

Théorie des perturbations de la fonctionnelle de densité pour la modélisation des interactions faibles et de la spectroscopie en phase condensée

Cette thèse porte sur l'étude des interactions faibles et de la spectroscopie vibrationnelle en phase condensée à partir d'un développement théorique basé sur la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de densité. D'une part des corrections de la fonction d'onde Born-Oppenheimer ont été calculées pour déterminer le moment magnétique induit par les vibrations et ainsi calculer des spectres de dichroïsme circulaire vibrationnel. D'autre part, une modélisation des effets de polarisation est réalisée à l'aide d'une nouvelle représentation de la susceptibilité électronique non-locale.

La spectroscopie vibrationnelle est une méthode expérimentale pour la détermination de la configuration de systèmes complexes. L'activité optique vibrationnelle permet la détermination de la configuration ou de la structure secondaire des molécules chirales sans condition préalable d'ordre à longue distance. Le but principal de cette thèse consistait à développer une meilleure compréhension théorique et interprétation des spectres d'activité optique vibrationnelle. Ceci a exigé un effort méthodologique substantiel, notamment le développement et l'implémentation dans le cadre de la mécanique quantique pour calculer les observables spectroscopiques pour des systèmes en phase condensée.

Pour cela, j'ai combiné des simulations de dynamique moléculaire avec la théorie des perturbations adiabatique en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité, pour le calcul de spectres de dichroïsme circulaire vibrationnel pour des systèmes fortement anharmoniques. Les compétences complémentaires des groupes de Rodolphe Vuilleumier et Daniel Sebastiani ont permis la combinaison symbiotique de ces méthodes pour le calcul des observables spectroscopiques au-delà de l'approximation harmonique.

Le groupe de recherche de Prof. Sebastiani a une forte expérience en modélisation de l'interaction des champs magnétiques avec la matière par moyens de la théorie des perturbations adiabatique, en particulier au regard de l'invariance de jauge. Les travaux de recherche de Prof. Vuilleumier se concentre sur la modélisation des effets non harmoniques, tels que les effets de la solvatation et l'analyse de modes effectifs de vibrations moléculaires à température finie.

Dans le cadre de cette coopération franco-allemande nous avons pour la première fois dérivé la théorie des perturbations de la vitesse nucléaire (NVPT) à partir du formalisme de la factorisation exacte de la fonction d'onde pour les électrons et les noyaux (XF). De plus, nous sommes les premiers à réussir une implémentation de cette théorie qui a été réalisée dans le logiciel standard "CPMD". Son application aux systèmes en phase gazeuse peut être comparée avec la méthode établie qui est basée sur la théorie des perturbations des champs magnétiques. Les résultats obtenus par les deux approches sont en excellent accord et ont démontré que notre théorie est déjà bien adaptée pour le calcul des spectres de dichroïsme circulaire vibrationnel (VCD) dans l'approximation harmonique.

La nouvelle méthode a été généralisée à des systèmes en phase condensée. Pour ce faire, des configurations ont été échantillonnées par des simulations de dynamique moléculaire ab-initio à température finie, à partir desquelles les observables d'activité optique vibrationnelle sont calculées.

Les résultats de ces calculs montrent la correspondance souhaitée avec les spectres expérimentaux, en particulier il n'y a pas de problème de jauge en phase condensée pour des systèmes liquides. Nous avons alors démontré que notre méthode est capable de traiter la chiralité induite d'un soluté chiral au solvant achiral.

En plus de permettre le calcul des spectres de VCD, la NVPT permet de prendre en compte l'effet de la masse électronique sur les spectres vibrationnels. Nous avons auparavant montré que, en partant de la XF, il y a des contributions vibroniques additionnelles au spectre qui apparaissent. A la suite de ce travail, nous avons montré qu'en retour les électrons induisent une renormalisation de la masse nucléaire qui dépend des positions des noyaux et qui permet d'intégrer des effets non-adiabatiques de manière élégante.

Par ailleurs, la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de densité peut être utilisée pour le calcul des interactions faibles, notamment en phase condensée. Nous envisageons d'utiliser la susceptibilité électronique non-locale pour la modélisation efficace des effets de polarisation et d'interaction faible. La susceptibilité électronique non-locale est une fonction de réponse linéaire de la densité électronique pour un potentiel de perturbation. Le but de ce projet est d'explorer les applications possibles de cette fonction de réponse.

L'approche est fondée sur une représentation explicite de la dépendance non-locale d'espace par une décomposition spectrale itérative en utilisant l'algorithme de Lanczos. Le résultat principal de cette étude est la dérivation d'une nouvelle représentation de la fonction réponse basée sur un développement multipolaire. Cela conduit à une représentation beaucoup plus condensée. Cela permet l'application efficace de la fonction à des interactions faibles inter-moléculaires.

Dans la nouvelle représentation, les changements de la géométrie moléculaire peuvent être pris en compte à l'aide d'une série de Taylor le long des coordonnées nucléaires. On peut obtenir la nouvelle représentation par une transformation unitaire après diagonalisation, mais il est aussi possible de l'obtenir directement par une décomposition de symétrie itérative.