$(\mathbf{P}^{\mathrm{R}})_{\mu\nu} = \sum_{i=1}^{N/2} 2 (\mathbf{C})_{\mu i} (\mathbf{C})_{\nu i}^* \tag{II.2.56}$$

Dans le prochain paragraphe, nous montrerons que cette matrice $\mathbf{P}$ peut également être très utile pour déterminer l'énergie Hartree-Fock d'un système. Nous reviendrons plus en détail sur l'origine et la réelle signification de cette matrice densité au chapitre II.8. Nous y démontrerons qu'elle n'est rien d'autre que la projection dans la base LCAO d'un objet plus général et très utile en chimie théorique, la matrice densité réduite à une particule dans un espace de Fock.

II.2.2.3 Retour sur la matrice de Fock

Examinons maintenant les éléments de la matrice de Fock. Cette matrice $\mathbf{F}$ est la représentation de l'opérateur $\hat{\mathscr{F}}$. Développons l'équation (II.2.46)

$$(\mathbf{F})_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1\; \phi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \left\{ \hat{\mathscr{H}}^{\mathrm{c}}(\mathbf{r}_1) + \sum_{j=1}^{N/2} \left[2\hat{\mathscr{J}}_j(\mathbf{r}_1) - \hat{\mathscr{K}}_j(\mathbf{r}_1) \right] \right\} \phi_\nu(\mathbf{r}_1) = \mathscr{I}_1 + \mathscr{I}_2 \tag{II.2.57}$$

où l'on peut développer les intégrales. La première se réécrit

$$\mathscr{I}_1 = \int d\mathbf{r}_1 \; \phi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \hat{\mathscr{H}}^c(\mathbf{r}_1) \phi_\nu(\mathbf{r}_1) \equiv (\mathbf{H}^c)_{\mu\nu} \tag{II.2.58}$$

tandis que la seconde prend la forme

$$\mathscr{I}_2 = \int d\mathbf{r}_1 \; \phi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \left\{ \sum_{j=1}^{N/2} \left[2\hat{\mathscr{J}}_j(\mathbf{r}_1) - \hat{\mathscr{K}}_j(\mathbf{r}_1) \right] \right\} \phi_\nu(\mathbf{r}_1) \equiv (\mathbf{G})_{\mu\nu} \tag{II.2.59}$$

qui se transforme en

$$(\mathbf{G})_{\mu\nu} = \sum_{j=1}^{N/2} \int d\mathbf{r}_1 \; \phi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \left[2\hat{\mathscr{J}}_j(\mathbf{r}_1) - \hat{\mathscr{K}}_j(\mathbf{r}_1) \right] \phi_\nu(\mathbf{r}) \tag{II.2.60}$$

On peut réécrire $(\mathbf{H}^c)_{\mu\nu}$:

$$(\mathbf{H}^c)_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \; \phi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 \right] \phi_\nu(\mathbf{r}_1) + \int d\mathbf{r}_1 \; \phi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \left[-\sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \phi_\nu(\mathbf{r}_1) = (\mathbf{T}^c)_{\mu\nu} + (\mathbf{V}^c)_{\mu\nu} \tag{II.2.61}$$

Les éléments de cette matrice ne dépendent pas de $\mathbf{C}$. Les éléments de $\mathbf{G}$ se réécrivent quant à eux

$$(\mathbf{G})_{\mu\nu} = \sum_{j=1}^{N/2} \sum_{\sigma=1}^{K} \sum_{\lambda=1}^{K} C_{\sigma j} C_{\lambda j}^* \left[2 \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle - \langle \mu\lambda | \sigma\nu \rangle \right] \tag{II.2.62}$$

L'expression de $\mathbf{P}^{\mathrm{R}}$ nous permet de transformer l'équation précédente en

$$(\mathbf{G})_{\mu\nu} = \sum_{\sigma=1}^{K} \sum_{\lambda=1}^{K} (\mathbf{P}^{\mathrm{R}})_{\sigma\lambda} \left[\langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\lambda | \sigma\nu \rangle \right] \tag{II.2.63}$$

où l'on retrouve les intégrales biélectroniques, éléments d'hypermatrices $\mathcal{I}$

$$\langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle = \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \; \phi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \phi_\lambda^*(\mathbf{r}_2) r_{12}^{-1} \phi_\nu(\mathbf{r}_1) \phi_\sigma(\mathbf{r}_2) \equiv \mathcal{I}_{\mu\lambda}^{\nu\sigma} \tag{II.2.64}$$

ainsi que

$$\langle \mu\lambda | \sigma\nu \rangle = \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \; \phi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \phi_\lambda^*(\mathbf{r}_2) r_{12}^{-1} \phi_\sigma(\mathbf{r}_1) \phi_\nu(\mathbf{r}_2) \equiv \mathcal{I}_{\mu\lambda}^{\sigma\nu} \tag{II.2.65}$$

Ces intégrales font intervenir des fonctions de base, tandis que la définition des intégrales de Coulomb et d'échange font intervenir des spinorbitales. Il ne faut dès lors pas confondre. Nous noterons simplement qu'il est possible de remarquer certaines ressemblances entre la forme des intégrales dans le cas de $\mathcal{I}_{\mu\lambda}^{\nu\sigma}$ et $\mathcal{I}_{\mu\lambda}^{\sigma\nu}$ et dans celui de J_{ij} et K_{ij}. Dès lors, $(\mathbf{H}^c)_{\mu\nu}$ et $(\mathbf{G})_{\mu\nu}$ peuvent être considérés comme des éléments de matrice de deux opérateurs monoélectroniques $\hat{\mathscr{H}}^c$ et $\hat{\mathscr{J}} - \hat{\mathscr{K}}$ dans la base d'orbitales atomiques.

On voit que

$$\frac{1}{2}\sum_{\mu=1}^{K}\sum_{\nu=1}^{K}(\mathbf{P}^{\mathrm{R}})_{\nu\mu}\sum_{\sigma=1}^{K}\sum_{\lambda=1}^{K}(\mathbf{P}^{\mathrm{R}})_{\sigma\lambda}\left[2\left\langle\mu\lambda|\nu\sigma\right\rangle - \left\langle\mu\lambda|\sigma\nu\right\rangle\right] = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N/2}\sum_{j=1}^{N/2}\left(2J_{ij} - K_{ij}\right) \tag{II.2.66}$$

et que

$$\sum_{\mu=1}^{K}\sum_{\nu=1}^{K}(\mathbf{P}^{\mathrm{R}})_{\nu\mu}(\mathbf{H}^c)_{\mu\nu} = \sum_{i=1}^{N/2}\varepsilon_i^c \tag{II.2.67}$$

On peut donc réécrire l'énergie Hartree-Fock pour un système à couches fermées à N électrons comme

$$\mathscr{E}_0 = \frac{1}{2}\sum_{\mu=1}^{K}\sum_{\nu=1}^{K}(\mathbf{P}^{\mathrm{R}})_{\nu\mu}\left(2(\mathbf{H}^c)_{\mu\nu} + \sum_{\sigma=1}^{K}\sum_{\lambda=1}^{K}(\mathbf{P}^{\mathrm{R}})_{\sigma\lambda}\left[2\left\langle\mu\lambda|\nu\sigma\right\rangle - \left\langle\mu\lambda|\sigma\nu\right\rangle\right]\right) \tag{II.2.68}$$

ce qui se réécrit simplement comme

$$\mathscr{E}_0 = \frac{1}{2}\sum_{\mu=1}^{K}\sum_{\nu=1}^{K}(\mathbf{P}^{\mathrm{R}})_{\nu\mu}\left[2(\mathbf{H}^c)_{\mu\nu} + (\mathbf{G})_{\mu\nu}\right] = \frac{1}{2}\sum_{\lambda=1}^{K}\left[\mathbf{P}^{\mathrm{R}}\left(2\mathbf{H}^c + \mathbf{G}\right)\right]_{\lambda\lambda} \tag{II.2.69}$$

Dans le cas d'un système à couches ouvertes, on reprend la même démarche séparément pour les opérateurs de Fock α (II.2.38) et β (II.2.39) et on procède de manière identique.

Etant donné que la matrice de Fock dépend de la matrice densité – $\mathbf{G}$ est fonction de $\mathbf{P}$ qui se calcule avec les éléments de la matrice $\mathbf{C}$, solution de (II.2.48) – les équations de Roothaan ne sont pas linéaires et devront donc être résolues de manière itérative. Avant de parler de cette méthode itérative, il est intéressant de se pencher sur les solutions de (II.2.48) à chaque itération. Si $\mathbf{S}$ était une matrice unité, c'est-

à-dire si la base d'orbitales atomiques était orthonormée, nous aurions

$$\mathbf{FC} = \mathbf{CE} \tag{II.2.70}$$

et les équations de Roothaan auraient la forme d'une équation matricielle aux valeurs propres classique. Il suffirait de trouver les vecteurs propres $\mathbf{C}$ et les valeurs propres ε en diagonalisant $\mathbf{F}$. Etant donné que la base d'orbitales atomiques n'est pas orthogonale, il s'agit de résoudre (II.2.48), ou plutôt de le reformuler en orthogonalisant la base, c'est-à-dire trouver une matrice $\mathbf{X}$ telle que

$$\mathbf{X}^\dagger\mathbf{S}\mathbf{X} = \mathbf{1} \;\rightarrow\; \phi'_\lambda(\mathbf{r}_1) = \sum_{\sigma=1}^{K}(\mathbf{X})_{\sigma\lambda}\phi_\sigma(\mathbf{r}_1)\;;\; \langle\phi'_\lambda|\phi_\sigma\rangle = \delta_{\lambda\sigma} \quad \lambda,\sigma \;\subset\; \{1,K\} \tag{II.2.71}$$

Différents schémas d'orthogonalisation sont possibles : l'orthogonalisation symétrique pour laquelle la matrice de rotation $\mathbf{X}$ est simplement $\mathbf{S}^{-1/2}$ obtenue après diagonalisation de $\mathbf{S}$ en $\mathbf{s}$ par une matrice unitaire $\mathbf{U}$. Une autre possibilité est d'employer comme matrice rotation $\mathbf{U}\mathbf{s}^{-1/2}$, ce qui porte le nom d'orthogonalisation canonique.

En pratique, les choses se déroulent comme suit : considérons deux nouvelles matrices $\mathbf{C}'$ et $\mathbf{F}'$ reliées aux anciennes par

$$\mathbf{C} = \mathbf{X}\mathbf{C}' \qquad \mathbf{F}' = \mathbf{X}^\dagger\mathbf{F}\mathbf{X} \tag{II.2.72}$$

On peut modifier $\mathbf{C}$ dans les équations de Roothaan (II.2.48) et multiplier par la gauche par $\mathbf{X}^\dagger$

$$(\mathbf{X}^\dagger\mathbf{F}\mathbf{X})\mathbf{C}' = (\mathbf{X}^\dagger\mathbf{S}\mathbf{X})\mathbf{C}'\mathbf{E} \;\Rightarrow\; \mathbf{F}'\mathbf{C}' = \mathbf{C}'\mathbf{E} \tag{II.2.73}$$

qui sont les équations de Roothaan transformées en une équation matricielle aux valeurs propres. En pratique, il suffit de diagonaliser $\mathbf{F}'$ afin de résoudre ces équations pour $\mathbf{C}'$. Une fois $\mathbf{C}'$ obtenue, il suffit d'utiliser (II.2.72) pour obtenir $\mathbf{C}$. En conclusion, il est donc possible, partant de $\mathbf{F}$, de résoudre (II.2.48) pour $\mathbf{C}$ et $\mathbf{E}$.

II.2.2.4 Processus itératif (SCF)

Voici présentée de manière schématique une procédure auto-cohérente (*Self-Consistent Field* – SCF) dans le but d'obtenir la fonction d'onde représentée par un déterminant de Slater ψ_0 :

1. Imposer les données du problème (N, $\{\phi\}$, $\{\mathbf{R}_A\}$, $\{Z_A\}$) ;
2. Calcul des éléments matriciels de $\mathbf{S}$, $\mathbf{H}^c$ et les intégrales $\mathcal{I}$;
3. Trouver $\mathbf{X}$;
4. Calculer une matrice densité $\mathbf{P}$ d'essai ;
5. Calculer $\mathbf{G}$ à partir de $\mathbf{P}$ et des intégrales $\mathcal{I}$;
6. Calculer la matrice de Fock $\mathbf{F}$ et la transformer avec $\mathbf{X}$;
7. Diagonaliser $\mathbf{F}'$ pour obtenir $\mathbf{C}'$ (et en déduire $\mathbf{C}$) ainsi que $\mathbf{E}$;
8. Remplacer la matrice densité $\mathbf{P}$ par une nouvelle calculée à partir de $\mathbf{C}$ obtenue au point précédent ;
9. Effectuer un test de convergence sur la matrice densité, d'itération en itération. Si la procédure n'a pas convergé, il faut retourner à l'étape 5 avec la nouvelle matrice densité ; si il y a convergence : fin de la procédure SCF.

II.2.2.5 Effort de calcul et critère de convergence

Les étapes déterminantes (celles qui requièrent le plus grand temps de calcul et sont donc limitantes pour la vitesse de procédure) sont celles du calcul des intégrales biélectroniques $\mathcal{I}$ ainsi que les diagonalisations de matrices. On dit qu'un calcul Hartree-Fock sur une base canonique de dimension L *croît* en L^4. De plus, étant donné que les équations de Roothaan ne sont pas linéaires, il est possible que le processus oscille ou diverge. Le critère de convergence est généralement fixé sur base d'une quantité dont la valeur ne doit pas évoluer entre différentes itérations. Il est commun de fixer un seuil sur la variation des éléments de la matrice densité comme critère de convergence. Notons qu'en répétant les calculs en faisant varier $\{\mathbf{R}_A\}$, il est possible de trouver quel jeu de positions nucléaires minimise l'énergie totale. Il s'agit d'une opération courante que l'on nomme optimisation de géométrie.

II.2.2.6 Différentes bases d'orbitales atomiques

La question qui se pose immédiatement lors de la mise en oeuvre d'un calcul est le choix de la base (le jeu de fonctions de base qui sera utilisé). Il existe des considérations à ne pas négliger, mais pas de règle générale (l'expérience de calcul guide le choix du jeu de base). Ce jeu de base n'est autre qu'un jeu de fonctions mathématiques servant à construire la fonction d'onde (voir développements antérieurs). Les fonctions de base choisies doivent évidemment avoir un sens chimiquement parlant (la réactivité chimique nécessite la bonne représentation des électrons de valence tandis que des calculs en résonance paramagnétique électronique ou en résonance magnétique nucléaire nécessitent la bonne représentation du comportement des électrons de coeur ou proches du noyau), et pour des raisons pratiques, il faudra réaliser un compromis entre le coût calculatoire d'une trop grande base et l'inefficience d'une base trop petite, puisqu'il est important de fournir une possibilité de combinaison raisonnable pour les orbitales moléculaires qu'il s'agit de décrire, c'est-à-dire dans le cas qui nous intéresse des orbitales moléculaires occupées qui décrivent l'état fondamental. Au plus la base est conséquente, au mieux on représentera ces orbitales moléculaires. Notons qu'il est possible de réduire le nombre d'intégrales à calculer (des millions pour des molécules de taille moyenne) en utilisant les propriétés de symétrie de celles-ci, ainsi que de la symétrie de la molécule dans certains cas.

Les orbitales hydrogénoïdes

Bien que l'expression de ces orbitales soit connue analytiquement, les impliquer dans un calcul d'intégrales mono- ou bi-électroniques peut se révéler extrêmement complexe voire simplement impossible de manière analytique. De plus, l'usage de ce type d'orbitales offre peu de flexibilité et ne différenciera pas les électrons de coeur et de valence.

Les orbitales de Slater

Les STO's (*Slater Type Orbitals*) introduisent une simplification : la transformation des fonctions hydrogénoïdes en fonctions telles que la partie radiale ne soit plus fonction que du premier nombre quantique primaire :

$$\phi(r,\theta,\vartheta\,;\zeta,n,l,m) = \frac{(2\zeta)^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}}\, r^{n-1}e^{-\zeta r}\, Y_l^m(\theta,\vartheta) \qquad \text{(II.2.74)}$$

où $Y_l^m(\theta,\vartheta)$ est une harmonique sphérique (la même qu'obtenue lors de la résolution de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène), et ζ est un paramètre qui peut être fixé. Par exemple, une orbitale $1s$ s'écrira Dans les avantages du recours à ce type d'orbitales, citons la bonne représentation de la décroissance exponentielle de la magnitude de l'interaction électron-noyau en fonction de la distance au noyau et la représentation fidèle du *cusp* à l'origine ainsi qu'une convergence rapide de la base. La résolution des intégrales à un et deux centres est analytique ; celle de intégrales à trois et quatre centres ne l'est pas. En pratique, ce type de fonctions est utilisé pour des très petits systèmes. Pour des molécules plus conséquentes (en taille), on préfère les orbitales dites gaussiennes aux orbitales de type Slater.

Les orbitales gaussiennes

Ces fonctions sont généralement utilisées pour des calculs moléculaires sur des systèmes plus grands. Voici l'expression analytique d'une fonction gaussienne GTO (*Gaussian Type Orbital*) utilisée :

$$\phi(x,y,z\,;\alpha,i,j,k) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4}\left[\frac{(8\alpha)^{i+j+k}i!j!k!}{(2i)!(2j)!(2k)!}\right]^{1/2} x^i y^j z^k e^{-\alpha(x^2+y^2+z^2)} \qquad \text{(II.2.75)}$$

où α est un paramètre contrôlant la largeur de la GTO, i, j et k sont des entiers naturels non nuls importants pour la désignation de notations de type *orbitale atomique* en fonction de leur valeur :

— $i = j = k = 0$ $(i + j + k = 0)$: symétrie sphérique – orbitale s

— $i = 1$ et $j = k = 0$ $(i + j + k = 1)$: symétrie axiale – orbitale p

— $i + j + k = 2$: orbitales d

On peut réécrire (en coordonnées polaires) l'expression générale d'une GTO comme

$$\phi_{n,l,m}(\alpha, r, \theta, \vartheta) = wY_{l,m}(\theta, \vartheta)r^{2n-l-2}e^{-\alpha r^2} \tag{II.2.76}$$

où w est un facteur de normalisation. Cela est moins utilisé en pratique. Notons qu'on obtient cinq orbitales d ($Y_{2,2}$, $Y_{2,1}$, $Y_{2,0}$, $Y_{2,-1}$, $Y_{2,-2}$) dans la forme polaire et six dans la forme cartésienne (x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz) car il y a six possibilités de combiner i, j et k pour que leur somme rende deux.

Fonctions gaussiennes contractées

Bien qu'elles soient intéressantes d'un point de vue computationnel (toutes les intégrales possèdent une solution analytique étant donné que le produit de deux gaussiennes centrées sur deux atomes différents rend une troisième gaussienne), les GTO's présentent certains désavantages, comme par exemple le comportement de la partie radiale de l'orbitale : au noyau, les GTO's présentent une dérivée première nulle, tandis que les STO's reproduisent fidèlement ce que l'on appelle une effet de *cusp* (effet de pointe) mentionné précédemment. De même, à grande distance du noyau, les GTO's ne reproduisent pas fidèlement une décroissance exponentielle simple. En pratique, on utilisera plutôt une contraction de GTO's. On les appelle donc des CGTO's (*Contracted* GTO's) et elles s'obtiennent à partir des PGTO's (*Primitive* GTO's) :

$$\phi^c(x, y, z\,; \{\alpha\}, i, j, k) = \sum_{a=1}^{M} c_a \phi^p(x, y, z\,\alpha_a, i, j, k) \tag{II.2.77}$$

Il existe différentes manières pour contracter un ensemble de PGTO's en un ensemble de CGTO's : la contraction dite *segmentée* (un ensemble de PGTO's est divisé en plusieurs parties, chacune d'entre elles donnant lieu à la définition d'une CGTO) ou la contraction *générale* (toutes les primitives – pour un atome et un moment angulaire donné – entrent dans la composition des CGTO's).

Les bases de Pople

Ces bases sont anciennes mais toujours couramment utilisées. Elles ont été développées par John Pople à la fin des années 60 et se divisent en différentes catégories : les bases minimales, les bases double- (triple-, ...) ζ, les bases split-valence et les bases augmentées par des fonctions de polarisation et des fonctions diffuses [225].

A. Les bases minimales

Les bases dites STO-MG (*Slater Type Orbitals* approximées par M Gaussiennes – M est appelée longueur de contraction) développées par Pople en 1969 utilisent M gaussiennes primitives. Ils ont voulu déterminer systématiquement quels étaient les coefficients de contraction optimaux pour un grand nombre d'atomes du tableau périodique, et ont ainsi construit une série de différentes bases avec des valeurs de M différentes (de 2 à 6 - la plus répandue correspond à M = 3). Ces bases sont dites minimales (ζ unique, ou encore simple-ζ) car chaque orbitale nécessaire à la description des électrons d'un atome n'est représentée que par une fonction. Autrement dit, une fonction de base est attribuée à une orbitale dans l'atome isolé.

B. Les bases de qualité double-ζ et triple-ζ

Ces bases sont différentes des bases minimales : dans ce cas-ci, il y a une possibilité de doubler ou tripler (quadrupler, quintupler, ...) le nombre de fonctions de base par orbitale atomique.

C. Les bases split-valence

L'existence de ce type de bases découle de la non-équivalence des électrons de coeur et des électrons de valence vis-à-vis des propriétés-cibles. Dans une base split-valence, les couches intérieures sont décrites en simple-ζ avec un plus grand nombre de primitives tandis que les électrons de valence sont représentés en double ou triple-ζ en utilisant moins de primitives. Leur nomenclature a la forme suivante : $k-nlmG$ (par exemple 6-31G) où k correspond au nombre de PGTO's utilisées pour décrire les orbitales de coeur pour les atomes lourds (c'est-à-dire les atomes différents de l'hydrogène), tandis que les nombres n, l et m permettent de décrire combien de fonctions de base sont utilisées pour décrire les orbitales de valence (il s'agit du degré ou de la longueur de contraction pour les premières, deuxièmes et (éventuellement - si la base est triple-ζ) troisièmes fonctions de valence.

D. Les fonctions de polarisation

Les fonctions de polarisation sont des fonctions présentant un moment angulaire supérieur à celui des électrons de valence (p pour H, d pour les éléments de la seconde rangée). Ces fonctions de polarisation sont notées (nomenclature des bases split-valence) après le G : 6-31G(d) (orbitales d sur les atomes différents de la seconde

rangée), 6-31G(d,p) (orbitales d sur les atomes de la seconde rangée, p sur les atomes d'hydrogène).

E. Les fonctions diffuses

Ces fonctions sont des gaussiennes dont l'exposant α est très petit. Elles sont utiles pour décrire les phénomènes apparaissant à plus longue distance du noyau. Leur place dans la nomenclature des bases split-valence est juste avant le G : on place un $+$ avant le G (ou $++$ si des fonctions de diffusion sont également ajoutées sur les hydrogènes).

Les bases de Dunning

Il s'agit d'une autre catégorie de bases utilisée en chimie quantique. La nomenclature correspondante est la suivante : cc-pVzZ

- cc : correlation-consistent
- pV : polarized valence
- zZ : z-ζ (avec z = D, T, Q, 5, 6, ...)

Dans le cas de ces bases, les orbitales diffuses se notent par le préfixe $aug-$, signifiant « augmented ».

Note additionnelle

Notons finalement que si l'on tient à améliorer l'énergie Hartree-Fock, il est possible de décontracter les fonctions de base, et que d'autres types de bases existent, telles que les bases NAO (pour *Natural Atomic Orbitals*). Il est également possible d'obtenir des meilleurs résultats avec des bases moins étendues mais pour de mauvaises raisons (compensation d'erreur par exemple). Il arrive parfois que pour réduire le nombre d'intégrales à calculer, on décrive une séparation des électrons de valence (actifs) et des électrons de coeur (spectateurs) : ces derniers sont représentés par un opérateur pseudo-potentiel ajouté à l'hamiltonien de coeur, et généralement optimisé pour reproduire au mieux un calcul tout-électrons, comme dans le cas de la base LANL2DZ [226, 227]. L'emploi de cette méthode permet également de rendre compte de certains effets relativistes.

II.2.2.7 Systèmes à couches ouvertes

Alors que RHF est adapté aux états fondamentaux de systèmes à couches fermées, il existe des modèles décrivant les systèmes à couches ouvertes. Citons par exemple ROHF (*Restricted Open Shell Hartree-Fock*) dans laquelle les formes spatiales des orbitales doublement occupées sont les mêmes, et UHF (*Unrestricted Hartree-Fock*) dont nous avons déjà parlé précédemment, et où les spinorbitales d'électrons alpha et beta peuvent avoir des formes spatiales différentes. Dans le premier cas, on voit que les spins alpha et beta partagent la même fonction spatiale, et que la fonction d'onde ROHF est un vecteur propre de l'opérateur de spin total $\hat{\mathscr{S}}^2$. Malgré cela, ce formalisme ne convient guère au calcul de propriétés dépendantes du spin. Dans le second cas, les spins alpha et beta ne partagent pas la même fonction spatiale et la fonction d'onde UHF n'est pas un vecteur propre de $\hat{\mathscr{S}}^2$ (la déviation est appelée contamination de spin) car elle est influencée par des états de plus haute multiplicité. UHF fournit cependant des densités de spin correctes qualitativement parlant.

II.2.2.8 Cohérence de taille

Une méthode est dite cohérente en taille si l'énergie de x sous-systèmes identiques et sans interaction $E(Q_x)$ est bien égale à x fois l'énergie de chaque sous-système isolé $E(Q_i)$

$$E(Q_x) = x \times E(Q_i) \tag{II.2.78}$$

II.2.2.9 L'erreur de superposition de base (BSSE)

Considérons deux sous-systèmes (qui ne sont pas forcément identiques) Q^1 et Q^2 pouvant interagir l'un avec l'autre et formant un système Q. L'énergie d'interaction E_{12} est simplement notée comme

$$E_{12} = E_Q(Q) - E_1(Q^1) - E_2(Q^2) \tag{II.2.79}$$

où $E_Q(Q)$ est l'énergie totale du système et les $E_j(Q^j)$ sont les énergies des sous-systèmes Q^j isolés. En indice de E on retrouve Q, 1 ou 2. Q désigne l'union des jeux

de fonctions de base associées aux sous-systèmes 1 et 2, tandis qu'un indice 1 ou 2 désigne le jeu de fonctions de base associées à un sous-système individuel. Etant donné leur proximité spatiale, il peut arriver qu'un des sous-système partage les fonctions de base de l'autre, ce qui mène à une surestimation de l'énergie d'interaction. Cette erreur porte le nom d'erreur de superposition de base (*Basis Set Superposition Error* – BSSE) et peut être corrigée par différentes méthodes. Nous citerons ici la méthode dite de rééquilibrage (*Counterpoise* – CP) de Boys et Bernardi [228] qui redéfinit l'énergie d'interaction comme étant

$$E_{12}^{\mathrm{CP}} = E_Q(Q;Q) + \sum_{j=1}^{2}\Big[E_j(Q^j;Q) - E_j(Q^j;Q^j) - E_Q(Q^j;Q)\Big] \tag{II.2.80}$$

où le second paramètre entre parenthèses indique si l'énergie est calculée pour un fragment (sous-système) dont la géométrie est extraite de celle du complexe ou du fragment isolé à sa géométrie d'équilibre. Dans le premier cas, les fonctions de base du fragment complémentaire sont toujours présentes comme fonctions fantômes (puisque les centres qui leurs correspondent ne sont pas présents physiquement). On peut réécrire les termes représentant les éléments d'énergie nécessaires pour passer des sous-systèmes dans leur géométrie préférentielle à celle correspondant aux fragments complexés (ΔE_{12}^{Q}) et pour assembler les fragments (ΔE_Q)

$$\Delta E_{12}^{Q} = \sum_{j=1}^{2} E_j(Q^j;Q) - E_j(Q^j;Q^j) \qquad \Delta E_Q = E_Q(Q;Q) - \sum_{j=1}^{2} E_Q(Q^j;Q) \tag{II.2.81}$$

tandis que l'énergie de stabilisation artificielle d'un sous-système j, ΔE_j^{CP} est définie comme

$$\Delta E_j^{\mathrm{CP}} = E_Q(Q^j;Q) - E_j(Q^j;Q^j) \tag{II.2.82}$$

II.2.2.10 Précision - La limite Hartree-Fock

Si la base est étendue, cela augmente le nombre de coefficients LCAO stockés dans $\mathbf{C}$, ce qui induit une flexibilité supérieure dans la description des orbitales canoniques. Ce qui s'appelle la limite Hartree-Fock est le résultat obtenu pour un jeu de base complet (infini). Dans ce cas, étant donné le théorème variationnel II.2.1.1, on obtient

la meilleure fonction d'onde possible au sens variationnel, bien que celle-ci ne soit pas une solution exacte de l'équation de Schrödinger, puisque l'approximation monodéterminantale a été faite ici. Il est à noter qu'en pratique, la limite Hartree-Fock n'est évidemment jamais atteinte.

II.2.3 La corrélation électronique

Ainsi que nous venons de le voir, la méthode Hartree-Fock est une méthode approchée de résolution de l'équation de Schrödinger stationnaire. Cette méthode utilise un potentiel de champ moyen, ce qui signifie que le mouvement instantané de tout électron est indépendant de celui des $N-1$ autres. Cela ne reflète évidemment pas le comportement réel du système dont le mouvement instantané des électrons est corrélé. On parle dès lors de corrélation électronique lorsque la probabilité $P_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$ de trouver simultanément un électron 1 en un point $\mathbf{r}_1$ de l'espace et un électron 2 en un point $\mathbf{r}_2$ est différente du produit des probabilités individuelles $P_1(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1$ et $P_2(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_2$, soit

$$P_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \neq P_1(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1 \times P_2(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_2 \tag{II.2.83}$$

C'est le fait que ces deux évènements ne soient pas statistiquement indépendants qui provoque l'inégalité entre la probabilité collective et le produit de probabilités individuelles. Notons cependant qu'une certaine forme de corrélation a cependant été introduite dans la méthode Hartree-Fock. Nous en avions parlé, il s'agit de la corrélation de Fermi, qui exclut la possibilité de trouver deux électrons ayant une même projection de spin au même endroit de l'espace, conséquence directe de l'antisymétrisation de la fonction d'onde d'un fermion, prise en compte par le recours à un déterminant de Slater. La méthode Hartree-Fock n'est donc pas à proprement parler totalement non-corrélée, bien que la corrélation du mouvement instantané de deux électrons ne soit pas incluse. On parle de trou de Coulomb pour désigner la répulsion entre électrons réduisant la probabilité de les trouver proches les uns des autres. On parle également d'énergie de corrélation, soit la différence entre l'énergie exacte non-

relativiste du système et l'énergie obtenue à la limite Hartree-Fock. Selon l'usage, et bien que le trou de Fermi soit également une forme de corrélation entre électrons (de même projection de spin), c'est le trou de Coulomb que désigne la nomenclature corrélation électronique. Il est utile de préciser qu'il est possible de discriminer plusieurs classes de corrélation (angulaire, gauche-droite, in-out/radiale) mais que de manière générale, il est fréquemment fait référence à deux types de corrélation électronique : la corrélation statique et dynamique. La première dérive de la nécessité d'utilisation de plusieurs déterminants de Slater pour refléter une réalité physique, notamment lorsque l'on traite une rupture homolytique de liaison par exemple. La seconde est celle résultant directement de la répulsion inter-électronique aux abords de la géométrie d'équilibre. Plusieurs méthodes permettent de décrire la corrélation électronique. Certaines se basent sur un traitement explicite de la corrélation en faisant directement intervenir la distance inter-électronique dans la dérivation des équations de travail. D'autres méthodes font intervenir une interaction de configurations ou une méthode perturbative sur base d'une fonction d'onde de référence mono- ou multi-déterminantale. Ces méthodes seront discutées dans les sections suivantes, qui incluront également une discussion relative à la possibilité d'usage d'un noyau d'échange-corrélation dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

II.2.4 Méthodes corrélées

Cette section regroupe deux types de méthodes permettant d'inclure la corrélation électronique : les méthodes basées sur la fonction d'onde ou sur la densité électronique (section II.2.4.2). Dans le premier cas, nous pouvons distinguer les méthodes impliquant un ou plusieurs déterminant(s) de Slater comme fonction d'onde de référence. On parle respectivement de méthode mono- et multi-configurationnelle. Pour les méthodes mono-référentielles, nous détaillons ici la méthode d'interaction de configurations, ainsi qu'en annexe VI.1.2.1 une méthode basée sur la théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger, ou encore une méthode impliquant un opérateur de cluster (annexe VI.1.2.2). Les méthodes multi-configurationnelles sont quant à elles exposées à l'annexe VI.1.2.3.

II.2.4.1 La méthode d'interaction de configurations (CI)

La première méthode implicitement corrélée dont nous discuterons ici est la méthode qui utilise une expansion orbitalaire sous la forme d'une somme pondérée de déterminants de Slater mono-(, di-, tri-, ...) excités, où l'on fait intervenir des configurations où des spinorbitales canoniques occupées $(i, j, ...)$ sont dépeuplées et où des spinorbitales canoniques virtuelles $(a, b, ...)$ sont peuplées afin de donner plus de flexibilité à la description du système par une fonction d'onde.

$$|\psi\rangle = C_0 |\psi_0\rangle + \underbrace{\sum_{i=1}^{N} \sum_{a=N+1}^{L} c_i^a |\psi_i^a\rangle}_{C_S|\Psi_S\rangle} + \underbrace{\sum_{i>j}^{N} \sum_{a>b}^{L} c_{ij}^{ab} |\psi_{ij}^{ab}\rangle}_{C_D|\Psi_D\rangle} + \underbrace{\sum_{i>j>k}^{N} \sum_{a>b>c}^{L} c_{ijk}^{abc} |\psi_{ijk}^{abc}\rangle}_{C_T|\Psi_T\rangle} + ... \tag{II.2.84}$$

Cette nomenclature fait intervenir des configurations simplement, doublement, triplement (, ...) excitées. Lorsque toutes les excitations sont permises (tous déterminants excités sont inclus dans l'expansion), on parle de méthode CI complète (Full CI en anglais). Dans la pratique, cette expansion est souvent tronquée. Nous prendrons l'exemple où l'interaction de configurations est tronquée en incluant les configurations simples et doublement excitées. On parle d'interaction de configurations simple et double (CISD). L'équation de Schrödinger stationnaire devient

$$\hat{\mathscr{H}} |\psi\rangle \equiv \hat{\mathscr{H}} \sum_{\omega=0,S,D} C_\omega |\Psi_\omega\rangle = \mathscr{E} \sum_{\omega=0,S,D} C_\omega |\Psi_\omega\rangle \tag{II.2.85}$$

où ici, ψ et $\mathscr{E}$ sont respectivement la fonction d'onde et l'énergie CI. C_0 est généralement déterminé par une contrainte du type

$$\langle\psi_0|\psi\rangle = 1 = \sum_{\omega=0,S,D} C_\omega \langle\psi_0|\Psi_\omega\rangle = \sum_{\omega=0,S,D} C_\omega \delta_{0\omega} = C_0 \qquad (\Psi_0 \equiv \psi_0) \tag{II.2.86}$$

Multiplions (II.2.85) par la gauche par $\langle\Psi_0|$

$$\sum_{\omega=0,S,D} C_\omega \langle\Psi_0|\hat{\mathscr{H}}|\Psi_\omega\rangle = \mathscr{E}_0 + C_D \langle\Psi_0|\hat{\mathscr{H}}|\Psi_D\rangle = \mathscr{E} \tag{II.2.87}$$

où nous avons utilisé le théorème de Brillouin [229, 230]

Théorème II.2.4.1 (Brillouin). *Les éléments matriciels de couplage entre une fonction d'onde d'état fondamental de référence monodéterminantale Ψ_0 et une configuration monoexcitée sont nuls.*

En conséquence, on déduit

$$\langle \Psi_0 | \hat{\mathscr{H}} | \Psi_S \rangle = 0 \tag{II.2.88}$$

Multiplions maintenant (II.2.85) par la gauche par $\langle \Psi_S |$ et $\langle \Psi_D |$ respectivement. On obtient

$$\sum_{\omega=0,S,D} C_\omega \langle \Psi_S | \hat{\mathscr{H}} | \Psi_\omega \rangle = C_S \langle \Psi_S | \hat{\mathscr{H}} | \Psi_S \rangle + C_D \langle \Psi_S | \hat{\mathscr{H}} | \Psi_D \rangle = \mathscr{E} C_S \tag{II.2.89}$$

et

$$\sum_{\omega=0,S,D} C_\omega \langle \Psi_D | \hat{\mathscr{H}} | \Psi_\omega \rangle = \langle \Psi_D | \hat{\mathscr{H}} | \Psi_0 \rangle + C_S \langle \Psi_D | \hat{\mathscr{H}} | \Psi_S \rangle + C_D \langle \Psi_D | \hat{\mathscr{H}} | \Psi_D \rangle = \mathscr{E} C_D \tag{II.2.90}$$

Les excitations simples et doubles sont couplées, ce qui est plus évident lorsqu'on reformule le problème aux valeurs propres CISD sous forme matricielle

$$\begin{pmatrix} \mathscr{E}_0 & 0 & \langle \Psi_0 | \hat{\mathscr{H}} | \Psi_D \rangle \\ 0 & \langle \Psi_S | \hat{\mathscr{H}} | \Psi_S \rangle & \langle \Psi_S | \hat{\mathscr{H}} | \Psi_D \rangle \\ \langle \Psi_D | \hat{\mathscr{H}} | \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_D | \hat{\mathscr{H}} | \Psi_S \rangle & \langle \Psi_D | \hat{\mathscr{H}} | \Psi_D \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ C_S \\ C_D \end{pmatrix} = \mathscr{E} \begin{pmatrix} 1 \\ C_S \\ C_D \end{pmatrix} \tag{II.2.91}$$

Notons que la méthode Full CI en base infinie rend l'expression exacte de l'énergie de corrélation $\mathscr{E}_c$ sous la forme

$$\mathscr{E}_c = \mathscr{E} - \mathscr{E}_0 \tag{II.2.92}$$

où $\mathscr{E}_0$ correspond cette fois à l'énergie obtenue à la limite Hartree-Fock. La méthode Full CI est cohérente en taille alors qu'une version tronquée ne l'est pas.

II.2.4.2 Méthode basée sur la densité électronique

L'objet central de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) [231] est, ainsi que son nom l'indique, la densité électronique. Il s'agit d'un objet plus simple que la fonction d'onde étant donné le nombre largement plus restreint de coordonnées dont il dépend. Le principe de cette approche est d'évaluer l'énergie de l'état fondamental d'un système à N électrons soumis à un potentiel externe $v(\mathbf{r})$ via une formulation variationnelle impiquant la densité électronique.

Commençons par rappeler les principes fondamentaux que sont les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [232]. Le premier lie de manière univoque le potentiel $v(\mathbf{r})$ à la densité électronique :

Théorème II.2.4.2 (Hohenberg et Kohn **1**)**.** *Le potentiel auquel est soumis un système polyélectronique détermine à une constante près la densité électronique de l'état fondamental.*

Ainsi, nous établissons le schéma

$$n(\mathbf{r}) \quad \longrightarrow \quad v(\mathbf{r}) \quad \longrightarrow \quad \psi[v] \quad \longrightarrow \quad E[v] \tag{II.2.93}$$

Le second théorème de Hohenberg et Kohn établit un lien entre l'énergie et la densité électronique de l'état fondamental.

Théorème II.2.4.3 (Hohenberg et Kohn **2**)**.** *L'énergie exacte du premier état propre de l'Hamiltonien électronique est une fonctionnelle $\mathscr{E}[n_0]$ de la densité électronique exacte de l'état fondamental $n_0(\boldsymbol{r})$. Cette densité $n_0(\boldsymbol{r})$ est donc celle qui minimise la fonctionnelle énergie $\mathscr{E}[n]$.*

Cela signifie que l'on peut approcher de manière variationnelle $\mathscr{E}[n_0]$ à partir d'une densité de départ quelconque. Nous avons

$$\hat{\mathscr{H}}[\hat{\mathscr{V}}_{ne}] = \hat{\mathscr{T}} + \hat{\mathscr{W}}_{ee} + \hat{\mathscr{V}}_{ne} \quad \Rightarrow \quad \mathscr{E}_0 = \mathscr{E}[n_0] = F[n_0] + \int d\mathbf{r}\; v_{ne}(\mathbf{r}) n_0(\mathbf{r}) \leq \mathscr{E}[n] \tag{II.2.94}$$

avec

$$F[n_0] = \langle \psi_0[n_0] | \hat{\mathscr{T}} + \hat{\mathscr{W}}_{ee} | \psi_0[n_0] \rangle \tag{II.2.95}$$

Notons ici que le théorème de Hohenberg et Kohn fait état de la v-représentabilité de la densité électronique utilisée, impliquant que le théorème peut être démontré pour tout potentiel v. Cependant, certaines difficultés mathématiques relatives à la convexité du domaine de définition de F, en particulier dans le cas d'états propres dégénérés, ont mené à l'usage d'un chemin de minimisation contraint, dit de Levy-Lieb [233, 234]. Celui-ci vise à approcher la fonction d'onde minimisant F et correspondant à une fonction densité N-représentable (sans être nécessairement v-représentable), soit une fonction densité dont l'intégration sur tout l'espace rend le nombre d'électrons du système, et telle qu'une fonction d'onde N-électronique construite afin de lui correspondre soit antisymétrisée relativement à la permutation de deux fermions.

Dans la pratique de la DFT, il est préférable d'utiliser un système électronique fictif sans interaction pour approcher la fonction d'onde $\psi_0[n_0]$. En effet, le premier théorème de Hohenberg et Kohn est valable pour un système d'électrons interagissant. Il est également valide pour un système d'électrons indépendants. Cela porte le nom d'hypothèse de Kohn–Sham (KS) [235] qui implique l'usage d'un Hamiltonien simplifié pour la partie cinétique

$$\hat{\mathscr{H}}' = \hat{\mathscr{T}} + \hat{\mathscr{V}}_{ne} \Rightarrow n(\mathbf{r}) \quad \longrightarrow \quad \psi^{\mathrm{KS}} \quad \longrightarrow \quad T_s[n] = \langle \psi^{\mathrm{KS}}[n] | \hat{\mathscr{T}} | \psi^{\mathrm{KS}}[n] \rangle \tag{II.2.96}$$

Nous écrivons donc

$$F[n] = T_s[n] + (F[n] - T_s[n]) \equiv T_s[n] + E_{Hxc}[n] \tag{II.2.97}$$

où nous avons simplement déplacé l'inconnue dans la fonctionnelle d'Hartree–échange–corrélation $E_{Hxc}[n]$. Cette fonctionnelle peut se décomposer en deux parties, la fonctionnelle de Hartree $E_H[n]$ et la fonctionnelle d'échange–corrélation $E_{xc}[n]$

$$E_{Hxc}[n] = E_H[n] + E_{xc}[n] = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \; n(\mathbf{r}_1) \hat{\mathscr{G}}_{12} n(\mathbf{r}_2) + E_{xc}[n] \tag{II.2.98}$$

avec

$$\hat{\mathscr{G}}_{ij} = r_{ij}^{-1} \times = (|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)^{-1} \times \tag{II.2.99}$$

La définition de la fonctionnelle de Hartree implique l'interaction du nuage électronique avec lui-même (même dans le cas de systèmes mono-électroniques), ce qui peut mener à une erreur, appelée *Self-Interaction Error*, qui était absente en théorie Hartree-Fock étant donné que les *Self-Interactions* coulombiennes étaient compensées par les termes d'échange correspondants.

Nous désirons mentionner ici le fait que le formalisme DFT est exact et qu'une connaissance de la fonctionnelle $E_{xc}[n]$ nous donnerait accès à la densité et l'énergie électronique exactes ainsi qu'à l'énergie du premier état propre de l'Hamiltonien électronique

$$\mathscr{E}_0 = \langle \psi^{\mathrm{KS}} | \hat{\mathscr{T}} | \psi^{\mathrm{KS}} \rangle + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \; n(\mathbf{r}_1) \hat{\mathscr{G}}_{12} n(\mathbf{r}_2) + E_{xc}[n_0] + \int d\mathbf{r} \; v_{ne}(\mathbf{r}) n_0(\mathbf{r}) \tag{II.2.100}$$

où $\psi^{\mathrm{KS}}[n_0]$ est la fonction d'onde Kohn-Sham correspondant à la densité exacte $n_0(\mathbf{r})$ du système en interaction.

Afin d'évaluer l'influence de la répulsion inter-électronique, une approche, connue sous le nom de connexion adiabatique linéaire, consiste à faire varier un paramètre λ permettant de lier un état entièrement corrélé ($\lambda = 1$) avec tous les électrons en interactions, à un état entièrement non-corrélé ($\lambda = 0$) correspondant au système Kohn-Sham :

$$\left(\hat{\mathscr{T}} + \lambda \hat{\mathscr{W}}_{ee} + \hat{\mathscr{V}}_{ne}^{\lambda} \right) \psi^{\lambda} = \mathscr{E}^{\lambda} \psi^{\lambda} \qquad \lambda \in \; [0, 1] \tag{II.2.101}$$

avec comme contrainte que la densité électronique résultante reste fixe pour toute valeur de λ. Nous pouvons donc écrire la fonctionnelle de Levy-Lieb en interaction partielle

$$F^{\lambda}[n] = \min_{\psi \to n} \langle \psi | \hat{\mathscr{T}} + \lambda \hat{\mathscr{W}}_{ee} | \psi \rangle = \langle \psi^{\lambda} | \hat{\mathscr{T}} + \lambda \hat{\mathscr{W}}_{ee} | \psi^{\lambda} \rangle \tag{II.2.102}$$

et exprimer la fonctionnelle d'Hartree-échange-corrélation E_{Hxc} ainsi qu'une fonctionnelle de corrélation E_c comme

$$E_{Hxc}[n] = \int_0^1 d\lambda \, \frac{dF^{\lambda}}{d\lambda} = \int_0^1 d\lambda \; \langle \psi^{\lambda} | \lambda \hat{\mathscr{W}}_{ee} | \psi^{\lambda} \rangle \qquad E_c[n] = \int_0^1 d\lambda \; \left[\langle \psi^{\lambda} | \lambda \hat{\mathscr{W}}_{ee} | \psi^{\lambda} \rangle - \langle \psi^{\mathrm{KS}} | \hat{\mathscr{W}}_{ee} | \psi^{\mathrm{KS}} \rangle \right] \tag{II.2.103}$$

Dans l'approche de Kohn-Sham, et selon le second théorème de Hohenberg et Kohn, une résolution de notre problème consiste à minimiser l'énergie en trouvant $\psi^{\mathrm{KS}}[n_0]$, soit un unique déterminant de Slater. Les (spin)orbitales φ^{KS} qui le composent s'appellent orbitales de Kohn-Sham et il existe un opérateur $\hat{\mathscr{F}}^{\mathrm{KS}}$ tel que les (spin)orbitales Kohn-Sham sont fonctions propres de cet opérateur, avec comme valeur propre l'énergie correspondant à chaque (spin)orbitale.

Nous avons donc affaire à une décomposition spectrale classique portant le nom d'équations Kohn-Sham dont la résolution implique une procédure itérative, mais pour laquelle, comme nous l'avons précisé précédemment, il importe de connaître $E_{xc}[n]$. Etant donné que cette fonctionnelle n'est pas connue, nous avons recours à des approximations pour évaluer l'énergie d'échange-corrélation. Plusieurs modèles ont été proposés :

• Le modèle LSDA (pour *Local Spin Density Approximation*) où $E_{xc}[n]$ est une simple fonctionnelle de la densité prenant en compte la polarisation de spin.

• L'approche des gradients généralisés (GGA) qui consiste à ajouter une variable à la fonctionnelle $E_{xc}[n]$. Cette variable n'est autre qu'un gradient normalisé de la densité électronique permettant de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique de manière locale. Parmi les GGA connues, citons les fonctionnelles PBE [236] et HCTH [237] ;

• L'approche meta-GGA va plus loin en impliquant également le laplacien de la densité comme dans les fonctionnelles τ-HCTH [238] et VSXC [239] ;

• Les fonctionnelles hybrides combinent une fraction d'échange Hartree-Fock avec de l'échange DFT. Les fonctionnelles les plus connues sont les fonctionnelles B3LYP (20% d'échange HF) [240], PBE0 (25 %) [241] et M06-2X (54%) [242]. Cette approche tire avantage du fait que l'échange est adéquatement traité en Hartree-Fock ;

• On parle de séparation de portée (*Range-Separated* – RS) ou de correction à longue portée (*Long-range Correction* – LC) lorsque l'on fait varier le ratio entre l'échange HF et DFT en fonction de la distance inter-électronique, en raison du fait qu'à longue distance les phénomènes dus à l'échange deviennent prépondérants. Ainsi, une fonction (exponentielle ou fonction erreur) permet, grâce à une séparation de l'opérateur $\hat{\mathscr{O}}_2$ en deux parties, d'atténuer sans discontinuité l'importance de

l'échange DFT à grande distance en augmentant la fraction d'échange Hartree-Fock. Les fonctionnelles CAM-B3LYP [243] et LC-ωPBE [244] en sont deux exemples.

Il est également possible d'introduire une prise en compte les interactions de dispersion comme une correction empirique à l'énergie KS-DFT qui consiste en l'ajout d'un terme de van der Waals assorti d'une fonction d'atténuation f

$$E_D \propto \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{M}\sum_{j=1}^{M}\frac{C_6(r_{ij})}{r_{ij}^6} \times f(r_{ij}) \tag{II.2.104}$$

à l'énergie sans qu'une modification ne soit apportée à la densité électronique [245, 246]. Une autre possibilité, système-dépendante, est d'utiliser la densité électronique pour la détermination des coefficients C et les facteurs f [247]. Citons ici l'exemple de la fonctionnelle ωB97X–D [248], qui constitue un cas typique de DFT-D.

II.2.5 Bref comparatif méthodologique

La table II.2.1 reprend une comparaison entre les méthodes qui viennent d'être introduites dans ce chapitre. Les comparaisons établies dans cette table sont relatives au temps de calcul (l'échelle de temps $\mathcal{O}^N$ en fonction du nombre N d'électrons – critère **1** dans la table), au fait que la méthode soit variationnelle ou non (**2**), au type de corrélation (**3**) que fournit la méthode (statique – s – et/ou dynamique – d) et finalement au fait que la méthode soit ou non cohérente en taille (**4**). Les méthodes sont classées par ordre croissant de précision jusqu'à Full CI.

	1	**2**	**3**	**4**
	Scaling	Variationnelle ?	Corrélation	Cohérence de taille
DFT	$\mathcal{O}^3$	$\surd$	$(s)+d$	$\surd$
HF	$\mathcal{O}^4$	$\surd$	$\times$	$\surd$
MP2	$\mathcal{O}^5$	$\times$	d	$\surd$
CISD	$\mathcal{O}^6$	$\surd$	$(s)+d$	$\times$
CCSD	$\mathcal{O}^6$	$\times$	$(s)+d$	$\surd$
Full CI	$N!$	$\surd$	$s+d$	$\surd$
CAS	$\times$	$\surd$	s	$\surd$

Tableau II.2.1 – Comparatif méthodologique des méthodes approchées de résolution de l'équation de Schrödinger stationnaire.

Chapitre II.3

RÉSOLUTION APPROCHÉE DE L'ÉQUATION DE SCHRÖDINGER DÉPENDANTE DU TEMPS

DANS le présent chapitre nous décrivons cinq méthodes théoriques permettant une résolution approchée de l'équation I.1.2. Parmi ces méthodes nous trouvons la version dépendante du temps du cluster couplé (EOM-CC – annexe VI.1.3.1), l'interaction de configuration singles (CIS – section II.3.1) et la méthode Hartree-Fock dépendante du temps (TDHF – section II.3.2), basée sur la méthode de la réponse linéaire. Cette méthode est également à l'origine de l'écriture de la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT – II.3.3). Une autre alternative est l'emploi d'un opérateur de polarisation dans le cadre de la théorie perturbative de construction algébraïque diagrammatique (ADC – annexe VI.1.3.2).

Ces méthodes ont en commun le fait qu'elles permettent d'évaluer l'énergie de transition électronique et d'obtenir une expression pour le $n^{\text{ième}}$ état excité-cible, ce qui permet la détermination de l'intensité relative de la transition f_{0n}

$$f_{0n} = \frac{2}{3}(E_n - E_0) \sum_{q=x,y,z} |\langle\psi_0|\hat{q}|\psi_n\rangle|^2 \tag{II.3.1}$$

cette quantité sans dimension s'appelle la force d'oscillateur, et la loi de Thomas-Reiche-Kuhn [249] prédit que, si les ψ_n sont les états propres de l'opérateur Hamiltonien,

$$\sum_n \frac{2}{3}(E_n - E_0) \sum_{q=x,y,z} \langle\psi_0|\hat{q}|\psi_n\rangle = \sum_n f_{0n} = 1 \tag{II.3.2}$$

où x, y et z sont simplement les trois coordonnées de la base d'un espace euclidien orthonormé.

II.3.1 L'interaction de configurations singles (CIS)

Cette seconde manière d'obtenir les énergies de transition et la fonction d'onde de l'état excité dérive simplement de l'approche d'interaction de configurations où les simples excitations sont permises [250, 251], soit à partir de l'équation

$$\hat{\mathscr{H}} |\psi\rangle = \hat{\mathscr{H}} |\psi_0\rangle + \hat{\mathscr{H}} \sum_{i=1}^{N} \sum_{a=N+1}^{L} c_i^a |\psi_i^a\rangle = \mathscr{E} |\psi\rangle \tag{II.3.3}$$

En soustrayant $\mathscr{E}_0$ et en multipliant par la gauche par $\langle\psi_j^b|$ on a

$$\sum_{i=1}^{N} \sum_{a=N+1}^{L} \langle\psi_j^b|\hat{\mathscr{H}} - \mathscr{E}_0|\psi_i^a\rangle\, c_i^a = \underbrace{(\mathscr{E} - \mathscr{E}_0)}_{\omega} \sum_{i=1}^{N} \sum_{a=N+1}^{L} c_i^a \delta_{ij}\delta_{ab} \tag{II.3.4}$$

Les règles de Slater nous enseignent que

$$\langle\psi_j^b|\hat{\mathscr{H}} - \mathscr{E}_0|\psi_i^a\rangle = (\varepsilon_a - \varepsilon_i)\delta_{ij}\delta_{ab} + \langle\varphi_i\varphi_a|\varphi_j\varphi_b\rangle \equiv \mathcal{A}_{ai}^{bj} \tag{II.3.5}$$

On a donc, en réécrivant $c_i^a = (\tilde{\mathbf{X}})_{ai}$

$$\sum_{i=1}^{N} \sum_{a=N+1}^{L} \left[(\varepsilon_a - \varepsilon_i)\delta_{ij}\delta_{ab} + \langle\varphi_i\varphi_a|\varphi_j\varphi_b\rangle\right] (\tilde{\mathbf{X}})_{ai} = \omega \sum_{i=1}^{N} \sum_{a=N+1}^{L} (\tilde{\mathbf{X}})_{ai}\delta_{ij}\delta_{ab} \tag{II.3.6}$$

qui peut se réécrire

$$\mathcal{A}\tilde{\mathbf{X}} = \omega\tilde{\mathbf{X}} \tag{II.3.7}$$

soit une forme matricielle des plus simples.

II.3.2 La méthode Hartree-Fock dépendante du temps

L'approche Hartree-Fock dépendante du temps TDHF (pour *Time-Dependent Hartree-Fock*) [251–255] dont il est question sous cette section consiste en une résolution approchée de l'équation de Schrödinger dépendante du temps par l'inter-

médiaire de matrices densités avec comme point de départ, les orbitales Hartree-Fock et le théorème de Liouville-Von Neumann. On commence par établir la dépendance temporelle des orbitales grâce aux éléments d'une nouvelle matrice $\mathbf{C}(t)$

$$\varphi_j(\mathbf{r},t) = \sum_{l=1}^{L} (\mathbf{C})_{jl}(t)\varphi_l(\mathbf{r}) \tag{II.3.8}$$

ainsi que l'expression de la matrice densité dépendante du temps $\mathbf{P}(t)$ correspondante

$$(\mathbf{P})_{lm}(t) = \sum_j \varrho^j_{lm}(t) \qquad \varrho^j_{lm}(t) = (\mathbf{C})_{jl}(t)[(\mathbf{C})_{jm}(t)]^* \tag{II.3.9}$$

et sa relation avec la densité électronique dépendante du temps

$$n(\mathbf{r},t) = \sum_j \sum_{l,m} \varrho^j_{lm}(t)\varphi_l(\mathbf{r})\varphi^*_m(\mathbf{r}) = \sum_{l,m} (\mathbf{P})_{lm}(t)\varphi_l(\mathbf{r})\varphi^*_m(\mathbf{r}) \tag{II.3.10}$$

Il est important de noter que $\mathbf{C}$ et $\mathbf{P}$ ne sont pas les matrices des coefficients LCAO ni la matrice densité LCAO, mais bien les matrices dépendant de nouveaux types de coefficients qui déterminent l'expression des orbitales en fonction du temps.

Nous partons de l'expression des éléments de $\mathbf{C}(t)$

$$(\mathbf{C})_{jl}(t) = \langle \varphi_l | \varphi_j(t) \rangle \qquad [(\mathbf{C})_{jm}(t)]^* = \langle \varphi_j(t) | \varphi_m \rangle \tag{II.3.11}$$

et de la matrice densité dépendante du temps

$$\varrho^j_{lm}(t) = \langle \varphi_l | \varphi_j(t) \rangle \langle \varphi_j(t) | \varphi_m \rangle \Rightarrow (\mathbf{P})_{lm}(t) = \sum_j \varrho^j_{lm}(t) \tag{II.3.12}$$

Prenons maintenant la dérivée première par rapport au temps de la matrice densité $\mathbf{P}$ multipliée par le nombre complexe i

$$i\frac{\partial}{\partial t}(\mathbf{P})_{lm}(t) = i \sum_j \Big[\langle \varphi_l | \dot{\varphi}_j(t) \rangle \langle \varphi_j(t) | \varphi_m \rangle + \langle \varphi_l | \varphi_j(t) \rangle \langle \dot{\varphi}_j(t) | \varphi_m \rangle \Big] \tag{II.3.13}$$

L'équation de Schrödinger dépendante du temps nous donne dans le cas présent

$$|\dot{\varphi}_j(\mathbf{r},t)\rangle = -i\hat{\mathscr{F}}(t)\,|\varphi_j(\mathbf{r},t)\rangle \tag{II.3.14}$$

Appliquée à la dérivée première par rapport au temps de $\mathbf{P}$, cela nous donne

$$i\frac{\partial}{\partial t}(\mathbf{P})_{lm}(t) = i\sum_j \Big[-i\langle\varphi_l|\hat{\mathscr{F}}(t)|\varphi_j(t)\rangle\langle\varphi_j(t)|\varphi_m\rangle + i\langle\varphi_l|\varphi_j(t)\rangle\langle\varphi_j(t)|\hat{\mathscr{F}}(t)|\varphi_m\rangle\Big] \tag{II.3.15}$$

avec

$$\langle\varphi_l|\hat{\mathscr{F}}(t)|\varphi_j(t)\rangle = \sum_{l'=1}^{L}\langle\varphi_l|\hat{\mathscr{F}}(t)|\varphi_{l'}\rangle(\mathbf{C})_{jl'}(t) \tag{II.3.16}$$

et

$$\langle\varphi_j(t)|\varphi_m\rangle = \sum_{l''=1}^{L}\underbrace{\langle\varphi_{l''}|\varphi_m\rangle}_{\delta_{l''m}}[(\mathbf{C})_{jl''}(t)]^* = [(\mathbf{C})_{jm}(t)]^* \tag{II.3.17}$$

Nous avons donc

$$\sum_{j=1}\langle\varphi_l|\hat{\mathscr{F}}(t)|\varphi_j(t)\rangle\langle\varphi_j(t)|\varphi_m\rangle = \sum_{j=1}\sum_{l'=1}^{L}\langle\varphi_l|\hat{\mathscr{F}}(t)|\varphi_{l'}\rangle(\mathbf{C})_{jl'}(t)[(\mathbf{C})_{jm}(t)]^* \tag{II.3.18}$$

qui se réécrit

$$\sum_{l'=1}^{L}\underbrace{\langle\varphi_l|\hat{\mathscr{F}}(t)|\varphi_{l'}\rangle}_{(\mathbf{F})_{ll'}(t)}\overbrace{\sum_{j=1}(\mathbf{C})_{jl'}(t)[(\mathbf{C})_{jm}(t)]^*}^{(\mathbf{P})_{l'm}(t)} = \sum_{l'=1}^{L}(\mathbf{F})_{ll'}(t)(\mathbf{P})_{l'm}(t) \tag{II.3.19}$$

Similairement, nous avons

$$\sum_j\langle\varphi_l|\varphi_j(t)\rangle\langle\varphi_j(t)|\hat{\mathscr{F}}|\varphi_m\rangle = \sum_{l''=1}^{L}(\mathbf{P})_{ll''}(t)(\mathbf{F})_{l''m}(t) \tag{II.3.20}$$

et la dépendance temporelle de la matrice densité s'écrit

$$i\frac{\partial}{\partial t}(\mathbf{P})_{lm}(t) = \sum_{l'=1}^{L}(\mathbf{F})_{ll'}(t)(\mathbf{P})_{l'm}(t) - \sum_{l''=1}^{L}(\mathbf{P})_{ll''}(t)(\mathbf{F})_{l''m}(t) \tag{II.3.21}$$

qui se réécrit simplement

$$i\frac{\partial}{\partial t}(\mathbf{P})(t) = [\mathbf{F}(t),\mathbf{P}(t)] \tag{II.3.22}$$

soit le théorème de Liouville-Von Neumann appliqué à un espace de Fock. Dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire, nous pouvons réexprimer les matrices de

Fock et de densité jusqu'au premier ordre en incluant la dépendance du spin (σ, τ)

$$\mathbf{F}_\sigma = \mathbf{F}_\sigma^{(0)} + \mathbf{F}_\sigma^{(1)} \qquad \mathbf{P}_\sigma = \mathbf{P}_\sigma^{(0)} + \mathbf{P}_\sigma^{(1)} \tag{II.3.23}$$

avec comme relations fondamentales

$$[\mathbf{F}_\sigma^{(0)}, \mathbf{P}_\sigma^{(0)}] = 0 \qquad (\mathbf{P}_\sigma^{(0)})^2 = \mathbf{P}_\sigma^{(0)} \tag{II.3.24}$$

et

$$(\mathbf{F}_\sigma^{(0)})_{pq} = \delta_{pq}\varepsilon_p \qquad (\mathbf{P}_\sigma^{(0)})_{pq} = \begin{cases} \delta_{pq} & \text{si} \quad p, q \subset \{1, N\} \\ 0 & \text{si} \quad p \text{ et/ou } q \subset \{N+1, L\} \end{cases} \tag{II.3.25}$$

Nous posons la réponse $\mathbf{P}_\sigma^{(1)}$ et $\mathbf{F}_\sigma^{(1)}$ de la matrice densité et de Fock à une perturbation se présentant sous la forme d'une phénomène oscillatoire monochromatique caractérisé par une énergie ω :

$$\mathbf{P}_\sigma^{(1)} = \frac{1}{2}\Big[\mathbf{p}_\sigma \exp_e(-i\omega t) + \mathbf{p}_\sigma^\dagger \exp_e(i\omega t)\Big] \qquad \mathbf{F}_\sigma^{(1)} = \mathbf{K}_\sigma + \mathbf{L}_\sigma \tag{II.3.26}$$

et

$$(\mathbf{L}_\sigma)_{pq} = \sum_{\tau=\alpha,\beta} \sum_{r,s} \left.\frac{\partial(\mathbf{F}_\sigma)_{pq}}{\partial(\mathbf{P}_\tau)_{rs}}\right|_{\mathbf{k}=0} (\mathbf{P}_\tau^{(1)})_{rs} \qquad (\mathbf{K}_\sigma) = \frac{1}{2}\Big[\mathbf{k}_\sigma \exp_e(-i\omega t) + \mathbf{k}_\sigma^\dagger \exp_e(i\omega t)\Big] \tag{II.3.27}$$

Insérons les éléments de $\mathbf{P}$ et $\mathbf{F}$ dans l'équation de Liouville-Von Neumann. Une mise en évidence des termes dépendant de $\exp_e(-i\omega t)$ donne, après simplification,

$$\mathbf{F}_\sigma^{(0)}\mathbf{p}_\sigma - \mathbf{p}_\sigma\mathbf{F}_\sigma^{(0)} + (\mathbf{k}_\sigma + \mathbf{L}'_\sigma)\,\mathbf{P}_\sigma^{(0)} - \mathbf{P}_\sigma^{(0)}\,(\mathbf{k}_\sigma + \mathbf{L}'_\sigma) = \omega\mathbf{p}_\sigma \tag{II.3.28}$$

avec

$$(\mathbf{L}'_\sigma)_{pq} = \sum_{\tau=\alpha,\beta} \sum_{r,s} \left.\frac{\partial(\mathbf{F}_\sigma)_{pq}}{\partial(\mathbf{P}_\tau)_{rs}}\right|_{\mathbf{k}=0} (\mathbf{p}_\tau)_{rs} \tag{II.3.29}$$

Nous imposons des valeurs nulles aux éléments des blocs de $\mathbf{p}_\sigma$ correspondant aux

couples d'orbitales occupée × occupée et virtuelle × virtuelle :

$$(\mathbf{p}_\sigma)_{pq} = 0 \quad si \quad \begin{cases} p \subset \{1, N\} & \text{et} \quad q \subset \{1, N\} \\ p \subset \{N+1, L\} & \text{et} \quad q \subset \{N+1, L\} \end{cases} \tag{II.3.30}$$

De ce fait, nous prenons comme convention

$$(\mathbf{p}_\sigma)_{ai} = (\tilde{\mathbf{X}}_\sigma)_{ai} \qquad (\mathbf{p}_\sigma)_{ia} = (\tilde{\mathbf{Y}}_\sigma)_{ai} \tag{II.3.31}$$

et, faisant usage de (II.3.30), nous considérons l'égalité

$$\sum_{r,s=1}^{L} \left.\frac{\partial(\mathbf{F}_\sigma)_{pq}}{\partial(\mathbf{P}_\tau)_{rs}}\right|_{\mathbf{k}=0} (\mathbf{p}_\tau)_{rs} = \sum_{r=1}^{N}\sum_{s=N+1}^{L} \left[\left.\frac{\partial(\mathbf{F}_\sigma)_{pq}}{\partial(\mathbf{P}_\tau)_{rs}}\right|_{\mathbf{k}=0} (\mathbf{p}_\tau)_{rs} + \left.\frac{\partial(\mathbf{F}_\sigma)_{pq}}{\partial(\mathbf{P}_\tau)_{sr}}\right|_{\mathbf{k}=0} (\mathbf{p}_\tau)_{sr}\right] \tag{II.3.32}$$

Ainsi, en vertu de (II.3.25), de (II.3.31) et de (II.3.32), nous obtenons deux jeux d'équations couplées

$$(\varepsilon_{a\sigma} - \varepsilon_{i\sigma})(\tilde{\mathbf{X}}_\sigma)_{ai} + (\mathbf{k}_\sigma)_{ai} + \sum_{\tau=\alpha,\beta}\sum_{b,j}\left(\left.\frac{\partial(\mathbf{F}_\sigma)_{ai}}{\partial(\mathbf{P}_\tau)_{bj}}\right|_{\mathbf{k}=0} (\tilde{\mathbf{X}}_\tau)_{bj} + \left.\frac{\partial(\mathbf{F}_\sigma)_{ai}}{\partial(\mathbf{P}_\tau)_{jb}}\right|_{\mathbf{k}=0} (\tilde{\mathbf{Y}}_\tau)_{bj}\right) = \omega(\tilde{\mathbf{X}}_\sigma)_{ai} \tag{II.3.33}$$

et

$$(\varepsilon_{i\sigma} - \varepsilon_{a\sigma})(\tilde{\mathbf{Y}}_\sigma)_{ai} - (\mathbf{k}_\sigma)_{ia} - \sum_{\tau=\alpha,\beta}\sum_{b,j}\left(\left.\frac{\partial(\mathbf{F}_\sigma)_{ia}}{\partial(\mathbf{P}_\tau)_{bj}}\right|_{\mathbf{k}=0} (\tilde{\mathbf{X}}_\tau)_{bj} + \left.\frac{\partial(\mathbf{F}_\sigma)_{ia}}{\partial(\mathbf{P}_\tau)_{jb}}\right|_{\mathbf{k}=0} (\tilde{\mathbf{Y}}_\tau)_{bj}\right) = \omega(\tilde{\mathbf{Y}}_\sigma)_{ai} \tag{II.3.34}$$

avec

$$\mathbf{F}_\sigma = \mathbf{H}^c_\sigma + \mathbf{G}_\sigma \qquad (\mathbf{G}_\sigma)_{pq} = \sum_{r,s}\sum_{\tau=\alpha,\beta}\left(\mathcal{I}^{q_\sigma r_\tau}_{p_\sigma s_\tau} - \delta_{\sigma\tau} \times \mathcal{I}^{r_\tau q_\sigma}_{p_\sigma s_\tau}\right)(\mathbf{P}_\tau)_{rs} \tag{II.3.35}$$

ce qui donne

$$\left.\frac{\partial(\mathbf{F}_\sigma)_{pq}}{\partial(\mathbf{P}_\tau)_{rs}}\right|_{\mathbf{k}=0} = \mathcal{I}^{q_\sigma r_\tau}_{p_\sigma s_\tau} - \delta_{\sigma\tau} \times \mathcal{I}^{r_\tau q_\sigma}_{p_\sigma s_\tau} \tag{II.3.36}$$

On peut grouper les deux jeux d'équations (II.3.33) et (II.3.34) dans un pseudo-problème aux valeurs propres

$$\begin{pmatrix} \mathcal{A} & \mathcal{B} \\ \mathcal{B} & \mathcal{A} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{\mathbf{X}} \\ \tilde{\mathbf{Y}} \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{\mathbf{X}} \\ \tilde{\mathbf{Y}} \end{pmatrix} \tag{II.3.37}$$

dans l'approximation d'une perturbation $\mathbf{k}_\sigma \to \mathbf{0}$. On retrouve

$$\mathcal{A}_{ai\sigma}^{bj\tau} = \delta_{ij}\delta_{ab}\delta_{\sigma\tau}(\varepsilon_{a\sigma} - \varepsilon_{i\sigma}) + \mathcal{I}_{a_\sigma j_\tau}^{i_\sigma b_\tau} - \delta_{\sigma\tau} \times \mathcal{I}_{a_\sigma j_\tau}^{b_\tau i_\sigma} \tag{II.3.38}$$

et

$$\mathcal{B}_{ai\sigma}^{jb\tau} = \mathcal{I}_{a_\sigma b_\tau}^{i_\sigma j_\tau} - \delta_{\sigma\tau} \times \mathcal{I}_{a_\sigma b_\tau}^{j_\tau i_\sigma} \tag{II.3.39}$$

On peut réécrire l'équation (II.3.37)

$$(\mathbf{\Lambda} - \omega\mathbf{\Delta})\,|\tilde{\mathbf{X}},\tilde{\mathbf{Y}}\rangle = \mathbf{0} \tag{II.3.40}$$

avec

$$\mathbf{\Lambda} = \begin{pmatrix} \mathcal{A} & \mathcal{B} \\ \mathcal{B} & \mathcal{A} \end{pmatrix} \qquad \mathbf{\Delta} = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{pmatrix} \qquad |\tilde{\mathbf{X}},\tilde{\mathbf{Y}}\rangle = \begin{pmatrix} \tilde{\mathbf{X}} \\ \tilde{\mathbf{Y}} \end{pmatrix} \tag{II.3.41}$$

Il est intéressant d'ajouter que dans le cas où $\tilde{\mathbf{Y}}$ est la matrice nulle, on retombe sur le résultat CIS $\mathcal{A}\tilde{\mathbf{X}} = \omega\tilde{\mathbf{X}}$.

II.3.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT)

Considérons une dernière méthode populaire pour le calcul d'états excités moléculaires. Cette méthode tire profit de la simplicité de la densité électronique comme objet de travail. Elle se base sur deux théorèmes, le premier étant appelé théorème de Runge-Gross [256] :

Théorème II.3.3.1 (Runge-Gross)**.** *Si deux potentiels externes dépendants du temps ne diffèrent que par une constante dépendante du temps, il existe une correspondance entre la densité électronique et ces potentiels.*

Le second porte le nom de théorème de van Leeuwen [257] et se formule comme

Théorème II.3.3.2 (Van Leeuwen)**.** *Soit un système décrit par une fonction d'onde et soumis à un potentiel externe. Il existe un autre système décrit par une autre fonction d'onde et soumis à un potentiel externe différant du premier par une constante dépendante du temps tel que la densité électronique des deux systèmes soit identique.*

La conséquence directe de ces deux théorèmes est que l'on peut utiliser une approche du type Kohn-Sham en DFT dépendante du temps. Cela sera utile par la suite car nous allons considérer ici non plus une variation de la matrice densité comme dans le cas de TDHF mais bien une variation de la densité électronique en réponse linéaire [207, 258, 259].

Prenons un système qui est dans son état fondamental jusqu'à un instant t_0, instant auquel il est soumis à une stimulation qui le fait entrer dans son état excité. Nous pouvons évaluer au premier ordre la dépendance temporelle de la densité électronique et du potentiel externe

$$v(\mathbf{r},t) = v_0(\mathbf{r}) + \delta v(\mathbf{r},t) \qquad n(\mathbf{r},t) = n_0(\mathbf{r}) + \delta n(\mathbf{r},t) \qquad \forall t \ \geq t_0 \tag{II.3.42}$$

On peut écrire la réponse de la densité électronique au premier ordre $\delta n(\mathbf{r},t)$ en fonction de la variation du potentiel au premier ordre $\delta v(\mathbf{r},t)$ via une fonction de réponse χ

$$\delta n[\chi](\mathbf{r},t) = \int dt' \int d\mathbf{r}' \ \chi(\mathbf{r},t,\mathbf{r}',t')\delta v(\mathbf{r}',t') \tag{II.3.43}$$

La fonction χ peut donc s'écrire

$$\chi(\mathbf{r},t,\mathbf{r}',t') = \left.\frac{\delta n(\mathbf{r},t)}{\delta v(\mathbf{r}',t')}\right|_{v_0(\mathbf{r})} \tag{II.3.44}$$

De la même manière, on peut utiliser la fonction de réponse inverse pour obtenir la variation $\delta v(\mathbf{r},t)$

$$\delta v(\mathbf{r},t) = \int dt' \int d\mathbf{r}' \ \chi^{-1}(\mathbf{r},t,\mathbf{r}',t')\delta n(\mathbf{r}',t') \tag{II.3.45}$$

Le théorème de Van Leeuwen nous permet d'écrire la relation suivante pour le po-

tentiel externe d'un système polyélectronique sans interaction de type Kohn-Sham

$$v_s(\mathbf{r},t) = v(\mathbf{r},t) + \int d\mathbf{r}' \, \frac{n(\mathbf{r}',t)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + v_{xc}(\mathbf{r},t) \tag{II.3.46}$$

avec

$$v_{xc}(\mathbf{r},t) = v_{xc}(\mathbf{r}) + \delta v_{xc}(\mathbf{r},t) \qquad v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \tag{II.3.47}$$

Le potentiel de Kohn-Sham dépendant du temps peut se réécrire

$$v_s(\mathbf{r},t) = \mathbf{v}_s(\mathbf{r}) + \delta v_s(\mathbf{r},t) \quad \Rightarrow \quad \delta n(\mathbf{r},t) = \int dt' \int d\mathbf{r}' \, \chi_s(\mathbf{r},t,\mathbf{r}',t')\delta v_s(\mathbf{r}',t') \tag{II.3.48}$$

avec

$$\chi_s(\mathbf{r},t,\mathbf{r}',t') = \left.\frac{\delta n[v_s](\mathbf{r},t)}{\delta v_s(\mathbf{r}',t')}\right|_{v_s[n_0(\mathbf{r})]} \qquad \delta v_s(\mathbf{r},t) = \delta v(\mathbf{r},t) + \int d\mathbf{r}' \, \frac{\delta n(\mathbf{r}',t')}{|(\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \delta v_{xc}(\mathbf{r},t) \tag{II.3.49}$$

où l'on retrouve

$$\delta v_{xc}(\mathbf{r},t) = \int dt' \int d\mathbf{r}' \, \underbrace{\left.\frac{\delta v_{xc}(\mathbf{r},t)}{\delta n(\mathbf{r}',t')}\right|_{n_0}}_{f_{xc}(\mathbf{r},t,\mathbf{r}',t')} \delta n(\mathbf{r}',t') \tag{II.3.50}$$

où f_{xc} est appelé noyau d'échange-corrélation. Sa relation avec l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} est

$$f_{xc}(\mathbf{r},t,\mathbf{r}',t') = \left.\frac{\delta v_{xc}(\mathbf{r},t)}{\delta n(\mathbf{r}',t')}\right|_{n_0} = \left.\frac{\delta^2 E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r},t)\delta n(\mathbf{r}',t')}\right|_{n_0} \tag{II.3.51}$$

On peut insérer l'expression de δv_s dans celle de δn

$$\delta n[\chi_s](\mathbf{r},t) = \int dt' \int d\mathbf{r}' \chi_s(\mathbf{r},t,\mathbf{r}',t') \left[\delta v(\mathbf{r}',t') + m_1(\mathbf{r}',t',\mathbf{r}'',t'')\right] \tag{II.3.52}$$

avec

$$m_1(\mathbf{r}',t',\mathbf{r}'',t'') = \int dt'' \int d\mathbf{r}'' \left[\frac{\delta(t'-t'')}{|\mathbf{r}'-\mathbf{r}''|} + f_{xc}(\mathbf{r}',t',\mathbf{r}'',t'')\right] \delta n(\mathbf{r}'',t'') \tag{II.3.53}$$

Egalons $\delta n[\chi]$ et $\delta n[\chi_s]$ en vertu du théorème de Van Leeuwen. On obtient une

équation de type équation de Dyson

$$\chi(\mathbf{r},t,\mathbf{r}',t') = \chi_s(\mathbf{r},t,\mathbf{r}',t') + \int dt'' \int d\mathbf{r}'' \int dt''' \int d\mathbf{r}''' \; \chi_s(\mathbf{r},t,\mathbf{r}',t')\, m_2(\mathbf{r}',t',\mathbf{r}'',t'',\mathbf{r}''',t''') \tag{II.3.54}$$

avec

$$m_2(\mathbf{r}',t',\mathbf{r}'',t'',\mathbf{r}''',t''') = \left\{ \frac{\delta(t''-t''')}{|\mathbf{r}''-\mathbf{r}'''|} + f_{xc}(\mathbf{r}'',t'',\mathbf{r}''',t''') \right\} \chi(\mathbf{r}''',t''',\mathbf{r}',t') \tag{II.3.55}$$

La transformation de Fourier de f_{xc} donne

$$f_{xc}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega) = \chi_s^{-1}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega) - \chi^{-1}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega) - \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \tag{II.3.56}$$

Insérons les indices relatifs à la projection de spin. La transformation de Fourier de δn donne donc

$$\delta n^{\sigma}(\mathbf{r},\omega) = \sum_{\tau=\alpha,\beta} \int d\mathbf{r}' \; \chi_s^{\sigma\tau}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega) \left[\delta v^{\tau}(\mathbf{r}',\omega) + \sum_{\lambda=\alpha,\beta} \overbrace{\int d\mathbf{r}'' \; f_{Hxc}^{\tau\lambda}(\mathbf{r}',\mathbf{r}'',\omega)\delta n^{\lambda}(\mathbf{r}'',\omega)}^{\zeta^{\tau\lambda}(\mathbf{r}',\omega)} \right] \tag{II.3.57}$$

où nous trouvons

$$f_{Hxc}^{\tau\lambda}(\mathbf{r}',\mathbf{r}'',\omega) = \frac{1}{|\mathbf{r}'-\mathbf{r}''|} + f_{xc}^{\tau\lambda}(\mathbf{r}',\mathbf{r}'',\omega) \tag{II.3.58}$$

Nous pouvons réécrire χ_s grâce à une représentation de type Lehmann

$$\chi_s^{\sigma\tau}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega) = \lim_{\eta\to 0^+} \sum_{p,q=1}^{L} (l_p^{\sigma} - l_q^{\sigma}) \frac{\varphi_{p\sigma}^0(\mathbf{r})\varphi_{q\sigma}^{0*}(\mathbf{r})\varphi_{p\sigma}^{0*}(\mathbf{r}')\varphi_{q\sigma}^0(\mathbf{r}')}{\omega - (\varepsilon_{q\sigma} - \varepsilon_{p\sigma}) + i\eta} \delta_{\sigma\tau} \tag{II.3.59}$$

avec l les nombres d'occupations des orbitales. On peut simplifier cette expression

$$\chi_s^{\sigma\tau}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega) = \lim_{\eta\to 0^+} \sum_{p,q=1}^{L} l_{qp}^{\sigma} \frac{\Phi_{qp}^{\sigma}(\mathbf{r})\Phi_{pq}^{\sigma}(\mathbf{r}')}{\omega - \omega_{qp}^{\sigma} + i\eta} \delta_{\sigma\tau} \tag{II.3.60}$$

avec

$$l_{qp}^{\sigma} = l_p^{\sigma} - l_q^{\sigma} \qquad \omega_{qp}^{\sigma} = \varepsilon_q^{\sigma} - \varepsilon_p^{\sigma} \qquad \Phi_{qp}^{\sigma}(\mathbf{r}) = \varphi_{p\sigma}^0(\mathbf{r})\varphi_{q\sigma}^{0*}(\mathbf{r}) \tag{II.3.61}$$

Multiplions l'équation (II.3.57) par $\int d\mathbf{r}\ f_{Hxc}^{\theta\sigma}(\mathbf{r}'',\mathbf{r},\omega)$ dans l'approximation d'une variation de potentiel nulle $\delta v^{\tau}(\mathbf{r}',\omega)=0$

$$\zeta^{\theta\sigma}(\mathbf{r}'',\omega)=\int d\mathbf{r}\ f_{Hxc}^{\theta\sigma}(\mathbf{r}'',\mathbf{r},\omega)\sum_{\tau,\lambda}\int d\mathbf{r}'\ \chi_s^{\sigma\tau}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega)\zeta^{\tau\lambda}(\mathbf{r}',\omega) \tag{II.3.62}$$

En insérant la décomposition spectrale de Lehmann de χ_s on obtient

$$\zeta^{\theta\sigma}(\mathbf{r}'',\omega)=\lim_{\eta\to 0^+}\sum_{p,q=1}^{L}\frac{l_{qp}^{\sigma}}{\omega-\omega_{qp}^{\sigma}+i\eta}\int d\mathbf{r}\ f_{Hxc}^{\theta\sigma}(\mathbf{r}'',\mathbf{r},\omega)\Phi_{pq}^{\sigma*}(\mathbf{r})\underbrace{\sum_{\tau}\int d\mathbf{r}'\ \Phi_{pq}^{\sigma}(\mathbf{r}')\,\zeta^{\sigma\tau}(\mathbf{r}',\omega)}_{\Omega_{pq}^{\sigma}(\omega)} \tag{II.3.63}$$

Un élément de Ω s'écrit en fonction de ζ, elle-même fonction de Ω

$$\Omega_{rs}^{\theta}(\omega)=\lim_{\eta\to 0^+}\sum_{p,q=1}^{L}\frac{l_{qp}^{\sigma}}{\omega-\omega_{qp}^{\sigma}+i\eta}\underbrace{\int d\mathbf{r}''\int d\mathbf{r}\ \Phi_{rs}^{\theta}(\mathbf{r}'')f_{Hxc}^{\theta\sigma}(\mathbf{r}'',\mathbf{r},\omega)\Phi_{pq}^{\sigma*}(\mathbf{r})}_{\mathcal{K}_{pq\sigma}^{rs\theta}(\omega)}\Omega_{pq}^{\sigma}(\omega) \tag{II.3.64}$$

où $\mathcal{K}$ est l'hypermatrice dite de couplage. Nous ferons dès à présent l'approximation d'un noyau indépendant de ω. Réécrivons Ω

$$\Omega_{pq}^{\sigma}(\omega)=\lim_{\eta\to 0^+}\sum_{\tau}\sum_{r,s=1}^{L}\frac{l_{sr}^{\sigma}}{\omega-\omega_{sr}^{\sigma}+i\eta}\mathcal{K}_{pq\sigma}^{rs\tau}(\omega)\Omega_{rs}^{\tau}(\omega) \tag{II.3.65}$$

Finalement, considérons la fonction

$$\xi_{rs}^{\tau}(\omega)=\lim_{\eta\to 0^+}\frac{\Omega_{rs}^{\tau}(\omega)}{\omega-\omega_{sr}^{\sigma}+i\eta} \tag{II.3.66}$$

En omettant la limite pour η, on obtient

$$\sum_{\tau}\sum_{r,s}\left[\delta_{pr}\delta_{qs}\delta_{\sigma\tau}\omega_{rs}^{\tau}+l_{rs}^{\tau}\mathcal{K}_{pq\sigma(\omega)}^{rs\tau}\right]=\omega\xi_{pq}^{\sigma}(\omega) \tag{II.3.67}$$

Etant donné la présence de la fonction l, les blocs correspondant aux orbitales occupée $\times$ occupée et virtuelle $\times$ virtuelle de ξ sont nuls. Nous avons deux jeux d'équa-

tions couplées

$$\sum_{\tau}\sum_{r,s}\left[\delta_{ar}\delta_{is}\delta_{\sigma\tau}\omega_{rs}^{\tau}+l_{rs}^{\tau}\mathcal{K}_{ai\sigma}^{rs\tau}(\omega)\right]\xi_{rs}^{\tau}=\omega\xi_{ai}^{\sigma}(\omega) \tag{II.3.68}$$

et

$$\sum_{\tau}\sum_{r,s}\left[\delta_{ir}\delta_{as}\delta_{\sigma\tau}\omega_{rs}^{\tau}+l_{rs}^{\tau}\mathcal{K}_{ia\sigma}^{rs\tau}\right]\xi_{rs}^{\tau}=\omega\xi_{ia}^{\sigma}(\omega) \tag{II.3.69}$$

La somme sur r et s peut être transformée grâce à la structure de l et du signe de ses éléments pour donner

$$\sum_{\tau}\sum_{j,b}\left\{\left[\delta_{ab}\delta_{ij}\delta_{\sigma\tau}\omega_{bj}^{\tau}+\mathcal{K}_{ai\sigma}^{bj\tau}\right]\xi_{bj}^{\tau}-\mathcal{K}_{ia\sigma}^{jb\tau}\xi_{jb}^{\tau}\right\}=\omega\xi_{ai}^{\sigma} \tag{II.3.70}$$

et

$$\sum_{\tau}\sum_{j,b}\left\{\left[\delta_{ij}\delta_{ab}\delta_{\sigma\tau}\omega_{jb}^{\tau}-\mathcal{K}_{ia\sigma}^{jb\tau}\right]\xi_{jb}^{\tau}+\mathcal{K}_{ia\sigma}^{bj\tau}\xi_{bj}^{\tau}\right\}=\omega\xi_{ia}^{\sigma} \tag{II.3.71}$$

soit, avec comme convention $(\tilde{\mathbf{X}}^{\sigma\prime})_{ai}=\xi_{ai}^{\sigma}$ et $(\tilde{\mathbf{Y}}^{\sigma\prime})_{ai}=-\xi_{ia}^{\sigma}$

$$\sum_{\tau}\sum_{j,b}\left\{\left[\delta_{ab}\delta_{ij}\delta_{\sigma\tau}\omega_{bj}^{\tau}+\mathcal{K}_{ai\sigma}^{bj\tau}\right](\tilde{\mathbf{X}}^{\tau\prime})_{ai}+\mathcal{K}_{ia\sigma}^{jb\tau}(\tilde{\mathbf{Y}}^{\tau\prime})_{ai}\right\}=\omega(\tilde{\mathbf{X}}^{\sigma\prime})_{ai} \tag{II.3.72}$$

et

$$\sum_{\tau}\sum_{j,b}\left\{\left[\delta_{ij}\delta_{ab}\delta_{\sigma\tau}\omega_{bj}^{\tau}+\mathcal{K}_{ia\sigma}^{jb\tau}\right](\tilde{\mathbf{Y}}^{\tau\prime})_{ai}+\mathcal{K}_{ia\sigma}^{bj\tau}(\tilde{\mathbf{X}}^{\tau\prime})_{ai}\right\}=-\omega(\tilde{\mathbf{Y}}^{\sigma\prime})_{ai} \tag{II.3.73}$$

soit

$$\begin{pmatrix}\mathcal{A} & \mathcal{K}\\ \mathcal{K} & \mathcal{A}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\tilde{\mathbf{X}}'\\ \tilde{\mathbf{Y}}'\end{pmatrix}=\omega\begin{pmatrix}\mathbf{1} & \mathbf{0}\\ \mathbf{0} & -\mathbf{1}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\tilde{\mathbf{X}}'\\ \tilde{\mathbf{Y}}'\end{pmatrix} \tag{II.3.74}$$

qui ressemble de très près à l'équation (II.3.37). Les éléments de $\tilde{\mathbf{X}}'$ et $\tilde{\mathbf{Y}}'$ permettent d'écrire la fonction d'onde de l'état excité comme une interaction de configurations, comme nous le verrons au chapitre III.1.

Si on pose $\tilde{\mathbf{Y}}'=\mathbf{0}$, on parle cette fois d'approximation Tamm–Dancoff [260]. Dans l'équation (II.3.74), on a pour l'hypermatrice $\mathcal{A}$ l'expression suivante :

$$\mathcal{A}_{ia\sigma}^{jb\tau}(\omega)=\delta_{ij}\delta_{ab}\delta_{\sigma\tau}\omega_{bj}^{\tau}+\mathcal{K}_{ia\sigma}^{jb\tau} \tag{II.3.75}$$

Nous déduisons de (II.3.74) que la variation $\delta n^\sigma(\mathbf{r},\omega)$ de densité électronique induit par la transition électronique est

$$\delta n^\sigma(\mathbf{r},\omega) = \sum_{r,s} l_{rs}\Phi^{\sigma *}_{rs}\xi^\sigma_{rs}(\omega) = \sum_{i,a}\left[\Phi^\sigma_{ia}(\mathbf{r})(\tilde{\mathbf{X}}')_{ai} + \Phi^{\sigma *}_{ia}(\mathbf{r})(\tilde{\mathbf{Y}}')_{ai}\right] \tag{II.3.76}$$

Sous certaines conditions liées au choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation, il est possible de réécrire (II.3.74) d'une autre manière. Prenons les deux équations couplées (II.3.74)

$$\mathcal{A}\tilde{\mathbf{X}}' + \mathcal{K}\tilde{\mathbf{Y}}' = \omega\tilde{\mathbf{X}}' \qquad\qquad \mathcal{K}\tilde{\mathbf{X}}' + \mathcal{A}\tilde{\mathbf{Y}}' = -\omega\tilde{\mathbf{Y}}' \tag{II.3.77}$$

Soustraire celle de droite à celle de gauche donne

$$(\mathcal{A}-\mathcal{K})(\tilde{\mathbf{X}}' - \tilde{\mathbf{Y}}') = \omega(\tilde{\mathbf{X}}' + \tilde{\mathbf{Y}}') \Leftrightarrow (\tilde{\mathbf{X}}' - \tilde{\mathbf{Y}}') = (\mathcal{A}-\mathcal{K})^{-1}\omega(\tilde{\mathbf{X}}' + \tilde{\mathbf{Y}}') \tag{II.3.78}$$

tandis que les additionner rend

$$(\mathcal{A}+\mathcal{K})(\tilde{\mathbf{X}}' + \tilde{\mathbf{Y}}') = \omega(\tilde{\mathbf{X}}' - \tilde{\mathbf{Y}}') \overset{\text{(II.3.78)}}{=} \omega^2(\mathcal{A}-\mathcal{K})^{-1}(\tilde{\mathbf{X}}' + \tilde{\mathbf{Y}}') \tag{II.3.79}$$

Multiplions par la gauche par $(\mathcal{A}-\mathcal{K})^{1/2}$

$$(\mathcal{A}-\mathcal{K})^{1/2}(\mathcal{A}+\mathcal{K})(\tilde{\mathbf{X}}' + \tilde{\mathbf{Y}}') = \omega^2(\mathcal{A}-\mathcal{K})^{-1/2}(\tilde{\mathbf{X}}' + \tilde{\mathbf{Y}}') \tag{II.3.80}$$

et insérons $\mathbf{1} = (\mathcal{A}-\mathcal{K})^{1/2}(\mathcal{A}-\mathcal{K})^{-1/2}$ entre $(\mathcal{A}+\mathcal{K})$ et $(\tilde{\mathbf{X}}' + \tilde{\mathbf{Y}}')$

$$\underbrace{(\mathcal{A}-\mathcal{K})^{1/2}(\mathcal{A}+\mathcal{K})(\mathcal{A}-\mathcal{K})^{1/2}}_{\mathcal{R}_+}\overbrace{(\mathcal{A}-\mathcal{K})^{-1/2}(\tilde{\mathbf{X}}' + \tilde{\mathbf{Y}}')}^{\mathbf{J}_+} = \omega^2\overbrace{(\mathcal{A}-\mathcal{K})^{-1/2}(\tilde{\mathbf{X}}' + \tilde{\mathbf{Y}}')}^{\mathbf{J}_+} \tag{II.3.81}$$

soit

$$\mathcal{R}_+\mathbf{J}_+ = \omega^2\mathbf{J}_+ \tag{II.3.82}$$

La méthode que nous venons de dériver est simple à utiliser, bien que II.3.74 soit une pseudo-équation aux valeurs propres et que les pseudo-vecteurs propres soient

sujets à des voies non-standard de normalisation, (voir chapitre III.1).

Les calculs d'états excités de la partie IV de cette thèse ont tous été réalisés en utilisant cette méthodologie conjointement à la détermination de la structure d'équilibre des composés par la DFT statique.

Les éléments hypermatrices $\mathcal{A}$ et $\mathcal{K}$ impliquent la fonction f_{Hxc} qui dépend de la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc} (voir équation II.3.58), qui sera donc une des variables dans nos calculs d'états excités.

Nous voudrions ajouter qu'il existe un traitement post-réponse linéaire qui permet de calculer une correction variationnelle liée à la relaxation orbitalaire. Il s'agit de la méthode du Z-vecteur de Handy [261] qui permet dans notre cas d'obtenir, grâce aux multiplicateurs de Lagrange associés à la stationnarité des orbitales KS, une matrice différence de densité relaxée, écrite comme une somme entre la matrice différence de densité non-relaxée et une matrice $\mathbf{Z}$ qui ne dépend pas explicitement de la perturbation appliquée, ce qui est un avantage comparativement à CPHF.

Chapitre II.4

CHIMIE THÉORIQUE ET SPECTROSCOPIE ÉLECTRONIQUE D'ABSORPTION

Ainsi que nous venons de le voir, les méthodes de chimie quantique nous permettent d'accéder de manière approchée aux états excités moléculaires. Des stratégies calculatoires nous donnent accès à l'énergie et à l'expression de la fonction d'onde correspondant aux états excités. Nous allons voir dans ce chapitre que les informations concernant l'énergie et l'intensité relative des transitions électroniques permettent de reproduire les spectres électroniques d'absorption expérimentaux.

II.4.1 Obtention d'un spectre électronique d'absorption par la chimie quantique

Le résultat d'un calcul de chimie théorique d'états excités est un ensemble d'énergies de transition et de forces d'oscillateur. Cet ensemble combiné permet d'obtenir un spectre « bâton » (partie gauche de la figure II.4.1). Afin de reproduire au mieux l'allure d'un spectre expérimental, il est courant de considérer l'ensemble d'énergies et intensités relatives de transitions électroniques et de placer une fonction gaussienne sur chacune des transitions verticales (appelées ainsi d'après le principe de Franck-Condon, déjà exposé, selon lequel les transitions électroniques se produisent à une vitesse telle que le composé garde la géométrie d'équilibre de son état fondamental durant ces transitions). On appelle cela une convolution de spectre. Un exemple est donné à la partie droite de la figure II.4.1.

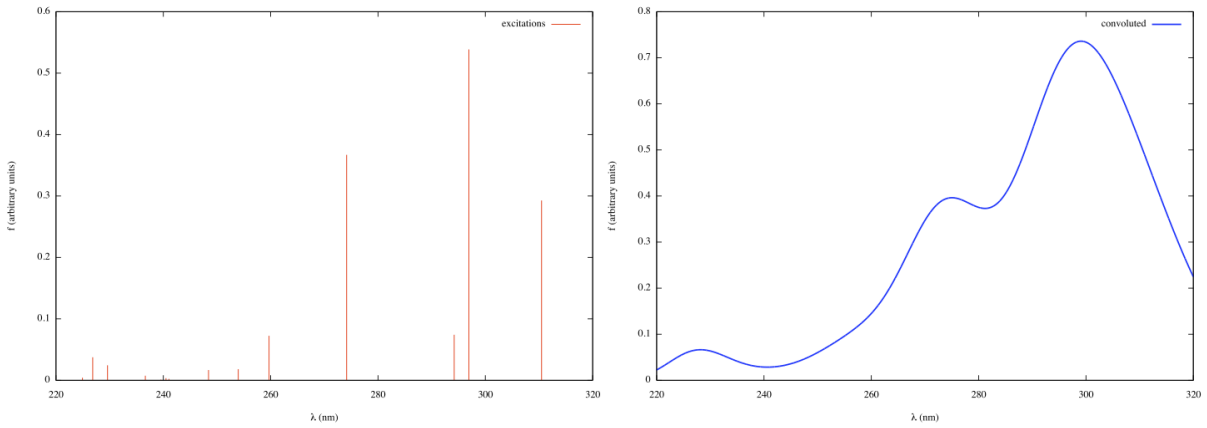


FIGURE II.4.1 – Obtention d'un spectre de type « bâton » (à gauche) et exemple de spectre convolué (à droite).

Une fonction gaussienne a pour expression

$$f(x;\sigma,\mu) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\exp_e\left(-\frac{1}{2}\left[\frac{x-\mu}{\sigma}\right]^2\right) \tag{II.4.1}$$

soit une fonction à une variable et deux paramètres. Ces deux paramètres sont dans notre cas l'énergie d'excitation, qui définit la position du pic, et la largeur à mi-hauteur (*Full Width at Half Maximum* – FWHM) liée au paramètre σ par la relation

$$\text{FWHM} = \sigma \times 2\sqrt{2ln(2)} \tag{II.4.2}$$

Le spectre total est donc une somme de gaussiennes. Les dérivées premières et secondes permettent de localiser les maxima des courbes ainsi obtenues de manière analytique

$$\frac{d}{dx}\sum_{\mu} f(x;\sigma,\mu) = -\sum_{\mu}\left(\frac{x-\mu}{\sigma^2}\right) f(x;\sigma,\mu) \quad ; \quad \frac{d^2}{dx^2}\sum_{\mu} f(x;\sigma,\mu) = \sum_{\mu}\frac{1}{\sigma^2}\left[\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2 - 1\right] f(x;\sigma,\mu)$$

II.4.2 Couplage excitonique

LES calculs de chimie théorique permettent de mettre en évidence certaines interactions inter-moléculaires remarquables. Parmi celles-ci, nous nous pencherons dans cette section sur l'interaction entre chromophores menant à un couplage

excitonique, soit un couplage entre excitons menant à un *splitting* d'états excités moléculaires. Nous donnons ici un bref résumé de la théorie de l'exciton moléculaire de Kasha [122] qui permet d'évaluer la magnitude du couplage excitonique. Précisons avant de commencer qu'une généralisation à la théorie de Frenkel est possible [120, 121].

Considérons un système bimoléculaire S. Soient deux monomères (S_1 et S_2) constituant ce système. La fonction d'onde ψ_0^S de l'état fondamental dans le cadre de la théorie de l'exciton moléculaire s'écrit comme le produit de la fonction d'onde des deux monomères ψ_1 et ψ_2 et l'Hamiltonien total $\hat{\mathscr{H}}^S$ s'écrit comme une somme d'Hamiltoniens correspondant à chaque monomère ($\hat{\mathscr{H}}_1$ et $\hat{\mathscr{H}}_2$) à laquelle on ajoute un terme de couplage $\hat{\mathscr{V}}_{12}$

$$\psi_0^S(\{\mathbf{x}\};\{\mathbf{R}\}) = \psi_1(\{\mathbf{x}\}_{S_1};\{\mathbf{R}\}_{S_1})\psi_2(\{\mathbf{x}\}_{S_2};\{\mathbf{R}\}_{S_2}) \qquad \hat{\mathscr{H}}^S = \hat{\mathscr{H}}_1 + \hat{\mathscr{H}}_2 + \hat{\mathscr{V}}_{12} \tag{II.4.3}$$

avec $\hat{\mathscr{V}}_{12}$ un opérateur correspondant à un potentiel coulombien dans l'approximation d'interactions dipôle-dipôle (dipôles ponctuels). L'énergie de l'état fondamental du dimère s'écrit

$$\mathscr{E}_0 = \int d\mathbf{x}_1 \int d\mathbf{x}_2 \; \psi_1^*(\mathbf{x}_1)\psi_2^*(\mathbf{x}_2)\hat{\mathscr{H}}^S\psi_1(\mathbf{x}_1)\psi_2(\mathbf{x}_2) \tag{II.4.4}$$

où l'intégration sur $\mathbf{x}_1$ et $\mathbf{x}_2$ fait ici référence aux jeux de coordonnées électroniques et nucléaires relatifs au monomère S_1 et S_2 respectivement. On peut réécrire cette énergie

$$\mathscr{E}_0 = \mathscr{E}_1 + \mathscr{E}_2 + \underbrace{\int d\mathbf{x}_1 \int d\mathbf{x}_2 \; \psi_1^*(\mathbf{x}_1)\psi_2^*(\mathbf{x}_2)\hat{\mathscr{V}}_{12}\psi_1(\mathbf{x}_1)\psi_2(\mathbf{x}_2)}_{\mathscr{V}_{12}} \tag{II.4.5}$$

La fonction d'onde du $x^{\text{ième}}$ état excité peut s'écrire comme une combinaison linéaire

$$\psi_x^S(\mathbf{x}) = \eta_1\psi_1^\dagger(\mathbf{x}_1)\psi_2(\mathbf{x}_2) + \eta_2\psi_1(\mathbf{x}_1)\psi_2^\dagger(\mathbf{x}_2) \tag{II.4.6}$$

où la nomenclature $\psi_i^\dagger(\mathbf{x}_i)\psi_j(\mathbf{x}_j)$ signifie que c'est le monomère i qui est dans un état excité tandis que le monomère j n'a pas été perturbé. L'équation de Schrödinger

devient

$$\hat{\mathscr{H}}^S \left[\eta_1 \psi_1^\dagger(\mathbf{x}_1)\psi_2(\mathbf{x}_2) + \eta_2 \psi_1(\mathbf{x}_1)\psi_2^\dagger(\mathbf{x}_2)\right] = \mathscr{E}_x \left[\eta_1 \psi_1^\dagger(\mathbf{x}_1)\psi_2(\mathbf{x}_2) + \eta_2 \psi_1(\mathbf{x}_1)\psi_2^\dagger(\mathbf{x}_2)\right] \tag{II.4.7}$$

Multiplions par la gauche par $\psi_1^{\dagger *}(\mathbf{x}_1)\psi_2^*(\mathbf{x}_2)$ et intégrons

$$\eta_1 \mathscr{H}_{11} + \eta_2 \mathscr{H}_{12} = \eta_1 \times \mathscr{E}_x \tag{II.4.8}$$

avec

$$\mathscr{H}_{11} = \int d\mathbf{x}_1 \int d\mathbf{x}_2 \; \psi_1^{\dagger *}(\mathbf{x}_1)\psi_2^*(\mathbf{x}_2)\hat{\mathscr{H}}^S \psi_1^\dagger(\mathbf{x}_1)\psi_2(\mathbf{x}_2) \tag{II.4.9}$$

et

$$\mathscr{H}_{12} = \int d\mathbf{x}_1 \int d\mathbf{x}_2 \; \psi_1^{\dagger *}(\mathbf{x}_1)\psi_2^*(\mathbf{x}_2)\hat{\mathscr{H}}^S \psi_1(\mathbf{x}_1)\psi_2^\dagger(\mathbf{x}_2) \tag{II.4.10}$$

Multiplions (II.4.7) par la gauche par $\psi_1^*(\mathbf{x}_1)\psi_2^{\dagger *}(\mathbf{x}_2)$ et intégrons

$$\eta_1 \mathscr{H}_{21} + \eta_2 \mathscr{H}_{22} = \eta_2 \times \mathscr{E}_x \tag{II.4.11}$$

On obtient donc

$$\begin{pmatrix} \mathscr{H}_{11} - \mathscr{E}_x & \mathscr{H}_{12} \\ \mathscr{H}_{21} & \mathscr{H}_{22} - \mathscr{E}_x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} = \mathbf{0} \tag{II.4.12}$$

Sachant que $\mathscr{H}_{12} = \mathscr{H}_{21}$ et $\mathscr{H}_{11} = \mathscr{H}_{22}$, la résolution de l'équation séculaire correspondant au problème (II.4.12) mène aux deux solutions

$$\mathscr{E}_x^\pm = \mathscr{H}_{11} \pm \mathscr{H}_{12} \qquad \psi^\pm(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_1^\dagger(\mathbf{x}_1)\psi_2(\mathbf{x}_2) \pm \psi_1(\mathbf{x}_1)\psi_2^\dagger(\mathbf{x}_2)\right] \tag{II.4.13}$$

avec

$$\mathscr{E}_x^\pm = \mathscr{E}_1^\dagger + \mathscr{E}_2 + \int d\mathbf{x}_1 \int d\mathbf{x}_2 \; \psi_1^{\dagger *}(\mathbf{x}_1)\psi_2^*(\mathbf{x}_2)\hat{\mathscr{V}}_{12}\psi_1^\dagger(\mathbf{x}_1)\psi_2(\mathbf{x}_2) \pm \frac{1}{2}\Delta E \tag{II.4.14}$$

avec $\Delta\mathscr{E}$ l'énergie de couplage excitonique (*exciton splitting* – levée de dégénéres-

cence) qui, dans l'approximation des interactions entre dipôles ponctuels, s'écrit

$$\frac{1}{2}\Delta E = \int d\mathbf{x}_1 \int d\mathbf{x}_2 \; \psi_1^{\dagger *}(\mathbf{x}_1)\psi_2^{*}(\mathbf{x}_2)\hat{\mathscr{V}}_{12}\psi_1(\mathbf{x}_1)\psi_2^{\dagger}(\mathbf{x}_2) = \frac{(\boldsymbol{\mu}_1|\boldsymbol{\mu}_2)}{|\mathbf{r}|^3} - \frac{(\boldsymbol{\mu}_1|\mathbf{r}) \times (\mathbf{r}|\boldsymbol{\mu}_2)}{|\mathbf{r}|^5} \tag{II.4.15}$$

où $\boldsymbol{\mu}_i$ est le moment dipolaire de transition diabatique du monomère i et $\mathbf{r}$ est le vecteur liant le moment dipolaire du monomère 2 à celui du monomère 1 pris comme origine.

Le phénomène de couplage excitonique est détaillé à la figure II.4.2.

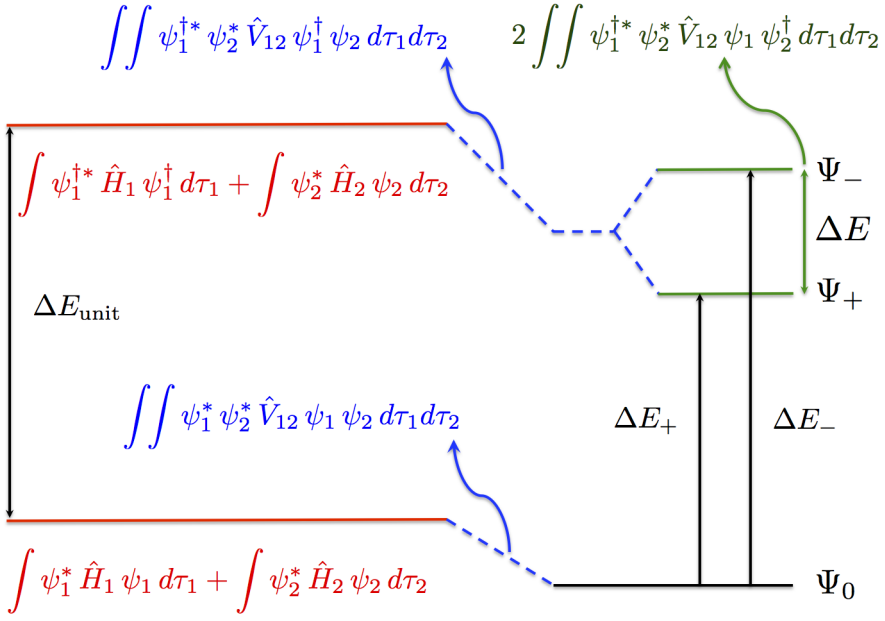


FIGURE II.4.2 – Modèle schématique de la théorie Kasha de l'exciton moléculaire.

On peut y voir que lorsque les deux monomères n'interagissent pas, une seule énergie de transition électronique est caractéristique du système (gauche de la figure), mais lorsque les deux monomères sont en interaction, le couplage se traduit par une stabilisation de l'état fondamental et de l'état excité ainsi que par un *splitting* d'énergies d'états excités donnant lieu à deux états (+ et −) d'énergie différente, ce qui signifie que le couple de chromophores est désormais caractérisé par deux énergies de transition dont la différence rend la valeur $\Delta\mathscr{E}$.

Etant donné la nature vectorielle de l'approximation utilisée pour évaluer le couplage excitonique, nous rappelons à la figure II.4.3 l'orientation relative des monomères à travers deux angles θ et α.

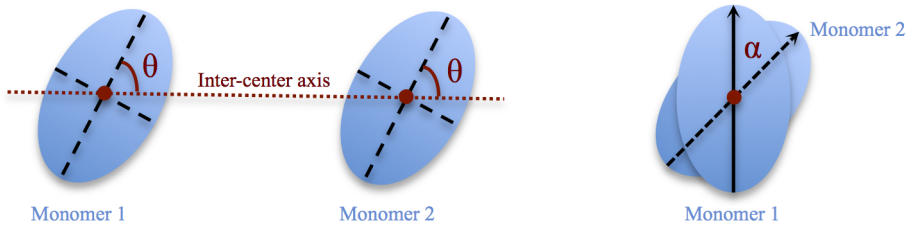


FIGURE II.4.3 – Orientation relative des monomères dans le modèle de Kasha.

Si nous nous intéressons aux forces d'oscillateur f_{0+} pour les transitions vers l'état $|\psi_+\rangle$, en prenant en compte l'additivité des moments dipolaires de transition, on a

$$f_{0+} = |\langle\psi_0^S|\hat{\mu}_1 + \hat{\mu}_2|\psi_+\rangle|^2 = \frac{1}{2}\,|\langle\psi_0^S|\hat{\mu}_1 + \hat{\mu}_2|\psi_1^\dagger\psi_2 + \psi_1\psi_2^\dagger\rangle|^2 \tag{II.4.16}$$

en distribuant, nous avons

$$f_{0+} = \frac{1}{2}\,\left(|\langle\psi_0^S|\hat{\mu}_1|\psi_1^\dagger\psi_2 + \psi_1\psi_2^\dagger\rangle| + |\,\langle\psi_0^S|\hat{\mu}_2|\psi_1^\dagger\psi_2 + \psi_1\psi_2^\dagger\rangle|\right)^2 \tag{II.4.17}$$

En développant, on trouve

$$f_{0+} = \frac{1}{2}\left(\sum_{i=1}^{2}|\langle\psi_1\psi_2|\hat{\mu}_i|\psi_1^\dagger\psi_2\rangle| + |\langle\psi_1\psi_2|\hat{\mu}_i|\psi_1\psi_2^\dagger\rangle|\right)^2 \tag{II.4.18}$$

On a

$$|\langle\psi_i\psi_j|\hat{\mu}_i|\psi_i^\dagger\psi_j\rangle| = |\langle\psi_i|\hat{\mu}_i|\psi_i^\dagger\rangle|\underbrace{\langle\psi_j|\psi_j\rangle}_{1} \qquad |\langle\psi_i\psi_j|\hat{\mu}_j|\psi_i^\dagger\psi_j\rangle| = |\langle\psi_i|\hat{\mu}_i|\psi_i^\dagger\rangle|\underbrace{\langle\psi_i|\psi_i^\dagger\rangle}_{0} \tag{II.4.19}$$

ce qui simplifie (II.4.18)

$$f_{0+} = \frac{1}{2}\left(\sum_{i=1}^{2}|\langle\psi_i|\hat{\mu}_i|\psi_i^\dagger\rangle|\right)^2 = \frac{1}{2}\left(f_{0x}^{(1)} + f_{0x}^{(2)} + 2\underbrace{|\langle\psi_1|\hat{\mu}_1|\psi_1^\dagger\rangle|}_{\mathbf{e}_1\sqrt{f_{0x}^{(1)}}}\cdot\underbrace{|\langle\psi_2|\hat{\mu}_2|\psi_2^\dagger\rangle|}_{\mathbf{e}_2\sqrt{f_{0x}^{(2)}}}\right) \tag{II.4.20}$$

On a, pour $\theta = \pi/2$ et étant donné que $f_{0x}^{(1)} = f_{0x}^{(2)} = f_{0x}$

$$f_{0+} = f_{0x} + f_{0x}\, cos(\alpha) \tag{II.4.21}$$

Similairement,

$$f_{0-} = f_{0x} - f_{0x}\, cos(\alpha) \tag{II.4.22}$$

Ce qui signifie que si l'orientation relative entre les deux monomères est caractérisée par un angle α nul (plat), l'état $|\psi_-\rangle$ ($|\psi_+\rangle$) a une force d'oscillateur nulle. Cet état est donc un état noir à un angle caractéristique. Ce phénomène est illustré à la figure II.4.4.

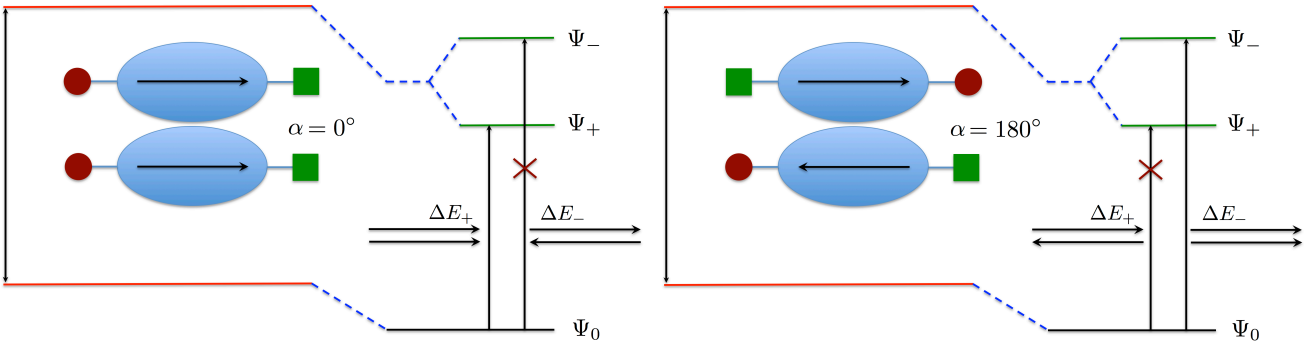


FIGURE II.4.4 – Etats noirs à géométries remarquables pour les dimères moléculaires.

Chapitre II.5

INTERACTION D'UN CHROMOPHORE AVEC SON ENVIRONNEMENT – MODÉLISATION IMPLICITE

Les molécules que nous caractérisons dans nos études sont rarement en phase gazeuse. Elles sont souvent soit en solution ou bien en interaction avec un environnement moléculaire complexe. Dans le premier cas, la présence du soluté influence la distribution de charges du solvent qui en retour polarise le nuage électronique du soluté. Ce phénomène peut être traité par des méthodes quantique en modifiant l'Hamiltonien de référence pour inclure les effets de solvatation. L'interaction réciproque que nous venons de mentionner est prise en compte dans l'approximation d'un solvant isotrope et continu par un champ de réaction autocohérent (*Self-Consistent Reaction Field* – SCRF) et nous allons discuter le principe [262, 263] du modèle de continuum polarisable (*Polarisable Continuum Model* – PCM) dans ce chapitre.

II.5.1 Généralités

Dans cette approche, le soluté est placé dans une cavité définie par un contour surfacique Γ. La fraction d'espace à l'intérieur de la cavité est dénotée sur la figure II.5.1 par Ω_i. Le reste de l'espace est quant à lui désigné par Ω_e. i et e désignent respectivement interne et externe à la cavité. Le continuum est représenté par sa constante diélectrique ε_s. Nous commencerons cette discussion par une courte présentation relative aux phénomènes de polarisation afin d'établir une relation entre ces phénomènes et la constante diélectrique.

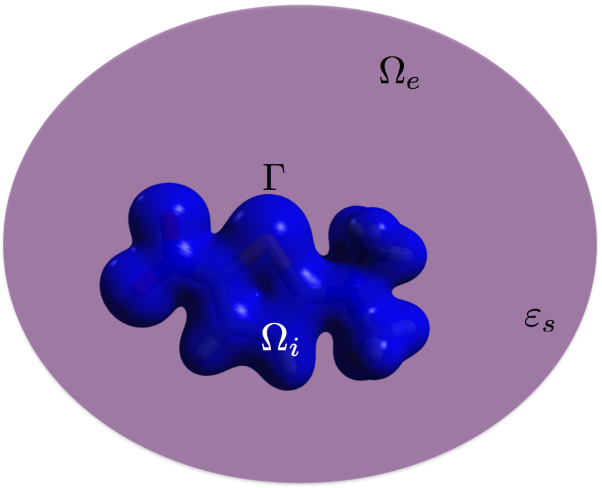


FIGURE II.5.1 – Cavitation d'une molécule incluse dans un continuum polarisable.

II.5.2 Induction et constantes diélectriques

UNE molécule en interaction avec son milieu subit l'influence de celui-ci. Cette influence se traduit par une réorganisation de la distribution de charges induite par le champ électrique environnant. Cette réorganisation est représentée de manière vectorielle par le vecteur champ d'induction électrique $\mathbf{I}$

$$\mathbf{I}(\mathbf{r},\omega) = \varepsilon(\mathbf{r},\omega)\mathbf{E}(\mathbf{r},\omega) \qquad \varepsilon = \varepsilon_0\varepsilon_r \tag{II.5.1}$$

où ε_0 est la permittivité diélectrique du vide, $\varepsilon_r(\omega)$ la permittivité relative du milieu (constante diélectrique) et ε est la permittivité absolute (diélectrique). Cette dernière est un nombre complexe, mais dans ce chapitre nous considérerons uniquement sa partie réelle. Si le milieu dont il est question est isotrope, ε est une constante indépendante de la position. Si le milieu est anisotrope, ε est un tenseur de rang trois. Il est possible de lier l'induction électrique à la polarisation diélectrique $\mathbf{P}_e$, soit la densité de dipôles électriques

$$\mathbf{P}_e(\mathbf{r},\omega) = \varepsilon_0\chi(\omega)\mathbf{E}(\mathbf{r},\omega) \tag{II.5.2}$$

où χ est appelé susceptibilité diélectrique et est liée à l'indice de réfraction n comme

$$n^2 = \frac{\varepsilon(\omega)}{\varepsilon_0} = \varepsilon_r(\omega) = 1 + \chi(\omega) \tag{II.5.3}$$

Le lien entre induction et polarisation s'écrit

$$\mathbf{I}(\mathbf{r},\omega) = \varepsilon_0 \mathbf{E}(\mathbf{r},\omega) + \mathbf{P}(\mathbf{r},\omega) = \frac{\varepsilon(\omega)}{\varepsilon_r(\omega)} \left[1 + \chi(\omega)\right] \mathbf{E}(\mathbf{r},\omega) \tag{II.5.4}$$

Il existe différentes formes de polarisation pour différentes échelles de temps :

• La polarisation électronique, rapide, liée à la déformation du nuage électronique ;

• La polarisation atomique, relative à la variation de la position des ions et pouvant induire la présence de dipôles électriques ;

• La polarisation d'orientation (dipolaire), liée à la relaxation/réorientation des dipôles permanents et induits, provoquée par l'application du champ électrique ;

• La polarisation ionique, relative aux phénomènes d'interactions aux interfaces.

De la fréquence d'oscillation du champ électrique appliqué dépend le type de polarisation, comme en témoigne la figure II.5.2.

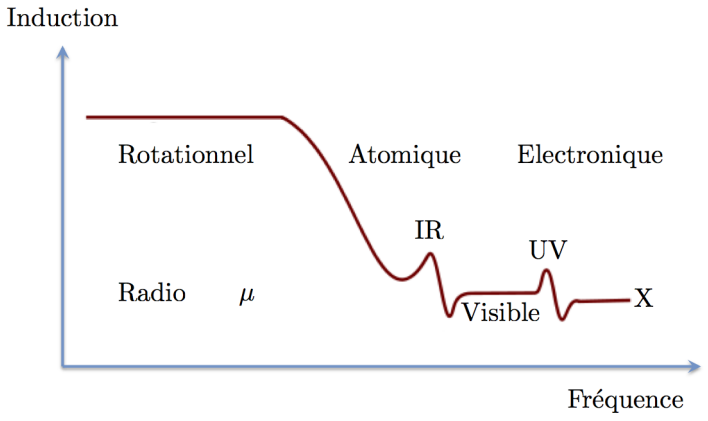


FIGURE II.5.2 – Evolution de la polarisation en fonction de la fréquence d'oscillateur du champ électrique.

La constante diélectrique dépend de la fréquence comme nous l'avons vu. On peut extrapoler la constante diélectrique à fréquence infinie ε_∞, ce qui constitue la partie dynamique de la constante diélectrique, correspondant à la polarisation électronique, que l'on peut ajouter à la partie statique (lente) pour obtenir la constante diélectrique elle-même. Cette grandeur sera utilisée dans le cadre de cette méthode pour décrire le continuum entourant le soluté et sa cavité.

II.5.3 Le potentiel de réaction

HISTORIQUEMENT, on parlait de *potential reaction field* pour désigner le potentiel d'interaction obtenu par un modèle de continuum. Désormais, on parle de *solvent reaction potential* car la méthode implique l'ajout d'un potentiel dans l'Hamiltonien de référence. Le formalisme PCM implique la résolution d'un problème électrostatique à travers l'évaluation d'une quantité centrale liée à l'interaction entre deux distributions de charge ϱ et ϱ' réparties sur la molécule de soluté présente dans une cavité entourée par un continuum. Cette énergie d'interaction s'écrit

$$E_i(\varrho, \varrho') = \int d\mathbf{r}\ \varrho'(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) \qquad \mathbf{r}\ \in\ \mathbb{R}^3 \tag{II.5.5}$$

Considérons une distribution de charges ϱ pour la molécule. Le problème électrostatique se pose comme la résolution de l'équation de Poisson

$$-\boldsymbol{\nabla} \cdot [\varepsilon(\mathbf{r}) \boldsymbol{\nabla} V(\mathbf{r})] = 4\pi\varrho(\mathbf{r}) \qquad \begin{cases} \varepsilon(\mathbf{r}) = 1 & \forall \mathbf{r}\ \in \Omega_i \\ \varepsilon(\mathbf{r}) = \varepsilon_s & \forall \mathbf{r}\ \in \Omega_e \end{cases} \tag{II.5.6}$$

Cette équation se transforme en

$$\begin{cases} -\nabla^2 V(\mathbf{r}) = 4\pi\varrho(\mathbf{r}) & \forall \mathbf{r}\ \in \Omega_i \\ -\varepsilon_s \nabla^2 V(\mathbf{r}) = 0 & \forall \mathbf{r}\ \in \Omega_e \end{cases} \tag{II.5.7}$$

Le potentiel qui est repris dans ces deux dernières équations peut être décomposé en deux parties : le potentiel $V_{\mathrm{M}}(\mathbf{r})$ généré par la distribution de charge du soluté, et $V_{\mathrm{R}}(\mathbf{r})$, le potentiel électrostatique généré par la polarisation du milieu diélectrique. L'équation de Poisson peut se réécrire de la manière suivante :

$$-\nabla^2 V(\mathbf{r}) = 4\pi[\varrho(\mathbf{r}) + \varrho_a(\mathbf{r})] \tag{II.5.8}$$

où on peut montrer que la densité de charge apparente $\varrho_a(\mathbf{r})$ est présente à l'interface

Γ uniquement. En effet, on a

$$4\pi\varrho_a = -\nabla^2 V(\mathbf{r}) + \boldsymbol{\nabla}\cdot[\varepsilon(\mathbf{r})\boldsymbol{\nabla}V(\mathbf{r})] \overset{\varepsilon=1}{=} -\nabla^2 V(\mathbf{r}) + \nabla^2 V(\mathbf{r}) = 0 \qquad \forall \mathbf{r} \in \Omega_i \tag{II.5.9}$$

et

$$4\pi\varrho_a = -\nabla^2 + \boldsymbol{\nabla}\cdot[\varepsilon_s(\mathbf{r})\boldsymbol{\nabla}V(\mathbf{r})] = -\frac{1-\varepsilon_s}{\varepsilon}\underbrace{\boldsymbol{\nabla}\cdot[\varepsilon_s\boldsymbol{\nabla}V(\mathbf{r})]}_{4\pi\varrho(\mathbf{r})} = 0 \qquad \forall \mathbf{r} \in \Omega_e \tag{II.5.10}$$

car $\varrho(\mathbf{r})$ est nul en tout point se situation en-dehors de la cavité. Les deux conditions (II.5.9) et (II.5.10) indiquent donc clairement que la distribution de charge apparente se localise sur l'interface Γ.

Nous cherchons donc un potentiel $V(\mathbf{r}) = V_{\mathrm{M}}(\mathbf{r}) + V_{\mathrm{R}}(\mathbf{r})$ satisfaisant aux conditions (II.5.5) et (II.5.6). $V(\mathbf{r})$ doit également satisfaire aux deux conditions suivantes

$$\forall \mathbf{r} \in \Gamma \qquad V_i(\mathbf{r}) - V_e(\mathbf{r}) = 0 \qquad \left(\frac{\partial V}{\partial \mathbf{n}}\right)_i(\mathbf{r}) - \varepsilon_s\left(\frac{\partial V}{\partial \mathbf{n}}\right)_e = 0 \tag{II.5.11}$$

soient des conditions de continuité relatives au potentiel et son gradient à travers l'interface. $\mathbf{n}$ est le vecteur normal à la surface Γ en un point $\mathbf{r}$. Ces règles seront implicitement prises en compte dans la suite des développements.

II.5.4 Cavité et continuum – Tesselles

Nous définissons maintenant la cavité plus en détail. On peut la voir comme générée par une sphère génératrice suivant les contours définis par des rayons de cavitation spécifiques à chaque atome constituant la molécule de soluté. Le passage de cette sphère génératrice (voir figure II.5.3) définit une surface accessible au solvant et une autre au-delà de laquelle le solvant est exclus.

Nous définissons également une charge surfacique apparente (*Apparent Surface Charge* – ASC) $\sigma(\mathbf{s})$ répartie sur la surface de la cavité [264]. Cette charge surfacique

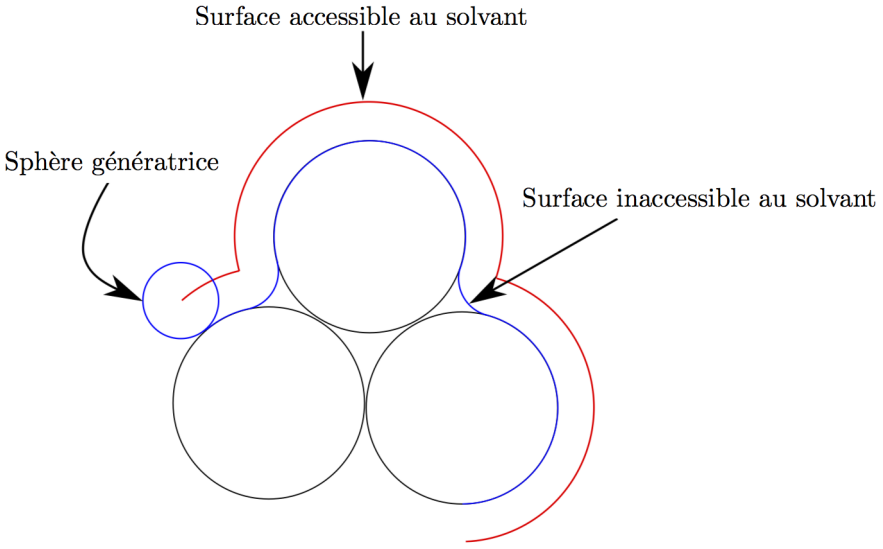


FIGURE II.5.3 – Détail des différentes surfaces et de la sphère génératrice dans le modèle PCM.

apparente définit un potentiel de réaction

$$V_R(\mathbf{r}) = \int_\Gamma d^2\mathbf{s}\, \frac{\sigma(\mathbf{s})}{|\mathbf{r}-\mathbf{s}|} \tag{II.5.12}$$

Pour ce faire, nous définissons des éléments infinitésimaux de surface sur la cavité tels que la densité surfacique de charge soit constante sur chacun de ces éléments, nommés tesselles (*Tesserae*). Il est dès lors possible de définir des charges ponctuelles q_l correspondant à cette description, soit la valeur locale de $\sigma(\mathbf{s})$ sur chaque tesselle, multipliée par la surface de cette tesselle A_k

$$V_\mathrm{R}(\mathbf{r}) \simeq \sum_k \frac{\sigma(\mathbf{s}_k)A_k}{|\mathbf{r}-\mathbf{s}_k|} = \sum_k \frac{q_k}{|\mathbf{r}-\mathbf{s}_k|} \tag{II.5.13}$$

De manière plus générale, la procédure PCM consiste en l'évaluation de $\sigma(\mathbf{s})$ définissant un $V_\mathrm{R}(\mathbf{r})$ unique satisfaisant aux conditions décrites au paragraphe précédent. En PCM standard, $\sigma(\mathbf{s})$ s'écrit

$$\sigma(\mathbf{s}) = \frac{\varepsilon_s - 1}{4\pi}\frac{\partial}{\partial \mathbf{n}}[V_\mathrm{M}(\mathbf{s}) + V_\mathrm{R}(\mathbf{s})]_i \tag{II.5.14}$$

Tournons-nous vers la méthode IEF-PCM (*Integral Equation Formalism*) dans lequel nous considérons deux opérateurs et les fonctions de Green associées

$$\hat{\mathscr{L}}_i = -\nabla^2\times \qquad G_i(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \frac{1}{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \qquad \hat{\mathscr{L}}_e = -\varepsilon_s\nabla^2\times \qquad G_e(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \frac{1}{4\pi\varepsilon_s|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \tag{II.5.15}$$

On peut écrire

$$V_{\mathrm{R}}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}'\ [G_e(\mathbf{r},\mathbf{r}') - G_i(\mathbf{r},\mathbf{r}')]\varrho(\mathbf{r}') \qquad \forall(\mathbf{r},\mathbf{r}')\ \in\ \mathbb{R}^3\times\mathbb{R}^3 \qquad \mathbf{r}\neq\mathbf{r}' \tag{II.5.16}$$

Le potentiel de réaction satisfait aux conditions suivantes

$$-\nabla^2 V_{\mathrm{R}}(\mathbf{r}) = 0\ \ \forall\mathbf{r} \qquad V^i_{\mathrm{R}}(\mathbf{r}) = V^e_{\mathrm{R}}(\mathbf{r})\ \ \forall\mathbf{r}\ \in\Gamma \qquad \lim_{|\mathbf{r}|\to\infty} V_{\mathrm{R}}(\mathbf{r}) = 0 \tag{II.5.17}$$

On en déduit que $V_{\mathrm{R}}(\mathbf{r})$ satisfait

$$V_{\mathrm{R}}(\mathbf{r}) = \int_\Gamma d\mathbf{r}'\ \frac{\sigma(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \qquad \forall\mathbf{r}\ \in\ \mathbb{R}^3 \tag{II.5.18}$$

où la charge surfacique apparente σ est l'unique solution à l'équation

$$\hat{\mathscr{A}}\sigma = -g \qquad \hat{\mathscr{A}} = (2\pi - \hat{\mathscr{D}}_e)\hat{\mathscr{S}}_i + \hat{\mathscr{S}}_e(2\pi + \hat{\mathscr{D}}_i^\dagger) \qquad g = (2\pi - \hat{\mathscr{D}}_e)V_{\mathrm{M}} + \hat{\mathscr{S}}_e\left(\frac{\partial V_{\mathrm{M}}}{\partial\mathbf{n}}\right) \tag{II.5.19}$$

où l'on trouve ($a = i, e$)

$$(\hat{\mathscr{S}}_a\sigma)(\mathbf{r}) = \int_\Gamma d\mathbf{r}'\ G_a(\mathbf{r},\mathbf{r}')\sigma(\mathbf{r}') \tag{II.5.20}$$

et

$$(\hat{\mathscr{D}}_a\sigma)(\mathbf{r}) = \int_\Gamma d\mathbf{r}'[\varepsilon_a\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{r}'}G_a(\mathbf{r},\mathbf{r}')]\cdot\mathbf{n}(\mathbf{r}')\sigma(\mathbf{r}') \qquad (\hat{\mathscr{D}}_a^\dagger\sigma)(\mathbf{r}) = \int_\Gamma d\mathbf{r}'[\varepsilon_a\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{r}}G_a(\mathbf{r},\mathbf{r}')]\cdot\mathbf{n}(\mathbf{r}')\sigma(\mathbf{r}') \tag{II.5.21}$$

Sachant que

$$\hat{\mathscr{S}}_i = \hat{\mathscr{S}}_i^\dagger \qquad \hat{\mathscr{S}}_i\hat{\mathscr{D}}_i^\dagger = \hat{\mathscr{D}}_i\hat{\mathscr{S}}_i \qquad (2\pi - \hat{\mathscr{D}}_i)V_{\mathrm{M}}(\mathbf{r}) + \hat{\mathscr{S}}_i\left(\frac{\partial V_{\mathrm{M}}(\mathbf{r})}{\partial\mathbf{n}}\right) = 0 \tag{II.5.22}$$

on peut réécrire g et utiliser la relation entre $\hat{\mathscr{S}}_i$ et $\hat{\mathscr{S}}_e$ ainsi qu'entre $\hat{\mathscr{D}}_i$ et $\hat{\mathscr{D}}_e$

$$g = (2\pi - \hat{\mathscr{D}}_e)V_{\mathrm{M}}(\mathbf{r}) - \hat{\mathscr{S}}_e\hat{\mathscr{S}}_i^{-1}(2\pi - \hat{\mathscr{D}}_i)V_{\mathrm{M}}(\mathbf{r}) \qquad \hat{\mathscr{S}}_e = \varepsilon_s^{-1}\hat{\mathscr{S}}_i \qquad \hat{\mathscr{D}}_i = \hat{\mathscr{D}}_e \quad \text{(II.5.23)}$$

pour exprimer $\hat{\mathscr{A}}$ et g de la manière suivante :

$$\hat{\mathscr{A}} = \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_s}\right)\left(\frac{2\pi(\varepsilon_s + 1)}{\varepsilon_s - 1} - \hat{\mathscr{D}}_i\right)\hat{\mathscr{S}}_i \qquad g = \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_s}\right)(2\pi - \hat{\mathscr{D}}_i)V_{\mathrm{M}}(\mathbf{r}) \quad \text{(II.5.24)}$$

ce qui donne l'équation IEF-PCM

$$\left[2\pi\frac{\varepsilon_s + 1}{\varepsilon_s - 1} - \hat{\mathscr{D}}_i\right]\hat{\mathscr{S}}_i\sigma(\mathbf{r}) = -(2\pi - \hat{\mathscr{D}}_i)V_{\mathrm{M}}(\mathbf{r}) \qquad \text{(II.5.25)}$$

La méthode IEF-PCM implique la prise en compte dans l'opérateur de Fock de l'interaction électrostatique entre la distribution de charge du soluté et la distribution surfacique de charge σ, solution de l'équation (II.5.25). Un calcul d'énergie à géométrie fixe, une optimisation de géométrie ou encore un calcul d'état excité peut se faire en utilisant un champ de réaction autocohérent. C'est précisément cette méthodologie qui sera appliquée dans nos calculs lorsque nous considérerons un chromophore en solution.

Scholie II.5.4.1 (Note historique – Les méthodes NCM et PCM)**.** *Les laboratoires de Nancy et de Pise ont eu comme intérêt commun pendant des décennies la modélisation par des méthodes quantiques des effets d'environnement moléculaire sur les propriétés moléculaires, débouchant sur les méthodes NCM et PCM respectivement [265]. Tandis que Rivail et Rinaldi se sont penchés à Nancy sur l'élaboration d'un paradigme théorique impliquant la résolution analytique des équations relatives à la cavitation et au traitement des effets de solvant, Tomasi a établi à Pise un formalisme numérique de calcul de ces propriétés. La contribution du groupe de Rivail et Rinaldi est notamment liée aux expansions multipolaires dans l'édification de modèles de solvatation, ainsi que l'usage de cavités ellipsoïdales puis quelconques [266–276]. Tomasi, Cammi, Cancès et Mennucci ont quant à eux développé entre autres des modèles tels que IEF-PCM [277–282].*

Chapitre II.6

INTERACTION D'UN CHROMOPHORE AVEC SON ENVIRONNEMENT – MODÉLISATION EXPLICITE

Nous en parlions précédemment, il existe une pratique calculatoire grandissante en popularité qui consiste à tenir explicitement compte de la vicinité moléculaire d'un composé d'intérêt grâce à une modélisation multi-échelle. Ce principe est l'objet du présent chapitre et nous allons détailler quelque peu les enjeux et méthodes qui s'y rapportent.

II.6.1 Généralités

Par modélisation multi-échelle, nous sous-entendons que notre composé-cible et son environnement sont traités avec des niveaux de théorie différents. En effet, étant donné le rapport précision/coût calculatoire des méthodes quantiques, et malgré les progrès technologiques réalisés en matière de hardware/software pour les calculs de chimie théorique, il importe de trouver un compromis permettant de traiter adéquatement et à moindre coût l'influence des molécules voisines d'un composé-cible, que celui-ci soit en solution ou en interaction avec, par exemple, une biomolécule. De plus, il n'est pas rare que l'information utile à la description des phénomènes-clés de nature quantique et d'intérêt industriel ou biologique réside non pas dans l'entièreté du système moléculaire, ce qui justifierait le besoin de recourir à une simulation quantique plus étendue, mais bien dans un coeur du système : notre composé-cible et son voisinage proche. Cela justifie le recours à des méthodes issues de la mécanique classique pour décrire l'environnement moléculaire explicitement.

Les méthodes de calcul multi-échelle, parfois appelées méthodes hybrides, que nous utiliserons appartiennent à la méthodologie QM–MM (*Quantum-Mechanical–Molecular Mechanical* ; un tiret entre « QM » et « MM » désigne une nomenclature générale, deux points signifient que les deux sous-systèmes ne sont pas liés covalemment, contrairement à la notation QM/MM) [283–285] et nous permettront d'observer les effets environnementaux en spectroscopie électronique d'absorption. Cela signifie que l'inclusion de phénomènes liés aux interactions moléculaires entre le coeur et son voisinage peut moduler la réponse électronique d'un chromophore à l'absorption simulée d'un photon.

Notons qu'un calcul PCM constitue également une simulation multi-échelle puisque le solvant et le soluté sont traités à des niveaux théoriques distincts, mais qu'à la différence de la QM-MM, les effets d'environnement y sont inclus de manière implicite, ce qui a motivé une séparation entre la discussion relative aux continuums polarisables et le présent chapitre.

II.6.2 Stratégies – Schémas QM–MM

Il existe plusieurs stratégies calculatoires (des protocoles mais également des modèles) impliquant une réécriture de l'Hamiltonien de travail. Si l'on désigne par $\mathbb{C}$ le composé-cible et par $\mathbb{E}$ son environnement, le système total $\mathbb{S}$ étant la somme de ces deux sous-ensembles de coordonnées, les schémas additif (+) et soustractif (−) utilisent des Hamiltoniens du type

$$\hat{\mathscr{H}}_{+} = \hat{\mathscr{H}}^{\mathbb{E}}_{\mathrm{MM}} + \hat{\mathscr{H}}^{\mathbb{C}}_{\mathrm{QM}} + \hat{\mathscr{H}}^{(\mathbb{C}|\mathbb{E})}_{\mathrm{QM-MM}} \qquad \hat{\mathscr{H}}_{-} = \hat{\mathscr{H}}^{\mathbb{S}}_{\mathrm{MM}} + \hat{\mathscr{H}}^{\mathbb{C}}_{\mathrm{QM}} - \hat{\mathscr{H}}^{\mathbb{C}}_{\mathrm{MM}} \tag{II.6.1}$$

Nous voyons apparaître dans (II.6.1) un terme pour le schéma additif : $\hat{\mathscr{H}}^{(\mathbb{C}|\mathbb{E})}_{\mathrm{QM-MM}}$. Ce terme est crucial car il décrit les interactions entre la partition QM et la partie MM de $\mathbb{S}$. Cet Hamiltonien est composés de termes prenant en compte les interactions électrostatiques entre noyaux, les interactions de van der Waals et l'interaction entre la distribution de charges ponctuelles de la partie MM et le nuage électronique de $\mathbb{C}$.

Nous définissons maintenant trois approches permettant d'inclure les interactions entre la partie quantique et la partition classique du système. L'ensemble de ces stratégies permet, grâce à leurs différences, de découpler les contributions géométriques et électrostatiques.

La première est appelée *Mechanical Embedding* (ME) et consiste à n'employer que les contraintes mécaniques de l'environnement pour le calcul de l'énergie d'interaction QM–MM. Les interactions entre charges sont donc éteintes. Une fois incluses (voir le modèle suivant) de voir l'influence des effets électrostatiques inter-partitions sur l'énergie du système.

L'inclusion de ces charges permet de voir l'influence des effets électrostatiques inter-partitions sur l'énergie du système. Cette inclusion se fait par l'intermédiaire de l'*Electrostatic Embedding* (EE) qui inclut, outre les contraintes géométriques, un potentiel coulombien représentatif de l'interaction entre la distribution de charges QM et les charges ponctuelles de la partie MM. Certaines difficultés stratégiques liées à la présence de ce potentiel dans l'Hamiltonien de la partie QM existent, notamment lorsque l'interface entre la fraction QM et la fraction MM du système est une liaison covalente.

Une dernière contribution peut être ajoutée dans notre protocole. Il s'agit du *Polarizable Embedding* (PE). Cette contribution, ainsi que son nom l'indique, est relative à la simulation de la réponse (polarisation) électronique de l'environnement de $\mathbb{C}$. Puisque la partie MM n'incorpore pas explicitement d'électrons, l'idée de l'approche PE est de considérer l'emploi d'un champ de force polarisable ou de plonger la partie $\mathbb{E}$ dans un continuum polarisable caractérisé par une constance diélectrique extrapolée à fréquence infinie. Cette dernière méthode s'appelle *Electronic Response of the Surroundings* (ERS) et s'est déjà montrée efficace, ainsi qu'en témoignent nos résultats en spectroscopie électronique d'absorption où nous avons réalisé des simulation hors-équilibre de spectres d'absorption (voir partie IV), ainsi que des travaux précédents utilisant cette méthodologie [153, 286–290].

II.6.3 L'interface entre les partitions QM et MM

La coupure entre les sous-systèmes $\mathbb{C}$ et $\mathbb{E}$ liés covalemment est critique pour une bonne description des phénomènes physiques ciblés par la simulation. Un choix doit s'opérer parmi plusieurs stratégies de séparation qui impliquent l'ajout d'un atome de liaison ou d'une orbitale entre deux atomes frontières.

Dans le premier cas, on parle de saturation de liaison pendante par la méthode du Link Atom. L'atome de liaison est généralement un atome d'hydrogène. Il est évident qu'un atome d'hydrogène ne peut pas reproduire fidèlement la nature de la liaison chimique coupée, et que sa présence risque de polariser artificiellement la fonction d'onde de la partition QM.

La seconde possibilité est d'utiliser les atomes frontières (les atomes $X \in \mathbb{C}$ et $Y \in \mathbb{E}$) et d'imposer l'existence d'une orbitale liante strictement localisée (*Strictly Localized Bonding Orbital* – SLBO) gelée entre ces deux atomes. Plusieurs schémas de construction existent, dont le schéma LSCF (pour *Localized Self-Consistent Field*) développé à Nancy [291–295].

Nos études pour leur part ne nécessiteront pas la coupure entre partitions QM et MM car les systèmes que nous avons caractérisés n'impliquaient pas de liaison covalente entre le chromophore et son environnement, à l'exception près de la Human Serum Albumin où nous avons utilisé la stratégie du Link Atom (voir section IV.5.1).

Chapitre II.7

ANALYSE TOPOLOGIQUE DES ÉTATS EXCITÉS

Les motivations rapportées au chapitre I.2 justifient les efforts continus en vue d'une description adéquate des phénomènes de transfert de charge. Ainsi que nos développements et applications le montreront, la quantification de la localité des transitions électroniques constitue un intérêt non seulement d'un point de vue fondamental, mais son application à des systèmes concrets présente une utilité indiscutable. Dans ce chapitre, nous rappelons quelques généralités relatives aux outils qui nous serviront aux chapitres III.1 et III.2 à réinterpréter les phénomènes de transition électronique et à créer des descripteurs topologiques s'y rapportant.

II.7.1 Généralités

Sous cette section sont regroupées deux méthodes permettant de traiter le résultat d'un calcul d'état excités afin de visualiser la réorganisation de la structure électronique. La première de ces méthodes [251, 296, 297] exploite la différence de matrice densité entre l'état fondamental et excité pour créer deux densités de charge représentatives de la déplétion et de l'incrément de densité électronique générés par l'absorption d'un photon. La seconde approche [251, 298–301] consiste en l'usage d'une matrice dont les éléments couplent simplement les deux états (fondamental et excité) dans un espace canonique.

II.7.1.1 Matrices densité de détachement et d'attachement

Un calcul quantique d'états excités réalisé sur un système à N électrons, représenté dans un espace orbitalaire par un jeu de K fonctions de base servant à construire L spinorbitales, nous fournit plusieurs objets : la matrice de recouvrement des orbitales atomiques $\mathbf{S}$, les matrices densité $\mathbf{P}_0$ et $\mathbf{P}_\mathrm{X}$ correspondant respectivement à l'état fondamental et à l'X$^{\text{ième}}$ état excité. Il est donc possible de dériver une matrice différence de densité $\boldsymbol{\Delta}$ prise comme la différence entre les deux matrices $\mathbf{P}_\mathrm{X}$ et $\mathbf{P}_0$

$$\boldsymbol{\Delta} = \mathbf{P}_\mathrm{X} - \mathbf{P}_0 \Rightarrow \sum_{k=1}^{K} (\boldsymbol{\Delta}\mathbf{S})_{kk} = 0 \tag{II.7.1}$$

la trace de $\boldsymbol{\Delta}\mathbf{S}$ étant nulle en raison du fait qu'aucune fraction de charge n'a été perdue ni gagnée durant la transition électronique. Une transformation unitaire de $\boldsymbol{\Delta}\mathbf{S}$ nous permet d'obtenir ses valeurs propres, stockées dans une matrice diagonale $\boldsymbol{\delta}$

$$\exists \mathbf{U} \mid \boldsymbol{\delta} = \mathbf{U}^\dagger \boldsymbol{\Delta} \mathbf{U} \; ; \; (\boldsymbol{\delta})_{ij} = 0 \quad \forall i \neq j \tag{II.7.2}$$

Les vecteurs propres de $\boldsymbol{\Delta}\mathbf{S}$ définissent quant à eux les orbitales dites de détachement et d'attachement, que nous n'utiliserons pas dans le cas présent.

Les valeurs propres dans la matrice $\boldsymbol{\delta}$ sont positives ou négatives. Il est donc possible de générer deux nouvelles matrices diagonales $\boldsymbol{\sigma}_-$ et $\boldsymbol{\sigma}_+$ obtenues en réalisant une opération simple de scission basée sur le signe des valeurs propres contenues dans $\boldsymbol{\delta}$

$$(\boldsymbol{\sigma}_\pm)_{kj} = \frac{1}{2}\left(\sqrt{(\boldsymbol{\delta})_{kk}^2} \pm (\boldsymbol{\delta})_{kk} \right) \times \delta_{kj} \mid \boldsymbol{\delta} = \sum_{\omega=+,-} \omega \, \boldsymbol{\sigma}_\omega \tag{II.7.3}$$

où δ_{kj} est à nouveau la fonction delta de Kronecker, à ne pas confondre avec les éléments $(\boldsymbol{\delta})_{kk}$ de la matrice $\boldsymbol{\delta}$. La fonction $\boldsymbol{\sigma}$ sépare donc les valeurs propres de $\boldsymbol{\Delta}$ en deux ensembles : $\boldsymbol{\sigma}_-$ conserve la valeur absolue des entrées négatives de $\boldsymbol{\delta}$ et fixe toutes les autres à zéro. Similairement, $\boldsymbol{\sigma}_+$ conserve toutes les valeurs propres positives et met toutes les autres à zéro. Cette opération est décrite visuellement à la figure II.7.1.

Une dédiagonalisation des matrices $\boldsymbol{\delta}$, $\boldsymbol{\sigma}_-$ et $\boldsymbol{\sigma}_+$ donne

$$\left.\begin{array}{rcl} \mathbf{\Delta} &=& \mathbf{U}\boldsymbol{\delta}\mathbf{U}^\dagger \\ \mathbf{\Gamma} &=& \mathbf{U}\boldsymbol{\sigma}_-\mathbf{U}^\dagger \\ \mathbf{\Lambda} &=& \mathbf{U}\boldsymbol{\sigma}_+\mathbf{U}^\dagger \end{array}\right\} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{\Delta} = \mathbf{U}\boldsymbol{\delta}\mathbf{U}^\dagger = \sum_{\omega=+,-} \omega\, \mathbf{U}\boldsymbol{\sigma}_\omega\mathbf{U}^\dagger \equiv \mathbf{\Lambda} - \mathbf{\Gamma} \qquad \text{(II.7.4)}$$

et les deux matrices nouvellement obtenues, $\mathbf{\Gamma}$ et $\mathbf{\Lambda}$, sont respectivement appelées matrices densité de détachement et d'attachement, et sont exprimées dans la base des K orbitales atomiques φ_μ. Nous voyons que

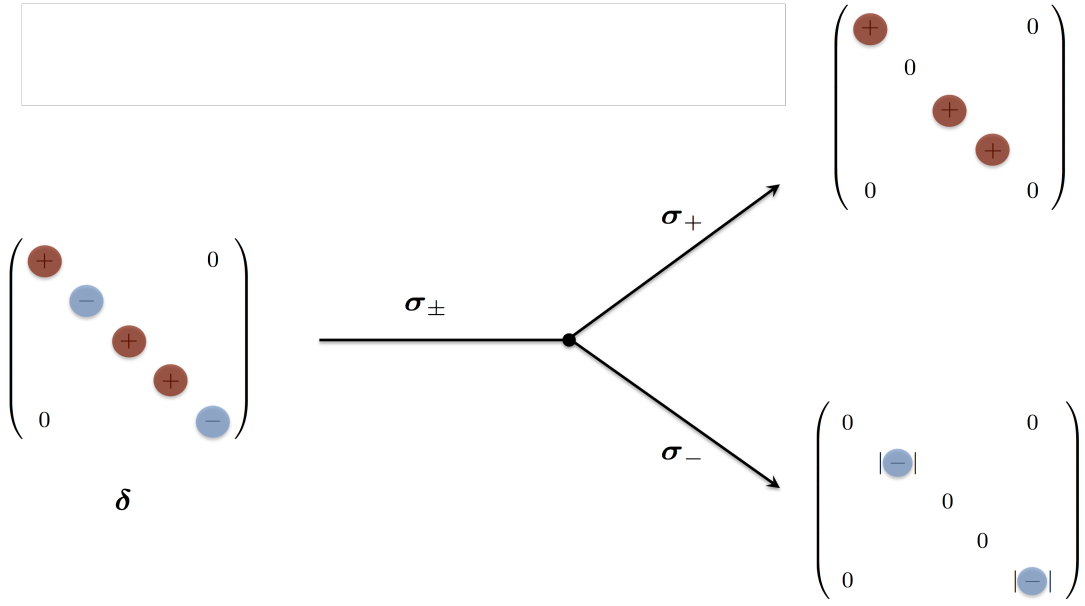


FIGURE II.7.1 – Schématisation de l'opération de scission de l'ensemble des valeurs propres de la matrice différence de densité $\mathbf{\Delta}$.

$$\sum_{\mu=1}^{K} (\mathbf{\Gamma S})_{\mu\mu} = \sum_{\mu=1}^{K} (\mathbf{\Lambda S})_{\mu\mu} \qquad \text{(II.7.5)}$$

puisqu'à nouveau, aucune fraction de charge n'a été gagnée ou perdue durant le processus. Il est maintenant possible de projeter les matrices de détachement et d'attachement dans l'espace direct (ξ_1, ξ_2 et ξ_3 étant simplement les trois coordonnées d'un espace euclidien)

$$\varrho_{\boldsymbol{\tau}}(\xi_1,\xi_2,\xi_3) = \sum_{\mu=1}^{K}\sum_{\nu=1}^{K} (\boldsymbol{\tau})_{\mu\nu}\, \varphi_\mu(\xi_1,\xi_2,\xi_3)\varphi_\nu^*(\xi_1,\xi_2,\xi_3) \qquad \boldsymbol{\tau} \equiv \mathbf{\Gamma}, \mathbf{\Lambda} \qquad \text{(II.7.6)}$$

Ces deux fonctions reflètent donc la distribution spatiale de la densité électronique retirée (détachement) de l'état fondamental et accumulée (attachement) dans l'état excité durant la transition électronique.

II.7.1.2 La matrice densité de transition

La seconde possibilité pour visualiser le trou et la particule générés durant le processus de photoabsorption est d'utiliser la matrice densité de transition, dont les éléments peuvent être définis de plusieurs manières. Une de ces manières consiste, pour un système à N électrons et dans le cas d'un calcul CIS (généralisable à d'autres méthodes – voir chapitre III.1) par exemple, à prendre les deux états et à calculer les éléments matriciels suivants :

$$(\mathbf{T})_{mn} = \langle \psi_0 | \hat{m}^\dagger \hat{p} | \psi_\mathrm{X} \rangle \qquad (p = N + n) \tag{II.7.7}$$

Si l'état excité peut être décrit comme une expansion dans l'espace des déterminants de Slater monoexcités, comme c'est le cas en CIS

$$|\psi_\mathrm{X}\rangle = \sum_{i=1}^{N} \sum_{a=N+1}^{L} c_i^a \, |\psi_i^a\rangle \tag{II.7.8}$$

il est possible de remplacer l'expression de $|\psi_\mathrm{X}\rangle$ dans (II.7.7)

$$(\mathbf{T})_{mn} = \sum_{i=1}^{N} \sum_{a=N+1}^{L} c_i^a \, \langle \psi_0 | \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_p | \psi_i^a \rangle \tag{II.7.9}$$

L'action des opérateurs d'annihilation $\hat{m}^\dagger$ et de création $\hat{p}$ sur $\langle \psi_0 |$ mène à

$$(\mathbf{T})_{mn} = \sum_{i=1}^{N} \sum_{a=N+1}^{L} c_i^a \, \langle \psi_m^p | \psi_i^a \rangle = c_m^p \delta_{im} \delta_{ap} = c_m^p \tag{II.7.10}$$

Nous apprenons donc que la matrice densité de transition est une version compacte du vecteur des amplitudes spectroscopiques CIS. Il est dès lors possible de réaliser une décomposition en valeurs singulières (*Singular Value Decomposition* – SVD) [302] sur la matrice densité de transition (rectangulaire) afin de la transformer unitairement en une matrice diagonale $\mathbf{W}$ et d'obtenir les matrices de rotation $\mathbf{O}$ et

$\mathbf{V}$, respectivement de dimension $(N \times N)$ et $([L-N] \times [L-N])$

$$\mathbf{W} = \mathbf{O}^{\dagger}\mathbf{T}\mathbf{V} \qquad (\mathbf{W})_{ij} = w_{ij} \times \delta_{ij} \tag{II.7.11}$$

La matrice $\mathbf{W}$, de dimension $N \times (L-N)$, contient les valeurs singulières de $\mathbf{T}$, classées par ordre décroissant. Les matrices $\mathbf{O}$ et $\mathbf{V}$ peuvent ensuite servir à réaliser une rotation sur l'espace canonique afin d'obtenir deux jeux d'orbitales, appelées orbitales naturelles de transition (*Natural Transition Orbitals* – NTOs). $\mathbf{O}$ fournit le jeu d'orbitales dites *occupées* et $\mathbf{V}$ fournit le jeu d'orbitales *virtuelles*. Les deux jeux sont couplés de telle sorte que le carré des valeurs singulières de $\mathbf{T}$ donnent le la pondération relative des couples d'orbitales occupée–virtuelle ainsi formés. Cette transformation unitaire fait généralement ressortir un (parfois deux) valeurs singulières largement prédominantes, ce qui permet désormais de décrire une transition électronique à l'aide d'un couple (parfois deux) d'orbitales naturelles de transition. Il s'agit là d'un grand avantage de cette méthode car l'image canonique d'une transition électronique est généralement bien plus complexe, plusieurs couples de spin-orbitales entrant généralement dans la description de la transition avec des poids relatifs parfois équivalents. Alors que le schéma canonique rendait compliquée toute analyse qualitative de topologie de la transition électronique, les orbitales naturelles de transition offrent une vision bien plus claire du phénomène grâce à une représentation dans un espace orbitalaire du trou et de la particule intervenant dans cette réorganisation de la structure électronique.

II.7.2 Etat de l'art

Qu'il s'agisse des densités de détachement et d'attachement, de la matrice densité de transition ou des matrices de transition en général, ces objets sont largement utilisés par la communauté scientifique intéressée par des études topologiques des états excités moléculaires [57, 61, 62, 120, 286, 303–312]. Certains auteurs ont pour leur part développé des outils quantitatifs servant à sonder la localité d'un état excité. Nous rapportons dans cette section plusieurs contributions importantes.

La première de ces contributions est celle d'Anatoliy Luzanov, qui a étudié très en détail la nature de la matrice densité de transition et a apporté une analyse multiconfigurationnelle des états excités en termes des éléments de cette matrice [313–320]. Ils ont également établi une métrique de transfert de charge se basant sur la fonction d'onde de l'exciton projetée dans l'espace des spinorbitales atomiques qui mesure la probabilité de saut d'un électron d'une spinorbitale atomique à une autre [1, 321, 322].

Citons ensuite l'approche de Plasser et de Dreuw. Felix Plasser avait précédemment utilisé la matrice densité de transition pour analyser les échanges excitoniques se produisant entre monomères dans une configuration de type exciton de Frenkel [304]. Avec Andreas Dreuw, ils ont ensuite établi et exploité un indice de transfert de charge entre paires d'atomes ou de fragments moléculaires [296, 306]. Leur analyse a finalement été étendue à la physique du solide [305].

D'autres indices de transfert de charge existent [323, 324], comme par exemple la métrique de transfert de charge, qui dérive du même type de scission que celle que nous avions réalisée dans ce chapitre sur les valeurs propres de $\mathbf{\Delta}$ mais dans l'espace réel et sur une fonction différence de densité de charge [325–331]. Cette approche est également assortie d'une analyse vectorielle portant sur la variation de densité électronique induite par l'absorption d'un photon. Nous reviendrons sur ces différents point au cours de nos développements dans la partie III.

Une autre stratégie [332–334] consiste à prendre une coordonnée euclidienne remarquable relativement à la structure moléculaire et à établir le profil de déplacement de charge au moyen de l'évaluation d'une intégrale.

Une dernière méthode populaire, appelée λ de Helgaker–Tozer [335–337], évalue dans le cadre de la méthode TDDFT le recouvrement entre le module des couples d'orbitales canoniques intervenant dans l'expansion caractéristique d'un état excité. Cet indice constitue un test diagnostique de la fonctionnelle d'échange-corrélation utilisée car il met en relation l'erreur sur l'énergie de transition et la localité du transfert de charge. Les résultats majeurs montrent qu'en-deçà d'une valeur seuil pour le paramètre λ, les fonctionnelles ne présentant pas une séparation de portée donnent des erreurs sur l'énergie de transition bien plus élevée que celles corrigées.

Chapitre II.8

LES MATRICES DENSITÉS RÉDUITES À UNE PARTICULE DANS UN ESPACE DE FOCK

Ce chapitre introduit les matrices densités réduites [338–340] qui sont un outil très puissant pour le calcul de propriétés moléculaires. Nous verrons que cet objet est une généralisation de la matrice densité utilisée jusqu'à présent, et qu'elle peut être utilisée dans le cas de transitions électroniques sous la forme de matrice dite de transition (voir chapitre III.1).

Considérons à nouveau un système à N électrons, décrit par un déterminant de Slater constitué de L spinorbitales φ (N sont occupées et $L-N$ sont virtuelles) obtenues par une expansion LCAO comprenant K fonctions de base ϕ (K peut être différent de L en cas de dépendance linéaire dans la base).

Nous commençons en introduisant le noyau matrice densité $\gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1)$ à travers son application à une fonction d'onde monodéterminantale $\psi(\mathbf{x})$, décrite comme la projection $\langle \mathbf{x}|\psi\rangle$ de l'état quantique $|\psi\rangle$ dans l'espace spin-coordonnées $\{\mathbf{x}\}$. Le noyau $\gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1)$ a pour expression

$$\gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1) = \sum_{r=1}^{N}\sum_{s=1}^{N} \varphi_r(\mathbf{r}_1)\,\gamma_{rs}\,\varphi_s^*(\mathbf{r}'_1) = N \sum_{\sigma_1=\alpha,\beta} \int d\mathbf{x}_2 \ldots \int d\mathbf{x}_N\; \psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \ldots \mathbf{x}_N)\,\psi^*(\mathbf{r}'_1, \sigma_1, \ldots, \mathbf{x}_N) \tag{II.8.1}$$

et est souvent désigné comme une matrice à indices continus. Les éléments γ_{rs} seront définis plus tard. Notons que pour $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}'_1$ le noyau matrice densité n'est rien d'autre que la fonction densité électronique

$$\gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) \equiv n(\mathbf{r}_1) \Rightarrow \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r}_1\; \gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) = N \tag{II.8.2}$$

Dans la suite, la sommation sur le spin de l'électron 1 (σ_1) sera implicitement considéré par son inclusion dans la nomenclature du noyau. Le noyau $\gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1)$ sera donc réécrit $\gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1)$ en raison du fait que l'intégration sera effectuée dans l'espace spin-coordonnées $\{\mathbf{x}\}$. Le noyau matrice densité est défini par l'action de l'opérateur qui lui correspond sur une fonction arbitraire f. Pour n'importe quel opérateur $\hat{\mathscr{R}}$, nous obtenons le noyau à une particule correspondant $R(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1)$ comme

$$(\hat{\mathscr{R}} f)(\mathbf{x}_1) = \int d\mathbf{x}'_1 \; R(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1)\, f(\mathbf{x}'_1) \tag{II.8.3}$$

Dans le cas du noyau $\gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1)$, nous voyons qu'intégrer son produit avec, par exemple les fonctions $\psi(\mathbf{x}'_1, ...\mathbf{x}_N)$ et $\psi^*(\mathbf{x}_1, ...\mathbf{x}_N)$ donne

$$\int d\mathbf{x}'_1 \int d\mathbf{x}_1 \; \psi^*(\mathbf{x}_1, ...\mathbf{x}_N)\, \gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1)\, \psi(\mathbf{x}'_1, ...\mathbf{x}_N) = \sum_{r=1}^{N} \sum_{s=1}^{N} \langle \psi | \varphi_r(\mathbf{x}_1) \rangle \, \gamma_{rs} \, \langle \varphi_s(\mathbf{x}'_1) | \psi \rangle \tag{II.8.4}$$

L'opérateur correspondant à $\gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1)$ est donc

$$\hat{\gamma}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1) = \sum_{r=1}^{N} \sum_{s=1}^{N} |\varphi_r(\mathbf{x}_1)\rangle \, \gamma_{rs} \, \langle \varphi_s(\mathbf{x}'_1)| \tag{II.8.5}$$

et les éléments γ_{rs} dans cette équation font référence à la matrice densité réduite à une particule, dont la définition inclut celle du noyau matrice densité

$$\gamma_{rs} = \int d\mathbf{x}_1 \int d\mathbf{x}'_1 \; \varphi_r^*(\mathbf{x}_1)\, \gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1)\, \varphi_s(\mathbf{x}'_1) \tag{II.8.6}$$

Notons encore que

$$\int d\mathbf{x}_j \; \varphi_r^*(\mathbf{x}_j)\, \psi(\mathbf{x}_1, ..., \mathbf{x}_j, ..., \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N}} (-1)^{1+r} \, \langle \tilde{\mathbf{x}}_j | \hat{r} | \psi \rangle \tag{II.8.7}$$

où $\hat{r}$ est un opérateur annihilant la spinorbitale φ_r de $|\psi\rangle$ et $\{\tilde{\mathbf{x}}_j\}$ est un sous-espace de $\{\mathbf{x}\}$ duquel $\mathbf{x}_j$ a été soustrait. Similairement, nous avons

$$\int d\mathbf{x}_k \; \varphi_s(\mathbf{x}_k)\, \psi^*(\mathbf{x}'_1, ..., \mathbf{x}_k, ..., \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N}} (-1)^{1+s} \, \langle \psi | \hat{s}^\dagger | \tilde{\mathbf{x}}_k \rangle \tag{II.8.8}$$

où $\hat{s}^\dagger$ annihile la spinorbitale φ_s dans $\langle \psi|$. Si l'on soustrait $\mathbf{x}_1$ et $\mathbf{x}'_1$ de l'espace

spin-coordonnées, le sous-espace obtenu s'écrit $\{\tilde{\mathbf{x}}_{1,1'}\}$ et la matrice densité à une particule devient

$$\gamma_{rs} = N \int d\tilde{\mathbf{x}}_{1,1'} \int d\mathbf{x}_1 \int d\mathbf{x}'_1 \; \varphi_r^*(\mathbf{x}_1)\, \varphi_s(\mathbf{x}'_1)\, \psi(\mathbf{x}_1, ..., \mathbf{x}_N)\, \psi^*(\mathbf{x}'_1, ..., \mathbf{x}_N) \qquad \text{(II.8.9)}$$

Nous utilisons les deux équations précédentes pour écrire

$$\gamma_{rs} = N \int d\tilde{\mathbf{x}}_{1,1'} \left(\frac{1}{\sqrt{N}} (-1)^{1+s} \langle \psi | \hat{s}^\dagger | \tilde{\mathbf{x}}_{1,1'} \rangle \right) \left(\frac{1}{\sqrt{N}} (-1)^{1+r} \langle \tilde{\mathbf{x}}_{1,1'} | \hat{r} | \psi \rangle \right) \qquad \text{(II.8.10)}$$

La condition de complétude et de l'orthonormalité de $\langle \mathbf{x} | \psi \rangle$ réduisent γ_{rs} à

$$\gamma_{rs} = (-1)^{2+r+s} \int d\tilde{\mathbf{x}}_{1,1'} \, \langle \psi | \hat{s}^\dagger | \tilde{\mathbf{x}}_{1,1'} \rangle \, \langle \tilde{\mathbf{x}}_{1,1'} | \hat{r} | \psi \rangle = (-1)^{2+r+s} \, \langle \psi | \hat{s}^\dagger \hat{r} | \psi \rangle \equiv \delta_{rs} (-1)^{2+r+s} = \delta_{rs} \qquad \text{(II.8.11)}$$

Il est également possible de projeter $\hat{\gamma}$ dans la base d'orbitales atomiques

$$\hat{\gamma} = \sum_{r=1}^{N} \sum_{s=1}^{N} |\varphi_r(\mathbf{x}_1)\rangle \, \gamma_{rs} \, \langle \varphi_s(\mathbf{x}'_1)| = \sum_{r=1}^{N} \sum_{s=1}^{N} \sum_{\sigma=1}^{K} \sum_{\lambda=1}^{K} |\phi_\sigma(\mathbf{x}_1)\rangle \, (\mathbf{C})_{\sigma r} \gamma_{rs} (\mathbf{C})^*_{\lambda s} \, \langle \phi_\lambda(\mathbf{x}'_1)| \qquad \text{(II.8.12)}$$

où $\mathbf{C}$ $(K \times L)$ est la matrice stockant les coefficients LCAO. Nous avons

$$\sum_{r=1}^{N} \sum_{s=1}^{N} (\mathbf{C})_{\sigma r} \delta_{rs} (\mathbf{C}^\dagger)_{s\lambda} = \sum_{r=1}^{N} (\mathbf{C})_{\sigma r} (\mathbf{C}^\dagger)_{r\lambda} \qquad \Rightarrow \qquad \hat{\gamma} = \sum_{\sigma=1}^{K} \sum_{\lambda=1}^{K} |\phi_\sigma(\mathbf{x}_1)\rangle \, (\mathbf{P})_{\sigma\lambda} \, \langle \phi_\lambda(\mathbf{x}'_1)| \qquad \text{(II.8.13)}$$

Les éléments matriciels correspondant à $\hat{\gamma}$ dans la base des orbitales atomiques (dénotées par des indices en alphabet grec) sont donc

$$\gamma_{\upsilon\tau} = \sum_{\sigma=1}^{K} \sum_{\lambda=1}^{K} \langle \phi_\upsilon(\mathbf{x}_1) | \phi_\sigma(\mathbf{x}_1) \rangle \, (\mathbf{P})_{\sigma\lambda} \, \langle \phi_\lambda(\mathbf{x}'_1) | \phi_\tau(\mathbf{x}'_1) \rangle = \sum_{\sigma=1}^{K} \sum_{\lambda=1}^{K} (\mathbf{S})_{\upsilon\sigma} (\mathbf{P})_{\sigma\lambda} (\mathbf{S})_{\lambda\tau} = (\mathbf{SPS})_{\upsilon\tau} \qquad \text{(II.8.14)}$$

où $\mathbf{S}$ $(K \times K)$ et $\mathbf{P}$ $(K \times K)$ sont respectivement la matrice de recouvrement des orbitales atomiques et la matrice densité à laquelle nous avons fait référence depuis le début du manuscrit. Nous concluons en présentant les relations

$$(\mathbf{S})_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu(\mathbf{x}_j) | \phi_\nu(\mathbf{x}_j) \rangle \qquad ; \qquad (\mathbf{P})_{\mu\nu} = \sum_{l=1}^{N} (\mathbf{C})_{\mu l} (\mathbf{C}^\dagger)_{l\nu} \qquad \rightarrow \qquad \mathbf{S}^{-1} \, \gamma \, \mathbf{S}^{-1} = \mathbf{P} \qquad \text{(II.8.15)}$$

Les méthodes théoriques détaillées dans cette seconde partie font appel, pour certaines, à la mécanique classique, et pour d'autres à la mécanique quantique. Dans le cadre de la première classe de méthodes nous avons introduit la manière dont l'énergie d'un système peut être déduite d'un calcul de mécanique moléculaire, et comment il est possible de résoudre les équations du mouvement de Newton afin de réaliser un échantillonnage conformationnel d'un système classique via une trajectoire de dynamique moléculaire.

Nous avons ensuite introduit plusieurs méthodes de résolution approchée de l'équation de Schrödinger stationnaire. Ces méthodes étaient basées sur la fonction d'onde ou sur la densité électronique comme objet central permettant d'établir les équations de travail.

Les états électroniques excités ont subséquemment été introduits, ainsi que plusieurs méthodes de résolution approchée de l'équation de Schrödinger dépendante du temps, dont certaines sont basées sur la fonction d'onde et la dernière fait appel à la densité électronique.

Nous avons également rappelé comment évaluer le couplage excitonique induit par l'agrégation de composés, et donné les détails de méthodes permettant un traitement implicite ou explicite de la vicinité moléculaire d'un chromophore.

Les méthodes de caractérisation topologiques de transitions électroniques ont ensuite brièvement été introduites.

Finalement, nous avons exposé un bref compendium sur les matrices densité réduites à une particule, qui seront un outil essentiel lors de nos développements ultérieurs.

Troisième partie

DÉVELOPPEMENTS

Introduction générale

Dans cette troisième partie, nous détaillons les développements qui ont été réalisés durant la thèse en matière d'analyse topologique des transitions électroniques et de protocole calculatoire permettant une résolution géométrique du spectre électronique d'absorption.

Le premier chapitre rapporte notre réinterprétation [341] de la nature des éléments de la matrice densité de transition. Cette dernière sera tout d'abord exprimée à partir du noyau matrice densité de transition dans le cas de deux types de méthodologies de calcul d'états excités : les méthodes qui incluent (TDHF/TDDFT) de la corrélation particule-trou/trou-particule et celles qui découplent ces contributions (CIS/TDA). La réinterprétation qui s'ensuit se base sur une analyse tensorielle impliquant des tenseurs élémentaires dans un espace d'Hilbert de transition.

Le chapitre suivant portera sur le développement [342–344] de deux nouveaux descripteurs topologiques liés aux transitions électroniques, ϕ_S et ψ, soient respectivement le recouvrement spatial entre les densités de détachement et d'attachement et sa généralisation.

Chapitre III.1

MATRICES ET ORBITALES DE TRANSITION

Nous avons abordé au chapitre II.8 les matrices densité réduites à une particule. Notre but [341] est de généraliser ce principe aux matrices densité de transition, celles dont les éléments représentent le couplage dans l'espace canonique entre l'état fondamental et l'état excité. Nous verrons que ces éléments sont fonction des vecteurs $|\tilde{\mathbf{X}}, \tilde{\mathbf{Y}}\rangle$ résultant d'un calcul TDHF/TDDFT ou simplement des vecteurs $|\tilde{\mathbf{X}}\rangle$ résultant d'un calcul TDA.

III.1.1 Les matrices densité de transition

Intéressons-nous aux éléments de matrice décrivant la transition entre l'état fondamental $|\psi_0\rangle$ et le $\varepsilon^{\text{ième}}$ état excité. Pour cette approche, nous classerons, ainsi qu'il apparaît depuis le début de cette partie, les méthodes quantiques en deux catégories : celles qui couplent la corrélation trou-particule à la corrélation particule-trou (ces méthodes seront désignées par le symbole η) et celles qui la découplent et n'évaluent que la corrélation trou-particule (reprises sous la nomenclature ζ). Chaque méthode ζ et η prend comme fonction d'onde de référence un unique déterminant de Slater.

Les éléments de matrice densité de transition seront liés au noyau matrice densité de transition $\gamma^{\omega}[\Omega_{\varepsilon}^{\omega}](\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1')$ avec $(\omega = \zeta, \eta)$. Pour plus de simplicité, nous omettrons $[\Omega_{\varepsilon}^{\omega}]$ dans les notations qui suivront.

Par convention, et plus encore par soucis de compacité, de cohérence avec la nomenclature usuelle et de cohérence entre la notation des éléments matriciels et

Indice	Intervalle
i, j	$\{1\,;\,N\}$
a, b	$\{N+1\,;\,L\}$
c, d	$\{1\,;\,L-N\}$
m, n	$\{1\,;\,L\}$
$c = a - N$	
$d = b - N$	

TABLEAU III.1.1 – Résumé des intervalles d'indices utilisés durant ce chapitre. L et N sont respectivement le nombre d'orbitales canoniques et le nombre d'électrons.

des orbitales qu'ils impliquent, nous réécrivons les éléments non-nuls des matrices $\tilde{\mathbf{X}}$ et $\tilde{\mathbf{Y}}$ comme

$$(\mathbf{X})_{ic} = (\tilde{\mathbf{X}})_{ai} \qquad (\mathbf{Y})_{ic} = (\tilde{\mathbf{Y}})_{ai} \tag{III.1.1}$$

et pour ce chapitre, les indices i, j, a, b, c, d, m et n auront des valeurs appartenant à un intervalle fixe rappelé à la table III.1.1.

Cette table nous indique qu'un couple de spinorbitales canoniques (i, a) correspondra à l'élément $i \times c$ des nouvelles matrices $\mathbf{X}$ et $\mathbf{Y}$ ainsi que de la matrice densité de transition. Ce déplacement d'indices de a à c assure donc la compacité des matrices de travail ainsi que de l'expansion des états excités dans la base canonique, et est clairement détaillé à la figure III.1.1

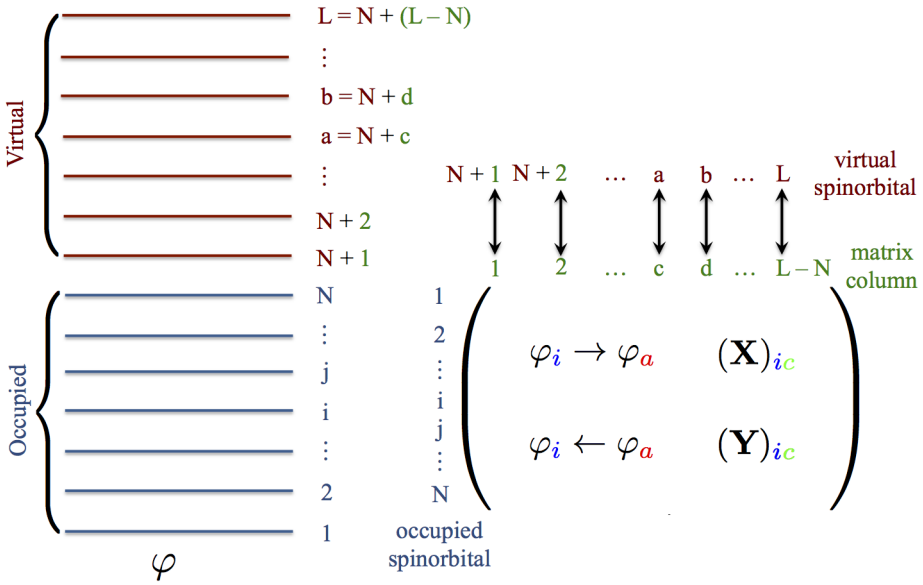


FIGURE III.1.1 – Déplacement d'indices entre orbitales et éléments matriciels.

III.1.1.1 Méthodes de classe I (ζ) – Pas de désexcitation

Pour cette première classe de méthodes, le noyau matrice densité de transition correspondant au $\varepsilon^{\text{ième}}$ état excité $|\psi_\varepsilon^\zeta\rangle$ s'écrit

$$\gamma^\zeta(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1)=\sum_{i=1}^{N}\sum_{a=N+1}^{L}\varphi_i(\mathbf{x}_1)\,\gamma_{ia}^\zeta\,\varphi_a^*(\mathbf{x}'_1)=N\int d\mathbf{x}_2\ldots\int d\mathbf{x}_N\,\langle\mathbf{x}|\psi_0(\mathbf{x}_1,...,\mathbf{x}_N)\rangle\,\langle\psi_\varepsilon^\zeta(\mathbf{x}'_1,...,\mathbf{x}_N)|\mathbf{x}\rangle \tag{III.1.2}$$

ce qui correspond à l'opérateur

$$\hat{\gamma}^\zeta(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_1^{'})=\sum_{i=1}^{N}\sum_{a=N+1}^{L}|\varphi_i(\mathbf{x}_1)\rangle\,\gamma_{ia}^\zeta\,\langle\varphi_a(\mathbf{x}'_1)| \tag{III.1.3}$$

ayant pour éléments matriciels

$$\gamma_{ia}^\zeta=\langle\psi_\varepsilon^\zeta|\hat{a}^\dagger\hat{i}|\psi_0\rangle=\sum_{j=1}^{N}\sum_{b=N+1}^{L}(\mathbf{X})_{jd}^*\,\langle\psi_j^b|\hat{a}^\dagger\hat{i}|\psi_0\rangle=\delta_{ij}\delta_{ab}(\mathbf{X})_{jd}^*=(\mathbf{X})_{ic}^*\equiv(\mathbf{X})_{ic} \tag{III.1.4}$$

L'expression de $\hat{\gamma}^\zeta(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_1^{'})$ et de γ_{ia}^ζ provient de la nature même de la fonction d'onde $\psi_\varepsilon^\zeta(\mathbf{x})$ qui peut se réécrire comme la projection dans l'espace spin-coordonnées d'une expansion pondérée d'états mono-excités générés grâce à l'action l'opérateur $\hat{x}$ sur l'état fondamental.

$$\langle\mathbf{x}|\psi_\varepsilon^\zeta\rangle=\langle\mathbf{x}|\hat{x}|\psi_0\rangle\qquad\hat{x}=\sum_{i=1}^{N}\sum_{a=N+1}^{L}(\mathbf{X})_{ic}\times|\psi_i^a\rangle\,\langle\psi_0| \tag{III.1.5}$$

L'opérateur $\hat{\gamma}^\zeta(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1)$ projeté dans l'espace des spinorbitales canoniques $\{\varphi\}$ entier donne la matrice $\mathbf{Q}^\zeta$

$$(\mathbf{Q}^\zeta)_{mn}=\langle\varphi_m(\mathbf{x}_1)|\hat{\gamma}^\zeta(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1)|\varphi_n(\mathbf{x}'_1)\rangle=(\mathbf{X})_{ic}\,\delta_{mi}\,\delta_{na} \tag{III.1.6}$$

Cette matrice $\mathbf{Q}^\zeta$ a la structure suivante :

$$\mathbf{Q}^\zeta=\left(\begin{array}{c|c}\mathbf{0}&\mathbf{X}\\\hline\mathbf{0}&\mathbf{0}\end{array}\right) \tag{III.1.7}$$

où les blocs diagonaux correspondant aux couples d'orbitales occupée × occupée et virtuelle × virtuelle sont les matrices nulles de dimension $N \times N$ et $(L-N)\times(L-N)$. La matrice $\mathbf{X}$ a quant à elle les dimensions $N \times (L-N)$.

La matrice densité de transition exprimée dans l'espace canonique, $\mathbf{T}^{\zeta'}$, est enfin définie comme

$$(\mathbf{T}^{\zeta'})_{ic} = \langle\varphi_i(\mathbf{x}_1)|\hat{\gamma}^{\zeta}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1)|\varphi_a(\mathbf{x}'_1)\rangle = \sum_{j=1}^{N}\sum_{b=N+1}^{L}(\mathbf{X})_{jd}\,\delta_{ij}\delta_{ab} = (\mathbf{X})_{ic} \equiv (\mathbf{Q}^{\zeta})_{ia} \tag{III.1.8}$$

III.1.1.2 Méthodes de classe II (η) – Inclusion des désexcitations

Si nous couplons maintenant les corrélations particule-trou et trou-particule, nous pouvons réécrire un nouveau type d'ansatz général pour la fonction d'onde de l'état excité de type η

$$\langle\mathbf{x}|\psi^{\eta}_{\varepsilon}\rangle = \langle\mathbf{x}|\hat{x}+\hat{y}|\psi_0\rangle \tag{III.1.9}$$

avec respectivement

$$\hat{x} = \sum_{i=1}^{N}\sum_{a=N+1}^{L}(\mathbf{X})_{ic}\times|\psi^a_i\rangle\langle\psi_0| \tag{III.1.10}$$

et

$$\hat{y} = \left(\sum_{i=1}^{N}\sum_{a=N+1}^{L}(\mathbf{Y})_{ic}\times|\psi^i_a\rangle\langle\psi^a_i|\right)\times\left(\sum_{j=1}^{N}\sum_{b=N+1}^{L}|\psi^b_j\rangle\langle\psi_0|\right) \tag{III.1.11}$$

Le noyau matrice densité de transition pour les méthodes η, $\gamma^{\eta}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1)$, s'écrit donc comme

$$\gamma^{\eta}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1) = \sum_{i=1}^{N}\sum_{a=N+1}^{L}\left\{\gamma^{\eta}_{\xi}+\gamma^{\eta}_{\chi}\right\}_{ia}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1) = \sum_{i=1}^{N}\sum_{a=N+1}^{L}\tilde{\gamma}^{\eta}_{ia}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1) \tag{III.1.12}$$

avec

$$\left\{\gamma^{\eta}_{\xi}\right\}_{ia}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1) = N\int d\mathbf{x}_2\ldots\int d\mathbf{x}_N\,\langle\mathbf{x}|\psi_0(\mathbf{x}_1,...,\mathbf{x}_N)\rangle\langle\psi^a_i(\mathbf{x}'_1,...,\mathbf{x}_N)|\mathbf{x}\rangle\,(\mathbf{X})_{ic} \tag{III.1.13}$$

et

$$\left\{\gamma_\chi^\eta\right\}_{ia}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1) = N\int d\mathbf{x}_2\ldots\int d\mathbf{x}_N\,\langle\mathbf{x}|\psi_i^a(\mathbf{x}_1,...,\mathbf{x}_N)\rangle\langle\psi_a^i(\mathbf{x}'_1,...,\mathbf{x}_N)|\mathbf{x}\rangle\,(\mathbf{Y})_{ic} \tag{III.1.14}$$

Nous voyons que l'intégrale $\gamma^\eta(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1)$ peut être divisée en deux composantes : la première couple les fonctions d'onde simplement excitées à celle de l'état fondamental tandis que la seconde contribution tient compte des dé-excitations depuis une expansion de déterminants simplement excités. L'intégration rend le noyau matrice densité de transition de type η (nous avons considéré les matrices $\mathbf{X}$ et $\mathbf{Y}$ comme étant réelles)

$$\gamma^\eta(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1) = \sum_{i=1}^{N}\sum_{a=N+1}^{L}\varphi_i(\mathbf{x}_1)(\mathbf{X})_{ic}\,\varphi_a^*(\mathbf{x}'_1) + \varphi_a(\mathbf{x}_1)(\mathbf{Y})_{ic}\,\varphi_i^*(\mathbf{x}'_1) \tag{III.1.15}$$

Nous pouvons donc réinterpréter les matrices $\mathbf{X}$ et $\mathbf{Y}$ comme les éléments d'un super-vecteur comme nous l'avions fait précédemment pour $\tilde{\mathbf{X}}$ et $\tilde{\mathbf{Y}}$

$$\begin{pmatrix}\mathbf{X}\\ \mathbf{Y}\end{pmatrix} \equiv |\mathbf{X},\mathbf{Y}\rangle \tag{III.1.16}$$

Si l'on désigne $M = L - N$, nous pouvons maintenant introduire un espace tensoriel H ayant pour dimensions

$$H : (M\times N)\oplus(N\times M) \tag{III.1.17}$$

et considérer $\gamma^\eta(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1)$ comme étant un élément de H. En effet, nous pouvons décomposer $\gamma^\eta(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1)$ dans l'espace H en termes de tenseurs élémentaires $|\tilde{\gamma}_{ia}^\eta(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1)\rangle$ exprimés dans la base des tenseurs unités de H, $\{|\varphi_i(\mathbf{x}_1)\varphi_a^*(\mathbf{x}'_1)\rangle\ ;\ |\varphi_a(\mathbf{x}_1)\varphi_i^*(\mathbf{x}'_1)\rangle\}$.

$$|\tilde{\gamma}_{ia}^\eta(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1)\rangle = (\mathbf{X})_{ic}\,|\varphi_i(\mathbf{x}_1)\varphi_a^*(\mathbf{x}'_1)\rangle + (\mathbf{Y})_{ic}\,|\varphi_a(\mathbf{x}_1)\varphi_i^*(\mathbf{x}'_1)\rangle \tag{III.1.18}$$

A travers cette représentation du noyau matrice densité de transition, les éléments de $|\mathbf{X},\mathbf{Y}\rangle$ peuvent être considérés comme la projection de $|\tilde{\gamma}_{ia}^\eta(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1)\rangle$ (c'est-à-dire également du tenseur $|\gamma^\eta(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1)\rangle$) dans les directions $|\varphi_i(\mathbf{x}_1)\varphi_a^*(\mathbf{x}'_1)\rangle$ et $|\varphi_a(\mathbf{x}_1)\varphi_i^*(\mathbf{x}'_1)\rangle$.

La norme euclidienne de $|\tilde{\gamma}^{\eta}_{ia}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1)\rangle$ s'écrit

$$\tau^{\eta}_{ia} = \sqrt{\langle\tilde{\gamma}^{\eta}_{ia}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1)|\tilde{\gamma}^{\eta}_{ia}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1)\rangle} = \sqrt{(\mathbf{X})^2_{ic} + (\mathbf{Y})^2_{ic}} \tag{III.1.19}$$

Cette représentation du noyau matrice densité de transition est reprise à la figure III.1.2. Notons encore que H satisfait

$$\langle\mathbf{X}_k,\mathbf{Y}_k|\mathbf{X}_l,\mathbf{Y}_l\rangle \triangleq \sum_{i=1}^{N}\sum_{c=1}^{L-N}(\mathbf{X}_k)^*_{ic}(\mathbf{X}_l)_{ic} + (\mathbf{Y}_k)^*_{ic}(\mathbf{Y}_l)_{ic} \tag{III.1.20}$$

puisque $\mathbf{X}$ et $\mathbf{Y}$ sont écrits comme les solutions d'un problème aux valeurs propres non-hermitien. Leurs éléments satisfont à la condition non-standard de normalisation

$$\langle\mathbf{X},\mathbf{Y}|\boldsymbol{\Delta}|\mathbf{X},\mathbf{Y}\rangle = 1 \qquad \boldsymbol{\Delta} = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{pmatrix} \tag{III.1.21}$$

ce qui implique

$$\langle\mathbf{X},\mathbf{Y}|\boldsymbol{\Delta}|\mathbf{X},\mathbf{Y}\rangle = \sum_{i=1}^{N}\sum_{c=1}^{L-N}(\mathbf{X})^*_{ic}(\mathbf{X})_{ic} - (\mathbf{Y})^*_{ic}(\mathbf{Y})_{ic} \equiv \sum_{i=1}^{N}\sum_{c=1}^{L-N}(\mathbf{X})^2_{ic} - (\mathbf{Y})^2_{ic} = 1 \tag{III.1.22}$$

En conséquence de quoi, les fonctions d'onde de type η écrites selon l'ansatz III.1.9

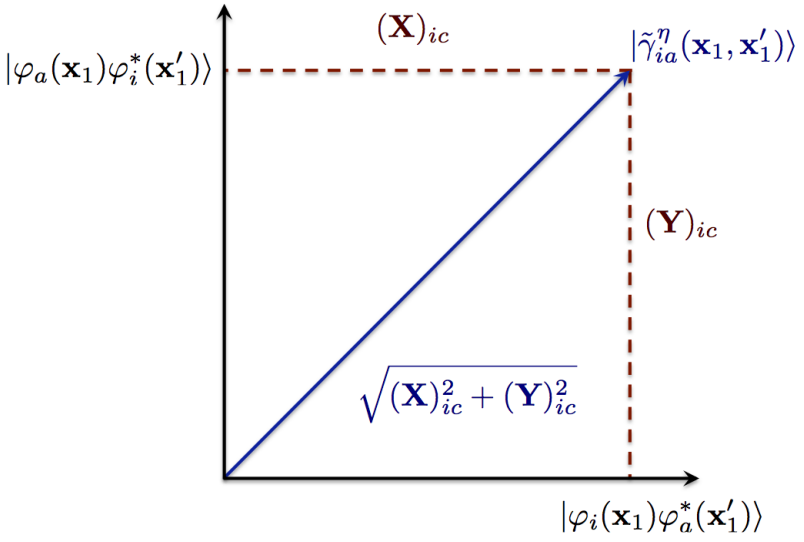


FIGURE III.1.2 – Projection des tenseurs élémentaires de transition dans l'espace H.

sont également sujettes à une condition non-standard de normalisation

$$\langle\psi_\varepsilon^\eta|\hat{t}|\psi_\varepsilon^\eta\rangle = \sum_{i=1}^{N}\sum_{c=1}^{L-N}(\mathbf{X})_{ic}^2 - (\mathbf{Y})_{ic}^2 = 1 \qquad \hat{t} = [\hat{\delta},\hat{\delta}^\dagger] \qquad \hat{\delta} = \sum_{i=1}^{N}\sum_{a=N+1}^{L}|\psi_i^a\rangle\langle\psi_a^i| \tag{III.1.23}$$

L'opérateur correspondant au noyau matrice densité de transition est

$$\hat{\gamma}^\eta(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_1') = \sum_{i=1}^{N}\sum_{a=N+1}^{L}|\varphi_i(\mathbf{x}_1)\rangle(\mathbf{X})_{ic}\langle\varphi_a(\mathbf{x}_1')| + |\varphi_a(\mathbf{x}_1)\rangle(\mathbf{Y})_{ic}\langle\varphi_i(\mathbf{x}_1')| \tag{III.1.24}$$

et sa projection dans l'espace canonique diffère quelque peu de celui des méthodes de type ζ

$$\begin{aligned}(\mathbf{Q}^\eta)_{mn} = \langle\varphi_m(\mathbf{x}_1)|\hat{\gamma}^\eta(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_1')|\varphi_n(\mathbf{x}_1')\rangle = \sum_{i=1}^{N}\sum_{a=N+1}^{L}&(\mathbf{X})_{ic}\langle\varphi_m(\mathbf{x}_1)|\varphi_i(\mathbf{x}_1)\rangle\langle\varphi_a(\mathbf{x}_1')|\varphi_n(\mathbf{x}_1')\rangle \\ &+ (\mathbf{Y})_{ic}\langle\varphi_m(\mathbf{x}_1)|\varphi_a(\mathbf{x}_1)\rangle\langle\varphi_i(\mathbf{x}_1')|\varphi_n(\mathbf{x}_1')\rangle\end{aligned}$$

la matrice $\mathbf{Q}^\eta$ prend donc la forme suivante :

$$\mathbf{Q}^\eta = \left(\begin{array}{c|c} \mathbf{0} & \mathbf{X} \\ \hline \mathbf{Y}^\dagger & \mathbf{0} \end{array}\right) \tag{III.1.25}$$

et nous sommes maintenant en mesure de donner l'expression de la matrice densité de transition exprimée dans l'espace des spinorbitales :

$$(\mathbf{T}^{\eta'})_{ic} = \Upsilon_{ia}(\mathbf{L}^\eta)\sqrt{(\mathbf{Q}^\eta)_{ia}^2 + (\mathbf{Q}^{\eta\dagger})_{ia}^2} = \Upsilon_{ia}(\mathbf{L}^\eta)\sqrt{(\mathbf{X})_{ic}^2 + (\mathbf{Y})_{ic}^2} = \Upsilon_{ia}(\mathbf{L}^\eta)\times\tau_{ia}^\eta \tag{III.1.26}$$

impliquant la définition d'une matrice $\mathbf{L}$ et d'une fonction Υ

$$\mathbf{L}^\eta = \mathbf{Q}^\eta + \mathbf{Q}^{\eta\dagger} \qquad \Upsilon_{ia}(\mathbf{L}^\eta) = sgn[(\mathbf{L}^\eta)_{ia}] \tag{III.1.27}$$

Nous voyons que l'expression d'un élément de $\mathbf{T}^{\eta'}$ consiste en la norme euclidienne d'un tenseur élémentaire de H, $|\tilde{\gamma}_{ia}^\eta(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_1')\rangle$, multiplié par le signe de la somme des composants de $|\tilde{\gamma}_{ia}^\eta(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_1')\rangle$, reflétant l'orientation relative de $|\tilde{\gamma}_{ia}^\eta(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_1')\rangle$ par rapport aux tenseurs unité $|\varphi_i(\mathbf{x}_1)\varphi_a^*(\mathbf{x}_1')\rangle$ et $|\varphi_a(\mathbf{x}_1)\varphi_i^*(\mathbf{x}_1')\rangle$, ainsi que reporté à

la figure III.1.3, où cette orientation relative est représentée comme le signe de la somme des éléments de $\mathbf{X}$ et $\mathbf{Y}$. Dans la zone rouge, nous avons tous les tenseurs

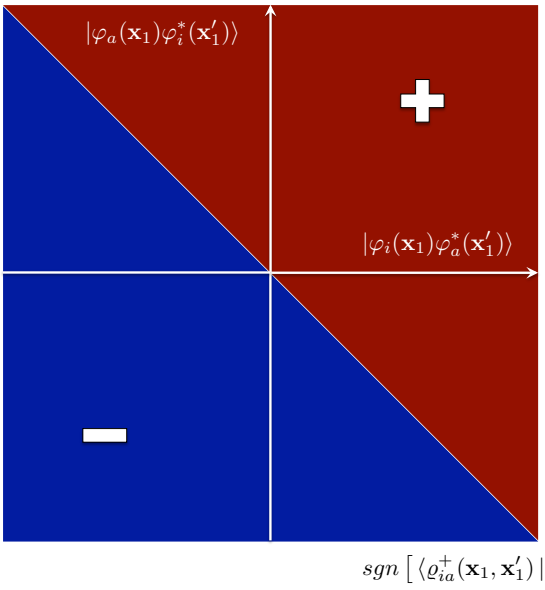


FIGURE III.1.3 – Orientation relative du tenseur élémentaire de transition par rapport aux tenseurs unité.

$|\tilde{\gamma}_{ia}^{\eta}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_1')\rangle$ dont le produit scalaire avec le tenseur diagonal unité $|\varrho_{ia}^{+}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_1')\rangle$

$$|\varrho_{ia}^{+}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_1')\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\,|\varphi_i(\mathbf{x}_1)\varphi_a^*(\mathbf{x}_1')\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}\,|\varphi_a(\mathbf{x}_1)\varphi_i^*(\mathbf{x}_1')\rangle \tag{III.1.28}$$

c'est-à-dire

$$\langle\varrho_{ia}^{+}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_1')|\tilde{\gamma}_{ia}^{\eta}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_1')\rangle = 2^{-1/2}[(\mathbf{X})_{ic} + (\mathbf{Y})_{ic}] \tag{III.1.29}$$

est positif. La zone bleue reprend tous les tenseurs pour lesquels ce produit scalaire est négatif. Etant donné que

$$sgn[\langle\varrho_{ia}^{+}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_1')|\tilde{\gamma}_{ia}^{\eta}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_1')\rangle] = sgn[(\mathbf{X})_{ic} + (\mathbf{Y})_{ic}] \tag{III.1.30}$$

l'orientation relative de $|\tilde{\gamma}_{ia}^{\eta}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_1')\rangle$ par rapport aux tenseurs unité $|\varphi_i(\mathbf{x}_1)\varphi_a^*(\mathbf{x}_1')\rangle$ et $|\varphi_a(\mathbf{x}_1)\varphi_i^*(\mathbf{x}_1')\rangle$ est fonction du signe des éléments de $\mathbf{X}$ et $\mathbf{Y}$. Cela explique donc pourquoi l'expression de $\mathbf{L}^{\eta}$ et de $\mathbf{T}^{\eta'}$ est associée à la structure de $\gamma^{\eta}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_1')$.

Notons également que la définition de $\mathbf{T}^{\eta'}$ satisfait à certaines conditions liées à sa propre décomposition en valeurs singulières que nous expliciterons plus tard.

III.1.1.3 Pondération des déterminants

Dans le cas des méthodes ζ, la pondération relative d'un déterminant de Slater mono-excité s'écrit

$$(\vartheta^{\zeta})_{ia} = (\mathbf{X})^{*}_{ic}(\mathbf{X})_{ic} \equiv (\mathbf{X})^{2}_{ic} \qquad ; \qquad \sum_{i=1}^{N}\sum_{a=N+1}^{L}(\vartheta^{\zeta})_{ia} = 1 \tag{III.1.31}$$

tandis que dans le cas des méthodes de type η, le poids relatif de la contribution du couple (i,a) à la transition électronique est

$$(\vartheta^{\eta})_{ia} = (\mathbf{X})^{*}_{ic}(\mathbf{X})_{ic} - (\mathbf{Y})^{*}_{ic}(\mathbf{Y})_{ic} = (\mathbf{X})^{2}_{ic} - (\mathbf{Y})^{2}_{ic} \tag{III.1.32}$$

La condition non-standard de normalisation implique

$$\sum_{i=1}^{N}\sum_{a=1}^{L}(\vartheta^{\eta})_{ia} = 1 \tag{III.1.33}$$

Ainsi, nous déduisons que, considérant l'expression de $\mathbf{T}^{\zeta'}$ et $\mathbf{T}^{\eta'}$,

$$z^{\zeta} = \sum_{i=1}^{N}(\mathbf{T}^{\zeta'}\mathbf{T}^{\zeta'\dagger})_{ii} = 1 \qquad z^{\eta} = \sum_{j=1}^{N}(\mathbf{T}^{\eta'}\mathbf{T}^{\eta'\dagger})_{jj} \geq 1 \tag{III.1.34}$$

et

$$z^{\omega} \equiv \sum_{m=1}^{L}(\mathbf{Q}^{\omega}\mathbf{Q}^{\omega\dagger})_{mm} \qquad (\omega = \zeta, \eta) \tag{III.1.35}$$

où les grandeurs z sont des traces de matrices caractéristiques des méthodes ζ et η.

III.1.2 Orbitales Naturelles de Transition

Nous évoquons dans ce paragraphe les détails relatifs à la décomposition en valeurs singulières (SVD) de la matrice densité de transition et la construction des orbitales naturelles de transition par rotation (transformation unitaire) de l'espace canonique grâce aux matrices servant à la SVD. Cette opération est d'une importance capitale si l'on désire obtenir une représentation claire et directe du phénomène de transition électronique grâce à un schéma orbitalaire.

III.1.2.1 Décomposition en valeur singulière et rotation de l'espace canonique

Ainsi que précisé précédemment, il est possible de réaliser une décomposition en valeurs singulières [345] de la matrice rectangulaire densité de transition exprimée dans la base des spinorbitales canoniques, $\mathbf{T}^{\omega'}$, afin de la transformer en une matrice diagonale $\mathbf{W}$

$$\exists\, \mathbf{O},\mathbf{V} \mid (\mathbf{O}\mathbf{T}^{\omega'}\mathbf{V}^{\dagger})_{ic} = (\mathbf{W})_{ic} = w_{ic} \times \delta_{ic} \qquad \omega = \zeta, \eta \tag{III.1.36}$$

Les éléments w sont appelés valeurs singulières de $\mathbf{T}^{'}$. Les matrices $\mathbf{O}$ et $\mathbf{V}$ doivent satisfaire

$$\mathbf{O}\mathbf{O}^{\dagger} = \mathbb{1}^{o}\ (N \times N) \qquad \mathbf{V}\mathbf{V}^{\dagger} = \mathbb{1}^{v}\ (L-N \times L-N) \tag{III.1.37}$$

Nous pouvons ensuite réaliser une scission de la matrice des coefficients LCAO-SO $\mathbf{C}$ afin d'obtenir les matrices LCAO occupée et virtuelle $\tilde{\mathbf{O}}$ et $\tilde{\mathbf{V}}$ comme indiqué sur la figure III.1.4.

$$\mathbf{C} \qquad \Longrightarrow \qquad \tilde{\mathbf{O}}\ (K \times N) \qquad \& \qquad \tilde{\mathbf{V}}\ (K \times [L-N]) \tag{III.1.38}$$

et obtenir les matrices des coefficients LCAO des NTOs occupées ($\mathbf{C}^{o}$) et virtuelles ($\mathbf{C}^{v}$) comme

$$\mathbf{C}^{o} = \tilde{\mathbf{O}}\mathbf{O}\ \ (K \times N) \qquad \mathbf{C}^{v} = \tilde{\mathbf{V}}\mathbf{V}\ \ (K \times [L-N]) \tag{III.1.39}$$

Notons que ces matrices peuvent également être utilisées conjointement avec le carré des valeurs singulières pour obtenir des matrices densité occupée et virtuelle, comme nous le verrons au chapitre suivant.

Ajoutons que si $L - N > N$ ainsi qu'il en est généralement, nous vérifions

$$\mathbf{O}^{\dagger}\mathbf{T}^{\omega'}\mathbf{T}^{\omega'\dagger}\mathbf{O} = \mathbf{U} \qquad (\mathbf{U})_{ij} \equiv w_{ij}^{2} \times \delta_{ij} \qquad \forall i,j\ \subset\ \{1\,;N\} \tag{III.1.40}$$

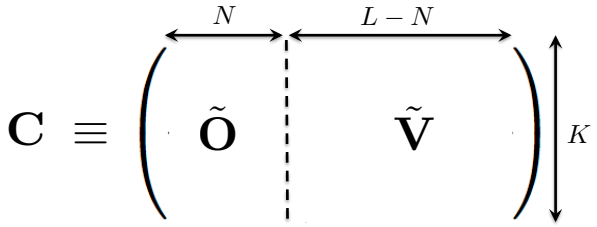


FIGURE III.1.4 – Illustration de la scission de $\mathbf{C}$ en $\tilde{\mathbf{O}}$ et $\tilde{\mathbf{V}}$.

ainsi que

$$\mathbf{V}^{\dagger}\mathbf{T}^{\omega'\dagger}\mathbf{T}^{\omega'}\mathbf{V} = \mathbf{D} \tag{III.1.41}$$

avec

$$(\mathbf{D})_{ij} \equiv w_{ij}^2 \times \delta_{ij} \quad \forall i \leq N \;\&\; \forall j \leq N \quad ; \quad (\mathbf{D})_{ab} = 0 \quad \forall a > N \text{ et/ou } \forall b > N \tag{III.1.42}$$

Puisque la trace d'une matrice est un invariant unitaire, nous pouvons conclure que

$$\sum_{i=1}^{N} w_{ii}^2 \equiv \sum_{j=1}^{N} (\mathbf{T}^{\omega'}\mathbf{T}^{\omega'\dagger})_{jj} \tag{III.1.43}$$

ce qui implique que pour les méthodes ζ, la somme du carré des valeurs singulières est égale à l'unité, ce qui peut ne pas être le cas des stratégies de type η en raison de la condition (III.1.34).

III.1.2.2 Orthonormalité des NTOs

Etant donné que nous réalisons une transformation orthogonale d'un jeu de fonctions orthonormées, le résultat d'une telle transformation est deux bases orthonormées dans l'espace des orbitales naturelles de transition occupées et virtuelles. L'invariance d'orthonormalité s'écrit comme

$$\mathbf{C}^{\dagger}\mathbf{S}\mathbf{C} = \mathbb{1} \quad \xrightarrow{\text{R}} \quad \mathbf{C}^{o\dagger}\mathbf{S}\mathbf{C}^{o} = \mathbb{1}^{o} \quad ; \quad \mathbf{C}^{v\dagger}\mathbf{S}\mathbf{C}^{v} = \mathbb{1}^{v} \tag{III.1.44}$$

où R dénote une rotation. La trace de $\mathbb{1}^o$ et $\mathbb{1}^v$ est respectivement de N et $L-N$. L'orthonormalité des NTOs peut se démontrer en réécrivant $\mathbf{C}^o$ et $\mathbf{C}^v$

$$\mathbf{C}^{o\dagger}\mathbf{S}\mathbf{C}^{o} = \mathbf{O}^{\dagger}\tilde{\mathbf{O}}^{\dagger}\mathbf{S}\tilde{\mathbf{O}}\mathbf{O} \tag{III.1.45}$$

Puisque

$$(\tilde{\mathbf{O}}^{\dagger}\mathbf{S}\tilde{\mathbf{O}})_{ij} = \langle\varphi_i|\varphi_j\rangle = \delta_{ij} \quad ; \quad (\mathbf{O}^{\dagger}\mathbf{O})_{kl} = \delta_{kl} \qquad \forall i,j,k,l \subset \{1\,;N\} \tag{III.1.46}$$

nous avons

$$\mathbf{C}^{o\dagger}\mathbf{S}\mathbf{C}^{o} = \mathbf{O}^{\dagger}\mathbb{1}^{o}\mathbf{O} = \mathbb{1}^{o} \tag{III.1.47}$$

Similairement,

$$\mathbf{C}^{v\dagger}\mathbf{S}\mathbf{C}^{v} = \mathbf{V}^{\dagger}\tilde{\mathbf{V}}^{\dagger}\mathbf{S}\tilde{\mathbf{V}}\mathbf{V} = \mathbf{V}^{\dagger}\mathbb{1}^{v}\mathbf{V} = \mathbb{1}^{v} \tag{III.1.48}$$

III.1.2.3 Les NTOs à partir de la matrice densité de transition dans la base d'orbitales atomiques

Nous allons ici introduire une méthode globale pour dériver les NTOs depuis la matrice densité de transition exprimée dans la base d'orbitales atomiques $\{\phi\}$. Ce schéma général sera ensuite appliqué aux cas des méthodes de classe I (ζ) et II (η) dans les annexes VI.1.4.1 et VI.1.4.2 respectivement.

La structure générale de ce schéma implique tout d'abord la considération de la matrice des coefficients LCAO-SO $\mathbf{C}$, de la matrice de recouvrement des orbitales atomiques $\mathbf{S}$ et de la matrice densité de transition exprimée dans la base des orbitales atomiques $\mathbf{T}_{\omega}$

$$\mathbf{C}\ (K \times L) \qquad \mathbf{S}\ (K \times K) \qquad \mathbf{T}_{\omega}\ (K \times K) \qquad \omega = \zeta, \eta \tag{III.1.49}$$

Nous contractons tout d'abord $\mathbf{C}$ avec la matrice de recouvrement $\mathbf{S}$

$$\mathbf{S}\mathbf{C} = \mathbf{C}^{'} \tag{III.1.50}$$

et réalisons une scission de $\mathbf{C}^{'}$ en $\mathbf{O}^{'}$ et $\mathbf{V}^{'}$ comme dans le cas de la figure III.1.4

$$\mathbf{C}^{'} \quad \Longrightarrow \quad \mathbf{O}^{'}\ (K \times N) \quad \& \quad \mathbf{V}^{'}\ (K \times [L-N]) \tag{III.1.51}$$

Nous multiplions $\mathbf{T}_{\omega}$ par la gauche (droite) par $\mathbf{O}^{'\dagger}$ ($\mathbf{O}^{'}$) et par la droite (gauche)

par $\mathbf{V}'$ ($\mathbf{V}'^{\dagger}$) pour obtenir la matrice rectangulaire $\mathbf{T}^{\xi}_{\omega}$ ($\mathbf{T}^{\chi}_{\omega}$) ainsi que la matrice $\mathbf{T}^{\omega'}$

$$\mathbf{T}^{\xi}_{\omega} = \mathbf{O}'^{\dagger}\mathbf{T}_{\omega}\mathbf{V}' \qquad \mathbf{T}^{\chi}_{\omega} = \mathbf{V}'^{\dagger}\mathbf{T}_{\omega}\mathbf{O}' \quad \Rightarrow \quad (\mathbf{T}^{\omega'})_{ic} = \Upsilon_{ic}(\tilde{\mathbf{T}}_{\omega})\sqrt{(\mathbf{T}^{\xi}_{\omega})^2_{ic} + (\mathbf{T}^{\chi\dagger}_{\omega})^2_{ic}} \tag{III.1.52}$$

avec

$$\tilde{\mathbf{T}}_{\omega} = \mathbf{T}^{\xi}_{\omega} + \mathbf{T}^{\chi\dagger}_{\omega} \qquad \Upsilon_{ic}(\tilde{\mathbf{T}}_{\omega}) = sgn[(\tilde{\mathbf{T}})_{ic}] \tag{III.1.53}$$

Une SVD est ensuite appliquée à $\mathbf{T}^{\omega'}$ ($N \times [L-N]$) en cherchant les matrices $\mathbf{O}$ et $\mathbf{V}$ satisfaisant la relation (III.1.36). Nous obtenons ainsi les coefficients LCAO-NTOs en utilisant (III.1.38) and (III.1.39). Une manière simple de mettre en évidence le lien entre la matrice densité de transition dans les deux bases consiste à considérer l'opérateur correspondant au noyau matrice densité de transition projeté dans la base des SOs et de réaliser l'expansion LCAO à partir de l'expression obtenue. Ceci est l'objet des annexes VI.1.4.1 et VI.1.4.2. Ainsi que nous le voyons, cette décomposition a du sens et souligne l'intérêt du recours à des super-matrices $\mathbf{Q}^{\omega}$ ($\omega = \zeta, \eta$).

III.1.2.4 Amplitude du couplage particule-trou et valeurs singulières

Pour une transition électronique donnée, il est possible de quantifier l'amplitude totale de la corrélation particule-trou grâce à une métrique $\mu[\Omega^{\eta}_{\varepsilon}]$ que nous définissons comme

$$\mu[\Omega^{\eta}_{\varepsilon}] = \underbrace{\sum_{l=1}^{N} w_{ll}^2}_{\lambda} - \sum_{i=1}^{N}\sum_{c=1}^{L-N}(\mathbf{X})^2_{ic} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\left[(\theta)_{ii} - (\mathbf{T}^{\eta'}\mathbf{T}^{\eta'\dagger})_{ii}\right] \tag{III.1.54}$$

avec

$$\theta = (\mathbf{T}^{\xi}_{\eta} + \mathbf{T}^{\chi\dagger}_{\eta}) \times (\mathbf{T}^{\xi\dagger}_{\eta} - \mathbf{T}^{\chi}_{\eta}) \tag{III.1.55}$$

Il est simple de démontrer que $\mu[\Omega^{\eta}_{\varepsilon}]$ est simplement égale à la moitié de la différence entre l'unité et la somme du carré des valeurs singulières

$$\mu[\Omega^{\eta}_{\varepsilon}] = \frac{1}{2}(\lambda - 1) \tag{III.1.56}$$

ce qui donne une idée très simple de l'amplitude de cette corrélation dans le cas des méthodes TDHF/TDDFT.

III.1.2.5 Rotation des (spin)orbitales canoniques – Le cas des systèmes à couches ouvertes

Les dérivations présentées dans ce chapitre ont jusqu'à présent toutes été réalisées dans un espace de spinorbitales canoniques. Nous voyons que dans le cas restreint (RSCF) comme dans le cas non-restreint (USCF), nous partons de L spinorbitales dont N sont occupées et nous aboutissons à N couples d'orbitales naturelles de transition $\varpi_o \rightarrow \varpi_v$ pondérés par N valeurs singulières non-nulles w

$$\{\varphi\} \xrightarrow{\text{R}} \{w\,;\varpi\} \qquad \{K \times L\} \xrightarrow{\text{R}} \{N\,;K \times N\,;K \times N\} \tag{III.1.57}$$

Il peut être intéressant de vouloir utiliser le même type de schéma calculatoire mais dans la base des orbitales moléculaires. Il apparaît comme évident que pour une telle dérivation, les quantités-clés (nombre de valeurs singulières, dimensions matricielles) peuvent varier de la dérivation que nous avons exposée. Ces différences sont discutées dans l'annexe VI.1.4.3, où les schémas de dérivation à partir des SOs et des MOs sont comparés dans le cas de systèmes à couches ouvertes et fermées.

III.1.3 Matrices Densité et Orbitales Canoniques de Transition

Nous avons montré que $\mathbf{T}^{\omega'}$ et le noyau matrice densité de transition offrent une mesure de la corrélation à laquelle permet d'accéder la méthode de chimie quantique de référence. Les éléments de $\mathbf{T}^{\omega'}$ ont été interprétés en termes de la norme de tenseurs élémentaires et leur usage a prouvé leur validité pour l'analyse des états excités. Une possibilité alternative est introduite ici à travers un schéma différent impliquant directement le poids relatif des couples d'orbitales canoniques (voir l'équation III.1.32) dans le coeur de la construction des orbitales de transition.

Nous suggérons donc d'introduire $\gamma^{\eta}_{\mathbf{\Gamma}}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1)$, le noyau matrice densité canonique de transition dans le cas des méthodes de classe II (η)

$$\gamma^{\eta}_{\mathbf{\Gamma}}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1)=\sum_{i=1}^{N}\sum_{a=N+1}^{L}\left\{\gamma^{\eta}_{\xi}-\gamma^{\eta}_{\chi}\right\}^{\mathbf{\Gamma}}_{ia}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1)=\sum_{i=1}^{N}\sum_{a=N+1}^{L}\varphi_i(\mathbf{x}_1)(\mathbf{X})^2_{ic}\,\varphi^*_a(\mathbf{x}'_1)-\varphi_a(\mathbf{x}_1)(\mathbf{Y})^2_{ic}\,\varphi^*_i(\mathbf{x}'_1) \tag{III.1.58}$$

avec

$$\left\{\gamma^{\eta}_{\xi}\right\}^{\mathbf{\Gamma}}_{ia}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1)=\varphi_i(\mathbf{x}_1)\left[N\int d\mathbf{x}_1\;\varphi^*_a(\mathbf{x}_1)\int d\mathbf{x}_2\ldots\int d\mathbf{x}_N\;\langle\mathbf{x}|\psi^a_i(\mathbf{x}_1,...,\mathbf{x}_N)\rangle\langle\psi^a_i(\mathbf{x}'_1,...,\mathbf{x}_N)|\mathbf{x}\rangle\;(\mathbf{X})^2_{ic}\right] \tag{III.1.59}$$

et

$$\left\{\gamma^{\eta}_{\chi}\right\}^{\mathbf{\Gamma}}_{ia}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1)=\varphi_a(\mathbf{x}_1)\left[N\int d\mathbf{x}_1\;\varphi^*_i(\mathbf{x}_1)\int d\mathbf{x}_2\ldots\int d\mathbf{x}_N\;\langle\mathbf{x}|\psi^i_a(\mathbf{x}_1,...,\mathbf{x}_N)\rangle\langle\psi^i_a(\mathbf{x}'_1,...,\mathbf{x}_N)|\mathbf{x}\rangle\;(\mathbf{Y})^2_{ic}\right] \tag{III.1.60}$$

Nous voyons immédiatement qu'il existe des divergences formelles entre la définition de ce noyau et celle de $\gamma^{\eta}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1)$ dans (III.1.12). Premièrement, $\gamma^{\eta}_{\mathbf{\Gamma}}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1)$ inclut les éléments des vecteurs de transition dans un schéma soustractif et implique le carré de ces éléments. De plus, les sous-noyaux élémentaires sont composés différemment : dans le présent schéma, nous utilisons une intégration additionnelle par rapport à (III.1.13) et (III.1.14) et nous multiplions la fonction résultante par une spinorbitale. Les différents états impliqués dans les intégrations (III.1.59) et (III.1.60) sont également différents de ceux utilisés dans (III.1.13) et (III.1.14).

L'expression du noyau $\gamma^{\eta}_{\mathbf{\Gamma}}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1)$ permet d'écrire l'opérateur matrice densité canonique de transition comme

$$\hat{\gamma}^{\eta}_{\mathbf{\Gamma}}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1)=\sum_{i=1}^{N}\sum_{a=N+1}^{L}|\varphi_i(\mathbf{x}_1)\rangle\,(\mathbf{X})^2_{ic}\,\langle\varphi_a(\mathbf{x}'_1)|-|\varphi_a(\mathbf{x}_1)\rangle\,(\mathbf{Y})^2_{ic}\,\langle\varphi_i(\mathbf{x}'_1)| \tag{III.1.61}$$

ce qui mène à la construction de la matrice $\mathbf{Q}^{\eta}_{\mathbf{\Gamma}}$

$$\mathbf{Q}^{\eta}_{\mathbf{\Gamma}}=\left(\begin{array}{c|c}\mathbf{0} & \mathbf{\Gamma}^{\xi}\\ \hline \mathbf{\Gamma}^{\chi\dagger} & \mathbf{0}\end{array}\right)\qquad (\mathbf{Q}^{\eta}_{\mathbf{\Gamma}})_{ia}=(\mathbf{\Gamma}^{\xi})_{ic}\equiv(\mathbf{X})^2_{ic}\quad;\quad(\mathbf{Q}^{\eta\dagger}_{\mathbf{\Gamma}})_{ia}=(\mathbf{\Gamma}^{\chi})_{ic}\equiv-(\mathbf{Y})^2_{ic} \tag{III.1.62}$$

telle que $\hat{\gamma}^{\eta}_{\mathbf{\Gamma}}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1)$ peut se réécrire

$$\hat{\gamma}^{\eta}_{\mathbf{\Gamma}}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1)=\sum_{i=1}^{N}\sum_{a=N+1}^{L}|\varphi_i(\mathbf{x}_1)\rangle\,(\mathbf{Q}^{\eta}_{\mathbf{\Gamma}})_{ia}\,\langle\varphi_a(\mathbf{x}'_1)|+|\varphi_a(\mathbf{x}_1)\rangle\,(\mathbf{Q}^{\eta\dagger}_{\mathbf{\Gamma}})_{ia}\,\langle\varphi_i(\mathbf{x}'_1)|\equiv\sum_{\hat{\kappa}=\hat{\xi},\hat{\chi}}\hat{\kappa}_{\mathbf{\Gamma}} \tag{III.1.63}$$

Tout comme dans le cas de nos développements précédents (voir annexe VI.1.4.2), nous pouvons projeter les opérateurs $\hat{\xi}_{\mathbf{\Gamma}}$ et $\hat{\chi}_{\mathbf{\Gamma}}$ dans la base des orbitales atomiques. Nous obtenons

$$\hat{\xi}_{\mathbf{\Gamma}}=\sum_{i=1}^{N}\sum_{a=N+1}^{L}\sum_{\mu=1}^{K}\sum_{\nu=1}^{K}|\phi_\mu(\mathbf{x}_1)\rangle\overbrace{(\mathbf{C})_{\mu i}(\mathbf{Q}^{\eta}_{\mathbf{\Gamma}})_{ia}(\mathbf{C}^{\dagger})_{a\nu}}^{(\mathbf{R}^{\xi}_{\mathbf{\Gamma}})_{\mu\nu}}\langle\phi_\nu(\mathbf{x}'_1)|\qquad\mathbf{R}^{\xi}_{\mathbf{\Gamma}}=\tilde{\mathbf{O}}\mathbf{\Gamma}^{\xi}\tilde{\mathbf{V}}^{\dagger} \tag{III.1.64}$$

et

$$\hat{\chi}_{\mathbf{\Gamma}}=\sum_{i=1}^{N}\sum_{a=N+1}^{L}\sum_{\sigma=1}^{K}\sum_{\lambda=1}^{K}|\phi_\sigma(\mathbf{x}_1)\rangle\underbrace{(\mathbf{C})_{\sigma a}(\mathbf{Q}^{\eta}_{\mathbf{\Gamma}})^{*}_{ai}(\mathbf{C}^{\dagger})_{i\lambda}}_{(\mathbf{R}^{\chi}_{\mathbf{\Gamma}})_{\sigma\lambda}}\langle\phi_\lambda(\mathbf{x}'_1)|\qquad\mathbf{R}^{\chi}_{\mathbf{\Gamma}}=\tilde{\mathbf{V}}\mathbf{\Gamma}^{\chi\dagger}\tilde{\mathbf{O}}^{\dagger} \tag{III.1.65}$$

Les matrices $\xi_{\mathbf{\Gamma}}$, $\chi_{\mathbf{\Gamma}}$ et $\gamma^{\eta}_{\mathbf{\Gamma}}$ s'écrivent donc (dans la base des orbitales atomiques) comme

$$\kappa_{\mathbf{\Gamma}}=\mathbf{S}\mathbf{R}^{\kappa}_{\mathbf{\Gamma}}\mathbf{S}\qquad(\kappa=\xi,\chi)\quad\Rightarrow\quad\gamma^{\eta}_{\mathbf{\Gamma}}=\sum_{\kappa=\xi,\chi}\mathbf{S}\mathbf{R}^{\kappa}_{\mathbf{\Gamma}}\mathbf{S} \tag{III.1.66}$$

La matrice densité canonique de transition s'obtient donc en écrivant

$$\mathbf{\Gamma}=\mathbf{S}^{-1}\gamma^{\eta}_{\mathbf{\Gamma}}\,\mathbf{S}^{-1}=\sum_{\kappa=\xi,\chi}\mathbf{R}^{\kappa}_{\mathbf{\Gamma}}\quad\Rightarrow\quad(\tilde{\mathbf{O}}^{\dagger}\gamma^{\eta}_{\mathbf{\Gamma}}\tilde{\mathbf{V}})=\mathbf{\Gamma}^{\xi}\quad;\quad(\tilde{\mathbf{V}}^{\dagger}\gamma^{\eta}_{\mathbf{\Gamma}}\tilde{\mathbf{O}})=\mathbf{\Gamma}^{\chi\dagger} \tag{III.1.67}$$

et sa projection dans l'espace des spinorbitales donne la matrice $\mathbf{\Gamma}'$, introduite grâce à la définition d'une fonction Ψ

$$\Psi_{ia}(\vartheta)=\sqrt{(\vartheta)^2_{ia}}\qquad(\vartheta)_{ia}=(\mathbf{Q}^{\eta}_{\mathbf{\Gamma}})_{ia}+(\mathbf{Q}^{\eta\dagger}_{\mathbf{\Gamma}})_{ia}\equiv(\mathbf{\Gamma}^{\xi})_{ic}+(\mathbf{\Gamma}^{\chi})_{ic} \tag{III.1.68}$$

La représentation géométrique de la transition par l'analyse tensorielle est également possible ici à travers un nouveau tenseur, $|\gamma^{-}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1)\rangle\rangle$. Les contributions individuelles à la corrélation particule-trou/trou-particule sont donc contenues dans un tenseur

de transition $|\tilde{\gamma}^{-}_{ia}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1)\rangle$, qui peut s'obtenir grâce à une matrice de rotation dont la composition est directement inspirée de la condition de normalisation non-standard III.1.21 des méthodes η. L'application de cette rotation à $|\gamma^{\eta}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1)\rangle$ est motivée par le fait que $|\gamma^{-}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1)\rangle$ et $|\gamma^{\eta}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1)\rangle$ sont deux tenseurs complémentaires dont le produit scalaire rend l'unité

$$|\gamma^{-}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1)\rangle = \hat{\Delta}\,|\gamma^{\eta}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1)\rangle \qquad \hat{\Delta} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad \langle\gamma^{-}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1)|\gamma^{\eta}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1)\rangle = 1 \tag{III.1.69}$$

Nous avons la décomposition suivante :

$$|\gamma^{-}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1)\rangle = \sum_{i=1}^{N}\sum_{a=N+1}^{L} |\tilde{\gamma}^{-}_{ia}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1)\rangle = \sum_{i=1}^{N}\sum_{a=N+1}^{L} \hat{\Delta}\,|\tilde{\gamma}^{\eta}_{ia}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1)\rangle \tag{III.1.70}$$

et les tenseurs de transition élémentaires $|\tilde{\gamma}^{-}_{ia}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1)\rangle$ ont la même norme que les $|\tilde{\gamma}^{\eta}_{ia}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1)\rangle$

$$\tau^{\eta}_{ia} = \tau^{-}_{ia} \qquad \Rightarrow \qquad \sum_{i=1}^{N}\sum_{a=N+1}^{L} (\tau^{\eta}_{ia})^2 = \sum_{i=1}^{N}\sum_{a=N+1}^{L} (\tau^{-}_{ia})^2 = \lambda \tag{III.1.71}$$

L'orientation relative de $|\tilde{\gamma}^{-}_{ia}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1)\rangle$ par rapport au tenseur diagonal unité $|\varrho^{+}_{ia}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1)\rangle$ est reprise à la figure III.1.5 et dépend également du signe des éléments du vecteur propre de transition $|\mathbf{X},\mathbf{Y}\rangle$. Nous donnons maintenant à la matrice densité canonique de transition l'expression

$$(\mathbf{\Gamma}')_{ic} = \phi^{-1}\times\Upsilon_{ia}(\vartheta)\times\Phi_{ia}(\mathbf{L}^{-})\times\sqrt{\Psi_{ia}(\vartheta)} \qquad \phi = \left(1+\sum_{i=1}^{N}\sum_{a=N+1}^{L}\Psi_{ia}(\vartheta)-(\vartheta)_{ia}\right)^{1/2} \tag{III.1.72}$$

avec

$$\Upsilon_{ia}(\vartheta) = sgn\left[(\vartheta)_{ia}\right] \qquad \Phi_{ia}(\mathbf{L}^{-}) = sgn\left[(\mathbf{L}^{-})_{ia}\right] \qquad \mathbf{L}^{-} = \mathbf{Q}^{\eta} - \mathbf{Q}^{\eta\dagger} \tag{III.1.73}$$

Notons que

$$sgn\left[\langle\varrho^{+}_{ia}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1)|\tilde{\gamma}^{-}_{ia}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1)\rangle\right] = sgn\left[(\mathbf{L}^{-})_{ia}\right] \qquad ; \qquad \phi - 1 \ll 1 \tag{III.1.74}$$

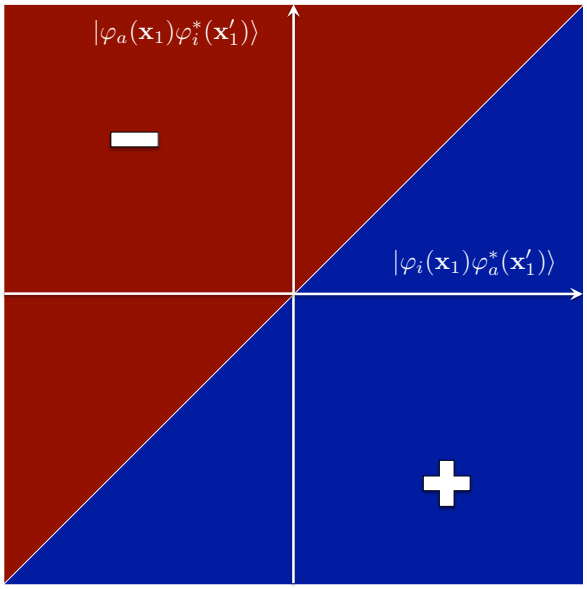


FIGURE III.1.5 – Orientation relative du tenseur canonique de transition élémentaire par rapports aux tenseurs unité de H.

ce qui signifie que la carte des signes de la figure III.1.5 dépend bien des éléments de $\mathbf{X}$ et $\mathbf{Y}$. Par soucis de cohérence avec la définition de la matrice densité de transition, le signe de la fonction Ψ est présent à travers un facteur $\Upsilon_{ia}(\vartheta)$ dans l'expression de $\mathbf{\Gamma}'$ et indique quel corrélation (particule-trou/trou-particule) prévaut pour un couple donné de spinorbitales. Nous voyons bien que, contrairement à $\mathbf{T}^{\eta'}$, dans le cas présent la quantité centrale de $\mathbf{\Gamma}'$ est bien la pondération relative des couples d'orbitales canoniques $\Psi_{ia}(\vartheta)$ plutôt que la norme euclidienne de $|\tilde{\gamma}_{ia}^{\eta}\rangle$. La matrice densité canonique de transition satisfait

$$\sum_{i=1}^{N}(\mathbf{\Gamma}'\mathbf{\Gamma}'^{\dagger})_{ii} = \sum_{c=1}^{L-N}(\mathbf{\Gamma}'^{\dagger}\mathbf{\Gamma}')_{cc} = 1 \tag{III.1.75}$$

Si on effectue une décomposition en valeurs singulières de $\mathbf{\Gamma}'$, nous voyons que

$$\exists\,\mathbf{\Lambda},\mathbf{\Theta}\mid(\mathbf{\Lambda}^{\dagger}\mathbf{\Gamma}'\mathbf{\Theta})_{kl} = (\mathbf{\Xi})_{ll}\times\delta_{kl} \qquad \lambda^{\mathbf{\Gamma}} = \sum_{i=1}^{N}(\mathbf{\Xi})_{ii}^{2} = 1 \tag{III.1.76}$$

et une rotation de l'espace canonique vers l'espace des orbitales canoniques de tran-

sition (CTOs) peut être appliquée

$$\mathbf{C}^o_{\mathbf{\Gamma}} = \tilde{\mathbf{O}}\mathbf{\Lambda} \qquad \mathbf{C}^v_{\mathbf{\Gamma}} = \tilde{\mathbf{V}}\mathbf{\Theta} \tag{III.1.77}$$

Similairement à $\mathbf{C}^o$ et $\mathbf{C}^v$, les matrices $\mathbf{C}^o_{\mathbf{\Gamma}}$ et $\mathbf{C}^v_{\mathbf{\Gamma}}$ peuvent être utilisées avec le carré des entrées diagonales de $\mathbf{\Xi}$ pour générer les matrices densité canoniques occupée et virtuelle.

Bien qu'à l'origine, cette machinerie a été créée pour les méthodes de type η, nous voyons que la même implémentation est également possible pour des méthodes de type ζ, à la différence près que dans le cas des méthodes ζ, nous avons $(\mathbf{Q}^{\zeta\dagger})_{ia} = 0$ pour tout indice i et a répondant à la définition des intervalles repris à la table III.1.1.

Il existe une connexion formelle entre les matrices densité de transition et densité canonique de transition. Ce lien peut être mis en évidence qualitativement à travers l'évaluation de la métrique $\mu[\Omega^\eta_\varepsilon]$ introduite précédemment. Ces propriétés sont détaillées à l'annexe VI.1.4.4.

III.1.4 Illustration des orbitales naturelles et canoniques de transition

Cette section se propose de donner quelques illustrations simples des orbitales naturelles et canoniques de transition, dans un but purement académique. Ces illustrations consistent en un traitement des résultats de calculs d'états excités effectués sur différents systèmes moléculaires avec plusieurs niveaux de théorie. Les structures des molécules étudiées sous cette section sont reproduites à la figure III.1.6. Toutes les optimisations de géométries et les calculs d'états excités ont été effectués avec le programme Gaussian 09 [346] (révision B.01), et les NTOs (CTOs) ont été construites grâce à un programme que nous avons développé et qui est disponible gratuitement sur le web [347].

Les trois premières molécules (**1** à **3**) sont formées d'un fragment donneur conjugué à un accepteur à travers un pont, et le composé **4** est un complexe de métal

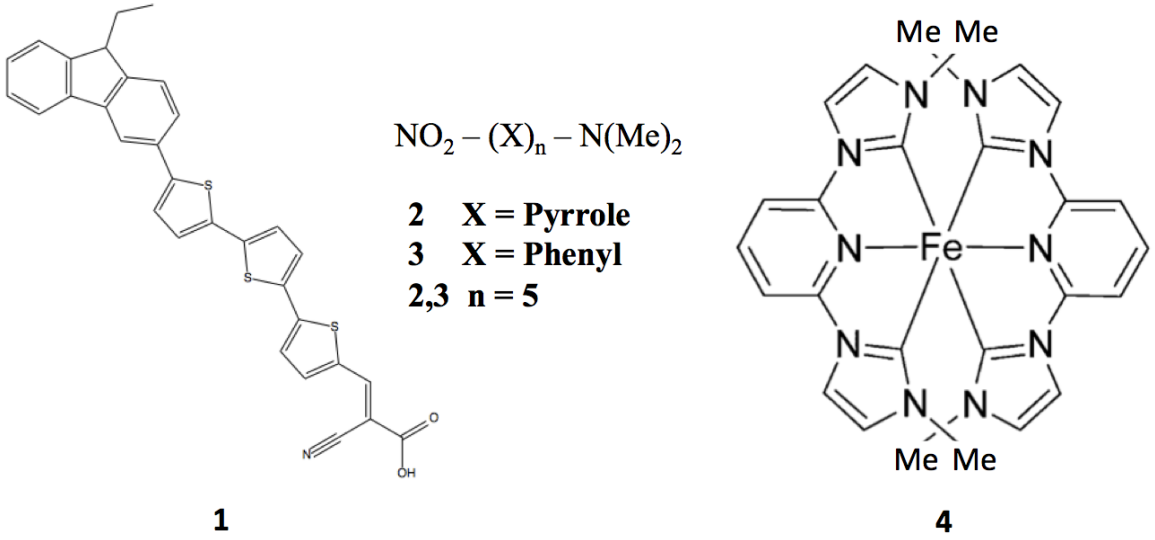


FIGURE III.1.6 – Structure des molécules étudiées dans cette section.

de transition (ici, le fer). Pour les composés **1** à **3**, nous nous sommes intéressé aux premières transitions électroniques (six d'entre elles ont été calculées pour chaque molécule grâce à la méthode TDDFT) calculées avec la fonctionnelle d'échange-corrélation CAM-B3LYP et la base 6-311++G(2d,p) en incluant les effets de solvant par la méthode IEF-PCM (le solvant choisi est l'acétonitrile). La première transition de **1** (**2**) est caractérisée par une longueur d'onde de 487 (456) nm avec une force d'oscillateur de 1.90 (1.24). Ces valeurs ont été obtenues sur une géométrie optimisée avec le niveau de théorie PBE0/6-311G(d,p), connu pour donner de bons résultats sur les géométries de composés organiques. Le composé **3** a pour sa part une première transition à 510 nm avec une force d'oscillateur de 0.14 lorsque l'on calcule ses états excités avec le niveau de théorie PBE0/6-311++G(2d,p)//PBE0/6-31G(d,p). Les NTOs et CTOs sont rapportées à la figure III.1.7 avec une isovaleur de 0.02 pour les orbitales.

Cette figure nous montre clairement que la méthodologie CTO offre une analyse topologique alternative tout à fait cohérente avec l'interprétation classique du noyau matrice densité de transition dans la formulation que nous avons présentée dans ce chapitre. En effet, une distinction qualitative ne peut être réalisée entre les NTOs et les CTOs pour ces composés, ce qui est confirmé plus loin par l'évaluation d'une métrique de transfert de charge par le moyen des NTOs et des CTOs.

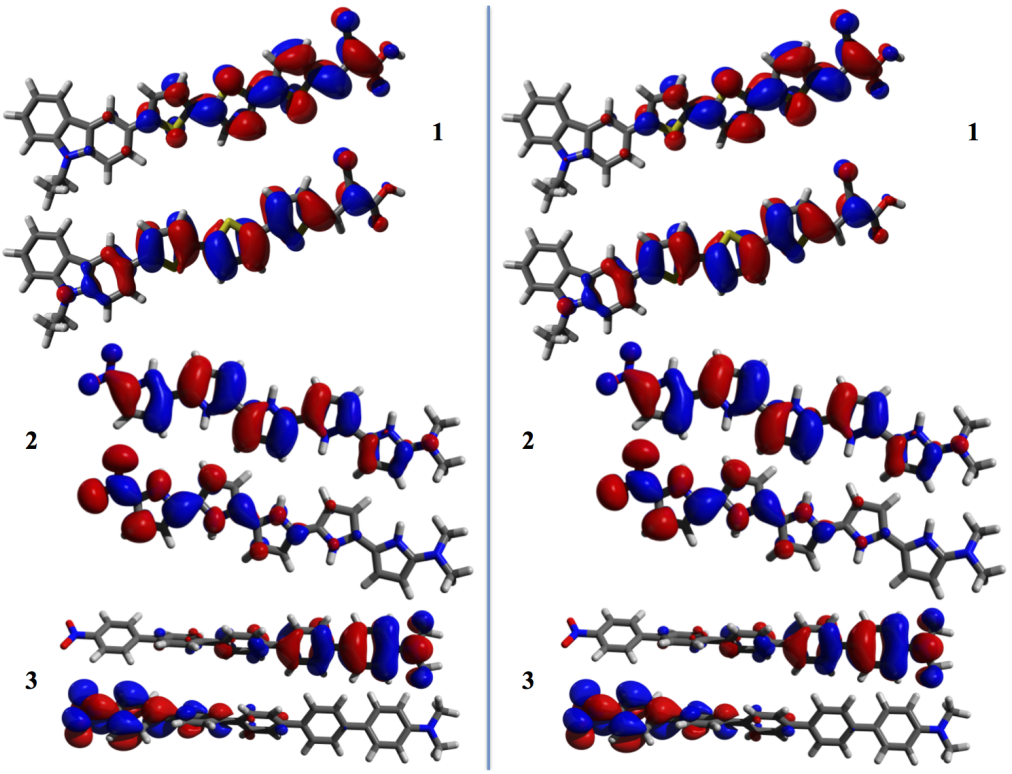


FIGURE III.1.7 – Illustration des NTOs (gauche) et CTOs (droite) pour des systèmes simples de type D–π–A. Pour chaque couple d'orbitale, celle du haut est l'occupée et celle du bas est la virtuelle.

Nous complétons cette illustration en considérant le complexe de fer **4** dont les ligands comportent des groupes pyridyl-carbène. La géométrie de l'état fondamental singulet a été optimisée dans l'acétonitrile au niveau de théorie B3LYP/LANL2DZ{Fe} ; 6-31+G(d,p){C,H,N} et trente états excités ont été obtenus par la méthode HCTCH/6-31+G(d,p). Deux couples de NTOs (CTOs) ont prévalu pour la onzième transition, dont les caractéristiques sont reprises à la table III.1.2.

Les figures III.1.8 et III.1.9 reportent le premier et second couple de NTOs

Orbitales Naturelles de Transition	
Couple 1	$(\mathbf{W})^2_{11} = 0.4157$
Couple 2	$(\mathbf{W})^2_{22} = 0.4143$
Orbitales Canoniques de Transition	
Couple 1	$(\mathbf{\Xi})^2_{11} = 0.4087$
Couple 2	$(\mathbf{\Xi})^2_{22} = 0.4073$

TABLEAU III.1.2 – Résumé des caractéristiques des NTOs et CTOs pour la onzième transition du complexe de fer **4**. La longueur d'onde de transition est de 446 nm et la force d'oscillateur est de 0.2811.

(CTOs) respectivement, avec à nouveau une isovaleur de 0.02 pour ces orbitales. Les deux figures confirment que les méthodologies sont compatibles également dans le cas de complexes inorganiques. En effet, les deux analyses montrent que la onzième transition de ce composé est de nature MLCT. Les deux schémas sont proches à un facteur de phase près, et les légères différences entre les orbitales peuvent être attribuées à la haute valeur de λ (la somme du carré des valeurs singulières de la matrice de transition), menant à une grande valeur de la métrique $\mu[\Omega_\varepsilon^\eta]$.

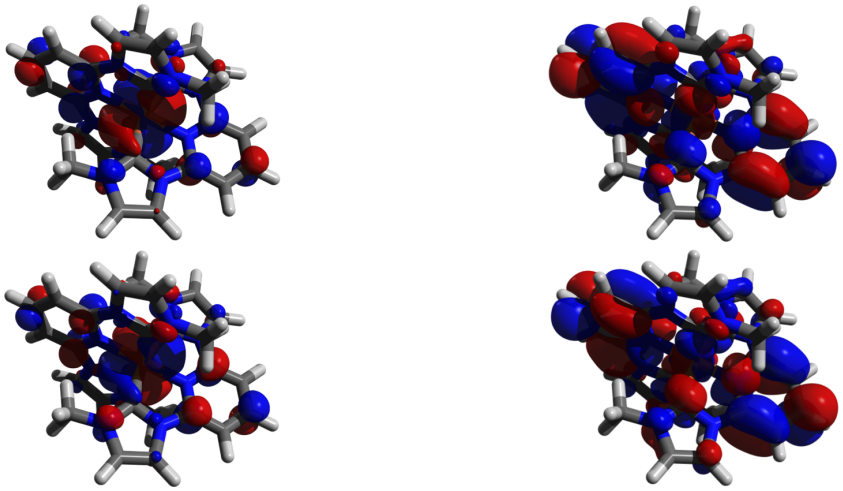


FIGURE III.1.8 – Premier couple de NTOs (haut) et CTOs (bas) pour le composé **4**. Les orbitales occupées sont à gauche et les virtuelles à droite.

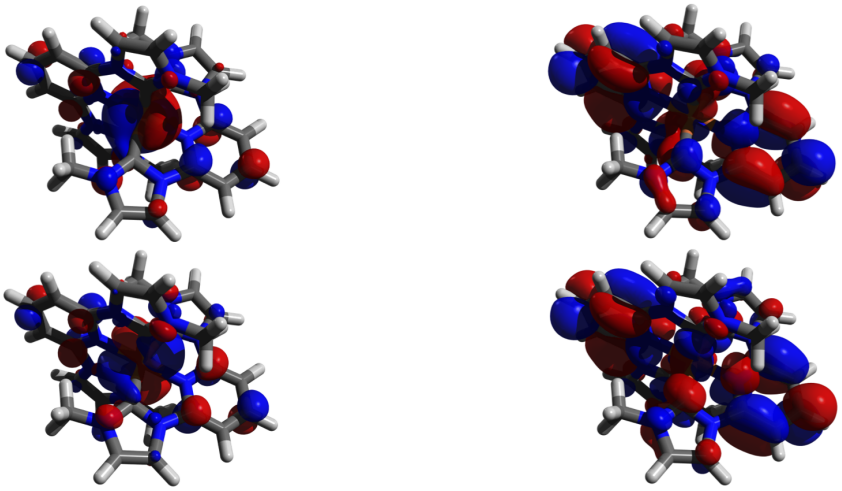


FIGURE III.1.9 – Second couple de NTOs (haut) et CTOs (bas) pour le composé **4**. Les orbitales occupées sont à gauche et les virtuelles à droite.

♯	ε	$\lambda_{\max}$	f	$\lambda - 1(10^{-2})$	$\mu[\Omega_{\varepsilon}^{\eta}](10^{-2})$	$\phi - 1(10^{-4})$
1	1	510	1.8950	1.28	0.64	4
2	1	456	1.2429	1.25	0.63	2
3	1	510	0.1363	0.04	0.02	0
4	11	446	0.2811	2.06	1.03	0

TABLEAU III.1.3 – Résumé des quantités-clés liées aux NTOs (CTOs) du complexe de fer **4** et à l'évaluation de la métrique μ et du facteur ϕ. Les longueurs d'onde de transition sont données en nm et les forces d'oscillateur f sont en unités arbitraires.

La table III.1.3 récapitule les informations importantes relatives aux quatre composés que nous venons d'analyser. Bien qu'il soit qualitativement impossible de discerner les deux approches, l'évaluation quantitative d'un descripteur de transfert de charge ψ, dont la construction sera détaillée au chapitre suivant, permet de montrer que lorsque l'amplitude de la corrélation électron-trou devient conséquente, la valeur du descripteur s'en trouve affectée. L'indice ψ est une mesure de la localité du transfert de charge : au plus la transition délocalise la densité électronique, au plus le descripteur aura une valeur faible. Les mesures de ψ pour les composés **1** à **4** sont reprises à la table III.1.4. La valeur du descripteur obtenue par la voie originale (par les matrices densité de détachement et d'attachement – voir chapitre III.2) est comparée aux valeurs obtenues à partir de la matrice densité de transition et la matrice densité canonique de transition. Nous montrerons également au chapitre suivant que cette métrique peut être calculée par intégration numérique et par algèbre linéaire. Les deux alternatives sont également comparés à la table III.1.4.

♯	$\psi^{\mathbf{\Delta}}$	$\psi^{\mathbf{T}}$	$\psi^{\mathbf{\Gamma}}$
1	0.65/0.69	0.65/0.68	0.64/0.68
2	0.48/0.49	0.49/0.49	0.48/0.48
3	0.11/0.11	0.11/0.10	0.11/0.10
4	0.52/0.51	0.52/0.51	0.49/0.48

TABLEAU III.1.4 – Résumé des quantités-clés liées aux NTOs (CTOs) du complexe de fer **4** et à l'évaluation de la métrique de transfert de charge généralisée ψ, calculée à partir des matrices densité de l'état fondamental et excité (ψ^{Δ}), depuis la matrice densité de transition ($\psi^{\mathbf{T}}$) ou à partir de la matrice densité canonique de transition ($\psi^{\mathbf{\Gamma}}$). Les valeurs de ψ sont données sous la forme NI/LA où NI signifie *Numerical Integration* et LA signifie *Linear Algebra*.

Les résultats obtenus par la voie de la matrice différence de densité sont proches de ceux obtenus par les matrices de transition. Il existe une raison pour cette correspondance qui sera discutée au chapitre III.2. En mettant en relation les tables III.1.3 et III.1.4, on découvre que pour de faibles valeurs de $\mu[\Omega_\varepsilon^\eta]$ comme dans le cas du colorant **3** par exemple, les résultats pour ψ sont identiques. Les valeurs de ψ commencent à diverger légèrement lorsque $\mu[\Omega_\varepsilon^\eta]$ augmente (composés **1** et **2**) et deviennent différents pour un $\mu[\Omega_\varepsilon^\eta]$ supérieur à deux pourcents (**4**) sans que l'amplitude de la variation de ψ soit suffisante pour déclarer que les analyses topologiques divergent.

Nous pouvons dès lors conclure que les deux approches (NTOs et CTOs) sont cohérentes et compatibles. La construction des CTOs a confirmé que notre interprétation des éléments de la matrice densité de transition en tant que tenseurs élémentaires dans un espace tensoriel de transition H est pertinente et représentative de la physique de la transition exprimée dans un espace canonique puisque cette interprétation donne des résultats comparables à ceux obtenus à partir d'une décomposition basée sur les poids relatifs des couples d'orbitales canoniques. Nous concluons donc que ces deux méthodes constituent des approches valides et simples d'utilisation pour décrire une transition électronique dans un espace orbitalaire.

Chapitre III.2

QUANTIFICATION DE LA LOCALITÉ DES ÉTATS EXCITÉS MOLÉCULAIRES

Nous l'avions vu au chapitre I.2 de l'introduction, la possibilité d'évaluer quantitativement la nature des états excités moléculaires représente un enjeu crucial dans le développement de nouveaux systèmes complexes. Durant la thèse nous avons eu l'occasion de construire deux descripteurs permettant cette évaluation.

Nous commencerons ce chapitre en décrivant le premier de ces indices, nommé ϕ_S [342]. Nous montrerons ensuite qu'il existe une divergence entre une métrique vectorielle ζ que l'on peut dériver depuis les densités de détachement et d'attachement et un descripteur pré-existant $\zeta_\pm$ [343]. L'équivalence entre la métrique de transfert de charge obtenue par une opération de scission dans l'espace réel sur les valeurs des fonctions différence de densité (χ) et différence entre densité d'attachement et détachement ($\tilde{\chi}$) sera également mise en évidence. Enfin, nous montrerons qu'il est possible de collecter les informations contenues dans ϕ_S et $\tilde{\chi}$ et relatives à la physique de la transition électronique, afin de générer un descripteur général et unique ψ [344].

III.2.1 L'intégrale de recouvrement ϕ_S

Commençons par établir la définition de notre premier descripteur. Cette définition se base sur la connaissance de la construction des densités de détachement et d'attachement, rappelée au paragraphe II.7.1.1. Il s'agit pour rappel de deux fonctions, définies dans l'espace euclidien, qui s'apparentent à la densité du

trou et de la particule. A partir de ces densités de détachement et d'attachement $\varrho_{\mathbf{\Gamma}}$ et $\varrho_{\mathbf{\Lambda}}$, nous évaluons tout d'abord la norme $\vartheta_{\boldsymbol{\tau}}$ comme

$$\vartheta_{\boldsymbol{\tau}} = \int_{\mathbb{R}} d\xi_1 \int_{\mathbb{R}} d\xi_2 \int_{\mathbb{R}} d\xi_3 \; \varrho_{\boldsymbol{\tau}}(\xi_1, \xi_2, \xi_3) \equiv \int_{\mathbb{R}^3} d^3\xi \; \varrho_{\boldsymbol{\tau}}(\xi) \qquad \boldsymbol{\tau} \equiv \mathbf{\Gamma}, \mathbf{\Lambda} \tag{III.2.1}$$

Avant d'aller plus en loin dans la dérivation de ϕ_S nous aimerions souligner le fait que les fonctions $\varrho_{\mathbf{\Gamma}}$ et $\varrho_{\mathbf{\Lambda}}$ sont différentes des fonctions ρ_- et ρ_+ de transfert de charge couramment rapportées dans la littérature [325–331] et qui, elles, se basent sur une différence de densité dans l'espace réel. Similairement, la fonction $\vartheta_{\boldsymbol{\tau}}$ que nous venons de définir est différente de la grandeur q_{CT} reprise dans cette même littérature. Nous reviendrons plus tard sur les similitudes et différences qu'il existe entre nos deux méthodes.

La métrique intégrale ϕ_S que nous avons construite [342] est définie comme le recouvrement spatial normalisé entre les densités de détachement et d'attachement. Il s'agit d'un descripteur sans dimension dont les valeurs sont bornées entre zéro et un

$$\phi_S = \vartheta^{-1} \int_{\mathbb{R}^3} d^3\xi \; \sqrt{\varrho_{\mathbf{\Gamma}}(\xi)\varrho_{\mathbf{\Lambda}}(\xi)} \quad \vartheta \equiv \frac{1}{2}\left[\int_{\mathbb{R}^3} d^3\xi \sum_{\boldsymbol{\tau}=\mathbf{\Gamma},\mathbf{\Lambda}} \varrho_{\boldsymbol{\tau}}(\xi)\right] \quad \phi_S \in [0\,;1] \tag{III.2.2}$$

Bien que l'intégration des densités de détachement et d'attachement soit formellement définie sur $\mathbb{R}^3$, en pratique nos intégrations seront restreintes à une grille tridimensionnelle de volume Ω entourant le chromophore, ainsi que représenté à la figure III.2.1. Les valeurs limites indiquent deux situations extrêmes relativement à

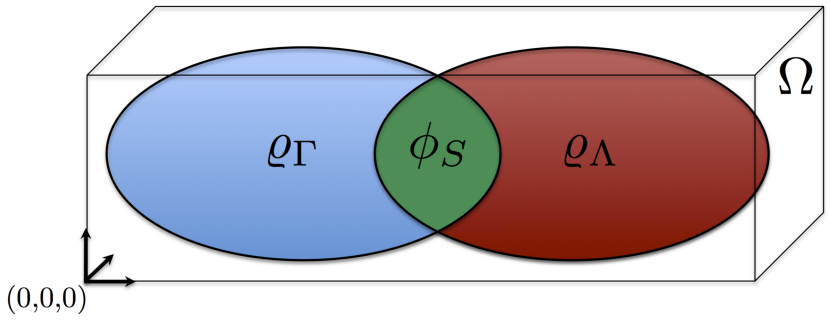


FIGURE III.2.1 – Représentation graphique de l'évaluation de l'intégrale de recouvrement ϕ_S.

la localité du transfert de charge. La première possibilité ($\phi_S \to 0$) implique qu'il n'y ait strictement aucun recouvrement entre les densités de détachement et d'attachement, ce qui signifie un transfert de charge total. Inversement, la seconde valeur limite décrit une transition strictement localisée où aucune fluctuation de la densité électronique n'a été observée. La figure III.2.2 illustre la première possibilité : on retrouve un transfert de charge à longue portée pour lequel la valeur de ϕ_S est faible.

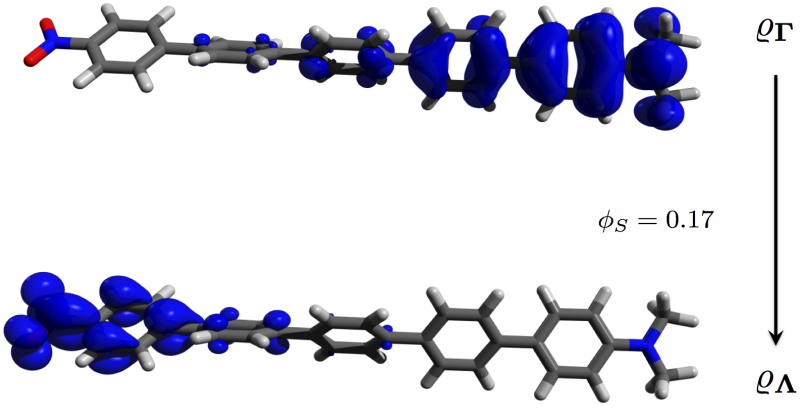


FIGURE III.2.2 – Illustration d'un cas extrême de transfert de charge.

Inversement, la figure III.2.3 montre une transition de valence pour laquelle la valeur de ϕ_S est élevée.

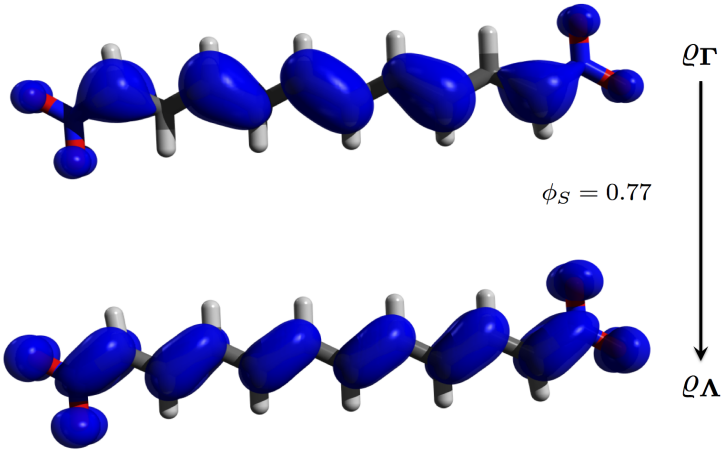


FIGURE III.2.3 – Illustration d'un cas extrême de transition locale.

Il existe une propriété intéressante concernant les densités d'attachement et de détachement obtenues en traitant les matrices densités calculées par des méthodes

découplant la corrélation trou-particule/particule-trou (CIS/TDA)

$$\int_{\mathbb{R}^3} d^3\xi\ \varrho_{\mathbf{\Gamma}}(\xi) = \int_{\mathbb{R}^3} d^3\xi\ \varrho_{\mathbf{\Lambda}}(\xi) = \sum_{k=1}^{K}(\mathbf{\Gamma S})_{kk} = \sum_{k=1}^{K}(\mathbf{\Lambda S})_{kk} = 1 \tag{III.2.3}$$

III.2.1.1 Dérivation alternative de l'intégrale ϕ_S

Ainsi que nous le mentionnons au chapitre précédent, il est possible de calculer l'indice ϕ_S à partir des orbitales naturelles de transition. Ces dérivations tiennent également pour les CTOs. Commençons par écrire l'expression des matrices densité occupée et virtuelle dans l'espace LCAO-NTOs

$$(\mathbf{P}^o)_{ij} = \sum_{l=1}^{N} w_{ll}^2 (\mathbf{C}^o)_{il}(\mathbf{C}^o)_{jl} \qquad (\mathbf{P}^v)_{ij} = \sum_{l=1}^{N} w_{ll}^2 (\mathbf{C}^v)_{il}(\mathbf{C}^v)_{jl} \tag{III.2.4}$$

Ces matrices densité vérifient les égalités suivantes :

$$\sum_{i=1}^{K}(\mathbf{P}^o\mathbf{S})_{ii} = \sum_{i=1}^{N} w_{ii}^2 = \sum_{i=1}^{K}(\mathbf{P}^v\mathbf{S})_{ii} \tag{III.2.5}$$

et

$$n_{\mathrm{X}}(\xi) = n_0(\xi) - \underbrace{\sum_{k=1}^{N} w_{kk}^2\ |\varpi_k^o(\xi)|^2}_{\varrho_o(\xi)} + \underbrace{\sum_{k=1}^{N} w_{kk}^2\ |\varpi_k^v(\xi)|^2}_{\varrho_v(\xi)} \tag{III.2.6}$$

ce qui nous mène à

$$n_{\mathrm{X}}(\xi) - n_0(\xi) = \varrho_v(\xi) - \varrho_o(\xi) \qquad \Leftrightarrow \qquad \mathbf{P}_{\mathrm{X}} - \mathbf{P}_0 = \mathbf{P}_v - \mathbf{P}_o \tag{III.2.7}$$

où $\mathbf{P}_{\mathrm{X}}$ est la matrice densité non-relaxée (déduite sans le Z-vecteur) du X$^{\text{ième}}$ état excité. On en déduit que $\mathbf{P}_o$ et $\mathbf{P}_v$ sont deux matrices densité représentatives de la déplétion et de l'incrément de densité électronique. Bien qu'il n'y ait pas de correspondance univoque entre $\mathbf{\Gamma}$ et $\mathbf{P}_o$ ainsi qu'entre $\mathbf{\Lambda}$ et $\mathbf{P}_v$, nous venons de voir que la différence entre les matrices densité NTO virtuelle et occupée rend tout simplement $\mathbf{\Delta}$, ce qui signifie que l'on peut utiliser exactement la même machinerie pour dériver ϕ_S à partir des NTOs et des matrices densité de l'état fondamental et excité. Cette équivalence est résumée à la figure III.2.4.

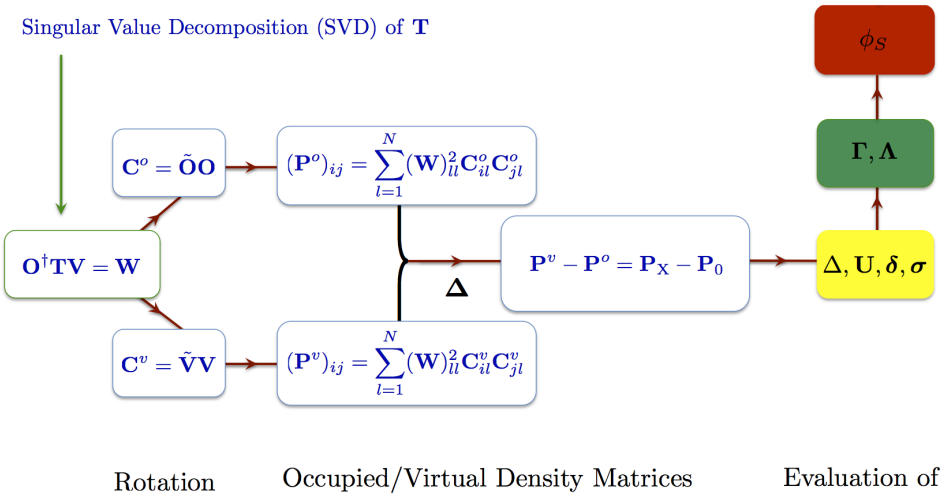


FIGURE III.2.4 – Représentation schématique de la dérivation de ϕ_S par la matrice densité de transition.

Il est donc possible de définir les fonctions $\varrho_{\boldsymbol{\tau}}^{\mathrm{NTO}}(\xi)$, $\vartheta_{\boldsymbol{\tau}}^{\mathrm{NTO}}(\xi)$ et $\phi_S^{\mathrm{NTO}}(\xi)$ comme

$$\varrho_{\boldsymbol{\tau}}^{\mathrm{NTO}}(\xi) = \sum_{\mu=1}^{K}\sum_{\nu=1}^{K} (\boldsymbol{\tau}^{\mathrm{NTO}})_{\mu\nu}\, \phi_\mu(\xi)\phi_\nu^*(\xi) \qquad \boldsymbol{\tau} \equiv \mathbf{\Gamma}, \mathbf{\Lambda} \tag{III.2.8}$$

et

$$\phi_S^{\mathrm{NTO}} = \vartheta_{\mathrm{NTO}}^{-1} \int_{\mathbb{R}^3} d^3\xi \, \sqrt{\varrho_{\mathbf{\Gamma}}^{\mathrm{NTO}}(\xi)\varrho_{\mathbf{\Lambda}}^{\mathrm{NTO}}(\xi)} \;\in\; [0\,;1] \tag{III.2.9}$$

avec

$$\vartheta_{\mathrm{NTO}} \equiv \frac{1}{2}\left[\int_{\mathbb{R}^3} d^3\xi \sum_{\boldsymbol{\tau}=\mathbf{\Gamma},\mathbf{\Lambda}} \varrho_{\boldsymbol{\tau}}^{\mathrm{NTO}}(\xi)\right] \qquad \vartheta_{\boldsymbol{\tau}}^{\mathrm{NTO}} = \int_{\mathbb{R}^3} d^3\xi \; \varrho_{\boldsymbol{\tau}}^{\mathrm{NTO}}(\xi) \tag{III.2.10}$$

et de conclure que $\phi_S \equiv \phi_S^{\mathrm{NTO}}$ quand la condition (III.2.7) est vérifiée. Cela signifie qu'à partir de deux opérateurs contenant une information physique distincte, $\hat{\gamma}^\omega$ et $\hat{p}_y = |\psi_y\rangle\langle\psi_y|$ (avec $y = 0$ ou $y = \mathrm{X}$), il est possible de dériver une quantité exactement identique, et par conséquent de caractériser une transition électronique avec un outil unique. Dans le cas particulier où un couple de NTOs prédomine, nous pouvons écrire une fonction $\phi_S^{'}$, plus simple et plus rapide à calculer

$$\phi_S^{'} = \vartheta^{'-1}\int_{\mathbb{R}^3} d^3\xi \, \sqrt{|\varpi_1^o(\xi)|^2|\varpi_1^v(\xi)|^2} \qquad \vartheta^{'} \equiv \frac{1}{2}\left[\int_{\mathbb{R}^3} d^3\xi \sum_{\tau=o,v} |\varpi_1^\tau(\xi)|^2\right] \qquad \phi_S^{'} \in [0\,;1] \tag{III.2.11}$$

Lorsque cette condition est vraie (un seul couple prévaut), il est attendu que les résultats obtenus par ϕ_S, ϕ_S^{NTO} et $\phi_S^{'}$ soient très proches.

Finalement, nous aimerions mettre en évidence le fait que dans le cas des méthodes de type ζ, c'est-à-dire CIS/TDA, nous avons

$$\int_{\mathbb{R}^3} d^3\xi\ \varrho_{\mathbf{\Gamma}}^{\mathrm{NTO}}(\xi) = \int_{\mathbb{R}^3} d^3\xi\ \varrho_{\mathbf{\Lambda}}^{\mathrm{NTO}}(\xi) = \sum_{k=1}^{K} (\mathbf{\Gamma}^{\mathrm{NTO}}\mathbf{S})_{kk} = \sum_{k=1}^{K} (\mathbf{\Lambda}^{\mathrm{NTO}}\mathbf{S})_{kk} = \sum_{i=1}^{N} w_{ii}^2 = 1 \tag{III.2.12}$$

puisqu'aucune corrélation particule-trou n'est prise en compte.

III.2.1.2 Fluctuation de densité et analyse vectorielle

L'analyse d'une transition électronique peut prendre plusieurs formes. Nous venons d'en présenter une basée sur le recouvrement de densités de charge. Une alternative consiste à évaluer le déplacement de charge. Ces deux informations sont complémentaires, ainsi que nous le verrons. Commençons par introduire une méthode vectorielle de détermination de la localité d'un transfert de charge. Cette méthode consiste à localiser les centroïdes de charge détachée et attachée en intégrant chaque coordonnée euclidienne avec la densité de détachement et d'attachement

$$\xi_i^{\boldsymbol{\tau}} = \vartheta_{\boldsymbol{\tau}}^{-1} \int_{\mathbb{R}^3} d^3\xi\ \varrho_{\boldsymbol{\tau}}(\xi)\, \xi_i \qquad i = 1,2,3 \qquad \boldsymbol{\tau} \equiv \mathbf{\Gamma}, \mathbf{\Lambda} \tag{III.2.13}$$

La norme du rayon vecteur des centroïdes $r_{\boldsymbol{\tau}}$ et la distance inter-centroïde ζ sont définis comme

$$r_{\boldsymbol{\tau}} = \left\{ \sum_{i=1}^{3} (\xi_i^{\boldsymbol{\tau}})^2 \right\}^{1/2} \qquad \zeta = \left\{ \sum_{i=1}^{3} \left(\xi_i^{\mathbf{\Lambda}} - \xi_i^{\mathbf{\Gamma}} \right)^2 \right\}^{1/2} \qquad \boldsymbol{\tau} \equiv \mathbf{\Gamma}, \mathbf{\Lambda} \tag{III.2.14}$$

Une représentation graphique de cette approche est donnée à la figure III.2.5. Une autre possibilité est d'obtenir la quantité de charge transférée par le calcul de la variation de densité électronique ϱ_Δ entre l'état excité n_{X} et l'état fondamental n_0. Deux fonctions sont alors définies : ϱ_+ et ϱ_-

$$\varrho_\Delta(\xi) = \varrho_{\mathrm{X}}(\xi) - \varrho_0(\xi) \qquad \varrho_\pm(\xi) = \frac{1}{2}\left(\sqrt{\varrho_\Delta^2(\xi)} \pm \varrho_\Delta(\xi) \right) \tag{III.2.15}$$

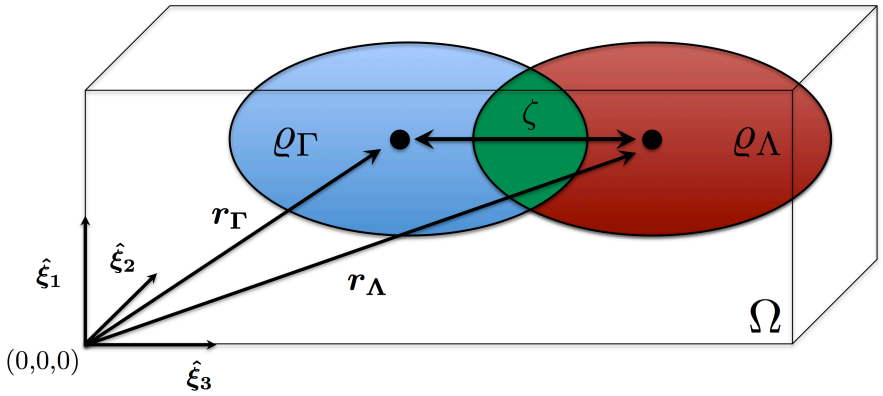


FIGURE III.2.5 – Evaluation de la distance séparant les centroïdes de la densité de détachement et d'attachement.

La quantité de charge transférée, χ, peut être évaluée, de même qu'une distance entre les centroïdes de charge de ϱ_+ et ϱ_-

$$\chi_\omega = \int_{\mathbb{R}^3} d^3\xi\ \varrho_\omega(\xi) \quad \Rightarrow \quad \chi = \frac{1}{2}\sum_{\omega=+,-}\chi_\omega \quad ; \quad \xi_i^\omega = \chi_\omega^{-1}\int_{\mathbb{R}^3} d^3\xi\ \varrho_\omega(\xi)\,\xi_i \qquad i=1,2,3 \tag{III.2.16}$$

où ω correspond à « + » ou « - » suivant la fonction de variation de densité considérée. La norme du rayon vecteur correspondant aux coordonnées des centroïdes, r_ω, de même que la distance inter-centroïde, $\zeta_\pm$, peuvent s'obtenir de la manière suivante :

$$r_\omega = \left\{\sum_{i=1}^{3}\left(\xi_i^\omega\right)^2\right\}^{1/2} \qquad \zeta_\pm = \left\{\sum_{i=1}^{3}\left(\xi_i^+ - \xi_i^-\right)^2\right\}^{1/2} \tag{III.2.17}$$

Notons que les indices χ et $\zeta_\pm$ décrits ci-dessus correspondent aux respectivement aux indices q_{CT} et D_{CT} développés par les groupes de Jacquemin et Adamo (voir les références [325–331]).

Nous aimerions ajouter qu'une méthode alternative implique les densités de détachement et d'attachement plutôt que les densités de l'état fondamental et excité, et que les quantités χ et $\zeta_\pm$ peuvent également être déduites de ces densités

$$\tilde{\varrho}_\Delta(\xi) = \varrho_{\mathbf{\Lambda}}(\xi) - \varrho_{\mathbf{\Gamma}}(\xi) \qquad \tilde{\varrho}_\pm(\xi) = \frac{1}{2}\left(\sqrt{\tilde{\varrho}_\Delta^2(\xi)} \pm \tilde{\varrho}_\Delta(\xi)\right) \tag{III.2.18}$$

où le symbole « $\sim$ » rappelle l'origine ($\mathbf{\Gamma}/\mathbf{\Lambda}$) de la dérivation de la quantité dont il

est question. Etant donné que

$$\mathbf{\Delta} = \mathbf{P}_\mathrm{X} - \mathbf{P}_0 = \mathbf{\Lambda} - \mathbf{\Gamma} \quad \Rightarrow \quad \varrho_\Delta(\xi) \equiv \tilde{\varrho}_\Delta(\xi) \quad \forall \xi \tag{III.2.19}$$

il est possible de démontrer que $\varrho_\omega(\xi) = \tilde{\varrho}_\omega(\xi)$, ce qui signifie que $\chi_\omega = \tilde{\chi}_\omega$. Cela implique

$$\chi \equiv \tilde{\chi} = \frac{1}{2} \sum_{\omega=+,-} \tilde{\chi}_\omega \quad ; \quad \xi_i^\omega = \tilde{\xi}_i^\omega \Rightarrow \zeta_\pm = \tilde{\zeta}_\pm \tag{III.2.20}$$

c'est-à-dire que les distances inter-centroïde dérivées par la variation de densité entre état fondamental et excité et par la différence entre densités d'attachement et de détachement seront identiques, ainsi que nous le montrons à la référence [343].

L'obtention des fonctions $\tilde{\varrho}_+$ et $\tilde{\varrho}_-$ est décrite graphiquement à la figure III.2.6, tandis que la figure III.2.7 décrit l'obtention de $\tilde{\zeta}_\pm$.

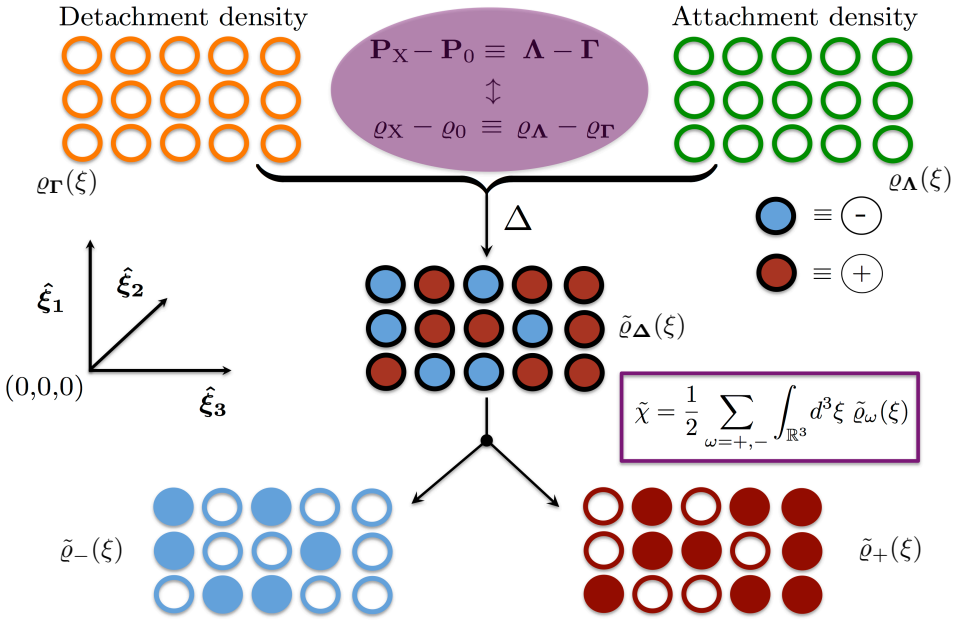


FIGURE III.2.6 – Obtention des fonctions $\tilde{\varrho}_+$ et $\tilde{\varrho}_-$ ainsi que de $\tilde{\chi}$ à partir de la densité de l'état fondamental et de l'état excité.

Nous avions précédemment montré que les matrices densité de détachement et d'attachement pouvaient être dérivées à partir des orbitales naturelles de transition. Cela signifie que

$$\phi_S^\mathrm{NTO} = \phi_S \Leftarrow \mathbf{\Lambda}^\mathrm{NTO} - \mathbf{\Gamma}^\mathrm{NTO} = \mathbf{\Lambda} - \mathbf{\Gamma} \Rightarrow \tilde{\chi}_\omega^\mathrm{NTO} = \tilde{\chi}_\omega \; ; \; \tilde{\zeta}_\pm^\mathrm{NTO} = \tilde{\zeta}_\pm \tag{III.2.21}$$

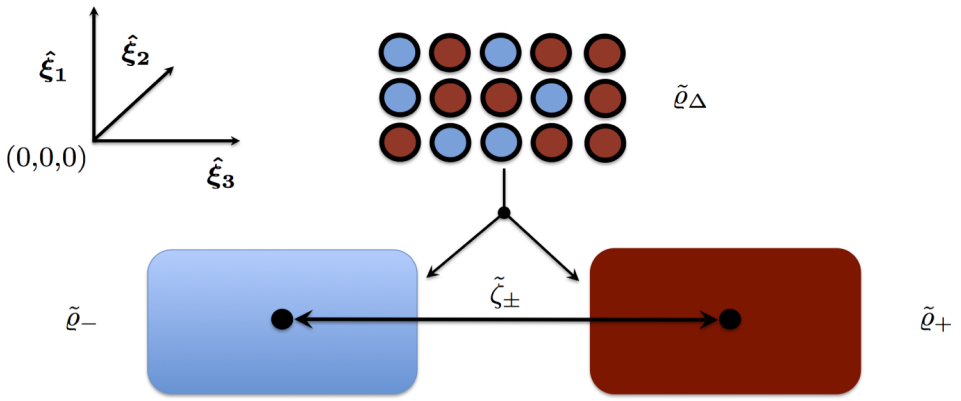


FIGURE III.2.7 – Illustration de la métrique $\tilde{\zeta}_\pm$, obtenue à partir des densités $\tilde{\varrho}_\pm$.

Les différents descripteurs peuvent donc être évalués de plusieurs manières différentes.

Il est important de faire remarquer que les valeurs de $\zeta_\pm$ ($\tilde{\zeta}_\pm$) seront différentes de celles de ζ, calculées grâce aux densités de détachement et d'attachement sans transformation intermédiaire. L'obtention de $\zeta_\pm$ ($\tilde{\zeta}_\pm$) implique de prendre la différence entre deux fonctions densité dans l'espace direct, ce qui signifie que lors du calcul des distances inter-centroïde tout recouvrement entre les densités de l'état fondamental et excité (de détachement et d'attachement) éludera les contributions respectives des fonctions densité intervenant dans ce recouvrement. Cela entraînera une différence entre les valeurs de ζ et de $\zeta_\pm$ ($\tilde{\zeta}_\pm$). Par construction, il est possible de montrer que $\zeta_\pm$ ($\tilde{\zeta}_\pm$) prendra toujours des valeurs supérieures ou égales à ζ. Cette propriété est illustrée à la figure III.2.8 où nous présentons les variations δ_ω dans l'évaluation de r_ω par la fonction différence de densité et par le calcul direct impliquant les densités de détachement et d'attachement. De plus, si deux accepteurs sont disposés symétriquement autour d'un fragment donneur central, même un transfert de charge à longue distance résultera en des distances nulles entre rayons vecteurs de centroïdes de densité de détachement et d'attachement, dues à la coïncidence des coordonnées de ces centroïdes, ainsi que montré à la figure III.2.9.

Ce problème est également présent lorsqu'il n'y a pas de donneur central, ou encore dans le cas de complexes homoleptiques de métal de transition pour lesquels la transition ciblée est de nature MLCT. Cela constitue clairement une des grandes limitations de l'approche vectorielle à la quantification de la localité des états excités

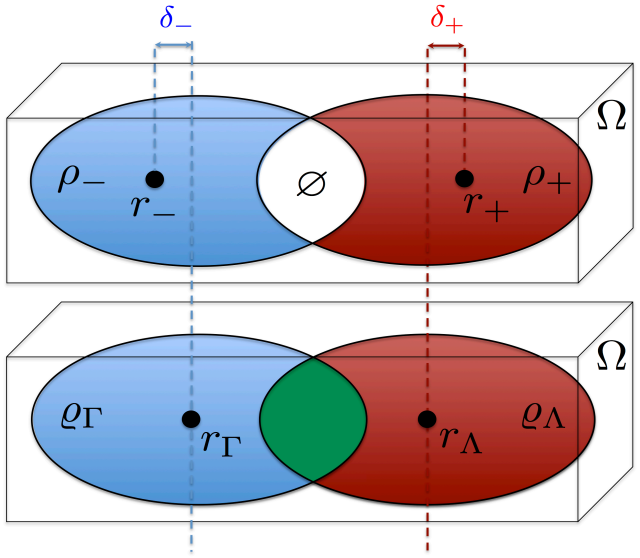


FIGURE III.2.8 – Divergences entre les modèles ζ et $\zeta_\pm$.

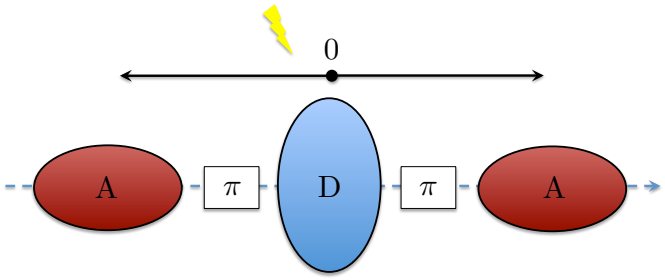


FIGURE III.2.9 – Illustration de la nullité des distances intercentroïdes pour les systèmes A–π–D–π–A.

qui peut être évitée en ayant recours à l'évaluation d'une intégrale de recouvrement.

III.2.1.3 Vers un descripteur moléculaire unique, ψ

Dans ce paragraphe, nous montrerons que l'indice $\tilde{\chi}$ peut être normalisé en $\tilde{\varphi}$ et utilisé avec ϕ_S afin de générer notre dernier descripteur, plus général, ψ [344]. L'équation (III.2.18) nous permet de déduire que

$$\forall \xi \mid \varrho_{\mathbf{\Lambda}}(\xi) \geq \varrho_{\mathbf{\Gamma}}(\xi) \ , \ +\tilde{\varrho}_+(\xi) = \tilde{\varrho}_\Delta(\xi) \leq +\varrho_{\mathbf{\Lambda}}(\xi) \tag{III.2.22}$$

et

$$\forall \xi \mid \varrho_{\mathbf{\Lambda}}(\xi) \leq \varrho_{\mathbf{\Gamma}}(\xi) \ , \ -\tilde{\varrho}_-(\xi) = \tilde{\varrho}_\Delta(\xi) \geq -\varrho_{\mathbf{\Gamma}}(\xi) \tag{III.2.23}$$

ce qui nous mène à

$$\tilde{\varrho}_+(\xi) \leq \varrho_{\mathbf{\Lambda}}(\xi) \;\; \forall \xi \mid \tilde{\varrho}_\Delta(\xi) \geq 0 \qquad \& \qquad \tilde{\varrho}_-(\xi) \leq \varrho_{\mathbf{\Gamma}}(\xi) \;\; \forall \xi \mid \tilde{\varrho}_\Delta(\xi) \leq 0 \quad \text{(III.2.24)}$$

Considérant la définition de χ et l'équation précédente, nous pouvons déduire que

$$\tilde{\chi} = \frac{1}{2} \sum_{\omega=+,-} \int_{\mathbb{R}^3} d^3\xi \; \tilde{\varrho}_\omega(\xi) \;\leq\; \frac{1}{2} \sum_{\boldsymbol{\tau}=\mathbf{\Gamma},\mathbf{\Lambda}} \int_{\mathbb{R}^3} d^3\xi \; \varrho_{\boldsymbol{\tau}}(\xi) = \vartheta \quad \Rightarrow \quad \exists! \, \tilde{\varphi} = \vartheta^{-1}\tilde{\chi} \mid \tilde{\varphi} \in [0\,;1] \quad \text{(III.2.25)}$$

Nous sommes donc en présence de deux métriques normalisées : ϕ_S et $\tilde{\varphi}$. Leurs définitions tirent leurs origines d'opérations de scission d'ensemble de valeurs, réalisées dans des espaces distincts et suivies d'une intégration numérique dans l'espace direct. L'information ainsi obtenue est donc différente (bien que complémentaire) selon le modèle considéré. Nous pouvons donc créer un nombre complexe, Φ, dont la partie réelle sera l'indice de transfert de charge normalisé et dont la partie imaginaire sera l'intégrale de recouvrement

$$\Phi = \tilde{\varphi} + i\phi_S \quad \Longrightarrow \quad 4\,\frac{\Phi\Phi^*}{(\Phi+\Phi^*)^2} - 1 = \left(\frac{\phi_S}{\tilde{\varphi}}\right)^2 \qquad \text{(III.2.26)}$$

Nous pouvons projeter Φ dans un plan d'Argand, comme dans le cas de la figure III.2.10 où nous avons pris un simple système push-pull comme exemple illustratif. Il est possible dans cette projection de se référer à un angle θ_S

$$\begin{array}{rcl} \theta_S \;:\; \mathbb{C} & \longrightarrow & \mathbb{R}^+ \\ \Phi & \longmapsto & \arctan \underbrace{\sqrt{4\,\dfrac{\Phi\Phi^*}{(\Phi+\Phi^*)^2} - 1}}_{\dfrac{\phi_S}{\tilde{\varphi}}} \end{array} \qquad \theta_S \;\in\; \left[0\,;\frac{\pi}{2}\right[\qquad \text{(III.2.27)}$$

θ est l'angle formé entre l'axe des abscisses (l'axe réel) et la projection de Φ depuis l'origine vers le cercle trigonométrique dans le premier cadran. Ses valeurs sont limitées entre 0 et $\pi/2$ ce qui nous permet d'écrire notre descripteur général ψ

comme

$$\begin{array}{rcl} \psi \,:\, \mathbb{R}_1^+ \times \mathbb{R}_0^+ & \longrightarrow & \mathbb{R}_1^+ \\ (\phi_S\,,\tilde{\varphi}) & \longmapsto & 2\pi^{-1} \underbrace{\arctan\left(\frac{\phi_S}{\tilde{\varphi}}\right)}_{\theta_S} \equiv \frac{2\theta_S}{\pi} \end{array} \qquad \psi \in [0\,;1[\quad \text{(III.2.28)}$$

ce qui signifie que ψ est une normalisation de θ_S. Dans l'équation précédente, $\mathbb{R}_x^+$ désigne l'ensemble des réels positifs duquel a été ôté le nombre x ($\mathbb{R}^+\backslash\{x\}$). Afin d'éviter toute singularité dans la définition de la fonction ψ, nous avons exclus de son domaine toute valeur de ϕ_S et $\tilde{\chi}$ qui mènerait au cas non-physique où la capture d'un photon n'entraîne aucune fluctuation de densité électronique. La projection de Φ dans le plan complexe a donc permis une visualisation graphique simple et élégante (figure III.2.10) de la localité d'une transition électronique tout en offrant une analyse quantitative à travers la métrique ψ de la potentialité qu'a un chromophore à voir son nuage électronique polarisé par l'absorption de lumière. Un exemple plus détaillé sera donné au chapitre IV.1.

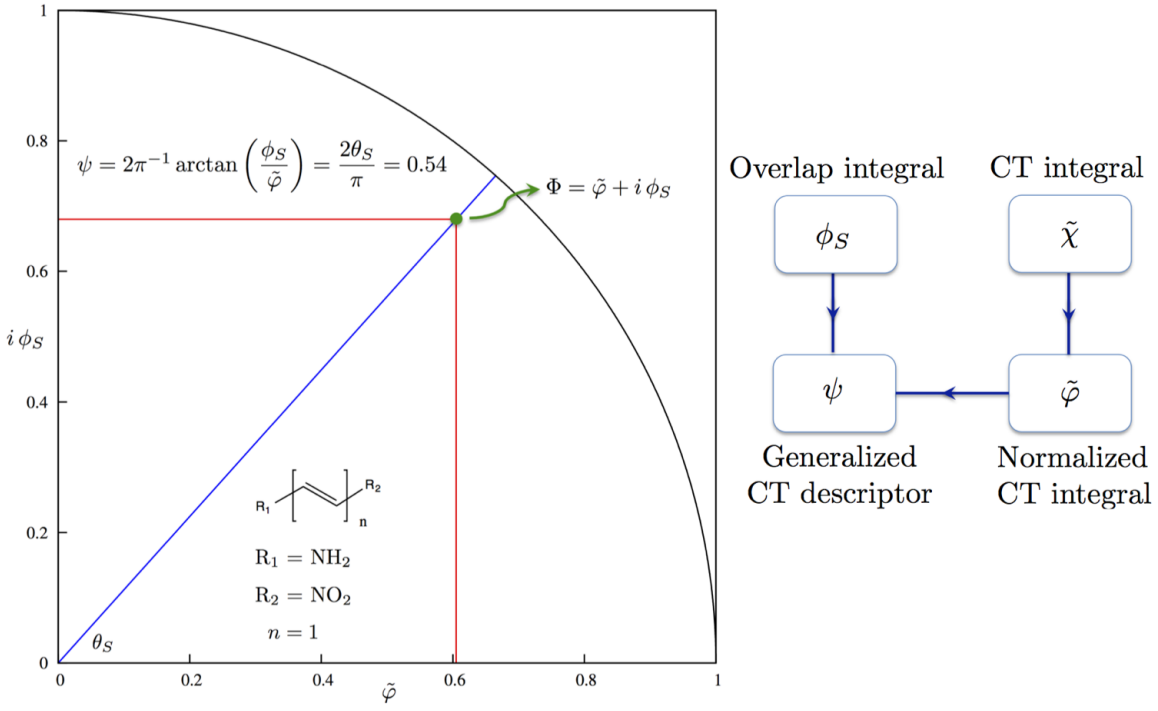


FIGURE III.2.10 – Illustration du descripteur ψ pour un système moléculaire modèle.

III.2.1.4 Evaluation de ϕ_S, φ et ψ par l'algèbre linéaire

Prenons un jeu de K fonctions de base ayant pour matrice de recouvrement $\mathbf{S}$ $(K \times K)$. Nous pouvons définir deux nouveaux jeux de fonctions $\{\eta = 1 \mid \gamma_1 \, , \lambda_1\}$ and $\{\eta = 2 \mid \gamma_2 \, , \lambda_2\}$

$$\left.\begin{aligned} \gamma_\eta(k) &= (\boldsymbol{S}^x \boldsymbol{\Gamma} \boldsymbol{S}^y)_{kk} \\ \lambda_\eta(k) &= (\boldsymbol{S}^x \boldsymbol{\Lambda} \boldsymbol{S}^y)_{kk} \end{aligned}\right\} \; k \subset \{1 \, , K\} \qquad \eta = 1, 2 \qquad x = \frac{2-\eta}{1+\eta} \qquad y = 1 - x \tag{III.2.29}$$

Une valeur de η égale à 1 désignera une analyse de population de détachement/attachement de type Löwdin tandis qu'une valeur de η égale à deux dénotera plutôt une approche de type Mulliken. Pour une question de compacité de la représentation mathématique de notre approche, nous conserverons l'indice η dans la suite de notre développement pour désigner l'une ou l'autre de ces analyses de population.

Nous pouvons ensuite réaliser deux opérations préliminaires en prenant la différence et le produit entre les éléments des fonctions λ et γ

$$\mu_\eta(k) = \lambda_\eta(k) - \gamma_\eta(k) \qquad \Omega_\eta(k) = \lambda_\eta(k)\gamma_\eta(k) \tag{III.2.30}$$

Nous observons que l'obtention de μ est similaire à celle de $\tilde{\varrho}_\Delta$ dans (III.2.18). Il est maintenant possible de dériver le facteur de normalisation ϑ

$$\vartheta_\eta = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{K} \sum_{\zeta=\gamma,\lambda} \zeta_\eta(k) \tag{III.2.31}$$

A partir de μ nous obtenons deux jeux de fonctions similaires à σ_- et σ_+, $\{\mu_1^- \, , \, \mu_1^+\}$ et $\{\mu_2^- \, , \, \mu_2^+\}$

$$\mu_\eta^\pm(k) = \frac{1}{2}\left(\sqrt{\mu_\eta^2(k)} \pm \mu_\eta(k)\right) \tag{III.2.32}$$

et nous donnons une première approximation à l'indice $\tilde{\chi}$

$$\tilde{\chi}_\eta^\pm = \sum_{k=1}^{K} \mu_\eta^\pm(k) \quad \Longrightarrow \quad \tilde{\chi}_\eta = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{K} \sum_{\omega=+,-} \mu_\eta^\omega(k) = \frac{1}{2} \sum_{\omega=+,-} \tilde{\chi}_\eta^\omega \tag{III.2.33}$$

Les fonctions Ω quant à elles nous offrent une approximation de ϕ_S par l'algèbre

linéaire :

$$\left.\begin{array}{l}\Omega_1(k) \in \mathbb{R}^+ \\ \Omega_2(k) \in \mathbb{R}\end{array}\right\} \Rightarrow \phi_S^{\Omega}(\eta) = \vartheta_\eta^{-1} \sum_{k=1}^{K} \left[\frac{1}{\eta}\sqrt{\Omega_\eta^\eta(k)} + \left(\frac{\eta-1}{\eta}\right)\Omega_\eta(k)\right]^{1/\eta} \in [0\,;1[\tag{III.2.34}$$

Une simple transformation nous permet finalement d'obtenir $\tilde{\varphi}$, Φ et ψ

$$\tilde{\varphi}_\eta = \vartheta_\eta^{-1}\tilde{\chi}_\eta \qquad \Phi(\eta) = \tilde{\varphi}_\eta + i\phi_S^{\Omega}(\eta) \qquad \Rightarrow \qquad \psi_\eta = 2\pi^{-1}\arctan\left(\frac{\phi_S^{\Omega}(\eta)}{\tilde{\varphi}_\eta}\right) \tag{III.2.35}$$

Le processus complet de dérivation des différents descripteurs par l'algèbre linéaire est résumé à la figure III.2.11.

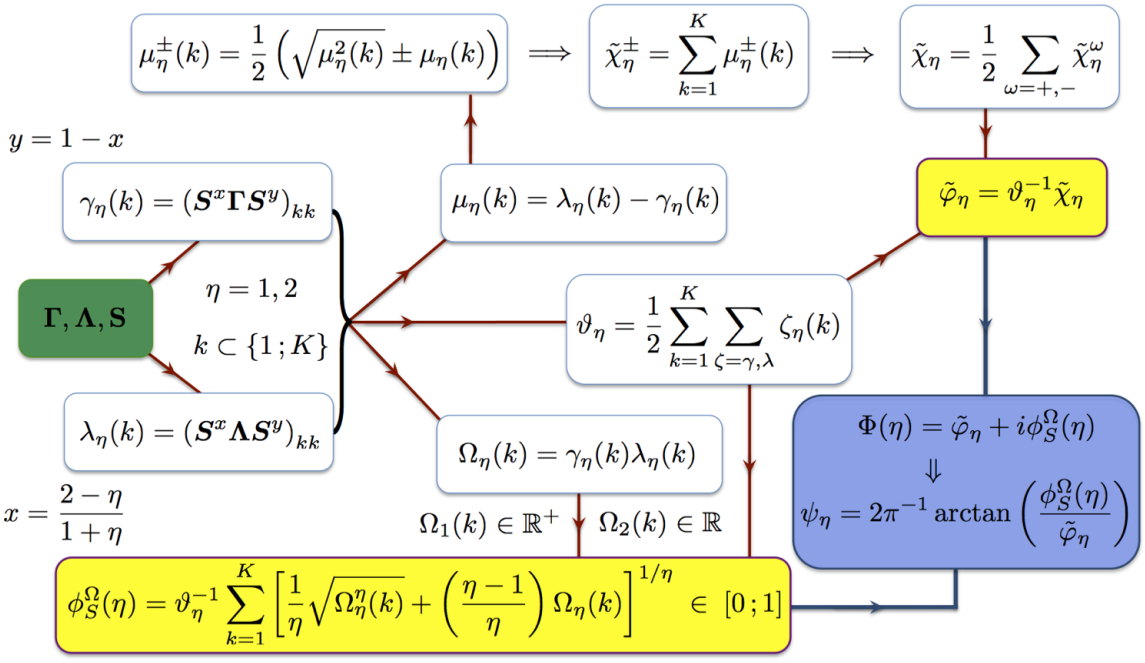


FIGURE III.2.11 – Dérivation de ϕ_S, φ et ψ par l'algèbre linéaire.

Finalement, précisons qu'il est également possible de dériver ψ (noté $\psi^{\boldsymbol{\Delta}}$ à la table III.1.4) par intégration numérique comme par l'algèbre linéaire à partir de la matrice densité (canonique) de transition $\psi^{\mathbf{T}}$ ($\psi^{\boldsymbol{\Gamma}}$).

DANS cette troisième partie, nous avons rapporté dans le détail les éléments de développement théorique et méthodologique qui ont été entrepris durant cette thèse.

Notre réinterprétation de la matrice densité de transition dans un espace tensoriel a tout d'abord été exposée, ainsi que l'introduction d'une matrice canonique densité de transition, dont la construction et l'exploitation nous a permis de valider l'interprétation de la corrélation trou-particule/particule-trou établie lors de notre analyse par l'algèbre tensoriel de la projection du noyau matrice densité de transition dans un espace tensoriel de transition.

Nous avons ensuite introduit un nouvel indice nous permettant de quantifier la localité d'une transition électronique. Cet indice a ensuite été généralisé, et il a été démontré que la dérivation de ces descripteurs quantiques n'est pas unique. Une alternative a en effet été présentée, où la matrice densité de transition sert de point de départ.

L'évaluation de ces métriques moléculaires a été approchée par une méthode impliquant exclusivement l'algèbre linéaire, proposée comme alternative à l'intégration numérique, plus demandeuse en termes de ressources calculatoires.

Quatrième partie

APPLICATIONS

Introduction générale

Nous ouvrons ici le volet applicatif de cette thèse. Après avoir passé en revue une série de méthodes permettant d'accéder de manière approchée à l'état fondamental et aux états électroniques excités d'un système, ainsi que des méthodes permettant de prendre en compte les effets d'environnement et d'analyser la topologie d'une transition, nous allons maintenant appliquer une partie de ces stratégies aux calculs de propriétés remarquables liées aux états excités moléculaires.

Dans un premier temps, nous passerons en revue au chapitre IV.1 l'utilisation de nos descripteurs quantiques pour sonder la localité des états excités de composés modèles cités en introduction de ce document. Nous dresserons des liens entre certains d'entre eux et montrerons qu'ils permettent de diagnostiquer la pertinence du choix d'une fonctionnelle d'échange-corrélation pour le calcul d'états excités.

Nous considérerons ensuite au chapitre IV.2 l'application de protocoles calculatoires basés sur la TDDFT pour l'évaluation de la capacité de chromophores (in)organiques à générer un photocourant.

Le chapitre IV.3 sera quant à lui dédié aux études d'interactions remarquables entre paires de chromophores. Le couplage excitonique et les sondes à explosifs y seront traités.

Un autre type de sonde sera étudié au chapitre IV.4 : la sonde solvatochromique **B30**. La variabilité de son comportement relatif à l'absorption lumineuse sera mise en relation avec le milieu dans lequel la sonde se trouve au moyen de la méthode IEF-PCM.

Finalement, nous traiterons au chapitre IV.5 de systèmes d'intérêt biologique, dont les états excités seront calculés à l'aide de la stratégie couplant la dynamique moléculaire aux méthodes hybrides QM-MM.

Tous les calculs de chimie quantique entrepris dans cette partie ont été réalisés avec la révision B.01 du programme Gaussian 09 [346], et les traitement post-calculs quantiques (densités de détachement/attachement, NTOs, calcul de descripteurs quantiques) ont été obtenus avec notre suite logicielle NancyEX [347] en utilisant les grilles tridimensionnelles de l'utilitaire Cubegen de Gaussian 09.

Les géométries d'équilibre ont été obtenues avec la méthode DFT. Lorsque cela était possible, nous avons réalisé un calcul de fréquences pour vérifier que les extrema d'énergie ainsi déduits ne correspondaient pas à des états de transition. Les états excités ont été obtenus avec la méthode de la réponse linéaire hors-équilibre TDDFT en suivant le principe de Franck-Condon relatif aux transitions verticales et sans prendre en compte les effets de relaxation de densité obtenus avec le Z-vecteur.

Les bases utilisées sont des bases split-valence [225] ou la base LANL2DZ incluant un potentiel de coeur effectif [226, 227], et les fonctionnelles utilisées en (TD)DFT sont les fonctionnelles usuelles listées à la section II.2.4.2.

Lorsque les systèmes sont placés dans un solvant traité comme un continuum polarisable durant la simulation, la méthode IEF-PCM hors-équilibre implémentée dans Gaussian 09 a été utilisée pour la solvatation implicite, avec des rayons de cavitation UFF (*Universal Force Field*) et en incluant un traitement explicite des atomes d'hydrogène. Le traitement explicite de l'environnement rapporté au chapitre IV.5 a été réalisé en utilisant l'interface entre Gaussian 09 localement modifié et Tinker 4.2 [348].

Les détails complets de nos applications sont repris aux références [349–357].

Chapitre IV.1

ETUDES TOPOLOGIQUES

Ce premier chapitre rapporte les résultats de nos investigations relatives à l'analyse topologique des transitions électroniques à travers le calcul des indicateurs quantiques repris au chapitre III.2.

En particulier, l'évaluation des différents descripteurs (existants ou nouvellement développés) a été appliquée à des systèmes moléculaires dont les détails relatifs à leur structure sont repris à la figure IV.1.1 et à la table IV.1.1.

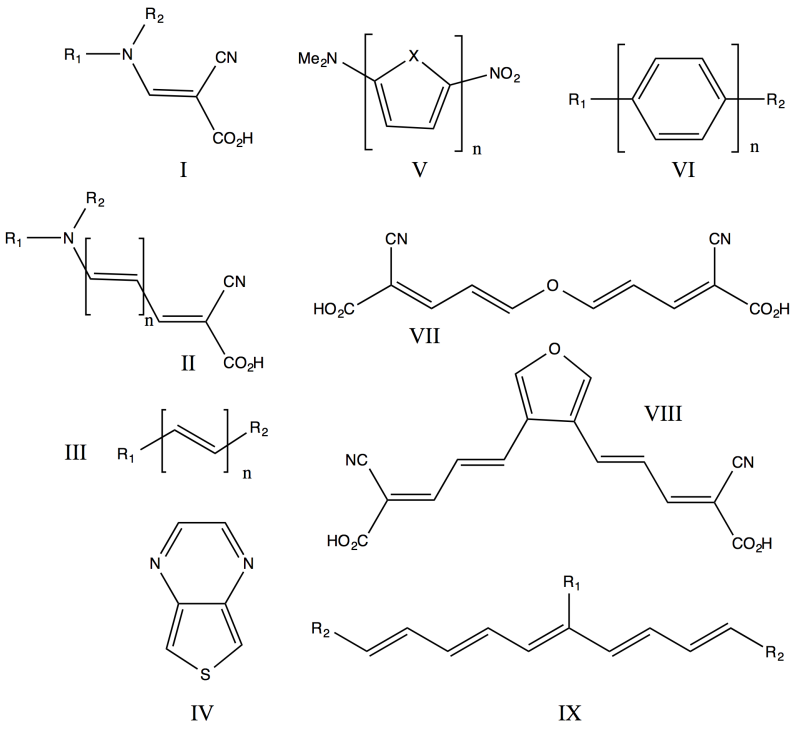


FIGURE IV.1.1 – Chromophores utilisés pour les études de caractérisation topologique.

I-(a,b)	R_1=R_2=(H,Me)	nII-(a,b)	R_1=R_2=(H,Me)
nIII-(a,b)	R_1=R_2=(NMe_2,NO_2)	nIII-(c,d)	R_1=(NH_2,NMe_2),R_2=NO_2
IV-n	n=(1,36)	nV-X	X=(NH,O,S,Se)
nVI-(a,b)	R_1=R_2=(NMe_2,NO_2)	nVI-c	R_1=NMe_2,R_2=NO_2
IX-a	R_1=NO_2,R_2=NMe_2	IX-b	R_1=NMe_2,R_2=NO_2

TABLEAU IV.1.1 – Fragments R_1 et R_2 et hétéroatomes X présents sur les chromophores I à IX – voir la figure IV.1.1 – utilisés pour l'application des descripteurs topologiques. Dans le cas des composés II, III, V et VI, n est compris entre un et cinq.

Nous avons divisé le jeu de molécules-test de la figure IV.1.1 et de la table IV.1.1 en plusieurs parties. La première (Set **1**) comprend l'ensemble des composés de la figure IV.1.1 sauf les dérivés de IV. Leur géométrie a été optimisée avec le niveau de théorie PBE0/6-311G(d,p) et les états excités ont été calculés avec la base 6-311++G(2d,p) et les fonctionnelles d'échange-corrélation PBE0, B3LYP et CAM-B3LYP, ce qui nous permettra de donner un commentaire relatif à l'usage d'une fonctionnelle à séparation de portée. En effet, nous nous attendons à trouver des valeurs moins élevées de ϕ_S avec une fonctionnelle hybride n'incluant pas de correction à longue portée, puisque ces fonctionnelles sont connus pour surestimer le transfert de charge. Les calculs ont été réalisés dans le vide et en phase liquide (PCM) avec comme solvant l'acétonitrile afin d'évaluer l'influence de la solvatation.

Le Set **1** comprend entre autres des molécules de type α,ω-NMe_2,NO_2 avec les fragments terminaux séparés par une ou plusieurs doubles liaisons (nIII-d), un ou plusieurs phényles (nVI-c), un ou plusieurs thiophènes, pyrroles, furanes, sélénophènes (nV-X) avec n allant de un à cinq. La plupart de ces composés ont été tirés des études de Ciofini et al [326] où une analyse basée sur les métriques χ et $\zeta_\pm$ avait été proposée.

Le second jeu de molécules (Set **2**) a été étudié par Jacquemin et al [330], avec la même méthodologie que dans [326]. Le coeur commun aux trente-six molécules est rappelé à la figure IV.1.1 (composé IV). Ces dérivés ont été étudiés avec le niveau de théorie CAM-B3LYP/6-311+G(2d,p)//PBE0/6-311G(d,p) en cohérence avec la référence [330].

Le dernier jeu de composés moléculaires (Set **3**) provient de la référence [335].

Il s'agit d'un jeu de molécules-modèles pour l'évaluation de la quantité λ de Tozer-Helgaker permettant de délivrer un diagnostic sur les fonctionnelles d'échange-corrélation utilisées pour calculer les états excités en corrélant l'erreur obtenue sur l'énergie de transition et la valeur de λ. Nous avons reproduit les calculs du Set **3**, dont les détails peuvent être trouvés [335] et ne sont donc pas répétés ici, afin d'évaluer la quantité ϕ_S que nous avons nouvellement développée pour mettre en évidence le même type de corrélation et ainsi valider l'usage de ϕ_S en tant que test diagnostique des fonctionnelles d'échange-corrélation.

Pour toutes les molécules reprises dans ce chapitre, six états excités ont été calculés. L'ensemble des résultats relatifs à ces calculs se trouve dans les références [342–344] et nous ferons ici une synthèse des éléments les plus impactants de ces résultats.

IV.1.1 Illustration des différents descripteurs

Cette section reprend une illustration des diverses métriques exposées au chapitre III.2. Nous tenterons ici d'étudier l'influence de l'extension spatiale des ponts entre les fragments moléculaires terminaux et la valeur de ces indicateurs. Nous démontrerons également l'équivalence entre la dérivation des descripteurs quantiques à partir de la matrice différence de densité et la matrice densité de transition.

IV.1.1.1 Evaluation de ϕ_S

Le descripteur ϕ_S a été tout d'abord calculé pour les composés nV-X du Set **1**. La figure IV.1.2 montre l'évolution de la valeur de ϕ_S en fonction du nombre de sous-unités de la partie π des composés D-π-A rapportés. Cette figure compare les résultats obtenus avec B3LYP et CAM-B3LYP en phase liquide et dans le vide.

Tandis que B3LYP a tendance à délocaliser la densité électronique avec une magnitude croissante en fonction du nombre de sous-unité du pont π, on observe une certaine saturation de la valeur de ϕ_S lorsque la fonctionnelle CAM-B3LYP est utilisée, ce qui montre bien que la séparation de portée de CAM-B3LYP mène à une diminution de la fluctuation de l'amplitude de ϕ_S. Ce phénomène a un certain sens

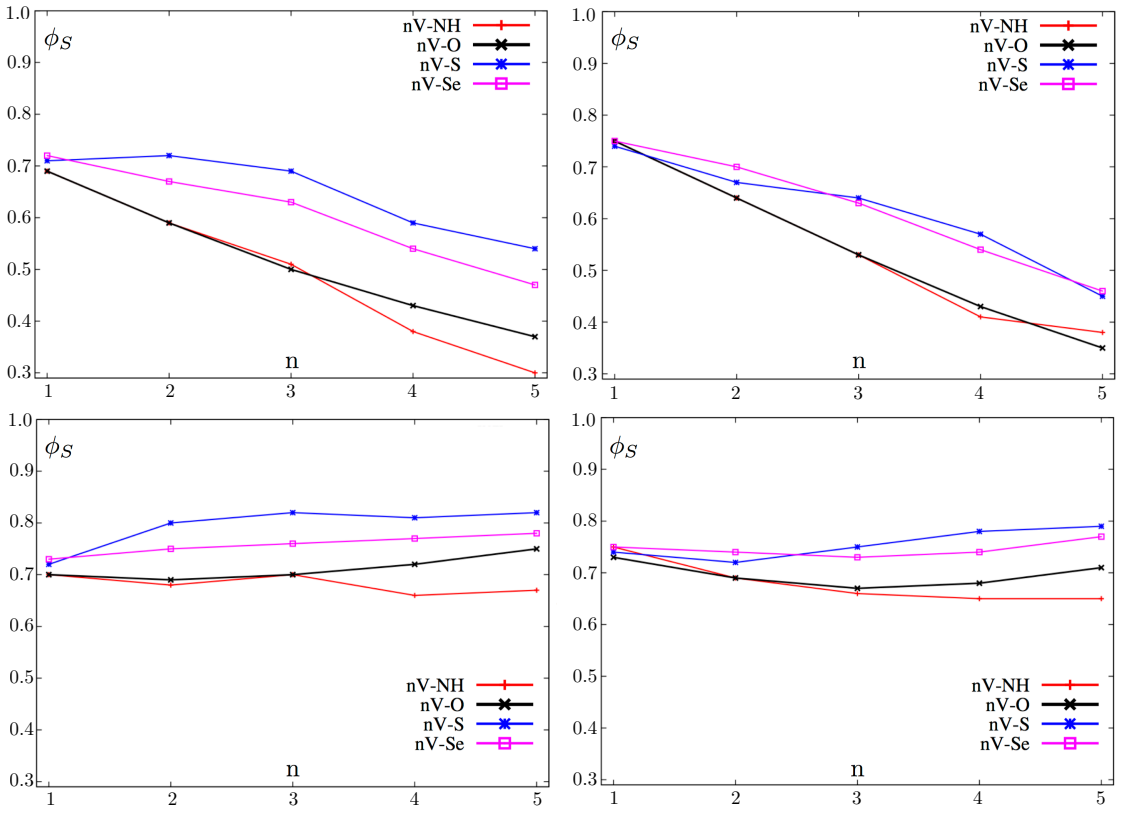


FIGURE IV.1.2 – Influence de l'extension spatiale du pont moléculaire sur la localité (ϕ_S) du transfert de charge obtenu avec B3LYP (haut) et CAM-B3LYP (bas) dans le vide (gauche) et l'acétonitrile (droite).

car il est en effet attendu qu'une certaine saturation apparaisse lorsque la distance entre le trou et la particule devient trop important. Cette tendance n'est pas reproduite par B3LYP (ni par PBE0 qui a délivré des résultats proches de ceux de B3LYP).

De manière assez intéressante, nous observons une division du groupe nV-X en deux parties : les oligo-pyrroles et oligo-furanes forment un sous-groupe et les oligo-thiophènes et oligo-sélénophènes en forment un autre. Les résultats obtenus avec B3LYP et CAM-B3LYP dans le vide ou en phase liquide indiquent tous que le premier de ces sous-groupes montre une plus forte polarisation du nuage électronique quel que soit la taille du pont π.

Les calculs incluant les effets de solvant ont permis de mettre en évidence le fait qu'une phase liquide (la présence d'un milieu diélectrique au voisinage du chro-

mophore) favorise la séparation de charge puisque la valeur de l'indicateur ϕ_S est systématiquement inférieure lorsque le chromophore est solvaté.

Les composés nVI-c reproduisent également ce type de comportement, mais le calcul de ϕ_S à partir d'états excités obtenus avec PBE0 dans l'acétonitrile nous montre que ces dérivés sont plus sensibles à une augmentation de la taille de l'espaceur π, avec une valeur de ϕ_S allant de 0.62 (n=1) à 0.17 (n=5). Le dernier cas a été utilisé au chapitre III.2 pour illustrer le cas extrême d'un transfert de charge à longue portée (voir figure III.2.2).

A la différence des systèmes que nous venons de caractériser, les molécules dont les fragments terminaux sont espacés par un oligoène présentent une variation de la magnitude de ϕ_S bien moindre que celle des dérivés nV-X et nVI-c. Cela nous mène donc à la conclusion qu'un tel espaceur rend la molécule moins sensible à une augmentation du nombre de sous-unités π, possiblement en raison du fait que la communication entre le fragment donneur et l'accepteur est plus élevée à cause de la planéité du système. La forte communication entre donneur et accepteur mène donc sensiblement à un grand recouvrement entre les densités du trou et de la particule, ce qui donne des valeurs de ϕ_S plus élevées.

A des fins de comparaison, nous avons voulu reproduire les calculs de ϕ_S pour les dérivés nV-S en utilisant la matrice différence de densité relaxée par la méthode du Z-vecteur afin de prendre en compte les effets de réorganisation de la densité électronique. Il ressort de cette comparaison que bien que les tendances générales soient correctement reproduites, l'amplitude de la variation de ϕ_S reste trop faible que pour considérer ce type de densités pour nos études en raison de la relaxation qui produit des effets multi-corps menant à un recouvrement systématiquement très élevé entre la densité de détachement et d'attachement.

La figure IV.1.3 renseigne la comparaison que nous avons effectuée à partir du Set **2** entre les descripteurs ϕ_S et ϕ_S^{NTO} ainsi que ϕ_S' dans l'approximation d'un simple couple de NTOs. Les dérivés considérés ont été sélectionnés lorsqu'il a été observé qu'un seul couple dominait indiscutablement l'expansion des NTOs.

On remarque que bien que l'approximation ϕ_S' puisse déjà être considérée comme fiable (R^2 de 0.991) dans le cas de systèmes dont la transition électronique peut

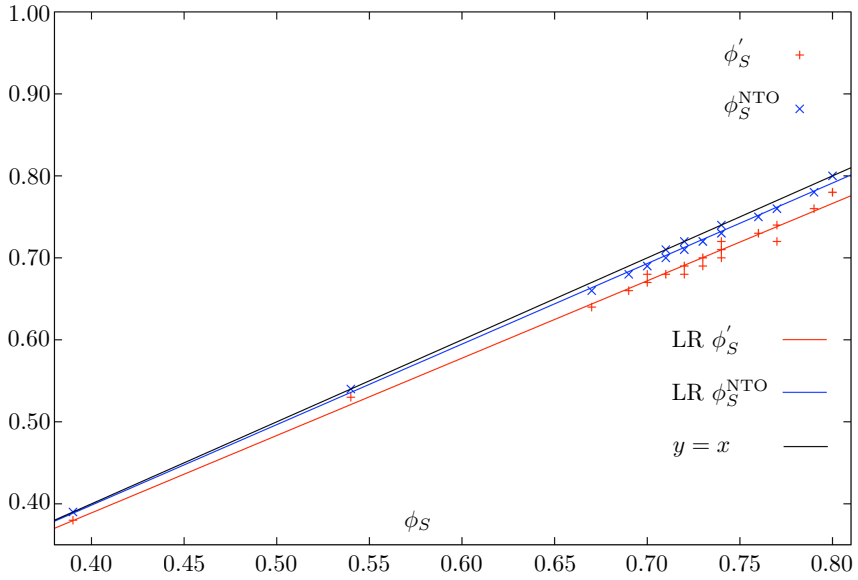


FIGURE IV.1.3 – Comparaison de ϕ_S avec ϕ_S^{NTO} et ϕ'_S pour les dérivés de IV (Set **2**) dont la production de NTOs a montré qu'un seul couple était strictement dominant.

être décrite par un seul couple de NTOs, l'indice ϕ_S^{NTO} peut définitivement être considéré comme identique à ϕ_S en raison d'un R^2 de 0.997, la déviation à l'unité étant uniquement due aux erreurs d'intégration numérique.

IV.1.1.2 Evaluation de $\tilde{\chi}$, ζ et $\tilde{\zeta}_{\pm}$

Nous rapportons maintenant les résultats relatifs à l'évaluation des métriques de transfert de charge $\tilde{\chi}$ (le déplacement de charge), ζ (la distance entre les centroïdes des densités de détachement et d'attachement) et $\tilde{\zeta}_{\pm}$ (la distance entre les centroïdes des densités de déplacement de charge). Nous voyons à nouveau une nette différence entre le comportement de la fonctionnelle B3LYP (PBE0) et CAM-B3LYP à travers ces indicateurs. En effet, les figures IV.1.4 et IV.1.5 rapportent l'évolution des indicateurs $\tilde{\chi}$ et ζ en fonction de la distance séparant les fragments terminaux des molécules appartenant au groupe nV-X.

Nous voyons directement en examinant les figures IV.1.4 et IV.1.5 que ces indicateurs $\tilde{\chi}$ offrent une analyse en totale cohérence avec celle que nous avions délivrée grâce à l'évaluation de l'indice ϕ_S relativement à l'importance de la séparation de portée et de la classification des dérivés en deux sous-groupes. En revanche, l'évaluation de la métrique $\tilde{\chi}$ nous enseigne que la séparation de portée dont les effets

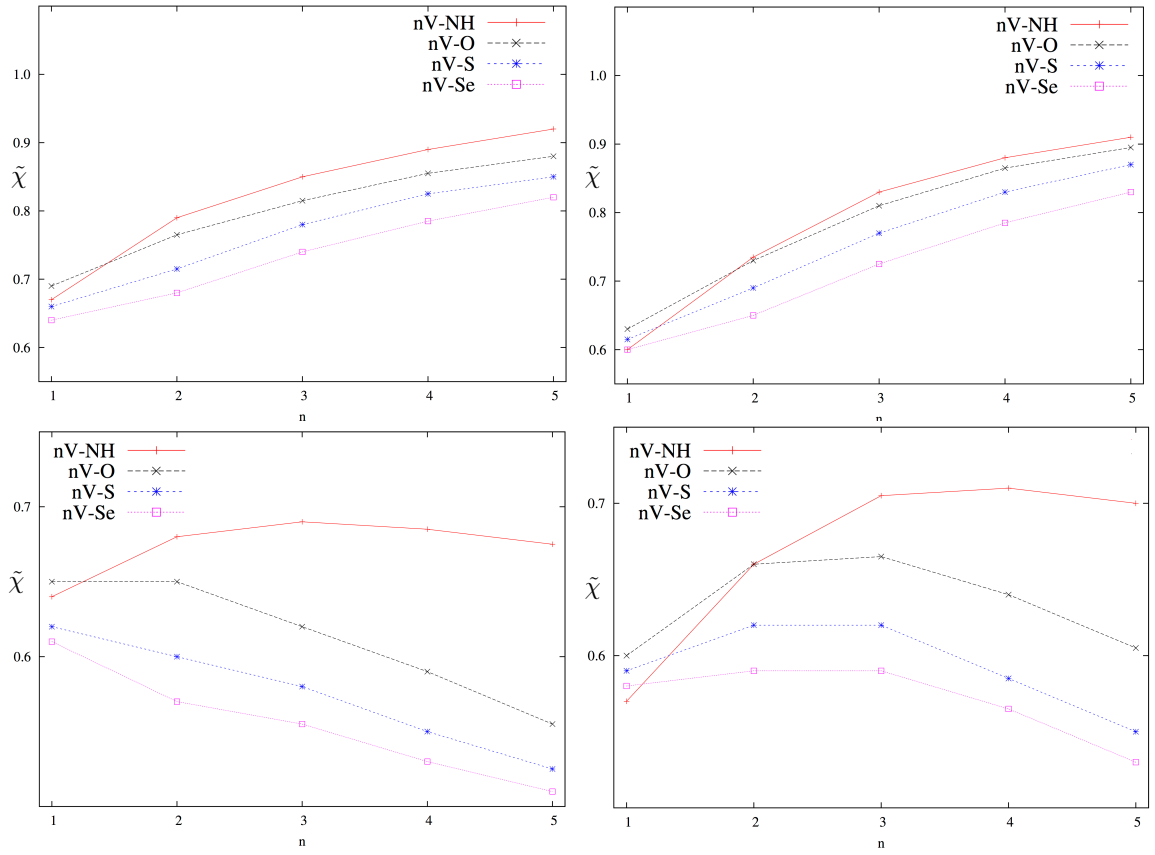


FIGURE IV.1.4 – Evaluation de l'indicateur $\tilde{\chi}$ pour le sous-groupe nV-X avec n variant de un à cinq. Les résultats sur $\tilde{\chi}$ sont reportés en relation avec les calculs impliquant B3LYP (haut) et CAM-B3LYP (bas) dans le vide (gauche) et l'acétonitrile (droite).

sont observés avec CAM-B3LYP pour ϕ_S sont encore plus soulignés si l'on considère un paramètre de transfert de charge plutôt qu'une intégrale de recouvrement.

Une des raisons possibles permettant d'expliquer le comportement de CAM-B3LYP vis-à-vis de la fluctuation des valeurs de $\tilde{\chi}$ est la diminution de la communication entre les fragments terminaux provoquée par la variation de l'angle dièdre entre les sous-unités du pont π au fur et à mesure que le nombre de ces sous-unités augmente. En effet, nous constatons qu'afin de minimiser les interactions stériques entre les sous-unités, les angles dièdres caractérisant les ponts pour un nombre de sous-unités croissant augmente de 7° entre $n = 2$ et $n = 5$.

Nous notons également que l'effet de solvant sur le descripteur ζ est cohérent avec celui sur ϕ_S puisque les valeurs de ζ sont plus basses dans l'acétonitrile que

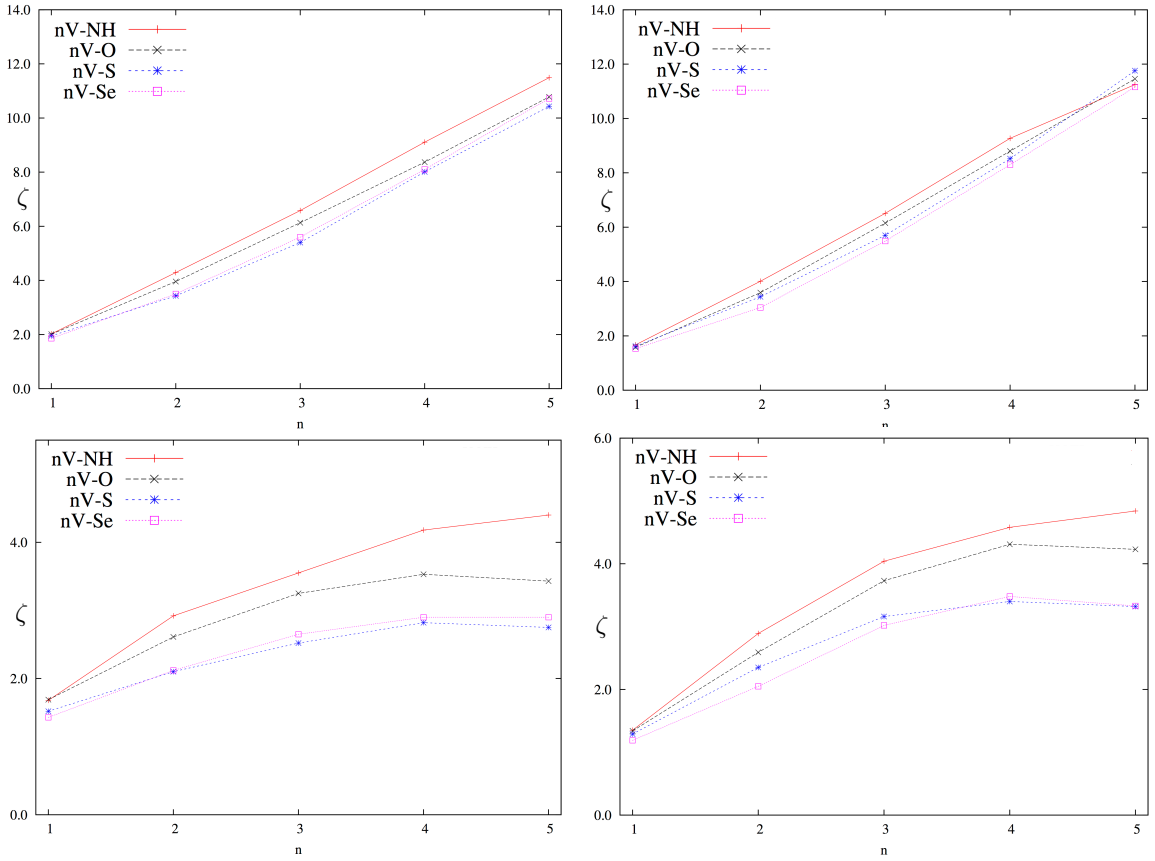


FIGURE IV.1.5 – Variation du paramètre ζ en fonction de la distance entre les fragments terminaux (nombre de sous-unités du pont π). Les résultats sur ζ sont reportés en relation avec les calculs impliquant B3LYP (haut) et CAM-B3LYP (bas) dans le vide (gauche) et l'acétonitrile (droite).

dans le vide dans le cas de B3LYP comme dans le cas de CAM-B3LYP.

Plusieurs observations ponctuelles viennent compléter notre analyse, comme par exemple le fait que le passage d'un composé push-push (IX-a) à pull-pull (IX-b) fait chuter la valeur de ϕ_S de plus de dix pourcents, ou encore que la valeur de ϕ_S soit plus élevée pour les molécules nII-b que pour les composés nIII-b, confirmant que le groupement nitro a une capacité de polarisation du nuage électronique lors d'une transition plus élevée que le groupement cyanoacrylique. Par contre, passer d'un groupement donneur central furane à un simple éther (passage de VIII à VII) n'a pas de grand impact sur la localité de la transition électronique.

Si nous nous intéressons maintenant aux séries nIII-b (les composés pull-pull espacés par un oligoène) et nVI-b (l'oligoène est remplacé par un oligophényle), nous

voyons que dans les deux cas, la distance entre les centroïdes des densités de détachement et d'attachement (le descripteur ζ) est invariablement nul indépendamment du nombre de sous-unités π-conjuguées séparant les fragments terminaux et du fait que la transition ne soit pas strictement locale ($\phi_S \neq 1$), ce qui confirme nos prédictions (figure III.2.9) sans même qu'un donneur central ne soit nécessaire. Nous l'illustrons à la figure IV.1.6 avec la molécule 5III-b.

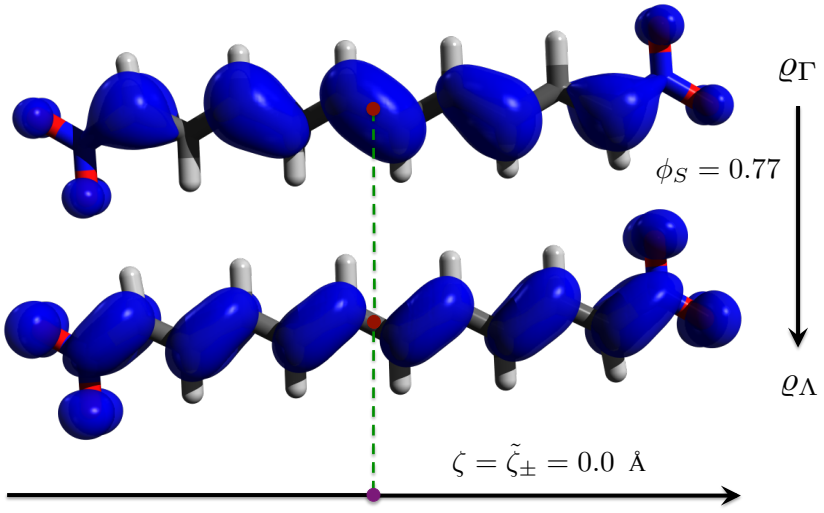


FIGURE IV.1.6 – Illustration de la nullité de la distance de transfert de charge pour une molécule linéaire symétrique.

Nous illustrons maintenant la différence existant entre la définition de ζ et $\tilde{\zeta}_\pm$ avec deux exemples paradigmatiques très simples. Nous considérons tout d'abord la molécule 5VI-c dont la première transition s'accompagne d'une large fluctuation de la densité électronique. Nous comprenons donc que le recouvrement entre les densités de détachement et d'attachement soit très faible, ce qui signifie que nous n'attendons pas une grande divergence quant à l'évaluation des descripteurs ζ et $\tilde{\zeta}_\pm$. Ce cas particulier est illustré à la figure IV.1.7.

La différence entre ζ et $\tilde{\zeta}_\pm$ n'est que de 0.77 Å dans le cas présent, mais peut devenir bien plus important dans le cas par exemple de la molécule 5II-a avec une variation de 5.35 Å (voir figure IV.1.8) que l'on peut mettre en relation avec un indice ϕ_S de 0.78, ce qui signifie que les densités de détachement et d'attachement présentent un recouvrement conséquent, et que ce recouvrement a été partiellement éludé dans le calcul de $\tilde{\zeta}_\pm$.

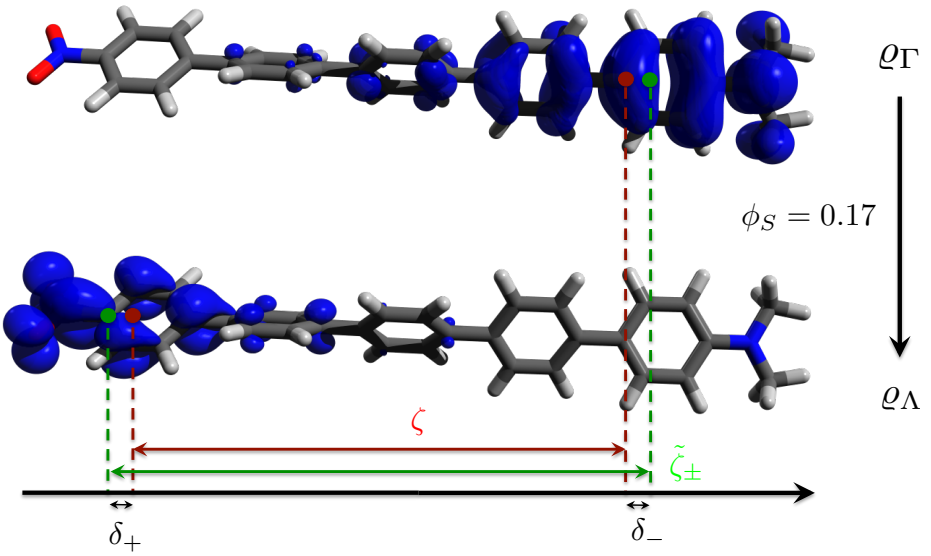


FIGURE IV.1.7 – Différence entre ζ et $\tilde{\zeta}_\pm$ – Cas d'un transfert de charge à longue portée.

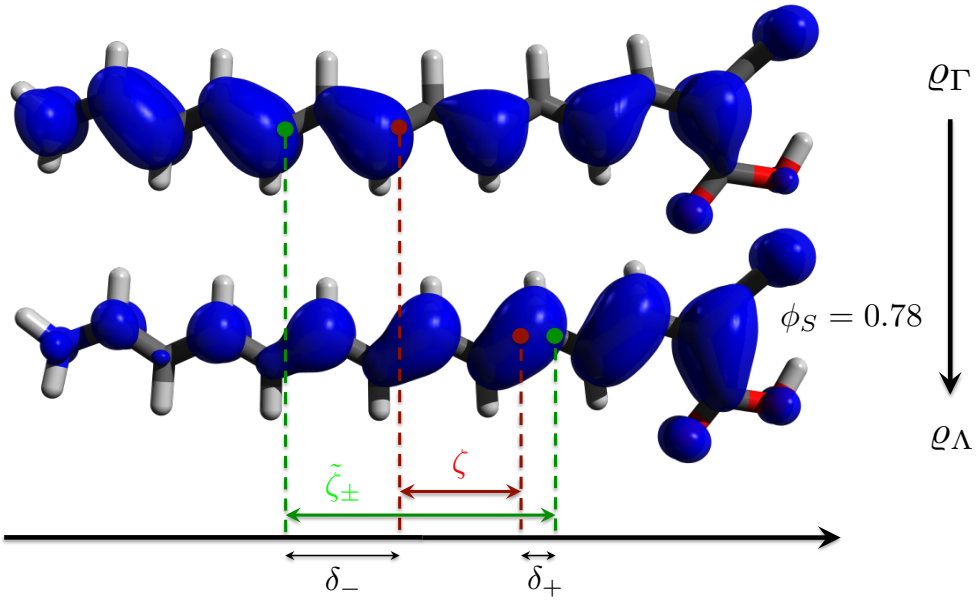


FIGURE IV.1.8 – Différence entre ζ et $\tilde{\zeta}_\pm$ – Cas d'une transition locale.

La divergence entre les deux modèles est finalement mise en évidence à la figure IV.1.9 où nous reportons la valeur de ζ et $\tilde{\zeta}_\pm$ en fonction du nombre de sous-unités du pont π-conjugué pour tous les dérivés de la série nV-X confondus. Nous avons utilisé PBE0 pour cette mise en évidence puisqu'elle montre une grande sensibilité à l'extension spatiale du pont. Les calculs ont été réalisés dans l'acétonitrile pour la figure IV.1.9.

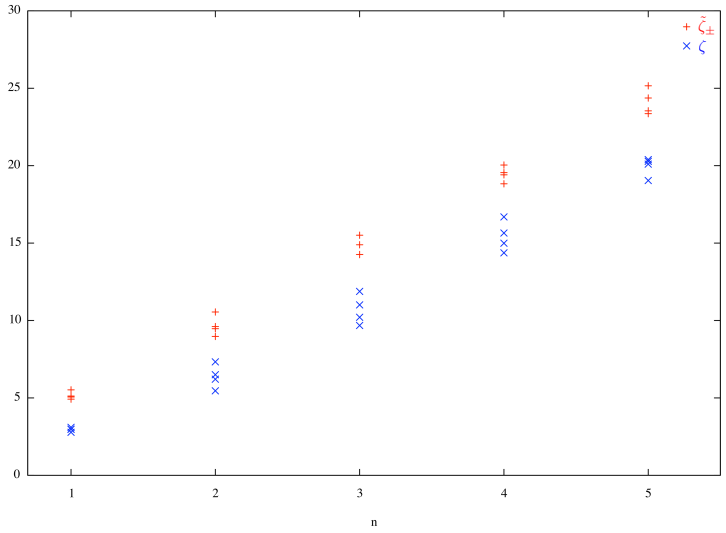


FIGURE IV.1.9 – Divergence générale entre les modèles ζ et $\tilde{\zeta}_{\pm}$.

Nous distinguons très nettement la tendance de ζ à se trouver systématiquement en-dessous de $\tilde{\zeta}_{\pm}$, ainsi que nous le prévoyons théoriquement à la figure III.2.8.

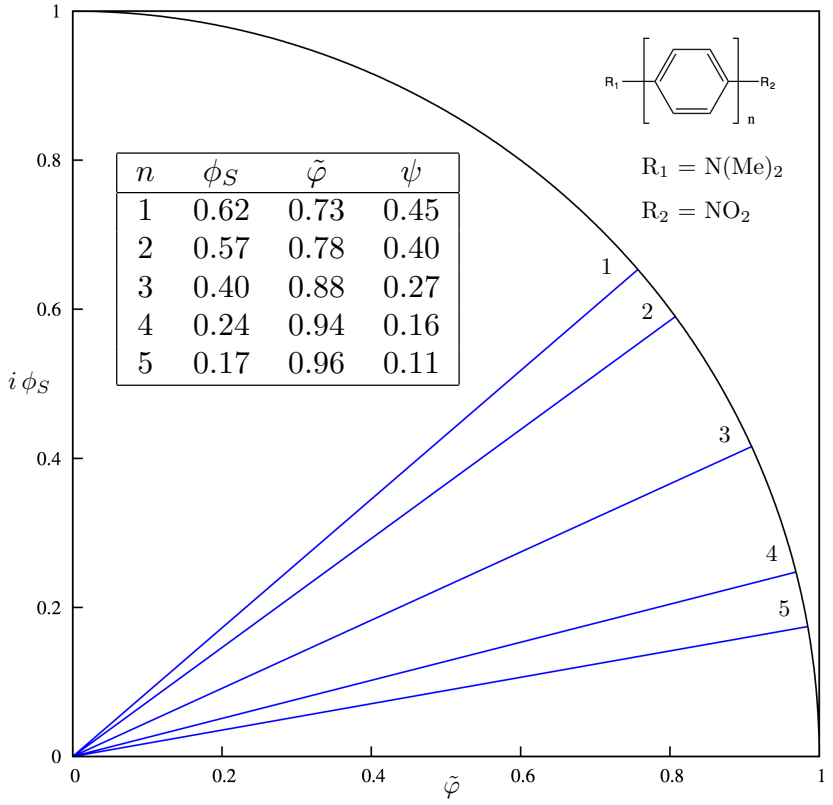
Finalement, l'usage des molécules dérivées de IV nous permettent d'établir l'équivalence parfaite entre la métrique $\tilde{\chi}$ dérivée grâce à la matrice différence de densité et la matrice densité de transition, avec un R^2 égal à l'unité.

IV.1.1.3 Evaluation de ψ

Avant d'entamer ce paragraphe, nous voudrions préciser que pour l'illustration de la projection du nombre complexe Φ dans le plan d'Argand (figure III.2.10), nous avons utilisé la seconde transition du composé 1III-c calculée avec PBE0 dans l'acétonitrile.

La figure IV.1.10 rapporte la projection de Φ dans un plan d'Argand et le calcul de ψ pour la première transition d'une famille de dérivés D-π-A traités avec la fonctionnelle PBE0 dans l'acétonitrile. Nous voyons que ψ et Φ offrent une manière élégante de visualiser la variation de localité des transitions électroniques d'une famille de composés en fonction du nombre de sous-unités π de l'espaceur moléculaire.

La validation de l'approche basée sur l'algèbre linéaire pour le calcul des indices de transfert de charge a été possible grâce aux quatre familles de composés nV-X et à la famille nVI-c dont la première transition a été calculée avec PBE0 et B3LYP dans



n	ϕ_S	$\tilde{\varphi}$	ψ
1	0.62	0.73	0.45
2	0.57	0.78	0.40
3	0.40	0.88	0.27
4	0.24	0.94	0.16
5	0.17	0.96	0.11

FIGURE IV.1.10 – Illustration de ψ pour une famille de composés D-π-A par projection de Φ dans un plan d'Argand.

le vide et l'acétonitrile. Les résultats des cent calculs sont repris à la figure IV.1.11 (tous niveaux confondus), et l'on peut constater que les déviations de ψ par rapport à sa dérivation par intégration numérique restent inférieures à cinq pourcents pour ψ_1 (Löwdin) mais pas pour ψ_2 (Mulliken). Les deux cas sont illustrés en-haut de la figure IV.1.11 à gauche (ψ_1) et à droite (ψ_2). Après régression linéaire (bas de la figure IV.1.11) nous voyons que les deux approches produisent une déviation relativement à la valeur obtenue par intégration numérique inférieure à cinq pourcents.

Nous constatons également qu'au plus la valeur de ψ diminue, au plus la précision de l'approche algébrique augmente. Cela s'explique facilement en raison du fait que pour le type de molécules considérées et les niveaux de théorie employés, une valeur faible de ψ indique que la molécule a une grande extension spatiale. Notre approche algébrique étant construite comme une analyse de population, il est tout à fait normal d'obtenir une meilleure précision pour de grandes molécules (de grandes bases). Ce résultat est crucial lorsque l'on sait que l'approche alternative au calcul de ψ par

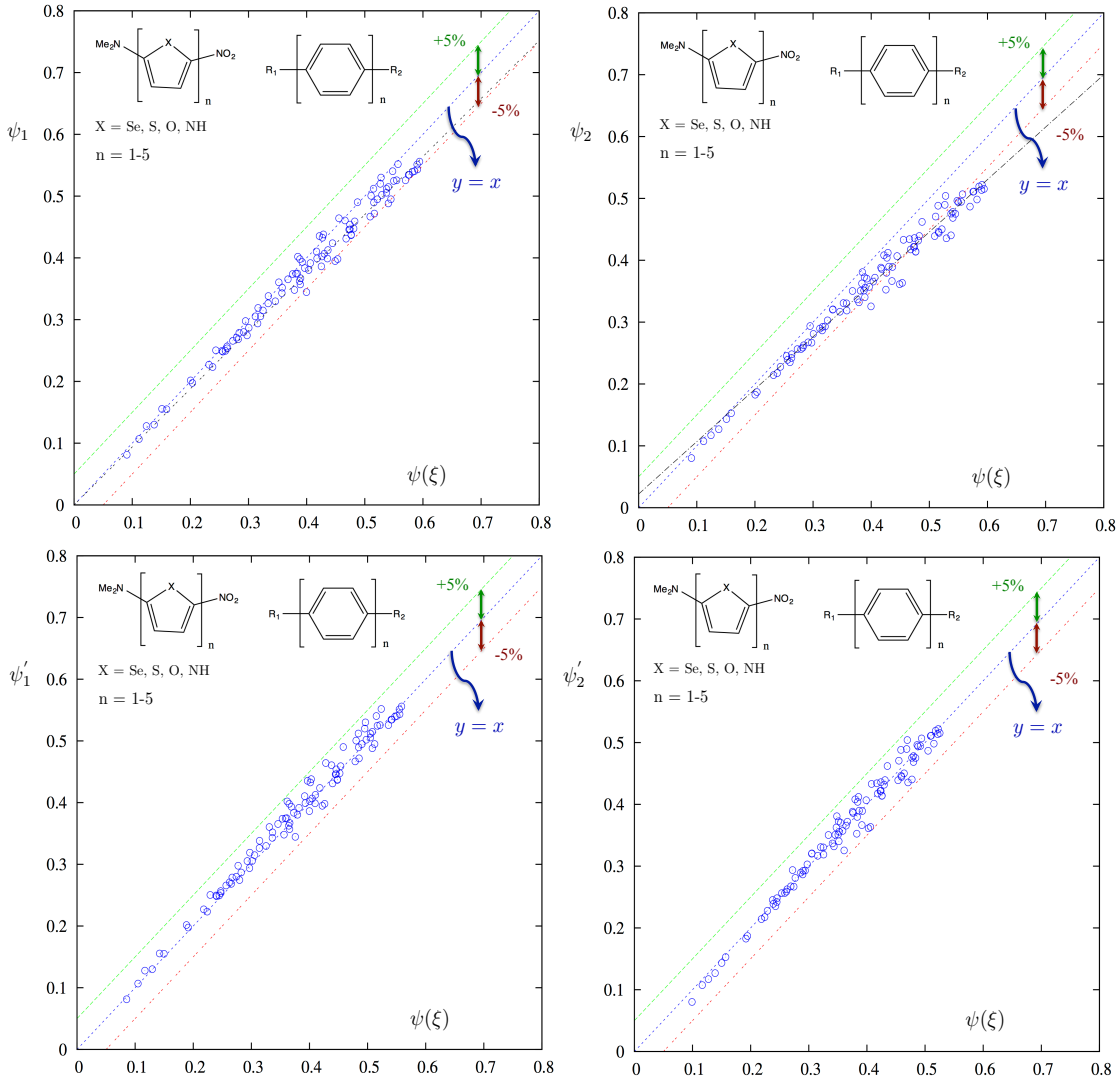
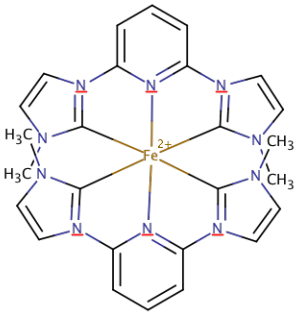


FIGURE IV.1.11 – Approximation au calcul de ψ par l'algèbre linéaire grâce au calcul de ψ_1 (en-haut à gauche, $R^2 = 0.960$) et de ψ_2 (en-haut à droite, $R^2 = 0.861$). La régression linéaire produit les fonctions ψ_1' (en-bas à gauche, $R^2 = 0.969$) et ψ_2' (en-bas à droite, $R^2 = 0.979$).

intégration numérique avait initialement été introduite pour résoudre le problème de temps de calcul d'intégration numérique longs (plusieurs heures sur des machines de calcul) sur des grilles tridimensionnelles immenses et très hautement résolues pour de grandes molécules. L'approximation que nous avons produite permet, avec une grande précision pour les molécules complexes, de contourner la nécessité de réaliser des intégrations numériques coûteuses, ce pourquoi elle avait été suggérée.

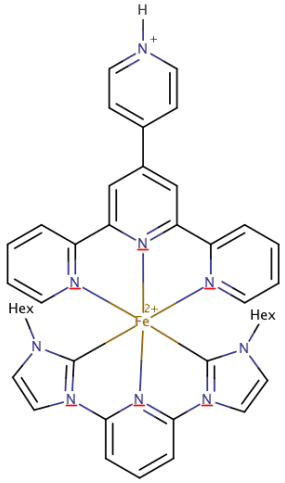
Finalement, la transférabilité du calcul de ψ par l'algèbre linéaire a été démontrée en utilisant deux complexes de fer. L'un est homoleptique et l'autre est hété-

roleptique. Les calculs de ψ pour la onzième (homoleptique) et troisième (hétéroleptique) transition de ces complexes ont été réalisés par intégration numérique à partir de la matrice différence de densité $\psi(\mathbf{\Delta})$ et la matrice densité de transition $\psi(\mathbf{T})$ ainsi que grâce à la première approximation algébrique de ψ avec respectivement $\psi_1(\mathbf{\Delta})$ et $\psi_1(\mathbf{T})$. Les états excités de ces composés avaient été obtenus par la méthode HCTC/6-31+G(d,p)//B3LYP/LANL2DZ{Fe} ;6-31+G(d,p){C,H,N} dans l'acétonitrile. Pour chacun de ces complexes, deux couples de NTOs ont prévalu. Les résultats sont reportés à la figure IV.1.12.



ES 11

λ	f	w_{11}^2	w_{22}^2
446	0.2811	0.416	0.414
$\psi(\mathbf{\Delta})$	$\psi_1(\mathbf{\Delta})$	$\psi(\mathbf{T})$	$\psi_1(\mathbf{T})$
0.52	0.51	0.52	0.51



ES 3

λ	f	w_{11}^2	w_{22}^2
717	0.1039	0.575	0.436
$\psi(\mathbf{\Delta})$	$\psi_1(\mathbf{\Delta})$	$\psi(\mathbf{T})$	$\psi_1(\mathbf{T})$
0.43	0.41	0.43	0.41

FIGURE IV.1.12 – (Gauche) Structure des complexes homoleptique (haut) et hétéroleptique (bas) de fer, pour lesquels la onzième et troisième transition est détaillée à la partie droite de la figure. λ est la longueur d'onde de transition (nm), f est la force d'oscillateur en unités arbitraires, les w^2 sont les carrés des valeurs singulières du premier (w_{11}^2) et second (w_{22}^2) couple de NTOs. Le $\mathbf{\Delta}$ et le $\mathbf{T}$ entre parenthèses désignent la dérivation de ψ par la matrice différence de densité et la matrice densité de transition, respectivement.

Nous pouvons en conclure que ψ peut être dérivé de deux manières différentes totalement équivalentes, et peut être approché par une méthode d'algèbre linéaire, très précise en particulier pour les grandes molécules. Il en va de même pour ϕ_S et $\tilde{\chi}$, ainsi que le résume la figure IV.1.13.

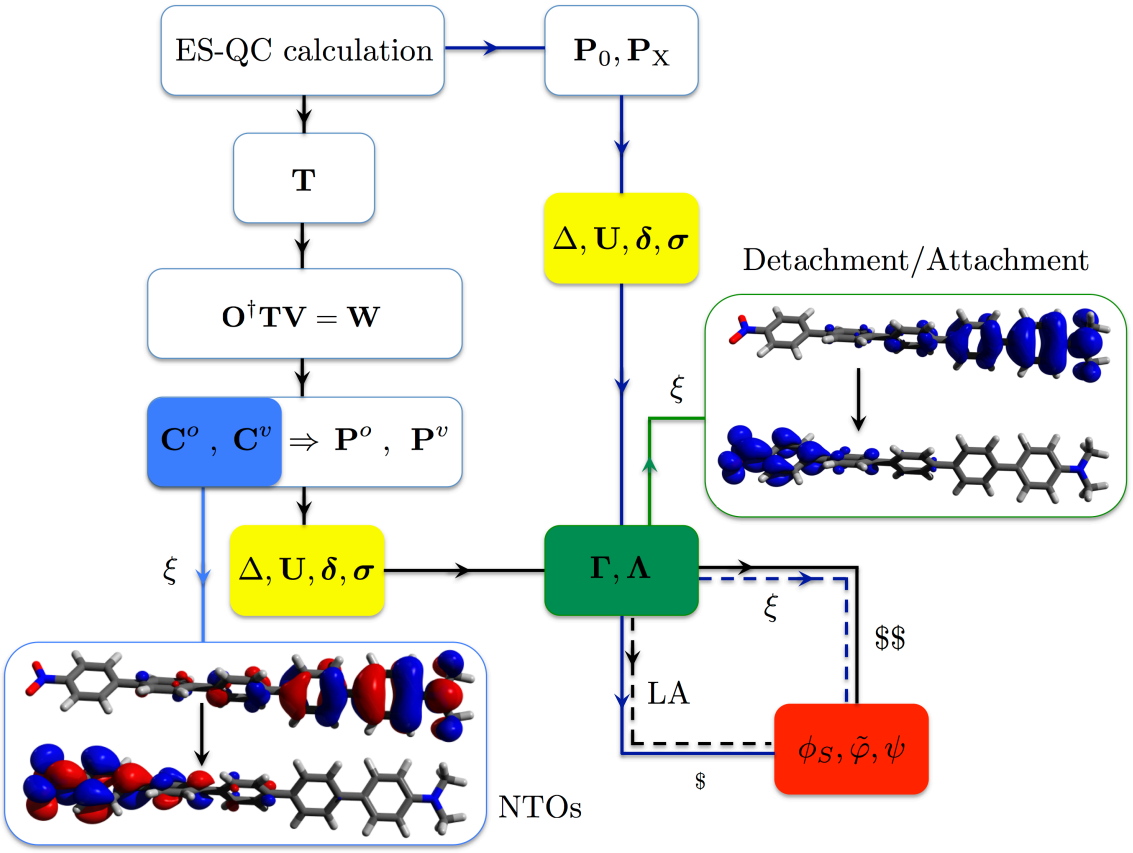


FIGURE IV.1.13 – Résumé schématique de l'équivalence des dérivations des métriques ϕ_S, $\tilde{\chi}$ et ψ. Le symbole ξ fait référence à une projection dans l'espace euclidien et/ou une intégration numérique. LA signifie *Linear Algebra*. Les symboles « \$ » reflètent le coût calculatoire des approches ξ et LA.

En conclusion, nous avons donc développé et validé une variété de nouvelles stratégies d'évaluation théorique de la potentialité d'un chromophore à voir son nuage électronique polarisé par l'absorption d'un photon. Nous avons également dressé un réseau de liens entre les objets dérivés de calculs de chimie quantique et nos descripteurs moléculaires et montré que ces derniers pouvaient être obtenus par plusieurs voies de dérivation menant aux à des résultats identiques.

IV.1.2 Test diagnostique des fonctionnelles d'échange-corrélation

Nous avons reproduit le calcul des énergies de transition du Set **3** tiré de l'article de Tozer et Helgaker [335] et évalué ϕ_S pour ces systèmes avec la fonctionnelle GGA de Perdew, Burke et Ernzerhof nommée PBE [236] ainsi que B3LYP et CAM-B3LYP. Nous voyons très clairement à la figure IV.1.14 que notre indicateur a le même comportement que le λ de Tozer-Helgaker.

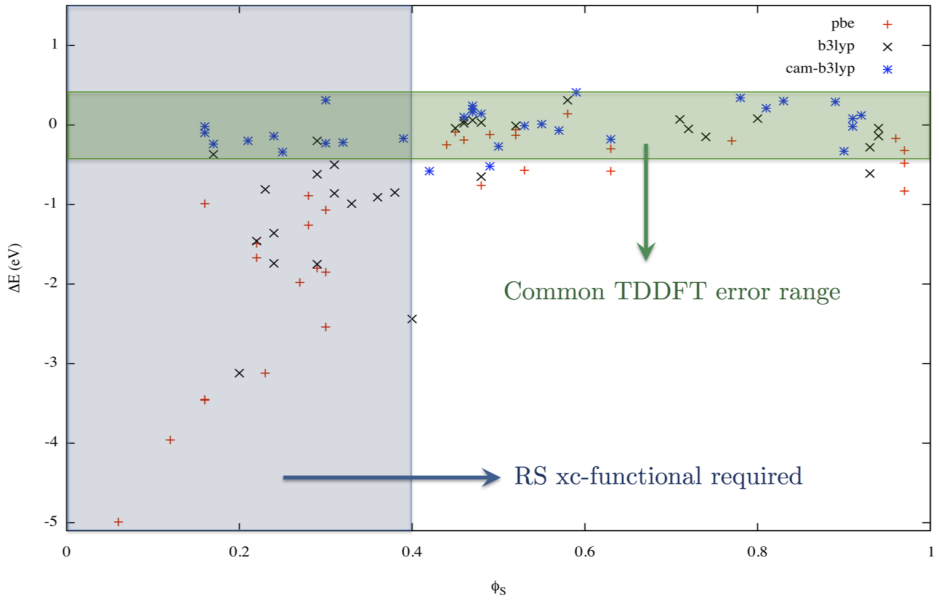


Figure IV.1.14 – Evaluation de ϕ_S sur le Set **3** – ϕ_S comme test diagnostique.

En effet, en-dessous d'une valeur-seuil de ϕ_S (0.4) les fonctionnelles sans séparation de portée montrent une erreur sur l'énergie de transition largement supérieure à la limite communément admise pour la méthode TDDFT ($\pm$ 0.2 eV – rectangle vert à la figure IV.1.14). Cette situation est mise en évidence à la figure IV.1.14 par un rectangle bleu. Nous en concluons donc que l'indice ϕ_S constitue un test diagnostique valide et pertinent au même titre que le λ de Tozer-Helgaker malgré la divergence de leurs origines : tandis que notre descripteur exploite un objet simple qu'est la densité de charge, l'indice de Tozer-Helgaker implique le calcul du recouvrement entre le module de deux fonctions canoniques, évalué sur tout l'espace.

IV.1.3 Lien entre les différents descripteurs

Au vu des résultats que nous rapportons dans ce chapitre, il semble évident qu'il existe un lien entre les descripteurs ϕ_S, $\tilde{\chi}$ et ψ. En effet, nous comprenons à partir des graphes IV.1.2 et IV.1.4 qu'un large recouvrement entre la densité de détachement et celle d'attachement (une grande valeur de ϕ_S) entraîne nécessairement un faible déplacement de charge (une faible valeur de $\tilde{\chi}$). L'inverse est également vrai. Nous montrons donc qualitativement à la figure IV.1.15 la relation pseudo-quadratique existant entre ϕ_S et $\tilde{\chi}$.

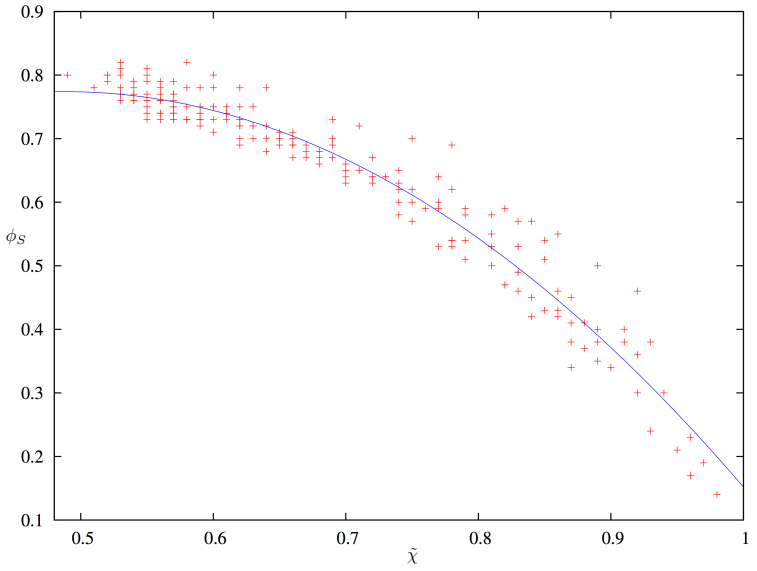


FIGURE IV.1.15 – Relation qualitative entre ϕ_S et $\tilde{\chi}$.

La figure IV.1.15 a été réalisée en utilisant les composés nV-X, II-(a,b) et VI-c avec tous les niveaux de théorie utilisés dans ce chapitre.

Ces déductions impliquent formellement que, considérant le fait que la fonction arctangente est une fonction strictement croissante et la structure ratio que contient la fonction arctangente de notre métrique ψ, cette dernière constitue également un outil de test diagnostic de fonctionnelles d'échange-corrélation en TDDFT.

Chapitre IV.2

LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES À COLORANT

Nous livrons ici les résultats de l'application de méthode théoriques au cas de colorants conçus pour les cellules solaires de troisième génération. Plus particulièrement, nous décrirons les deux familles de colorants que nous avons étudiées durant cette thèse, à savoir les composés organiques à base de dithiényle-pyrrole et les complexes à base de fer. Notre caractérisation sera essentiellement basée sur les propriétés spectroscopiques et toplogiques des dérivés de **C1**, **C2**, **O1** et **O2**. L'ensemble des résultats relatifs à ce chapitre peut être retrouvé aux références [349–351].

IV.2.1 Colorants organiques

La structure du donneur dithiényle-pyrrole (DTP) est rappelée à la figure IV.2.1. Comme nous pouvons le voir, il y a cinq points de branchement principaux sur cette structure, ce qui accorde une certaine flexibilité quant au design de colorants dérivés de ce fragment donneur.

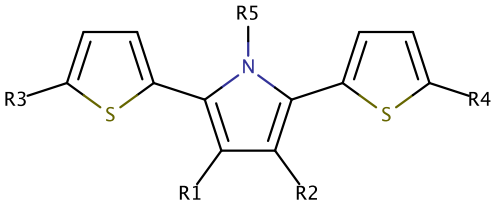


Figure IV.2.1 – Structure du donneur dithiényle-pyrrole.

Nous avons commencé par caractériser un système modèle dérivé du DTP, que nous nommerons ici **O1** et dont la structure est rappelée à la figure IV.2.2 avec le spectre expérimental correspondant, tiré dans le dichlorométhane (ici, R est une chaîne hexyle).

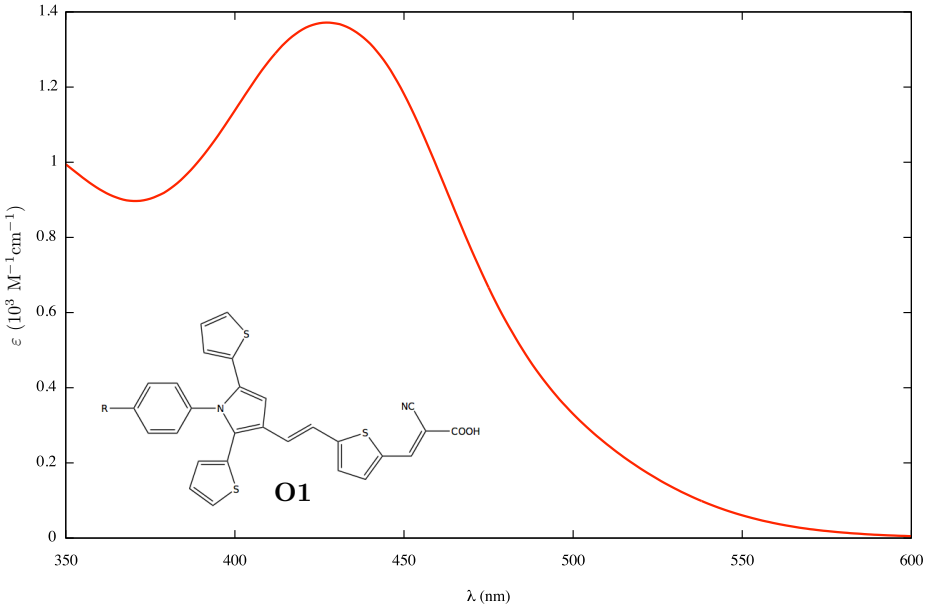


FIGURE IV.2.2 – Spectre expérimental du composé **O1**.

Afin de calibrer notre méthode de calcul, nous avons réalisé un criblage de combinaisons de fonctionnelles d'échange-corrélation utilisées pour l'optimisation de géométrie et pour le calcul d'états excités afin de faire ressortir la combinaison idéale permettant de calculer avec la meilleure précision l'énergie de la première transition à basse énergie. Nous donnons à la figure IV.2.3 un aperçu de ce que donne ce criblage, encore appelé *benchmark*. La légende donne la fonctionnelle utilisée pour le calcul DFT/TDDFT.

Nous déduisons de cette figure que c'est la méthode DFT CAM-B3LYP/6-31G(d) et TDDFT ωB97X-D/6-311++G(d,p) qui donne le meilleur résultat.

Il a cependant été constaté que la réduction de la base d'orbitales atomiques de 6-311++G(d,p) à 6-31+G(d,p) pour le calcul des états excités ne modifiait aucunement la précision du résultat. C'est la raison pour laquelle nous utiliserons cette base pour les calculs TDDFT subséquents.

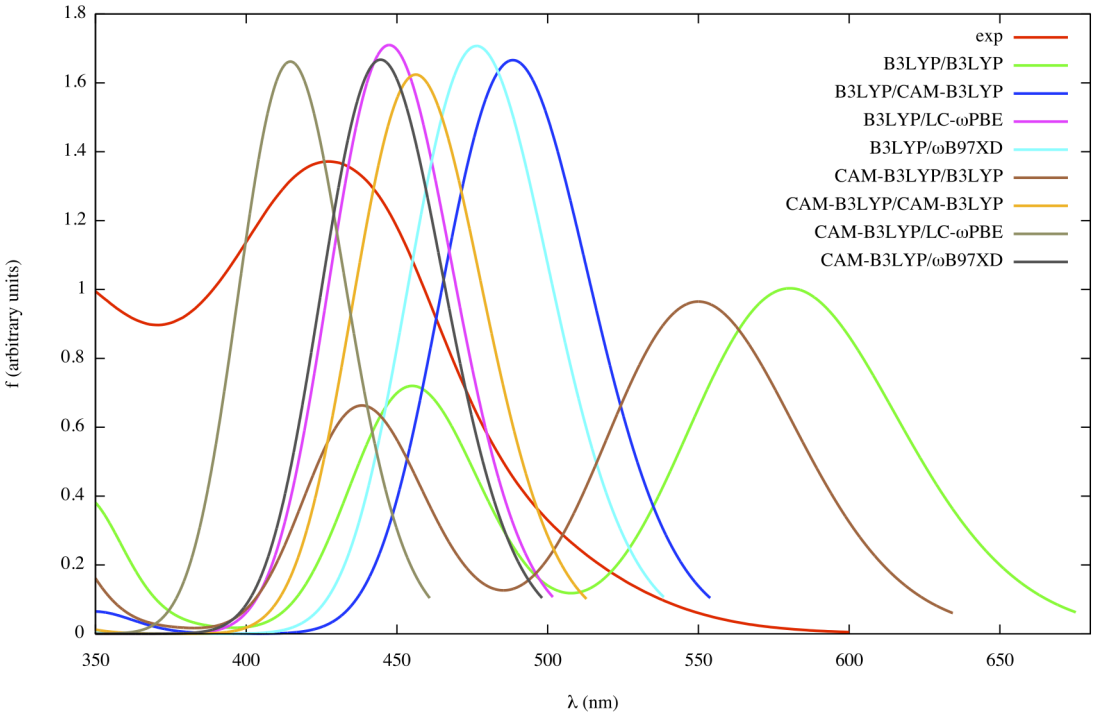


FIGURE IV.2.3 – Détails du benchmark de fonctionnelles pour l'obtention du spectre théorique d'absorption du composé **O1** avec la base 6-311++G(d,p) dans le dichlorométhane.

Nous avons ensuite porté notre attention sur quatre composés, notés **O2**, **O3**, **O4** et **O5**, et dont la structure est indiquée à la figure IV.2.4, en vue de leur appliquer notre protocole théorique d'analyse spectroscopique et topologique.

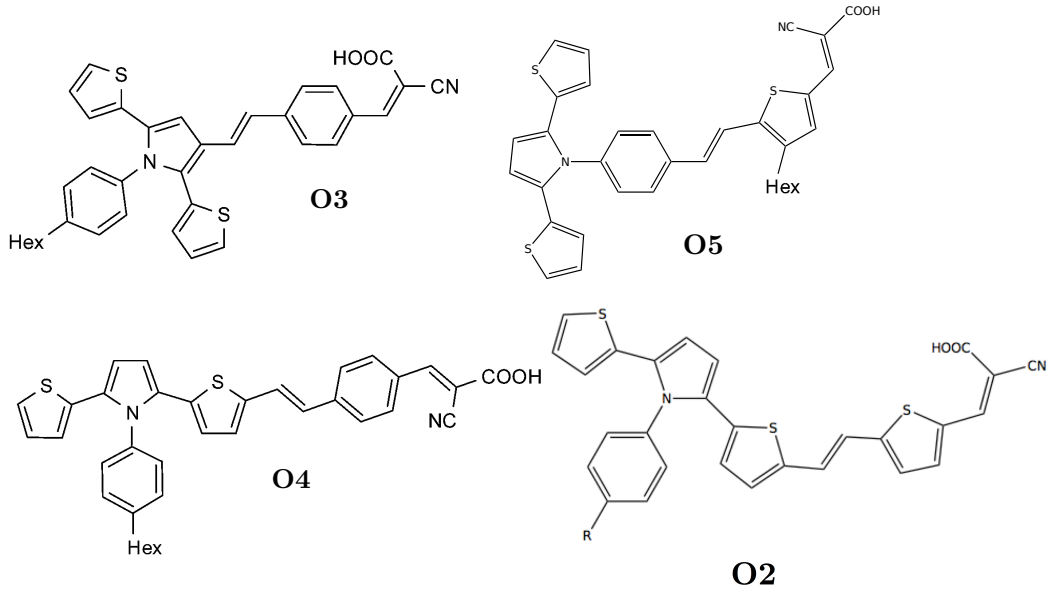


FIGURE IV.2.4 – Structure des colorants **O2**, **O3**, **O4** et **O5**.

Nous commencerons tout d'abord par caractériser les dérivés **O3** et **O4**. Ces deux composés absorbent [349] dans le visible à 415 (**O3**) et 457 (**O4**) nanomètres avec une extinction molaire de 18 000 et 27 000 $M^{-1}cm^{-1}$.

Nous avons optimisé leur géométrie et calculé six états excités dans le dichlorométhane avec le niveau de théorie obtenu après benchmark. Après convolution des spectres (FWHM = 0.2 eV), nous voyons [349] que le maximum d'absorption à basse énergie, se situe à 403 (f = 8.04) et 418 (f = 9.27) pour **O3** et **O4** respectivement, ce qui signifie que nos calculs reproduisent les déplacements bathochrome (augmentation de la longueur d'onde d'absorption) et hyperchrome (augmentation de l'intensité relative d'absorption) expérimentaux.

Nous avons effectué un calcul de NTOs sur base des résultats TDDFT pour **O3** et **O4**. Les résultats sont rapportés la figure IV.2.5 pour le composé **O3**.

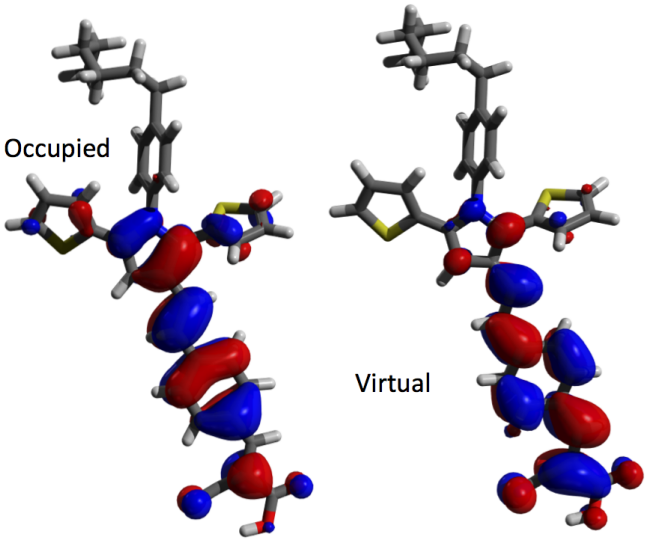


FIGURE IV.2.5 – Orbitales naturelles de transition de **O3** pour la première transition électronique.

Nous constatons qu'il s'agit d'un transfert de charge impliquant une délocalisation depuis le pyrrole central vers la fonction cyanoacrylique d'ancrage. La figure IV.2.6 nous montre que la première transition du composé **O4** est également caractérisée par ce transfert de charge, mais qu'à la différence de **O3**, le dérivé **O4** fait intervenir une sous-unité thiophène du DTP.

Ce type de déplacement est favorable à l'injection électronique bien que la quan-

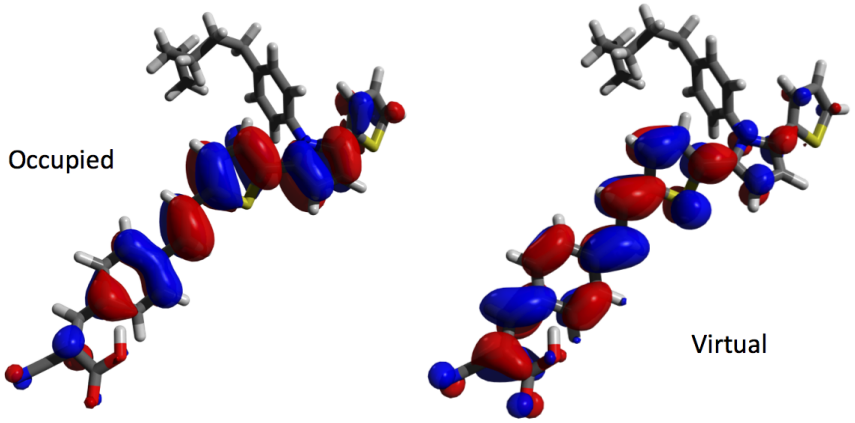


FIGURE IV.2.6 – Orbitales naturelles de transition de **O4** pour la première transition électronique.

tité de charge déplacée reste plutôt faible. En effet, on constate qu'il y a un grand recouvrement topologique entre le trou et la particule, ce qui est confirmé par un calcul de la métrique ϕ_S qui donne des résultats pratiquement équivalents pour **O3** (0.78) et **O4** (0.82). Cependant, on observe que la fraction d'orbitale naturelle de transition virtuelle localisée sur la fonction d'ancrage est supérieure dans le cas d'**O4** que d'**O3**. Ceci combiné avec les déplacements bathochrome et hyperchrome de **O4** par rapport à **O3** en fait un meilleur candidat pour des applications photovoltaïques.

Ces prédictions sont en réalité confirmées par les résultats expérimentaux qui rapportent une efficacité η de [349] 1.49 (2.46) % pour les cellules réalisées à partir de **O3** et 2.68 (2.80) pour **O4** avec des photoanodes transparentes (opaques).

Nous avons étendu notre étude à deux autres composés, **O2** (figure I.3.6) et **O5** (figure IV.2.4). Dans les mêmes conditions que **O3** et **O4**, nos calculs ont donné pour **O2** et **O5** des maxima d'absorption à basse énergie de 462 nm ($f = 9.18$) et de 401 nm ($f = 6.67$). Le premier couple de NTOs pour ces deux composés est repris à la figure IV.2.7.

Nous voyons qu'il s'agit du même type de transition que pour **O3** et **O4**. Nous constatons également que dans le cas de **O5**, l'angle présent entre le fragment DTP et le reste de la molécule fait que le donneur n'intervient pas dans la redistribution de charges se produisant pendant la transition électronique. C'est précisément la raison pour laquelle nous avons choisi d'étudier ce composé : nous désirions prouver

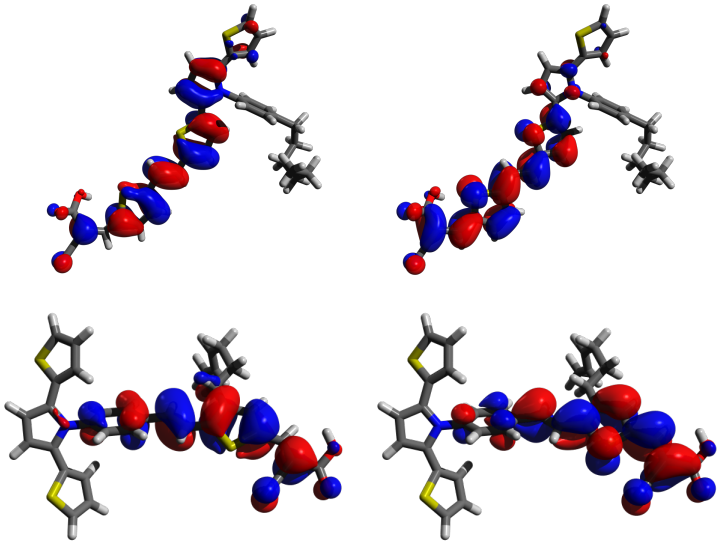


FIGURE IV.2.7 – Premier couple de NTOs des composés **O2** (haut) et **O5** (bas). L'orbitale occupée est à gauche et la virtuelle est à droite dans les deux cas.

qu'un tel agencement est très défavorable à une séparation de charge menant à une injection électronique. Cette conclusion est confirmée par une valeur de ϕ_S de 0.87 pour **O5** et de 0.82 pour **O2**, qui se rapproche plus des deux composés **O3** et **O4** que nous avions étudiés.

IV.2.2 Colorants à base de fer

POUR les composés à base de fer, nous avons distingués deux sous-familles, avec pour distinction le type de ligand utilisé, respectivement des ligands terpyridiniques et carbéniques. Ces ligands sont rappelés à la figure IV.2.8.

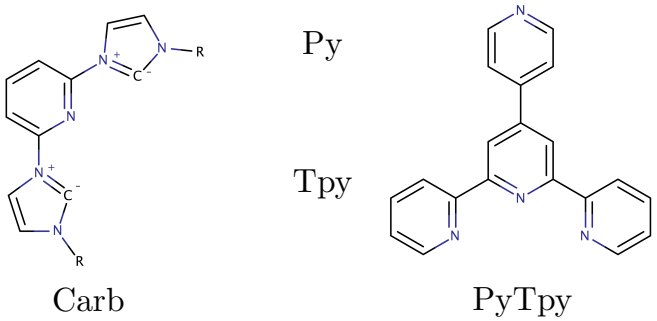


FIGURE IV.2.8 – Ligands carbéniques (Carb à gauche – R = Me) et terpyridiniques (Tpy en-bas à droite) pouvant être combinés à une pyridine (Py en-haut à droite) pour former un ligand PyTpy.

Comme dans le cas des colorants organiques, nous avons effectué un criblage étendu sur six bases et trente-cinq fonctionnelles d'échange-corrélation afin de connaître la combinaison optimale de ces deux variables pour le calcul des états excités sur la base d'une géométrie d'équilibre adéquate sur le composé modèle **C1** dont la structure et le spectre expérimental dans l'acétonitrile sont donnés à la figure IV.2.9.

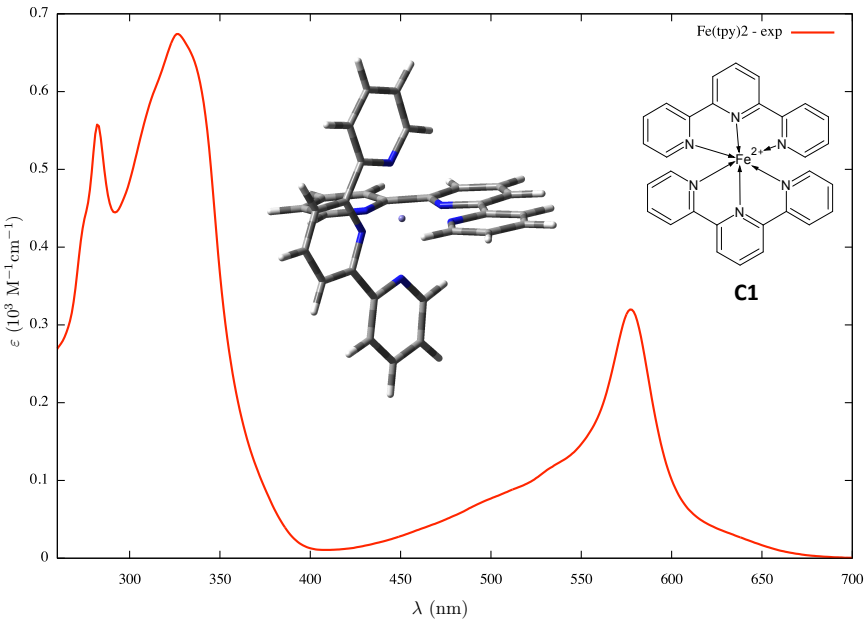


FIGURE IV.2.9 – Structure et spectre expérimental du composé **C1**.

Après avoir réalisé ce criblage, nous avons établi [358] que les niveaux de théorie B3LYP/LANL2DZ{Fe} ; 6-31+G(d,p){C,H,N} pour la DFT et HCTH/6-31+G(d,p) pour la TDDFT étaient ceux que nous devrions utiliser durant nos calculs portant sur les complexes de fer car nous avons obtenu une longueur d'onde d'absorption de 576 nm au lieu de 570 (valeur expérimentale – voir figure IV.2.9). Trente états excités seront calculés pour chaque composé présenté dans la suite de ce chapitre.

Nous avons, sur base de ce résultat, appliqué le niveau de théorie ainsi obtenu à de nouveaux composés dont les ligands sont une combinaison des ligands Carb, Tpy et PyTpy. Nos résultats sont compilés dans la table IV.2.1.

Nous constatons que les résultats théoriques en matière d'énergie de transition sont très proches des résultats expérimentaux à part pour $[Fe(CarbPyTpy\text{-}H)]^{3+}$. La figure IV.2.10 compile le spectre des trois complexes hétéroleptiques $[Fe(CarbTpy)]^{2+}$, $[Fe(CarbPyTpy)]^{2+}$ et $[Fe(CarbPyTpy\text{-}H)]^{3+}$.

Complexe	λ_{max}^{exp}	ε	λ_{max}^{th}	f
$[Fe(Carb)_2]^{2+}$	460	15.9	449	0.25
$[Fe(Tpy)_2]^{2+}$	570	31.0	576	0.16
$[Fe(PyTpy)_2]^{2+}$	569	25.0	576	0.29
$[Fe(CarbPyTpy)]^{2+}$	560	9.0	546	0.18
$[Fe(CarbPyTpy\text{-}H)]^{3+}$	590	11.5	717	0.11
$[Fe(CarbCOOH)_2]^{2+}$	520	16.2	543	0.27
$[Fe(TpyCOOH)_2]^{2+}$	569	25.1	573	0.28

TABLEAU IV.2.1 – Principaux résultats théoriques obtenus sur les complexes de fer dans l'acétonitrile. λ_{max}^{exp} (nm) et ε (10^3 $M^{-1}cm^{-1}$) sont les valeurs expérimentales ; λ_{max}^{th} (nm) et f (unités arbitraires) sont les valeurs théoriques.

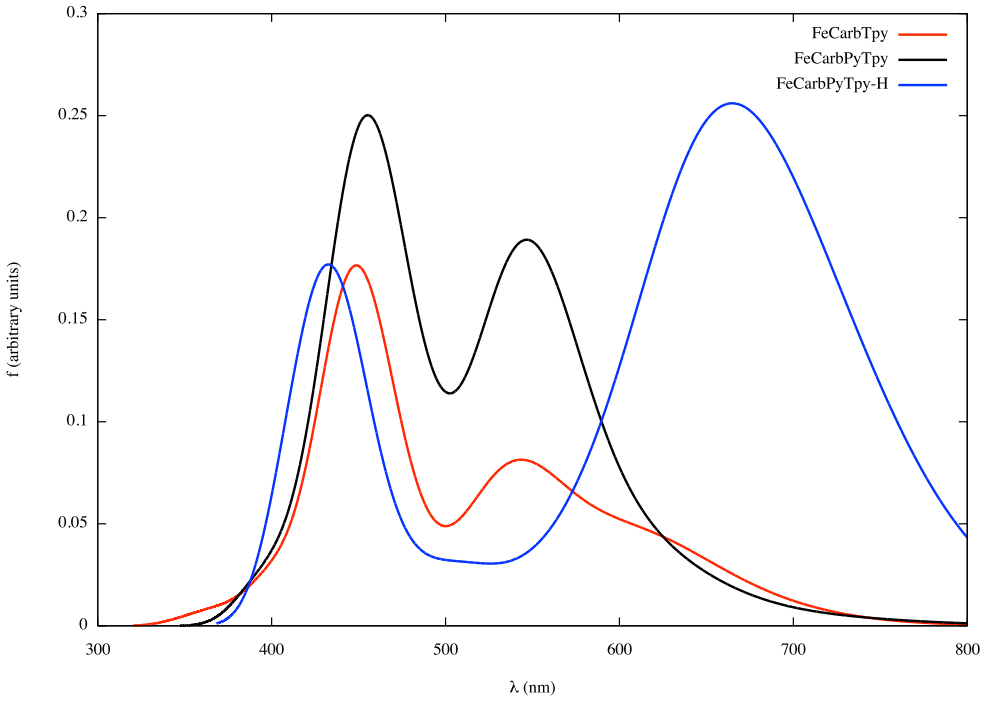


FIGURE IV.2.10 – Spectres théoriques des composés $[Fe(CarbTpy)]^{2+}$, $[Fe(CarbPyTpy)]^{2+}$ et $[Fe(CarbPyTpy\text{-}H)]^{3+}$ dans l'acétonitrile.

Les NTOs quant à elles nous enseignent que les transitions à basse énergie pour $[Fe(Tpy)_2]^{2+}$, $[Fe(Carb)_2]^{2+}$ et $[Fe(PyTpy)_2]^{2+}$ sont de type MLCT, avec une grande délocalisation de la distribution de charges sur les ligands. Etant donné la symétrie des complexes homoleptiques, la description complète de la transition à basse énergie nécessite deux couples de NTOs (un pour la délocalisation de la distribution de charges vers chaque ligand, sauf pour $[Fe(Carb)_2]^{2+}$ pour lequel les deux couples de NTOs sont identiques à un facteur de phase près, voir figure IV.2.14). Nous donnons à

la figure IV.2.11 un exemple illustratif du type de transition (MLCT) se produisant pour ces complexes homoleptiques. Le colorant choisi pour cette illustration est le $[Fe(PyTpy)_2]^{2+}$, dont la onzième transition ($\lambda = 576$ nm) a été obtenue dans l'acétonitrile.

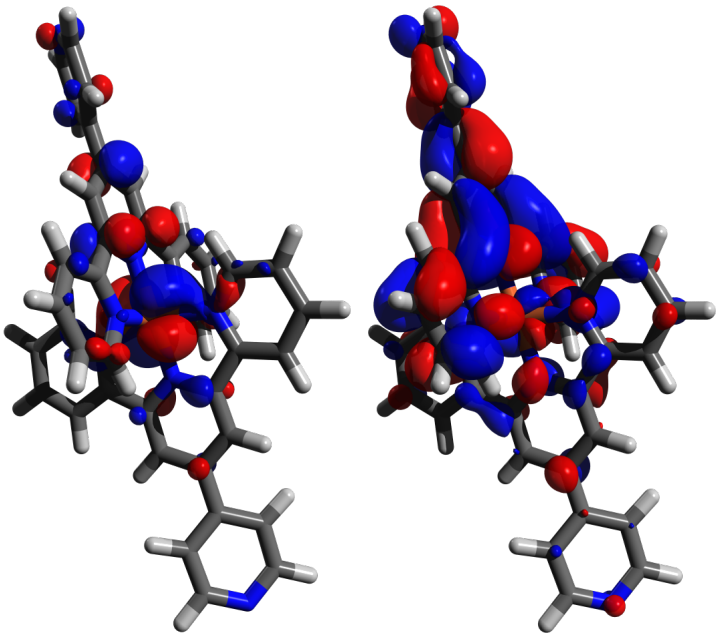


FIGURE IV.2.11 – Premier couple de NTOs ($w_{11}^2 = 0.44$) de la onzième transition de $[Fe(PyTpy)_2]^{2+}$. L'orbitale de gauche est occupée et celle de droite est virtuelle.

Nous notons également à la figure IV.2.10 que dans le cas du complexe hétéroleptique $[Fe(CarbPyTpy)]^{2+}$ deux transitions sont importantes : l'une à 546 et l'autre à 457 nm. L'analyse des NTOs nous indique que la transition à plus haute énergie (457 nm) délocalise totalement la densité électronique vers le ligand tandis que l'orbitale naturelle de transition virtuelle correspondant à la septième transition à 546 nm implique encore le métal central en plus des ligands. La protonation de la pyridine a pour effet d'augmenter le côté attracteur du ligand, ce qui s'observe par la délocalisation presque complète de la densité électronique sur les ligands pour les transitions à 717, 653 et 439 nanomètres.

A titre illustratif, nous reproduisons le premier couple de NTOs ($w_{11}^2 = 0.57$) de la troisième transition ($\lambda = 717$ nm) de $[Fe(CarbPyTpy\text{-}H)]^{3+}$ à la figure IV.2.12 où nous constatons ainsi que nous venons de le mentionner que la densité électronique est pratiquement totalement délocalisée depuis le métal central vers le ligand PyTpy.

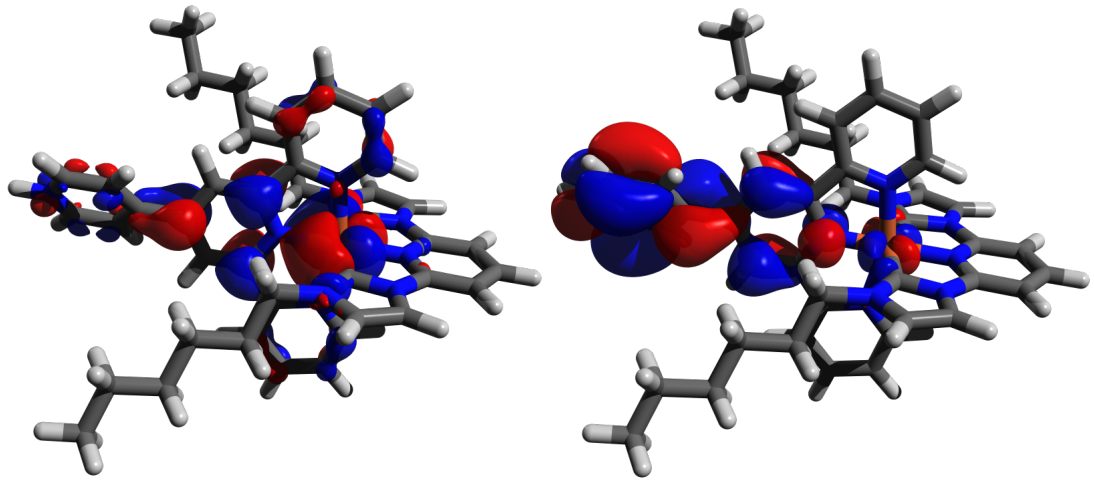


FIGURE IV.2.12 – Premier couple de NTOs de la troisième transition de $[Fe(CarbPyTpy\text{-}H)]^{3+}$. L'orbitale de gauche est l'occupée et celle de droite est la virtuelle.

Au vu de ces informations, nous concluons que d'un point de vue spectroscopique et topologique, la plupart de ces colorants seraient de bons candidats potentiels pour la fabrication de cellules solaires de troisième génération, si le phénomène de désactivation du au croisement d'états excités triplets ^{3}MLCT et ^{3}MC, bien connu dans le cas des complexes de fer, n'était pas aussi important.

Notre prochaine étape est donc de concevoir des composés organométalliques à base de fer qui diminuent la probabilité de désactivation de leurs états excités de par leur structure. Une solution que nous avons proposée est d'utiliser le ligand carbénique assorti d'une fonction acceptrice de type acide carboxylique, faisant office de fonction d'ancrage.

La figure IV.2.13 rapporte les spectres simulés des composés $[Fe(Carb)_2]^{2+}$ ainsi que de $[Fe(TpyCOOH)_2]^{2+}$, $[Fe(CarbCOOH)_2]^{2+}$ et $Fe(CarbCOO)_2$ dans l'acétonitrile.

Nous voyons que le déplacement hypsochrome provoqué par l'usage du ligand carbénique au lieu de terpyridinique est fortement diminué lorsque des acides carboxyliques sont greffés sur les ligands carbéniques, ce qui a pour effet de stabiliser les états MLCT de basse énergie. Cet effet est pleinement démontré par le résultat obtenu sur $Fe(CarbCOO^-)_2$ dont les charges négatives déstabilisent fortement les états MLCT, ce qui induit un déplacement hypsochrome important.

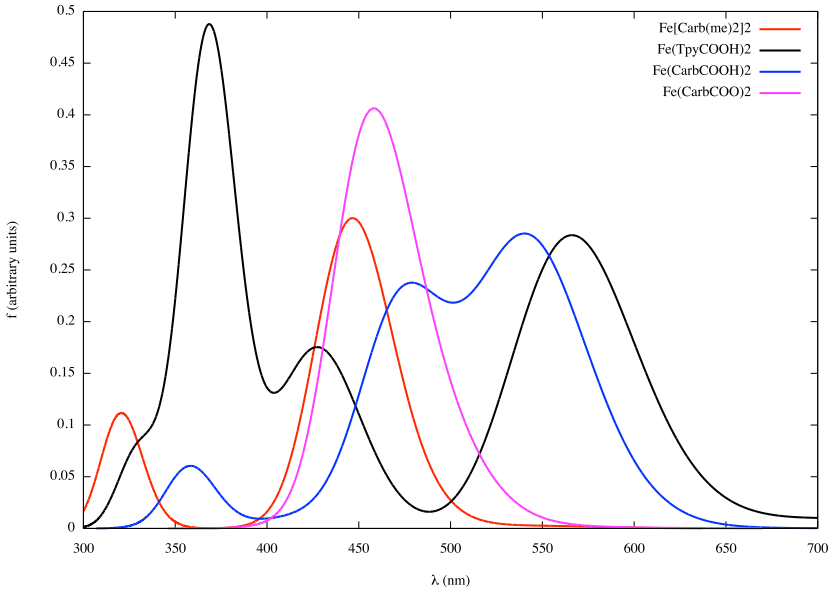


FIGURE IV.2.13 – Spectres théoriques de $[Fe(Carb)_2]^{2+}$, $[Fe(TpyCOOH)_2]^{2+}$, $[Fe(CarbCOOH)_2]^{2+}$ et $Fe(CarbCOO)_2$ dans l'acétonitrile.

Nous donnons à la figure IV.2.14 le premier couple de NTOs ($w_{11}^2 = 0.41$) de la onzième transition ($\lambda = 445$ nm) de $[Fe(Carb)_2]^{2+}$. Ainsi que précisé précédemment, les deux couples de NTOs pour cette transition sont identiques à un facteur de phase près. C'est pourquoi un seul de ces deux couples est présenté à la figure IV.2.14.

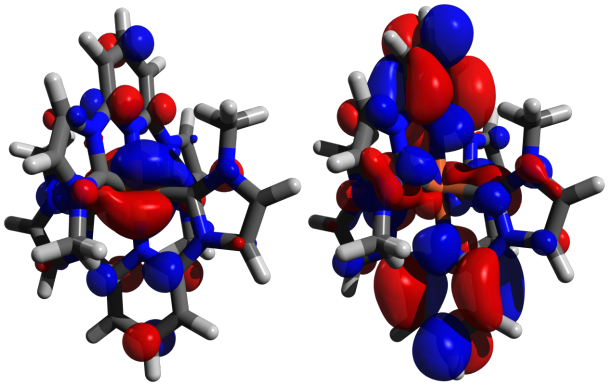


FIGURE IV.2.14 – Premier couple de NTOs de la onzième transition de $[Fe(Carb)_2]^{2+}$. L'orbitale de gauche est l'occupée et celle de droite est la virtuelle.

Le greffage des acides carboxyliques sur le ligand carbénique a pour effet d'augmenter la directionnalité le transfert de charge vers la fonction d'ancrage, comme en témoigne la figure IV.2.15.

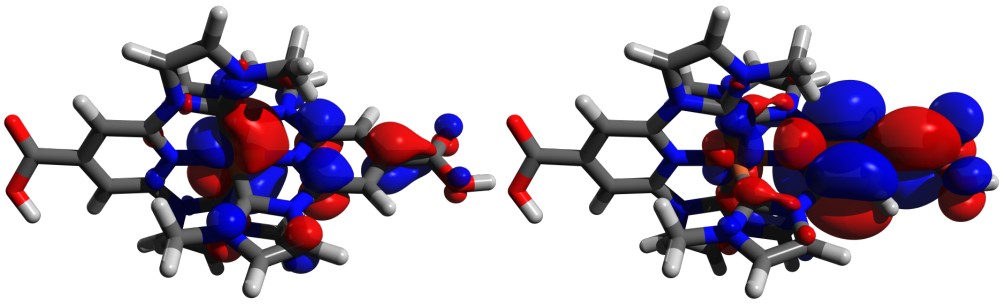


FIGURE IV.2.15 – Premier couple de NTOs ($w_{11}^2 = 0.47$) de la cinquième transition à 543 nm de $[Fe(CarbCOOH)_2]^{2+}$. L'orbitale de gauche est l'occupée et celle de droite est la virtuelle.

En introduction à ce document, nous avons mentionné un chemin de désactivation des complexes de fer (figure I.3.7) impliquant un croisement entre des états MLCT et MC. Afin d'illustrer la différence existant entre le fer et le ruthénium à ce sujet, nous rapportons à la figure IV.2.16 les orbitales moléculaires centrées sur le ligand et sur le métal central dans le cas de complexes similaires de ruthénium et de fer.

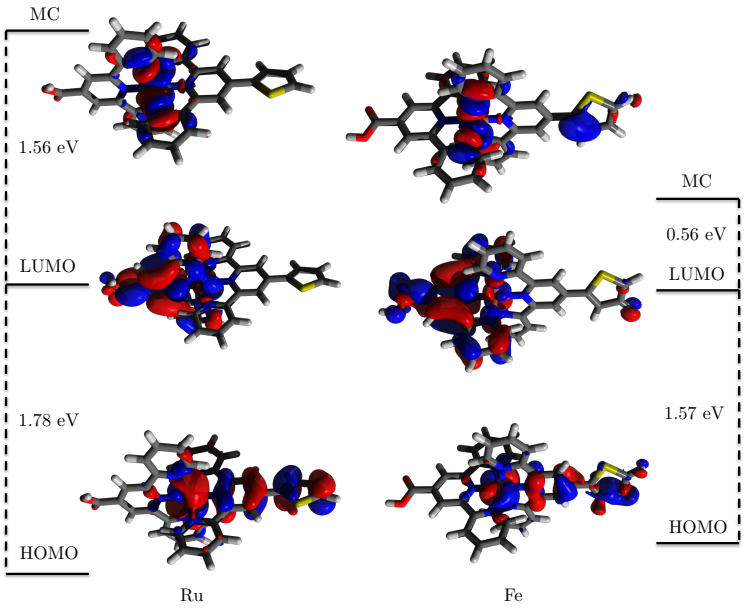


FIGURE IV.2.16 – Premières orbitales moléculaires centrées sur le ligand (LUMO pour les deux complexes) et sur le métal central (LUMO+7 pour le complexe de ruthénium ; LUMO+4 pour le complexe de fer).

Nous observons une nette différence d'énergie relative entre les orbitales centrées sur le ligand et sur le métal. En effet, la différence d'énergie entre ces orbitales est bien moins élevée dans le cas du complexe de fer que du complexe de ruthénium,

Complexe	E ^{3}MLCT [**Q**(S_0)] (eV)	E ^{3}MC [**Q**(S_0)] (eV)	ΔE (eV)
$[Fe(TpyCOOH)_2]^{2+}$	1.39	1.59	0.20
$[Fe(Carb)_2]^{2+}$	1.88	2.31	0.43
$[Fe(CarbCOOH)_2]^{2+}$	1.48	2.30	0.82

TABLEAU IV.2.2 – Energie relative des premiers états ^{3}MLCT et ^{3}MC de $[Fe(TpyCOOH)_2]^{2+}$, $[Fe(Carb)_2]^{2+}$ et $[Fe(CarbCOOH)_2]^{2+}$, obtenue par un calcul de transitions électroniques singulet–triplet dans la région de Franck-Condon.

ce qui donne une première indication sur la différence entre les deux métaux de transition.

Nous savons également que la désactivation se produit grâce à un croisement entre les états excités triplets ^{3}MLCT et ^{3}MC. Notre but est maintenant d'obtenir un complexe de fer dont la différence d'énergie entre ces deux états serait maximisé. A cette fin, nous avons réalisé des calculs TDDFT de trente états excités triplets dans la région Franck-Condon à partir du singulet pour les composés $[Fe(TpyCOOH)_2]^{2+}$ ainsi que les complexes $[Fe(Carb)_2]^{2+}$ et $[Fe(CarbCOOH)_2]^{2+}$. Ces calculs nous ont permis d'identifier les premiers états triplets MLCT et MC pour ces trois complexes. Leurs énergies relatives sont rapportées à la table IV.2.2

Nous constatons tout d'abord que le complexe $[Fe(Tpy)_2]^{2+}$ montre une différence d'énergie entre ses triplets ^{3}MLCT et ^{3}MC très faible (0.2 eV). Tandis que l'introduction du ligand Carb a pour effet de déstabiliser le triplet ^{3}MLCT de 0.49 eV et le ^{3}MC de 0.72 eV (les charges du carbène déstabilisant plus fortement le triplet ^{3}MC), le greffage de groupements donneurs sur les ligands induit une stabilisation du triplet ^{3}MLCT de 0.4 eV en laissant le triplet ^{3}MC presque inchangé en énergie. Les NTOs représentatives des transitions vers les triplets ^{3}MLCT et ^{3}MC de $[Fe(CarbCOOH)_2]^{2+}$ et $[Fe(TpyCOOH)_2]^{2+}$ sont reprises à la figure IV.2.17. w_{11}^2 vaut (de haut en bas dans la figure) 0.55, 1.00, 0.54 et 0.55.

Après relaxation de la géométrie des complexes $[Fe(Carb)_2]^{2+}$ et $[Fe(CarbCOOH)_2]^{2+}$, nous constatons qu'il y a une inversion des niveaux d'énergies ^{3}MLCT et ^{3}MC au cours de cette optimisation de géométrie, ce qui indique, ainsi qu'attendu, un croisement entre les deux états. La table IV.2.3 réunit ces informations.

On constate donc que c'est l'état ^{3}MC de $[Fe(Carb)_2]^{2+}$ qui devrait être préférentiellement peuplé en raison de l'importante différence d'énergie entre les deux états,

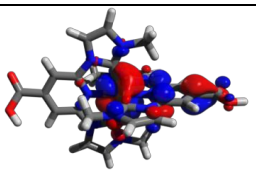
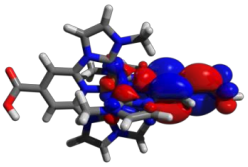
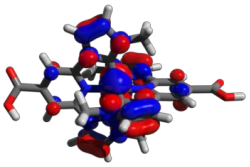
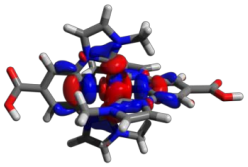
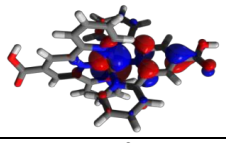
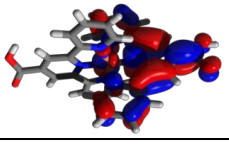
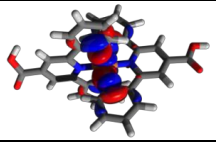
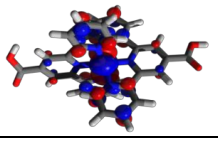
Complex	First transition (Energy eV)	Occupied NTO	Virtual NTO
$[Fe(CarbCOOH)_2]^{2+}$	MLCT (1.48)		
$[Fe(CarbCOOH)_2]^{2+}$	MC (2.30)		
$[Fe(TpyCOOH)_2]^{2+}$	MLCT (1.39)		
$[Fe(TpyCOOH)_2]^{2+}$	MC (1.59)		

FIGURE IV.2.17 – NTOs des transitions S_0 à ^{3}MLCT et ^{3}MC de $[Fe(CarbCOOH)_2]^{2+}$ et $[Fe(TpyCOOH)_2]^{2+}$.

Complexe	E ^{3}MLCT [$\mathbf{Q}(T_{MLCT})$] (eV)	E ^{3}MC [$\mathbf{Q}(T_{MC})$] (eV)	ΔE (eV)
$[Fe(Carb)_2]^{2+}$	2.02	1.29	0.73
$[Fe(CarbCOOH)_2]^{2+}$	1.24	1.16	0.08

TABLEAU IV.2.3 – Energie relative des premiers états ^{3}MLCT et ^{3}MC de $[Fe(Carb)_2]^{2+}$ et $[Fe(CarbCOOH)_2]^{2+}$ après relaxation de leur géométrie.

alors que la quasi-dégénérescence des états ^{3}MLCT et ^{3}MC de $[Fe(CarbCOOH)_2]^{2+}$ à leur géométrie d'équilibre indique que l'état ^{3}MLCT de ce complexe peut également être peuplé, menant à une durée de vie plus longue et favorisant ainsi l'injection électronique dans la bande de conduction de TiO_2.

Ces prédictions sont confirmées par l'observation expérimentale d'un temps de vie pour un état triplet ^{3}MLCT de complexe de fer pour $[Fe(CarbCOOH)_2]^{2+}$ de 16.5 $\pm$ 1.0 ps, et une efficacité de cellule de 0.13 %, plus de dix fois supérieure à celle d'une cellule conçue avec $[Fe(TpyCOOH)_2]^{2+}$. Le temps de vie obtenu est véritablement un record mondial pour les complexes de fer, et la cellule ainsi obtenue était la toute première cellule à base de fer pouvant générer un photocourant.

Chapitre IV.3

INTERACTIONS REMARQUABLES ENTRE PAIRES DE CHROMOPHORES

Ce chapitre contient nos résultats concernant l'application du modèle de Kasha à des systèmes moléculaires organiques exploitables pour la conception de cellules photovoltaïques, ainsi que l'interaction entre une sonde oligomère-modèle et des composés explosifs.

IV.3.1 Couplage excitonique

Nous nous intéresserons tout d'abord à l'évaluation du couplage excitonique pour quatre systèmes moléculaires, RPT-9, NAT-440, NAT-622 et SFO-346 (voir figure IV.3.1). Les détails complets relatifs à notre application de la théorie de l'exciton moléculaire de Kasha à ces systèmes sont reportés à la référence [352].

Nous avons commencé par caractériser les propriétés optiques et topologiques des monomères de ces composés. Pour ce faire, nous avons optimisé la géométrie des monomères avec le niveau de théorie B3LYP/6-31G(d,p). Chaque structure est ensuite validée par un calcul de fréquences, et les états excités sont obtenus grâce à un calcul TDDFT dans le dichlorométhane avec la base 6-31+G(d,p). Les transitions sont convoluées en spectres avec une FWHM de 0.3 eV.

Tandis que la fonctionnelle d'échange-corrélation reste fixe pour les calculs DFT, nous avons réalisé un benchmark de fonctionnelles, avec les fonctionnelles B97D [359], B3LYP, CAM-B3LYP, PBE0, M06-2X, ωB97X-D et LC-ωPBE. Nous avons donc déterminé la fonctionnelle optimale pour chaque paire de chromophore : B3LYP

pour RPT-9 et NAT-440, B97D pour NAT-622 et SFO-346. Le fait de garder la même fonctionnelle au sein de chaque couple est motivé par une nécessité de cohérence et le besoin que nous avons d'identifier la contribution de la présence des groupes hexyles sur la molécule.

Nous avons ensuite optimisé la géométrie des dimères grâce à la DFT-D en utilisant la fonctionnelle B97D avec la base 6-31G(d,p). Les effets de la correction « Counterpoise » à la BSSE a été désignée comme négligeables dans notre cas (moins de 3 kcal/mol).

Notons que les optimisations de géométrie ont été réalisées à partir de quatre configurations des dimères où l'on a fait varier l'orientation relative des monomères entre eux. Nous avons donc les configurations parallèle, anti-parallèle ainsi que les deux configurations orthogonales avec un angle α de 90 ° et 270°. Il est évident que puisque tous les degrés de liberté moléculaires liés à la géométrie des dimères sont optimisés, l'angle optimal entre deux sous-unités peut différer de sa valeur initiale. Dans tous les cas sauf un, quatre conformations stables avec des orientations relatives différentes et des énergies d'interaction différentes ont été obtenues. Il est important de noter qu'étant donné la structure générale D–π–A des monomères, l'orientation du moment dipolaire de transition est parallèle à l'axe principal de la molécule.

Une fois les géométries d'équilibre obtenues, le spectre d'absorption des dimères est calculé en utilisant la meilleure fonctionnelle correspondant au monomère, ainsi qu'établi par notre benchmark.

Une analyse de population naturelle (*Natural Population Analysis* – NPA) de l'état fondamental et excité de chaque dimère nous indique la quantité de charge transférée durant la transition.

Les NTOs sont également données pour les monomères et les dimères.

IV.3.1.1 Propriétés optiques des monomères

Notre benchmark a permis de trouver la meilleure fonctionnelle pour le calcul des états excités, en particulier la première transition à basse énergie. Les meilleurs résultats sont repris à la table IV.3.1, ainsi que la différence entre la valeur simulée et la valeur expérimentale.

Dye	λ_{max}^{exp}	**F**	λ_{max}^{th}	$\lvert\Delta\lambda\rvert$
RPT-9	556	B3LYP	570	14
NAT-440	580	B3LYP	570	10
NAT-622	584	B97D	563	21
SFO-346	551	B97D	557	06

TABLEAU IV.3.1 – Erreurs sur les longueurs d'onde de la première bande d'absorption (nm) pour les quatre monomères dans le dichlorométhane.

Nous voyons que dans tous les cas, nous avons un très bon accord entre la position des maxima théoriques et expérimentaux, mis à part NAT-622 pour lequel la différence est de 20 nm, ce qui reste cependant dans les limites de précision de la TDDFT. Nous pouvons donc conclure que notre protocole calculatoire est valide pour le calcul des états excités de ces composés.

La figure IV.3.1 rapporte les spectres électroniques d'absorption calculés par notre méthode calibrée pour les quatre monomères.

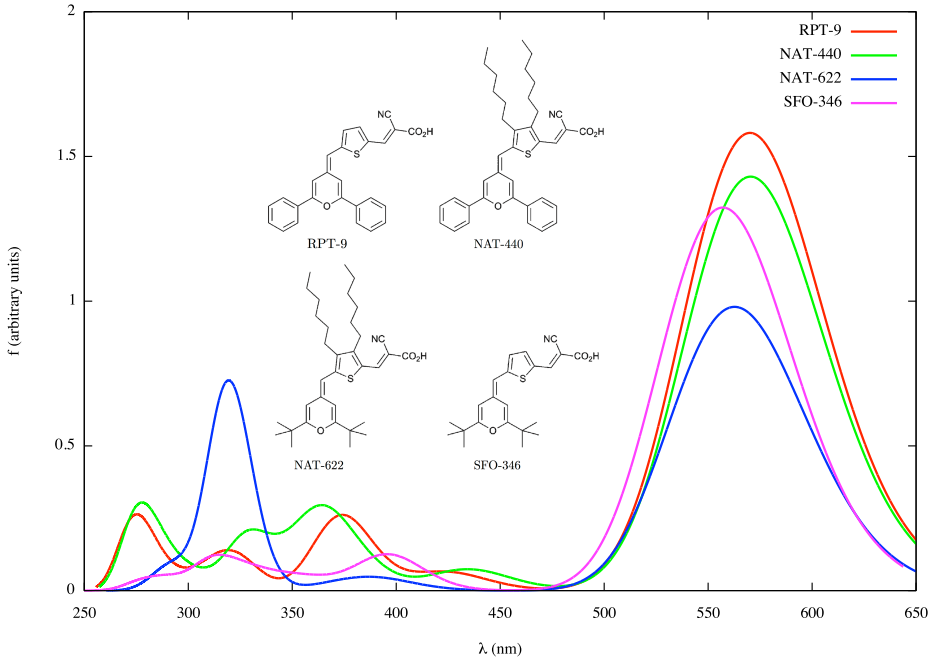


FIGURE IV.3.1 – Spectres d'absorption théoriques pour les monomères des quatre colorants étudiés dans cette section.

Il est évident que l'absorption dans le visible est dominée par une transition très intense entre 560 et 600 nm. La petite différence de longueur d'onde d'absorption dans ce jeu de quatre molécules est attendu puisque les composés partagent le même

noyau photoactif, constitué d'un squelette conjugué liant un thiophène à un pyrane. Bien que des phényles soient présents sur RPT-9 et NAT-440, ils n'induisent pas de changement significatif pour l'énergie de transition. Cela est du au fait que les phényles sont pratiquement orthogonaux à l'axe moléculaire principal, et ne participent donc pas à la conjugaison du système complet.

Nous constatons également que les substituants ont un effet important sur l'intensité de l'absorption, avec RPT-9 montrant une force d'oscillateur pour sa première transition supérieures à celle de NAT-622 à hauteur de 30 %.

La figure IV.3.2 rapporte le premier couple de NTOs des monomères RPT-9, NAT-440, NAT-622 et SFO-346.

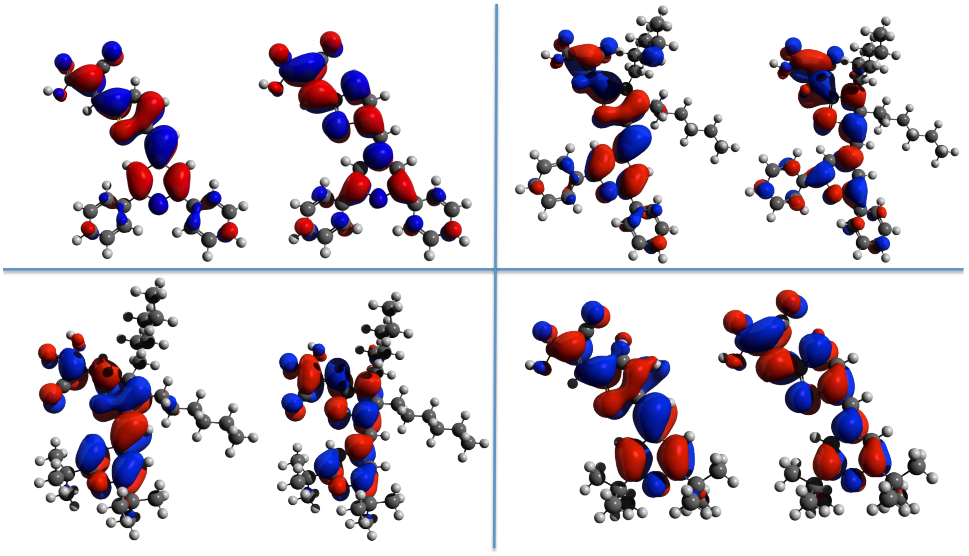


FIGURE IV.3.2 – Premier couple de NTOs pour les monomères RPT-9 (en-haut à gauche ; $\lambda = 570$ nm), NAT-440 (en-haut à droite ; $\lambda = 570$ nm), NAT-622 (en-bas à gauche ; $\lambda = 563$ nm) et SFO-346 (en-bas à droite ; $\lambda = 557$ nm). Dans chaque cas, l'orbitale de gauche est l'occupée et celle de droite la virtuelle.

Les transitions sont de manière générale classées comme étant de nature $\pi \rightarrow \pi^*$. Bien que la transition soit locale, on peut observer une accumulation de densité électronique vers les groupes accepteurs, ce qui, conjointement avec une bonne intensité d'absorption à basse énergie, fait de ces composés de bons candidats potentiels pour une application de type photovoltaïque.

Colorant	α (°)	E_s	r	Colorant	α (°)	E_s	r
RPT-9	4.4	-30.87	3.73	NAT-440	0.0	-	-
RPT-9	112.8	-29.12	3.03	NAT-440	24.1	-49.84	4.61
RPT-9	170.2	-31.79	3.75	NAT-440	173.1	-50.18	5.09
RPT-9	229.0	-30.08	2.42	NAT-440	193.7	-48.89	4.24
NAT-622	12.1	-33.82	5.65	SFO-346	0.4	-23.76	4.30
NAT-622	93.6	-31.52	7.08	SFO-346	74.9	-25.11	3.03
NAT-622	145.4	-35.91	5.45	SFO-346	191.3	-27.94	4.86
NAT-622	285.1	-31.11	7.04	SFO-346	296.6	-22.25	3.16

TABLEAU IV.3.2 – Energie de stabilisation (kcal/mol) et distance entre monomères (Å) pour les quatre dimères à orientation relative variable.

IV.3.1.2 Géométrie d'équilibre et énergie de stabilisation des dimères

Ainsi que nous le mentionnons précédemment, la géométrie d'équilibre de chaque dimère a été obtenue pour quatre orientations relatives entre monomères différentes, à part pour NAT-440 où nous n'en avons que trois. L'énergie de stabilisation ainsi que la distance inter-centre entre les monomères sont données dans la table IV.3.2.

Nous constatons que l'énergie de stabilisation dépend fortement de la présence de substituants (hexyles ou *t*-butyles) et de la valeur de l'angle α.

Nous reprenons à la figure IV.3.3 la géométrie d'équilibre des quatre dimères. Nous voyons à cette figure que les groupes hexyles ont une forte influence sur la planéité des dimères. Sans ces substituants, la géométrie des coeurs photoactifs subit d'importantes déviations à la planéité.

Une analyse plus détaillée de l'énergie de stabilisation de la table IV.3.2 indique que c'est NAT-440 qui est le plus sensible à la dimérisation, avec une énergie de dimérisation de 50 kcal/mol. L'ajout de groupes *t*-butyles a pour effet de diminuer l'énergie de stabilisation de manière importante, avec une réduction de moitié. La plus grande stabilité des dimères de NAT-440 est induite par la planéité des structures des monomères dans le dimère, maximisant les interactions $\pi - \pi$ entre les monomères, tandis que les groupes *t*-butyles encombrent plus la structure des dimères, ce qui défavorise la formation d'interactions $\pi - \pi$.

De plus, on constate que les composés ont une sensibilité différente à l'orientation

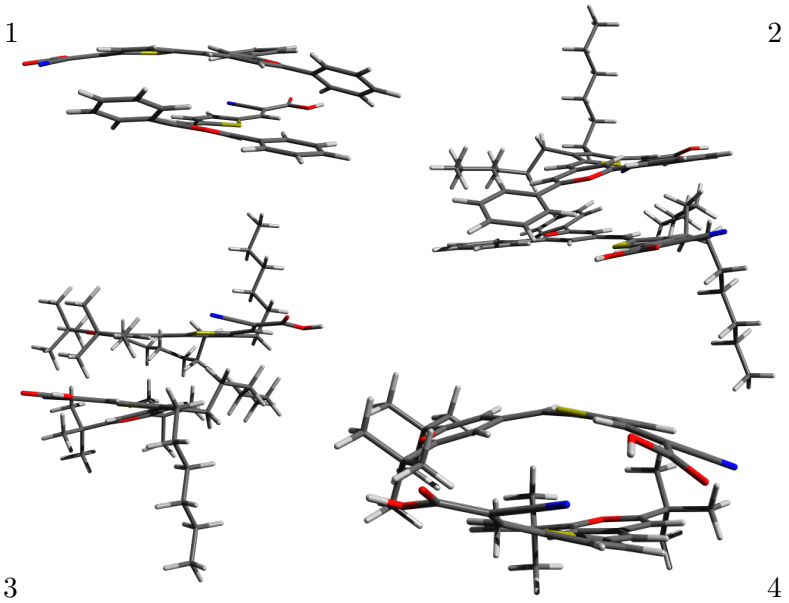


FIGURE IV.3.3 – Diverses géométries d'équilibre des dimères de RPT-9 (en-haut à gauche), NAT-440 (en-haut à droite), NAT-622 (en-bas à gauche) et SFO-346 (en-bas à droite).

relative des monomères : nous voyons que NAT-440 est pratiquement insensible à une variation de l'angle α, ce qui confirme la prédominance des interactions dispersives et la faible influence de l'encombrement stérique. Les colorants portant des groupes *t*-butyles sont quant à eux plus sensible à une variation de l'angle α.

IV.3.1.3 Spectres d'absorption et topologie des états excités des dimères

Nous montrons à la figure IV.3.4 comment la dimérisation de RPT-9 peut influencer ses propriétés optiques en présentant conjointement les spectres du monomère et de ses dimères à orientation relative variable. Les différences observées consistent en un déplacement hypsochrome de 25 nm pour les dimères à orientation parallèle et anti-parallèle par rapport au spectre du monomère, et un déplacement bathochrome de 20 et 15 nm pour les orientations à 90 et 270° respectivement. Notons que des comportements similaires ont été rapportés à la référence [352].

Nous donnons à la figure IV.3.5 le détail des premiers couples de NTOs des dimères des quatre molécules étudiées dans cette section.

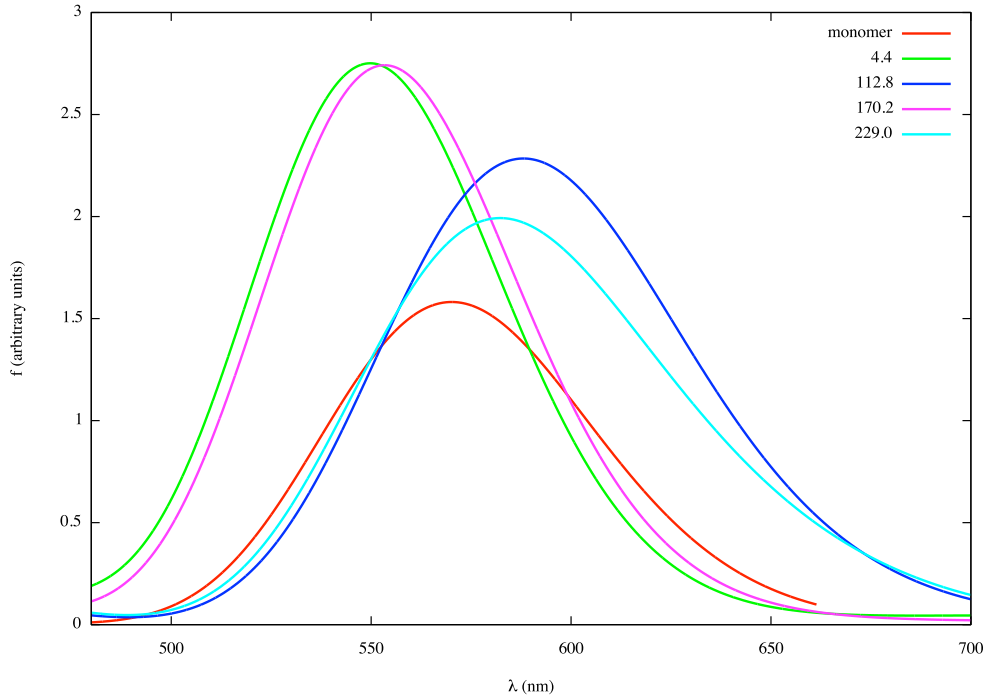


FIGURE IV.3.4 – Spectre théorique du monomère de RPT-9 ainsi que de ses dimères à orientation relative variable.

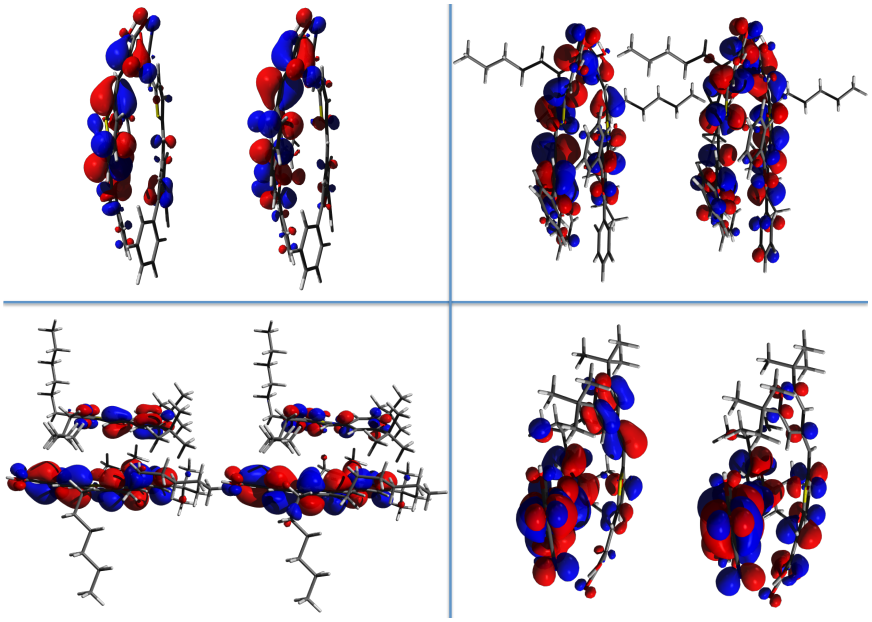


FIGURE IV.3.5 – Premier couple de NTOs pour les dimères de RPT-9 (en-haut à gauche), NAT-440 (en-haut à droite), NAT-622 (en-bas à gauche) et SFO-346 (en-bas à droite) pour un α de 270°. Dans chaque cas, l'orbitale de gauche est l'occupée et celle de droite la virtuelle.

L'analyse des NTOs des dimères (figure IV.3.5) montre qu'il existe un transfert de charge entre les deux sous-unités des clusters multichromophores. L'importance

Dye	α (°)	Δq^{GS}	Δq_3^{ES}	Δq_4^{ES}	Dye	α (°)	Δq^{GS}	Δq_3^{ES}	Δq_4^{ES}
RPT-9	4.4	0.006	0.054	-	NAT-440	0.0	-	-	-
RPT-9	112.8	0.010	0.026	0.020	NAT-440	24.1	0.154	0.153	-
RPT-9	170.2	0.013	0.036	-	NAT-440	173.1	0.025	0.310	0.210
RPT-9	229.0	0.033	0.170	0.030	NAT-440	193.7	0.030	-	-

TABLEAU IV.3.3 – Quantité de charge transférée (en fraction d'électron) entre les monomères (Δq) dans l'état fondamental (GS) et les états excités (ES). Les indices correspondent à l'état excité pour lequel l'analyse a été réalisée.

du transfert de charge dépend fortement de la géométrie des dimères. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi un angle α systématiquement de 270°.

Le greffage des groupes hexyles provoque une augmentation de la quantité de charge transférée, ce qui est du à la planéité de la structure des monomères. En effet, une structure plane favorise le recouvrement entre les orbitales π occupées et virtuelles des deux monomères, et donc facilite grandement le transfert de charge.

Nous montrons qualitativement à la figure IV.3.6 qu'il existe un transfert de charge entre les monomères de SFO-346 pour sa quatrième transition électronique.

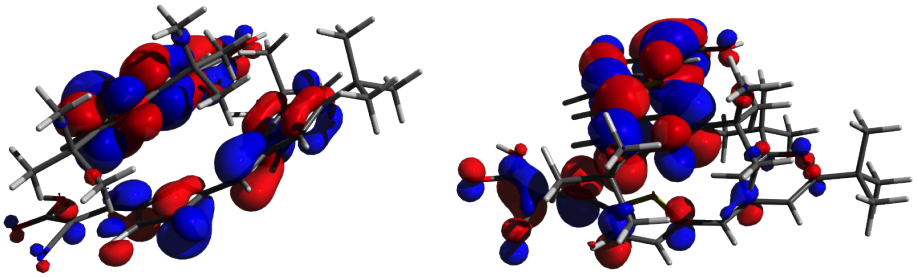


FIGURE IV.3.6 – Second couple de NTOs de la quatrième transition du dimère de SFO-346. L'orbitale de gauche est l'occupée et celle de droite la virtuelle.

Ce transfert de charge a été évalué quantitativement grâce à une analyse naturelle de population de l'état fondamental et des états excités des composés. Les résultats sont compilés à la table IV.3.3, où l'on voit que le transfert de charge va de 0.026 à 0.310 électron.

Ces valeurs sont importantes pour chaque dimère et montrent de manière quantitative comment interagissent les états excités des dimères, au-delà de la simple formation de l'exciton. Nous voyons que l'influence des groupements *t*-butyles est notable.

Colorant	α (°)	λ	f	Colorant	α (°)	λ	f
RPT-9	4.4	616	0.00	SFO-346	0.4	624	0.01
RPT-9	4.4	550	2.75	SFO-346	0.4	539	2.30
RPT-9	112.8	608	0.67	SFO-346	74.9	579	0.80
RPT-9	112.8	582	1.73	SFO-346	74.9	563	1.27
RPT-9	170.2	620	0.02	SFO-346	191.3	634	0.03
RPT-9	170.2	553	2.74	SFO-346	191.3	534	2.30
RPT-9	229.0	628	0.41	SFO-346	296.6	583	0.66
RPT-9	229.0	578	1.81	SFO-346	296.6	568	1.23
NAT-440	0.0	-	-	NAT-622	12.1	597	0.05
NAT-440	0.0	-	-	NAT-622	12.1	554	1.62
NAT-440	24.1	616	0.36	NAT-622	93.6	581	0.80
NAT-440	24.1	582	1.81	NAT-622	93.6	565	0.93
NAT-440	173.1	624	0.33	NAT-622	145.4	592	0.15
NAT-440	173.1	582	1.90	NAT-622	145.4	568	1.50
NAT-440	193.7	614	0.27	NAT-622	285.1	586	0.63
NAT-440	193.7	565	1.89	NAT-622	285.1	563	1.08

TABLEAU IV.3.4 – Longueur d'onde (nm) des premières transitions électroniques, responsables de la première bande d'absorption, des dimères étudiés dans cette section. Les forces d'oscillateur sont exprimées en unités arbitraires.

La table IV.3.4 rapporte les différentes longueurs d'onde et forces d'oscillateur des premières transitions calculées pour les quatre dimères, caractérisés par des configurations variables (variation de l'angle α).

Si l'on analyse les contributions individuelles des transitions verticales menant aux bandes d'absorption, nous voyons que les systèmes modèles que nous avons considéré reproduisent bien le phénomène attendu, à savoir le couplage excitonique. Bien que la théorie de Kasha constitue un modèle simple, nous voyons que les prédictions quant au *splitting* d'états excités est très nettement reproduit. De plus, nous observons une quantité de charge transférée importante, ce qui dépasse quelque peu les limitations de la théorie de l'exciton moléculaire. Nous pouvons voir que pour les dimères sans groupe hexyle (RPT-9 et SFO-346), des états noirs sont identifiés pour les structures parallèles et anti-parallèles tandis que deux transitions sont observées dans les autres cas. Les dimères de NAT-440 et NAT-622 sont un peu plus compliqués à analyser car nous devons considérer le fait que les groupes hexyles contraignent la structure du coeur des molécules à une certaine planéité, ce qui induit un partage de la densité électronique en raison du π-stacking plus conséquent malgré des distances

inter-centres plus grandes.

Au vu des données spectroscopiques, de l'analyse de population et l'analyse topologique, nous concluons donc que le couplage excitonique modifie de manière substantielle la nature des états excités. Il est dès lors attendu que les capacités d'injection électronique de ces composés soient altérées en raison de ce couplage.

Une conclusion importante à ce sujet est relative à l'influence des groupes sur la nature des états excités : nous avons observé que, tandis que les groupes *t*-butyles sont capables de déstabiliser les dimères, les groupes hexyles, pourtant souvent utilisés pour empêcher l'agrégation moléculaire, imposent une structure planaire aux molécules et favorisent les interactions π, le couplage excitonique et le transfert de charge intermoléculaire.

IV.3.2 Sondes à explosifs

La seconde partie de ce chapitre concerne la modélisation théorique du phénomène de quenching de fluorescence induit par l'interaction entre un polymère sonde et une molécule d'explosif nitroaromatique. Pour ce faire, la structure de systèmes-modèles a été optimisée grâce au niveau de théorie M06-2X/6-31G(d) tandis que tous les états excités ont été calculés avec le niveau de théorie M06-2X/6-31+G(d) et optimisés en M06-2X/6-31G(d).

Tous les détails de ces travaux peuvent être trouvés à la référence [353]. Dans un but synthétique, parmi les combinaisons sonde-explosif envisageables, nous aborderons ici le cas de deux de ces couples. La structure de la sonde **5** est rappelée à la figure IV.3.7 qui présente le spectre d'absorption d'un composé-modèle basé sur un dimère sonde et le trinitrotoluène (TNT).

Nous voyons à la figure IV.3.7 que le spectre d'absorption de **5** est affecté par la complexation avec le TNT. La transition principale de la sonde seule est du type π-π^*, et une analyse topologique quantitative a révélé que la complexation de l'explosif et de la sonde génère deux transitions électroniques typiques : la première est un transfert de charge, favorisé par l'interaction entre les nuages π du dimère et de l'explosif ; la seconde est plus locale.

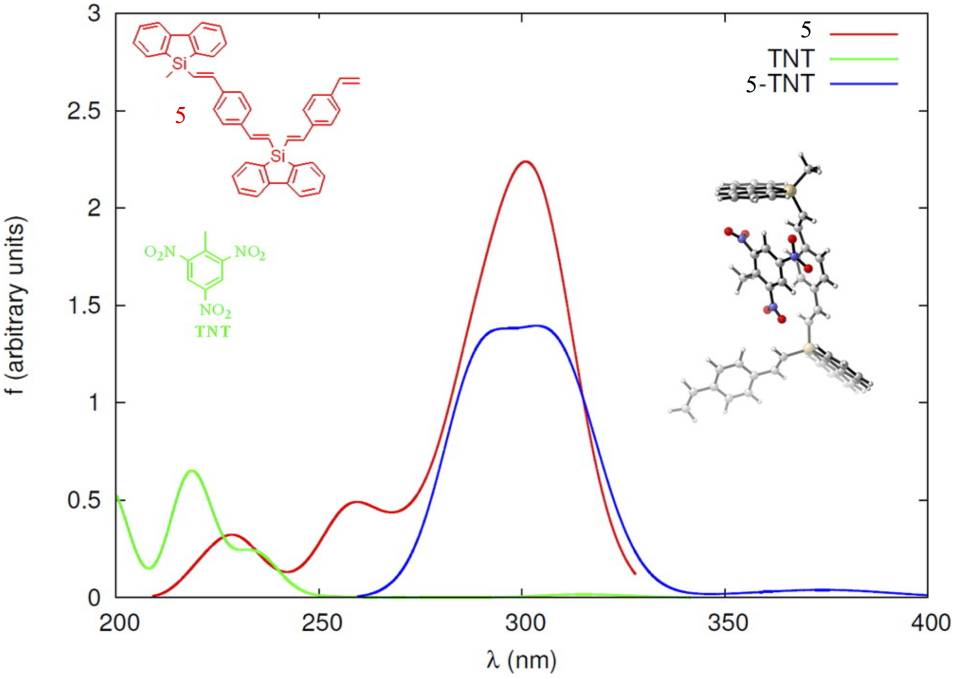


FIGURE IV.3.7 – Spectres d'absorption théoriques de **5**, du trinitrotoluène (TNT) et de leur complexe.

Le transfert de charge de la sonde vers l'explosif, caractéristique de la première transition électronique du complexe **5**-acide picrique (**5**-PA), est montré à la figure IV.3.8.

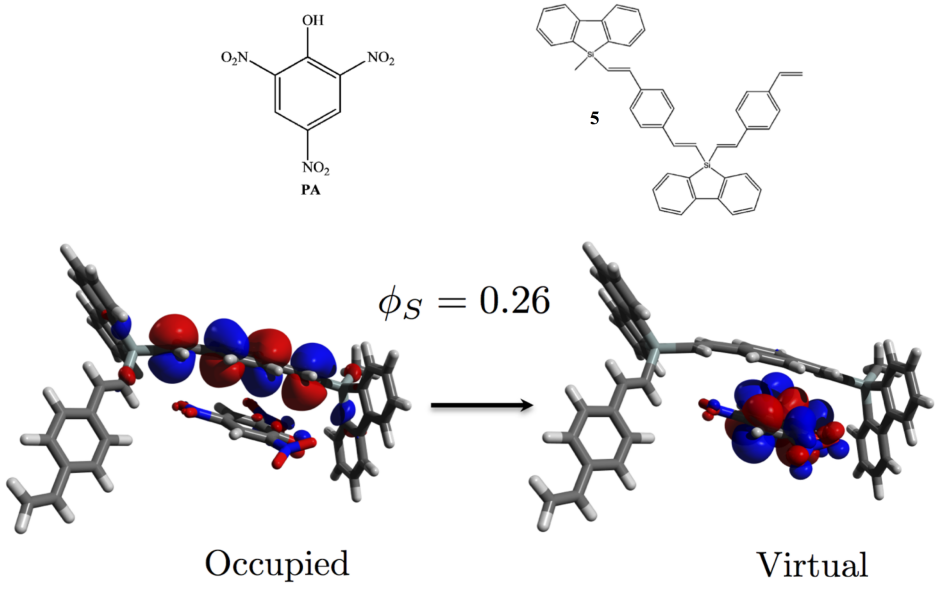


FIGURE IV.3.8 – Illustration du transfert de charge du dimère sonde **5** vers l'explosif (acide picrique). La NTO de gauche est l'occupée et celle de droite la virtuelle.

La grande amplitude de ce transfert de charge est démontrée par la très faible valeur de ϕ_S (0.26). La transition principale, à plus haute énergie, a quant à elle une valeur de ϕ_S de 0.87, correspondant à la transition $\pi - \pi^*$ qui était celle à partir de laquelle une relaxation non-radiative se produisait dans le cas du dimère seul, menant ultimement à la fluorescence de ce dimère. Cette fluorescence est quenchée dans le cas du complexe **5**-explosif en raison de la présence de la transition à transfert de charge à plus basse énergie que la transition $\pi - \pi^*$ et de la règle de Kasha qui veut que l'émission d'un fluorophore se produise depuis l'état excité de plus basse énergie.

Ce quenching de la fluorescence a été montré numériquement grâce à un calcul de la longueur d'onde de fluorescence de **5** seul et complexé par le dinitrotoluène, soit l'optimisation de leur premier état excité et le calcul de la transition électronique depuis cet état vers l'état fondamental. Ces calculs montrent que, lorsque la sonde **5** est seule, sa fluorescence est caractérisée dans le toluène par une transition à 341 nm avec une force d'oscillateur de 1.78. Une fois complexée par le dinitrotoluène, la fluorescence passe à 718 nm avec une force d'oscillateur de 9.10^{-3}, ce qui montre bien que le quenching de la fluorescence a effectivement été produit par la complexation de la sonde et de l'explosif. En d'autres termes, la sonde a bien *détecté* l'explosif.

Le calcul de ϕ_S a été reproduit sur les complexes entre **5** et le trinitrotoluène (TNT – voir figure IV.3.7), le dinitrotoluène (qui est le trinitrotoluène auquel on a enlevé un groupement nitro en ortho du méthyle), le nitrobenzène (NB) et l'acide picrique (PA – voir figure IV.3.8). Le résultat de ces calculs montre que tous ces composés nitroaromatiques sont caractérisés par une transition à basse énergie à très faible valeur de ϕ_S suivie d'une transition plus locale, ce qui explique qu'ils soient tous responsables d'un quenching de la fluorescence de la sonde **5** par complexation, selon le mécanisme qui vient d'être détaillé.

En résumé nous avons donc pu rationnaliser au niveau moléculaire le comportement d'une sonde à explosifs nitroaromatiques grâce à la mise en évidence par des méthodes théoriques du quenching de la fluorescence, induite par un transfert de charge intermoléculaire se produisant lors de l'absorption d'un photon par le complexe sonde-explosif.

Chapitre IV.4

UNE SONDE SOLVATOCHROMIQUE REMARQUABLE

LA BÉTAÏNE B30

Intéressons-nous maintenant à un autre type de sonde moléculaire : la sonde solvatochromique **B30**, dont l'énergie molaire de transition ($E_T(30)$ – voir figure IV.4.3) augmente avec la polarité du solvant. Nous avons étudié ce composé dans une variété de cinquante-quatre solvants par l'intermédiaire de la méthode PCM en réponse linéaire. Nous nous sommes penchés sur la variabilité de la réponse optique de **B30** (dont la structure est rappelée à la figure IV.4.2) en fonction du solvant grâce à des méthodes théoriques représentant ce solvant comme un continuum. Les détails de nos calculs, ainsi que les résultats, sont rapportés à la référence [354].

IV.4.1 Détails calculatoires

Nous sommes tout d'abord partis de trois conformations reprises de la référence [360], issues de calculs HF, et que nous avons notées **B30a**, **B30b** et **B30c**. Afin de calibrer notre protocole, nous avons utilisé quatre fonctionnelles (τ-HCTH, B3LYP, CAM-B3LYP et ωB97X-D) avec la base 6-31+G(d,p) pour l'obtention des structures d'équilibre, et huit fonctionnelles (τ-HCTH, B97D, B3LYP, PBE0, M06-2X, CAM-B3LYP, LC-ωPBE et ωB97X-D) avec la base 6-31++G(d,p) pour les états excités.

Le solvant choisi pour cette étape de calibration est l'eau car il s'agit du solvant le plus couramment répandu, bien que le plus complexe. Nous déduisons donc qu'un protocole calibré pour l'eau permettra de traiter des cas, moins problématiques, de

solvants aprotiques et apolaires.

Après optimisation de leurs géométries en DFT, nous avons constaté que deux des trois structures d'équilibre étaient identiques. Sur base des géométries obtenues, nous avons calculé les états excités des deux structures restantes (voir figure IV.4.1) et conclu que ces deux conformères avaient des énergies de transition électronique identiques, c'est pourquoi nous n'en avons gardé qu'une seule, que nous noterons **B30**, pour l'application du protocole calibré aux études de solvatochromisme.

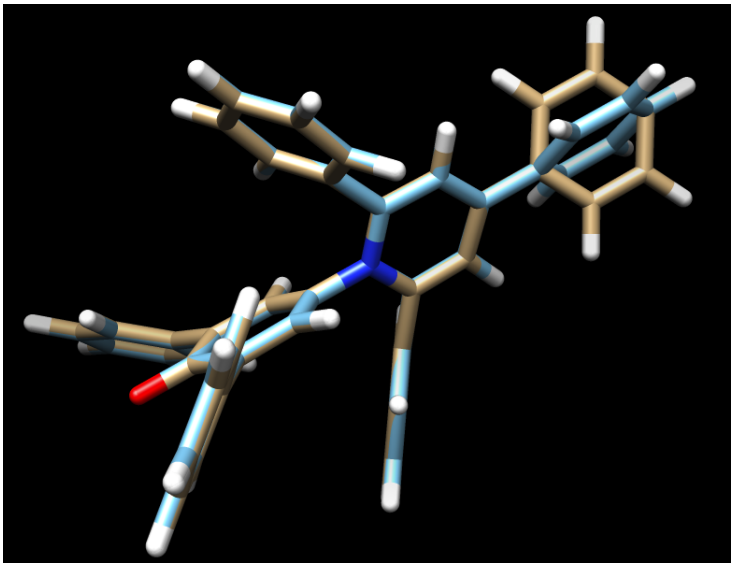


FIGURE IV.4.1 – Superposition de la géométrie des deux conformères de **B30** obtenus par un calcul τ-HCTH/6-31+G(d,p).

Le criblage de niveaux de théorie nous enseigne que la combinaison idéale de fonctionnelles pour la DFT et la TDDFT est τ-HCTH pour l'obtention des structures d'équilibre et ωB97X-D pour les états excités. Cette combinaison nous donne une erreur sur l'énergie de transition de 0.04 eV par rapport à la valeur expérimentale (2.74 eV).

Ainsi que nous l'avions mentionné en introduction, pour certains solvants, la détermination expérimentale de $E_T(30)$ nécessite le recours à la **tB30** plutôt que **B30** pour des raisons de solubilité. Ce problème n'étant pas présent dans le cas de calculs théoriques, tous les calculs, même dans les solvants apolaires, ont été réalisés avec **B30**, après avoir établi que les deux molécules ont des propriétés d'absorption (calculées) identiques par un calcul d'états excités pour chacun d'eux dans l'eau

et la triéthylamine. En effet, **B30** (**tB30**) donnent une valeur pour $E_T(30)$ de 62.0 (60.0) kcal/mol dans l'eau et 47.4 (46.9) dans la triéthylamine. Nous avons également montré qu'utiliser la base triple-ζ 6-311++G(d,p) au lieu de 6-31++G(d,p) menait à des résultats équivalents.

IV.4.2 Topologie des états excités de B30

Nous reprenons à la figure IV.4.2 la réorganisation de densité électronique pour la première (λ_{max} = 459.12 nm) et seconde (λ_{max} = 352.12 nm) transition de **B30** dans l'eau.

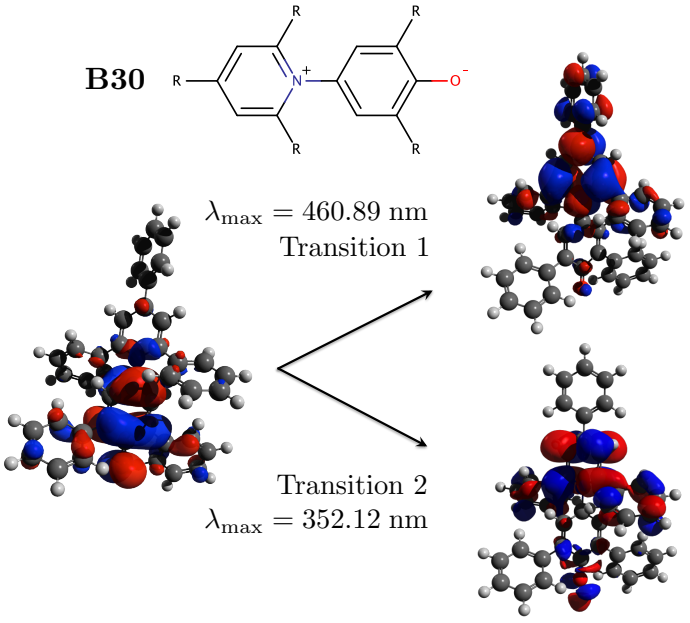


FIGURE IV.4.2 – Réorganisation de la structure électronique (NTOs) de **B30** pour la première et la seconde transition électronique. Les groupements R sont des phényles.

La figure IV.4.2 nous montre que les deux premières transitions électroniques sont typiquement des transferts de charge intramoléculaires à longue portée. Plus particulièrement, nous voyons que la densité du trou est majoritairement localisé sur le phénolate, tandis que la densité de la particule est délocalisée sur le pyridinium central et les groupements phényles. Les deux transitions montrent deux déplacements de charge différents au niveau de la structure de la NTO virtuelle, mais le point de départ reste dans les deux cas le phénolate terminal.

IV.4.3 Evaluation de $E_T(30)$

Nous avons ensuite, sur base de la calibration de notre protocole, effectué le calcul d'énergie molaire de transition et de sa valeur normalisée pour cinquante-quatre solvants ayant des polarités différentes. Les valeurs expérimentales pour ces cinquante-quatre solvants sont reprises de [146] et compilées à la figure IV.4.3.

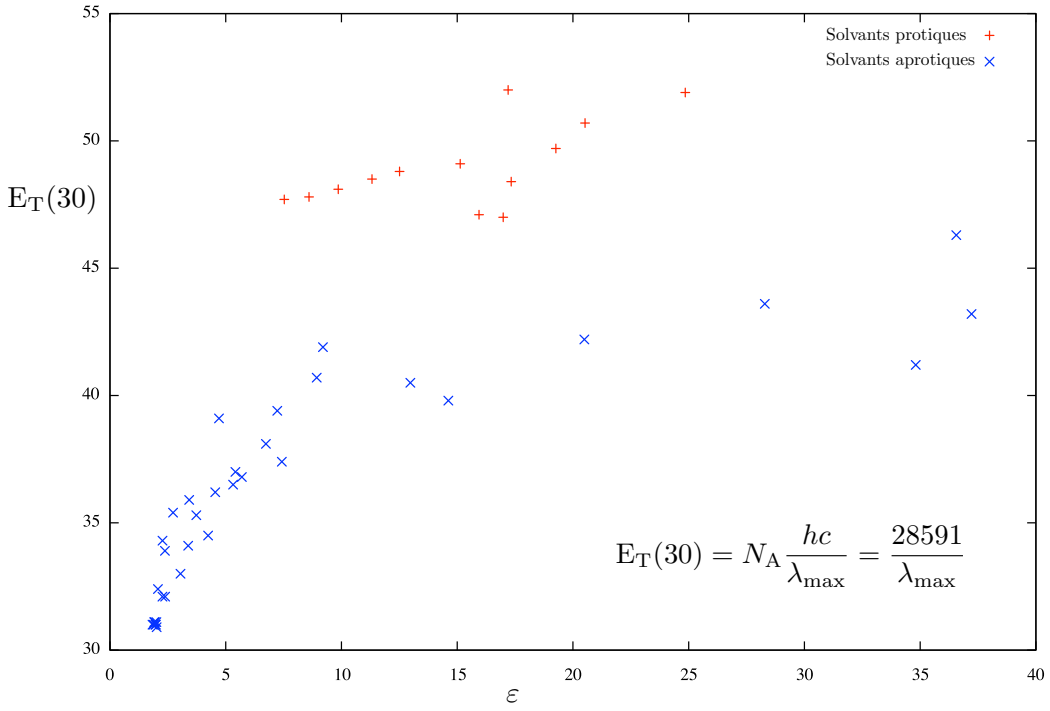


FIGURE IV.4.3 – Valeurs expérimentales de l'énergie molaire de transition (kcal/mol), en fonction de la constante diélectrique, pour cinquante-quatre solvants.

Il est possible de séparer l'ensemble de ces solvants en deux sous-ensembles distincts : nous retrouvons d'une part les solvants protiques (en rouge sur la figure IV.4.3) et les aprotiques (en bleu). Nous constatons également que les solvants protiques et aprotiques suivent une loi différente relative au solvatochromisme. La figure IV.4.4 montre que les solvants protiques suivent plutôt une évolution linéaire ($a\varepsilon+b$) liant la constante diélectrique et l'énergie de transition molaire.

La linéarité de l'évolution de l'énergie molaire de transition en fonction de la constante diélectrique est représentative de la tendance théorique ($a = 0.24$) et expérimentale ($a = 0.23$), bien qu'une certaine dispersion soit observée à la figure

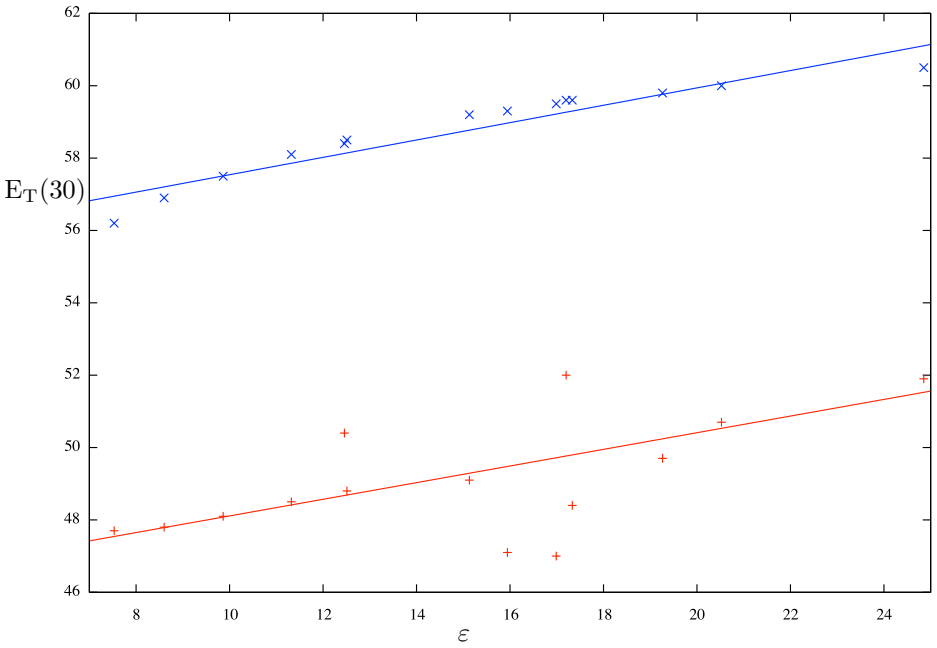


FIGURE IV.4.4 – Relation théorique (en-haut, couleur bleue – $R^2 = 0.91$) et expérimentale (en-bas, couleur rouge – $R^2 = 0.96$) entre constante diélectrique et énergie molaire de transition (kcal/mol) pour les solvants protiques.

IV.4.4, en particulier pour les valeurs expérimentales (la valeur R^2 de 0.96 a été obtenue en excluant les cinq points trop éloignés de la linéarité) et que nous ayons un déplacement important des deux droites, du à notre choix de solvant pour le *benchmark*. Les déviations à la linéarité observées pour la partie expérimentale peuvent être attribuées à des propriétés indépendantes de la polarité, comme la formation de ponts hydrogènes, le π-stacking ou encore la protonation de **B30**. L'influence de la gêne stérique est importante dans ce domaine. En effet, le méthanol présente, par exemple, une bien moins grande gêne stérique que, par exemple le 2-butanol ou l'alcool benzylique, ce qui lui offre une plus grande facilité d'approche de l'oxygène du phénolate de **B30**. Ce phénomène peut grandement influencer l'énergie molaire de transition puisqu'un pont hydrogène diminuera l'amplitude du transfert de charge photoinduit de **B30** tout en stabilisant son état fondamental, ce qui signifie qu'une énergie supérieure sera requise pour la transition électronique.

La figure IV.4.5 reproduit quant à elle les valeurs théoriques et expérimentales de l'énergie molaire de transition en fonction de la constante diélectrique de solvants aprotiques.

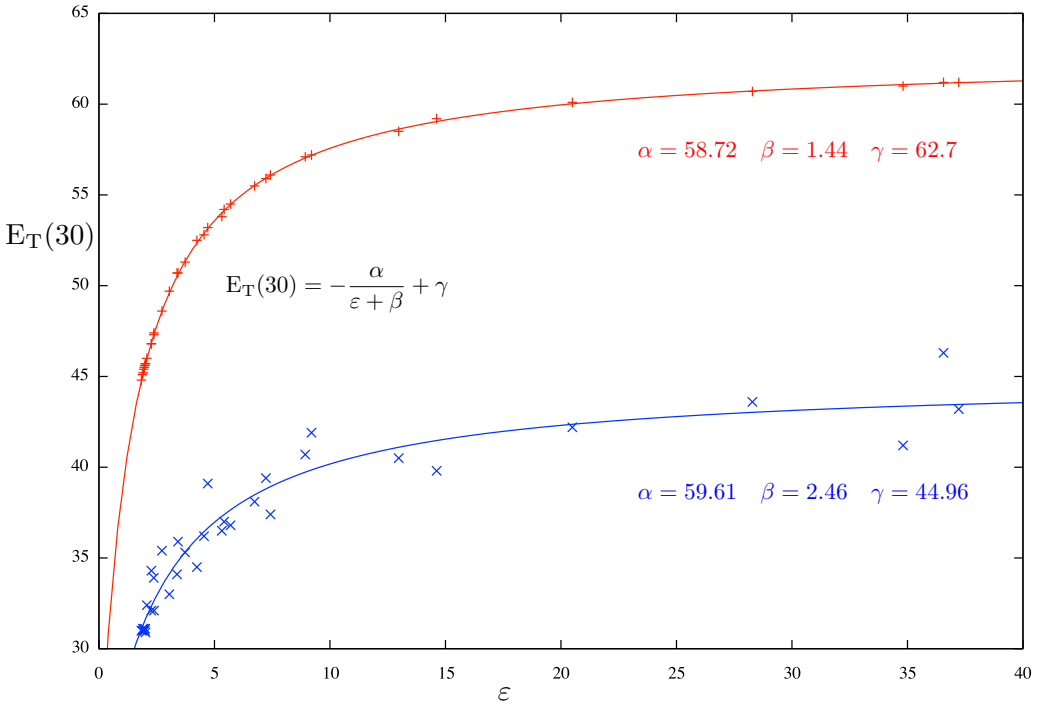


FIGURE IV.4.5 – Relation théorique (en-haut, couleur rouge) et expérimentale (en-bas, couleur bleue) entre constante diélectrique et énergie molaire de transition (kcal/mol) pour les solvants aprotiques.

Nous voyons à nouveau que les deux courbes suivent la même tendance et que l'énergie molaire de transition est liée à la constante diélectrique par la relation

$$E_T(30) = -\frac{\alpha}{\varepsilon+\beta} + \gamma \qquad \text{(IV.4.1)}$$

avec les valeurs des paramètres rapportées sur la figure IV.4.5.

L'ensemble des résultats théoriques est compilé à la figure IV.4.6 où tous les solvants (protiques et aprotiques) sont confondus.

Cette figure permet de montrer que l'usage d'un continuum polarisable pour prendre en compte les effets de solvant sur la réponse optique de **B30** suit bien la relation (IV.4.1), ce qui est compatible avec nos conclusions relatives à la figure IV.4.4 puisque cette partie de la courbe se situe dans une zone ($\varepsilon \in [7;20]$) de quasi-linéarité de l'évolution de l'énergie molaire de transition en fonction de la constante diélectrique.

Cependant, ainsi que nous venons de le voir, certaines divergences persistent

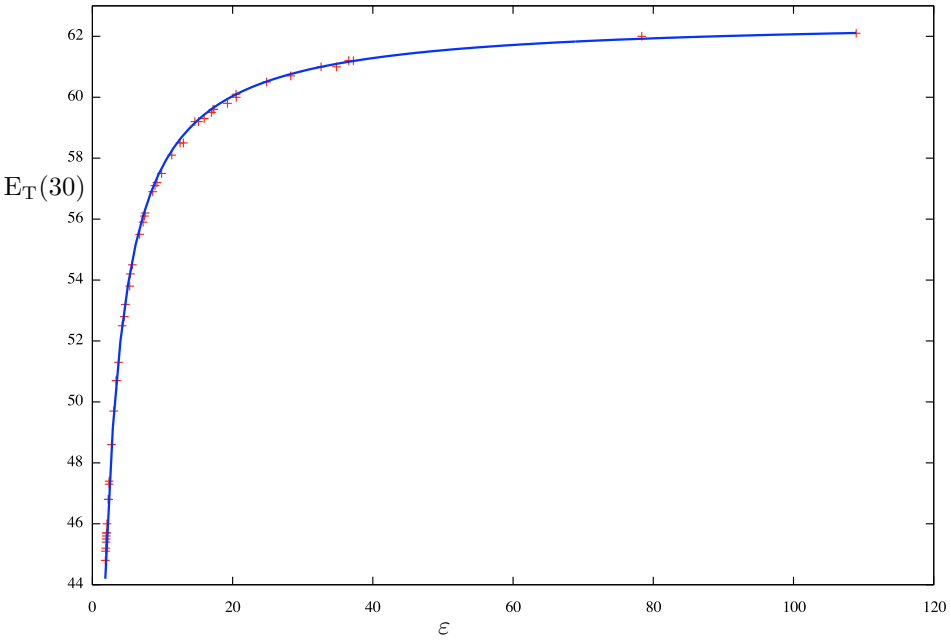


FIGURE IV.4.6 – Relation théorique entre la constante diélectrique et l'énergie molaire de transition (kcal/mol).

entre les approches théoriques et expérimentales. Ces différences ont plusieurs origines, dont notamment le fait que la géométrie de **B30** n'a pas été réoptimisée pour chaque solvant. Au-delà de cette simple considération protocolaire, il est bien évident qu'un modèle prenant en compte les effets de solvant par le recours à un continuum polarisable ne peut inclure l'influence d'interactions spécifiques telles qu'une liaison hydrogène ou du π-stacking et la stabilisation différente de l'état fondamental et du premier état excité induite par ces interactions. Afin de prendre en compte ce phénomène et son influence sur l'énergie molaire de transition, nous aurions besoin d'un protocole calculatoire incluant un traitement explicite des molécules de solvant environnant le chromophore par exemple. Ce type de protocole et son application font l'objet du chapitre suivant.

Chapitre IV.5

SYSTÈMES D'INTÉRÊT BIOLOGIQUE – LE COUPLAGE MD & QM-MM

Le dernier chapitre de la partie applicative de cette thèse porte sur l'exploitation du protocole alliant échantillonnage conformationnel et traitement explicite de la vicinité moléculaire d'un chromophore en vue de l'obtention d'un spectre électronique d'absorption incluant les effets dynamiques du système et les interactions spécifiques entre sous-systèmes.

Notre première application de ce protocole porte sur une protéine contenant plusieurs chromophores, tandis que la seconde section de ce chapitre se rapporte à l'activité optique du chromophore Harmane dans l'eau et en interaction avec l'ADN.

L'ensemble des résultats de ces travaux peuvent être retrouvés aux références [355–357].

IV.5.1 Une protéine – La Human Serum Albumin

Le système multichromophore (dix-huit tyrosines et un tryptophane) que constitue la HSA a été étudié par notre méthode MD & QM/MM à partir de sa structure dans la Protein Data Bank (PDB). Un utilitaire d'Amber [361] a été utilisé pour ajouter les atomes d'hydrogène à cette structure, avant que la protéine ne soit placée dans une boîte d'eau. Trente ions sodium ont été ajoutés pour garantir la neutralité du système. Le champ de forces Amber99 [362] a été utilisé pour la HSA et TIP3P [363] pour les molécules d'eau.

Le système a été porté à une température de 300 K et une pression de 1 atm lors

d'un équilibrage dans l'ensemble NVT. La phase de production d'une trajectoire de dynamique moléculaire de dix nanosecondes s'est réalisée dans un ensemble NPT, avec un pas d'intégration de deux femtosecondes, grâce au programme Amber.

A partir de la trajectoire, nous avons extrait 223 snapshots à partir desquels nous avons calculé les énergies des six premières transitions des dix-huit tyrosines et du tryptophane pris séparément (un chromophore par calcul). La frontière QM/MM a été placée entre les carbones α et β et assurée par un Link Atom (LA). La méthode quantique choisie pour le calcul des transitions verticales est PBE0/6-311++G(d,p). Les approches ME, EE et PE (pour *Mechanical*, *Electrostatic* et *Polarisable Embedding*) ont été utilisées, et les spectres ont été convolués avec une FWHM de 0.1 eV et sont repris à la figure IV.5.1 (partie droite).

Le spectre total prenant en compte l'entièreté des snapshots correspondant à chaque acide aminé de la HSA a également été produit (figure IV.5.1 – partie gauche) par l'union des transitions verticales de tous les chromophores présents. Pour ce faire, et étant donné la densité de transitions verticales plus élevée que pour les chromophores pris individuellement, nous avons utilisé une FWHM de 0.04 eV.

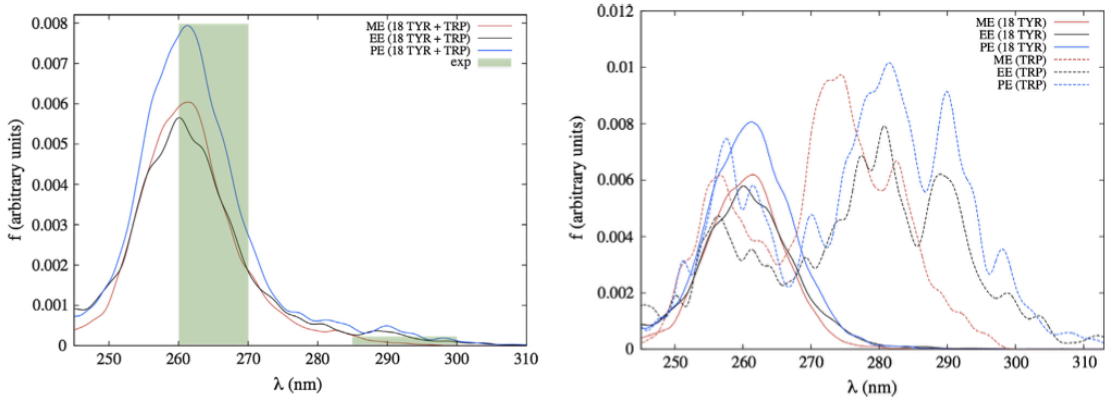


FIGURE IV.5.1 – Spectre total (gauche) de la HSA (dix-huit tyrosines et un tryptophane) et décomposition (droite) des contributions séparées du tryptophane et des dix-huit tyrosines. Pour la partie droite de la figure, les intensités ont été divisées par le nombre de chromophores pour les tyrosines afin de normaliser les intensités.

Nous remarquons à la partie gauche de la figure IV.5.1 que notre protocole reproduit bien les résultats expérimentaux (rectangles verts) et qu'il est possible (partie droite) d'assigner les différentes contributions au spectre grâce à l'analyse du spectre des dix-huit tyrosines et du tryptophane séparés. La bande à 260 nm, quant à elle,

peut être presque exclusivement assignée aux tyrosines, tandis que la bande (plus faible en intensité) à 290 nm provient de la contribution du tryptophane.

L'influence notable des contributions électrostatiques au spectre du tryptophane peut être due à la présence d'acide aminés chargés dans sa vicinité. En revanche, la différence entre EE et PE est bien moins flagrante.

Deux paires de tyrosines ont été identifiées au cours de la simulation comme étant deux couples de chromophores dont les sous-unités sont suffisamment proches que pour former des interactions de type π-stacking. Ces deux couples sont illustrés à la figure IV.5.2 et seront également caractérisés.

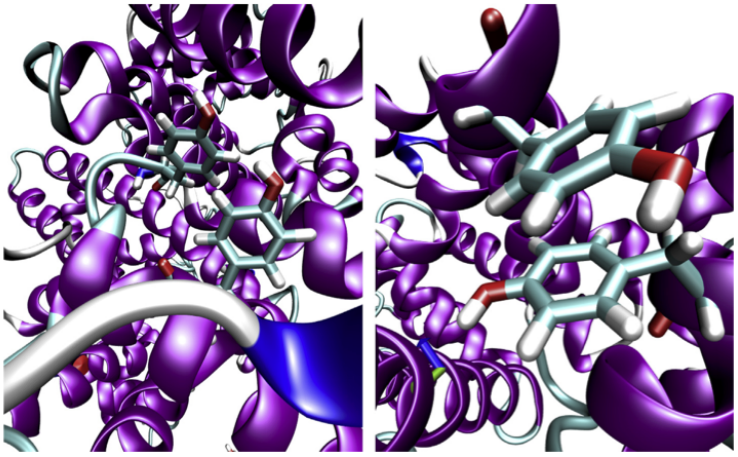


FIGURE IV.5.2 – Deux paires de tyrosines, **P1** (gauche) et **P2** (droite), identifiées dans la séquence de la HSA comme susceptibles de présenter un couplage entre ses sous-unités.

La figure IV.5.3 montre les spectres calculés pour les deux paires de tyrosines **P1** et **P2**. Ces spectres sont comparés au spectre PE calculé comme la somme des deux contributions individuelles (découplées).

Nous voyons très clairement à la figure IV.5.3 que tandis que le couplage n'influence pratiquement pas les propriétés optiques de **P1**, **P2** en revanche montre des différences significatives lorsque les deux chromophores sont inclus dans le calcul d'états excités. Cela peut s'expliquer par le fait que durant la trajectoire les deux chromophores sont proches l'un de l'autre, avec une configuration coplanaire caractérisée par une forte interaction de type π-stacking, ce qui induit un couplage considérable entre les états excités, comme nous l'avons vu dans le cadre de notre application du modèle de l'exciton moléculaire de Kasha.

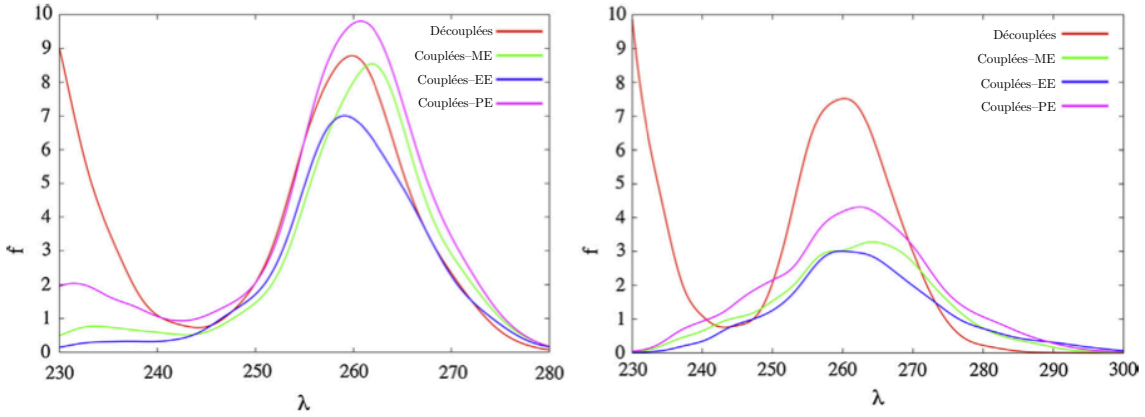


FIGURE IV.5.3 – Spectres calculés des paires **P1** (gauche) et **P2** (droite) couplées et découplées. λ est en nm et f est en unités arbitraires.

IV.5.2 Harmane dans une boîte de solvant et en interaction avec l'ADN

NOUS nous intéressons maintenant aux propriétés optiques de la molécule Harmane, dont la structure est rappelée à la figure IV.5.7. En particulier, nous avons comparé l'énergie de la première transition électronique de cette molécule (sa forme neutre ainsi que son cation) obtenue dans le vide, dans l'eau par une méthode modélisant les propriétés de l'eau grâce à un continuum polarisable (en considérant des transitions dans la région de Franck-Condon à partir de la géométrie d'équilibre du soluté) et dans l'eau grâce à notre protocole MD & QM:MM. Nous avons également effectué des calculs MD & QM:MM d'états excités du cation Har+ en interaction avec l'ADN (interaction petit-sillon et intercalation). Dans tous les cas, six états excités ont été calculées.

Pour les calculs TD-PCM, nous avons utilisé des structures d'équilibre de Har et Har+ obtenues grâce à la méthode PBE0/6-311++G(d,p). Le même niveau de théorie a été utilisé pour le calcul d'états excités et les spectres ont été convolués avec une FWHM de 0.3 eV. Notons qu'aucune déviation significative n'a été observée entre la fonctionnelle PBE0 et les fonctionnelles B3LYP et CAM-B3LYP pour le calcul des énergies de transition.

Nous avons ensuite placé la molécule d'Harmane et son cation séparément dans deux boîtes d'eau de 50 $Å^3$, avec un ion chlorure dans le cas de la forme cationique Har+ afin d'assurer la neutralité du système. Le système est représenté à la figure IV.5.4. Le solvant est traité grâce au modèle TIP3P [363] tandis qu'Harmane est traité par le champ de force GAFF [364]. Les charges ont été obtenues à partir de calculs quantiques sur la molécule isolée. Dans ce cas-ci, l'étape d'équilibrage pour arriver à 300 K et 1 atm a été réalisée dans l'ensemble NPT, de même que l'étape de production, au cours de laquelle nous avons obtenu une trajectoire pour Har dans sa boîte de solvant de deux nanosecondes (pas d'intégration d'une femtoseconde). Les calculs TDDFT ont été réalisés sur nonante snapshots extraits de la trajectoire, en plaçant le soluté ainsi que toute molécule se trouvant dans un rayon de coupure de 2 Å dans la partie QM. L'ensemble des contributions de ces nonantes snapshots a ensuite été rassemblé dans un spectre convolué en utilisant une FWHM de 0.2 eV.

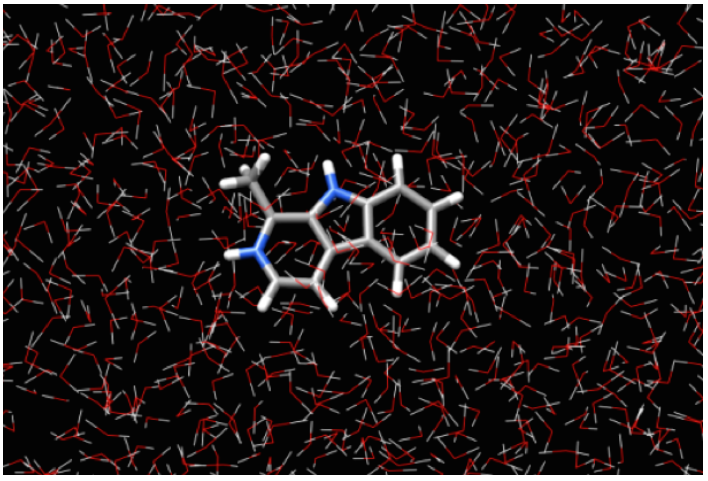


FIGURE IV.5.4 – Illustration de Har+ dans une boîte de solvant.

Finalement, nous avons considéré le cation Har+ en interaction avec l'ADN de type B, en utilisant une séquence modèle 5'-AGGCCTCTGGTCTCC-3' dans une boîte de 50000 molécules d'eau de 80 × 80 × 100 $Å^3$ neutralisée par 27 ions sodium. Deux configurations initiales ont été utilisées pour mettre en évidence les deux conformations stables pour l'interaction entre Har+ et l'ADN. Dans la première configuration, le cation se situe près du petit sillon de la macromolécule (figure IV.5.5), tandis que la seconde configuration envisagée implique la présence de Har+ entre deux paires de bases consécutives de l'ADN (figure IV.5.6).

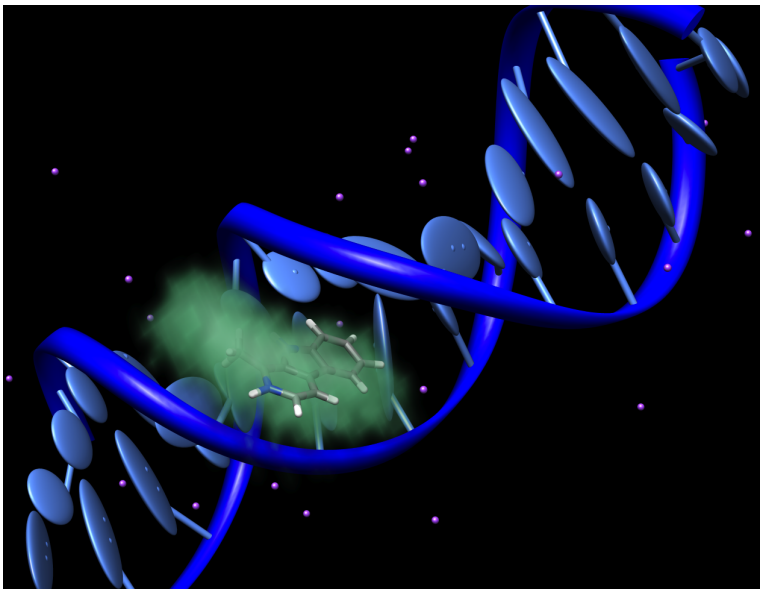


FIGURE IV.5.5 – Illustration de l'interaction de Har+ avec l'ADN – Interaction petit-sillon. Le halo représente l'espace couvert par le chromophore durant la simulation.

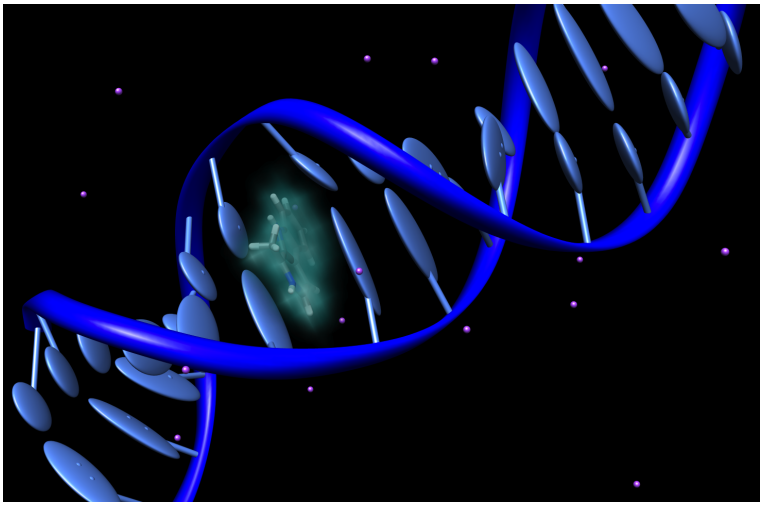


FIGURE IV.5.6 – Illustration de l'interaction du cation Har+ avec l'ADN – Intercalation. Le halo représente l'espace couvert par le chromophore durant la simulation.

Notons que ces deux modes d'interaction sont restés stables sur l'entièreté des trajectoires de dynamique moléculaire.

Pour chaque calcul QM:MM que nous avons entrepris dans cette section, les effets d'environnement ont été pris en compte grâce aux trois approches QM-MM que nous avons présentées au chapitre II.6 et utilisées à la section précédente (ME, EE et PE). Un résumé schématique des calculs réalisés dans cette section est repris à la figure IV.5.7.

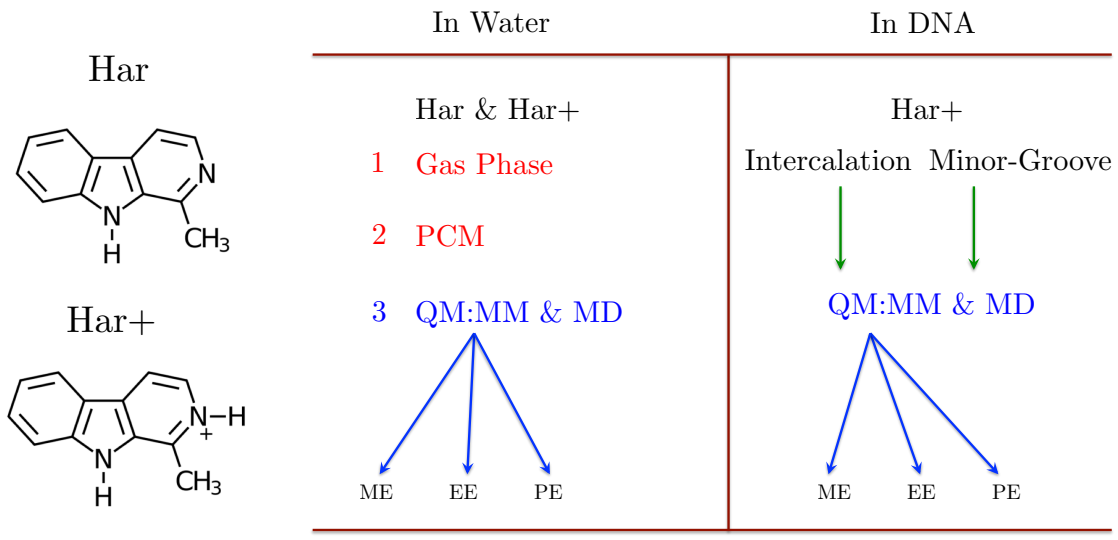


FIGURE IV.5.7 – Récapitulatif des calculs entrepris dans cette section.

La figure IV.5.8 récapitule les résultats de nos calculs d'états excités de Har et Har+ dans l'eau par les méthodes PCM et MD & QM:MM.

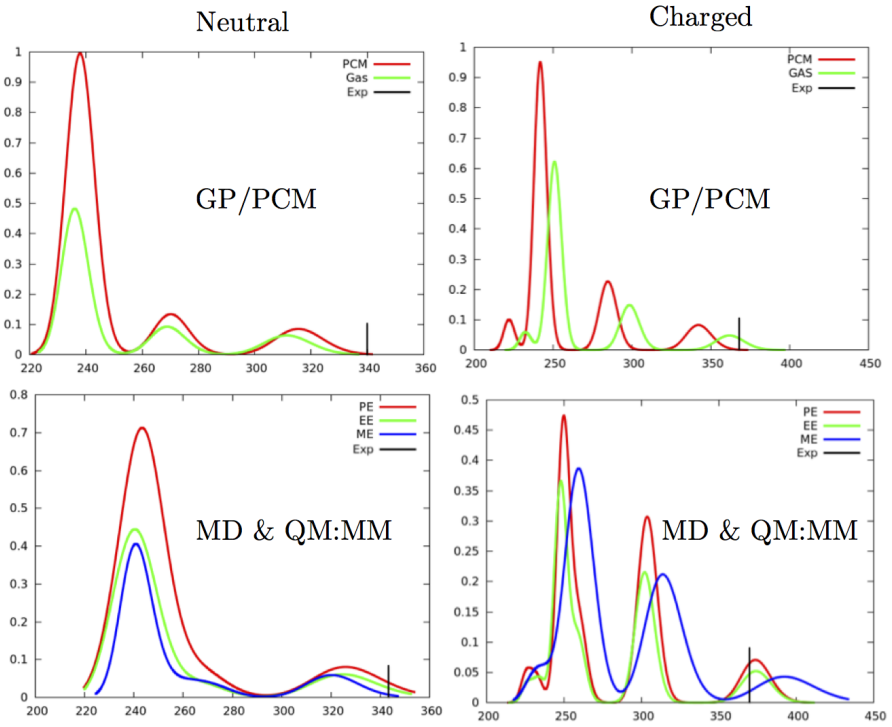


FIGURE IV.5.8 – Détail des résultats de calculs d'états excités de Har (gauche) et Har+ (droite) dans l'eau.

En analysant les résultats de la figure IV.5.8, nous constatons que dans le cas de Har, le calcul d'états excités en phase gaz et à l'aide du modèle PCM et à la géométrie d'équilibre du soluté (en-haut à gauche) ne permettent pas de reproduire la valeur expérimentale. Il en va de même pour le cation (en-haut à droite), même si fortuitement le calcul en phase gaz a produit un meilleur résultat que le calcul PCM.

Une nette amélioration est apportée par l'usage de la méthode QM:MM, résultant en la diminution de la différence entre l'énergie de transition calculée et expérimentale. Dans le cas de la molécule neutre (en-bas à gauche), nous n'observons pas de variation importante entre les modèles ME, EE et PE, tandis que dans le cas du cation (en-bas à droite), l'activation des contributions électrostatiques du sous-système MM au calcul de l'énergie de transition se révèle être significatif, et mène à un excellent accord entre la théorie et l'expérience.

L'amélioration substantielle obtenue au moyen du protocole QM:MM peut être rationnalisé en considérant les orbitales frontières du cation. Ces orbitales sont présentées à la figure IV.5.9.

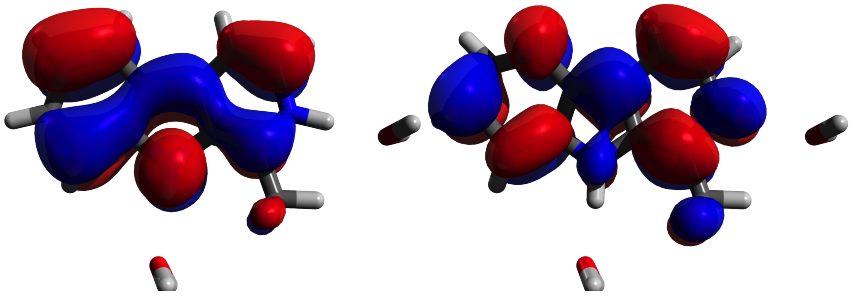


FIGURE IV.5.9 – Orbitales frontières du cation Harmane. L'orbitale de gauche est la HOMO et celle de droite est la LUMO.

Nous constatons que la HOMO est délocalisée sur l'entièreté de la structure conjuguée, tandis que la LUMO est plutôt de nature π^*. Cela implique que les déformations géométriques hors du plan déstabiliseront préférentiellement l'état fondamental du cation Har+ que son état excité, résultant en un déplacement bathochrome évident entre les méthodes PCM et QM:MM, ainsi qu'observé à la figure IV.5.8. Cette différence constitue une preuve de l'importance cruciale des effets dynamiques sur la spectroscopie électronique d'absorption d'un composé dont on sait

qu'il présente un mode de déformation hors du plan à basse fréquence, bien reproduit par la dynamique moléculaire.

Nous appliquons ensuite notre protocole QM:MM au cas d'Har+ en interaction avec une séquence modèle de l'ADN. Les résultats sont repris à la figure IV.5.10.

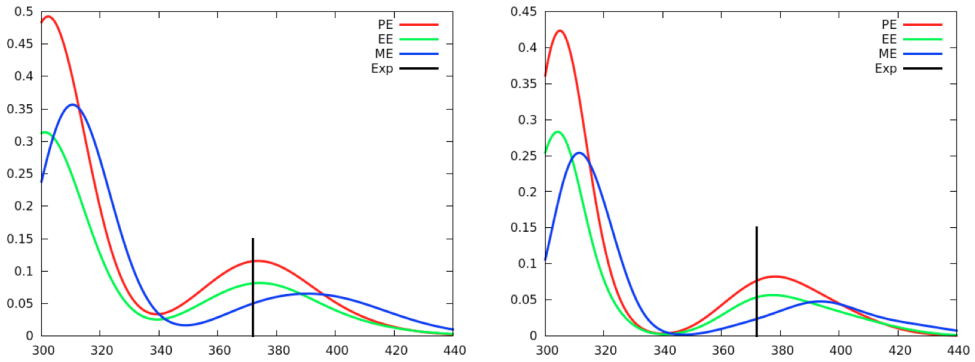


FIGURE IV.5.10 – Spectres électroniques d'absorption de Har+ en interaction avec l'ADN : intercalation (gauche) et interaction avec le petit sillon (droite).

Il ressort de notre analyse de la figure IV.5.10 que notre méthode permet de reproduire fidèlement les résultats expérimentaux, avec de très faibles déviations entre les énergies de transition électronique expérimentales et celles calculées en incluant les effets dynamiques inclus dans nos calculs grâce à l'échantillonnage conformationnel de nos trajectoires de dynamique moléculaire. Nous notons également qu'étant donné la présence de plusieurs espèces chargées dans l'environnement du cation Har+, une différence est observée à la figure IV.5.10 entre les résultats ME et ceux incluant la prise en compte des charges ponctuelles du sous-système MM.

En conclusion, notre nouveau protocole permet de prendre en compte les effets dynamiques en spectroscopie électronique d'absorption et de traiter explicitement les molécules environnant un chromophore. L'inclusion de ces effets permet notamment d'améliorer de manière substantielle nos calculs d'énergie de transition, en particulier dans le cas de molécules ayant une structure flexible, telles que la molécule Harmane, et pour lesquelles ces effets dynamiques influencent conséquemment les propriétés optiques.

Cette dernière partie de notre travail relate nos applications des méthodes et protocoles théoriques d'étude des états excités moléculaires. En particulier, nous avons utilisé une série de systèmes modèles pour illustrer les deux métriques moléculaires que nous avions développées à la partie précédente, à savoir les descripteurs ϕ_S et ψ. Le lien entre ces indices et le λ d'Helgaker-Tozer a également été mis en évidence.

Nous avons ensuite exposé nos études relatives à la conception de colorants pour les cellules solaires de troisième génération. Deux classes de colorants ont été rapportées : les colorants organiques et les complexes de fer. Pour ces derniers, nous avons donné les détails du développement d'un composé établissant un record mondial de temps de vie de son état excité triplet ^{3}MLCT et faisant partie de la toute première cellule à base de fer générant un photocourant.

Nos travaux font ensuite intervenir les interactions remarquables entre chromophores, avec l'application de la théorie de l'exciton moléculaire de Kasha à quatre composés organiques, ou encore la rationnalisation du fonctionnement de sondes à explosifs.

L'étude de la sonde solvatochromique **B30** par la méthode PCM est ensuite rapportée, ainsi que l'application de notre protocole MD & QM:MM à plusieurs systèmes d'intérêt biologique, dont une protéine, étudiée comme un système multichromophore, ainsi que la molécule Harmane, dont les propriétés liées aux états excités sont analysées pour le composé immergé dans l'eau ou en interaction avec l'ADN.

Cinquième partie

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail a retracé notre contribution au développement et à l'application de méthodes de chimie quantique à des systèmes moléculaires. Cette contribution se rapporte autant à des développements théoriques, formels, qu'à l'édification de nouveaux protocoles calculatoires et à l'application de cette méthodologie à l'étude de cas réels présentant un intérêt en science des matériaux et en science du vivant. Plus particulièrement, les propriétés liées aux états excités de ces systèmes ont été notre cible tout au long de cette thèse.

La première partie de ce travail a consisté en une introduction de l'objet de nos investigations à travers la description de plusieurs problématiques scientifiques actuelles, pour lesquelles la chimie théorique constitue un outil de travail des plus pertinents. C'est dans ce cadre que l'importance des études topologiques d'états excités a été établie, et que les principes généraux inhérents à ce type d'investigation ont été introduits au chapitre I.2. Il a par ailleurs été rappelé que la possibilité de sonder la localité d'une transition électronique relève du plus grand intérêt dans la conception de cellules solaires de troisième génération, dont le principe de fonctionnement a ensuite été exposé au chapitre I.3.

Outre la description schématique de la photogénération d'électricité à partir de la lumière solaire, nous avons détaillé le rôle de la chimie théorique dans ce domaine, et décrit les différentes variables-clé qui peuvent être traitées par des méthodes de chimie quantique, avant de livrer un compendium relatif à l'une de ces variables : la

cinétique d'injection électronique. La variété de composés (in)organiques que nous avons étudiés par des méthodes théoriques dans ce manuscrit a ensuite été détaillée. Finalement, l'agrégation moléculaire a été posée comme une problématique d'intérêt dans la conception de nouveaux colorants pour les cellules photovoltaïques de type Grätzel.

Ce phénomène d'agrégation a ensuite été décrit au chapitre I.4 comme étant traitable par des modèles simples tels que le modèle de l'exciton moléculaire de Kasha. Ce chapitre relate également la possibilité selon laquelle l'agrégation moléculaire puisse être exploitée à des fins militaires, comme dans la conception de sondes à explosifs par exemple.

Nous nous sommes ensuite tournés vers un autre type de sonde au chapitre I.5, à savoir les sondes solvatochromiques, qui ont comme particularité la versatilité de leur réponse électronique à l'absorption d'un photon en fonction du milieu dans lequel elles se trouvent. Ces sondes particulières nous ont permis d'introduire les méthodes quantiques de continuum polarisables, qui ont été utilisées dans le présent travail pour décrire le solvatochromisme d'une sonde particulière, la bétaïne **B30**. En contraste avec les méthodes de continuum polarisable, nous avons finalement introduit les méthodes dites hybrides, ainsi que la possibilité de leur couplage aux méthodes de dynamique moléculaire.

Ces méthodes de dynamique moléculaire font ainsi l'objet du premier chapitre de la seconde partie, où nous décrivons l'obtention de l'énergie d'un système en mécanique classique, ainsi que la résolution de l'équation du mouvement de Newton pour ces mêmes systèmes. Les méthodes quantiques de résolution approchée de l'équation de Schrödinger via des stratégies basées sur la fonction d'onde ou la densité électronique sont ensuite exposées au chapitre II.2. Nous y retrouvons la méthode Hartree-Fock, qui sert souvent de référence pour un traitement plus raffiné, par des méthodes corrélées, de la fonction d'onde. L'introduction d'une variable temporelle mène à la résolution approchée de l'équation de Schrödinger dépendante du temps, qui est l'objet du chapitre II.3. Les méthodes décrites dans ce chapitre nous permettent d'accéder aux énergies et intensités relatives de transitions électroniques, et le chapitre II.4 nous montre entre autres comment traiter cette réponse afin d'obtenir

un spectre électronique d'absorption proche d'un spectre expérimental. Ce chapitre relate également la manière dont la théorie de l'exciton moléculaire de Kasha permet une évaluation de l'amplitude du couplage excitonique dans le cas des agrégats moléculaires.

Les deux chapitres suivants décrivent respectivement la modélisation implicite (II.5) et explicite (II.6) de l'interaction d'un chromophore avec sa vicinité moléculaire, où l'environnement d'une molécule est traité comme un continuum (modélisation implicite) ou bien explicitement (méthodes hybrides de type QM-MM).

Les études topologiques que nous mentionnions en introduction sont ensuite brièvement décrites au chapitre II.7 à travers une présentation des généralités en la matière ainsi que d'un état de l'art, tandis que le chapitre II.8 consiste en un bref compendium relatif à un objet de la chimie quantique que nous utiliserons dans nos développements : les matrices densité réduites à une particule.

Ces matrices à indices continus sont ensuite exploitées pour décrire les transitions électroniques dans le premier chapitre portant sur nos développements théoriques III.1. Ce chapitre introduit deux sortes de matrices densité de transition ainsi que deux classes d'orbitales de transition, ainsi que leur interprétation grâce à l'algèbre tensoriel.

Le chapitre suivant nous a permis d'exposer notre développement de plusieurs métriques de transfert de charge, ainsi que les différentes voies de dérivation que nous avons imaginées. L'une d'entre elles implique l'usage exclusif d'algèbre linéaire, ce qui s'est montré particulièrement rapide et efficace pour des molécules de grande taille, pour lesquelles l'intégration numérique, faisant partie de la technique habituelle de calcul d'un descripteur topologique, est très demandeuse en temps de calcul.

L'évaluation de nos indices topologiques a ensuite été appliquée au chapitre IV.1 à la quantification de la localité des transitions électroniques d'une variété de composés modèles. L'usage de nos descripteurs comme test diagnostique des fonctionnelles d'échange-corrélation en TDDFT a également été mis en évidence.

Le chapitre IV.2 relate nos études théoriques de cellules photovoltaïques à colorants. Plus particulièrement, des composés organiques à base de dithiényle-pyrrole ainsi que des complexes de fer ont été utilisés pour réaliser ces investigations.

Notre intérêt s'est ensuite porté au chapitre IV.3 sur l'application de la théorie de l'exciton moléculaire de Kasha au calcul du couplage excitonique de quatre dimères de composés organiques. Le mécanisme de fonctionnement d'une classe particulière de sondes à explosifs a également été décrit à l'aide d'une étude spectroscopique et topologique d'un dimère sonde en interaction avec plusieurs explosifs nitroaromatiques.

La caractérisation du solvatochromisme de la sonde bétaïne **B30** a ensuite fait l'objet du chapitre IV.4, où cinquante-quatre solvants ont été étudiés à travers l'évaluation d'une quantité-clé, l'énergie molaire de transition.

Finalement, notre dernier chapitre IV.5 a consisté en l'étude théorique de systèmes moléculaires d'intérêt biologique. Notre protocole couplant la dynamique moléculaire aux méthodes hybrides QM-MM a permis de réaliser un échantillonnage conformationnel et de caractériser les propriétés optiques d'un système multichromophore (une protéine – la Human Serum Albumin) ainsi que de mettre en évidence l'influence cruciale des effets dynamiques sur la spectroscopie électronique d'absorption de molécules flexibles, avec comme illustration le cas d'un composé, Harmane, localisé dans une boîte d'eau ou en interaction avec l'ADN.

En conclusion, la variété de nos contributions a permis d'échantillonner plusieurs domaines de recherche liés aux propriétés remarquables d'états excités moléculaires et d'aborder des problématiques militaires, environnementales ou encore de santé publique, grâce à l'application de méthodes de chimie quantique et l'exploitation d'outils que nous avions nouvellement développés. Les contributions les plus notables pour notre domaine de recherche sont l'interprétation en algèbre tensoriel des éléments de la matrice densité de transition et l'invention et l'exploitation de nouveaux descripteurs moléculaires et d'un protocole calculatoire hybride novateur, ainsi que l'établissement d'un record mondial de temps de vie de l'état excité triplet ^{3}MLCT d'un complexe de fer permettant la conception d'une toute première cellule photovoltaïque à base de fer capable de générer un photocourant.

Sixième partie

ANNEXES

VI.1

COMPLÉMENTS À LA DISSERTATION

Les trois premières sections de ce chapitre consistent en une extension de la partie introductive relative à la cinétique d'injection électronique des DSSC's, ainsi qu'en un détail des méthodes quantiques qui n'ont pas été exploitées durant les travaux de thèse.

La dernière section de ce chapitre consiste quant à elle en une suite du chapitre III.1 où nous développerons les transpositions de base pour les deux classes de méthodes considérées, ainsi qu'une comparaison de la rotation des SOs et des MOs en NTOs. Finalement, un commentaire relatif à la relation existant entre les NTOs et les CTOs sera exposé.

VI.1.1 Cinétique d'injection et théorie de Marcus

Avant d'aborder différents modèles de transfert de charge, il est important de définir les éléments intervenant dans la constante d'injection elle-même. Pour ce faire, une théorie aussi intéressante que populaire est celle de R.A. Marcus [365] appliquée aux réactions de transfert de charge en général. Considérons les espèces C et SC sous les formes suivantes : avant C^*–SC (S_1) et après $\left[C^{\bullet+*}\right]$– $SC^{\bullet-}$ (S_+) l'injection électronique. Représentons les courbes d'énergie potentielle $S_1(\xi)$ et $S_+(\xi)$ par des fonctions quadratiques (approximation harmonique) avec ξ notre variable collective abstraite représentant l'avancement de la réaction de transfert électronique. A travers la réaction, certaines géométries en particulier seront étudiées : la géométrie Q_1 d'énergie minimale de l'état excité succédant à l'absorption, soit C^*–SC

(minimum sur la courbe S_1) et Q_2 la géométrie d'énergie minimale de l'état succédant au transfert de charge du colorant au semiconducteur $\left[C^{\bullet+*}\right]$– $SC^{\bullet-}$ (minimum sur la courbe S_+). Dans le cas de ces deux géométries particulières, plutôt que de noter les fonctions $S_i[\xi(Q_\alpha)]$ où i et α représentent 1 ou + selon la nomenclature décrite ci-dessus, ces cas particuliers seront notés $S_i(Q_\alpha)$ tandis que la coordonnée ξ correspondante se notera $\xi(Q_\alpha)$. Pour une géométrie quelconque Q par contre, nous noterons simplement $S_i[\xi(Q)]$. La figure VI.1.1 illustre schématiquement les fonctions $S_1[\xi(Q)]$ et $S_+[\xi(Q)]$.

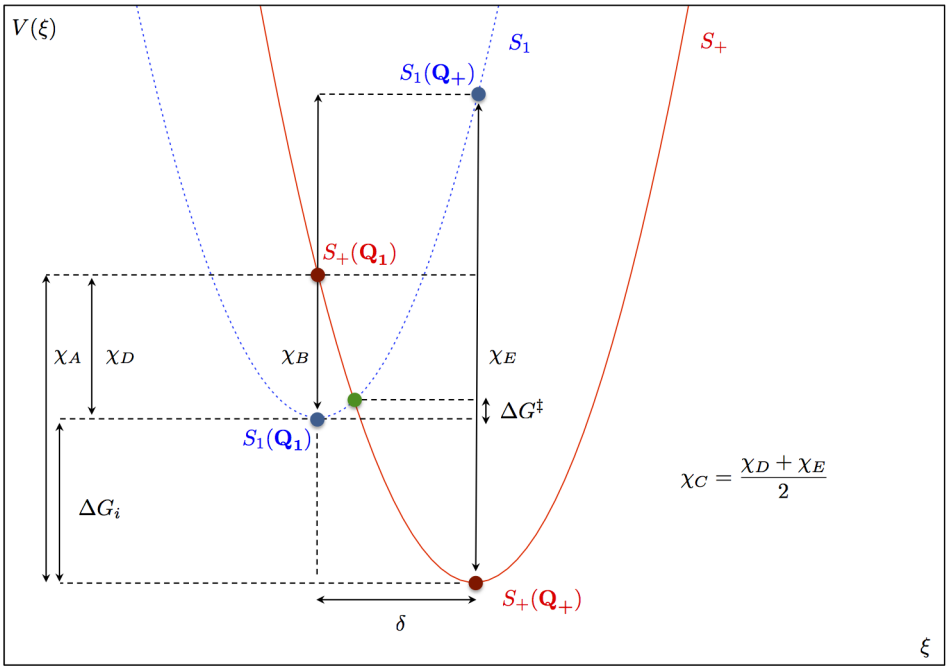


FIGURE VI.1.1 – Illustration des quantités-clés dans la théorie de Marcus.

Dès lors, nous pouvons écrire

$$S_1[\xi(Q)] = \frac{1}{2}K_1[\xi - \xi(Q_1)]^2 \; ; \; S_+[\xi(Q)] = \frac{1}{2}K_+[\xi(Q) - \xi(Q_+)]^2 + \Delta G_i \qquad \text{(VI.1.1)}$$

où l'on a défini

$$0 > \Delta G_i = S_+(Q_+) - S_1(Q_1) \qquad \text{(VI.1.2)}$$

Si l'on centre le référentiel en $S_1(Q_1)$, on peut écrire (voir la figure VI.1.1)

$$S_1[\xi(Q)] = \frac{1}{2}K_1\xi^2 \qquad S_+[\xi(Q)] = \frac{1}{2}K_+(\xi - \delta)^2 + \Delta G_i \qquad \text{(VI.1.3)}$$

avec

$$\delta = \xi(\mathrm{Q}_+) - \xi(\mathrm{Q}_1) > 0 \tag{VI.1.4}$$

Il est désormais possible de calculer les coordonnées d'intersection des deux courbes. Notons ces coordonnées $(\xi_x; S_1[\xi_x(\mathrm{Q})])$:

$$S_1[\xi_x(\mathrm{Q})] = S_+[\xi_x(\mathrm{Q})] \Leftrightarrow \frac{1}{2}K_1\xi_x^2 = \frac{1}{2}K_+(\xi_x - \delta)^2 + \Delta G_i \tag{VI.1.5}$$

En introduisant l'approximation selon laquelle les constantes de force sont identiques et leur moitié est définie comme unité

$$\frac{1}{2}K_1 = \frac{1}{2}K_+ \equiv 1 \tag{VI.1.6}$$

On obtient

$$\xi_x^2 = \xi_x^2 - 2\delta\xi_x + \delta^2 + \Delta G_i \tag{VI.1.7}$$

qui devient

$$\xi_x = \frac{\delta^2 + \Delta G_i}{2\delta} \tag{VI.1.8}$$

Or, on sait que

$$S_1[\xi(\mathrm{Q})] = \xi^2 \Rightarrow S_1[\xi_x(\mathrm{Q})] = \left(\frac{\delta^2 + \Delta G_i}{2\delta}\right)^2 = \frac{(\delta^2 + \Delta G_i)^2}{4\delta^2} \tag{VI.1.9}$$

La figure VI.1.1 montre que $S_1[\xi_x(\mathrm{Q})] = \Delta G^\ddagger$ étant donné le changement de référentiel. Nous avons ainsi

$$\Delta G^\ddagger = \frac{(\delta^2 + \Delta G_i)^2}{4\delta^2} \tag{VI.1.10}$$

où $\Delta G^\ddagger$ est l'énergie d'activation nécessaire au transfert de charge. On constate donc que

$$\lim_{\delta \to +\infty} \Delta G^\ddagger = +\infty \tag{VI.1.11}$$

ce qui signifie qu'au plus les coordonnées relatives aux extrema sont éloignées l'une de l'autre, au plus l'énergie d'activation est élevée :

$$|\xi_x| \nearrow \quad \longrightarrow \quad \Delta G^\ddagger \nearrow \tag{VI.1.12}$$

ce qui se vérifie aisément géométriquement.

Définissons ici une grandeur essentielle qu'est l'énergie de réorganisation. Cette dernière, notée χ, possède plusieurs définitions différentes.

La première convention (χ_A sur la figure VI.1.1) définit l'énergie de réorganisation comme la différence d'énergie entre le produit à la configuration la plus stable du réactif $S_+(\mathrm{Q}_1)$, soit $S_+(0)$ étant donné notre changement de référentiel, et le produit à sa configuration la plus stable $S_+(\mathrm{Q}_+)$:

$$\chi_A = S_+(0) - S_+(\delta) \tag{VI.1.13}$$

Il s'agit donc d'une grandeur positive que l'on peut réécrire en prenant la valeur

$$S_+(0) = [0 - \delta]^2 - \Delta G_i \tag{VI.1.14}$$

à laquelle on soustrait

$$S_+(\delta) = -\Delta G_i \tag{VI.1.15}$$

ce qui donne

$$\chi_A = \delta^2 \tag{VI.1.16}$$

La seconde définition (χ_B sur la figure VI.1.1) établit cette fois l'énergie de réorganisation comme l'énergie qu'il faudrait au réactif pour parvenir à la même géométrie que le produit sans qu'un transfert d'électron ne se produise. Il s'agit de la simple différence entre $S_1(\delta)$ et $S_1(0)$, avec

$$S_1(\delta) = \delta^2 \qquad S_1(0) = 0 \tag{VI.1.17}$$

On a donc bien

$$\chi_B = S_1(\delta) - S_1(0) = \delta^2 \equiv \chi_A \tag{VI.1.18}$$

Une dernière définition courante, χ_C, consiste à moyenner deux contributions : la différence d'énergie entre le produit possédant la géométrie optimale du réactif et le réactif à sa géométrie optimale (χ_D), soit l'énergie qu'il faudrait au produit pour posséder la géométrie optimale du réactif sans transfert de charge, et la différence

d'énergie entre le réactif à la géométrie optimale du produit et le produit à sa géométrie optimale (χ_E). On peut montrer que cette définition est équivalente aux deux précédentes. En effet,

$$\chi_C = \frac{\chi_D + \chi_E}{2} = \frac{1}{2}\left([S_+(0) - S_1(0)] + [S_1(\delta) - S_+(\delta)]\right) \tag{VI.1.19}$$

En introduisant les valeurs obtenues précédemment, on obtient

$$\chi_C = \frac{1}{2}\left[\delta^2 - \Delta G_i - 0 + \delta^2 + \Delta G_i\right] = \delta^2 \tag{VI.1.20}$$

On voit donc que

$$\chi = \chi_A = \chi_B = \chi_C \equiv \delta^2 \tag{VI.1.21}$$

Introduisons cela dans (VI.1.10)

$$\Delta G^{\ddagger} = \frac{(\chi + \Delta G_i)^2}{4\chi} \tag{VI.1.22}$$

On vérifie bien, à l'aide de l'équation (VI.1.8) que lorsque l'intersection des deux états se produit au minimum du premier état, soit $S_1(0)$, l'enthalpie libre d'injection devient dès lors égale à l'opposé de l'énergie de réorganisation :

$$\xi_x = 0 = \frac{(\chi + \Delta G_i)}{2\chi} \Leftrightarrow \Delta G_i = -\chi \tag{VI.1.23}$$

et

$$\xi_x = 0 \Rightarrow \Delta G^{\ddagger} = 0 \tag{VI.1.24}$$

Notons encore que l'énergie de réorganisation totale χ_t contient deux composantes : une vibrationnelle (interne) χ et une composante externe relative à la solvatation χ_0

$$\chi_t = \chi + \chi_0 \tag{VI.1.25}$$

La composante relative à la solvatation peut se définir comme

$$\chi_0 = \frac{(\Delta q)^2}{2}\ \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_p r_p}\left(r_A + r_D - 2r_p r^{-1}\right) \tag{VI.1.26}$$

où l'on retrouve

• Δq la quantité de charge transférée ;

• ε_s et ε_∞ sont les composantes statique et optique de la constante diélectrique ;

• r_A et r_D sont le rayon de l'accepteur et le rayon du donneur respectivement ;

• r est la distance inter-centres entre accepteur et donneur ;

ainsi que

$$\varepsilon_p = \varepsilon_s \varepsilon_\infty \qquad r_p = r_A r_D \tag{VI.1.27}$$

Précisons finalement qu'ici $\Delta q = +1$ puisqu'il s'agit d'une injection monoélectronique du colorant vers le semiconducteur, et qu'ε_s et ε_∞ renvoient à la réponse (polarisation) lente-macroscopique et rapide-microscopique d'un système à l'application d'un champ électrique.

VI.1.1.1 Détermination de la constante cinétique d'injection

La constante cinétique s'exprime comme un produit :

$$k_i = \mathrm{A}\exp_e\left[-\frac{\Delta G^\ddagger}{k_B T}\right] = \mathrm{A}\exp_e\left[-\frac{(\chi+\Delta G_i)^2}{4k_B T\chi}\right] \propto \exp_e\left[-\frac{(\chi+\Delta G_i)^2}{\chi}\right] \tag{VI.1.28}$$

puisqu'il s'agit de la constante cinétique de transfert d'une seule particule. Si l'énergie d'activation est exprimée en kcal.mol^{-1}, la constante des gaz parfaits R remplace la constante de Boltzmann dans l'expression ci-dessus.

La théorie de Marcus fournit la définition du terme pré-exponentiel dans la constante cinétique

$$\mathrm{A} = \sqrt{\pi}(\hbar^2 \chi k_B T)^{-1/2}|J|^2 \tag{VI.1.29}$$

où l'on retrouve le terme de couplage J entre les états $|\psi_1\rangle$ (équivalent à S_1) et $|\psi_2\rangle$ (correspondant à S_+). Ce terme, défini formellement comme

$$J = \langle\psi_1|\hat{\mathscr{H}}|\psi_2\rangle \tag{VI.1.30}$$

permet de prédire le caractère adiabatique du transfert de charge. En effet, au plus cette constante sera faible, au moins les états diabatiques impliqués ne se mélangeront favorablement pour donner lieu à un croisement évité (surface adiabatique), et,

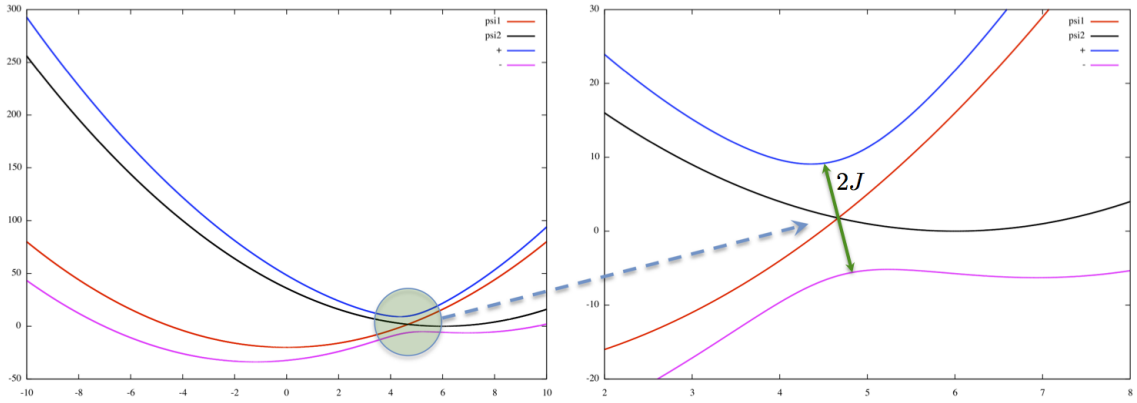


FIGURE VI.1.2 – Schéma d'un croisement évité dans un modèle à deux états.

généralement, au plus le système aura une barrière d'activation élevée.

Lorsque deux états diabatiques se couplent pour produire deux états adiabatiques (voir figure VI.1.2), il est possible de calculer la constante de couplage J grâce à des méthodes de chimie quantique. Nous donnons ici une brève introduction basée sur un modèle simple à deux états permettant l'évaluation de J

Considérons deux états diabatiques $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$, et considérons pour notre modèle à deux états le transfert du colorant **C** au semiconducteur SC. $|\psi_1\rangle$ est l'état du système lorsque l'électron est toujours sur le colorant tandis que dans l'état $|\psi_2\rangle$ l'électron a été transféré dans la bande de conduction du semiconducteur.

Nous pouvons dès lors poser comme hypothèse que le couplage de ces deux états rend deux états adiabatiques $|\psi_+\rangle$ et $|\psi_-\rangle$, reliés aux deux premiers par une combinaison linéaire simple

$$|\psi^+\rangle = \alpha\,|\psi_1\rangle + \beta\,|\psi_2\rangle \tag{VI.1.31}$$

$$|\psi^-\rangle = \gamma\,|\psi_1\rangle + \delta\,|\psi_2\rangle \tag{VI.1.32}$$

où δ est différent de la racine de l'énergie de réorganisation – équation (VI.1.21). Si les deux états $|\psi^+\rangle$ et $|\psi^-\rangle$ sont orthonormés, alors

$$E_+ = \langle\psi^+|\hat{\mathscr{H}}|\psi^+\rangle = \alpha^2\,\langle\psi_1|\hat{\mathscr{H}}|\psi_1\rangle + \alpha\beta\,\langle\psi_1|\hat{\mathscr{H}}|\psi_2\rangle + \beta\alpha\,\langle\psi_2|\hat{\mathscr{H}}|\psi_1\rangle + \beta^2\,\langle\psi_2|\hat{\mathscr{H}}|\psi_2\rangle \tag{VI.1.33}$$

$$E_- = \langle\psi^-|\hat{\mathscr{H}}|\psi^-\rangle = \gamma^2\langle\psi_1|\hat{\mathscr{H}}|\psi_1\rangle + \gamma\delta\langle\psi_1|\hat{\mathscr{H}}|\psi_2\rangle + \delta\gamma\langle\psi_2|\hat{\mathscr{H}}|\psi_1\rangle + \delta^2\langle\psi_2|\hat{\mathscr{H}}|\psi_2\rangle \tag{VI.1.34}$$

qui peut être simplifié en utilisant comme nomenclature

$$\langle\psi_i|\hat{\mathscr{H}}|\psi_j\rangle \equiv \omega_{ij} \qquad \langle\psi_i|\hat{\mathscr{H}}|\psi_i\rangle \equiv \lambda_{ii} \tag{VI.1.35}$$

Les relations (VI.1.33) et (VI.1.34) peuvent donc se réécrire

$$\begin{aligned} E_+ &= \alpha^2\lambda_{11} + \alpha\beta\omega_{12} + \beta\alpha\omega_{21} + \beta^2\lambda_{22} \\ E_- &= \gamma^2\lambda_{11} + \gamma\delta\omega_{12} + \delta\gamma\omega_{21} + \delta^2\lambda_{22} \end{aligned} \tag{VI.1.36}$$

Etant donné que le terme de couplage ω_{12} entre $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$ est identique à celui entre $|\psi_2\rangle$ et $|\psi_1\rangle$, ω_{21}, on peut simplement l'écrire J

$$\begin{aligned} E_+ &= \alpha^2\lambda_{11} + 2\alpha\beta J + \beta^2\lambda_{22} \\ E_- &= \gamma^2\lambda_{11} + 2\gamma\delta J + \delta^2\lambda_{22} \end{aligned} \quad \Leftrightarrow \quad \begin{pmatrix} E_+ \\ E_- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha^2 & 2\alpha\beta & \beta^2 \\ \gamma^2 & 2\gamma\delta & \delta^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda_{11} \\ J \\ \lambda_{22} \end{pmatrix} \tag{VI.1.37}$$

Cette dernière équation donne donc de manière simple l'énergie (pour une géométrie donnée) des deux états adiabatiques. Reprenons l'expression développée de $|\psi^+\rangle$ – voir équation (VI.1.31) – à laquelle l'opérateur $\hat{\mathscr{H}}$ est appliqué

$$\hat{\mathscr{H}}\left(\alpha|\psi_1\rangle + \beta|\psi_2\rangle\right) = E_+\left(\alpha|\psi_1\rangle + \beta|\psi_2\rangle\right) \tag{VI.1.38}$$

Multiplions par la gauche de (VI.1.38) par $\langle\psi_1|$ ou $\langle\psi_2|$, ce qui donne

$$\begin{aligned} \alpha\lambda_{11} + \beta J &= \alpha E_+ \\ \alpha J + \beta\lambda_{22} &= \beta E_+ \end{aligned} \tag{VI.1.39}$$

que l'on peut réécrire

$$\begin{pmatrix} \lambda_{11} - E_+ & J \\ J & \lambda_{22} - E_+ \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{VI.1.40}$$

La solution non-triviale est

$$\begin{vmatrix} \lambda_{11} - E_+ & J \\ J & \lambda_{22} - E_+ \end{vmatrix} = 0 \Leftrightarrow (\lambda_{11} - E_+)(\lambda_{22} - E_+) = J^2 \qquad \text{(VI.1.41)}$$

ce qui nous donne l'expression de J à insérer dans l'équation (VI.1.29) qui définit le terme préexponentiel de la constante cinétique d'injection dans l'approximation d'un modèle à deux états.

VI.1.1.2 Hypothèses mécanistiques relatives à un transfert de charge photoinduit

Sous ce paragraphe sont exposées les différents mécanismes possibles imaginés suivant l'hypothèse de Marcus. Les schémas présentés font intervenir pour la plupart des potentiels anharmoniques. Pour des raisons de coûts calculatoires, l'anharmonicité n'est généralement pas présente dans les développements et est simplement introduite schématiquement ici dans un but illustratif et afin de rappeler son existence. En effet, nos intérêts se porteront plutôt sur l'énergie de points névralgiques et la différence d'énergie entre ceux-ci plutôt que sur la courbure de la surface d'énergie potentielle par exemple.

Rappelons tout d'abord que toutes nos hypothèses sont construites relativement à un système ne présentant ni variation de température, pression ou volume. L'approximation va jusqu'à négliger la variation d'entropie pendant la réaction. C'est la raison pour laquelle nous indiquons la variation de l'enthalpie libre du système de la même manière que sa variation d'énergie potentielle.

VI.1.1.2.A Transfert de charge avec activation

Le cas plus simple (figure VI.1.3) implique une photoactivation préliminaire, soit le passage de $S_0(Q_0)$ à $S_1(Q_0)$ suivie d'une relaxation de l'état excité S_1 vers sa géométrie d'équilibre Q_1. Subséquemment à cela se produit une activation menant au transfert de charge et à la relaxation de l'état excité S_+ correspondant vers sa géométrie d'équilibre Q_+.

Il s'agit de l'hypothèse la plus proche de la théorie de Marcus. Les deux versions

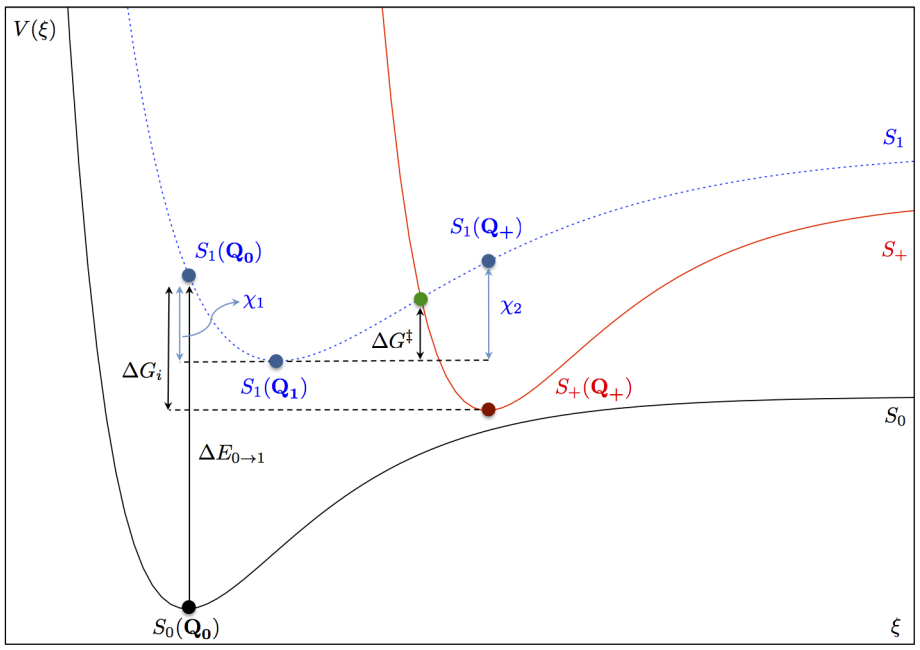


FIGURE VI.1.3 – Profil énergétique – Cinétique impliquant une activation.

diffèrent principalement dans la nature de l'état *réactif* S_1 puisque dans ce cas-ci le système parvient à cet état après l'absorption d'un photon d'énergie $\Delta E_{0\to1}$, d'où l'emploi du terme réactif photoactivé.

La relaxation de l'état excité S_1 pour parvenir à sa géométrie d'équilibre doit également être prise en compte lors de la définition de la composante vibrationnelle de réorganisation χ_v. La figure VI.1.3 montre comment évaluer les termes de réorganisation, en particulier la manière de prendre en compte la relaxation $S_1(\mathrm{Q}_0)$ vers $S_1(\mathrm{Q}_1)$. On peut observer comment cette étape préliminaire au transfert de charge à proprement parler est importante et intervient dans l'évaluation de l'enthalpie libre d'injection dans le cadre de la théorie de Marcus.

Les données à obtenir sont donc l'enthalpie libre d'injection qui ici se redéfinit comme

$$\Delta G_i = S_+(\mathrm{Q}_+) - S_1(\mathrm{Q}_0) \tag{VI.1.42}$$

ainsi que les deux composantes vibrationnelles relatives à l'énergie de réorganisation :

$$\chi_1 = S_1(\mathrm{Q}_0) - S_1(\mathrm{Q}_1) \qquad \chi_2 = S_1(\mathrm{Q}_+) - S_1(\mathrm{Q}_1) \tag{VI.1.43}$$

On constate que

$$S_1[\xi(\mathrm{Q})] < S_+[\xi(\mathrm{Q})] \qquad \forall \xi(\mathrm{Q}) < \xi_x(\mathrm{Q}) \tag{VI.1.44}$$

et

$$S_+[\xi(\mathrm{Q})] < S_1[\xi(\mathrm{Q})] \qquad \forall \xi(\mathrm{Q}) > \xi_x(\mathrm{Q}) \tag{VI.1.45}$$

VI.1.1.2.B Transfert de charge non-activé

Le second modèle suggéré implique que le croisement entre S_1 et S_+ se produise pour $\xi(\mathrm{Q}) \leq \xi(\mathrm{Q}_1)$, ce qui signifie que l'énergie d'activation est nulle, comme on peut le voir dans le cas par exemple où l'intersection se produit à proximité de la géométrie d'équilibre du système dans l'état S_1 (voir figure VI.1.4). Les termes énergétiques à évaluer y sont regroupés. Le modèle choisi pour le calcul de l'énergie de réorganisation correspond au χ_A décrit plus haut.

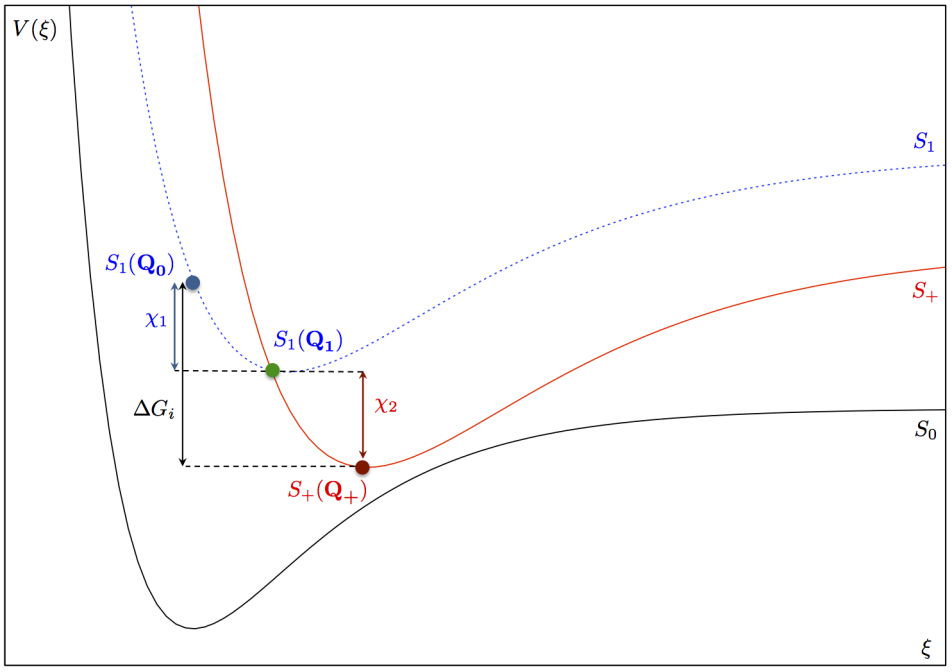


FIGURE VI.1.4 – Profil énergétique – Transfert de charge non-activé.

Prenons maintenant le cas où l'intersection a lieu pour $\xi_x(\mathrm{Q}) < \xi(\mathrm{Q}_1)$, comme en témoigne la figure VI.1.5. On voit qu'après la photoactivation, le système ne passe pas par sa géométrie d'équilibre dans l'état S_1 avant le transfert de l'électron.

Nous sommes dans la région dite *inverse*. Si l'on examine la figure VI.1.5, on se rend rapidement compte que l'énergie de réorganisation est inférieure en valeur

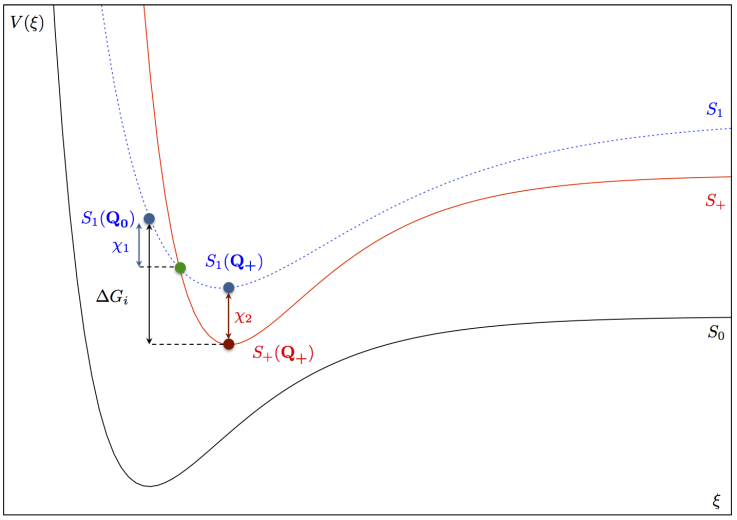


FIGURE VI.1.5 – Profil énergétique – Régime inverse.

absolue à l'enthalpie libre d'injection électronique. Ce fait a des conséquences importantes sur la cinétique d'injection. A partir d'une certaine valeur de $\xi(Q)$, l'énergie de réorganisation (sa composante vibrationnelle) ne varie plus dans le cas du transfert de charge activé. Or, si l'on en croit la théorie de Marcus, et si on regarde de plus près l'équation (VI.1.28), on voit que dans ce cas précis, au plus la valeur de l'enthalpie libre d'injection prend une valeur négative, au moins la constante cinétique sera élevée, comme en témoigne le graphe VI.1.6, où pour une raison pratique, χ a été paramétriquement fixé à une valeur de 2.

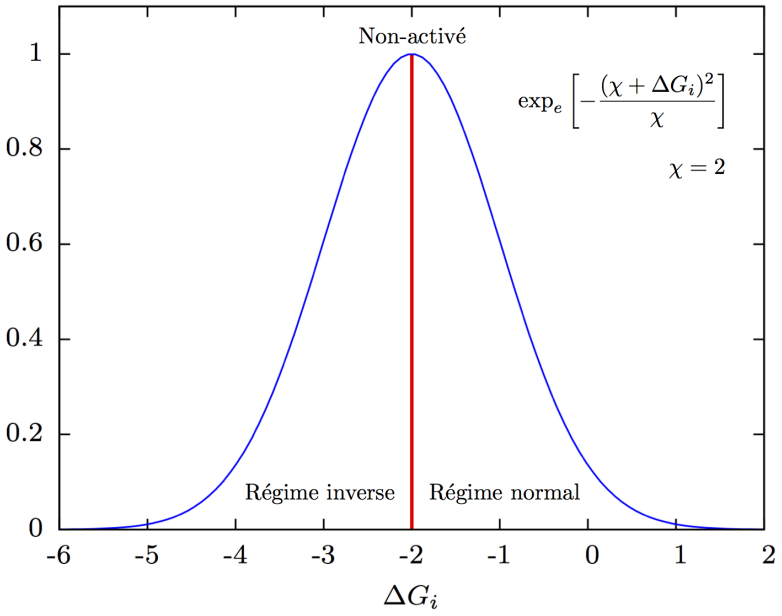


FIGURE VI.1.6 – Différents régimes correspondant à la théorie de Marcus.

Le problème de cette hypothèse est qu'elle suggère l'existence d'une barrière d'activation – voir (VI.1.10) – alors que visiblement le passage de $S_1(Q_0)$ à $S_+(Q_+)$ se fait avec

$$\frac{d}{d\xi}V(\xi) < 0 \qquad \forall \xi \in [\xi(Q_0); \xi(Q_+)] \tag{VI.1.46}$$

avec $V(\xi)$ continue et dérivable en tout ξ si $J \neq 0$.

VI.1.2 Méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger stationnaire

Cette section rapporte brièvement plusieurs méthodes corrélées de résolution approchée de l'équation de Schrödinger indépendante du temps qui n'ont pas été exploitées durant la thèse. Ces méthodes sont basées sur une approche perturbative, sur l'usage d'un opérateur de cluster, ou sur une interaction de configurations et peuvent être mono- ou multi-configurationnelles.

VI.1.2.1 L'approche Møller-Plesset (MPn)

Sous ce paragraphe nous détaillerons une méthode alternative, appelée méthode Møller-Plesset [366] pour obtenir l'énergie de corrélation d'un système polyélectronique. Cette méthode se base sur la théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger dont nous donnerons un bref aperçu.

VI.1.2.1.A La théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger

Considérons un opérateur hamiltonien perturbé $\hat{\mathscr{H}}$ et un de ses vecteurs propres $|\psi_i\rangle$

$$\hat{\mathscr{H}} = \hat{\mathscr{H}}^{(0)} + \lambda\hat{\mathscr{V}} \qquad \hat{\mathscr{H}}^{(0)}\,|\psi^{(0)}\rangle = \mathscr{E}_i^{(0)}\,|\psi_i^{(0)}\rangle \tag{VI.1.47}$$

où $\hat{\mathscr{V}}$, la perturbation, est petite en comparaison de $\hat{\mathscr{H}}^{(0)}$. Introduisons l'expansion suivante

$$\mathscr{E}_i = \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^{(n)}\mathscr{E}_i^{(n)} \qquad |\psi_i\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^{(n)}\,|\psi_i^{(n)}\rangle \tag{VI.1.48}$$

où l'on retrouve l'énergie et la fonction d'onde à l'ordre n, $\mathscr{E}_i^{(n)}$ et $|\psi_i^{(n)}\rangle$. Comme dans le cas des interactions de configurations, nous imposons une condition de normalisation et d'orthogonalité

$$\langle\psi_i^{(0)}|\psi_i\rangle = 1 \qquad \langle\psi_i^{(0)}|\psi_i^{(n)}\rangle = 0 \qquad \forall n \neq 0 \tag{VI.1.49}$$

Prenons l'équation de Schrödinger résultante

$$\hat{\mathscr{H}}\,|\psi_i\rangle = \mathscr{E}_i\,|\psi_i\rangle \Leftrightarrow \left(\hat{\mathscr{H}}^{(0)} + \lambda\hat{\mathscr{V}}\right)\left(\sum_{n=1}^{\infty}\lambda^{(n)}\,|\psi_i^{(n)}\rangle\right) = \left(\sum_{n=1}^{\infty}\lambda^{(n)}\mathscr{E}_i^{(n)}\right)\left(\sum_{n=1}^{\infty}\lambda^{(n)}\,|\psi_i^{(n)}\rangle\right) \tag{VI.1.50}$$

et groupons les termes de même ordre en λ. Pour l'ordre 0 nous trouvons la seconde équation dans (VI.1.47). Prenons les deux ordres suivants :

$$\hat{\mathscr{H}}^{(0)}\,|\psi_i^{(1)}\rangle + \hat{V}\,|\psi_i^{(0)}\rangle = \mathscr{E}_i^{(0)}\,|\psi_i^{(1)}\rangle + \mathscr{E}_i^{(1)}\,|\psi_i^{(0)}\rangle \tag{VI.1.51}$$

et

$$\hat{\mathscr{H}}^{(0)}\,|\psi_i^{(2)}\rangle + \hat{V}\,|\psi_i^{(1)}\rangle = \mathscr{E}_i^{(0)}\,|\psi_i^{(2)}\rangle + \mathscr{E}_i^{(1)}\,|\psi_i^{(1)}\rangle + \mathscr{E}_i^{(2)}\,|\psi_i^{(0)}\rangle \tag{VI.1.52}$$

Multiplions par la gauche par $\langle\psi_i^{(0)}|$ afin d'obtenir

$$\mathscr{E}_i^{(0)} = \langle\psi_i^{(0)}|\hat{\mathscr{H}}^{(0)}|\psi_i^{(0)}\rangle \qquad \mathscr{E}_i^{(1)} = \langle\psi_i^{(0)}|\hat{\mathscr{V}}|\psi_i^{(0)}\rangle \qquad \mathscr{E}_i^{(2)} = \langle\psi_i^{(0)}|\hat{\mathscr{V}}|\psi_i^{(1)}\rangle \tag{VI.1.53}$$

Réécrivons (VI.1.51)

$$\left(\hat{\mathscr{H}}^{(0)} - \mathscr{E}_i^{(0)}\right)|\psi_i^{(1)}\rangle = \left(\mathscr{E}_i^{(1)} - \hat{\mathscr{V}}\right)|\psi_i^{(0)}\rangle \tag{VI.1.54}$$

et développons $|\psi_i^{(1)}\rangle$ avec tous les vecteurs propres de $\hat{\mathscr{H}}^{(0)}$

$$|\psi_i^{(1)}\rangle = \sum_{k\neq i} C_{ki}\,|\psi_k^{(0)}\rangle \quad ; \quad C_{ki} = \langle\psi_k^{(0)}|\psi_i^{(1)}\rangle \Rightarrow |\psi_i^{(1)}\rangle = \sum_{k\neq i}|\psi_k^{(0)}\rangle\,\langle\psi_k^{(0)}|\psi_i^{(1)}\rangle \tag{VI.1.55}$$

Multiplions (VI.1.53) par la gauche par $\langle\psi_j^{(0)}|$ avec $j \neq i$ en introduisant la nouvelle expression pour $|\psi_i^{(1)}\rangle$

$$\sum_{k\neq i}\left(\langle\psi_j^{(0)}|\hat{\mathscr{H}}^{(0)}|\psi_k^{(0)}\rangle\, C_{ki} - \mathscr{E}_i^{(0)}\,\langle\psi_j^{(0)}|\psi_k^{(0)}\rangle\, C_{ki}\right) = \mathscr{E}_i^{(1)}\,\langle\psi_j^{(0)}|\psi_i^{(0)}\rangle - \langle\psi_j^{(0)}|\hat{\mathscr{V}}|\psi_i^{(0)}\rangle \tag{VI.1.56}$$

qui se simplifie en

$$\langle\psi_j^{(0)}|\hat{\mathscr{V}}|\psi_i^{(0)}\rangle = \mathscr{E}_i^{(0)}\,\langle\psi_j^{(0)}|\psi_i^{(1)}\rangle - \mathscr{E}_j^{(0)}\,\langle\psi_j^{(0)}|\psi_i^{(1)}\rangle \tag{VI.1.57}$$

ce qui nous donne

$$|\psi_i^{(1)}\rangle = \sum_{k\neq i}\frac{|\psi_k^{(0)}\rangle\,\langle\psi_k^{(0)}|\hat{\mathscr{V}}|\psi_i^{(0)}\rangle}{\mathscr{E}_i^{(0)} - \mathscr{E}_k^{(0)}} \tag{VI.1.58}$$

Insérons ce résultat dans l'expression de l'énergie au deuxième ordre

$$\mathscr{E}_i^{(2)} = \sum_{k\neq i}\frac{\langle\psi_i^{(0)}|\hat{\mathscr{V}}|\psi_k^{(0)}\rangle\,\langle\psi_k^{(0)}|\hat{\mathscr{V}}|\psi_i^{(0)}\rangle}{\mathscr{E}_i^{(0)} - \mathscr{E}_k^{(0)}} = \sum_{k\neq i}\frac{|\,\langle\psi_i^{(0)}|\hat{\mathscr{V}}|\psi_k^{(0)}\rangle\,|^2}{\mathscr{E}_i^{(0)} - \mathscr{E}_k^{(0)}} \tag{VI.1.59}$$

VI.1.2.1.B Application à un opérateur de Fock

Si la fonction d'onde de référence $\psi_i^{(0)}$ est un déterminant de Slater obtenu par un calcul Hartree-Fock et notre opérateur de référence $\hat{\mathscr{H}}^{(0)}$ est l'Hamiltonien que l'on pose comme opérateur $\hat{\mathscr{H}}$

$$\hat{\mathscr{H}} = \sum_{i=1}^{N}\hat{\mathscr{H}}^c(\mathbf{r}_i) + \underbrace{\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\hat{\mathscr{G}}_{ij}}_{\hat{\mathscr{W}}_{ee}} \qquad \hat{\mathscr{G}}_{ij} = r_{ij}^{-1}\times = (|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)^{-1}\times \tag{VI.1.60}$$

on voit que, lorsque $\lambda = 1$

$$\hat{\mathscr{V}} = \hat{\mathscr{H}} - \hat{\mathscr{H}}^{(0)} = \sum_{i=1}^{N}\hat{\mathscr{H}}^c(\mathbf{r}_i) + \hat{\mathscr{W}}_{ee} - \sum_{i=1}^{N}\hat{\mathscr{H}}^c(\mathbf{r}_i) - \sum_{j=1}^{N}\hat{\mathscr{V}}_j^{(0)} \tag{VI.1.61}$$

avec

$$\hat{\mathscr{V}}_j^{(0)} = \hat{\mathscr{J}}_j(\mathbf{x}_1) - \hat{\mathscr{K}}_j(\mathbf{x}_1) \tag{VI.1.62}$$

On a donc

$$\hat{\mathscr{V}} = \hat{\mathscr{W}}_{ee} - \sum_{j=1}^{N} \hat{\mathscr{V}}^{(0)}(\mathbf{r}_j) \tag{VI.1.63}$$

L'énergie à l'ordre zéro étant seulement la somme des énergies des spin orbitales

$$\mathscr{E}_0^{(0)} = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i \tag{VI.1.64}$$

Par les règles de Slater-Condon, on a

$$\mathscr{E}_0^{(1)} = \langle \psi_0^{(0)} | \hat{\mathscr{V}} | \psi_0^{(0)} \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} [\langle \varphi_k \varphi_j | \varphi_k \varphi_j \rangle - \langle \varphi_k \varphi_j | \varphi_j \varphi_k \rangle] \Rightarrow \mathscr{E}^{(0)} + \mathscr{E}^{(1)} = \mathscr{E}_0 \tag{VI.1.65}$$

On en a déduit que la somme de l'énergie d'ordre zéro et de la correction au premier ordre est égal à l'énergie Hartree-Fock. Pour l'énergie à l'ordre deux, on impose que, par le théorème de Brillouin et le principe selon lequel deux configurations différant de plus de deux spinorbitales ont un couplage nul, les fonctions $\psi_k^{(0)}$ ne correspondent qu'à des états de configuration doublement excitée du type $|\psi_{ij}^{ab}\rangle$ ayant pour valeur propre $\mathscr{E}_0^{(0)} - \varepsilon_i - \varepsilon_j + \varepsilon_a + \varepsilon_b$. L'énergie d'ordre deux (appelée énergie MP2) s'écrit

$$\mathscr{E}_0^{(2)} = -\frac{1}{4} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \sum_{a=N+1}^{L} \sum_{b=N+1}^{L} \frac{|\langle \psi_0^{(0)} | \hat{\mathscr{V}} | \psi_{ij}^{ab} \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j} \tag{VI.1.66}$$

c'est-à-dire

$$\mathscr{E}_0^{(2)} = -\frac{1}{4} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \sum_{a=N+1}^{L} \sum_{b=N+1}^{L} \frac{|\langle \varphi_i \varphi_j || \varphi_a \varphi_b \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j} \tag{VI.1.67}$$

avec

$$\langle \psi_0^{(0)} | \hat{\mathscr{V}}^{(0)} | \psi_{ij}^{ab} \rangle = 0 \quad \forall (i,j,a,b) \Rightarrow \langle \psi_0^{(0)} | \hat{\mathscr{V}} | \psi_{ij}^{ab} \rangle = \langle \psi_0^{(0)} | \hat{\mathscr{W}}_{ee} | \psi_{ij}^{ab} \rangle = \langle \varphi_i \varphi_j || \varphi_a \varphi_b \rangle \tag{VI.1.68}$$

et

$$\langle \varphi_i \varphi_j || \varphi_a \varphi_b \rangle = \langle \varphi_i \varphi_a | \varphi_j \varphi_b \rangle - \langle \varphi_i \varphi_a | \varphi_b \varphi_j \rangle = \mathcal{I}_{ia}^{jb} - \mathcal{I}_{ia}^{bj} \tag{VI.1.69}$$

où la différence entre les hypermatrices $\mathcal{I}$ et celles des équations (II.2.64) et (II.2.65) par exemple tient dans la nature des fonctions intégrées : des indices en alphabet latin (grec) désignent une intégration sur des spinorbitales (orbitales atomiques).

VI.1.2.2 La méthode Coupled-Cluster (CC)

Parmi les méthodes corrélées dont la fonction d'onde de référence est un unique déterminant de Slater, nous mentionnerons finalement l'approche du cluster couplé [367, 368]. Ici, nous nous intéresserons à un opérateur central d'excitation, appelé opérateur de cluster, $\hat{\mathscr{T}}$. Cet opérateur se développe comme une somme pondérée d'opérateurs induisant une simple (, double, triple, ...) excitation

$$\hat{\mathscr{T}} = \sum_{l=1} \hat{\mathscr{T}}_l \qquad \hat{\mathscr{T}}_1 = \sum_{i=1}^{N} \sum_{a=N+1}^{L} t_i^a \hat{a}^\dagger \hat{i} \qquad \hat{\mathscr{T}}_2 = \frac{1}{4} \sum_{i,j=1}^{N} \sum_{a,b=N+1}^{L} t_{ij}^{ab} \hat{b}^\dagger \hat{a}^\dagger \hat{j} \hat{i} \tag{VI.1.70}$$

où $\hat{i}$ ($\hat{a}^\dagger$) est l'opérateur d'annihilation (création) de l'orbitale φ_i (φ_a). Nous utiliserons ces opérateurs dits de seconde quantification plus tard dans le manuscrit.

La particularité de l'approche coupled-cluster est le recours à une fonction exponentielle de sorte que l'état fondamental s'écrit

$$|\psi\rangle = \exp_e(\hat{\mathscr{T}})\,|\psi_0\rangle \qquad \exp_e(\hat{\mathscr{T}}) = \sum_{l=1} \left(1 + \hat{\mathscr{T}} + \frac{1}{2!}\hat{\mathscr{T}}^2 + ...\right) = \left(\sum_{l=0} \hat{t}_l ...\right) \tag{VI.1.71}$$

En général, la méthode est tronquée à l'ordre deux

$$\exp_e(\hat{\mathscr{T}}) = \exp_e(\hat{\mathscr{T}}_1 + \hat{\mathscr{T}}_2) \tag{VI.1.72}$$

On parle alors de méthode CCSD. L'équation de Schrödinger devient

$$\hat{\mathscr{H}} \exp_e(\hat{\mathscr{T}})\,|\psi_0\rangle = \mathscr{E} \exp_e(\hat{\mathscr{T}})\,|\psi_0\rangle \tag{VI.1.73}$$

avec, si on se limite à $\hat{\mathscr{T}} = \hat{\mathscr{T}}_1 + \hat{\mathscr{T}}_2$ et au second ordre pour le développement de Taylor, on voit cependant apparaître des triples et quadruples excitations (déconnectées – résultant d'excitations d'ordre inférieur multiplicativement séparables) :

$$\exp_e(\hat{\mathscr{T}}) = 1 + \overbrace{\hat{\mathscr{T}}_1}^{\text{simple}} + \underbrace{\frac{\hat{\mathscr{T}}_1^2}{2} + \hat{\mathscr{T}}_2}_{\text{double}} + \overbrace{\hat{\mathscr{T}}_1 \hat{\mathscr{T}}_2}^{\text{triple}} + \underbrace{\frac{\hat{\mathscr{T}}_2^2}{2}}_{\text{quadruple}} \tag{VI.1.74}$$

On peut montrer que les termes de double excitation sont la somme d'un terme

connecté ($\hat{\mathscr{T}}_2$) et déconnecté ($\hat{\mathscr{T}}_1{}^2$). Cela se reflète également par la coexistence d'amplitudes (dé)connectées dans l'expression finale de l'opérateur de di-excitation

$$\frac{1}{2}\hat{\mathscr{T}}_1{}^2 + \hat{\mathscr{T}}_2 = \sum_{i<j}^{N}\sum_{a<b}^{L}(t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a + t_{ij}^{ab})\hat{b}^\dagger\hat{a}^\dagger\hat{j}\hat{i} \tag{VI.1.75}$$

où l'on retrouve une similitude avec les coefficient CI c_{ij}^{ab} des doubles excitations

$$c_{ij}^{ab} = t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a + t_{ij}^{ab} \tag{VI.1.76}$$

et les amplitudes de cluster peuvent servir à évaluer l'énergie de corrélation de la même manière que les coefficients CI à travers le théorème de Nesbet qui prend en compte à la fois le théorème de Brillouin et les règles de Slater pour les éléments matriciels dans le calcul de l'énergie de corrélation

$$\mathscr{E}_c = \sum_{i<j}^{N}\sum_{a<b}^{L} c_{ij}^{ab}\,\langle\varphi_i\varphi_a||\varphi_j\varphi_b\rangle \equiv \sum_{i<j}^{N}\sum_{a<b}^{L}(t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a + t_{ij}^{ab})\,\langle\varphi_i\varphi_a||\varphi_j\varphi_b\rangle \tag{VI.1.77}$$

Multiplier $\hat{\mathscr{H}}\exp_e(\hat{\mathscr{T}})$ par la gauche par $\exp_e(-\hat{\mathscr{T}})$ permet, après un développement de Taylor transformé en somme de commutateurs et projection dans un espace de configurations multiplement excitées, de déterminer les amplitudes t des opérateurs $\hat{\mathscr{T}}_1$ et $\hat{\mathscr{T}}_2$ afin de calculer l'énergie coupled-cluster comme

$$\hat{\mathscr{H}}^{\hat{\mathscr{T}}}\,|\psi_0\rangle = \mathscr{E}\,|\psi_0\rangle \qquad \hat{\mathscr{H}}^{\hat{\mathscr{T}}} = \exp_e(-\hat{\mathscr{T}})\hat{\mathscr{H}}\exp_e(\hat{\mathscr{T}}) \tag{VI.1.78}$$

Certaines corrections d'ordre plus élevé peuvent être obtenues par un traitement perturbatif. Conformément à la nomenclature en usage, cet ordre est mis en évidence par l'utilisation de parenthèses, comme dans CCSD(T).

VI.1.2.3 Méthodes multi-configurationnelles basées sur la fonction d'onde

Cette autre stratégie consiste en l'obtention d'états de référence plus raffinés et en leur exploitation par un traitement perturbatif ou d'interaction de configurations.

VI.1.2.3.A La fonction d'onde MC-SCF

L'idée maîtresse de ce type d'approche est d'allier l'optimisation orbitalaire à l'interaction de configurations. Il peut en effet être intéressant de limiter le nombre de configurations entrant dans un calcul CI en les choisissant de manière appropriée et en optimisant non seulement les coefficients d'expansion de cette interaction de configurations mais également les coefficients définissant l'expression des (spin)orbitales intervenant dans ces configurations. Cela porte le nom de MC-SCF [369] pour *Multiconfigurational Self-Consistent Field*.

La procédure en elle-même consiste à considérer une expansion tronquée d'interaction de configurations, d'en calculer les coefficients pondérateurs, puis d'optimiser les coefficients LCAO pour un jeu de coefficients CI donné, et de répéter le processus jusqu'à convergence.

VI.1.2.3.B Utilisation d'un espace actif – La méthode CAS

Un cas particulier est celui où une combinaison adéquate d'électrons et d'orbitales est choisie pour former un espace actif complet (d'où le nom de *Complete Active Space* – CAS-SCF) [370] au sein duquel un calcul full CI est effectué tandis que les occupations des orbitales qui ne font pas partie de l'espace actif sont gelées. L'expansion d'interaction de configurations ainsi obtenue sert ensuite à l'optimisation orbitalaire du calcul MC-SCF.

Le choix de l'espace actif est généralement noté (m, n) où m est le nombre d'électrons et n le nombre d'orbitales. Par exemple un calcul CAS-SCF (4,6) implique une interaction de configurations complète pour quatre électrons dans six orbitales. Le choix de l'espace actif est important car il conditionne grandement la qualité du résultat, ce qui signifie qu'il doit être motivé par un raisonnement physique relatif au problème dont il est question.

Une autre possibilité est de restreindre le comportement du calcul vis-à-vis de l'espace actif, en autorisant une interaction de configurations complète dans une partie de espace actif (dit complet) et un nombre limité d'excitations impliquant une certaine combinaison d'électrons et d'orbitales appartenant à un espace actif dit restreint. Cela porte le nom de *Restricted Active Space* (RAS-SCF).

VI.1.2.3.C Théories perturbatives et d'interaction de configurations multi-références (MR-PT2 et MR-CI)

Alors que la méthode MC-SCF permet de retrouver une partie de la corrélation statique, elle ne permet pas de restituer la corrélation dynamique. Afin de récupérer la corrélation dynamique, la fonction d'onde CAS-SCF est utilisée pour effectuer un calcul d'interaction de configurations ou pour lui imposer un traitement perturbatif. On parle alors de MR-CI , signifiant *Multi-Reference Configuration Interaction*, ou de CAS-, RAS- ou NEV-PT2 [371], avec NEV signifiant *N–Electron Valence state*.

VI.1.3 Méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps

Nous mentionnons ici deux méthodes de chimie quantique permettant une résolution approchée de l'équation de Schrödinger dépendante du temps, et donnant accès aux transitions verticales entre états électroniques fondamental et excité. Ces deux méthodes, basée pour la première sur une approche Coupled Cluster (CC) impliquant un opérateur linéaire de transition pour la détermination d'une équation du mouvement (EOM) et pour la seconde sur une construction dite algébraïque diagrammatique (ADC), n'ont pas été exploitées durant la thèse.

Un bref commentaire est également adressé relativement aux méthodes multi-configurationnelles de détermination des états excités moléculaires.

VI.1.3.1 La stratégie Equation of Motion Coupled Cluster (EOM-CC)

La première méthode [372] que nous rapportons dans ce chapitre utilise la fonction d'onde coupled-cluster de l'état fondamental, que nous noterons ψ et que nous retrouvons dans l'équation (VI.1.71). Nous y appliquons un opérateur $\hat{\mathscr{R}}_n$ afin d'obtenir l'état excité $|\psi_n\rangle$

$$|\psi_n\rangle = \hat{\mathscr{R}}_n |\psi\rangle \tag{VI.1.79}$$

Nous nous restreindrons à nouveau à la version tronquée de la méthode coupled cluster à l'ordre deux. Nous obtiendrons donc la méthode EOM-CCSD. Les opérateurs $\hat{\mathscr{R}}_n$ modifient les amplitudes des configurations simplement et doublement excitées. A la différence de $\exp_e(\hat{\mathscr{T}})$, $\hat{\mathscr{R}}_n$ est linéaire

$$\hat{\mathscr{R}}_n = \sum_{k=0}^{2} \hat{\mathscr{R}}_n^{(k)} = \tau_0(n) + \sum_{i=1}^{N}\sum_{a=N+1}^{L} \tau_i^a(n)\hat{a}^\dagger\hat{i} + \sum_{i,j=1}^{N}\sum_{a,b=N+1}^{L} \tau_{ij}^{ab}(n)\hat{b}^\dagger\hat{a}^\dagger\hat{j}\hat{i} \quad \text{(VI.1.80)}$$

et on obtient

$$\hat{\mathscr{H}}\hat{\mathscr{R}}_n |\psi_n\rangle = \mathscr{E}_n\hat{\mathscr{R}}_n |\psi_n\rangle \Leftrightarrow \hat{\mathscr{R}}_n\exp_e(\hat{\mathscr{T}}) |\psi_0\rangle = \mathscr{E}_n\hat{\mathscr{R}}_n\exp_e(\hat{\mathscr{T}}) |\psi_0\rangle \quad \text{(VI.1.81)}$$

Il se trouve que $\hat{\mathscr{R}}_n$ et $\exp_e(\hat{\mathscr{T}})$ commutent

$$[\hat{\mathscr{R}}_n\,,\,\exp_e(\hat{\mathscr{T}})] = 0 \Rightarrow \exp_e(\hat{\mathscr{T}})\hat{\mathscr{R}}_n |\psi_0\rangle = \mathscr{E}_n\exp_e(\hat{\mathscr{T}})\hat{\mathscr{R}}_n |\psi_0\rangle \quad \text{(VI.1.82)}$$

En multipliant par la gauche par $\exp_e(-\hat{\mathscr{T}})$ on retrouve l'expression de l'opérateur $\hat{\mathscr{H}}^{\hat{\mathscr{T}}}$ de l'équation VI.1.78 et on obtient

$$\hat{\mathscr{H}}^{\hat{\mathscr{T}}}\hat{\mathscr{R}}_n |\psi_0\rangle = \mathscr{E}_n\hat{\mathscr{R}}_n |\psi_0\rangle \quad \text{(VI.1.83)}$$

On en soustrait VI.1.78 multipliée par la gauche par $\hat{\mathscr{R}}_n$ et on obtient l'équation EOM-CCSD

$$[\hat{\mathscr{H}}^{\hat{\mathscr{T}}}, \hat{\mathscr{R}}_n] |\psi_0\rangle = (\mathscr{E}_n - \mathscr{E})\hat{\mathscr{R}}_n |\psi_0\rangle \quad \text{(VI.1.84)}$$

et, comme dans le cas de CCSD, on cherche les amplitudes τ de la même manière que dans le cas de CCSD, c'est-à-dire en projetant le commutateur dans un espace de configurations excitées.

VI.1.3.2 Construction Algébraïque Diagrammatique

L'approche que nous présentons ici est une méthode perturbative de dérivation des états excités moléculaires [373–376], considérée comme une reformulation de l'expansion diagrammatique de propagateur de polarisation grâce à la représentation d'états intermédiaires (*Intermediate States Representation* – ISR) [377].

Le propagateur de polarisation ADC (pour *Algebraic Diagrammatic Construction*), $\Pi(\omega)$, s'écrit comme

$$\Pi(\omega) = \mathbf{f}^{\dagger}(\omega\mathbf{1} - \mathbf{M})^{-1}\mathbf{f} \tag{VI.1.85}$$

On y retrouve les matrices $\mathbf{M}$ et $\mathbf{f}$. Il s'agit de la matrice Hamiltonienne *shiftée* (déplacée) et la matrice des amplitudes spectroscopiques de transition dans la base des états intermédiaires

$$(\mathbf{M})_{IJ} = \langle\tilde{\psi}_I|\hat{\mathscr{H}} - \mathscr{E}_0|\tilde{\psi}_J\rangle \qquad (\mathbf{f}_I)_{ia} = \langle\tilde{\psi}_I|\hat{a}^{\dagger}\hat{i}|\psi_0\rangle \tag{VI.1.86}$$

avec la base des états intermédiaires $\left\{|\tilde{\psi}_J\rangle\right\}$ permettant d'écrire la fonction d'onde du $n^{\text{ième}}$ état excité comme

$$\langle\mathbf{x}|\psi_n\rangle = \mathbf{x} \times \sum_J (\mathbf{X}')_{Jn}\,|\tilde{\psi}_J\rangle \tag{VI.1.87}$$

La matrice $\mathbf{X}'$ est pour sa part impliquée dans l'équation séculaire ADC

$$\mathbf{M}\mathbf{X}' = \mathbf{X}'\omega \qquad \mathbf{X}'\mathbf{X}'^{\dagger} = \mathbf{1} \tag{VI.1.88}$$

avec les énergies de transition électronique exprimées comme

$$\omega_n = \mathscr{E}_n - \mathscr{E}_0 \tag{VI.1.89}$$

Le côté perturbatif de la méthode tient dans l'expansion des matrices $\mathbf{M}$ et $\mathbf{f}$ au second ou troisième ordre. On parle d'ADC(2) et d'ADC(3).

VI.1.3.3 Corrélation électronique dans les états excités – Les méthodes multiconfigurationnelles

La complexité des fonctions d'onde des états électroniques excités et du paysage de surfaces d'énergie potentielle résultent souvent en une plus grande difficulté de description formelle de ces états. Cette difficulté est causée par des effets de corrélation

électronique et la possibilité de couplage entre états, responsable de l'existence de phénomènes ciblés par certaines recherches en chimie théorique. Ce couplage augmente conséquemment le caractère multi-configurationnel de certains états excités sous leur forme adiabatique, et implique le recours à des méthodes de calcul de structure électronique adaptées. La méthode CASSCF par exemple, couplée à un traitement perturbatif et résultant en une méthodologie de type CASPT2, permet de caractériser adéquatement des états quantiques excités fortement corrélés.

VI.1.4 Matrices et orbitales de transition

Sous cette section nous reprenons le schéma de transposition de base général détaillé dans le corps du manuscrit, et nous l'explicitons dans le cas des deux classes (I et II) de méthodes quantiques mono-référentielles de calcul d'états excités incluant (II) ou non (I) un couplage de la corrélation trou-particule/particule-trou. La première classe (I) de méthodes fait par exemple référence aux approches de type CIS/TDA, tandis que la seconde (II) concerne les méthodes TDHF/TDDFT.

Nous examinons ensuite la différence entre une rotation effectuée dans la base des MOs et des SOs. Le cas de calculs sur des systèmes à couches ouvertes est également mentionné.

Finalement, nous rapportons la relation formelle entre les NTOs et les CTOs.

VI.1.4.1 Transposition de base – Classe I (ζ)

Pour la première classe de méthodes, nous commençons par développer l'opérateur $\hat{\gamma}^{\zeta}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1)$ exprimé en termes d'éléments de la matrice $\mathbf{Q}^{\zeta}$

$$\hat{\gamma}^{\zeta}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1) = \sum_{i=1}^{N} \sum_{a=N+1}^{L} |\varphi_i(\mathbf{x}_1)\rangle \, \gamma^{\zeta}_{ia} \, \langle \varphi_a(\mathbf{x}'_1)| = \sum_{i=1}^{N} \sum_{a=N+1}^{L} |\varphi_i(\mathbf{x}_1)\rangle \, (\mathbf{Q}^{\zeta})_{ia} \, \langle \varphi_a(\mathbf{x}'_1)| \tag{VI.1.90}$$

Nous réécrivons la partie spatiale des SOs dans la base des AOs

$$\hat{\gamma}^{\zeta}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1) = \sum_{\mu=1}^{K} \sum_{\nu=1}^{K} \sum_{i=1}^{N} \sum_{a=N+1}^{L} (\mathbf{C})_{\mu i} \, |\phi_\mu(\mathbf{x}_1)\rangle \, (\mathbf{Q}^{\zeta})_{ia} \, \langle \phi_\nu(\mathbf{x}'_1)| \, (\mathbf{C})^{*}_{\nu a} \tag{VI.1.91}$$

que nous pouvons réécrire, grâce à la définition de $\tilde{\mathbf{O}}$, $\tilde{\mathbf{V}}$ et $\mathbf{Q}^{\zeta}$, comme

$$\hat{\gamma}^{\zeta}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1') = \sum_{\mu=1}^{K} \sum_{\nu=1}^{K} |\phi_\mu(\mathbf{x}_1)\rangle \left(\tilde{\mathbf{O}}\mathbf{X}\tilde{\mathbf{V}}^{\dagger}\right)_{\mu\nu} \langle\phi_\nu(\mathbf{x}_1')| \tag{VI.1.92}$$

Nous définissons simplement $\mathbf{T}_{\zeta}$ comme

$$\mathbf{T}_{\zeta} = \tilde{\mathbf{O}}\mathbf{X}\tilde{\mathbf{V}}^{\dagger} \tag{VI.1.93}$$

ce qui mène à

$$\hat{\gamma}^{\zeta}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1') = \sum_{\mu=1}^{K} \sum_{\nu=1}^{K} |\phi_\mu(\mathbf{x}_1)\rangle \left(\mathbf{T}_{\zeta}\right)_{\mu\nu} \langle\phi_\nu(\mathbf{x}_1')| \tag{VI.1.94}$$

En vertu de (II.8.13) et (II.8.15), nous venons de définir la matrice densité de transition dans la base des AOS : $\mathbf{T}_{\zeta}$ $(K \times K)$, suivant le même schéma et la même nomenclature que dans le cas de la matrice densité ($\mathbf{P}$). Ainsi, l'opérateur $\hat{\gamma}^{\zeta}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1')$ dans la base des AOs a comme éléments matriciels

$$\gamma^{\zeta}_{\upsilon\tau} = \sum_{\mu=1}^{K} \sum_{\nu=1}^{K} \langle\phi_\upsilon(\mathbf{x}_1)|\phi_\mu(\mathbf{x}_1)\rangle \left(\mathbf{T}_{\zeta}\right)_{\mu\nu} \langle\phi_\nu(\mathbf{x}_1')|\phi_\tau(\mathbf{x}_1')\rangle = \left(\mathbf{S}\mathbf{T}_{\zeta}\mathbf{S}\right)_{\upsilon\tau} \Rightarrow \mathbf{T}_{\zeta} = \mathbf{S}^{-1}\,\gamma^{\zeta}\,\mathbf{S}^{-1} \tag{VI.1.95}$$

Il s'ensuit que si l'on contracte $\mathbf{T}_{\zeta}$ avec $(\mathbf{S}\tilde{\mathbf{O}})^{\dagger}$ à gauche et $\mathbf{S}\tilde{\mathbf{V}}$ par la droite, nous voyons, en considérant $\mathbf{S}^{\dagger} = \mathbf{S}$, que

$$\mathbf{T}^{\xi}_{\zeta} = \tilde{\mathbf{O}}^{\dagger}\mathbf{S}\mathbf{S}^{-1}\,\gamma^{\zeta}\,\mathbf{S}^{-1}\mathbf{S}\tilde{\mathbf{V}} = \tilde{\mathbf{O}}^{\dagger}\mathbf{S}\mathbf{T}_{\zeta}\mathbf{S}\tilde{\mathbf{V}} = \tilde{\mathbf{O}}^{\dagger}\mathbf{S}\tilde{\mathbf{O}}\mathbf{X}\tilde{\mathbf{V}}^{\dagger}\mathbf{S}\tilde{\mathbf{V}} \tag{VI.1.96}$$

Notons que $\mathbf{T}^{\chi}_{\zeta}$ est la matrice nulle en raison de l'orthogonalité entre les orbitales canoniques occupées et virtuelles. Nous obtenons ainsi $\mathbf{T}^{\xi}_{\zeta} \equiv \tilde{\mathbf{T}}_{\zeta}$. En vertu de (III.1.46) et (III.1.48), l'équation précédente se réduit à

$$\mathbf{T}^{\xi}_{\zeta} = \tilde{\mathbf{O}}^{\dagger}\mathbf{S}\tilde{\mathbf{O}}\mathbf{X}\tilde{\mathbf{V}}^{\dagger}\mathbf{S}\tilde{\mathbf{V}} = \mathbb{1}^{o}\mathbf{X}\mathbb{1}^{v} \tag{VI.1.97}$$

ce qui nous mène à écrire les éléments de la matrice $\mathbf{T}^{\zeta'}$ comme

$$\left(\mathbf{T}^{\zeta'}\right)_{jd} = \langle\varphi_j(\mathbf{x}_1)|\hat{\gamma}^{\zeta}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1')|\varphi_b(\mathbf{x}_1')\rangle = \sum_{i=1}^{N} \sum_{a=N+1}^{L} \left(\mathbf{X}\right)_{ic} \delta_{ij}\delta_{ab} = \left(\mathbf{X}\right)_{jd} \tag{VI.1.98}$$

VI.1.4.2 Transposition de base – Classe II (η)

Nous pouvons procéder similairement avec la seconde classe de méthodes étudiée. Nous commençons avec

$$\hat{\gamma}^{\eta}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_1') = \sum_{i=1}^{N}\sum_{a=N+1}^{L} |\varphi_i(\mathbf{x}_1)\rangle\,(\mathbf{Q}^{\eta})_{ia}\,\langle\varphi_a(\mathbf{x}_1')| + |\varphi_a(\mathbf{x}_1)\rangle\,(\mathbf{Q}^{\eta\dagger})_{ia}\,\langle\varphi_i(\mathbf{x}_1')| \quad \text{(VI.1.99)}$$

Nous développons la partie spatiale des SOs de $\hat{\gamma}^{\eta}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_1')$ dans la base des AOs. L'opérateur résultant s'écrit comme

$$\hat{\gamma}^{\eta}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_1') = \hat{\xi} + \hat{\chi} \quad \text{(VI.1.100)}$$

avec

$$\hat{\xi} = \sum_{i=1}^{N}\sum_{a=N+1}^{L}\sum_{\mu=1}^{K}\sum_{\nu=1}^{K} |\phi_\mu(\mathbf{x}_1)\rangle\,(\mathbf{C})_{\mu i}(\mathbf{Q}^{\eta})_{ia}(\mathbf{C}^{\dagger})_{a\nu}\,\langle\phi_\nu(\mathbf{x}_1')| \quad \text{(VI.1.101)}$$

et

$$\hat{\chi} = \sum_{i=1}^{N}\sum_{a=N+1}^{L}\sum_{\sigma=1}^{K}\sum_{\lambda=1}^{K} |\phi_\sigma(\mathbf{x}_1)\rangle\,(\mathbf{C})_{\sigma a}(\mathbf{Q}^{\eta})^{*}_{ai}(\mathbf{C}^{\dagger})_{i\lambda}\,\langle\phi_\lambda(\mathbf{x}_1')| \quad \text{(VI.1.102)}$$

La définition de $\tilde{\mathbf{O}}$, $\tilde{\mathbf{V}}$ et $\mathbf{Q}^{\eta}$ nous mène à réécrire $\hat{\xi}$ et $\hat{\chi}$ comme

$$\hat{\xi} = \sum_{\mu=1}^{K}\sum_{\nu=1}^{K} |\phi_\mu(\mathbf{x}_1)\rangle\,(\tilde{\mathbf{O}}\mathbf{X}\tilde{\mathbf{V}}^{\dagger})_{\mu\nu}\,\langle\phi_\nu(\mathbf{x}_1')| \qquad \hat{\chi} = \sum_{\sigma=1}^{K}\sum_{\lambda=1}^{K} |\phi_\sigma(\mathbf{x}_1)\rangle\,(\tilde{\mathbf{V}}\mathbf{Y}^{\dagger}\tilde{\mathbf{O}}^{\dagger})_{\sigma\lambda}\,\langle\phi_\lambda(\mathbf{x}_1')| \quad \text{(VI.1.103)}$$

Nous introduisons les matrices $\mathbf{R}^{\xi}$ et $\mathbf{R}^{\chi}$

$$\mathbf{R}^{\xi} = \tilde{\mathbf{O}}\mathbf{X}\tilde{\mathbf{V}}^{\dagger} \qquad \mathbf{R}^{\chi} = \tilde{\mathbf{V}}\mathbf{Y}^{\dagger}\tilde{\mathbf{O}}^{\dagger} \qquad \mathbf{R}^{\chi\dagger} = \tilde{\mathbf{O}}\mathbf{Y}\tilde{\mathbf{V}}^{\dagger} \quad \text{(VI.1.104)}$$

L'expression de $\mathbf{R}^{\xi}$ et $\mathbf{R}^{\chi}$ nous permet de réécrire $\hat{\xi}$ et $\hat{\chi}$ comme

$$\hat{\xi} = \sum_{\mu=1}^{K}\sum_{\nu=1}^{K} |\phi_\mu(\mathbf{x}_1)\rangle\,(\mathbf{R}^{\xi})_{\mu\nu}\,\langle\phi_\nu(\mathbf{x}_1')| \qquad \hat{\chi} = \sum_{\sigma=1}^{K}\sum_{\lambda=1}^{K} |\phi_\sigma(\mathbf{x}_1)\rangle\,(\mathbf{R}^{\chi})_{\sigma\lambda}\,\langle\phi_\lambda(\mathbf{x}_1')| \quad \text{(VI.1.105)}$$

Les opérateurs dans la base des AOs ont les éléments matriciels

$$\xi_{\upsilon\tau} = \sum_{\mu=1}^{K}\sum_{\nu=1}^{K} \langle\phi_\upsilon(\mathbf{x}_1)|\phi_\mu(\mathbf{x}_1)\rangle\,(\mathbf{R}^\xi)_{\mu\nu}\,\langle\phi_\nu(\mathbf{x}'_1)|\phi_\tau(\mathbf{x}'_1)\rangle \tag{VI.1.106}$$

et

$$\chi_{\upsilon\tau} = \sum_{\sigma=1}^{K}\sum_{\lambda=1}^{K} \langle\phi_\upsilon(\mathbf{x}_1)|\phi_\sigma(\mathbf{x}_1)\rangle\,(\mathbf{R}^\chi)_{\sigma\lambda}\,\langle\phi_\lambda(\mathbf{x}'_1)|\phi_\tau(\mathbf{x}'_1)\rangle \tag{VI.1.107}$$

qui peuvent être réécrits grâce à la définition de la matrice de recouvrement des orbitales atomiques de la manière suivante :

$$\xi_{\upsilon\tau} = \sum_{\mu=1}^{K}\sum_{\nu=1}^{K}(\mathbf{S})_{\upsilon\mu}(\mathbf{R}^\xi)_{\mu\nu}(\mathbf{S})_{\nu\tau} = (\mathbf{S}\mathbf{R}^\xi\mathbf{S})_{\upsilon\tau} \qquad \chi_{\upsilon\tau} = \sum_{\sigma=1}^{K}\sum_{\lambda=1}^{K}(\mathbf{S})_{\upsilon\sigma}(\mathbf{R}^\chi)_{\sigma\lambda}(\mathbf{S})_{\lambda\tau} = (\mathbf{S}\mathbf{R}^\chi\mathbf{S})_{\upsilon\tau} \tag{VI.1.108}$$

Ainsi,

$$\xi = \mathbf{S}\mathbf{R}^\xi\mathbf{S} = \mathbf{S}\tilde{\mathbf{O}}\mathbf{X}\tilde{\mathbf{V}}^\dagger\mathbf{S} \qquad \chi = \mathbf{S}\mathbf{R}^\chi\mathbf{S} = \mathbf{S}\tilde{\mathbf{V}}\mathbf{Y}^\dagger\tilde{\mathbf{O}}^\dagger\mathbf{S} \qquad \chi^\dagger = \mathbf{S}\mathbf{R}^{\chi\dagger}\mathbf{S} = \mathbf{S}\tilde{\mathbf{O}}\mathbf{Y}\tilde{\mathbf{V}}^\dagger\mathbf{S} \tag{VI.1.109}$$

Nous définissons maintenant

$$\mathbf{T}_\eta = \mathbf{S}^{-1}\,\gamma^\eta\,\mathbf{S}^{-1} = \mathbf{S}^{-1}(\xi+\chi)\,\mathbf{S}^{-1} = \tilde{\mathbf{O}}\mathbf{X}\tilde{\mathbf{V}}^\dagger + \tilde{\mathbf{V}}\mathbf{Y}^\dagger\tilde{\mathbf{O}}^\dagger \equiv \sum_{\kappa=\xi,\chi}\mathbf{R}^\kappa \tag{VI.1.110}$$

Il s'ensuit que si l'on contracte $\mathbf{T}_\eta$ de manière appropriée, nous obtenons

$$\mathbf{T}^\xi_\eta = \tilde{\mathbf{O}}^\dagger\mathbf{S}\mathbf{T}_\eta\mathbf{S}\tilde{\mathbf{V}} = \tilde{\mathbf{O}}^\dagger\mathbf{S}\mathbf{S}^{-1}\,\xi\,\mathbf{S}^{-1}\mathbf{S}\tilde{\mathbf{V}} \qquad \mathbf{T}^\chi_\eta = \tilde{\mathbf{V}}^\dagger\mathbf{S}\mathbf{T}_\eta\mathbf{S}\tilde{\mathbf{O}} = \tilde{\mathbf{V}}^\dagger\mathbf{S}\mathbf{S}^{-1}\,\chi\,\mathbf{S}^{-1}\mathbf{S}\tilde{\mathbf{O}} \tag{VI.1.111}$$

La matrice densité de transition dans la base canonique, $\mathbf{T}^{\eta'}$, a les éléments suivants :

$$(\mathbf{T}^{\eta'})_{ic} = \Upsilon_{ic}(\tilde{\mathbf{T}}_\eta)\sqrt{(\mathbf{T}^\xi_\eta)^2_{ic} + (\mathbf{T}^{\chi\dagger}_\eta)^2_{ic}} \tag{VI.1.112}$$

avec

$$\mathbf{T}^\xi_\eta = \tilde{\mathbf{O}}^\dagger\mathbf{S}\tilde{\mathbf{O}}\mathbf{X}\tilde{\mathbf{V}}^\dagger\mathbf{S}\mathbf{V} = \mathbf{X} \qquad \mathbf{T}^{\chi\dagger}_\eta = \tilde{\mathbf{O}}^\dagger\,\chi^\dagger\,\tilde{\mathbf{V}} = \tilde{\mathbf{O}}^\dagger\mathbf{S}\mathbf{R}^{\chi\dagger}\mathbf{S}\tilde{\mathbf{V}} = \tilde{\mathbf{O}}^\dagger\mathbf{S}\tilde{\mathbf{O}}\mathbf{Y}\tilde{\mathbf{V}}^\dagger\mathbf{S}\tilde{\mathbf{V}} = \mathbf{Y} \tag{VI.1.113}$$

et

$$\tilde{\mathbf{T}}_\eta = \mathbf{T}_\eta^\xi + \mathbf{T}_\eta^{\chi\dagger} = \mathbf{X} + \mathbf{Y} \qquad \Upsilon_{ic}(\tilde{\mathbf{T}}_\eta) = sgn[(\tilde{\mathbf{T}})_{ic}] \tag{VI.1.114}$$

L'expression de $\mathbf{T}^{\eta'}$ correspond donc simplement à

$$(\mathbf{T}^{\eta'})_{ic} = \Upsilon_{ic}(\tilde{\mathbf{T}}_\eta)\sqrt{(\mathbf{X})_{ic}^2 + (\mathbf{Y})_{ic}^2} = \Upsilon_{ic}(\tilde{\mathbf{T}}_\eta) \times \tau_{ia}^\eta \tag{VI.1.115}$$

VI.1.4.3 Comparaison des SOs et MOs comme base de rotation

La table VI.1.1 nous donne un aperçu des différences majeures entre la rotation des SOs et des MOs pour obtenir les NTOs. Il est important de noter que si l'on considère le cas du post-processing d'un calcul USCF de type ζ dans la base des MOs, il est possible de montrer que la somme des valeurs singulières α et β peut différer, mais qu'additionner ces deux sommes rend invariablement l'unité.

Rotation des orbitales moléculaires	
(R/U)SCF	Nombre de valeurs singulières ; Trace de $\mathbb{1}^o$; Trace de $\mathbb{1}^v$
RSCF	$N/2$; $N/2$; $L-(N/2)$
USCF	$N_\alpha + N_\beta$; N_α $(\mathbb{1}_\alpha^o)$, N_β $(\mathbb{1}_\beta^o)$; $L-N_\alpha$ $(\mathbb{1}_\alpha^v)$, $L-N_\beta$ $(\mathbb{1}_\beta^v)$
Rotation des spinorbitales	
(R/U)SCF	Nombre de valeurs singulières ; Trace de $\mathbb{1}^o$; Trace de $\mathbb{1}^v$
RSCF	N ; N ; $L-N$
USCF	N ; N ; $L-N$

Tableau VI.1.1 – Différences entre la rotation des orbitales moléculaires et des spinorbitales.

Dans ce cas, la transformation unitaire prend l'allure suivante :

$$\mathbf{C}_\sigma^\dagger \mathbf{S}\mathbf{C}_\sigma = \mathbb{1}_\sigma \quad \xrightarrow{\text{R}} \quad \mathbf{C}_\sigma^{o\dagger}\mathbf{S}\mathbf{C}_\sigma^o = \mathbb{1}_\sigma^o \quad ; \quad \mathbf{C}_\sigma^{v\dagger}\mathbf{S}\mathbf{C}_\sigma^v = \mathbb{1}_\sigma^v \tag{VI.1.116}$$

La trace de $\mathbb{1}_\sigma^o$ et $\mathbb{1}_\sigma^v$ est N_σ et $L-N_\sigma$ respectivement. De plus, étant donné que l'on part de quatre sous-ensembles de MOs (occupées α, virtuelles α, occupées β, virtuelles β), le calcul des NTOs délivre quatre sous-ensembles de NTOs, chacun d'entre eux étant individuellement orthonormé.

Malgré l'avantage d'un schéma unique de dérivation des NTOs par les SOs pour

le post-processing de méthodes RSCF et USCF, impliquant donc un seul et unique code, les désavantages de l'usage des spinorbitales pour ce type de tâche (transformation unitaire) sont les suivants :

• Dans le cas d'un calcul RSCF, on obtient N couples de NTOs à partir des spinorbitales au lieu de $N/2$ si l'on agit sur les MOs. L'interprétation reste la même mais $N/2$ couples de NTOs sont calculés inutilement ;

• Si l'on considère un calcul USCF, l'information concernant le ratio des contributions α/β est absente, tandis qu'elle peut être obtenue directement grâce au calcul du ratio $z_\alpha^\omega/z_\beta^\omega$ ($\omega = \zeta, \eta$) lorsque l'on utilise les MOs pour la transformation unitaire.

Dans le cas de nos développements, ces désavantages ont été largement contrebalancés par le grand avantage d'une dérivation simple, directe et compacte des matrices densités de transition à partir de l'espace des spinorbitales.

VI.1.4.4 Relation entre les NTOs et les CTOS

Nous pouvons réécrire les éléments de la matrice densité canonique de transition dans la base des spinorbitales ($\mathbf{\Gamma}'$) de la manière suivante :

$$(\mathbf{\Gamma}')_{ic} = \phi^{-1} \times \Upsilon_{ia}(\vartheta) \times \Phi_{ia}(\mathbf{L}^-) \times \sqrt{(-1)^{k_{ic}} \langle \tilde{\gamma}_{ia}^-(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1') | \tilde{\gamma}_{ia}^\eta(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1') \rangle} \quad \text{(VI.1.117)}$$

avec

$$\begin{cases} k_{ic} = & 0 \; \forall (i,c) \mid (\mathbf{X})_{ic}^2 \geq (\mathbf{Y})_{ic}^2 \\ = & 1 \; \forall (i,c) \mid (\mathbf{X})_{ic}^2 < (\mathbf{Y})_{ic}^2 \end{cases} \quad \text{(VI.1.118)}$$

Il est possible de montrer que

$$\Upsilon_{ia}(\vartheta) \equiv sgn\left[\langle \tilde{\gamma}_{ia}^-(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1') | \tilde{\gamma}_{ia}^\eta(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1') \rangle\right] \qquad \Phi_{ia}(\mathbf{L}^-) \equiv sgn\left[\langle \varrho_{ia}^+(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1') | \tilde{\gamma}_{ia}^-(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1') \rangle\right] \quad \text{(VI.1.119)}$$

et la figure VI.1.7 montre comment le produit de $\Upsilon_{ia}(\vartheta)$ par $\Phi_{ia}(\mathbf{L}^-)$ rend $\Upsilon_{ia}(\mathbf{L}^\eta)$ pour tout i et a. Cela peut être simplement démontré en considérant

$$\left[(\mathbf{X})_{ic}^2 - (\mathbf{Y})_{ic}^2\right] = [(\mathbf{X})_{ic} - (\mathbf{Y})_{ic}] \times [(\mathbf{X})_{ic} + (\mathbf{Y})_{ic}] \quad \text{(VI.1.120)}$$

induisant

$$sgn\left[(\mathbf{X})_{ic}^2-(\mathbf{Y})_{ic}^2\right]\times sgn\left[(\mathbf{X})_{ic}-(\mathbf{Y})_{ic}\right]=sgn\left[(\mathbf{X})_{ic}+(\mathbf{Y})_{ic}\right] \tag{VI.1.121}$$

c'est-à-dire

$$sgn\left[\langle\tilde{\gamma}_{ia}^{-}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_1')|\tilde{\gamma}_{ia}^{\eta}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_1')\rangle\right]\times sgn\left[\langle\varrho_{ia}^{+}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_1')|\tilde{\gamma}_{ia}^{-}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_1')\rangle\right]=sgn\left[\langle\varrho_{ia}^{+}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_1')|\tilde{\gamma}_{ia}^{\eta}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_1')\rangle\right] \tag{VI.1.122}$$

L'équation (III.1.72) nous permet d'établir le lien formel entre $\mathbf{T}^{\eta'}$ et $\mathbf{\Gamma}'$

$$(\mathbf{T}^{\eta'})_{ic}=\phi\times\Psi_{ia}^{-1/2}\times\tau_{ia}^{\eta}\times(\mathbf{\Gamma}')_{ic} \tag{VI.1.123}$$

Nous voyons que, puisque $\phi-1\ll 1$, nous pouvons réécrire

$$\forall(i,c)\mid(\mathbf{Y})_{ic}^2\ll(\mathbf{X})_{ic}^2\quad,\quad\Psi_{ia}^{-1/2}\times\tau_{ia}^{\eta}\to 1\qquad\Rightarrow\qquad(\mathbf{T}^{\eta'})_{ic}\to(\mathbf{\Gamma}')_{ic} \tag{VI.1.124}$$

Finalement, puisque $\mu[\Omega_\varepsilon^\eta]$ est une métrique liée à l'importance des désexcitations dans l'expansion représentative de la transition électronique, nous voyons que la relation (VI.1.124) nous permet de la considérer comme un indicateur de la ressemblance des orbitales naturelles et canoniques de transition.
En effet, nous pouvons vérifier que pour des valeurs très faibles de $\mu[\Omega_\varepsilon^\eta]$, les éléments individuels de la matrice canonique densité de transition et de la matrice densité de transition deviennent proches, ce qui implique

$$\mu[\Omega_\varepsilon^\eta]\to 0\quad\Rightarrow\quad\varpi_{pl}^{\mathrm{NTO}}(\mathbf{r})\to\varpi_{pl}^{\mathrm{CTO}}(\mathbf{r})\quad\forall\mathbf{r}\in\mathbb{R}^3\qquad\forall p\subset\{1,N\}\qquad l=(o,v) \tag{VI.1.125}$$

indépendamment de l'approximation qu'un couple d'orbitales naturelles ou canoniques de transition a prévalu (une valeur singulière est dominante). o et v se rapportent à « occupée » et « virtuelle » dans l'équation précédente. Cela nous mène également à la conclusion que pour une méthode de type ζ, les NTOs et les CTOs seront identiques, mais lorsque nous couplons la corrélation trou-particule à la corrélation particule-trou à travers les opérateurs $\hat{x}$ et $\hat{y}$, le résultat de la rotation dans

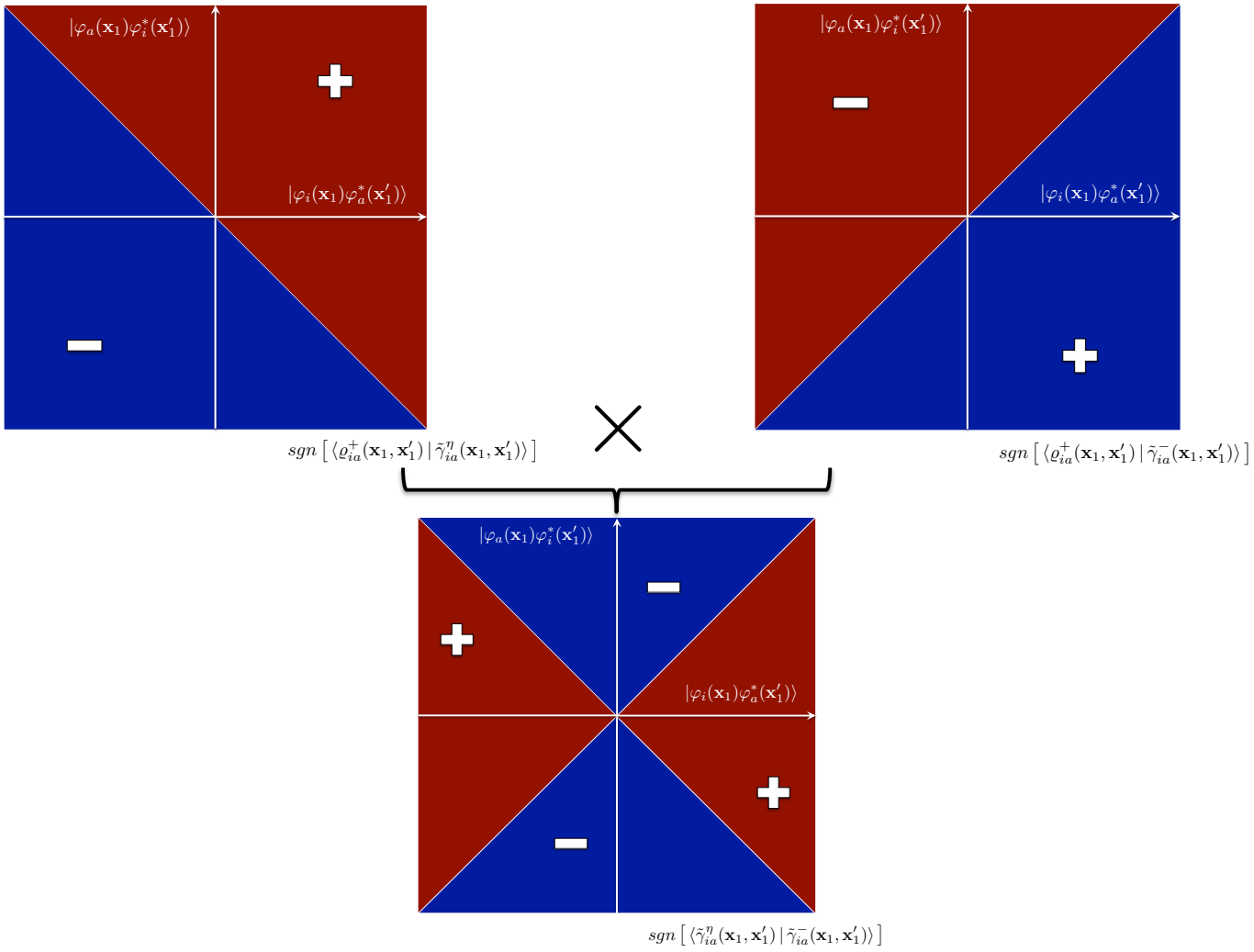


FIGURE VI.1.7 – Lien entre le signe des produits scalaires $\langle\varrho_{ia}^{+}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1)|\tilde{\gamma}_{ia}^{-}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1)\rangle$, $\langle\tilde{\gamma}_{ia}^{-}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1)|\tilde{\gamma}_{ia}^{\eta}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1)\rangle$ et $\langle\varrho_{ia}^{+}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1)|\tilde{\gamma}_{ia}^{\eta}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}'_1)\rangle$.

l'espace canonique peut différer lorsque ce couplage devient substantiel. Heureusement, les déviations observées ne sont pas suffisantes que pour conclure que les deux approches mènent à des interprétations orthogonales relativement à la nature physique de la transition électronique et de l'état excité cible.

VI.2

LISTE DE PUBLICATIONS

13 – **Etienne, T.***, *Transition Matrices and Orbitals from Reduced Density Matrix Theory*, J. Chem. Phys., **2015**, *142*, 244103.

12 – Duchanois, T., **Etienne, T.**, Cebrian, C., Liu, L., Monari, A., Beley, M., Assfeld, X., Haacke, S., Gros, P.C., *An Iron-based Photosensitizer with Record Excited State Lifetime*, Eur. J. Inorg. Chem., **2015**, *2015*, 2469–2477.

11 – **Etienne, T.***, *Probing the Locality of Excited States with Linear Algebra*, J. Chem. Theory Comput., **2015**, *11*, 1692–1699.

10 – Sharmoukh, W., Attanzio, A., Busatto, E., **Etienne, T.**, Carli, S., Monari, A., Assfeld, X., Beley, M., Caramori, S., Gros, P.C., *2,5-Dithienylpyrrole (DTP) as donor component in DTP-π-A organic sensitizers : photophysical and photovoltaic properties* RSC Adv. **2015**, *5*, 4041-4050.

9 – Dedeoglu, B., Monari, A., **Etienne, T.**, Aviyente, V., Özen, A.S., *Detection of Nitroaromatic Explosives Based on Fluorescence Quenching of Silafluorene- and Silole-Containing Polymers : A Time-Dependent Density Functional Theory Study*, J. Phys. Chem. C **2014**, *118*, 23946-23953.

8 – **Etienne, T.***, Assfeld, X., Monari, A., *New Insight into the Topology of Excited States through Detachment/Attachment Density Matrices-based Centroids of Charge*, J. Chem. Theory Comput. **2014**, *10*, 3906-3914.

7 – **Etienne, T.***, Assfeld, X., Monari, A., *Toward a quantitative assessment of electronic transitions' charge-transfer character*, J. Chem. Theory Comput. **2014**, *10*, 3896-3905.

6 – Duchanois, T., **Etienne, T.**, Beley, M., Assfeld, X., Perpète, E.A., Monari, A., Gros, P.C., *Heteroleptic Pyridyl-Carbene Iron Complexes with Tuneable Electronic Properties*, Eur. J. Inorg. Chem. **2014**, *2014*, 3747-3753.

5 – **Etienne, T**., Gattuso, H., Monari, A., Assfeld, X., *QM/MM Modeling of Harmane Cation Fluorescence Spectrum in Water Solution and Interacting with DNA* Comp. Theor. Chem. **2014**, *1040-1041*, 367-372.

4 – **Etienne, T.**, Assfeld, X., Monari, A., *QM/MM Calculation of Absorption Spectra of Complex Systems : The Case of Human Serum Albumin.* Comp. Theor. Chem. **2014**, *1040-1041*, 360-366.

3 – **Etienne, T.***, Chbibi, L., Michaux, C., Perpète, E.A., Assfeld, X., Monari, A., *All-organic Chromophores for Dye-Sensitized Solar Cells : a theoretical Study on Aggregation*, Dyes and Pigments **2014**, *101*, 203-211.

2 – **Etienne, T.***, Michaux, C., Monari, A., Assfeld, X., Perpète, E.A., *Theoretical computation of Betain B30 solvatochromism using a Polarizable Continuum Model*, Dyes and Pigments **2014**, *100*, 24-31.

1 – **Etienne, T.**, Very, T., Perpète, E.A., Monari, A., Assfeld, X., *A QM/MM Study of the Absorption Spectrum of Harmane in Water Solution and Interacting with DNA : The Crucial Role of Dynamic Effects*, J. Phys. Chem. B **2013**, *117*, 4973-4980.

* = Corresponding Author

VI.3

TABLE DES FIGURES

I.2.1 Schématisation de la réorganisation de la structure électronique induite par la capture d'un photon 27

I.3.1 Greffage chimique d'un colorant sur un cluster d'oxyde de titane. 31

I.3.2 Schéma général de fonctionnement d'une cellule solaire de troisième génération. 32

I.3.3 Profil énergétique de la photogénération de courant dans une DSSC. 33

I.3.4 Donneurs, ponts et accepteurs courants dans les DSSCs tout-organiques. 35

I.3.5 Caractéristiques favorisant et défavorisant la génération d'un photocourant. 36

I.3.6 Exemples de colorants pour cellules photovoltaïques qui seront étudiés dans cette thèse. 39

I.3.7 Schéma de désactivation des états excités MLCT d'un complexe de fer, comparé au diagramme des niveaux d'énergie d'un complexe de ruthénium. 40

I.4.1 Structure des composés-modèles utilisés pour notre application de la théorie de Kasha. 44

I.4.2 Quelques composés (première rangée) qui seront couplés aux sondes à explosifs (les deux rangées du bas) dans ce travail. 46

I.5.1 Structure moléculaire de la Bétaïne **B30** (gauche) et de la Bétaïne penta-*t*-butyle **tB30** (droite). 48
I.5.2 Variation de structure électronique pour la première transition et illustration du solvatochromisme de la Bétaïne B30. 49
I.5.3 Evolution des niveaux d'énergie de l'état fondamental et d'un état excité de **B30** en fonction de la polarité du solvant. 51
I.5.4 Schématisation grossière du modèle PCM. 53
I.5.5 Schématisation grossière du modèle QM:MM. 54
I.5.6 Structure moléculaire du composé Harmane. 55
I.5.7 Structure schématique de la Human Serum Albumin (HSA). . . . 58

II.4.1 Obtention d'un spectre de type « bâton » (à gauche) et exemple de spectre convolué (à droite). 116
II.4.2 Modèle schématique de la théorie Kasha de l'exciton moléculaire. 119
II.4.3 Orientation relative des monomères dans le modèle de Kasha. . . 120
II.4.4 Etats noirs à géométries remarquables pour les dimères moléculaires. 121

II.5.1 Cavitation d'une molécule incluse dans un continuum polarisable. 123
II.5.2 Evolution de la polarisation en fonction de la fréquence d'oscillateur du champ électrique. 124
II.5.3 Détail des différentes surfaces et de la sphère génératrice dans le modèle PCM. 127

II.7.1 Schématisation de l'opération de scission de l'ensemble des valeurs propres de la matrice différence de densité $\mathbf{\Delta}$. 136

III.1.1 Déplacement d'indices entre orbitales et éléments matriciels. . . . 146
III.1.2 Projection des tenseurs élémentaires de transition dans l'espace H. 150
III.1.3 Orientation relative du tenseur élémentaire de transition par rapport aux tenseurs unité. 152
III.1.4 Illustration de la scission de $\mathbf{C}$ en $\tilde{\mathbf{O}}$ et $\tilde{\mathbf{V}}$. 155
III.1.5 Orientation relative du tenseur canonique de transition élémentaire par rapports aux tenseurs unité de H. 162

III.1.6 Structure des molécules étudiées dans cette section. 164
III.1.7 Illustration des NTOs (gauche) et CTOs (droite) pour des systèmes simples de type D–π–A. 165
III.1.8 Premier couple de NTOs (haut) et CTOs (bas) pour le composé **4**. Les orbitales occupées sont à gauche et les virtuelles à droite. . 166
III.1.9 Second couple de NTOs (haut) et CTOs (bas) pour le composé **4**. Les orbitales occupées sont à gauche et les virtuelles à droite. . 166

III.2.1 Représentation graphique de l'évaluation de l'intégrale de recouvrement ϕ_S. 170
III.2.2 Illustration d'un cas extrême de transfert de charge. 171
III.2.3 Illustration d'un cas extrême de transition locale. 171
III.2.4 Représentation schématique de la dérivation de ϕ_S par la matrice densité de transition. 173
III.2.5 Evaluation de la distance séparant les centroïdes de la densité de détachement et d'attachement. 175
III.2.6 Obtention des fonctions $\tilde{\varrho}_+$ et $\tilde{\varrho}_-$ ainsi que de $\tilde{\chi}$ à partir de la densité de l'état fondamental et de l'état excité. 176
III.2.7 Illustration de la métrique $\tilde{\zeta}_\pm$, obtenue à partir des densités $\tilde{\varrho}_\pm$. . 177
III.2.8 Divergences entre les modèles ζ et $\zeta_\pm$. 178
III.2.9 Illustration de la nullité des distances intercentroïdes pour les systèmes A–π–D–π–A. 178
III.2.10 Illustration du descripteur ψ pour un système moléculaire modèle. 180
III.2.11 Dérivation de ϕ_S, φ et ψ par l'algèbre linéaire. 182

IV.1.1 Chromophores utilisés pour les études de caractérisation topologique. 186
IV.1.2 Influence de l'extension spatiale du pont moléculaire sur la localité du transfert de charge. 189
IV.1.3 Comparaison de ϕ_S avec ϕ_S^{NTO} et ϕ'_S pour les dérivés de IV (Set **2**) dont la production de NTOs a montré qu'un seul couple était strictement dominant. 191

IV.1.4 Evaluation de l'indicateur $\tilde{\chi}$ (charge déplacée) pour le sous-groupe nV-X. . . . 192
IV.1.5 Variation du paramètre ζ (distance entre les centroïdes des densités de détachement et d'attachement) en fonction de la distance entre les fragments terminaux (nombre de sous-unités du pont π). 193
IV.1.6 Illustration de la nullité de la distance de transfert de charge pour une molécule linéaire symétrique. . . . 194
IV.1.7 Différence entre ζ et $\tilde{\zeta}_{\pm}$ – Cas d'un transfert de charge à longue portée. . . . 195
IV.1.8 Différence entre ζ et $\tilde{\zeta}_{\pm}$ – Cas d'une transition locale. . . . 195
IV.1.9 Divergence générale entre les modèles ζ et $\tilde{\zeta}_{\pm}$. . . . 196
IV.1.10 Illustration de ψ pour une famille de composés D-π-A par projection de Φ dans un plan d'Argand. . . . 197
IV.1.11 Approximation au calcul de ψ par l'algèbre linéaire. . . . 198
IV.1.12 Transférabilité de ψ aux complexes de métaux de transition. . . . 199
IV.1.13 Résumé schématique de l'équivalence des dérivations des métriques ϕ_S, $\tilde{\chi}$ et ψ. . . . 200
IV.1.14 Evaluation de ϕ_S sur le Set **3** – ϕ_S comme test diagnostique. . . . 201
IV.1.15 Relation qualitative entre ϕ_S et $\tilde{\chi}$. . . . 202

IV.2.1 Structure du donneur dithiényle-pyrrole. . . . 203
IV.2.2 Spectre expérimental du composé **O1**. . . . 204
IV.2.3 Détails du benchmark de fonctionnelles pour l'obtention du spectre théorique d'absorption du composé **O1** avec la base 6-311++G(d,p) dans le dichlorométhane. . . . 205
IV.2.4 Structure des colorants **O2**, **O3**, **O4** et **O5**. . . . 205
IV.2.5 Orbitales naturelles de transition de **O3** pour la première transition électronique. . . . 206
IV.2.6 Orbitales naturelles de transition de **O4** pour la première transition électronique. . . . 207

IV.2.7 Premier couple de NTOs des composés **O2** (haut) et **O5** (bas). L'orbitale occupée est à gauche et la virtuelle est à droite dans les deux cas. 208
IV.2.8 Ligands carbéniques (Carb à gauche – R = Me) et terpyridiniques (Tpy en-bas à droite) pouvant être combinés à une pyridine (Py en-haut à droite) pour former un ligand PyTpy. 208
IV.2.9 Structure et spectre expérimental du composé **C1**. 209
IV.2.10 Spectres théoriques des composés $[Fe(CarbTpy)]^{2+}$, $[Fe(CarbPyTpy)]^{2+}$ et $[Fe(CarbPyTpy\text{-}H)]^{3+}$ dans l'acétonitrile. 210
IV.2.11 Premier couple de NTOs ($w_{11}^2 = 0.44$) de la onzième transition de $[Fe(PyTpy)_2]^{2+}$. L'orbitale de gauche est occupée et celle de droite est virtuelle. 211
IV.2.12 Premier couple de NTOs de la troisième transition de $[Fe(CarbPyTpy\text{-}H)]^{3+}$. L'orbitale de gauche est l'occupée et celle de droite est la virtuelle. 212
IV.2.13 Spectres théoriques de $[Fe(Carb)_2]^{2+}$, $[Fe(TpyCOOH)_2]^{2+}$, $[Fe(CarbCOOH)_2]^{2+}$ et $Fe(CarbCOO)_2$ dans l'acétonitrile. 213
IV.2.14 Premier couple de NTOs de la onzième transition de $[Fe(Carb)_2]^{2+}$. L'orbitale de gauche est l'occupée et celle de droite est la virtuelle. 213
IV.2.15 Premier couple de NTOs ($w_{11}^2 = 0.47$) de la cinquième transition à 543 nm de $[Fe(CarbCOOH)_2]^{2+}$. L'orbitale de gauche est l'occupée et celle de droite est la virtuelle. 214
IV.2.16 Premières orbitales moléculaires centrées sur le ligand (LUMO pour les deux complexes) et sur le métal central (LUMO+7 pour le complexe de ruthénium ; LUMO+4 pour le complexe de fer). . 214
IV.2.17 NTOs des transitions S_0 à ^{3}MLCT et ^{3}MC de $[Fe(CarbCOOH)_2]^{2+}$ et $[Fe(TpyCOOH)_2]^{2+}$. 216

IV.3.1 Spectres d'absorption théoriques pour les monomères des quatre colorants étudiés dans cette section. 219

IV.3.2 Premier couple de NTOs pour les monomères RPT-9 (en-haut à gauche ; $\lambda = 570$ nm), NAT-440 (en-haut à droite ; $\lambda = 570$ nm), NAT-622 (en-bas à gauche ; $\lambda = 563$ nm) et SFO-346 (en-bas à droite ; $\lambda = 557$ nm). Dans chaque cas, l'orbitale de gauche est l'occupée et celle de droite la virtuelle. 220

IV.3.3 Diverses géométries d'équilibre des dimères de RPT-9 (en-haut à gauche), NAT-440 (en-haut à droite), NAT-622 (en-bas à gauche) et SFO-346 (en-bas à droite). 222

IV.3.4 Spectre théorique du monomère de RPT-9 ainsi que de ses dimères à orientation relative variable. 223

IV.3.5 Premier couple de NTOs pour les dimères de RPT-9 (en-haut à gauche), NAT-440 (en-haut à droite), NAT-622 (en-bas à gauche) et SFO-346 (en-bas à droite) pour un α de 270°. Dans chaque cas, l'orbitale de gauche est l'occupée et celle de droite la virtuelle. . . 223

IV.3.6 Second couple de NTOs de la quatrième transition du dimère de SFO-346. L'orbitale de gauche est l'occupée et celle de droite la virtuelle. 224

IV.3.7 Spectres d'absorption théoriques de **5**, du trinitrotoluène (TNT) et de leur complexe. 227

IV.3.8 Illustration du transfert de charge du dimère sonde **5** vers l'explosif (acide picrique). La NTO de gauche est l'occupée et celle de droite la virtuelle. 227

IV.4.1 Superposition de la géométrie des deux conformères de **B30** obtenus par un calcul τ-HCTH/6-31+G(d,p). 230

IV.4.2 Réorganisation de la structure électronique (NTOs) de **B30** pour la première et la seconde transition électronique. Les groupements R sont des phényles. 231

IV.4.3 Valeurs expérimentales de l'énergie molaire de transition (kcal/mol), en fonction de la constante diélectrique, pour cinquante-quatre solvants. 232

IV.4.4 Relation théorique (en-haut, couleur bleue – $R^2 = 0.91$) et expérimentale (en-bas, couleur rouge – $R^2 = 0.96$) entre constante diélectrique et énergie molaire de transition (kcal/mol) pour les solvants protiques. 233
IV.4.5 Relation théorique (en-haut, couleur rouge) et expérimentale (en-bas, couleur bleue) entre constante diélectrique et énergie molaire de transition (kcal/mol) pour les solvants aprotiques. 234
IV.4.6 Relation théorique entre la constante diélectrique et l'énergie molaire de transition (kcal/mol). 235

IV.5.1 Spectre total (gauche) de la HSA (dix-huit tyrosines et un tryptophane) et décomposition (droite) des contributions séparées du tryptophane et des dix-huit tyrosines. 237
IV.5.2 Deux paires de tyrosines, **P1** (gauche) et **P2** (droite), identifiées dans la séquence de la HSA comme susceptibles de présenter un couplage entre ses sous-unités. 238
IV.5.3 Spectres calculés des paires **P1** (gauche) et **P2** (droite) couplées et découplées. λ est en nm et f est en unités arbitraires. 239
IV.5.4 Illustration de Har+ dans une boîte de solvant. 240
IV.5.5 Illustration de l'interaction de Har+ avec l'ADN – Interaction petit-sillon. Le halo représente l'espace couvert par le chromophore durant la simulation. 241
IV.5.6 Illustration de l'interaction du cation Har+ avec l'ADN – Intercalation. Le halo représente l'espace couvert par le chromophore durant la simulation. 241
IV.5.7 Récapitulatif des calculs entrepris dans cette section. 242
IV.5.8 Détail des résultats de calculs d'états excités de Har (gauche) et Har+ (droite) dans l'eau. 242
IV.5.9 Orbitales frontières du cation Harmane. L'orbitale de gauche est la HOMO et celle de droite est la LUMO. 243

IV.5.10 Spectres électroniques d'absorption de Har+ en interaction avec l'ADN : intercalation (gauche) et interaction avec le petit sillon (droite). 244

VI.1.1 Illustration des quantités-clés dans la théorie de Marcus. 252

VI.1.2 Schéma d'un croisement évité dans un modèle à deux états. . . . 257

VI.1.3 Profil énergétique – Cinétique impliquant une activation. 260

VI.1.4 Profil énergétique – Transfert de charge non-activé. 261

VI.1.5 Profil énergétique – Régime inverse. 262

VI.1.6 Différents régimes correspondant à la théorie de Marcus. 262

VI.1.7 Lien entre le signe des produits scalaires $\langle \varrho_{ia}^{+}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1) | \tilde{\gamma}_{ia}^{-}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1) \rangle$, $\langle \tilde{\gamma}_{ia}^{-}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1) | \tilde{\gamma}_{ia}^{\eta}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1) \rangle$ et $\langle \varrho_{ia}^{+}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1) | \tilde{\gamma}_{ia}^{\eta}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1) \rangle$. 280

VI.4

LISTE DES TABLEAUX

II.2.1 Comparatif méthodologique des méthodes approchées de résolution de l'équation de Schrödinger stationnaire. 100

III.1.1 Résumé des intervalles d'indices utilisés durant ce chapitre. L et N sont respectivement le nombre d'orbitales canoniques et le nombre d'électrons. 146

III.1.2 Résumé des caractéristiques des NTOs et CTOs pour la onzième transition du complexe de fer **4**. 165

III.1.3 Résumé des quantités-clés liées aux NTOs (CTOs) du complexe de fer **4** et à l'évaluation de la métrique μ. 167

III.1.4 Résumé des quantités-clés liées aux NTOs (CTOs) du complexe de fer **4** et à l'évaluation de la métrique de transfert de charge généralisée ψ. 167

IV.1.1 Fragments présents sur les chromophores I à IX utilisés pour l'application des descripteurs topologiques. 187

IV.2.1 Principaux résultats théoriques obtenus sur les complexes de fer dans l'acétonitrile. $\lambda_{\text{max}}^{\text{exp}}$ (nm) et ε (10^3 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) sont les valeurs expérimentales ; $\lambda_{\text{max}}^{\text{th}}$ (nm) et f (unités arbitraires) sont les valeurs théoriques. 210

IV.2.2 Energie relative des premiers états ^{3}MLCT et ^{3}MC de $[Fe(TpyCOOH)_2]^{2+}$, $[Fe(Carb)_2]^{2+}$ et $[Fe(CarbCOOH)_2]^{2+}$, obtenue par un calcul de transitions électroniques singulet–triplet dans la région de Franck-Condon. 215

IV.2.3 Energie relative des premiers états ^{3}MLCT et ^{3}MC de $[Fe(Carb)_2]^{2+}$ et $[Fe(CarbCOOH)_2]^{2+}$ après relaxation de leur géométrie. 216

IV.3.1 Erreurs sur les longueurs d'onde de la première bande d'absorption (nm) pour les quatre monomères dans le dichlorométhane. . . 219

IV.3.2 Energie de stabilisation (kcal/mol) et distance entre monomères (Å) pour les quatre dimères à orientation relative variable. 221

IV.3.3 Quantité de charge transférée (en fraction d'électron) entre les monomères (Δq) dans l'état fondamental (GS) et les états excités (ES). Les indices correspondent à l'état excité pour lequel l'analyse a été réalisée. 224

IV.3.4 Longueur d'onde (nm) des premières transitions électroniques, responsables de la première bande d'absorption, des dimères étudiés dans cette section. Les forces d'oscillateur sont exprimées en unités arbitraires. 225

VI.1.1 Différences entre la rotation des orbitales moléculaires et des spinorbitales. 277

VI.5

BIBLIOGRAPHIE

[1] A. V. Luzanov and V. F. Pedash *Theoretical and Experimental Chemistry*, vol. 15, pp. 338–341, July 1980.

[2] B. O'Regan and M. Grätzel *Nature*, vol. 353, pp. 737–740, Oct. 1991.

[3] A. Hagfeldt and M. Graetzel *Chemical Reviews*, vol. 95, pp. 49–68, Jan. 1995.

[4] R. Argazzi, C. A. Bignozzi, G. M. Hasselmann, and G. J. Meyer *Inorganic Chemistry*, vol. 37, pp. 4533–4537, Sept. 1998.

[5] A. Hagfeldt and M. Grätzel *Accounts of Chemical Research*, vol. 33, pp. 269–277, May 2000.

[6] M. I. J. Polson, N. J. Taylor, and G. S. Hanan *Chemical Communications*, pp. 1356–1357, June 2002.

[7] P. Wang, C. Klein, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, pp. 808–809, Jan. 2005.

[8] S.-L. Li, K.-J. Jiang, K.-F. Shao, and L.-M. Yang *Chemical Communications*, pp. 2792–2794, June 2006.

[9] N. Robertson *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 45, pp. 2338–2345, Apr. 2006.

[10] M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, J. J. Lagref, P. Liska, P. Comte, C. Barolo, G. Viscardi, K. Schenk, and M. Graetzel *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 248, pp. 1317–1328, July 2004.

[11] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, and H. Pettersson *Chemical Reviews*, vol. 110, pp. 6595–6663, Nov. 2010.

[12] Z.-S. Wang, K. Hara, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, S. Suga, H. Arakawa, and H. Sugihara *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, pp. 3907–3914, Mar. 2005.

[13] K. Hara, T. Sato, R. Katoh, A. Furube, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Sugihara, and H. Arakawa *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, pp. 597–606, Jan. 2003.

[14] C. Kim, H. Choi, S. Kim, C. Baik, K. Song, M.-S. Kang, S. O. Kang, and J. Ko *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 73, pp. 7072–7079, Sept. 2008.

[15] W. Xu, B. Peng, J. Chen, M. Liang, and F. Cai *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, pp. 874–880, Jan. 2008.

[16] L. Schmidt-Mende, U. Bach, R. Humphry-Baker, T. Horiuchi, H. Miura, S. Ito, S. Uchida, and M. Grätzel *Advanced Materials*, vol. 17, no. 7, pp. 813–815, 2005.

[17] Z.-S. Wang, Y. Cui, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, and K. Hara *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, pp. 7224–7230, May 2007.

[18] J. Wu, H. A. Becerril, Z. Bao, Z. Liu, Y. Chen, and P. Peumans *Applied Physics Letters*, vol. 92, pp. 263302–263302–3, July 2008.

[19] M. Pastore, E. Mosconi, F. De Angelis, and M. Grätzel *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, pp. 7205–7212, Apr. 2010.

[20] E. Mosconi, A. Amat, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, and F. De Angelis *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 27, pp. 13902–13913, 2013.

[21] V. Roiati, E. Mosconi, A. Listorti, S. Colella, G. Gigli, and F. De Angelis *Nano Letters*, vol. 14, no. 4, pp. 2168–2174, 2014. PMID : 24635762.

[22] J. Preat, C. Michaux, D. Jacquemin, and E. A. Perpète *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, pp. 16821–16833, Sept. 2009.

[23] T. L. Bahers, T. Pauporté, G. Scalmani, C. Adamo, and I. Ciofini *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 11, pp. 11276–11284, Nov. 2009.

[24] F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, pp. 14156–14157, Nov. 2007.

[25] Y. Kurashige, T. Nakajima, S. Kurashige, K. Hirao, and Y. Nishikitani *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 111, pp. 5544–5548, June 2007.

[26] J. Preat, D. Jacquemin, and E. A. Perpète *Environmental Science & Technology*, vol. 44, pp. 5666–5671, July 2010.

[27] J. Preat, C. Michaux, J.-M. André, and E. A. Perpète *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 112, no. 9, pp. 2072–2084, 2012.

[28] F. Labat, T. Le Bahers, I. Ciofini, and C. Adamo *Accounts of chemical research*, Apr. 2012.

[29] A. Mishra, M. Fischer, and P. Bäuerle *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 48, pp. 2474–2499, Mar. 2009.

[30] T. Le Bahers, T. Pauporté, P. P. Lainé, F. Labat, C. Adamo, and I. Ciofini *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 4, pp. 1044–1050, Mar. 2013.

[31] J. Preat *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, pp. 16716–16725, Oct. 2010.

[32] J. Preat, A. Hagfeldt, and E. A. Perpète *Energy & Environmental Science*, vol. 4, pp. 4537–4549, Oct. 2011.

[33] J. Preat, D. Jacquemin, C. Michaux, and E. A. Perpète *Chemical Physics*, vol. 376, pp. 56–68, Nov. 2010.

[34] F. D. Angelis, S. Fantacci, and A. Selloni *Nanotechnology*, vol. 19, p. 424002, Oct. 2008.

[35] C. Anselmi, E. Mosconi, M. Pastore, E. Ronca, and F. D. Angelis *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 14, pp. 15963–15974, Nov. 2012.

[36] G. Cicero, G. Musso, A. Lamberti, B. Camino, S. Bianco, D. Pugliese, F. Risplendi, A. Sacco, N. Shahzad, A. M. Ferrari, B. Ballarin, C. Barolo, E. Tresso, and G. Caputo *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, pp. 7198–7203, Apr. 2013.

[37] P. Persson, R. Bergström, and S. Lunell *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, pp. 10348–10351, Nov. 2000.

[38] S. Hwang, J. H. Lee, C. Park, H. Lee, C. Kim, C. Park, M.-H. Lee, W. Lee, J. Park, K. Kim, N.-G. Park, and C. Kim *Chemical Communications*, pp. 4887–4889, Nov. 2007.

[39] J. Tang, S. Qu, J. Hu, W. Wu, and J. Hua *Solar Energy*, vol. 86, pp. 2306–2311, Sept. 2012.

[40] S. Erten-Ela, M. D. Yilmaz, B. Icli, Y. Dede, S. Icli, and E. U. Akkaya *Organic Letters*, vol. 10, pp. 3299–3302, Aug. 2008.

[41] M. Planells, L. Pellejà, J. N. Clifford, M. Pastore, F. D. Angelis, N. López, S. R. Marder, and E. Palomares *Energy & Environmental Science*, vol. 4, pp. 1820–1829, Apr. 2011.

[42] D. H. Lee, M. J. Lee, H. M. Song, B. J. Song, K. D. Seo, M. Pastore, C. Anselmi, S. Fantacci, F. De Angelis, M. K. Nazeeruddin, M. Gräetzel, and H. K. Kim *Dyes and Pigments*, vol. 91, pp. 192–198, Nov. 2011.

[43] J. Preat, D. Jacquemin, and E. A. Perpète *Energy & Environmental Science*, vol. 3, pp. 891–904, June 2010.

[44] D. Matthews, P. Infelta, and M. Grätzel *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 44, pp. 119–155, Nov. 1996.

[45] J. Preat, D. Jacquemin, and E. A. Perpète *Energy & Environmental Science*, vol. 3, pp. 891–904, June 2010.

[46] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Mueller, P. Liska, N. Vlachopoulos, and M. Graetzel *Journal of the American Chemical Society*, vol. 115, pp. 6382–6390, July 1993.

[47] P. Péchy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi, and M. Grätzel *Journal of the American Chemical Society*, vol. 123, pp. 1613–1624, Feb. 2001.

[48] M. Grätzel *Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews*, vol. 4, pp. 145–153, Oct. 2003.

[49] M. K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru, and M. Grätzel *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, pp. 16835–47, Dec. 2005.

[50] Z. Jin, H. Masuda, N. Yamanaka, M. Minami, T. Nakamura, and Y. Nishikitani *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, pp. 2618–2623, Feb. 2009.

[51] M. K. Nazeeruddin, E. Baranoff, and M. Grätzel *Solar Energy*, vol. 85, pp. 1172–1178, June 2011.

[52] A. Hagfeldt and M. Grätzel *Accounts of Chemical Research*, vol. 33, pp. 269–277, May 2000.

[53] S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Péchy, P. Quagliotto, C. Barolo, G. Viscardi, and M. Grätzel *Langmuir*, vol. 18, pp. 952–954, Feb. 2002.

[54] M. Grätzel *Inorganic Chemistry*, vol. 44, pp. 6841–6851, Oct. 2005.

[55] C.-Y. Chen, S.-J. Wu, C.-G. Wu, J.-G. Chen, and K.-C. Ho *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 45, pp. 5822–5825, Sept. 2006.

[56] P. G. Bomben, K. C. D. Robson, P. A. Sedach, and C. P. Berlinguette *Inorganic Chemistry*, vol. 48, pp. 9631–9643, Oct. 2009.

[57] A. Monari, X. Assfeld, M. Beley, and P. C. Gros *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 115, pp. 3596–3603, Apr. 2011.

[58] J. Wang, F.-Q. Bai, B.-H. Xia, L. Feng, H.-X. Zhang, and Q.-J. Pan *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 13, pp. 2206–2213, Jan. 2011.

[59] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, and H. Pettersson *Chemical Reviews*, vol. 110, pp. 6595–6663, Nov. 2010.

[60] J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel *Nature*, vol. 499, pp. 316–319, July 2013.

[61] F. Lachaud, C. Jeandon, A. Monari, X. Assfeld, M. Beley, R. Ruppert, and P. C. Gros *Dalton Transactions*, vol. 41, pp. 12865–12871, Oct. 2012.

[62] F. Lachaud, C. Jeandon, M. Beley, R. Ruppert, P. C. Gros, A. Monari, and X. Assfeld *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 116, pp. 10736–10744, Nov. 2012.

[63] A. Mishra, M. K. R. Fischer, and P. Bäuerle *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 48, no. 14, pp. 2474–2499, 2009.

[64] J. N. Clifford, E. Martínez-Ferrero, A. Viterisi, and E. Palomares *Chemical Society Reviews*, vol. 40, pp. 1635–1646, Feb. 2011.

[65] Y. Ooyama and Y. Harima *European Journal of Organic Chemistry*, vol. 2009, pp. 2903–2934, June 2009.

[66] W. Zhang, Z. Fang, M. Su, M. Saeys, and B. Liu *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 30, no. 18, pp. 1533–1537, 2009.

[67] K. D. Seo, H. M. Song, M. J. Lee, M. Pastore, C. Anselmi, F. De Angelis, M. K. Nazeeruddin, M. Gräetzel, and H. K. Kim *Dyes and Pigments*, vol. 90, pp. 304–310, Sept. 2011.

[68] K. Hara, T. Sato, R. Katoh, A. Furube, T. Yoshihara, M. Murai, M. Kurashige, S. Ito, A. Shinpo, S. Suga, and H. Arakawa *Advanced Functional Materials*, vol. 15, no. 2, pp. 246–252, 2005.

[69] G. Zotti, S. Martina, G. Wegner, and A.-D. Schlüter *Advanced Materials*, vol. 4, pp. 798–801, Dec. 1992.

[70] R. E. Niziurski-Mann, C. Scordilis-Kelley, T. L. Liu, M. P. Cava, and R. T. Carlin *Journal of the American Chemical Society*, vol. 115, pp. 887–891, Feb. 1993.

[71] P. Audebert, S. Sadki, F. Miomandre, P. Hapiot, and K. Chane-Ching *New Journal of Chemistry*, vol. 27, pp. 798–804, Apr. 2003.

[72] T. Kitamura, M. Ikeda, K. Shigaki, T. Inoue, N. A. Anderson, X. Ai, T. Lian, and S. Yanagida *Chemistry of Materials*, vol. 16, pp. 1806–1812, May 2004.

[73] T. M. Pappenfus, B. J. Hermanson, T. J. Helland, G. G. W. Lee, S. M. Drew, K. R. Mann, K. A. McGee, and S. C. Rasmussen *Organic Letters*, vol. 10, pp. 1553–1556, Apr. 2008.

[74] M. Fujii, T. Nishinaga, and M. Iyoda *Tetrahedron Letters*, vol. 50, pp. 555–558, Feb. 2009.

[75] M. M. Oliva, T. Pappenfus, J. Melby, K. Schwaderer, J. Johnson, K. McGee, D. da Silva Filho, J.-L. Bredas, J. Casado, and J. López Navarrete *Chemistry – A European Journal*, vol. 16, pp. 6866–6876, June 2010.

[76] V. Tamilavan, N. Cho, C. Kim, J. Ko, and M. H. Hyun *Tetrahedron*, vol. 68, pp. 5890–5897, July 2012.

[77] V. Tamilavan, A.-Y. Kim, H.-B. Kim, M. Kang, and M. H. Hyun *Tetrahedron*, vol. 70, pp. 371–379, Jan. 2014.

[78] I. M. Dixon, S. Khan, F. Alary, M. Boggio-Pasqua, and J.-L. Heully *Dalton Transactions*, vol. 43, pp. 15898–15905, Oct. 2014.

[79] N. Zanna, A. Monari, and X. Assfeld *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 116, pp. 11905–11912, Dec. 2012.

[80] S. Ferrere *Chemistry of Materials*, vol. 12, pp. 1083–1089, Apr. 2000.

[81] S. Mukherjee, D. N. Bowman, and E. Jakubikova *Inorganic Chemistry*, vol. 54, pp. 560–569, Jan. 2015.

[82] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, and A. von Zelewsky *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 84, pp. 85–277, Mar. 1988.

[83] A. Juris, S. Campagna, V. Balzani, G. Gremaud, and A. Von Zelewsky *Inorganic Chemistry*, vol. 27, pp. 3652–3655, Oct. 1988.

[84] J. R. Schoonover, C. A. Bignozzi, and T. J. Meyer *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 165, pp. 239–266, Oct. 1997.

[85] V. Balzani and A. Juris *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 211, pp. 97–115, Jan. 2001.

[86] T. J. Meyer *Pure and Applied Chemistry*, vol. 58, pp. 1193–1206, Jan. 1986.

[87] I. M. Dixon, F. Alary, M. Boggio-Pasqua, and J.-L. Heully *Inorganic Chemistry*, vol. 52, pp. 13369–13374, Dec. 2013.

[88] A. Hauser No. 234 in Topics in Current Chemistry, pp. 155–198, Springer Berlin Heidelberg, 2004.

[89] C. Consani, M. Prémont-Schwarz, A. ElNahhas, C. Bressler, F. van Mourik, A. Cannizzo, and M. Chergui *Angewandte Chemie*, vol. 121, pp. 7320–7323, Sept. 2009.

[90] R. Siebert, A. Winter, B. Dietzek, U. S. Schubert, and J. Popp *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 31, pp. 883–888, May 2010.

[91] A. Hauser, J. Jeftić, H. Romstedt, R. Hinek, and H. Spiering *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 190–192, pp. 471–491, Sept. 1999.

[92] J. E. Monat and J. K. McCusker *Journal of the American Chemical Society*, vol. 122, pp. 4092–4097, May 2000.

[93] W. Gawelda, A. Cannizzo, V.-T. Pham, F. van Mourik, C. Bressler, and M. Chergui *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, pp. 8199–8206, July 2007.

[94] K. F. Purcell *Journal of the American Chemical Society*, vol. 101, pp. 5147–5152, Aug. 1979.

[95] L. G. Vanquickenborne and K. Pierloot *Inorganic Chemistry*, vol. 20, pp. 3673–3677, Nov. 1981.

[96] J. K. McCusker, A. L. Rheingold, and D. N. Hendrickson *Inorganic Chemistry*, vol. 35, pp. 2100–2112, Jan. 1996.

[97] Y. Liu, T. Harlang, S. E. Canton, P. Chábera, K. Suárez-Alcántara, A. Fleckhaus, D. A. Vithanage, E. Göransson, A. Corani, R. Lomoth, V. Sundström, and K. Wärnmark *Chemical Communications*, vol. 49, pp. 6412–6414, June 2013.

[98] Y. Liu, K. S. Kjær, L. A. Fredin, P. Chábera, T. Harlang, S. E. Canton, S. Lidin, J. Zhang, R. Lomoth, K.-E. Bergquist, P. Persson, K. Wärnmark, and V. Sundström *Chemistry – A European Journal*, vol. 21, pp. 3628–3639, Feb. 2015.

[99] U. Kernbach, M. Ramm, P. Luger, and W. P. Fehlhammer *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 35, pp. 310–312, Feb. 1996.

[100] M. J. Ingleson and R. A. Layfield *Chemical Communications*, vol. 48, pp. 3579–3589, Mar. 2012.

[101] S. U. Son, K. H. Park, Y.-S. Lee, B. Y. Kim, C. H. Choi, M. S. Lah, Y. H. Jang, D.-J. Jang, and Y. K. Chung *Inorganic Chemistry*, vol. 43, pp. 6896–6898, Nov. 2004.

[102] H.-J. Park, K. H. Kim, S. Y. Choi, H.-M. Kim, W. I. Lee, Y. K. Kang, and Y. K. Chung *Inorganic Chemistry*, vol. 49, pp. 7340–7352, Aug. 2010.

[103] J. Dinda, S. Liatard, J. Chauvin, D. Jouvenot, and F. Loiseau *Dalton Transactions*, vol. 40, pp. 3683–3688, Mar. 2011.

[104] G. J. Barbante, P. S. Francis, C. F. Hogan, P. R. Kheradmand, D. J. D. Wilson, and P. J. Barnard *Inorganic Chemistry*, vol. 52, pp. 7448–7459, July 2013.

[105] D. G. Brown, N. Sanguantrakun, B. Schulze, U. S. Schubert, and C. P. Berlinguette *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, pp. 12354–12357, Aug. 2012.

[106] J. B. Asbury, R. J. Ellingson, H. N. Ghosh, S. Ferrere, A. J. Nozik, and T. Lian *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, pp. 3110–3119, Apr. 1999.

[107] G. Ramakrishna, D. A. Jose, D. K. Kumar, A. Das, D. K. Palit, and H. N. Ghosh *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, pp. 15445–15453, Aug. 2005.

[108] L. A. Fredin, M. Pápai, E. Rozsályi, G. Vankó, K. Wärnmark, V. Sundström, and P. Persson *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 5, pp. 2066–2071, June 2014.

[109] G. Benkö, J. Kallioinen, J. E. I. Korppi-Tommola, A. P. Yartsev, and V. Sundström *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, pp. 489–493, Jan. 2002.

[110] D. Kuang, S. Ito, B. Wenger, C. Klein, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, pp. 4146–4154, Mar. 2006.

[111] D. N. Bowman, J. H. Blew, T. Tsuchiya, and E. Jakubikova *Inorganic Chemistry*, vol. 52, pp. 8621–8628, Aug. 2013.

[112] W. Zhang, R. Alonso-Mori, U. Bergmann, C. Bressler, M. Chollet, A. Galler, W. Gawelda, R. G. Hadt, R. W. Hartsock, T. Kroll, K. S. Kjær, K. Kubiček,

H. T. Lemke, H. W. Liang, D. A. Meyer, M. M. Nielsen, C. Purser, J. S. Robinson, E. I. Solomon, Z. Sun, D. Sokaras, T. B. van Driel, G. Vankó, T.-C. Weng, D. Zhu, and K. J. Gaffney *Nature*, vol. 509, pp. 345–348, May 2014.

[113] M. S. Lowry and S. Bernhard *Chemistry – A European Journal*, vol. 12, pp. 7970–7977, Oct. 2006.

[114] D. V. Scaltrito, D. W. Thompson, J. A. O'Callaghan, and G. J. Meyer *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 208, pp. 243–266, Oct. 2000.

[115] W. Wu, J. Sun, S. Ji, W. Wu, J. Zhao, and H. Guo *Dalton Transactions*, vol. 40, pp. 11550–11561, Oct. 2011.

[116] S. Ferrere and B. A. Gregg *Journal of the American Chemical Society*, vol. 120, pp. 843–844, Feb. 1998.

[117] Antonov, L., G. Gergov, V. Petrov, M. Kubista, and J. Nygren *Talanta*, vol. 49, pp. 99–106, June 1999.

[118] K. C. Deing, U. Mayerhöffer, F. Würthner, and K. Meerholz *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 14, pp. 8328–8334, May 2012.

[119] M. Pastore and F. D. Angelis *ACS Nano*, vol. 4, pp. 556–562, Jan. 2010.

[120] A. F. Morrison, Z.-Q. You, and J. M. Herbert *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 10, pp. 5366–5376, Dec. 2014.

[121] H. Gattuso, X. Assfeld, and A. Monari *Theoretical Chemistry Accounts*, vol. 134, pp. 1–8, Feb. 2015.

[122] M. Kasha, H. Rawls, and M. Ashraf El-Bayoumi *Pure and applied Chemistry*, vol. 11, no. 3-4, pp. 371–392, 1965.

[123] S. Franco, J. Garín, N. Martínez de Baroja, R. Pérez-Tejada, J. Orduna, Y. Yu, and M. Lira-Cantú *Organic Letters*, vol. 14, pp. 752–755, Feb. 2012.

[124] B. Dedeoğlu, V. Aviyente, and A. S. Özen *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, pp. 6385–6397, Mar. 2014.

[125] K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, and F. Bohlmann *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, vol. 661, pp. 1–37, Feb. 1963.

[126] V. G. Machado, R. I. Stock, and C. Reichardt *Chemical Reviews*, vol. 114, pp. 10429–10475, Oct. 2014.

[127] C. Reichardt, D. Che, G. Heckenkemper, and G. Schäfer *European Journal of Organic Chemistry*, vol. 2001, pp. 2343–2361, June 2001.

[128] C. Reichardt *Chemical Reviews*, vol. 94, pp. 2319–2358, Dec. 1994.

[129] D. A. Johnson, R. Shaw, and E. F. Silversmith *Journal of Chemical Education*, vol. 71, p. 517, June 1994.

[130] V. G. Machado and C. Machado *Journal of Chemical Education*, vol. 78, p. 649, May 2001.

[131] C. Reichardt *Pure and Applied Chemistry*, pp. 1415–1432, 2008.

[132] D. V. Matyushov, R. Schmid, and B. M. Ladanyi *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, pp. 1035–1050, Feb. 1997.

[133] C. Reichardt, S. Asharin-Fard, A. Blum, M. Eschner, A.-M. Mehranpour, P. Milart, T. Neim, G. Schafer, and M. Wilk *Pure and Applied Chemistry*, vol. 65, pp. 2593–2601, Jan. 1993.

[134] C. Reichardt *Chemical Society Reviews*, vol. 21, pp. 147–153, Jan. 1992.

[135] R. B. De Alencastro, J. D. Da Motta Neto, and M. C. Zerner *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 52, pp. 361–377, Feb. 1994.

[136] W. Bartkowiak and J. Lipiński *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 102, pp. 5236–5240, July 1998.

[137] J. P. Cerón-Carrasco, D. Jacquemin, C. Laurence, A. Planchat, C. Reichardt, and K. Sraïdi *Journal of Physical Organic Chemistry*, vol. 27, pp. 512–518, June 2014.

[138] J. P. Cerón-Carrasco, D. Jacquemin, C. Laurence, A. Planchat, C. Reichardt, and K. Sraïdi *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 118, pp. 4605–4614, May 2014.

[139] M. Caricato, B. Mennucci, and J. Tomasi *Molecular Physics*, vol. 104, pp. 875–887, Mar. 2006.

[140] T. Ishida and P. J. Rossky *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 105, pp. 558–565, Jan. 2001.

[141] P. G. Jessop, D. A. Jessop, D. Fu, and L. Phan *Green Chemistry*, vol. 14, pp. 1245–1259, May 2012.

[142] J. Catalán *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, pp. 5951–5960, Apr. 2009.

[143] C. Reichardt *Pure and Applied Chemistry*, vol. 54, pp. 1867–1884, 1982.

[144] C. Reichardt and E. Harbusch-Görnert *Liebigs Annalen der Chemie*, vol. 1983, pp. 721–743, May 1983.

[145] S. Spange, M. Lauterbach, A.-K. Gyra, and C. Reichardt *Liebigs Annalen der Chemie*, vol. 1991, pp. 323–329, Apr. 1991.

[146] C. Reichardt and T. Welton, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. Wiley, 4 ed., 2010.

[147] C. Reichardt and G. Schäfer *Liebigs Annalen*, vol. 1995, pp. 1579–1582, Aug. 1995.

[148] R. W. Taft, J.-L. M. Abboud, M. J. Kamlet, and M. H. Abraham *Journal of Solution Chemistry*, vol. 14, pp. 153–186, Mar. 1985.

[149] O. Pytela *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, vol. 53, no. 7, pp. 1333–1423, 1988.

[150] E. Buncel and S. Rajagopal *Accounts of Chemical Research*, vol. 23, pp. 226–231, July 1990.

[151] M. Sandström, I. Persson, P. Persson, E. K. Euranto, T. Brekke, D. W. Aksnes, and T. Tokii *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 44, pp. 653–675, 1990.

[152] Z. Pawlowska, A. Lietard, S. Aloïse, M. Sliwa, A. Idrissi, O. Poizat, G. Buntinx, S. Delbaere, A. Perrier, F. Maurel, P. Jacques, and J. Abe *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 13, pp. 13185–13195, July 2011.

[153] T. Very, S. Despax, P. Hébraud, A. Monari, and X. Assfeld *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 14, pp. 12496–12504, Aug. 2012.

[154] A. Chantzis, T. Very, S. Despax, J.-T. Issenhuth, A. Boeglin, P. Hébraud, M. Pfeffer, A. Monari, and X. Assfeld *Journal of Molecular Modeling*, vol. 20, pp. 1–10, Feb. 2014.

[155] C. Metcalfe and J. A. Thomas *Chemical Society Reviews*, vol. 32, pp. 215–224, July 2003.

[156] A. Chantzis, T. Very, A. Monari, and X. Assfeld *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 8, pp. 1536–1541, May 2012.

[157] I. Ortmans, B. Elias, J. M. Kelly, C. Moucheron, and A. Kirsch-DeMesmaeker *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)*, pp. 668–76, Feb. 2004.

[158] L. Jin-Gang, Y. Bao-Hui, L. Hong, J. Liang-Nian, and Z. Jian-Ying *Journal of Inorganic Biochemistry*, vol. 73, no. 1-2, pp. 117–122, 1999.

[159] M. Matson, F. R. Svensson, B. Nordén, and P. Lincoln *The Journal of Physical Chemistry. B*, vol. 115, pp. 1706–1711, Feb. 2011.

[160] H. Kobayashi, M. Ogawa, R. Alford, P. L. Choyke, and Y. Urano *Chemical Reviews*, vol. 110, pp. 2620–2640, May 2010.

[161] L. Herman, S. Ghosh, E. Defrancq, and A. K.-D. Mesmaekera *Journal of Physical Organic Chemistry*, vol. 21, pp. 670–681, July 2008.

[162] A. Levina, A. Mitra, and P. A. Lay *Metallomics*, vol. 1, pp. 458–470, Nov. 2009.

[163] M. R. Gill and J. A. Thomas *Chemical Society Reviews*, vol. 41, pp. 3179–3192, Mar. 2012.

[164] C. G. Hartingera, S. Zorbas-Seifriedb, M. A. Jakupeca, B. Kynastc, H. Zorbasb, and B. K. Keppler *Journal of Inorganic Biochemistry*, vol. 100, no. 5-6, pp. 891–904, 2006.

[165] B. Rosenberg, L. Vamcamp, J. E. Trosko, and V. H. Mansour *Nature*, vol. 222, pp. 385–386, Apr. 1969.

[166] J. P. Cerón-Carrasco, D. Jacquemin, and E. Cauët *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, vol. 14, pp. 12457–12464, Sept. 2012.

[167] M. Satoh, A. Naganuma, and N. Imura *Cancer Chemotherapy and Pharmacology*, vol. 21, no. 2, pp. 176–178, 1988.

[168] A. Rajeswaran, A. Trojan, B. Burnand, and M. Giannelli *Lung Cancer*, vol. 59, no. 1, pp. 1–11, 2008.

[169] B. Jana, S. Senapati, D. Ghosh, D. Bose, and N. Chattopadhyay *The Journal of Physical Chemistry. B*, vol. 116, pp. 639–645, Jan. 2012.

[170] A. Molina, J. J. Vaquero, J. L. Garcia-Navio, J. Alvarez-Builla, B. de Pascual-Teresa, F. Gago, and M. M. Rodrigo *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 64, pp. 3907–3915, May 1999.

[171] A. D. Richards and A. Rodger *Chemical Society Reviews*, vol. 36, pp. 471–483, Mar. 2007.

[172] A. Łęczkowska and R. Vilar *Annual Reports Section "A" (Inorganic Chemistry)*, vol. 108, p. 330, 2012.

[173] B. M. Zeglis, V. C. Pierre, and J. K. Barton *Chemical communications (Cambridge, England)*, pp. 4565–79, Nov. 2007.

[174] B. K. Paul and N. Guchhait *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 115, pp. 11938–11949, Oct. 2011.

[175] E. Dumont and A. Monari *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 4, pp. 4119–4124, Dec. 2013.

[176] S. Abtouche, T. Very, A. Monari, M. Brahimi, and X. Assfeld *Journal of Molecular Modeling*, vol. 19, pp. 581–588, Feb. 2013.

[177] P.-F. Loos, J. Preat, A. D. Laurent, C. Michaux, D. Jacquemin, E. A. Perpète, and X. Assfeld *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 4, pp. 637–645, Apr. 2008.

[178] A. D. Laurent and X. Assfeld *Interdisciplinary Sciences : Computational Life Sciences*, vol. 2, no. 1, pp. 38–47, 2010.

[179] Y. Jenkins, A. E. Friedman, N. J. Turro, and J. K. Barton *Biochemistry*, vol. 31, pp. 10809–10816, Nov. 1992.

[180] A. W. McKinley, P. Lincoln, and E. M. Tuite *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 255, pp. 2676–2692, Nov. 2011.

[181] I. X. García-Zubiri, H. D. Burrows, J. S. Seixas de Melo, M. Monteserín, A. Arroyo, and M. J. Tapia *Journal of Fluorescence*, vol. 18, pp. 961–972, Sept. 2008.

[182] B. Elias, J. C. Genereux, and J. K. Barton *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, vol. 47, no. 47, pp. 9067–9070, 2008.

[183] V. Pérez Mondéjar, I. García Cuesta, P. Lazzeretti, J. Sánchez-Marín, and A. Sánchez de Merás *ChemPhysChem*, vol. 9, pp. 896–901, Apr. 2008.

[184] Z. Chen, R. Cao, L. Yu, B. Shi, J. Sun, L. Guo, Q. Ma, W. Yi, X. Song, and H. Song *European Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 45, pp. 4740–4745, Nov. 2010.

[185] C. Braestrup, M. Nielsen, and C. E. Olsen *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 77, pp. 2288–2292, Apr. 1980.

[186] E. A. Carlini *Pharmacology, Biochemistry, and Behavior*, vol. 75, pp. 501–512, June 2003.

[187] R. Cao, W. Peng, Z. Wang, and A. Xu *Current Medicinal Chemistry*, vol. 14, no. 4, pp. 479–500, 2007.

[188] H. Rommelspacher, H. Kauffmann, C. H. Cohnitz, and H. Coper *Naunyn-Schmiedeberg's Archives of Pharmacology*, vol. 298, pp. 83–91, June 1977.

[189] S. Teitel and A. Brossi *Lloydia*, vol. 37, pp. 196–211, June 1974.

[190] N. Arshad, K. Zitterl-Eglseer, S. Hasnain, and M. Hess *Phytotherapy research : PTR*, vol. 22, pp. 1533–1538, Nov. 2008.

[191] C. Di Giorgio, F. Delmas, E. Ollivier, R. Elias, G. Balansard, and P. Timon-David *Experimental Parasitology*, vol. 106, pp. 67–74, Apr. 2004.

[192] R. Kikura-Hanajiri, M. Hayashi, K. Saisho, and Y. Goda *Journal of Chromatography. B, Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, vol. 825, pp. 29–37, Oct. 2005.

[193] E. J. Cooper, A. L. Hudson, C. A. Parker, and N. G. Morgan *European Journal of Pharmacology*, vol. 482, pp. 189–196, Dec. 2003.

[194] Y. Boursereau and I. Coldham *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, vol. 14, pp. 5841–5844, Dec. 2004.

[195] M. Laronze, M. Boisbrun, S. Léonce, B. Pfeiffer, P. Renard, O. Lozach, L. Meijer, A. Lansiaux, C. Bailly, J. Sapi, and J.-Y. Laronze *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, vol. 13, pp. 2263–2283, Mar. 2005.

[196] R. Cao, W. Peng, H. Chen, Y. Ma, X. Liu, X. Hou, H. Guan, and A. Xu *Biochemical and Biophysical Research Communications*, vol. 338, pp. 1557–1563, Dec. 2005.

[197] M. M. Gonzalez, J. Arnbjerg, M. P. Denofrio, R. Erra-Balsells, P. R. Ogilby, and F. M. Cabrerizo *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 113, pp. 6648–6656, June 2009.

[198] I. X. García-Zubiri, H. D. Burrows, J. S. Seixas de Melo, J. Pina, M. Monteserín, and M. J. Tapia *Photochemistry and Photobiology*, vol. 83, pp. 1455–1464, Dec. 2007.

[199] D. E. J. G. J. Dolmans, D. Fukumura, and R. K. Jain *Nature Reviews. Cancer*, vol. 3, pp. 380–387, May 2003.

[200] X. M. He and D. C. Carter *Nature*, vol. 358, pp. 209–215, July 1992.

[201] W. Zhang, F. Wang, X. Xiong, Y. Ge, and Y. Liu *Journal of the Chilean Chemical Society*, vol. 58, pp. 1717–1721, Jan. 2013.

[202] D. M. Rogers, N. A. Besley, P. O'Shea, and J. D. Hirst *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, pp. 23061–23069, Dec. 2005.

[203] G. S. Loving, M. Sainlos, and B. Imperiali *Trends in Biotechnology*, vol. 28, pp. 73–83, Jan. 2010.

[204] I. Mayer, *Simple Theorems, Proofs, and Derivations in Quantum Chemistry*. Mathematical and Computational Chemistry, Springer US, Aug. 2006.

[205] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Structure Theory*. Dover Books on Chemistry Series, Dover Publications, 1996.

[206] A. Leach, *Molecular Modelling : Principles and Applications*. Pearson Education EMA, 2 ed., 2001.

[207] C.A. Ullrich, *Time-Dependent Density Functional Theory : Concepts and Applications*. Oxford University Press, 2012.

[208] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry : Theories and Models*. John Wiley & Sons, Ltd., 2002.

[209] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, 2006.

[210] D. Jacquemin, *Cours de Chimie Physique Moléculaire*. Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix, Année académique 2009-2010.

[211] B. Champagne, *Cours de Chimie Quantique Approfondie*. Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix, Année académique 2009-2010.

[212] E. Fromager, *Cours RFCT, pôle Est et Nord-Est*. Université de Strasbourg, Année académique 2013-2014.

[213] J. Preat, *Thèse de doctorat*. Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix, Namur, 2008.

[214] A. Laurent, *Thèse de doctorat*. Université Henri Poincaré, Nancy, 2010.

[215] T. Very, *Thèse de doctorat*. Université de Lorraine, Nancy, 2012.

[216] D. Bonhenry, *Thèse de doctorat*. Université de Lorraine, Nancy, 2013.

[217] I. Uğur, *Thèse de doctorat*. Université de Lorraine & Boğaziçi University, Istanbul, 2014.

[218] A. Marion, *Thèse de doctorat*. Université de Lorraine, Nancy, 2014.

[219] M. Kasimova, *Thèse de doctorat*. Université de Lorraine & Moscow State University, Nancy, 2014.

[220] W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, K. M. Merz, D. M. Ferguson, D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell, and P. A. Kollman *Journal of the American Chemical Society*, vol. 117, no. 19, pp. 5179–5197, 1995.

[221] B. R. Brooks, R. E. Bruccoleri, B. D. Olafson, D. J. States, S. Swaminathan, and M. Karplus *Journal of Computational Chemistry*, vol. 4, no. 2, pp. 187–217, 1983.

[222] P. Cieplak, F.-Y. Dupradeau, Y. Duan, and J. Wang *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 21, no. 33, p. 333102, 2009.

[223] F. J. Luque, F. Dehez, C. Chipot, and M. Orozco *Wiley Interdisciplinary Reviews : Computational Molecular Science*, vol. 1, no. 5, pp. 844–854, 2011.

[224] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak *The Journal of Chemical Physics*, vol. 81, p. 3684, Oct. 1984.

[225] M. J. Frisch, J. A. Pople, and J. S. Binkley *The Journal of Chemical Physics*, vol. 80, pp. 3265–3269, Apr. 1984.

[226] P. J. Hay and W. R. Wadt *The Journal of chemical physics*, vol. 82, no. 1, pp. 299–310, 1985.

[227] W. R. Wadt and P. J. Hay *The Journal of Chemical Physics*, vol. 82, p. 284, Jan. 1985.

[228] S. B. Boys and F. Bernardi *Mol. Phys.*, vol. 19, p. 553, 1970.

[229] B. Levy and G. Berthier *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 2, pp. 307–319, Mar. 1968.

[230] W. H. E. Schwarz and T. C. Chang *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 10, pp. 91–97, Jan. 1976.

[231] A. D. Becke *The Journal of Chemical Physics*, vol. 140, p. 18A301, May 2014.

[232] P. Hohenberg and W. Kohn *Physical review*, vol. 136, no. 3B, p. B864, 1964.

[233] M. Levy *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 76, no. 12, pp. 6062–6065, 1979.

[234] E. H. Lieb *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 24, no. 3, pp. 243–277, 1983.

[235] W. Kohn and L. J. Sham *Physical Review*, vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov. 1965.

[236] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, Oct 1996.

[237] A. D. Boese and N. C. Handy *The Journal of Chemical Physics*, vol. 114, pp. 5497–5503, Apr. 2001.

[238] A. D. Boese and N. C. Handy *The Journal of Chemical Physics*, vol. 116, no. 22, 2002.

[239] T. Van Voorhis and G. E. Scuseria *The Journal of Chemical Physics*, vol. 109, no. 2, 1998.

[240] A. D. Becke *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, pp. 5648–5652, Apr. 1993.

[241] C. Adamo and V. Barone *The Journal of Chemical Physics*, vol. 110, pp. 6158–6170, Apr. 1999.

[242] Y. Zhao and D. G. Truhlar *Theoretical Chemistry Accounts*, vol. 120, pp. 215–241, May 2008.

[243] T. Yanai, D. P. Tew, and N. C. Handy *Chemical Physics Letters*, vol. 393, pp. 51–57, July 2004.

[244] O. A. Vydrov and G. E. Scuseria *The Journal of Chemical Physics*, vol. 125, pp. 234109–234109–9, Dec. 2006.

[245] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg *The Journal of chemical physics*, vol. 132, no. 15, p. 154104, 2010.

[246] S. Grimme *Wiley Interdisciplinary Reviews : Computational Molecular Science*, vol. 1, no. 2, pp. 211–228, 2011.

[247] S. N. Steinmann and C. Corminboeuf *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 6, no. 7, pp. 1990–2001, 2010.

[248] J.-D. Chai and M. Head-Gordon *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 10, pp. 6615–6620, Nov. 2008.

[249] S. Wang *Physical Review A*, vol. 60, pp. 262–266, July 1999.

[250] D. Maurice and M. Head-Gordon *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 56, no. S29, pp. 361–370, 1995.

[251] A. Dreuw and M. Head-Gordon *Chemical Reviews*, vol. 105, pp. 4009–4037, Nov. 2005.

[252] A. McLachlan and M. Ball *Reviews of Modern Physics*, vol. 36, no. 3, p. 844, 1964.

[253] Y. Engel, D. Brink, K. Goeke, S. Krieger, and D. Vautherin *Nuclear Physics A*, vol. 249, no. 2, pp. 215–238, 1975.

[254] S. Hirata, M. Head-Gordon, and R. J. Bartlett *The Journal of Chemical Physics*, vol. 111, no. 24, pp. 10774–10786, 1999.

[255] D. Thouless and J. Valatin *Nuclear Physics*, vol. 31, pp. 211–230, 1962.

[256] E. Runge and E. K. Gross *Physical Review Letters*, vol. 52, no. 12, p. 997, 1984.

[257] R. van Leeuwen *Physical review letters*, vol. 82, no. 19, p. 3863, 1999.

[258] C. A. Ullrich and Z.-h. Yang *Brazilian Journal of Physics*, vol. 44, pp. 154–188, Feb. 2014.

[259] M. E. Casida *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM*, vol. 914, pp. 3–18, Nov. 2009.

[260] S. Hirata and M. Head-Gordon *Chemical Physics Letters*, vol. 314, no. 3, pp. 291–299, 1999.

[261] N. C. Handy and H. F. S. Iii *The Journal of Chemical Physics*, vol. 81, pp. 5031–5033, Dec. 1984.

[262] J. Tomasi, B. Mennucci, and R. Cammi *Chemical Reviews*, vol. 105, pp. 2999–3094, Aug. 2005.

[263] E. Cancès and B. Mennucci *Journal of Mathematical Chemistry*, vol. 23, pp. 309–326, June 1998.

[264] G. Scalmani and M. J. Frisch *The Journal of Chemical Physics*, vol. 132, pp. 114110–114110–15, Mar. 2010.

[265] J. Preat, P.-F. Loos, X. Assfeld, D. Jacquemin, and E. A. Perpète *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM*, vol. 808, pp. 85–91, Apr. 2007.

[266] J. Rivail, B. Terryn, D. Rinaldi, and M. Ruiz-Lopez *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM*, vol. 120, pp. 387–400, Feb. 1985.

[267] J.-L. Rivail and D. Rinaldi *Chemical Physics*, vol. 18, pp. 233–242, Dec. 1976.

[268] D. Rinaldi, A. Bouchy, J.-L. Rivail, and V. Dillet *The Journal of Chemical Physics*, vol. 120, pp. 2343–2350, Feb. 2004.

[269] J.-L. Rivail and J.-M. Thiebaut *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2 : Molecular and Chemical Physics*, vol. 70, pp. 430–439, Jan. 1974.

[270] D. Rinaldi, J.-L. Rivail, and N. Rguini *Journal of Computational Chemistry*, vol. 13, no. 6, pp. 675–680, 1992.

[271] D. Rinaldi *Computers & Chemistry*, vol. 6, no. 4, pp. 155–160, 1982.

[272] J. Rivail, B. Terryn, D. Rinaldi, and M. Ruiz-Lopez *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM*, vol. 120, pp. 387–400, Feb. 1985.

[273] V. Dillet, D. Rinaldi, and J.-L. Rivail *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 98, pp. 5034–5039, May 1994.

[274] D. Rinaldi and J.-L. Rivail *Theoretical Chemistry Accounts : Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)*, vol. 32, no. 1, pp. 57–70, 1973.

[275] V. Dillet, D. Rinaldi, J. G. Ángyán, and J.-L. Rivail *Chemical Physics Letters*, vol. 202, no. 1–2, pp. 18–22, 1993.

[276] J. Rivail and A. Cartier *Molecular Physics*, vol. 36, pp. 1085–1097, Oct. 1978.

[277] S. Miertuš, E. Scrocco, and J. Tomasi *Chemical Physics*, vol. 55, pp. 117–129, Feb. 1981.

[278] B. Mennucci, E. Cancès, and J. Tomasi *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, pp. 10506–10517, Dec. 1997.

[279] F. Lipparini, G. Scalmani, B. Mennucci, E. Cancès, M. Caricato, and M. J. Frisch *The Journal of Chemical Physics*, vol. 133, pp. 014106–014106–11, July 2010.

[280] G. Scalmani, M. J. Frisch, B. Mennucci, J. Tomasi, R. Cammi, and V. Barone *The Journal of Chemical Physics*, vol. 124, pp. 094107–094107–15, Mar. 2006.

[281] J. Tomasi, B. Mennucci, and E. Cancès *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM*, vol. 464, pp. 211–226, May 1999.

[282] J. Tomasi, R. Bonaccorsi, R. Cammi, and F. J. del Valle *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM*, vol. 234, pp. 401–424, Sept. 1991.

[283] G. Monard and K. M. Merz *Accounts of Chemical Research*, vol. 32, pp. 904–911, Oct. 1999.

[284] R. B. Murphy, D. M. Philipp, and R. A. Friesner *Journal of Computational Chemistry*, vol. 21, no. 16, pp. 1442–1457, 2000.

[285] H. Lin and D. G. Truhlar *Theoretical Chemistry Accounts*, vol. 117, no. 2, pp. 185–199, 2007.

[286] A. Chantzis, T. Very, A. Monari, and X. Assfeld *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 8, no. 5, pp. 1536–1541, 2012.

[287] A. D. Laurent and X. Assfeld *Interdisciplinary Sciences : Computational Life Sciences*, vol. 2, no. 1, pp. 38–47, 2010.

[288] A. Monari and X. Assfeld, "Hybrid qm/mm methods : Treating electronic phenomena in very large molecular systems," in *Application of Computational Techniques in Pharmacy and Medicine*, pp. 1–20, Springer, 2014.

[289] A. Monari, T. Very, J.-L. Rivail, and X. Assfeld *Computational and Theoretical Chemistry*, vol. 990, pp. 119–125, June 2012.

[290] A. Monari, T. Very, J.-L. Rivail, and X. Assfeld *Theoretical Chemistry Account*, vol. 131, p. 1221, 2012.

[291] A. Monari, J.-L. Rivail, and X. Assfeld *Accounts of Chemical Research*, vol. 46, pp. 596–603, Feb. 2013.

[292] P.-F. Loos and X. Assfeld *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 3, pp. 1047–1053, May 2007.

[293] V. Théry, D. Rinaldi, J.-L. Rivail, B. Maigret, and G. G. Ferenczy *Journal of Computational Chemistry*, vol. 15, no. 3, pp. 269–282, 1994.

[294] N. Ferré, X. Assfeld, and J.-L. Rivail *Journal of Computational Chemistry*, vol. 23, no. 6, pp. 610–624, 2002.

[295] A. Fornili, Y. Moreau, M. Sironi, and X. Assfeld *Journal of Computational Chemistry*, vol. 27, no. 4, pp. 515–523, 2006.

[296] F. Plasser, M. Wormit, and A. Dreuw *The Journal of Chemical Physics*, vol. 141, p. 024106, July 2014.

[297] M. Head-Gordon, A. M. Grana, D. Maurice, and C. A. White *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, no. 39, pp. 14261–14270, 1995.

[298] S. Tretiak and S. Mukamel *Chemical reviews*, vol. 102, no. 9, pp. 3171–3212, 2002.

[299] E. R. Batista and R. L. Martin *Encyclopedia of Computational Chemistry*, 2004.

[300] R. L. Martin *The Journal of Chemical Physics*, vol. 118, pp. 4775–4777, Mar. 2003.

[301] I. Mayer *Chemical Physics Letters*, vol. 437, pp. 284–286, Apr. 2007.

[302] A. T. Amos and G. G. Hall *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 263, pp. 483–493, Oct. 1961.

[303] I. Mayer *Chemical Physics Letters*, vol. 443, pp. 420–425, Aug. 2007.

[304] F. Plasser and H. Lischka *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 8, pp. 2777–2789, Aug. 2012.

[305] S. A. Bäppler, F. Plasser, M. Wormit, and A. Dreuw *Physical Review A*, vol. 90, p. 052521, Nov. 2014.

[306] F. Plasser, S. A. Bäppler, M. Wormit, and A. Dreuw *The Journal of Chemical Physics*, vol. 141, p. 024107, July 2014.

[307] P. R. Surján *Chemical Physics Letters*, vol. 439, pp. 393–394, May 2007.

[308] E. A. Badaeva, T. V. Timofeeva, A. Masunov, and S. Tretiak *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 109, pp. 7276–7284, Aug. 2005.

[309] F. Furche *The Journal of Chemical Physics*, vol. 114, pp. 5982–5992, Apr. 2001.

[310] I. Fischer-Hjalmars and J. Kowalewski *Theoretica chimica acta*, vol. 27, pp. 197–212, Sept. 1972.

[311] Y. Li and C. A. Ullrich *Chemical Physics*, vol. 391, pp. 157–163, Nov. 2011.

[312] A. D. Dutoi, L. S. Cederbaum, M. Wormit, J. H. Starcke, and A. Dreuw *The Journal of chemical physics*, vol. 132, no. 14, p. 144302, 2010.

[313] A. V. Luzanov, A. A. Sukhorukov, and V. Umanskii *Theoretical and Experimental Chemistry*, vol. 10, pp. 354–361, July 1976.

[314] A. V. Luzanov and O. V. Prezhdo *The Journal of Chemical Physics*, vol. 124, p. 224109, June 2006.

[315] A. V. Luzanov *Theoretical and Mathematical Physics*, vol. 30, no. 3, pp. 232–237, 1977.

[316] A. V. Luzanov *Theoretical and Experimental Chemistry*, vol. 9, pp. 567–574, Nov. 1975.

[317] A. V. Luzanov *Russian Chemical Reviews*, vol. 49, pp. 1033–1048, Nov. 1980.

[318] A. V. Luzanov *Theoretical and Experimental Chemistry*, vol. 13, pp. 433–440, Sept. 1978.

[319] A. V. Luzanov and O. V. Prezhdo *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 102, no. 5, pp. 582–601, 2005.

[320] A. V. Luzanov and M. Mestechkin *Theoretical and Mathematical Physics*, vol. 48, no. 2, pp. 740–744, 1981.

[321] A. V. Luzanov and O. A. Zhikol *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 110, no. 4, pp. 902–924, 2010.

[322] A. V. Luzanov and O. A. Zhikol, "Excited State Structural Analysis : TDDFT and Related Models," pp. 415–449, Springer Netherlands, 2011.

[323] C. A. Guido, P. Cortona, B. Mennucci, and C. Adamo *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 9, pp. 3118–3126, July 2013.

[324] C. A. Guido, P. Cortona, and C. Adamo *The Journal of Chemical Physics*, vol. 140, p. 104101, Mar. 2014.

[325] T. Le Bahers, C. Adamo, and I. Ciofini *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 7, pp. 2498–2506, Aug. 2011.

[326] I. Ciofini, T. Le Bahers, C. Adamo, F. Odobel, and D. Jacquemin *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, pp. 11946–11955, June 2012.

[327] I. Ciofini, T. Le Bahers, C. Adamo, F. Odobel, and D. Jacquemin *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, pp. 14736–14736, July 2012.

[328] G. García, C. Adamo, and I. Ciofini *Physical Chemistry Chemical Physics*, pp. 20210–20219, Oct. 2013.

[329] C. Adamo, T. Le Bahers, M. Savarese, L. Wilbraham, G. García, R. Fukuda, M. Ehara, N. Rega, and I. Ciofini *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, doi:10.1016/j.ccr.2015.03.027.

[330] J. P. Céron-Carrasco, A. Siard, and D. Jacquemin *Dyes and Pigments*, vol. 99, pp. 972–978, Dec. 2013.

[331] D. Jacquemin, T. L. Bahers, C. Adamo, and I. Ciofini *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 14, pp. 5383–5388, Mar. 2012.

[332] E. Ronca, M. Pastore, L. Belpassi, F. De Angelis, C. Angeli, R. Cimiraglia, and F. Tarantelli *The Journal of chemical physics*, vol. 140, no. 5, p. 054110, 2014.

[333] E. Ronca, C. Angeli, L. Belpassi, F. De Angelis, F. Tarantelli, and M. Pastore *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 10, no. 9, pp. 4014–4024, 2014.

[334] D. Cappelletti, E. Ronca, L. Belpassi, F. Tarantelli, and F. Pirani *Accounts of chemical research*, vol. 45, no. 9, pp. 1571–1580, 2012.

[335] M. J. G. Peach, P. Benfield, T. Helgaker, and D. J. Tozer *The Journal of Chemical Physics*, vol. 128, p. 044118, Jan. 2008.

[336] M. J. G. Peach and D. J. Tozer *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 116, pp. 9783–9789, Oct. 2012.

[337] M. J. G. Peach, C. R. L. Sueur, K. Ruud, M. Guillaume, and D. J. Tozer *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 11, pp. 4465–4470, May 2009.

[338] A. J. Coleman and V. I. Yukalov, *Reduced Density Matrices : Coulson's Challenge*, vol. 72. Springer Science & Business Media, 2000.

[339] R. McWeeny *Reviews of Modern Physics*, vol. 32, pp. 335–369, Apr. 1960.

[340] R. McWeeny and Y. Mizuno *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 259, no. 1299, pp. 554–577, 1961.

[341] T. Etienne *The Journal of Chemical Physics*, *Submitted*.

[342] T. Etienne, X. Assfeld, and A. Monari *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 10, pp. 3896–3905, Sept. 2014.

[343] T. Etienne, X. Assfeld, and A. Monari *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 10, pp. 3906–3914, Sept. 2014.

[344] T. Etienne *Journal of Chemical Theory and Computation*, pp. 1692–1699, feb 2015.

[345] R. D. Amos, vol. 67 of *Advances in Chemical Physics : ab initio Methods in Quantum Chemistry (Part I)*, p. 99. John Wiley & Sons, 1987.

[346] M. Frisch *et al. Gaussian 09 Revision B.01*, Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.

[347] NancyEX 2.0 Software Suite, 2015. http://sourceforge.net/projects/nancyex/.

[348] J.W. Ponder, TINKER Molecular Modeling Software, Washington University: St. Louis, MO, 2004. http://dasher.wustl.edu/ffe/Tinker.

[349] W. Sharmoukh, A. Attanzio, E. Busatto, T. Etienne, S. Carli, A. Monari, X. Assfeld, M. Beley, S. Caramori, and P. C. Gros *RSC Advances*, vol. 5, pp. 4041–4050, Dec. 2014.

[350] T. Duchanois, T. Etienne, M. Beley, X. Assfeld, E. A. Perpète, A. Monari, and P. C. Gros *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2014, pp. 3747–3753, Aug. 2014.

[351] T. Duchanois, T. Etienne, C. Cebrián, L. Liu, A. Monari, M. Beley, X. Assfeld, S. Haacke, and P. C. Gros *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, doi:10.1002/ejic.201500142.

[352] T. Etienne, L. Chbibi, C. Michaux, E. A. Perpète, X. Assfeld, and A. Monari *Dyes and Pigments*, vol. 101, pp. 203–211, Feb. 2014.

[353] B. Dedeoglu, A. Monari, T. Etienne, V. Aviyente, and A. S. Ozen *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, pp. 23946–23953, Sept. 2014.

[354] T. Etienne, C. Michaux, A. Monari, X. Assfeld, and E. A. Perpète *Dyes and Pigments*, vol. 100, pp. 24–31, Jan. 2014.

[355] T. Etienne, X. Assfeld, and A. Monari *Computational and Theoretical Chemistry*, vol. 1040–1041, pp. 360–366, July 2014.

[356] T. Etienne, T. Very, E. A. Perpète, A. Monari, and X. Assfeld *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 117, no. 17, pp. 4973–4980, 2013.

[357] T. Etienne, H. Gattuso, A. Monari, and X. Assfeld *Computational and Theoretical Chemistry*, vol. 1040–1041, pp. 367–372, July 2014.

[358] T. Etienne, T. Duchanois, M. Beley, E. A. Perpète, P. Gros, A. Monari, and X. Assfeld *In Preparation.*

[359] S. Grimme *Journal of Computational Chemistry*, vol. 27, no. 15, pp. 1787–1799, 2006.

[360] J. Catalán, J. L. G. d. Paz, and C. Reichardt *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 114, pp. 6226–6234, June 2010.

[361] D. Case *et al. AMBER 12, University of California, San Francisco*, 2012.

[362] J. W. Ponder and D. A. Case vol. 66 of *Protein Simulations*, pp. 27–85, Academic Press, 2003.

[363] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, and M. L. Klein *The Journal of Chemical Physics*, vol. 79, pp. 926–935, July 1983.

[364] J. Wang, R. M. Wolf, J. W. Caldwell, P. A. Kollman, and D. A. Case *Journal of computational chemistry*, vol. 25, no. 9, pp. 1157–1174, 2004.

[365] R. Marcus *Review of Modern Physics*, vol. 65, no. 3, pp. 599–610, 1993.

[366] C. Mø ller and M. S. Plesset *Physical Review*, vol. 46, pp. 618–622, Oct. 1934.

[367] R. J. Bartlett *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 32, no. 1, pp. 359–401, 1981.

[368] G. D. Purvis III and R. J. Bartlett *The Journal of Chemical Physics*, vol. 76, no. 4, pp. 1910–1918, 1982.

[369] H. Werner and W. Meyer *The Journal of Chemical Physics*, vol. 73, no. 5, 1980.

[370] D. Roca-Sanjuán, F. Aquilante, and R. Lindh *Wiley Interdisciplinary Reviews : Computational Molecular Science*, vol. 2, no. 4, pp. 585–603, 2012.

[371] C. Angeli, M. Pastore, and R. Cimiraglia *Theoretical Chemistry Accounts*, vol. 117, pp. 743–754, May 2007.

[372] J. F. Stanton and R. J. Bartlett *The Journal of chemical physics*, vol. 98, no. 9, pp. 7029–7039, 1993.

[373] J. Schirmer and F. Mertins *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 29, p. 3559, Aug. 1996.

[374] A. B. Trofimov, G. Stelter, and J. Schirmer *The Journal of Chemical Physics*, vol. 117, pp. 6402–6410, Oct. 2002.

[375] A. B. Trofimov, I. L. Krivdina, J. Weller, and J. Schirmer *Chemical Physics*, vol. 329, pp. 1–10, Oct. 2006.

[376] M. Wormit, D. R. Rehn, P. H. Harbach, J. Wenzel, C. M. Krauter, E. Epifanovsky, and A. Dreuw *Molecular Physics*, vol. 112, pp. 774–784, Mar. 2014.

[377] J. Schirmer and A. B. Trofimov *The Journal of Chemical Physics*, vol. 120, pp. 11449–11464, June 2004.

Développement et Application de Stratégies d'Etude Théorique de Propriétés Remarquables Relatives aux Etats Excités Moléculaires

---

L'exploitation de méthodes théoriques dans le cadre de la modélisation de propriétés moléculaires remarquables s'est substantiellement développée lors des dernières décennies notamment grâce au progrès des technologies informatiques qui rendent désormais accessibles certaines informations cruciales à nos recherches grâce au calcul intensif. Il est maintenant possible d'évaluer des propriétés et de résoudre des problèmes théoriques de haut niveau grâce aux ressources calculatoires actuelles.

Dans ce cadre, la caractérisation par la mécanique quantique des états excités moléculaires constitue toujours un défi d'une très grande richesse suscitant un intérêt accru de la communauté de physique moléculaire théorique et expérimentale. Cette qualité s'accompagne d'une grande complexité d'étude, conséquence du nombre de phénomènes physiques caractérisant l'accès d'un système à ses états excités.

Notre contribution s'inscrit dans ce contexte, puisque les études dont ce document fait état sont relatives à la rationalisation du comportement de chromophores face à la capture d'un photon. Cette interaction entre la lumière et la matière est rapportée à l'échelle moléculaire et décrite dans nos travaux par des méthodes quantiques en vue de comprendre les mécanismes inhérents aux propriétés caractéristiques de composés-cibles.

Ces interprétations sont appuyées par des développements théoriques visant l'établissement ou la consolidation des outils conceptuels et mathématiques constitutifs de nos stratégies théoriques d'investigation des états excités. Les développements qui font l'objet de ce document portent principalement sur l'interaction des chromophores avec leur vicinité moléculaire traitée implicitement ou explicitement dans le cadre d'une résolution géométrique du spectre d'absorption électronique et sur une approche quantitative de la réorganisation de la structure électronique d'un composé induite par l'absorption d'un photon. Les applications sont quant à elles relatives à des chromophores présentant des propriétés remarquables : sonde solvatochromique, sonde à explosifs, chromophore interagissant avec l'ADN, composés intervenant dans la constitution de cellules solaires de troisième génération, clusters multichromophores.