



Mécanismes d'ionisation de systèmes libres en lumière extrême décrits par la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps

Sylvain Vidal

► To cite this version:

Sylvain Vidal. Mécanismes d'ionisation de systèmes libres en lumière extrême décrits par la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps. Agrégats Moléculaires et Atomiques [physics.atm-clus]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2011. Français. NNT : . tel-00735535

HAL Id: tel-00735535

<https://theses.hal.science/tel-00735535>

Submitted on 26 Sep 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse III – Paul Sabatier

Discipline ou spécialité : *Physique de la matière*

Présentée et soutenue par Sylvain Vidal

Le 7 décembre 2011

Titre : *Mécanismes d'ionisation de systèmes libres en lumière extrême décrits par la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps*

JURY

M ^{me}	Marie-Christine Bacchus	LASIM, Villeurbanne	Examinatrice
M.	Florent Calvayrac	Univ. du Maine, Le Mans	Rapporteur
M ^{me}	Phuong Mai Dinh	LPT, Toulouse	Directrice de thèse
M.	Michel Farizon	IPNL, Villeurbanne	Président du jury
M.	Christoph Meier	LCAR, Toulouse	Examineur
M.	Paul-Gerhard Reinhard	Dep. Physics, Erlangen	Examineur
M.	Éric Suraud	LPT, Toulouse	Examineur
M.	Rodolphe Vuilleumier	Dép. Chimie, ENS Paris	Rapporteur

École doctorale : *Sciences de la matière*

Unité de recherche : *Laboratoire de Physique Théorique de Toulouse*

Directrice de thèse : *Phuong Mai Dinh*

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Phuong Mai Dinh de m'avoir proposé ce sujet de thèse qui m'a permis de poursuivre une recherche passionnante initiée en master. Je lui suis particulièrement reconnaissant de la patience dont elle a fait preuve tout au long de ces trois années. En plus des très nombreuses connaissances scientifiques qu'elle m'a transmises, elle m'a véritablement formé à la démarche des sciences fondamentales. Je souhaite également remercier Éric Suraud et Paul-Gerhard Reinhard pour les éclaircissements qu'ils m'ont apportés et qui m'ont permis de continuer à avancer. Sans leur aide précieuse, cette thèse n'aurait pas abouti. Je suis aussi très reconnaissant à l'ensemble de mon jury de thèse, à son président Michel Farizon, aux rapporteurs Florent Calvayrac et Rodolphe Vuilleumier, ainsi qu'à Marie-Christine Bacchus et Christoph Meier, pour le temps et l'attention qu'ils ont bien voulu me consacrer et pour leur regard pertinent sur mes travaux de recherche.

Je remercie Clément Sire, directeur du Laboratoire de Physique Théorique de Toulouse, pour son accueil au sein du laboratoire, ainsi que Sylvia Scaldaferrro pour son aide précieuse sur tous les aspects administratifs. Je remercie également Sandrine Le Magoarou, ingénieure informatique au Laboratoire de Physique Théorique de Toulouse, pour les sympathiques discussions que nous avons eues. Je remercie chaleureusement tous ceux qui ont partagé le bureau $\pi^2/6$ avec moi : Vincent, Thomas, Fabien, Andreas, Clément, Benoît, Lorand, Anil et Vivek ; merci également à David, Mickael, Ludovic et Philipp ; ils ont rendu ces trois années de thèse particulièrement agréables et j'ai beaucoup apprécié nos échanges quotidiens. Bonne continuation à eux.

Je souhaite remercier plus particulièrement Wesley avec qui j'ai partagé, durant toutes ces années, des passions communes et de nombreux centres d'intérêt ; merci pour les souvenirs mémorables que ces neuf années passés ensemble au sein de l'Université Paul Sabatier m'ont laissés. Je remercie également Thomas et Julien pour leur accueil chaleureux lors de mon stage de M1 au Laboratoire d'Astrophysique de Toulouse-Tarbes et de l'amitié qui est née depuis. C'est grâce à eux que je me suis passionné pour le développement et la promotion des logiciels libres et que j'ai eu plaisir à découvrir la distribution Arch Linux. Les nombreux moments passés ensembles et leur soutien ont représenté beaucoup pour moi ; je leur souhaite à tous beaucoup de bonheur et de réussite.

Ces remerciements seraient incomplets sans ceux destinés aux personnes qui m'ont sans cesse soutenu et encouragé : mes parents, ma sœur Claire et toute ma famille. Je tiens à leur exprimer mes plus sincères remerciements. Je ne serai jamais arrivé à réaliser ce travail sans leur confiance inconditionnelle. Il est difficile d'écrire en quelques mots toute la reconnaissance et l'amour que j'ai pour eux. Ils ont été continuellement présents pour écarter les doutes, soigner les peines et partager les joies. Cette thèse est aussi la leur.



Sommaire

Remerciements	3
Sommaire	5
1 Introduction	7
2 Modèle théorique	15
3 Méthode et performances numériques	25
4 Déplétion d'agrégats de sodium	43
5 Molécules d'intérêt biologique	59
6 Conclusion	73
A Unités atomiques	77
B Propriétés statiques de quelques molécules	79
C Paramètres du laser utilisés	81
Liste des publications	83
Bibliographie	85
Liste des figures	95
Liste des tableaux	97
Table des matières	99

Chapitre 1

Introduction

LA structure et la dynamique des assemblages d'atomes (molécules, agrégats, nanostructures, matériaux, . . .) résultent d'un équilibre complexe entre effets électroniques (principalement dûs aux électrons de valence) et effets ioniques (ici le terme «ion» désigne le noyau atomique et ses électrons de cœur). Ainsi, une étude de la dynamique de ces systèmes s'appuie sur une caractérisation simultanée des degrés de liberté électroniques et ioniques. Une des difficultés majeures tient à la différence d'échelle de temps entre les mouvements électroniques (de nature quantique et de l'ordre de la femtoseconde) et les mouvements ioniques (de nature classique dans la plupart des cas et de l'ordre de quelques centaines de femtosecondes).

L'objectif de ce travail est d'étudier, à l'aide d'un modèle théorique et de simulations numériques, des processus dynamiques, et en particulier des phénomènes de transports électroniques mis en jeu lors de l'excitation (par exemple, par irradiation d'un laser femtoseconde ou par collision avec un ion multichargé) d'agrégats métalliques (composés d'atomes de sodium) et de molécules d'intérêt biologique (composées de carbone, d'azote, d'oxygène et d'hydrogène). Ces objets sont donc soumis à une perturbation qui peut les éloigner fortement de leur état d'équilibre. Le modèle et les outils numériques développés doivent donc permettre une simulation *dynamique multi-échelle* du système sur des durées de quelques centaines de femtosecondes.

1.1 Systèmes libres

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à des systèmes libres, en phase gazeuse et plus précisément dans le vide, sans interaction avec un autre système ou un environnement. Nous avons plus particulièrement étudié des agrégats métalliques composés de sodium et des petites molécules organiques soumis à une irradiation laser de quelques dizaines de femtosecondes.

1.1.1 Les molécules

Le nom «molécule» provient du latin *molecula*, diminutif du nom latin *moles*, se traduisant par «masse».

Le concept de molécule a été présenté la première fois en 1811 par Amedeo Avogadro. Jusqu'à cette époque, les termes atome et molécule étaient utilisés de manière indistinctes. Dans son célèbre article *«Essay on Determining the Relative Masses of the Elementary Molecules of Bodies»*, il déclare pour la première fois que : « *la plus petite particule constitutive d'un gaz n'est pas nécessairement un atome unique, mais une combinaison d'un certain nombre de ces atomes unis par des forces attractives pour former une molécule unique* ». Mais ce n'est qu'un siècle plus tard que l'existence des molécules est confirmée par le travail de Jean Perrin qui a alors confirmé expérimentalement l'explication théorique du mouvement brownien en termes d'atomes proposée par Albert Einstein en 1905.

Actuellement, on peut définir une molécule comme un assemblage d'au moins deux atomes, qui peut exister à l'état libre. Les molécules constituent des systèmes atomiques liés par des liaisons covalentes qui sont formées par le recouvrement d'au moins deux orbitales des électrons de valence entre deux atomes et qui forment alors une orbitale commune décentralisée sur la liaison interatomique.

De nos jours, les recherches sur les molécules couvrent de nombreux domaines de recherche. En particulier, depuis les années 2000, le contrôle de plus en plus précis des impulsions laser à une échelle de temps approchant la femtoseconde, de l'ordre même de la dynamique électronique, a ouvert un nouveau domaine de recherche sur la spectroscopie femtoseconde permettant de sonder directement les degrés de liberté électroniques ou vibrationnels des systèmes étudiés (Zewail 2000).

1.1.2 Les agrégats

En ce qui concerne les agrégats, la définition même demeure toujours imprécise ; néanmoins, en physique, on désigne par agrégat un système fini de N atomes liés, N variant de $2 \sim 3$ à $10^5 \sim 10^7$ atomes, qui par sa(s) structure(s) et ses propriétés se distingue des molécules et des réseaux infinis. Par convention, on note l'agrégat composé de N atomes de l'élément chimique X de la manière suivante : X_N .

La particularité des agrégats réside dans leur position intermédiaire entre les molécules et les réseaux infinis. Une molécule a généralement une ou des structures et une composition bien définies. Un tel système, même avec un grand nombre d'atomes, comporte un petit nombre d'isomères. En revanche, les agrégats possèdent souvent un très grand nombre d'isomères très proches les uns des autres du point

de vue énergétique. De plus, le nombre d'isomères croît très rapidement avec le nombre d'éléments constituant l'agrégat. À titre d'exemple, pour l'agrégat Ar_{13} , on dénombre actuellement 938 isomères alors que seulement 8 ont été identifiés pour Ar_8 . Une telle diversité des structures rend la détermination de la structure la plus stable relativement difficile. D'autre part, ce qui différencie l'agrégat du réseau se situe dans le spectre des niveaux électroniques : dans un système fini, comme un agrégat, les niveaux sont discrets alors que dans un système infini, les niveaux sont très proches et forment des bandes.

Bien que la diversité des agrégats rend toute classification imparfaite, une classification selon la “taille” de l'agrégat peut être effectuée en se basant sur le rapport entre le nombre d'atomes en surface N_S et le nombre d'atomes internes au système N_V . Le tableau 1.1 donne un ordre de grandeur de la taille (nombre d'atomes et diamètre) dans le cas d'un agrégat de sodium.

Très petits agrégats	Petits agrégats	Gros agrégats
pas d'atomes internes	$0.9 \geq N_S/N_V \geq 0.5$	$0.5 > N_S/N_V$
$2 < N \leq 20$	$20 < N \leq 500$	$500 < N \leq 10^7$
$\varnothing < 1.1 \text{ nm}$	$1.1 \text{ nm} \leq \varnothing < 3.3 \text{ nm}$	$3.3 \text{ nm} \leq \varnothing < 100 \text{ nm}$

TABLE 1.1 – Classification des agrégats alcalins suivant le rapport entre le nombre d'atomes en surface N_S et le nombre d'atomes internes au système N_V . Les deux dernières lignes donnent respectivement le nombre d'atomes et le diamètre dans le cas particulier d'un agrégat de sodium. D'après Reinhard & Suraud (2003).

Un autre système de catégorisation pertinent consiste à classer les agrégats suivant la nature de leur liaison interatomique dominante (Haberland 1994). On différencie ainsi quatre types d'agrégats :

- ioniques : interaction électrostatique entre atomes dont la différence d'électro-négativité est grande, provoquant un transfert électronique considéré comme total ;
- covalents : les électrons sont localisés le long des différentes liaisons interatomiques présentes dans l'agrégat ;
- de Van der Waals : les atomes de gaz rares présentent une fermeture de couche électronique, c'est donc la polarisation qui est responsable de l'interaction entre les différents atomes ;
- métalliques : les électrons de valence sont délocalisés sur toute la structure, ils ont donc une grande mobilité et se comportent presque comme un gaz d'électrons dans un puits de potentiel.

Le tableau 1.2 donnent quelques exemples d'agrégats pour chaque type de liaison avec un ordre de grandeur de l'énergie de liaison.

Bien que des recherches portant sur les agrégats aient commencé dès le début du XX^e avec l'étude de la diffusion de la lumière par de “petites particules” d'or par Gustav Mie (1908), ce n'est que dans les années 1980 que la physique des agrégats prend son essor avec la production d'agrégats libres et la découverte de tailles privilégiées dans le spectre d'abondance d'agrégats de sodium (Knight *et al.* 1984). Depuis, cette discipline recouvre des domaines aussi variés que l'astrophysique – voir

Type d'agrégats	Exemples	Nature de la liaison	Énergie de liaison
ioniques	$\text{Na}_n\text{F}_{n-1}, \dots$	liaison ionique	$\sim 2.0 - 4.0 \text{ eV}$
covalents	$\text{C}_{60}, \text{S}_n, \dots$	liaison covalente	$\sim 1.0 - 4.0 \text{ eV}$
métalliques	$\text{Na}_n, \text{Ag}_n, \dots$	liaison métallique	$\sim 0.5 - 3.0 \text{ eV}$
Van der Waals	$\text{Ar}_n, \text{Xe}_n, \dots$	effets de polarisation	$\lesssim 0.3 \text{ eV}$

TABLE 1.2 – Exemples d'agrégats suivant la nature de leurs liaisons interatomiques en donnant un ordre de grandeur des énergies de liaison dans chaque cas. D'après Reinhard & Suraud (2003).

par exemple les travaux sur les poussières interstellaires dans les nuages interstellaires (Pascoli & Comeau 1995) – ou la chimie où l'on découvre que les agrégats se trouvent être d'excellents catalyseurs (Sanchez *et al.* 1999),... ; voir de Heer (1993) pour un état des travaux concernant les aspects expérimentaux sur les agrégats métalliques.

1.2 Brève revue des modèles pour les systèmes libres

Les agrégats et les molécules sont des systèmes à N corps finis pour lesquels la taille peut varier assez arbitrairement. La dynamique de ces objets ajoute une part de complexité qui requiert quelques efforts supplémentaires. À l'heure actuelle, il n'existe pas de théorie complète permettant de traiter un nombre de degrés de liberté le plus grand possible dans des événements fortement dynamiques tout en conservant un niveau de précision microscopique excellent. Afin de décrire de tels scénarios, il faut donc faire des compromis.

Pour cela, il existe un éventail assez large de méthodes utilisables, notamment pour le traitement des électrons qui est le calcul le plus complexe, les ions étant habituellement traités comme des particules classiques. Des approches simplifiées remplacent les ions par un modèle de jellium, en particulier pour les agrégats métalliques, voir par exemple, Kreibig & Vollmer (1993) et Ekardt (1984). Dans les modèles tous électrons, le couplage ion-électron est simplement une interaction de Coulomb. Mais dans le cas de molécules ou d'agrégats, un nombre d'électrons important peut rapidement rendre le calcul extrêmement complexe. On traite alors souvent uniquement les électrons de valence de chaque ion et le couplage est décrit par des pseudopotentiels pour lesquels de nombreux modèles sont développés, voir par exemple Szasz (1985), Bachelet *et al.* (1982) et Goedecker *et al.* (1998).

La figure 1.1 indique les théories électroniques couramment utilisées en physique moléculaire et en physique des agrégats. Elles sont classées à la fois en termes de taille des systèmes étudiés (axe vertical) et d'énergie d'excitation déposée par électron (axe horizontal). Cette dernière représente une échelle de la dynamique mise en jeu qui est aussi soulignée par les deux flèches situées au-dessus qui représentent l'énergie d'excitation convertie en intensité laser typique dans le domaine optique pour des fréquences résonantes ou non-résonantes. Les limites esquissées dans ce schéma sont principalement qualitatives afin de donner un ordre de grandeur. Bien entendu, il existe de nombreuses zones de recouvrement entre les modèles. La diagonale de

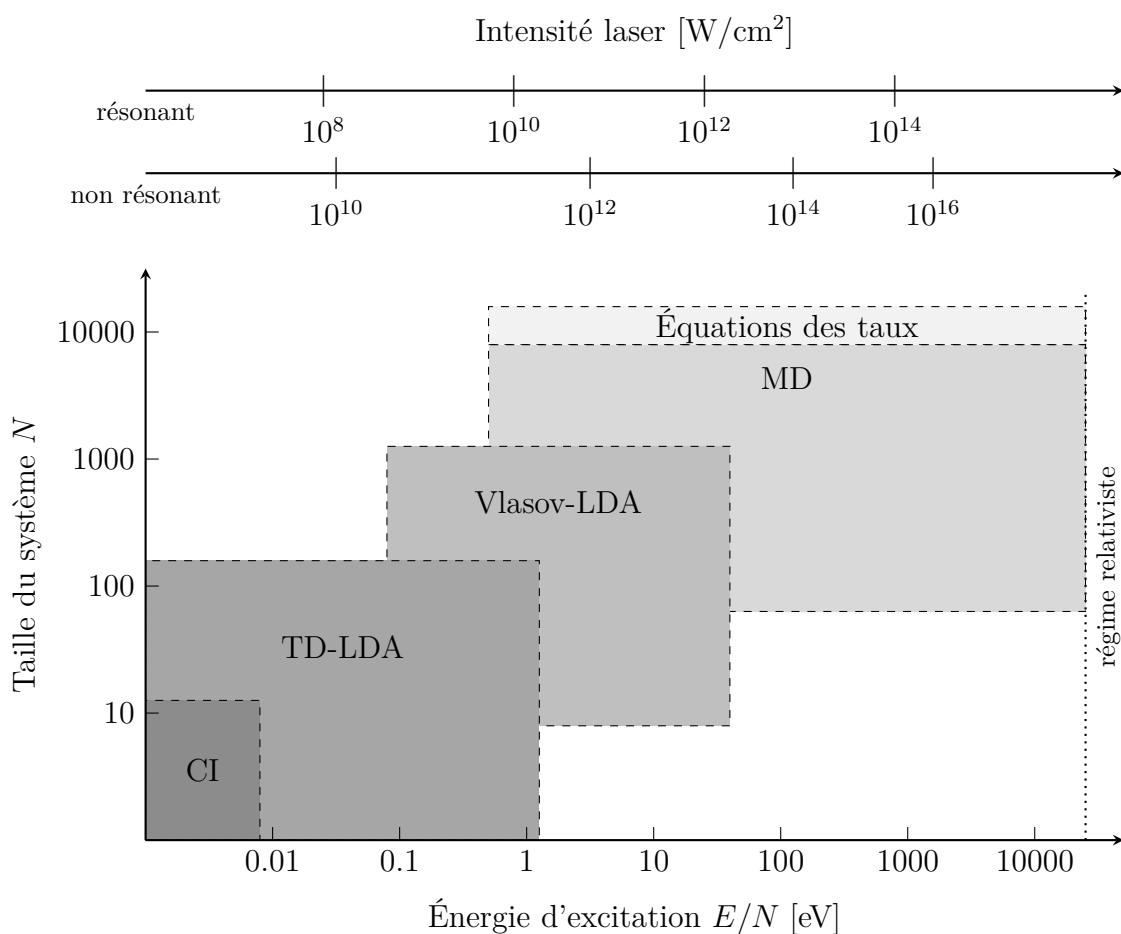


FIGURE 1.1 – Théories couramment utilisées en physique moléculaire et en physique des agrégats. Se reporter au texte pour plus de détails. D'après Dinh *et al.* (2008).

cette figure définit plus ou moins le niveau de précision microscopique, les théories détaillant le plus le niveau microscopique correspondant aux tailles les plus petites tailles et/ou à l'énergie d'excitation la plus faible.

Les modèles de structure et de dynamique des systèmes libres couvrent toutes les méthodes utilisées en chimie quantique et/ou en physique atomique, depuis l'interaction de configuration (CI) (Bonačić-Koutecký *et al.* 1989) jusqu'au modèle diélectrique (Kreibig & Vollmer 1993); pour une synthèse complète, se reporter à Brack (1993) et Reinhard & Suraud (2003). Néanmoins, les calculs de vrais processus dynamiques sont plus exigeants. Il existe des extensions pour les méthodes précises comme par exemple la solution exacte de l'équation de Schrödinger dépendante du temps (Parker *et al.* 2003; Fennel *et al.* 2010) ou bien l'approche multi-configurationnelle dépendante du temps (Krause *et al.* 2007; Schlegel *et al.* 2007). Mais ces méthodes sont utilisées pour des petits systèmes dans la mesure où pour étudier des systèmes à grand nombre de degrés de liberté, on ne peut pas utiliser des simulations entièrement quantiques. Par exemple, pour une propagation d'un paquet d'onde $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_n, t)$ sur une grille de points, en comptant 10 points par coordonnée, on arrive à une grille de 10^n points. Si on compte 8 octets de mémoire

par point (en double précision), l'espace mémoire nécessaire pour stocker tous les points de la grille à un instant t est de 8×10^n octets, soit 8 Mo si $n = 6$, 8 Go si $n = 9, \dots$. En pratique, les simulations «exactes» quantiques dépassent rarement 4 atomes. Au-delà, on doit geler certains degrés de liberté ou utiliser d'autres approximations (Halberstadt 2008). D'autre part, les méthodes basées sur les méthodes de Born-Oppenheimer, comme l'interaction de configurations et ses dérivées, ne peuvent décrire que des processus d'excitation proches de l'état fondamental. En effet, l'approximation de Born & Oppenheimer (1927) stipule que l'on peut découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, en estimant que leur mouvement est beaucoup plus lent que celui des électrons. Le mouvement des électrons est calculé pour une configuration nucléaire donnée, les distances internucléaires étant considérées comme des paramètres. On suppose donc que les électrons, très mobiles par rapport aux noyaux, ajustent instantanément leur état aux variations de l'état du système des noyaux (approximation adiabatique). Cette approximation est valable quand la fonction d'onde électronique ne subit pas de variations brusques lorsque les noyaux se déplacent et atteint donc ses limites lorsqu'on traite la dynamique d'un système fortement perturbé.

Pour des systèmes plus complexes, on utilise généralement la théorie de la fonctionnelle densité dépendante du temps (TD-DFT) dans l'approximation de la densité locale dépendante du temps (TD-LDA) pour les électrons de valence et la dynamique moléculaire (MD) pour le mouvement des ions (Calvayrac *et al.* 2000; Dinh *et al.* 2010). Les approches semi-classiques de la TD-LDA, comme Vlasov-LDA (Giglio *et al.* 2000; Calvayrac *et al.* 2000) qui prennent en compte les corrélations électroniques à l'aide d'un terme de collision de Boltzmann, deviennent valides pour de grandes énergies d'excitation. Les processus extrêmement violents ne sont pas descriptibles par les méthodes DFT et sont habituellement traitées de manière purement classique, en général avec la dynamique moléculaire (MD) (Rose-Petruck *et al.* 1997; Saalman *et al.* 2006) ou avec les équations des taux (Ditmire *et al.* 1996). Les limites supérieures de l'énergie et/ou de l'intensité du laser sont finalement données par l'apparition du régime relativiste, où les effets de retard dans le couplage commencent à influencer profondément la dynamique du système.

1.3 Objectif

Afin de décrire les processus dynamiques des agrégats, le groupe agrégats du Laboratoire de Physique Théorique de Toulouse, en collaboration avec l'Institut für Theoretische Physik II de l'université d'Erlangen en Allemagne, a développé un modèle théorique et une méthode numérique qui consistent à décrire précisément les degrés de liberté les plus pertinents et d'approximer les autres degrés de liberté. Les électrons de valence de l'agrégat sont décrits à l'aide de la mécanique quantique (TD-LDA) tandis que les ions de l'agrégat sont décrits classiquement (MD).

Le modèle pour décrire de tels événements a été réalisé, pour la première fois, sur des agrégats de sodium libres par Calvayrac *et al.* (2000). De nombreux développements ont été effectués pour modéliser des agrégats de sodium déposés sur une surface ou inclus dans une matrice (Dinh *et al.* 2010). Depuis 2009, le groupe

travaille au développement de cette méthode sur des systèmes d'intérêt biologique : molécules organiques, molécules d'eau, ... (Wang *et al.* 2011).

En outre, l'utilisation de plus en plus intensive d'impulsions laser longues de quelques femtosecondes a permis d'étudier des processus dynamiques comme des réactions chimiques ou l'interaction entre la matière et le rayonnement sur des temps de l'ordre des mouvements électroniques ; voir par exemple Hertel & Radloff (2006) pour une synthèse des travaux dans le domaine des molécules. L'apparition de nouveaux types de laser, comme les lasers à électrons libres, a ouvert de nouveaux champs de recherche qui ont été très actifs durant cette dernière décennie comme le rapportent Pfeifer *et al.* (2006) et Makarov (2009). L'objectif de cette thèse a donc été d'étudier la réponse de différents systèmes à une perturbation causée par ces nouveaux types de laser. Comme le modèle des agrégats de sodium a été maintes fois éprouvé, nous avons d'abord poursuivi l'étude de l'irradiation des agrégats de sodium avant d'appliquer ce modèle à des molécules organiques.

Ce manuscrit est organisé de la manière suivante. Le chapitre 2 présente le modèle théorique. Il donne une courte introduction de la DFT et de la TD-LDA qui est utilisée pour la description quantique des électrons de valence. Puis il décrit les différentes techniques utilisées pour les ions, le couplage électron-ion et l'interaction matière-rayonnement. Le chapitre 3 présente la méthode numérique développée pour mettre en œuvre le modèle théorique. Il se concentre en particulier sur la manière dont est décrite l'émission électronique. Enfin, il expose un certain nombre de tests et de comparaisons avec d'autres travaux qui ont été publiés, afin de valider le modèle et son implémentation sur des molécules organiques.

Dans le chapitre 4, nous avons étudié le mécanisme d'émission électronique des agrégats métalliques de sodium, Na_n , irradiés par des impulsions laser femtosecondes dans le domaine proche de l'optique et dans le domaine de l'ultraviolet. Nous nous sommes particulièrement intéressés à la déplétion des états électroniques des agrégats qui représente la perte de densité électronique de chaque niveau électronique. L'étape suivante a été d'étudier la distribution de l'énergie cinétique des électrons émis à l'aide la spectroscopie de photoélectrons qui est une observable accessible expérimentalement et de voir le lien éventuel avec la déplétion des états électroniques.

Le chapitre 5 porte sur l'émission électronique de deux molécules organiques, la pyridine et l'uracile, irradiées par des impulsions laser femtosecondes dans les mêmes domaines que dans le cas des agrégats de sodium mais aussi dans le domaine des rayons X. De nouveau, nous avons étudié la déplétion des niveaux électroniques et nous avons comparé les résultats avec ceux obtenus dans le chapitre précédent. Dans le cas de la pyridine, nous avons aussi examiné le cas de collision avec une particule chargée.



Chapitre 2

Modèle théorique

L'objectif principal de ce travail est d'étudier les mécanismes d'ionisation de systèmes libres (agrégats métalliques de sodium ou molécules organiques) en lumière "extrême" à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT). Il s'agit donc de simuler la dynamique d'un système fortement éloigné de son état d'équilibre sur des dizaines, voir quelques centaines, de femtosecondes.

Les électrons de valence d'un atome sont plus faiblement liés au noyau atomique que les électrons de cœur qui, par conséquent, ne participent pas ou peu aux interactions avec un champ extérieur d'intensité standard. Dès lors, les électrons de cœur et le noyau peuvent être remplacés par une particule ponctuelle classique chargée positivement, appelée par la suite ion. Le couplage entre l'ion et les électrons de valence est reproduit par un pseudopotentiel. Ainsi, dans le cas d'un système composé de N atomes, le nombre de particules traitées à l'aide de la mécanique quantique est réduit de $11N$ à N électrons dans le cas du sodium, de $6N$ à $4N$ dans le cas du carbone, de $7N$ à $5N$ dans le cas de l'azote et de $8N$ à $6N$ dans le cas de l'oxygène.

La description du modèle, qui obéit à cette série d'approximations, est ordonné comme suit : dans un premier temps, nous présentons le modèle de la structure et de la dynamique électroniques (électrons de valence) du système libre. Puis dans un deuxième temps, les ions s'ajoutent à cette description. Enfin, nous exposons un tel système à l'irradiation par un laser et nous étudions sa réponse dynamique à ce champ externe.

2.1 Les électrons de valence

Les électrons de valence jouent un rôle capital dans des interactions violentes avec un champ externe (création de charges, rupture de liaison, ...), il est donc nécessaire de les décrire finement (description quantique). Comme détaillé dans le chapitre précédent (chap. 1.2), la nécessité de simuler la dynamique d'un système avec de nombreux degrés de liberté et fortement perturbé ne nous permet pas d'utiliser les méthodes basées sur l'approximation de Born-Oppenheimer ou dérivées (interaction de configuration, méthode «Coupled Cluster», ...), qui ne sont pas adaptées aux problèmes qui nous occupent ici. On utilise donc la théorie de la fonctionnelle densité dépendante du temps qui permet d'avoir la taille du problème n'explose pas avec le nombre de degrés de liberté considérés.

2.1.1 Théorème de Hohenberg & Kohn

L'équation de Schrödinger (1926) stationnaire pour un système de N électrons liés s'écrit (en négligeant les coordonnées de spin pour simplifier les notations) :

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.1)$$

où $\vec{r}_i$ est le vecteur position de l'électron i , $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ est la fonction d'onde multi-électronique normée, E l'énergie et $\hat{\mathcal{H}}$ est l'hamiltonien du système qui s'écrit :

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{T}} + \hat{\mathcal{V}} + \hat{\mathcal{W}} \quad \text{avec} \quad (2.2)$$

$$\hat{\mathcal{T}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 \text{ l'opérateur d'énergie cinétique}$$

$$\hat{\mathcal{V}} = \int V(\vec{r})\rho(\vec{r}) d\vec{r} \text{ l'opérateur des potentiels externes } V(\vec{r})$$

$$\hat{\mathcal{W}} = \frac{1}{2} \int V_{\text{Ha}}(\vec{r})\rho(\vec{r}) d\vec{r} \text{ l'opérateur de l'interaction de Coulomb}$$

$$\text{et } V_{\text{Ha}}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \text{ le potentiel de Hartree}$$

où $\rho(\vec{r}) = N \int d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2$ est la densité de l'état fondamental.

La théorie de la fonctionnelle densité a été développée en deux temps, en 1964 et 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham. Elle consiste à la réduction du problème à N corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions.

Le théorème de Hohenberg & Kohn (1964) permet de remplacer l'équation de Schrödinger (eq. 2.1) par une équation variationnelle de l'énergie, fonctionnelle de la densité de l'état fondamental :

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = 0 \quad (2.3)$$

Toutefois, seule l'existence de cette fonctionnelle est prouvée. Il n'y a aucune

information sur sa forme exacte. On peut cependant l'écrire formellement :

$$E[\rho] = F_{\text{HK}}[\rho] + \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) V(\vec{r}) \quad (2.4)$$

où $F_{\text{HK}}[\rho]$ est une fonctionnelle universelle pour les systèmes électroniques (car indépendante des paramètres externes aux électrons) :

$$F_{\text{HK}}[\rho] = \left\langle \Psi \left| \widehat{T} + \widehat{W} \right| \Psi \right\rangle = G[\rho] + \frac{1}{2} \int V_{\text{Ha}}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.5)$$

avec $G[\rho]$ que nous détaillerons plus loin.

2.1.2 Théorème de Kohn & Sham

Le théorème Hohenberg & Kohn (1964) prouve l'existence de la fonctionnelle $F_{\text{HK}}[\rho]$ mais ne fournit aucune information sur sa forme exacte. Afin de résoudre ce problème, Kohn & Sham (1965) ont cherché à obtenir un système d'équations auto-cohérent de type Hartree-Fock. Pour cela, ils ont introduit l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction $T_s[\rho]$ dans la fonctionnelle $G[\rho]$:

$$G[\rho] = T_s[\rho] + \underbrace{(T[\rho] - T_s[\rho]) + E_x[\rho] + E_c[\rho]}_{E_{\text{xc}}[\rho]} \quad (2.6)$$

où $E_x[\rho]$, $E_c[\rho]$, $E_{\text{xc}}[\rho]$ sont respectivement les fonctionnelles d'échange, de corrélation et d'échange-corrélation.

L'équation de Schrödinger indépendante du temps pour un système de N électrons liés (éq. 2.1) peut s'écrire comme un système de N équations auto-cohérent d'un gaz d'électrons sans interaction dans un potentiel effectif. On obtient alors le système d'équations suivant :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \underbrace{V_{\text{Ha}}[\rho] + V(\vec{r}) + V_{\text{xc}}[\rho]}_{V_{\text{KS}}[\rho]} \right) \psi_{i\sigma}(\vec{r}) = \epsilon_{i\sigma} \psi_{i\sigma}(\vec{r}) \quad , \quad i = 1, \dots, N_\sigma \quad (2.7)$$

où $\psi_{i\sigma}(\vec{r})$ est la $i^{\text{ème}}$ orbitale de spin σ et d'énergie $\epsilon_{i\sigma}$; $V(\vec{r})$ est le potentiel extérieur ; $\rho(\vec{r})$ la densité à un corps de l'état fondamental

$$\rho_\sigma(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\psi_{i\sigma}(\vec{r})|^2, \quad \sigma = \{\uparrow, \downarrow\} \quad \text{et} \quad N = N_\uparrow + N_\downarrow, \quad \rho = \rho_\uparrow + \rho_\downarrow; \quad (2.8)$$

et $V_{\text{xc}}[\rho]$ est le potentiel d'échange-corrélation tel que $V_{\text{xc}}[\rho] = \left. \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta \tilde{\rho}}[\tilde{\rho}] \right|_{\tilde{\rho}=\rho(\vec{r})}$.

On décompose donc un système à une fonction d'onde multi-électronique de $3N$ dimensions en un système à N fonctions d'onde mono-électroniques de 3 dimensions qui est numériquement moins chronophage.

Néanmoins, l'énergie d'échange-corrélation et le potentiel associé sont actuellement inconnus. Il est donc nécessaire d'effectuer des approximations.

2.1.3 Approximation de la densité locale

Une approximation standard pour aborder ce type de problème est l'approximation de la densité locale (L(S)DA pour «Local (Spin) Density Approximation»). Elle est basée sur la théorie d'un gaz homogène d'électrons de densité : $\rho(\vec{r}) = \rho_0$. Dirac (1930) a été le premier à donner une expression de l'énergie d'échange par électron ϵ_x :

$$\epsilon_x = \frac{-3}{4\pi r_s} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} \text{ avec } r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho_0} \right)^{1/3}, \text{ le rayon de Wigner-Seitz.} \quad (2.9)$$

L'énergie totale d'échange dans un volume V est donc : $E_x[\rho] = \int \rho \epsilon_x d\vec{r} = \rho \epsilon_x V$.

La LDA consiste alors à traiter les électrons comme un gaz de Fermi afin de calculer $E_{xc}[\rho]$ et d'utiliser cette formule même si le système diffère d'un gaz homogène d'électrons :

$$E_{xc}[\rho] = E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho] = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{\text{LDA}}(\vec{r}) \quad (2.10)$$

où $\epsilon_{xc}^{\text{LDA}}(\vec{r})$ est la contribution à l'énergie d'échange-corrélation par électron. En imaginant l'espace divisé en volumes infinitésimaux, la densité électronique $\rho(\vec{r})$ est constante dans un volume donné mais diffère d'un volume à un autre. La LDA n'a alors de sens que pour les systèmes dont la densité ne change significativement que dans les grandes échelles. Néanmoins, cette approximation fonctionne bien pour les systèmes non-homogènes comme les atomes et les molécules (Fiolhais *et al.* 2003). Le double avantage d'une telle approximation est d'une part son caractère local, et d'autre part la conservation du trou d'échange-corrélation¹.

2.1.4 Correction d'auto-interaction

L'approximation de $E_{xc}[\rho]$ introduit une auto-interaction non physique. En effet, le potentiel de Hartree qui agit sur une orbitale contient le potentiel électrostatique de l'orbitale elle-même. Donc l'électron interagit avec lui-même. Cet effet est a priori présent dans la théorie de Hartree-Fock mais le potentiel d'échange-corrélation exact annule ici ce terme d'auto-interaction. Ce n'est pas le cas dans la LDA, où l'approximation du potentiel d'échange-corrélation ne compense pas complètement ce terme d'auto-interaction, ce qui a, entre autre pour conséquence que le potentiel de Kohn-Sham ne décroît pas en $1/r$ quand $r \rightarrow \infty$ mais en e^{-r} . Le potentiel d'ionisation et les énergies de liaison sont alors sous-estimés. Bien que ces erreurs peuvent être acceptables dans certains cas, une correction du potentiel d'ionisation est cru-

1. Ainsi, une approximation moins simpliste comme l'Approximation du Gradient Généralisé (Langreth & Perdew 1980), qui prend en compte les effets des variations spatiales de la densité électronique à l'aide des gradients de celle-ci, ne donne pas forcément de meilleurs résultats, pour un coût numérique plus grand.

ciale pour décrire correctement les mécanismes d'ionisation des électrons lorsque les énergies typiques déposées sont de l'ordre du potentiel d'ionisation. Il est donc nécessaire d'introduire une correction d'auto-interaction (SIC pour «Self-Interaction Correction»).

Le schéma SIC le plus simple est de soustraire explicitement ce terme d'auto-interaction au potentiel de Kohn-Sham pour chaque orbitale (Perdew & Zunger 1981) :

$$V_{\text{KS}}[\rho] \rightarrow V_{\text{KS}}[\rho] - V_{\text{Ha}}[\rho_{i\sigma}] - V_{\text{xc}}[\rho_{i\sigma}] \text{ avec } \rho_{i\sigma} = |\psi_{i\sigma}|^2 \quad (2.11)$$

Ce nouveau potentiel a l'avantage de rester local mais dépend de l'état sur lequel il s'applique ; l'orthonormalité des fonctions d'onde n'est donc plus garantie, propriété pourtant essentielle dans le cas dépendant du temps. Il est donc nécessaire de faire une autre approximation, si l'on s'intéresse à des processus dynamiques.

En supposant que le système est proche du gaz de Fermi, on a $\rho_{i\sigma} = \rho/N$. Ullrich *et al.* (2000) et Legrand *et al.* (2002) ont montré que le schéma SIC précédent en remplaçant $\rho_{i\sigma}$ par ρ/N :

$$V_{\text{KS}}[\rho] \rightarrow V_{\text{KS}}[\rho] - V_{\text{Ha}}[\rho(\vec{r})/N] - V_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})/N] \quad (2.12)$$

permet d'obtenir un nouveau potentiel local et indépendant de l'état sur lequel il s'applique, garantissant la conservation de l'orthonormalité des fonctions d'onde. Cette méthode est appelée ADSIC («Average Density SIC»). L'inconvénient de cette approximation est qu'il n'est a priori pas applicable à des systèmes très localisés ou à des processus de fragmentation. Néanmoins, Ciofini *et al.* (2005) ont mis en évidence que cette approximation est raisonnable pour des propriétés statiques d'atomes et de molécules², comme le montre le tableau 2.1.

	IP [eV]		
	LDA	LDA + ADSIC	Expérience
Ethylène	6.4	12.1	10.5
Isobutène	5.1	9.5	9.5
Silaéthène	6.2	10.5	9.0
2-éthylsilaéthène	4.7	8.6	8.3
3-éthylsilanimine	4.2	7.0	7.9

TABLE 2.1 – Comparaison des potentiels d'ionisation (IP) expérimentaux avec ceux obtenus par un calcul LDA simple et LDA corrigé par ADSIC sur différentes molécules organiques. D'après Ciofini *et al.* (2005).

Dans ce modèle, les fonctionnelles d'échange-corrélation utilisées sont celles interpolées par Perdew & Wang (1992) corrigées par ADSIC. Elles ne nécessitent donc aucun paramètre libre supplémentaire et la physique reste claire³.

2. Messud *et al.* (2008) ont développé un traitement exact de SIC dépendant du temps (TDSIC) en contraignant l'orthonormalité des fonctions d'onde par un principe variationnel, introduisant alors un second jeu d'orbitales. L'inconvénient est que l'hamiltonien résultant est explicitement non-local. Des résultats préliminaires semblent cependant montrer que, sur des cas test, cette procédure ne serait que deux fois plus coûteuse qu'ADSIC.

3. Un autre type de fonctionnelle corrigeant partiellement l'erreur d'auto-interaction est la

2.1.5 Le cas dépendant du temps : TD-DFT / TD-LDA

Les méthodes décrites précédemment permettent de calculer des observables (densité d'états électroniques et énergie) dans l'état fondamental du système. Afin de simuler la dynamique du système, il est nécessaire d'utiliser une généralisation du théorème de Hohenberg & Kohn (1964) dépendant du temps. Ce travail a été effectué par Runge & Gross (1984) et Gross & Kohn (1990).

Les équations de Kohn-Sham dépendantes du temps s'écrivent alors :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{\text{KS}}[\rho(\vec{r}, t)](\vec{r}, t) \right) \psi_{i\sigma}(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi_{i\sigma}(\vec{r}, t) \quad , \quad i = 1, \dots, N_\sigma \quad (2.13)$$

Dans ce cas, le potentiel d'échange-corrélation V_{xc} est non-local en temps et en espace (Gross *et al.* 1996). Une bonne approximation dans le cas de laser ultra-court est d'utiliser la forme de V_{xc} donnée dans le cas statique par la LDA (Ullrich & Gross 1997). La dépendance temporelle ne résulte alors que de l'insertion de $\rho(\vec{r}, t)$ dans la fonctionnelle. C'est l'approximation de la LDA adiabatique (ALDA, «Adiabatic LDA») et l'utilisation de ALDA dans la TD-DFT (équ. 2.13) est appelée TD-LDA. On applique également ADSIC pour corriger l'erreur d'auto-interaction à chaque pas de temps.

2.2 Les ions

2.2.1 Électrons de cœur et noyau atomique

Les électrons de cœur d'un atome sont plus fortement liés au noyau atomique et par conséquent ne participent pas ou peu aux interactions avec un environnement extérieur. Les électrons de cœur et le noyau sont alors remplacés par une particule ponctuelle classique chargée positivement, appelée ion qui obéit aux équations de Hamilton

$$\frac{d\vec{R}_\alpha}{dt} = \frac{\vec{P}_\alpha}{M_\alpha} \quad \text{et} \quad \frac{d\vec{P}_\alpha}{dt} = -\vec{\nabla}_{\vec{R}_\alpha} E_\alpha \quad (2.14)$$

où $\vec{R}_\alpha$, $\vec{P}_\alpha$, E_α et M_α sont respectivement la position, la quantité de mouvement, l'énergie et la masse de l'ion α .

2.2.2 Pseudopotentiels

Le couplage entre l'ion et les électrons de valence est reproduit par un pseudopotentiel. En fonction des atomes constituant l'agrégat ou la molécule, nous utiliserons des pseudopotentiels différents. Néanmoins, dans tous les cas, il doit garantir les propriétés suivantes :

fonctionnelle hybride (Beck 1993). La caractéristique de ces fonctionnelles est d'avoir une partie d'échange basée sur la méthode de Hartree-Fock alors que la partie de corrélation est basée sur une autre approche (soit issue de méthodes ab-initio, soit (semi-)empirique). Ce type de fonctionnelles ne découle pas d'un principe variationnel. De plus, on ajoute des paramètres libres supplémentaires qui varient si on change de systèmes.

- avoir un comportement asymptotique de type potentiel coulombien $\simeq 1/r^2$;
- être fortement répulsif à courte distance à cause de la répulsion de Pauli ;
- être transférable, c'est-à-dire reproduire au mieux les propriétés des ions sur les électrons de valence (comparé à un calcul tout électron) quel que soit le système dans lequel se trouvent les ions (molécule, agrégat, solide, ...).

Pseudopotentiel pour le sodium

L'atome de sodium ne possédant qu'un électron de valence, on peut alors utiliser un pseudopotentiel local. Le pseudopotentiel développé par Kümmel *et al.* (2000) est utilisé pour ce modèle :

$$V_{\text{Psp}}^{\text{Na}}(r) = c_1 V_s(|\vec{r} - \vec{R}|, \sigma_1) + c_2 V_s(|\vec{r} - \vec{R}|, \sigma_2), \quad V_s(r, \sigma) = e^2 \frac{\text{erf}(r/\sigma)}{r} \quad (2.15)$$

erf est la fonction d'erreur. c_1, c_2, σ_1 et σ_2 sont des paramètres ajustés pour que les propriétés précédentes soient vérifiées. Les valeurs utilisées sont disponibles dans le chapitre 3.5.1.

Pseudopotentiel pour l'hydrogène, le carbone, l'azote et l'oxygène

Alors que l'hydrogène peut être décrit par un pseudopotentiel local, le carbone, l'azote et l'oxygène possédant plusieurs électrons de valence, leurs pseudopotentiels possèdent donc une composante non-locale ; les électrons de valence avec un nombre quantique de moment angulaire différent sont soumis à des pseudopotentiels différents. Les pseudopotentiels utilisés dans ce modèle sont ceux fournis par Goedecker *et al.* (1998) :

$$\begin{aligned} V_{\text{Psp}}^{\text{Goe}}(r) \varphi_i(\vec{r}) = & V_{\text{loc}}(|\vec{r} - \vec{R}|, r_{\text{loc}}) \varphi_i(\vec{r}) \\ & + \int d\vec{r}' V_{\text{non-loc}}(|\vec{r} - \vec{R}|, |\vec{r}' - \vec{R}|, r_{\text{non-loc}}) \varphi_i(\vec{r}'), \quad (2.16) \\ V_{\text{loc}}(r, r_{\text{loc}}) = & -\frac{Z_\alpha}{r} \text{erf}\left(\frac{r}{\sqrt{2}r_{\text{loc}}}\right) + \exp\left(-\frac{r^2}{2(r_{\text{loc}})^2}\right) \left[C_1 + C_2 \left(\frac{r}{r_{\text{loc}}}\right)^2 \right], \\ V_{\text{non-loc}}(r, r', r_{\text{non-loc}}) = & p(r, r_{\text{non-loc}}) h_0 p(r', r_{\text{non-loc}}), \\ \text{avec } p(r, r_{\text{non-loc}}) = & \frac{\sqrt{2}}{(r_{\text{non-loc}})^{3/2} \sqrt{\Gamma(3/2)}} \exp\left(-\frac{r^2}{2(r_{\text{non-loc}})^2}\right). \end{aligned}$$

Z_α est la charge de l'ion α , $p(r, r_{\text{non-loc}})$ est le projecteur radial dans le terme non-local. $C_1, C_2, h_0, r_{\text{loc}}$ et $r_{\text{non-loc}}$ sont des paramètres différents pour chaque atome. Les valeurs utilisées pour ces paramètres sont disponibles dans le chapitre 3.5.2.

2.3 Le champ créé par un laser

L'interaction entre les électrons de valence et un laser est décrit selon une approche classique. Il s'agit de traiter les électrons quantiquement et le rayonnement

laser classiquement. Les opérateurs $\hat{p}$ et $\hat{\mathcal{H}}$ sont alors modifiés de la manière suivante :

$$\hat{p} \rightarrow \hat{p} - \frac{q_e}{c} \vec{A}_{\text{las}} \quad \text{et} \quad \hat{\mathcal{H}} \rightarrow \hat{\mathcal{H}} + q_e V_{\text{las}} \quad (2.17)$$

où $\vec{A}_{\text{las}}$ et V_{las} sont respectivement les potentiels vecteur et scalaire du laser.

Comme la longueur d'onde du laser est plus grande que la taille caractéristique des systèmes étudiés dans cette thèse, on se place dans l'approximation dipolaire :

$$V_{\text{las}} = -\vec{r} \cdot \vec{E}_{\text{las}}(t) \quad (2.18)$$

avec $\vec{E}_{\text{las}}(t)$ le champ électrique du laser, choisi de la forme suivante :

$$\vec{E}_{\text{las}}(t) = E_{\text{las}} \vec{n} e^{-i\omega_{\text{las}} t} \sin^2 \left(\frac{\pi t}{T_{\text{imp}}} \right) \quad \text{si } t \in [0, T_{\text{imp}}] \quad (2.19)$$

où T_{imp} est la durée de l'impulsion laser, ω_{las} sa pulsation, E_{las} son amplitude et $\vec{n}$ le vecteur unité de sa polarisation. Le profil en $\sin^2$ (et non en gaussienne) assure que l'impulsion laser débute à $t = 0$ et se termine à T_{imp} . Il est à noter que $\vec{n} = \vec{e}_z$ dans les calculs à symétrie cylindrique. Quant à l'interaction entre l'ion et l'impulsion laser, elle est totalement classique et est prise en compte par la force de Lorentz.

2.4 Champ d'un projectile classique chargé

Dans le cas d'une collision avec un projectile classique de position $\vec{r}_p$ et de charge q_p , l'hamiltonien est modifié de la manière suivante :

$$\hat{\mathcal{H}} \rightarrow \hat{\mathcal{H}} + q_e V_{\text{cou}} \quad \text{avec} \quad V_{\text{cou}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{-q_p}{|\vec{r} - \vec{r}_p|}. \quad (2.20)$$

L'interaction entre l'ion et le projectile est pris en compte par la force coulombienne dans les équations de Hamilton.

2.5 Dynamique non Born-Oppenheimer

Pour résumer, l'énergie d'un système libre E_{sys} dans notre modèle peut s'écrire :

$$\begin{aligned} E_{\text{sys}} = & E_{\text{kin,el}}(\{\varphi_i\}) + E_{\text{Ha}}[\rho] + E_{\text{ADSIC}}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] \\ & + E_{\text{kin,ion}}(\{\vec{R}_{\alpha}\}) + E_{\text{pot,ion}}(\{\vec{R}_{\alpha}\}) + E_{\text{Psp}}(\{\varphi_i\}, \{\vec{R}_{\alpha}\}) + E_{\text{ext}} \end{aligned} \quad (2.21)$$

où les différents termes signifient :

- l'énergie cinétique des électrons

$$E_{\text{kin,el}}(\{\varphi_i\}) = \int d\vec{r} \sum_i^N \varphi_i^+ \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta \varphi_i \quad (2.22)$$

- l'énergie de répulsion coulombienne entre les électrons

$$E_{\text{Ha}}[\rho] = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) V_{\text{Ha}}[\rho] \quad \text{avec} \quad V_{\text{Ha}}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.23)$$

- l'énergie d'échange-corrélation dans l'approximation de la densité locale et corrigée par ADSIC

$$E_{\text{ADSIC}}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = E_{\text{LDA}}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] - N_{\uparrow} E_{\text{LDA}} \left(\frac{\rho_{\uparrow}}{N_{\uparrow}} \right) - N_{\downarrow} E_{\text{LDA}} \left(\frac{\rho_{\downarrow}}{N_{\downarrow}} \right) \quad (2.24)$$

- l'énergie cinétique des ions

$$E_{\text{kin,ion}}(\{\vec{R}_{\alpha}\}) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha}^{N_{\text{ion}}} M_{\alpha} |\dot{\vec{R}}_{\alpha}|^2 \quad (2.25)$$

- l'énergie de répulsion coulombienne entre les ions

$$E_{\text{pot,ion}}(\{\vec{R}_{\alpha}\}) = \sum_{\alpha < \beta}^{N_{\text{ion}}} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} q_e^2}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} \quad (2.26)$$

- l'énergie d'interaction entre les électrons et les ions

$$E_{\text{Psp}}(\{\varphi_i\}, \{\vec{R}_{\alpha}\}) = \sum_{\alpha}^{N_{\text{ion}}} \int d\vec{r} \sum_i^N \varphi_i^+ V_{\text{Psp}} \varphi_i \quad (2.27)$$

- l'énergie d'interaction entre le système libre et le laser (ou le projectile)

$$E_{\text{ext}} = q_e \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) V_{\text{las/cou}}(\vec{r}, t) + \sum_{\alpha}^{N_{\text{ion}}} q_{\text{ion}} V_{\text{las/cou}}(\vec{R}_{\alpha}, t) \quad (2.28)$$

Les équations décrivant la dynamique de ce système sont donc :

- pour les électrons de valence, les équations de Kohn-Sham dépendantes du temps (éq. 2.13) dans l'approximation de la densité locale et corrigée par ADSIC :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{\text{KS}} \right) \psi_{i\sigma}(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi_{i\sigma}(\vec{r}, t) \quad (2.29)$$

$$V_{\text{KS}} = \frac{\delta}{\delta \rho_{\sigma}} \left[E_{\text{Ha}}[\rho] + E_{\text{ADSIC}}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] + E_{\text{Psp}}(\{\varphi_i\}, \{\vec{R}_{\alpha}\}) + E_{\text{ext,el}} \right]$$

- pour les ions, les équations de la dynamique moléculaire standard (éq. 2.14) :

$$\begin{cases} \frac{d\vec{R}_{\alpha}}{dt} = \frac{\vec{P}_{\alpha}}{M_{\alpha}} \\ \frac{d\vec{P}_{\alpha}}{dt} = -\vec{\nabla}_{\vec{R}_{\alpha}} \left[E_{\text{pot,ion}}(\{\vec{R}_{\alpha}\}) + E_{\text{Psp}}(\{\varphi_i\}, \{\vec{R}_{\alpha}\}) + E_{\text{ext,ion}} \right] \end{cases} \quad (2.30)$$

Il est important de noter que les équations doivent être résolues simultanément et que leurs interconnexions traduisent une dynamique du système non adiabatique. En ce qui concerne le calcul des différentes observables, il est strictement lié à la méthode numérique et sera présenté à la section 3.4.

~~~~~

# Chapitre 3

---

## Méthode et performances numériques

**I**L s'agit maintenant de calculer les équations de Kohn-Sham dépendantes du temps (éq. 2.13) dans l'approximation de la densité locale et corrigée par ADSIC et les équations de la dynamique moléculaire classique (éq. 2.14) pour un système libre de  $N$  électrons et  $N_{\text{ion}}$  soumis à une excitation.

Les différents calculs sont effectués de la manière suivante : à  $t = 0$ , le système libre est dans son état fondamental et pour  $t > 0$ , une excitation dépendante du temps (laser, collision avec une particule, ...) vient perturber le système. Le calcul est donc divisé en deux parties : la première consiste à déterminer l'état fondamental du système en résolvant les équations de Kohn-Sham statiques (éq. 2.7) ; la seconde consiste à propager le système soumis à l'excitation en résolvant simultanément les équations de Kohn-Sham dépendantes du temps et les équations de Hamilton.

Dans ce chapitre, nous décrivons les méthodes et les techniques numériques utilisées pour résoudre les différents calculs. Ce travail est basé sur la méthode développée dans la thèse de F. Calvayrac (1998) et modifiée pour étudier aussi des molécules organiques. Dans la première section, nous détaillons la représentation numérique des fonctions d'onde. Dans la section suivante, nous développons le calcul de l'état fondamental des électrons de valence et de la configuration ionique. Ensuite, nous présentons la propagation, dans le temps, des fonctions d'onde et des coordonnées ioniques suite à la perturbation du système. Les deux dernières sections sont dédiées à introduire les différentes observables physiques étudiées et à valider et déterminer la précision du modèle.

## 3.1 Représentation numérique

### 3.1.1 Fonctions d'onde

L'objectif de ce travail est d'étudier des systèmes libres soumis à une perturbation externe qui peut modifier la symétrie du système et ioniser significativement ce dernier. Pour de nombreux calculs de chimie quantique, les fonctions d'onde sont projetées sur un ensemble d'orbitales formant une base. Les orbitales usuelles de types gaussiennes ou de type LCAO («Linear Combinations of Atomic Orbitals») sont bien adaptées pour des systèmes proches de l'état fondamental, bien que Saalman & Schmidt (1996) aient mis au point un formalisme couplant non-adiabatiquement la dynamique moléculaire et les équations de Kohn-Sham sur une base de fonctions d'onde pour étudier des systèmes fortement excités, voir par exemple Uhlmann *et al.* (2005). Cependant, ces équations de dynamique moléculaire sont très complexes. D'autre part, les ondes planes sont utilisées pour décrire les fonctions d'onde dans des systèmes qui ont des conditions aux bords périodiques.

Or les systèmes libres choisis dans notre cas (agrégats métalliques et molécules organiques) sont des systèmes finis et localisés dans l'espace. Une autre description consiste à représenter directement les fonctions d'onde, et les champs, sur *une grille cartésienne régulière à trois dimensions dans une boîte rectangulaire de taille finie* telle que :  $f(\vec{r}) \leftrightarrow f(\vec{r}_n)$  où  $r_n \in \{n_x\Delta_x, n_y\Delta_y, n_z\Delta_z\}$  et  $\Delta_i$  est le pas de réseau dans la direction  $i$ . De nombreux travaux utilisant cette technique ont été réalisés pour décrire la dynamique des agrégats. On peut citer, par exemple, Barnett *et al.* (1991) qui ont travaillé sur la fragmentation de petits agrégats métalliques ou encore Yabana & Bertsch (1996) qui ont étudié des agrégats métalliques de sodium et de lithium, mais aussi des molécules organiques comme le  $C_{60}$ . De même, le code de simulation numérique "Octopus", développé par Marques *et al.* (2003), est aussi basé sur la TD-DFT et la dynamique moléculaire avec les fonctions d'onde et les champs représentés sur une grille dans l'espace réel.

Concernant les agrégats de sodium étudiés, la symétrie du système nous permet de restreindre le problème à deux dimensions en utilisant l'approximation CAPS, «Cylindrically Averaged Pseudopotential Scheme» (Montag & Reinhard 1994), ce qui permet d'effectuer des calculs d'exploration plus rapides. Les électrons sont, dans ce cas, restreints à une symétrie cylindrique et sont, par conséquent, décrits sur *une grille en coordonnées cylindriques dans une boîte cylindrique de taille finie*. Les ions sont, quant à eux, toujours décrits en trois dimensions. Des calculs validant cette méthode ont été réalisés, entre autres, par Calvayrac *et al.* (2000), Kümmel *et al.* (2000) et plus récemment par Fehrer *et al.* (2005) et Dinh *et al.* (2010).

Dans cette thèse, cette approximation a été utilisée pour les calculs concernant les agrégats de sodium (cf. chapitre 4). Pour les autres molécules organiques (cf. chapitre 5), un calcul à trois dimensions a été nécessaire. Les différents calculs ont été réalisés en prenant un pas de grille identique dans toutes les directions d'espace. La taille de la boîte a été ajustée en fonction du système (cf. section 3.4).

### 3.1.2 Opérateur de l'énergie cinétique

Dans le cas d'un problème utilisant l'approximation CAPS, l'opérateur de l'énergie cinétique  $\hat{T}$  est calculé à l'aide de différences finies. Autrement, cet opérateur est évalué dans l'espace de Fourier en transformant l'orbitale  $\varphi_i(\vec{r})$  dans l'espace de phase. Une fois l'opérateur de l'énergie cinétique appliqué à l'orbitale dans l'espace des phases, on applique une transformée de Fourier inverse pour revenir dans l'espace réel. Au final, le calcul effectué peut s'écrire de la manière suivante :

$$\hat{T}\varphi_i(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2\varphi_i(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\int \frac{d\vec{k}}{\sqrt{(2\pi)^3}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}(-k^2)\int \frac{d\vec{r}'}{\sqrt{(2\pi)^3}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}'}\varphi_i(\vec{r}') \quad (3.1)$$

### 3.1.3 Opérateur de Coulomb

Le calcul de l'opérateur de Coulomb pour tous les points de la grille est extrêmement chronophage. Une méthode plus efficace est de résoudre l'équation de Poisson associée

$$\nabla^2 U_{\text{Coul}} = -4\pi e^2 \rho \quad (3.2)$$

qui peut se résoudre dans l'espace de Fourier comme pour le calcul de l'opérateur de l'énergie cinétique :

$$U_{\text{Coul}}(\vec{k}) = \frac{4\pi e^2}{k^2} \text{TF}[\rho(\vec{r})] \quad (3.3)$$

où TF désigne la transformée de Fourier. Néanmoins, il existe une singularité quand  $k \rightarrow 0$ . On peut donc traiter séparément les effets de courte portée des effets de longue portée, que l'on décompose en moments multipolaires. Cette méthode est appelée : «Fourier Analysis with Long Range parts» (Lauritsch & Reinhard 1994).

## 3.2 État fondamental

### 3.2.1 Système électronique

L'état fondamental du système électronique pour une configuration ionique donnée est établie en résolvant les équations de Kohn-Sham statiques (équ. 2.7). Ce système d'équations aux dérivées partielles non-linéaires couplées peut être résolu de manière itérative avec un algorithme de gradient qui permet de trouver les fonctions d'onde qui minimisent l'énergie du système. Cet algorithme est décrit ci-dessous.

Soit un jeu d'orbitales initiales  $\{\varphi_i^{(0)}\}$  et la précision voulue  $\varepsilon$ . L'algorithme du gradient définit une suite d'itérés  $\{\varphi_i^{(1)}\}, \{\varphi_i^{(2)}\}, \{\varphi_i^{(3)}\}, \dots$ , jusqu'à ce qu'un test d'arrêt soit satisfait. Il passe de  $\{\varphi_i^{(n)}\}$  à  $\{\varphi_i^{(n+1)}\}$  par les étapes suivantes :

1. À l'itération zéro, les orbitales de Kohn-Sham  $\{\varphi_i^{(0)}\}$  sont initialisées de sorte à provoquer la convergence et surtout à l'accélérer. On choisit donc des fonctions d'onde d'oscillateurs hamoniques déformés dans le cas d'agrégats métalliques et des orbitales de type LCAO dans le cas des molécules organiques.

2. L'état fondamental est atteint si

$$\left| \hat{\mathcal{H}}^{(n)} - \left\langle \varphi_i^{(n)} \left| \hat{\mathcal{H}}^{(n)} \right| \varphi_i^{(n)} \right\rangle \right| \varphi_i^{(n)} \leq \varepsilon \quad (3.4)$$

3. Sinon, on définit le nouveau jeu d'orbitales de la manière suivante :

$$\varphi^{(n+1)} = \hat{\mathcal{O}} \left[ \varphi_i^{(n)} - \hat{\mathcal{D}} \left( \hat{\mathcal{H}}^{(n)} - \left\langle \varphi_i^{(n)} \left| \hat{\mathcal{H}}^{(n)} \right| \varphi_i^{(n)} \right\rangle \right) \varphi_i^{(n)} \right] \quad (3.5)$$

où  $\hat{\mathcal{O}}$  est l'opérateur d'orthonormalisation de type Gram-Schmidt des nouvelles orbitales  $\{\varphi^{(n+1)}\}$  et  $\hat{\mathcal{D}}$  est l'opérateur de convergence. Blum *et al.* (1992) ont mis en évidence qu'un choix judicieux de  $\hat{\mathcal{D}}$  pour accélérer la convergence est :

$$\hat{\mathcal{D}} \simeq \frac{0.8}{\hat{\mathcal{T}} + E_0} \quad (3.6)$$

avec  $\hat{\mathcal{T}}$  l'opérateur de l'énergie cinétique et  $E_0$  l'énergie typique du potentiel de Kohn-Sham. Puis, on réitère à l'étape 2 jusqu'à atteindre la condition d'arrêt.

### 3.2.2 Structure ionique

Le couplage des électrons avec la configuration ionique de l'agrégat ou de la molécule nécessite d'ajouter une procédure pour obtenir une configuration ionique correspondant à un état fondamental complet (ions et électrons) du système libre étudié (Calvayrac 1998). La méthode utilisée est celle du recuit simulé :

1. On choisit une configuration ionique initiale dans la littérature. À cette configuration correspond une énergie initiale. Une température ionique initiale élevée est également choisie. Ce choix est alors totalement arbitraire et va dépendre de la loi de décroissance utilisée (Montag & Reinhard 1994).
2. Pour chaque ion, on change sa position :

$$\vec{R}_\alpha \rightarrow \vec{R}_\alpha + \delta \vec{R}_\alpha \Rightarrow E \rightarrow E + \delta E_\alpha \quad (3.7)$$

Lorsque le changement a été effectué pour tous les ions, la configuration ionique est  $\{\vec{R}_\alpha + \delta \vec{R}_\alpha\}$ . Si elle fait baisser l'énergie du système, elle est choisie comme nouvelle configuration, sinon elle est acceptée avec la probabilité  $e^{-\delta E_\alpha/T}$ .

3. On réitère le processus en diminuant la température. Lorsque la température tend vers zéro, la configuration ionique obtenue est celle qui minimise l'énergie du système.

On peut alors recalculer l'état fondamental des électrons avec cette nouvelle configuration ionique pour obtenir l'état fondamental électronique et ionique du système libre.

### 3.3 Dynamique du système libre

Les fonctions d'onde de l'état fondamental sont propagées en utilisant les équations de Kohn-Sham dépendantes du temps (éq. 2.13), réalisées numériquement à l'aide de l'opérateur partitionné («time-splitting») (Feit *et al.* 1982) :

$$\begin{aligned} \varphi_i(\vec{r}, t + \delta t) = & \exp\left(-i\frac{\delta t}{2}V_{KS}(t + \delta t)\right) \exp\left(-i\delta t \text{TF}[\widehat{\mathcal{T}}]\right) \times \\ & \exp\left(-i\frac{\delta t}{2}V_{KS}(t)\right) \varphi_i(\vec{r}, t) + \mathcal{O}(\delta t^3) \end{aligned} \quad (3.8)$$

Les ions obéissent aux équations de Hamilton (éq. 2.14) qui sont intégrées numériquement à l'aide de l'algorithme de Verlet (Swope *et al.* 1982) :

$$\vec{R}_\alpha(t + \Delta t) = \vec{R}_\alpha(t) + \Delta t \frac{\vec{P}_\alpha}{M_\alpha}(t + \Delta t) + \mathcal{O}(\Delta t^3) \quad (3.9)$$

$$\vec{P}_\alpha\left(t + \frac{3\Delta t}{2}\right) = \vec{P}_\alpha\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \Delta t \vec{F}_\alpha(t + \Delta t) + \mathcal{O}(\Delta t^3) \quad (3.10)$$

Comme la masse des ions est beaucoup plus grande que celle des électrons, le pas de temps pour les équations de Hamilton  $\Delta t$  est égal à environ  $10\delta t$ , où  $\delta t$  est le pas de temps des équations de Kohn-Sham.

### 3.4 Observables électroniques

Les observables associées à la dynamique électronique des systèmes libres fournissent de nombreux renseignements sur les propriétés de ces systèmes. Dans cette section, nous détaillerons les observables étudiées dans les différents calculs réalisés.

La résolution des équations de Kohn-Sham fournit immédiatement l'énergie totale du système ainsi que la densité électronique  $\rho(\vec{r}, t)$ . Il nous permet aussi d'obtenir l'énergie d'une orbitale,  $\epsilon_i$ . Cette quantité n'est pas en principe une observable physique dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Néanmoins, il a été mis en évidence que l'utilisation de la correction d'auto-interaction permettait d'obtenir des valeurs correctes pour les énergies des orbitales (comme l'ont montré Legrand *et al.* (2002) dans le cas des agrégats de sodium par exemple).

Tous les calculs présentés ici démarrent à partir de l'état fondamental du système étudié. Toutes les perturbations de l'état fondamental sont dues à un champ externe dépendant explicitement du temps tel qu'une irradiation laser, une collision avec une particule chargée, ... Dans tous les cas, un calcul de l'état fondamental est d'abord réalisé et représente le système à  $t = 0$ . Puis il est propagé suivant les équations de Kohn-Sham pour les électrons (éq. 3.8) et suivant les équations de Hamilton pour les ions (éq. 3.9 et 3.10). La perturbation est activée pour  $t > 0$ .

### 3.4.1 Réponse optique

La réponse optique qui permet d'obtenir le spectre d'absorption fournit de nombreuses informations sur les modes collectifs (comme, par exemple, la fréquence plasmon dans le cas des agrégats métalliques).

Soient les orbitales de l'état fondamental  $\{\varphi_i^{(0)}\}$ . On perturbe le système en insérant un décalage de phase à  $t = 0$ . Puis on laisse relaxer le système. La réponse optique est obtenue en prenant la transformée de Fourier du moment dipolaire des électrons par rapport aux ions

$$\tilde{D}(\omega) = \text{TF}[\vec{D}(t)] \text{ avec } \vec{D}(t) = \int d\vec{r} (\vec{r} - \vec{R}_{\text{cm,ion}}) \rho(\vec{r}, t) \quad (3.11)$$

où  $\vec{R}_{\text{cm,ion}}$  est la position du centre de masse des ions.

Par exemple, la figure 3.1 représente l'évolution temporelle du moment dipolaire pour  $\text{C}_2$  suivant l'axe du dimère (à gauche), et sa transformée de Fourier, c'est-à-dire sa réponse optique (à droite). On observe une résonance principale à 10.61 eV et deux résonances secondaires à 3.94 eV et 13.02 eV.

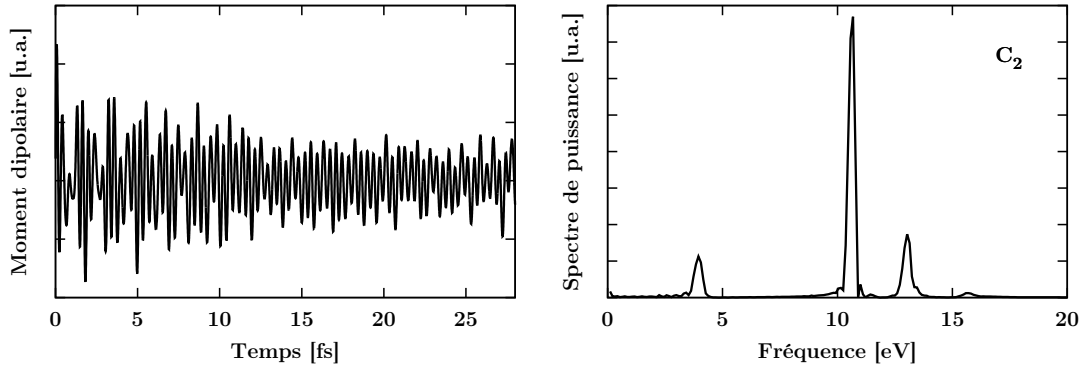


FIGURE 3.1 – Évolution temporelle du moment dipolaire suivant l'axe du dimère (à gauche) et réponse optique (à droite) de  $\text{C}_2$ .

### 3.4.2 Émission électronique

Si la perturbation est suffisamment intense, la voie privilégiée pour dissiper l'excès d'énergie déposé est de l'émission électronique et le système peut alors être ionisé. Un traitement particulier aux bords de la boîte est nécessaire pour traiter correctement cette situation.

Avant tout, il faut choisir une boîte suffisamment grande afin qu'il n'y ait pas d'émission électronique s'il n'y a pas d'excitation. Ensuite, lors d'une irradiation laser ou d'une perturbation suffisamment intense, les électrons émis s'échappent en principe à l'infini et n'interagissent plus avec le système. Dans le cas de calculs numériques, l'utilisation d'une boîte de taille finie est nécessaire, ce qui implique une procédure particulière pour rendre compte de l'émission électronique. L'utilisation de bords périodiques entraîne un réfléchissement des électrons émis qui interagissent

donc toujours avec le système. Ce traitement crée une interaction non physique dans les systèmes libres alors que dans un cristal périodique, cela aurait un sens.

Afin de contourner ce problème, une solution consiste à utiliser des conditions aux limites absorbantes. Cette méthode est, bien entendu, une approximation de la réalité. Néanmoins, elle a été validée sur de nombreuses observables dans les agrégats de sodium (Dinh *et al.* 2010). En pratique, les orbitales de Kohn-Sham sont pondérées par un masque  $\mathcal{M}(\vec{r})$  qui vaut 1 dans toute la boîte sauf près du bord où elle décroît progressivement vers 0 :

$$\varphi_i(\vec{r}, t + \delta t) \leftarrow \mathcal{M}(\vec{r}) \varphi_i(\vec{r}, t + \delta t) \quad (3.12)$$

$$\mathcal{M}(\vec{r}) = \begin{cases} 1 & \text{si } 0 \leq r \leq R_{\text{abs}} \\ \cos^{1/4} \left( \frac{r - R_{\text{abs}}}{R_{\text{box}} - R_{\text{abs}}} \frac{\pi}{2} \right) & \text{si } R_{\text{abs}} \leq r \leq R_{\text{box}} \\ 0 & \text{si } R_{\text{box}} \leq r \end{cases}$$

Que la boîte soit un parallélépipède rectangle ou cylindrique, le masque définit trois régions bien distinctes, comme le montre la figure 3.2. La première est une sphère de rayon  $R_{\text{abs}}$ . Dans cette région, les fonctions d'onde sont propagées sans absorption :  $\mathcal{M}(\vec{r}) = 1$ . Puis les fonctions d'onde sont absorbées dans une région délimitée par les deux sphères de rayon  $R_{\text{abs}}$  et  $R_{\text{box}}$ .  $R_{\text{box}}$  désigne la dimension la plus petite de la boîte : dans le cas à trois dimensions  $R_{\text{box}} = \min\{x_{\text{max}}, y_{\text{max}}, z_{\text{max}}\}$ , et dans le cas

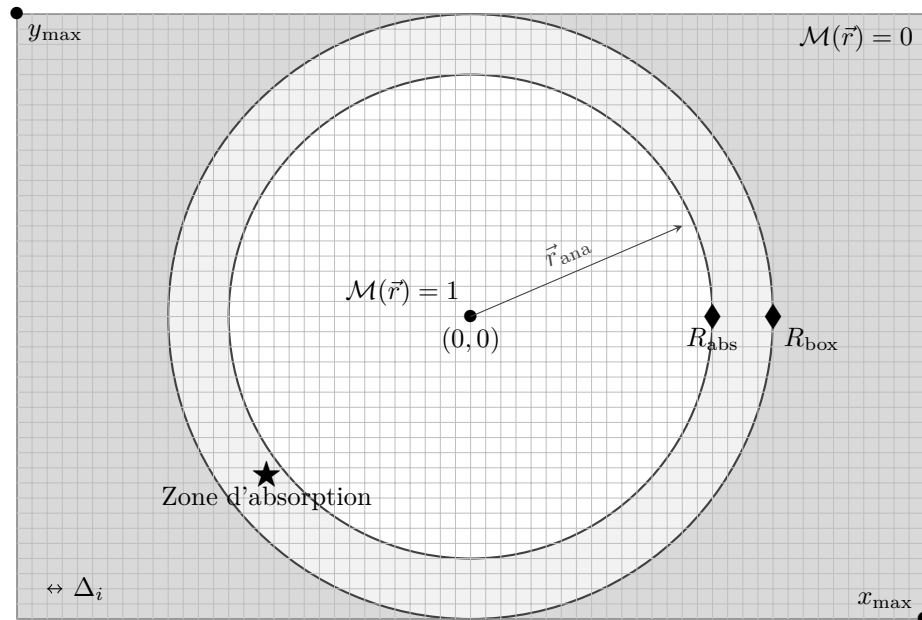


FIGURE 3.2 – Représentation schématisée d'une coupe transversale (selon le plan  $xy$ ) de la boîte rectangulaire utilisée pour les calculs en 3 dimensions ; dans le cas de l'approximation CAPS, seule la forme extérieure de la boîte est différente, à savoir un cylindre au lieu d'un parallélépipède rectangle. Se reporter au texte pour les détails. Ici,  $R_{\text{box}} = y_{\text{max}}$  et  $n_{\text{abs}} = 4$ . Un point de mesure pour le calcul des spectre de photo-électrons est aussi indiqué :  $\vec{r}_{\text{ana}}$ .

à deux dimensions  $R_{\text{box}} = \min\{r_{\text{max}}, z_{\text{max}}\}$ .  $R_{\text{abs}}$  est défini en spécifiant le nombre de points absorbants sur la grille  $n_{\text{abs}}$  tel que :  $R_{\text{box}} - R_{\text{abs}} = n_{\text{abs}}\Delta_i$  où  $\Delta_i$  est le pas de réseau. Enfin, la dernière région, entre la sphère de rayon  $R_{\text{box}}$  et la boîte, est telle que toutes les fonctions d'onde sont absorbées :  $\mathcal{M}(\vec{r}) = 0$ .

Ces conditions aux bords absorbantes vont nous permettre de définir des observables électroniques bien fondées et mesurables expérimentalement. Par exemple, on peut définir le nombre d'électrons émis comme étant la différence entre la charge du système à l'instant  $t = 0$  et celle à l'instant  $t$  :

$$N_{\text{esc}}(t) = \int d\vec{r} [\rho(\vec{r}, 0) - \rho(\vec{r}, t)] \quad ; \quad N_{\text{esc}} = \lim_{t \rightarrow \infty} N_{\text{esc}}(t) \quad (3.13)$$

La figure 3.3 montre à titre d'exemple l'évolution temporelle de l'ionisation,  $N_{\text{esc}}$ , pour  $\text{C}_2$  irradié par une impulsion laser de 24 fs, d'intensité  $I_{\text{las}} = 10^{11} \text{ W/cm}^2$  et pour deux fréquences lasers : une non résonante (4.89 eV) et une à la résonance (10.61 eV). Comme on peut le voir sur cette figure, le nombre d'électrons émis n'est évidemment pas quantifié car il est calculé dans une théorie de champ moyen. Il peut cependant être interprété comme la moyenne des électrons émis pour un ensemble d'expériences identiques.

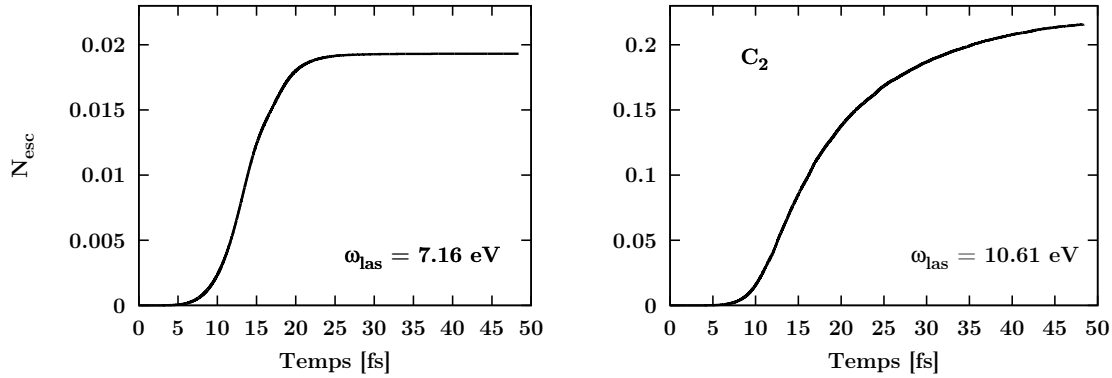


FIGURE 3.3 – Évolution temporelle du nombre d'électrons émis  $N_{\text{esc}}$  de  $\text{C}_2$  pour deux fréquences laser, comme indiquées sur la figure. La durée de l'impulsion laser est de 24 fs et son intensité est de  $10^{11} \text{ W/cm}^2$ .

### 3.4.3 Déplétion d'un niveau électronique

Comme on a accès à la densité électronique à un corps pour chaque niveau électronique,  $\rho_i(\vec{r}, t) = |\varphi_i(\vec{r}, t)|^2$ , on peut en principe définir une ionisation pour chaque niveau électronique, de la même façon que l'on a défini le nombre d'électrons émis. Ce serait donc la différence entre la densité électronique d'une orbitale de Kohn-Sham à l'instant  $t = 0$  et la densité électronique de cette même orbitale à l'instant  $t$ . Cette observable n'a de sens que si une correction d'auto-interaction est appliquée dans nos calculs, ce qui est le cas. De plus l'excitation doit rester faible pour que la notion de niveau  $i$  au cours du temps reste correcte. On définit alors la

déplétion d'un niveau électronique  $i$  de la manière suivante :

$$\nu^i(t) = 1 - \langle \varphi_i(t) | \varphi_i(t) \rangle, \quad (3.14)$$

et l'ionisation du niveau électronique  $i$  par :

$$N_{\text{esc}}^i(t) = N^i \nu^i(t) \text{ avec } N^i \text{ le nombre d'occupation dans l'état } i. \quad (3.15)$$

Dans une théorie de champ moyen, le nombre d'occupation est entier.  $N_{\text{esc}}^i(t)$  est bien sûr liée à l'ionisation totale  $N_{\text{esc}}(t)$  :

$$N_{\text{esc}}(t) = \sum_i N_{\text{esc}}^i(t). \quad (3.16)$$

### 3.4.4 Spectre de photoélectrons

Le spectre de photoélectrons (PES pour «Photo-Electron Spectra»), qui permet d'obtenir le spectre de l'énergie cinétique des électrons émis, est une autre observable très étudiée. Elle fournit des informations sur le spectre des états occupés et elle permet aussi de différencier l'émission à 1-photon de l'émission multi-photonique.

Techniquement, on définit un ensemble de points de mesure  $\vec{r}_{\text{ana},\alpha}$  proches de la région d'absorption (cf. fig. 3.2), garantissant que seules les fonctions d'onde des électrons émis passent par ces points. On enregistre l'évolution temporelle des orbitales de Kohn-Sham de ces électrons en ces points  $\varphi_i(\vec{r}_{\text{ana},\alpha}, t)$ . La transformée de Fourier permet d'obtenir le spectre en fréquence de ces orbitales :  $\tilde{\varphi}_i(\vec{r}_{\text{ana},\alpha}, \omega) = \text{TF}[\varphi_i(\vec{r}_{\text{ana},\alpha}, t)]$ . Finalement, le spectre de photoélectrons est :

$$\eta(\epsilon_{\text{kin}}) = \sum_{\alpha} \sum_{i=1}^N |\tilde{\varphi}_i(\vec{r}_{\text{ana},\alpha}, \omega)|^2. \quad (3.17)$$

Une fois que l'énergie cinétique de l'électron émis  $\epsilon_{\text{kin}}$  est connue, on peut retrouver l'énergie  $\epsilon_i$  du niveau électronique dans lequel il se trouvait avant son émission ainsi que le nombre de photons  $\eta_{\text{ph}}$  mis en jeu dans le cas d'un processus multi-photon :

$$\epsilon_{\text{kin}} = \epsilon_i + \eta_{\text{ph}} \hbar \omega_{\text{las}}, \quad (3.18)$$

$\hbar \omega_{\text{las}}$  étant l'énergie du photon.

## 3.5 Validation et précision du modèle

Pour pouvoir valider la méthode et son implémentation, il est nécessaire d'effectuer un certain nombre de tests et de comparer nos résultats à d'autres travaux expérimentaux ou théoriques.

La grille utilisée dans nos calculs est entièrement définie par :

- son pas, choisi identique dans les différentes directions spatiales :  $\Delta_i$  ;
- le nombre de points dans chaque direction :  $n_x, n_y, n_z \in \mathbb{N}$  pour une boîte rectangulaire et  $n_r, n_z \in \mathbb{N}$  pour une boîte cylindrique.

Ceci permet de fixer la taille de la boîte :

- $2x_{\max} = n_x \Delta_i$ ,  $2y_{\max} = n_y \Delta_i$  et  $2z_{\max} = n_z \Delta_i$  pour une boîte rectangulaire ;
- $2r_{\max} = n_r \Delta_i$  et  $z_{\max} = n_z \Delta_i$  pour une boîte cylindrique.

Le pas de réseau étant fixé par les pseudopotentiels utilisés pour une bonne représentabilité sur le réseau, seul le nombre de points dans chaque direction fixe la taille de la boîte (pour un pas de réseau donné). Le nombre de points est donc pris suffisamment grand pour qu'il n'y ait pas d'émission électronique s'il n'y a pas d'excitation. Nous reviendrons sur les effets du nombre de points de la boîte dans la suite de cette section.

De nombreux travaux ont déjà validé le modèle théorique et la méthode numérique (dans l'approximation CAPS ou dans un calcul à 3 dimensions) pour des agrégats métalliques. Calvayrac *et al.* (2000) fournissent une synthèse détaillée des travaux réalisés sur des agrégats métalliques libres, et Dinh *et al.* (2010) dans le cas où ils sont déposés sur une matrice ou inclus à l'intérieur de celle-ci.

Dans cette section, nous nous intéressons donc uniquement aux agrégats organiques afin de valider le modèle utilisé et de déterminer sa précision. Néanmoins, nous présentons d'abord les valeurs des paramètres utilisés dans les pseudopotentiels.

### 3.5.1 Agrégats métalliques

Tous les calculs concernant les agrégats métalliques de sodium ont été réalisés en utilisant l'approximation CAPS. Le pas de réseau  $\Delta_i$  suivant la direction radiale  $\vec{r}$  et la direction axiale  $\vec{z}$  est égal à  $0.8 a_0$ .

Le pseudopotentiel utilisé est celui développé par Kümmel *et al.* (2000) :

$$V_{\text{Psp}}^{\text{Na}}(r) = c_1 V_s(|\vec{r} - \vec{R}|, \sigma_1) + c_2 V_s(|\vec{r} - \vec{R}|, \sigma_2), \quad V_s(r, \sigma) = e^2 \frac{\text{erf}(r/\sigma)}{r} \quad (3.19)$$

avec les valeurs suivantes pour les différents paramètres :

$$\begin{aligned} c_1 &= 2.29155e^2 & c_2 &= -3.29256e^2 \\ \sigma_1 &= 0.6810\sqrt{2} & \sigma_2 &= 1.163\sqrt{2} \end{aligned}$$

### 3.5.2 Molécules organiques

Ici, le code en 3 dimensions est nécessaire puisque les fonctions d'onde sont localisées rendant une description avec une symétrie cylindrique impossible. La structure électronique ainsi que les charges des ions de carbone, d'azote, d'oxygène et d'hydrogène sont rappelées dans le tableau 3.1.

| Élément              | H            | C                | N                | O                |
|----------------------|--------------|------------------|------------------|------------------|
| Ion                  | $\text{H}^+$ | $\text{C}^{4+}$  | $\text{N}^{5+}$  | $\text{O}^{6+}$  |
| Électrons de valence | $1s$         | $2s^2$<br>$2p^2$ | $2s^2$<br>$2p^3$ | $2s^2$<br>$2p^4$ |

TABLE 3.1 – Degrés de liberté électroniques et ioniques des atomes traités dans ce modèle.

Les pseudopotentiels utilisés sont ceux fournis par Goedecker *et al.* (1998) :

$$\begin{aligned}
 V_{\text{Psp}}^{\text{Goe}}(r)\varphi_i(\vec{r}) &= V_{\text{loc}}(|\vec{r} - \vec{R}|, r_{\text{loc}}) \varphi_i(\vec{r}) \\
 &+ \int d\vec{r}' V_{\text{non-loc}}(|\vec{r} - \vec{R}|, |\vec{r}' - \vec{R}|, r_{\text{non-loc}}) \varphi_i(\vec{r}') \quad (3.20) \\
 V_{\text{loc}}(r, r_{\text{loc}}) &= -\frac{Z_\alpha}{r} \operatorname{erf}\left(\frac{r}{\sqrt{2}r_{\text{loc}}}\right) + \exp\left(-\frac{r^2}{2(r_{\text{loc}})^2}\right) \left[C_1 + C_2 \left(\frac{r}{r_{\text{loc}}}\right)^2\right] \\
 V_{\text{non-loc}}(r, r', r_{\text{non-loc}}) &= p(r, r_{\text{non-loc}}) h_0 p(r', r_{\text{non-loc}}) \\
 \text{avec } p(r, r_{\text{non-loc}}) &= \frac{\sqrt{2}}{(r_{\text{non-loc}})^{3/2} \sqrt{\Gamma(3/2)}} \exp\left(-\frac{r^2}{2(r_{\text{non-loc}})^2}\right)
 \end{aligned}$$

$Z_\alpha$  est la charge de l'ion  $\alpha$ ,  $p(r, r_{\text{non-loc}})$  est le projecteur radial dans le terme non-local. Le tableau 3.2 liste l'ensemble des paramètres,  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $h_0$ ,  $r_{\text{loc}}$  et  $r_{\text{non-loc}}$ , de ces pseudopotentiels pour les différents atomes étudiés.

|   | $r_{\text{loc}}$ [ $a_0$ ] | $C_1$ [Ry] | $C_2$ [Ry] | $h_0$ [Ry] |
|---|----------------------------|------------|------------|------------|
| H | 0.2                        | -4.180237  | 0.725075   | 0          |
| C | 0.348830                   | -8.513771  | 1.228432   | 9.522842   |
| N | 0.289179                   | -12.23482  | 1.766407   | 13.552243  |
| O | 0.247621                   | -16.580318 | 2.395701   | 18.266917  |

TABLE 3.2 – Valeurs des paramètres des pseudopotentiels de Goedecker *et al.* (1998)  $r_{\text{loc}}$ ,  $C_1$ ,  $C_2$  et  $h_0$  pour chaque élément étudié.

Dans notre modèle, les paramètres  $C_1$ ,  $C_2$  et  $h_0$  ont été ré-ajustés pour que  $r_{\text{loc}} = r_{\text{non-loc}} = \text{constante}$ , quels que soient les atomes, pour une bonne représentabilité des pseudopotentiels sur le réseau. Cette constante permet de fixer le pas de réseau :

$$\Delta_i = \sqrt{2 \ln 2} \times r_{\text{loc}} \quad (3.21)$$

Au début de ma thèse, le meilleur compromis entre le temps de calcul et la précision physique pour tous les éléments chimiques a été atteint pour  $r_{\text{loc}} = 0.35 a_0$  et donc un pas de réseau  $\Delta_i = 0.412 a_0$ . Depuis, le ré-ajustement des paramètres des pseudopotentiels a été poursuivi pour atteindre des  $r_{\text{loc}} = 0.8 a_0$ . Cependant la validation de ces nouveaux paramètres sur des molécules mixtes et sur des processus dynamiques n'est pas achevée au jour d'aujourd'hui. Comparé au pas de  $0.8 a_0$  dans le cas des agrégats de sodium, on perd quasiment un facteur deux, ce qui entraîne que les systèmes organiques étudiés devront être nécessairement plus petits.

Le tableau 3.3 liste l'ensemble des paramètres ré-ajustés des pseudopotentiels utilisés pour différentes valeurs de  $r_{\text{loc}} (= r_{\text{non-loc}})$  pour chaque atome étudié.

## Résultats sur l'état fondamental

Le point de départ pour ré-ajuster les paramètres des pseudopotentiels a été de retrouver des valeurs correctes du potentiel d'ionisation (IP) et du gap entre l'HOMO

|   | $r_{\text{loc}} [a_0]$ | $C_1 [\text{Ry}]$ | $C_2 [\text{Ry}]$ | $h_0 [\text{Ry}]$ |
|---|------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| H | 0.30                   | 1.0               | 0                 | -1.615            |
|   | 0.35                   | 1.0               | 0                 | -1.49             |
|   | 0.40                   | 1.0               | 0                 | -1.4              |
|   | 0.45                   | 0.89922           | -0.55678          | -0.96690          |
|   | 0.50                   | 0.57795           | -0.16772          | -0.99883          |
| C | 0.30                   | -10.21217         | 0                 | 21.66319          |
|   | 0.35                   | -8.93436          | 0                 | 11.74036          |
|   | 0.40                   | -8.10538          | 0                 | 7.86786           |
|   | 0.45                   | -6.56414          | -0.44623          | 7.83430           |
|   | 0.50                   | 2.364383          | -2.67996          | 3.97096           |
| N | 0.30                   | -21.82113         | 2.66949           | 15.64679          |
|   | 0.35                   | -11.95612         | 0.18299           | 10.25907          |
|   | 0.40                   | -4.42195          | -1.66496          | 7.05462           |
|   | 0.50                   | 3.77280           | -3.55098          | 3.49530           |
| O | 0.30                   | -8.53749          | -1.98962          | 13.97526          |
|   | 0.35                   | -0.81710          | -3.75198          | 8.96098           |
|   | 0.40                   | 3.11991           | -4.52470          | 6.02930           |
|   | 0.50                   | 5.47318           | -4.71957          | 2.95113           |

TABLE 3.3 – Valeurs ré-ajustées des paramètres des pseudopotentiels de Goedecker *et al.* (1998)  $C_1$ ,  $C_2$  et  $h_0$  pour différentes valeurs de  $r_{\text{loc}} (= r_{\text{non-loc}})$  pour chaque élément étudié. Dans cette thèse, sauf mention contraire,  $r_{\text{loc}}$  sera pris égal à  $0.35 a_0$ .

et le LUMO pour les différents atomes.

Le tableau 3.4 donne les valeurs de l'IP et du gap en les comparant avec les valeurs de NIST (2011). Dans le cas de l'IP, nous avons un très bon accord entre notre modèle et les résultats expérimentaux puisque l'erreur relative est inférieure à 1 %, à l'exception de l'oxygène où l'erreur relative est un peu plus élevée, de l'ordre de 5 %. En ce qui concerne le gap, les erreurs relatives sont de l'ordre de 10 %, ce qui est très acceptable.

Une autre observable importante est l'énergie des orbitales. Le tableau 3.5 résume

|          |                             | H       | C      | N       | O       |
|----------|-----------------------------|---------|--------|---------|---------|
| IP [eV]  | NIST (2011)                 | 13.600  | 11.259 | 14.534  | 13.623  |
|          | $r_{\text{loc}} = 0.35 a_0$ | 13.583  | 11.326 | 14.714  | 14.283  |
|          | Erreur relative             | 0.12 %  | 0.59 % | 0.12 %  | 4.845 % |
| Gap [eV] | NIST (2011)                 | 12.631  | 2.971  | 4.607   |         |
|          | $r_{\text{loc}} = 0.35 a_0$ | 11.217  | 2.676  | 4.077   |         |
|          | Erreur relative             | 11.19 % | 9.93 % | 11.50 % |         |

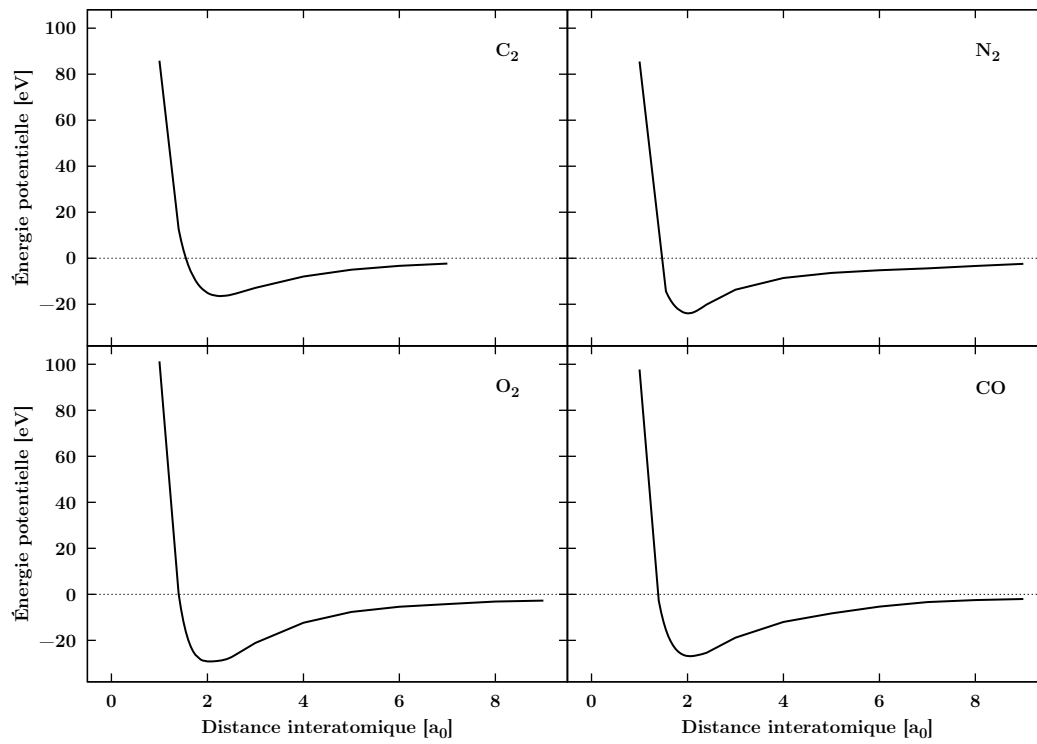
TABLE 3.4 – Potentiel d'ionisation (IP) et gap HOMO-LUMO pour les éléments C, N, O et H calculés dans notre modèle et comparés avec des données expérimentales (NIST 2011) pour l'IP et des calculs de fonctionnelle de la densité (NIST 2011) pour le gap. L'erreur relative correspondante est aussi indiquée.

les différentes valeurs des énergies des niveaux électroniques pour les électrons de valence et les confronte avec des calculs tous électrons (NIST 2011). Typiquement, on observe que l'erreur relative est inférieure ou de l'ordre de 10 %, ce qui est satisfaisant. On peut noter que pour le carbone et l'azote, les énergies des niveaux électroniques sont d'autant plus précis qu'ils sont proches de la surface de Fermi. En ce qui concerne l'oxygène, la précision sur les énergies des niveaux électroniques semble plus aléatoire.

|   | Énergies des orbitales [eV] |                             | Erreur relative |
|---|-----------------------------|-----------------------------|-----------------|
|   | NIST (2011)                 | $r_{\text{loc}} = 0.35 a_0$ |                 |
| H | -13.557                     | -13.583                     | 0.19 %          |
| C | -22.309                     | -20.031                     | 10.21 %         |
|   | -15.657                     | -17.216                     | 9.96 %          |
|   | -11.677                     | -11.326                     | 3.01 %          |
| N | -28.524                     | -26.252                     | 7.96 %          |
|   | -19.745                     | -21.579                     | 9.29 %          |
|   | -15.444                     | -14.714                     | 4.72 %          |
| O | -36.303                     | -32.571                     | 10.28 %         |
|   | -29.135                     | -29.309                     | 0.59 %          |
|   | -19.048                     | -18.287                     | 4.16 %          |
|   | -16.435                     | -16.575                     | 0.85 %          |
|   | -14.022                     | -14.283                     | 1.86 %          |

TABLE 3.5 – Énergies des orbitales des électrons de valence pour les éléments H, C, N et O calculées dans notre modèle et comparées avec des calculs tous électrons de type Hartree-Fock (NIST 2011). L'erreur relative correspondante est aussi indiquée.

Un autre test de la stabilité de la paramétrisation de notre pseudopotentiel consiste à calculer les surfaces d'énergie potentielle pour des dimères organiques et des petites molécules (telles que le méthane ou l'éthylène) et de comparer certaines propriétés statiques avec des données expérimentales et théoriques. La figure 3.4 représente la surface d'énergie potentielle pour les dimères : C<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CN et CO, et le tableau 3.6 résume les informations pour les dimères précédents et quelques petites molécules (NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) en représentant les erreurs relatives de nos données par rapport aux données expérimentales de NIST (2011) pour les longueurs de liaison, le potentiel d'ionisation, les énergies de liaison et les fréquences de vibration. Le tableau B.1 (annexe B) donne plus de détails sur ces différentes observables. On constate que les longueurs de liaison sont bien reproduites : l'erreur relative est de quelques pour cent ( $\leq 5$  %), sauf pour le dioxygène ( $\simeq 10$  %). Goedecker *et al.* (1996) ont calculé les longueurs de liaison de N<sub>2</sub>, CO, NH<sub>3</sub> et CH<sub>4</sub> (se reporter au tableau B.1 pour les valeurs exactes). L'erreur relative de nos calculs avec ceux de Goedecker *et al.* (1996) est inférieure à 1 % quelles que soient les molécules. Plus précisément, les erreurs relatives sont respectivement de 0.38 %, 0.21 %, 0.96 % et 0.86 %. Cette comparaison souligne très fortement un reparamétrage efficace des pseudopotentiels. En outre, pour les autres propriétés statiques et quelle que soit la molécule considérée, l'erreur relative est toujours inférieure à 20 % (à l'exception de

FIGURE 3.4 – Surfaces d'énergie potentielle des dimères  $C_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CN$  et  $CO$ .

|          | Erreur relative (%)  |       |                      |                       |
|----------|----------------------|-------|----------------------|-----------------------|
|          | $L_{\text{liaison}}$ | IP    | $E_{\text{liaison}}$ | $\omega_{\text{osc}}$ |
| $C_2$    | 3.32                 | 12.01 | 16.10                | 16.86                 |
| $N_2$    | 2.94                 | 1.02  | 8.40                 | 10.17                 |
| $O_2$    | 9.86                 | 14.47 | 70.00                | 18.26                 |
| $CO$     | 4.69                 | 2.79  | 10.10                | 16.31                 |
| $CN$     | 4.37                 | 4.77  | 2.44                 |                       |
| $NH_3$   | 1.03                 | 19.30 | 10.37                |                       |
| $CH_4$   | 0.62                 | 11.68 | 2.98                 |                       |
| $C_2H_4$ | 5.01<br>2.08         | 9.77  | 9.42                 |                       |

TABLE 3.6 – Erreur relative (en %) de certaines propriétés statiques (longueur de liaison  $L_{\text{liaison}}$ , potentiel d'ionisation IP, énergie de liaison  $E_{\text{liaison}}$  et fréquence de vibrations  $\omega_{\text{osc}}$ ) des dimères :  $C_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CN$ ,  $CO$ , et de quelques molécules organiques :  $NH_3$ ,  $CH_4$  et  $C_2H_4$ . Les deux valeurs liées à la longueur de liaison pour  $C_2H_4$  désignent respectivement l'erreur relative associée à la liaison C–C et la liaison C–H.

l'énergie de liaison du dioxygène qui est totalement fausse), ce qui met bien évidence la solidité de notre modèle.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la grille utilisée dans nos calculs est entièrement définie par son pas de réseau et le nombre de points dans chaque direction. Le pas est déterminé par le pseudopotentiel utilisé, et comme nous l'avons montré, le paramétrage des pseudopotentiels utilisé est robuste. Dans la section suivante, nous allons examiner l'influence de la taille de la boîte  $V_{\text{box}}$  qui est fixée par le nombre de points dans chaque direction. D'autre part, un des aspects majeurs de notre modèle est de pouvoir effectuer des calculs de dynamique sur les systèmes étudiés et d'analyser les observables électroniques. Or un des paramètres importants est le nombre de points absorbants sur la grille  $n_{\text{abs}}$ . Nous examinerons aussi son impact dans nos calculs.

### Analyse des calculs de dynamique

Afin de valider notre modèle, il faut que les résultats obtenus soient le plus indépendants de la taille de la boîte tant que celle-ci est suffisamment grande pour qu'il n'y ait pas d'émission électronique s'il n'y a pas d'excitation. Par la suite, l'ensemble des calculs ont été effectués dans une boîte cubique telle que les nombres de points dans chaque direction soient égaux :  $V_{\text{box}} = k_{\text{box}}^3$  avec  $k_{\text{box}} = n_x = n_y = n_z \in \mathbb{N}$ .

Avant de nous intéresser à l'émission électronique, nous avons regardé la réponse optique de  $\text{N}_2$  pour différentes tailles de boîtes :  $V_{\text{box}} = 64^3, 72^3$  et  $96^3$  qui est représenté sur la figure 3.5. On remarque que les spectres obtenus ont quasiment la même forme quelle que soit la taille de la boîte. En particulier, les pics principaux

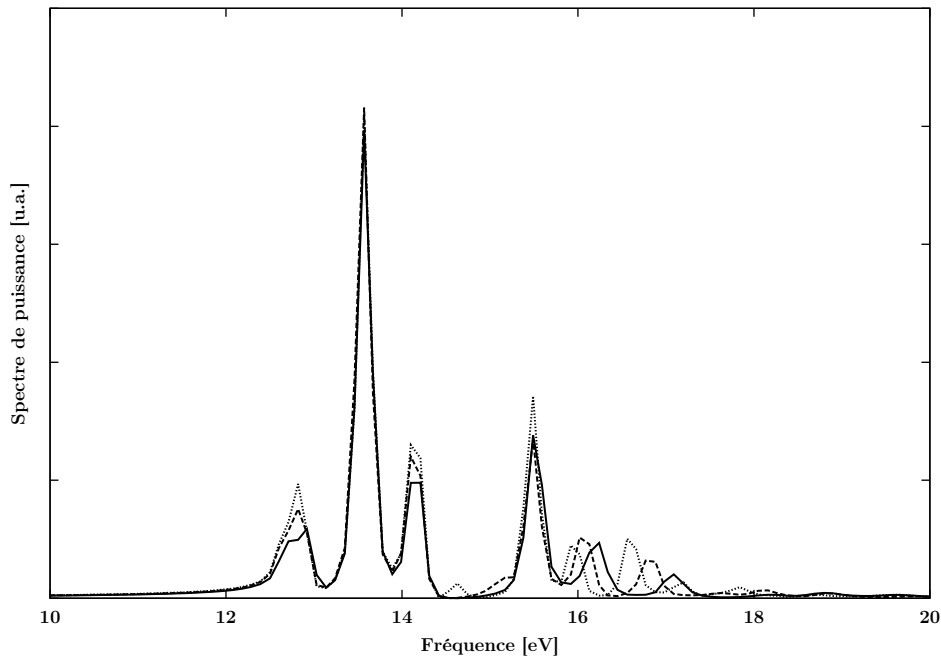


FIGURE 3.5 – Réponse optique de  $\text{N}_2$  pour différentes tailles de boîtes :  $64^3$  (trait plein),  $72^3$  (tirets) et  $96^3$  (pointillés).

se retrouvent aux mêmes fréquences. La hauteur des pics est sensiblement la même bien que l'on note que les pics soient légèrement plus grands pour les boîtes de plus grande taille.

Dans la section 3.4.2, nous avons indiqué que des conditions aux limites absorbantes sont utilisées pour supprimer les électrons ionisés. En particulier, le nombre d'électrons émis est défini comme étant la différence entre la charge du système à l'instant  $t = 0$  et celle à l'instant  $t$  (éq. 3.13). Deux paramètres sont cruciaux pour cette observable, le nombre de points absorbant  $n_{\text{abs}}$  qui définit la région d'absorption et la taille de la boîte  $V_{\text{box}}$ . En effet, si la taille de la boîte est trop petite, l'ionisation mesurée devient trop grande et non-physique. C'est particulièrement délicat avec les agrégats métalliques pour lesquels les fonctions d'onde électroniques ont une grande extension spatiale. C'est un peu moins critique pour les systèmes organiques puisque les orbitales correspondantes sont localisées. Nous avons donc exploré l'influence de ces deux paramètres sur l'ionisation totale  $N_{\text{esc}}$  et le moment dipolaire  $\vec{D}$ .

Le tableau 3.7 représente l'ionisation totale  $N_{\text{esc}}$ , enregistrée à  $t = 50$  fs, des dimères suivants :  $\text{C}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{CN}$ , irradiés par une impulsion laser de 24 fs, pour différentes tailles de boîte mais avec un nombre de points absorbant identique,  $n_{\text{abs}} = 5$ . La fréquence du laser et son intensité ont été choisies pour que l'ionisation totale soit du même ordre de grandeur pour tous les dimères :  $0.013 \leq N_{\text{esc}} \leq 0.020$ . Les fréquences du laser  $\omega_{\text{las}}$  pour  $\text{C}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{CN}$  sont respectivement de 10.61 eV, 13.2 eV, 10.07 eV, 15.37 eV et 12.93 eV. Les intensités du laser  $I_{\text{las}}$  sont respectivement de  $10^{11}$  W/cm<sup>2</sup> pour  $\text{C}_2$  et  $\text{CO}$ , de  $10^{12}$  W/cm<sup>2</sup> pour  $\text{O}_2$  et  $10^{13}$  W/cm<sup>2</sup> pour  $\text{N}_2$  et  $\text{CN}$ . Les simulations sont effectuées sur quelques dizaines de femtosecondes (ici 50 fs) afin que l'émission électronique directe soit complète. On observe que les valeurs sont très proches quels que soient les dimères considérés. D'autre part,  $N_{\text{esc}}$  est légèrement plus élevé pour les boîtes plus petites, ce qui est logique, puisque la région de propagation sans absorption est plus petite pour les boîtes plus petites à  $n_{\text{abs}}$  constant. La figure 3.6 donne le spectre de puissance du moment dipolaire des dimères  $\text{N}_2$  et  $\text{CO}$  pour les calculs précédents. On retrouve la même forme pour le spectre ainsi que le pic à la fréquence de l'impulsion laser qui domine l'excitation du système. On a donc une faible dépendance de l'émission électronique et du moment dipolaire à la taille de la boîte, ce qui souligne la cohérence de notre modèle.

En conservant les mêmes paramètres du laser que précédemment, nous avons étudié l'influence de la taille de la région d'absorption définie par  $n_{\text{abs}}$  sur l'ionisation totale et le moment dipolaire pour une taille de boîte constante  $V_{\text{box}} = 64^3$ . Les résultats sont représentés dans la table 3.8 et sur la figure 3.7. L'ionisation totale est comparable quelle que soit la valeur de  $n_{\text{abs}}$ . Elle est plus grande pour un nombre de points d'absorption plus élevé puisque la région d'absorption est alors plus grande à taille de boîte fixe. Comme dans le cas précédent, le spectre de puissance des dimères  $\text{C}_2$  (à gauche) et  $\text{CN}$  (à droite) sont analogues pour les différentes valeurs de  $n_{\text{abs}}$  et indiquent bien la fréquence de l'impulsion laser.

À la lumière de ces résultats, la méthode numérique utilisée apparaît robuste et stable. La précision sur toutes les observables de l'état fondamental n'atteint certes pas la précision des calculs de chimie théorique mais reste satisfaisante. Il est

|              | Nombre d'électrons émis $N_{\text{esc}}$ |                         |                         |
|--------------|------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|
|              | $V_{\text{box}} = 64^3$                  | $V_{\text{box}} = 72^3$ | $V_{\text{box}} = 96^3$ |
| $\text{C}_2$ | 0.0195                                   | 0.0188                  | 0.0174                  |
| $\text{N}_2$ | 0.0186                                   | 0.0175                  | 0.0165                  |
| $\text{O}_2$ | 0.0162                                   | 0.0160                  | 0.0154                  |
| CO           | 0.0193                                   | 0.0191                  | 0.0190                  |
| CN           | 0.0160                                   | 0.0149                  | 0.0138                  |

TABLE 3.7 – Ionisation totale  $N_{\text{esc}}$  pour plusieurs dimères irradiés pour différentes tailles de boîtes  $V_{\text{box}}$ , enregistrée à  $t = 50$  fs, pour  $n_{\text{abs}} = 5$ .

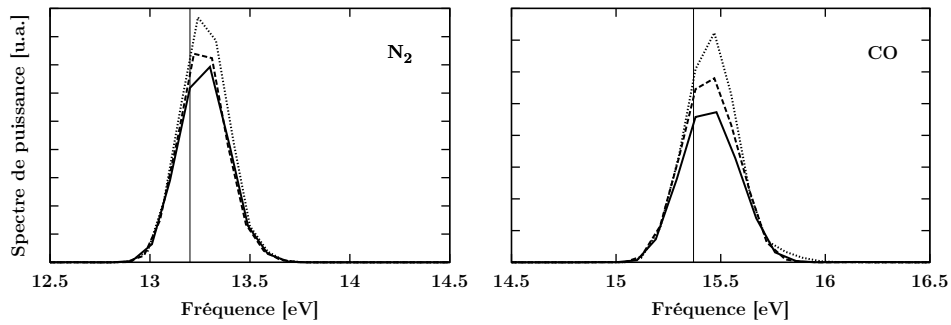


FIGURE 3.6 – Spectre de puissance du moment dipolaire pour  $\text{N}_2$  (à gauche) et  $\text{CO}$  (à droite) irradiés, pour différentes tailles de boîtes  $V_{\text{box}}$  :  $64^3$  (trait plein),  $72^3$  (tirets) et  $96^3$  (pointillés). Le trait vertical indique la fréquence du laser.

|              | Nombre d'électrons émis $N_{\text{esc}}$ |                      |                      |
|--------------|------------------------------------------|----------------------|----------------------|
|              | $n_{\text{abs}} = 4$                     | $n_{\text{abs}} = 5$ | $n_{\text{abs}} = 6$ |
| $\text{C}_2$ | 0.0186                                   | 0.0195               | 0.0201               |
| $\text{N}_2$ | 0.0184                                   | 0.0186               | 0.0194               |
| $\text{O}_2$ | 0.0159                                   | 0.0162               | 0.0181               |
| CO           | 0.0180                                   | 0.0193               | 0.0205               |
| CN           | 0.0152                                   | 0.0160               | 0.0170               |

TABLE 3.8 – Ionisation totale  $N_{\text{esc}}$  pour plusieurs dimères irradiés pour différents nombres de points d'absorption  $n_{\text{abs}}$ , enregistrée à  $t = 50$  fs, pour  $V_{\text{box}} = 64^3$ .

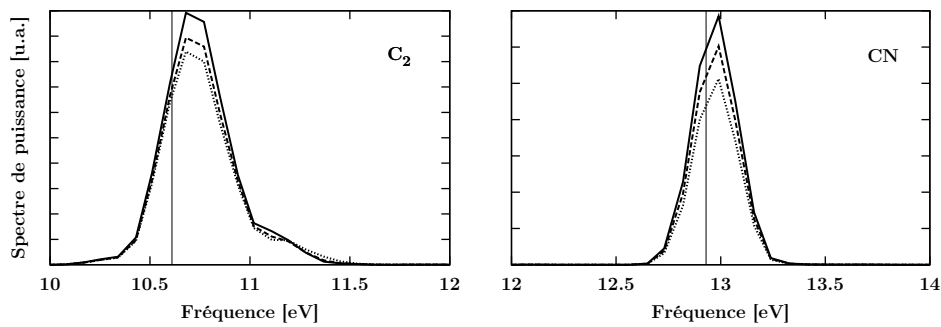


FIGURE 3.7 – Spectre de puissance du moment dipolaire pour  $\text{C}_2$  (à gauche) et  $\text{CN}$  (à droite) irradiés, pour différents nombres de points d'absorption  $n_{\text{abs}}$  : 4 (trait plein), 5 (tirets) et 6 (pointillés). Le trait vertical indique la fréquence du laser.

important de souligner que la fiabilité sur les observables lors des calculs dynamiques est excellente.

~~~~~

Chapitre 4

Déplétion d'agrégats de sodium

L'utilisation d'impulsions laser femtosecondes a permis d'étudier des processus dynamiques comme des réactions chimiques ou l'interaction entre la matière et le rayonnement sur des temps de l'ordre des mouvements électroniques. On peut donc étudier la réponse d'un système, un agrégat ou une molécule par exemple, à cette perturbation.

D'autre part, les récents progrès dans le développement des lasers à électrons libres (FEL pour «Free Electron Laser») permettent d'utiliser des faisceaux laser dans les hautes fréquences avec de très grandes intensités. La nature du couplage laser-matière change a priori lorsqu'on passe du régime infrarouge aux excitations avec des impulsions laser VUV, XUV ou même rayons X. Cela concerne aussi bien les processus d'ionisation que les mécanismes d'absorption de l'énergie.

Nous nous sommes intéressés au mécanisme d'émission électronique des agrégats métalliques de sodium, Na_n , irradiés par des impulsions laser femtosecondes dans le domaine proche de l'optique et dans le domaine de l'ultraviolet.

Ce chapitre se présente de la manière suivante : dans un premier temps, nous introduisons les FEL ; puis nous rappelons le cadre théorique et les différents paramètres utilisés lors de nos calculs. Ensuite, nous exposons l'étude effectuée sur de petits agrégats de sodium de la déplétion des états électroniques qui représente la perte de densité de chaque niveau électronique (cf. sec. 3.4.3). Nous terminons par l'étude de la distribution en énergie cinétique des électrons émis qui est une observable accessible expérimentalement à l'aide la spectroscopie de photoélectrons.

4.1 Les lasers à électrons libres (FEL)

Les photons ont depuis longtemps été un outil majeur pour étudier la structure électronique des molécules (Weissbluth 1978) et des agrégats (Kreibig & Vollmer (1993) et Haberland (1994)). Au début, on ne mesurait que le spectre d'excitation grâce à la spectroscopie de photo-absorption. Mais les énormes progrès réalisés sur les sources de lumière cohérente et sur les détecteurs ont permis la diversification et l'amélioration des expériences portant sur l'interaction entre les photons et les molécules ou les agrégats. On peut brièvement citer la dynamique violente des agrégats irradiés par des faisceaux laser infrarouge à haute intensité aboutissant à une émission d'électrons énergétiques, d'ions, de rayons X et même à des réactions nucléaires, voir par exemple, McPherson *et al.* (1994); Springate *et al.* (2003); Zweiback *et al.* (2002); Saalman *et al.* (2006). De plus, l'utilisation des impulsions laser de quelques femtosecondes a ouvert un nouveau champ de recherche sur la spectroscopie femtoseconde permettant de tracer la dynamique ionique et électronique des molécules et des agrégats, voir par exemple, Zewail (2000); Posthumus (2004); Carley *et al.* (2005); Hertel & Radloff (2006). Du côté des observables, de nombreuses informations peuvent être révélées par l'analyse de la spectroscopie de photoélectrons et la distribution angulaire des électrons émis par le système excité (Berkowitz 1979). Les outils expérimentaux pour de telles analyses ont aussi été développés et grandement utilisés depuis (pour le domaine de la physique des agrégats, voir Reinhard & Suraud (2003)).

Un récent progrès est la possibilité d'utiliser des sources de lumière cohérente depuis le proche infrarouge jusqu'à l'ultraviolet, voire même jusqu'aux rayons X. En particulier, une source extrêmement intéressante est le FEL (Brau 1990) qui délivre des impulsions laser femtosecondes dans les hautes fréquences ($1 \text{ eV} \lesssim \hbar\omega_{\text{las}} \lesssim 50 \text{ eV}$) et pour grandes intensités, jusqu'à $10^{18-20} \text{ W/cm}^2$. À titre de comparaison, dans le domaine du visible, les fréquences varient de 1 eV à 4 eV et les intensités vont jusqu'à $10^{13-14} \text{ W/cm}^2$. La figure 4.1 compare les différentes sources en fonction des énergies qu'elles peuvent atteindre et de la durée des impulsions laser.

Du fait de l'absence de miroirs adaptés, le phénomène de pompage laser utilisé dans les lasers classiques ne peut être employé pour produire de la lumière dans une large partie du spectre électromagnétique. Un principe de fonctionnement complètement différent doit alors être employé. Les lasers FEL ont un principe d'émission faisant intervenir des électrons non liés à un atome particulier. Ces électrons sont d'abord accélérés au sein d'accélérateurs de particules jusqu'à une énergie parfois supérieure à 15 GeV pour les lasers les plus puissants, puis passent au travers d'une série d'aimants dont les pôles sont inversés, appelée «onduleur». Il s'ensuit une trajectoire en zigzag des électrons et l'émission d'un rayonnement synchrotron. Les onduleurs peuvent faire jusqu'à plusieurs centaines de mètres permettant la production d'impulsions de lumière de longueur d'onde très courtes et très intenses.

Ces nouvelles technologies ont été depuis largement exploitées; se reporter à Pfeifer *et al.* (2006) pour une revue particulièrement détaillée. À titre d'exemple, on peut citer l'expérience pionnière de Wabnitz *et al.* (2002) portant sur l'irradiation d'agrégats de gaz rares avec de courtes impulsions laser de rayons X.

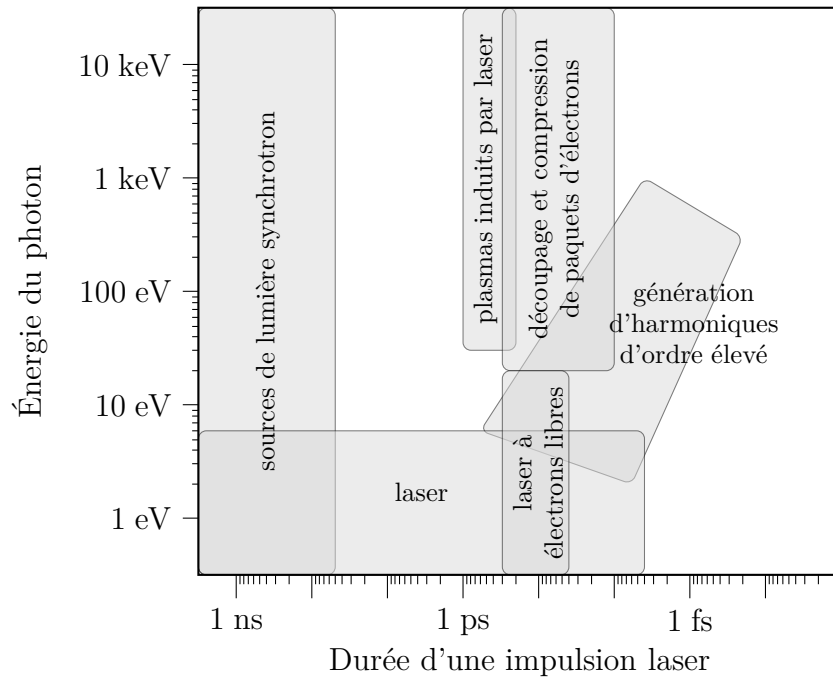


FIGURE 4.1 – Sources de laser et domaine en durée d'impulsion et en énergie de photons qu'elles peuvent atteindre. On remarque en particulier que les sources lasers à électrons libres (FEL) permettent de couvrir le domaine optique et une partie de l'ultraviolet (jusqu'à environ 50 eV) pour des impulsions de quelques centaines de femtosecondes. D'après Pfeifer *et al.* (2006).

4.2 Cadre théorique

Nous avons étudié les agrégats de sodium Na_8 , Na_9^+ , Na_{10} , Na_{11}^+ et Na_{22}^{2+} dans le cadre de la TD-LDA corrigée par ADSIC (cf. chap. 2 pour une description détaillée du modèle). Le calcul est donc restreint aux électrons de valence des agrégats, à partir de la couche 3s pour l'atome de sodium. L'élimination des électrons de cœur à l'aide des pseudopotentiels nécessite que les fréquences laser utilisées soient inférieures aux valeurs qui pourraient ioniser les électrons de cœur. Dans le cas d'un atome de sodium, les états éliminés 2p sont liés à -28.8 eV, l'énergie maximale du laser a été choisie à 19.4 eV, ce qui laisse une marge suffisante pour éviter d'ioniser les électrons de cœur. La structure électronique et les structures ioniques des agrégats de sodium étudiés sont respectivement rappelés dans le tableau 4.1 et la figure 4.2.

Comme nous l'avons précisé dans le chapitre 3, les champs et les fonctions d'onde sont décrits sur une grille régulière dans une boîte de taille finie. Dans le cas des agrégats métalliques, nous utilisons exclusivement une boîte cylindrique dont la taille est, respectivement pour la direction radiale et longitudinale (axe z) : 91×179 pour Na_8 , 45×91 pour Na_9^+ , 101×173 pour Na_{10} , 101×173 pour Na_{11}^+ , 91×173 pour Na_{22}^{2+} ; avec un pas de la grille égal à $0.8 a_0$. La durée du pas de temps pour propager les fonctions d'onde est de 4.8×10^{-3} fs. Nous utilisons une impulsion laser de 80 fs et les simulations sont effectuées sur plusieurs dizaines de femtosecondes (ici 190 fs) afin que l'émission électronique directe soit complète (voir la figure 3.3, p. 32). L'impulsion laser est polarisée suivant l'axe longitudinal.

Na ₈		Na ₉ ⁺		Na ₁₀		Na ₁₁ ⁺		Na ₂₂ ²⁺	
φ_i	ϵ_i	φ_i	ϵ_i	φ_i	ϵ_i	φ_i	ϵ_i	φ_i	ϵ_i
$1s^2$	-5.73	$1s^2$	-8.61	$1s^2$	-5.82	$1s^2$	-8.19	$1s^2$	-10.15
$1p_{x,y}^4$	-4.42	$1p_z^2$	-7.40	$1p_z^2$	-4.78	$1p_z^2$	-7.33	$1p_z^2$	-9.31
$1p_z^2$	-4.25	$1p_{x,y}^4$	-7.25	$1p_{x,y}^4$	-4.46	$1p_{x,y}^4$	-6.83	$1p_{x,y}^4$	-9.25
				$1d^2$	-3.63	$1d_z^2$	-6.34	$1d_{1,x,y}^4$	-8.27
								$1d_{2,x,y}^4$	-8.26
								$1d_z^2$	-8.20
								$2s^2$	-5.32

TABLE 4.1 – Pour chaque agrégat de sodium, on rappelle respectivement la structure électronique et les énergies des orbitales en eV. Le nombre en exposant indiqué pour chaque niveau électronique donne le nombre d'occupation.

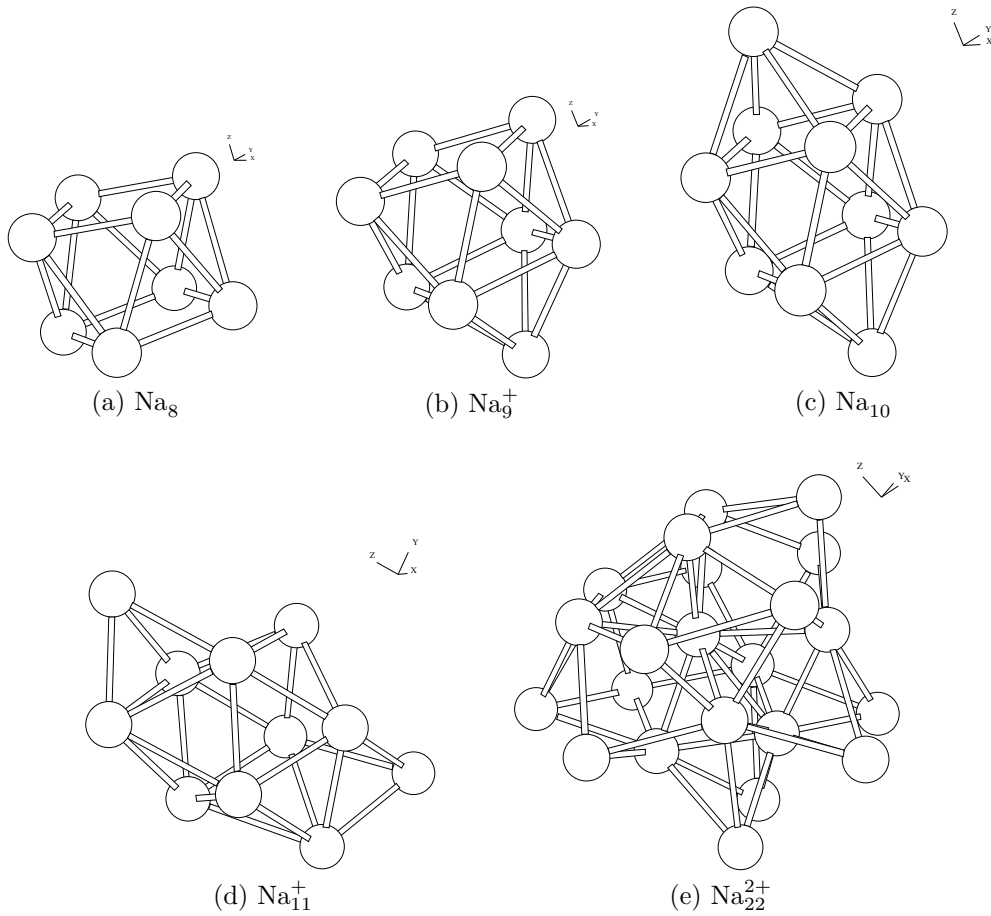


FIGURE 4.2 – Structure ionique des agrégats de sodium étudiés.

4.3 Étude de la déplétion des niveaux électroniques

Dans tous les cas étudiés, l'intensité du laser I_{las} est ajustée pour que l'ionisation totale reste faible afin de rester dans le régime perturbatif. L'amplitude des réponses et l'émission électronique sont alors respectivement corrélées au nombre total d'électrons émis N_{esc} et à l'intensité du laser I_{las} . Dans la suite, nous allons étudier la déplétion relative ν^i/N_{esc} du niveau électronique i qui est indépendante de l'intensité du laser dans le régime perturbatif. Ces travaux ont fait l'objet d'une publication (Vidal *et al.* 2010).

4.3.1 Na_8

Commençons par l'étude de Na_8 . Cet agrégat possède trois niveaux d'énergie distincts pour les électrons de valence, voir le tableau 4.1. L'agrégat est irradié par une impulsion laser de 80 fs au total et à plusieurs fréquences, allant de 8.16 eV à 19.04 eV. Toutes les fréquences sont supérieures au potentiel d'ionisation et suffisamment grandes pour ioniser tous les niveaux de valence dans un processus à un photon.

On peut supposer que la perturbation par un champ laser externe peut détériorer les niveaux que l'on souhaite examiner. Cet effet a été étudié par Pohl *et al.* (2000) et il a été montré que la perturbation dépend de la force du champ externe. Or l'effet peut être quantifié grâce au nombre d'électrons émis, de fortes perturbations étant associées à un ou plusieurs électrons émis, tandis qu'une émission de quelques pour cent seulement ne perturbe que peu les niveaux électroniques, comme le montre la figure 4.3 où l'on a représenté l'évolution temporelle de l'énergie des niveaux électroniques de Na_8 au cours d'une irradiation. En particulier, l'énergie des niveaux électroniques reste quasiment inchangée. L'intensité laser a donc été choisie proprement afin de garantir que l'on reste toujours dans le régime de faible perturbation. Pour cela, nous avons vérifié que l'énergie des niveaux électroniques restait toujours bien définie et quasiment constante dans le temps. Dans la figure 4.4, nous avons représenté le spectre de photoélectrons (PES) pour Na_8 irradié par un laser dont les fréquences sont dans le domaine de l'ultraviolet. Le PES met en évidence des couples typiques de pics correspondant à l'état $1s$ et $1p$ de Na_8 . Comme mentionné dans le chapitre précédent (sections 3.4.4), les pics se trouvent exactement à l'énergie cinétique de l'électron donnée par l'équation 3.18. Pour les deux fréquences, 9.52 eV et 19.04 eV, nous observons des processus à 1 et à 2 photons. De plus, quelles que soient les fréquences étudiées, les pics restent extrêmement étroits. Cela indique clairement que, pendant tout le processus dynamique, le niveau électronique n'a pas été modifié (Pohl *et al.* 2000). Cette figure démontre donc que, tant que l'ionisation reste faible (ici inférieure à 0.01), les états électroniques ne sont pas mélangés et que l'état fondamental peut être suivi et étudié dans nos simulations dynamiques.

L'intensité du laser I_{las} a été choisie pour suivre la déplétion des niveaux électroniques. Nous avons trouvé que la déplétion ne dépend pas de l'intensité tant que l'on reste dans le régime de faible émission. C'est pourquoi, l'intensité du laser est ajustée, dans tous les calculs menés, pour que le nombre total d'électrons émis N_{esc} soit du même ordre de grandeur pour des fréquences laser différentes, pour un même

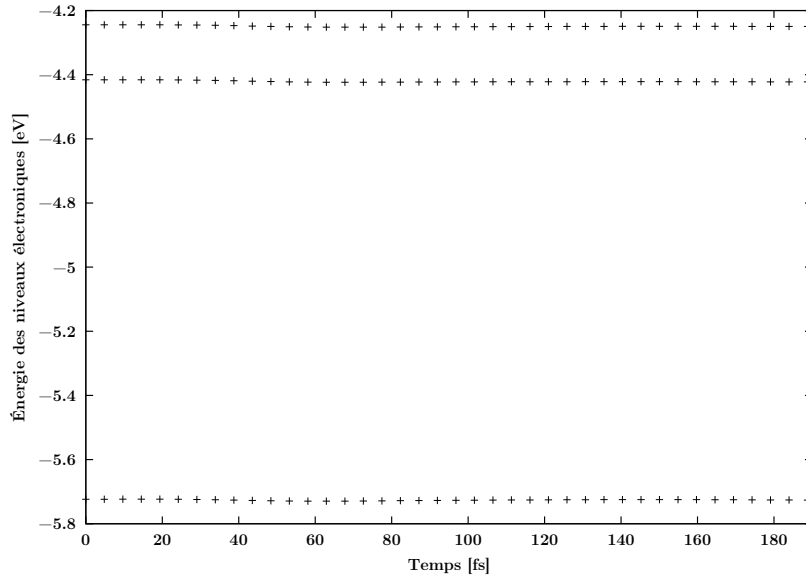


FIGURE 4.3 –
Évolution temporelle de l'énergie des niveaux électroniques de Na_8 irradié par une impulsion laser de 80 fs avec $\omega_{\text{las}} = 9.52$ eV et $I_{\text{las}} = 3 \times 10^{11}$ W/cm².

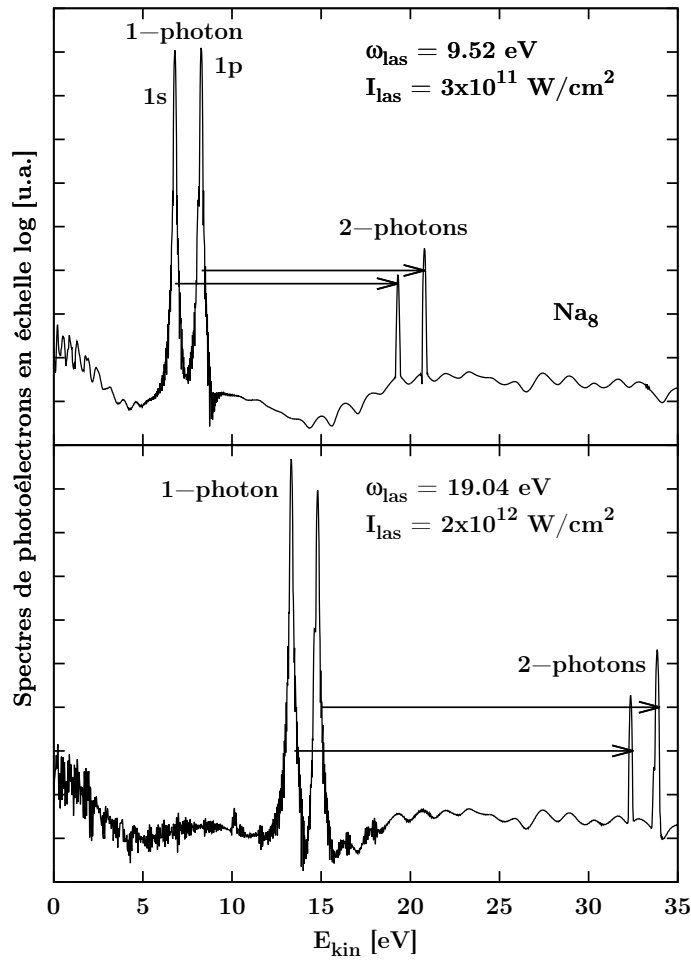


FIGURE 4.4 – Spectres de photoélectrons (en échelle logarithmique) calculé pour Na_8 irradié par une impulsion laser de 80 fs et pour deux fréquences laser ω_{las} et intensités laser I_{las} , comme indiquées sur la figure. Les flèches indiquent la valeur de décalage entre deux pics qui est égale à la fréquence laser.

agrégat. L'annexe C (p. 81) fournit les différentes valeurs des fréquences laser et des intensités associées pour l'ensemble des calculs effectués sur les agrégats de sodium. Pour les différents calculs réalisés sur Na_8 , N_{esc} est de l'ordre de 0.0034 électrons émis. La figure 4.5 montre l'ionisation relative $N_{\text{esc}}^i/N_{\text{esc}}$ et la déplétion relative ν^i/N_{esc} en fonction de la fréquence laser ω_{las} . Comme on peut le voir sur le panneau du haut, l'ionisation est dominée par les états $1p_{x,y}$, tandis que les états $1p_z$ et $1s$ varient avec une relative importance et se croisent près de 14.42 eV. L'ionisation de ces deux états reste toujours en-dessous de celle des états $1p_{x,y}$. Néanmoins, on peut remarquer que $N_{\text{esc}}^i/N_{\text{esc}}$ est pondérée explicitement par le nombre d'électrons initial dans l'état i (équ. 3.15). Or il y a 4 électrons dans les états $1p_{x,y}$, alors qu'il n'y a que 2 électrons dans l'état $1s$ et $1p_z$; ce qui explique la dominance de l'émission par les états $1p_{x,y}$.

Une meilleure comparaison des mécanismes d'ionisation est probablement celle

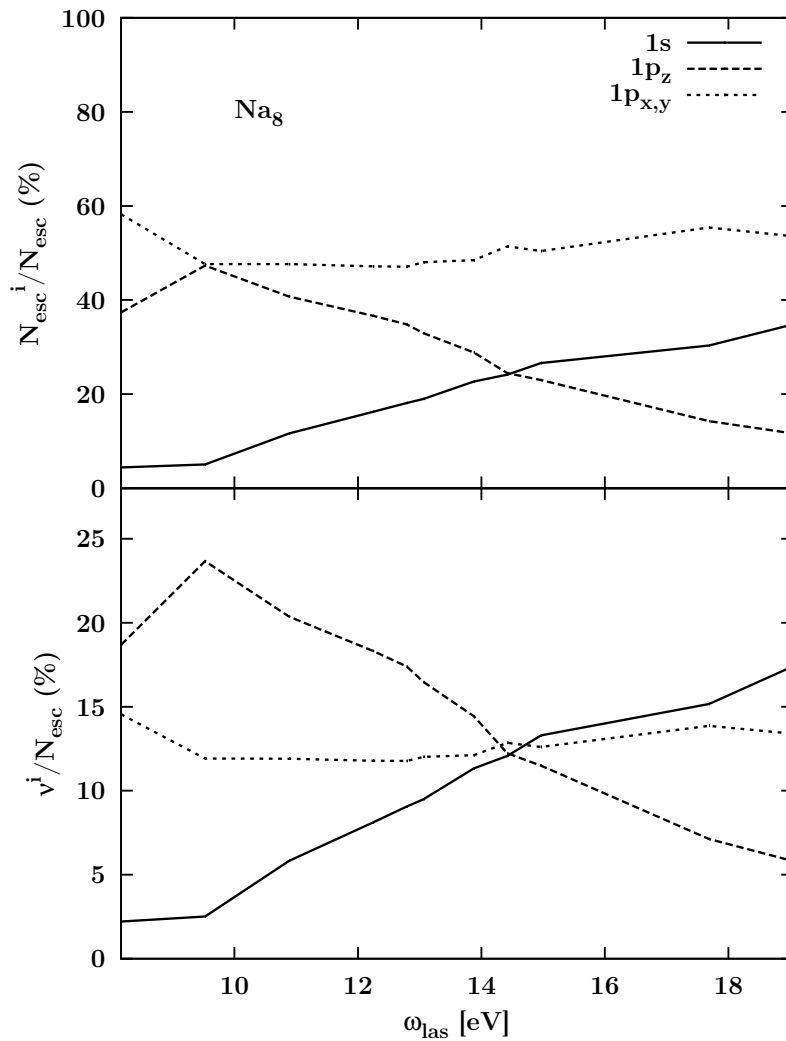


FIGURE 4.5 – Ionisation relative $N_{\text{esc}}^i/N_{\text{esc}}$ (en haut) et déplétion relative ν^i/N_{esc} (en bas) dans le cas de Na_8 irradié en fonction de la fréquence du laser ω_{las} ; $i = 1s, 1p_{x,y}$ et $1p_z$. La durée totale de l'impulsion laser est de 80 fs.

qui trace la déplétion relative des niveaux ν^i/N_{esc} (éq. 3.14) plutôt que l'ionisation relative. C'est ce qui est représenté dans le panneau du bas de la figure 4.5. Pour les faibles fréquences, l'ionisation provient essentiellement de l'HOMO ($1p_z$) ainsi que des états $1p_{x,y}$ qui sont énergétiquement proches de l'état dégénéré $1p_z$, alors que l'état $1s$ ne contribue que faiblement, d'un ordre de grandeur en moins. L'augmentation de la fréquence ne modifie quasiment pas la déplétion des états $1p_{x,y}$. Mais la déplétion de l'état $1s$ augmente sensiblement tandis que celle de l'état $1p_z$ diminue pour être en-dessous de celle des autres états pour les fréquences les plus grandes. Tous les états ont à peu près la même déplétion pour une fréquence proche de 14.4 eV. Au-dessus, la contribution de $1p_z$ ne cesse de diminuer tandis que celle de l'état $1s$ devient de plus en plus dominante. La déplétion des niveaux électroniques montre certaines fluctuations indiquant un comportement oscillant de la déplétion à une échelle plus petite. Ce point sera traité plus en détail à la fin de cette section (voir la figure 4.8).

Les résultats pour Na_8 indiquent que les impulsions laser à basse fréquence extraient des électrons préférentiellement depuis la surface de Fermi tandis que l'émission des électrons est équi-distribuée pour des impulsions à haute fréquence, avec une préférence pour l'état le plus lié. Nous allons vérifier que ce schéma de déplétion n'est pas accidentel en étudiant d'autres agrégats de sodium.

4.3.2 Na_9^+

L'agrégat Na_9^+ possède aussi trois niveaux d'énergie distincts pour les électrons de valence, voir le tableau 4.1. Il est aussi irradié par une impulsion laser de 80 fs au total et à plusieurs fréquences, allant de 9.52 eV à 19.04 eV. Comme précédemment, l'intensité du laser a été ajustée pour que le nombre total d'électrons émis N_{esc} soit relativement faible et du même ordre de grandeur quelles que soient les fréquences laser étudiées, se reporter à l'annexe C (p. 81) pour les détails des paramètres. Dans les calculs suivants, N_{esc} est de l'ordre de 0.0018 électrons émis. La figure 4.6 (en haut) montre la déplétion relative ν^i/N_{esc} en fonction de la fréquence laser ω_{las} pour Na_9^+ . Pour les faibles fréquences, l'ionisation provient essentiellement de l'état $1p_z$ ainsi que de l'HOMO $1p_{x,y}$. L'état $1s$ ne contribue que faiblement, comme dans le cas de Na_8 . L'augmentation de la fréquence ne modifie quasiment pas la déplétion de l'HOMO $1p_{x,y}$, ce qui peut s'expliquer par le fait que le laser est polarisé suivant l'axe z et donc interagit moins bien avec des états non alignés avec l'axe de polarisation. La déplétion de l'état $1s$ augmente sensiblement avec la fréquence du laser tandis que celle de l'état $1p_z$ diminue. Tous les états ont à peu près la même déplétion pour une fréquence proche de 12.8 eV. Au-delà de cette fréquence, la contribution de $1p_z$ ne cesse de diminuer tandis que celle de l'état $1s$ domine l'ionisation.

Ainsi, les résultats pour Na_9^+ confirment les observations faites sur Na_8 .

4.3.3 Na_{10}

Pour Na_{10} , l'agrégat possède quatre niveaux d'énergie distincts pour les électrons de valence (tableau 4.1). L'agrégat est toujours irradié par une impulsion laser de 80 fs au total et à plusieurs fréquences, allant de 9.52 eV à 19.04 eV. L'intensité

du laser est toujours ajustée pour que le nombre total d'électrons émis N_{esc} soit relativement faible et du même ordre de grandeur quelles que soient les fréquences laser étudiées (annexe C, p. 81). Dans les calculs suivants, N_{esc} est de l'ordre de 0.0034 électrons émis. La figure 4.6 (en bas) montre la déplétion relative ν^i/N_{esc} en fonction de la fréquence laser ω_{las} pour Na_{10} . Pour les faibles fréquences, l'ionisation provient essentiellement de l'état $1p_z$, et comme dans le cas précédent, la déplétion de l'état $1p_{x,y}$ n'est quasiment pas modifiée lorsque la fréquence du laser augmente. L'état $1d$ ne contribue que faiblement, ce qui peut s'expliquer par le fait qu'il est fortement dépeuplé pour des fréquences encore plus basses (inférieures à 8.16 eV). Comme dans les cas précédents, la déplétion de l'état $1s$ augmente avec la fréquence du laser tandis que celle de l'état $1p_z$ diminue.

Les résultats pour Na_{10} appuie les observations précédentes : les impulsions laser à basses fréquences s'attachent à supprimer des électrons depuis les états les moins

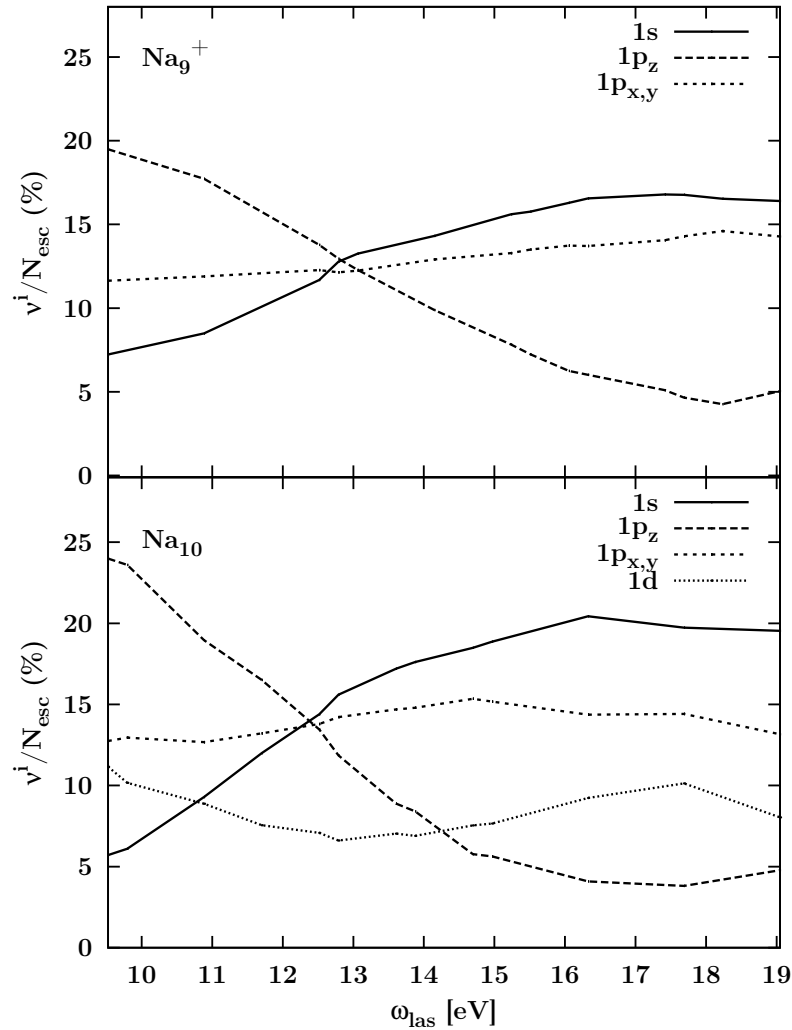


FIGURE 4.6 – Déplétion relative ν^i/N_{esc} dans le cas de Na_9^+ (en haut) et Na_{10} (en bas) irradiés en fonction de la fréquence du laser ω_{las} ; $i = 1s, 1p_{x,y}$ et $1p_z$ pour Na_9^+ et $i = 1s, 1p_{x,y}, 1p_z$ et $1d$ pour Na_{10} . La durée totale de l'impulsion laser est de 80 fs.

liés alors que les impulsions à hautes fréquences tendent à extraire des électrons de l'état le plus lié.

4.3.4 Na_{11}^+ et Na_{22}^{2+}

La figure 4.7 représente la déplétion en relation avec l'énergie des niveaux électroniques pour Na_{11}^+ (gauche) et Na_{22}^{2+} (droite). Trois cas sont comparés : 6.8 eV, 10.9 eV et 15.0 eV. La durée totale de l'impulsion laser est de 80 fs. L'intensité a été adaptée pour que dans tous les cas $N_{\text{esc}} = 0.0011$ pour Na_{11}^+ et $N_{\text{esc}} = 0.0047$ pour Na_{22}^{2+} (voir l'annexe C, p. 81), l'énergie des niveaux électroniques reste donc constante dans ce régime perturbatif.

Les tendances sont identiques aux cas précédents : pour de basses fréquences,

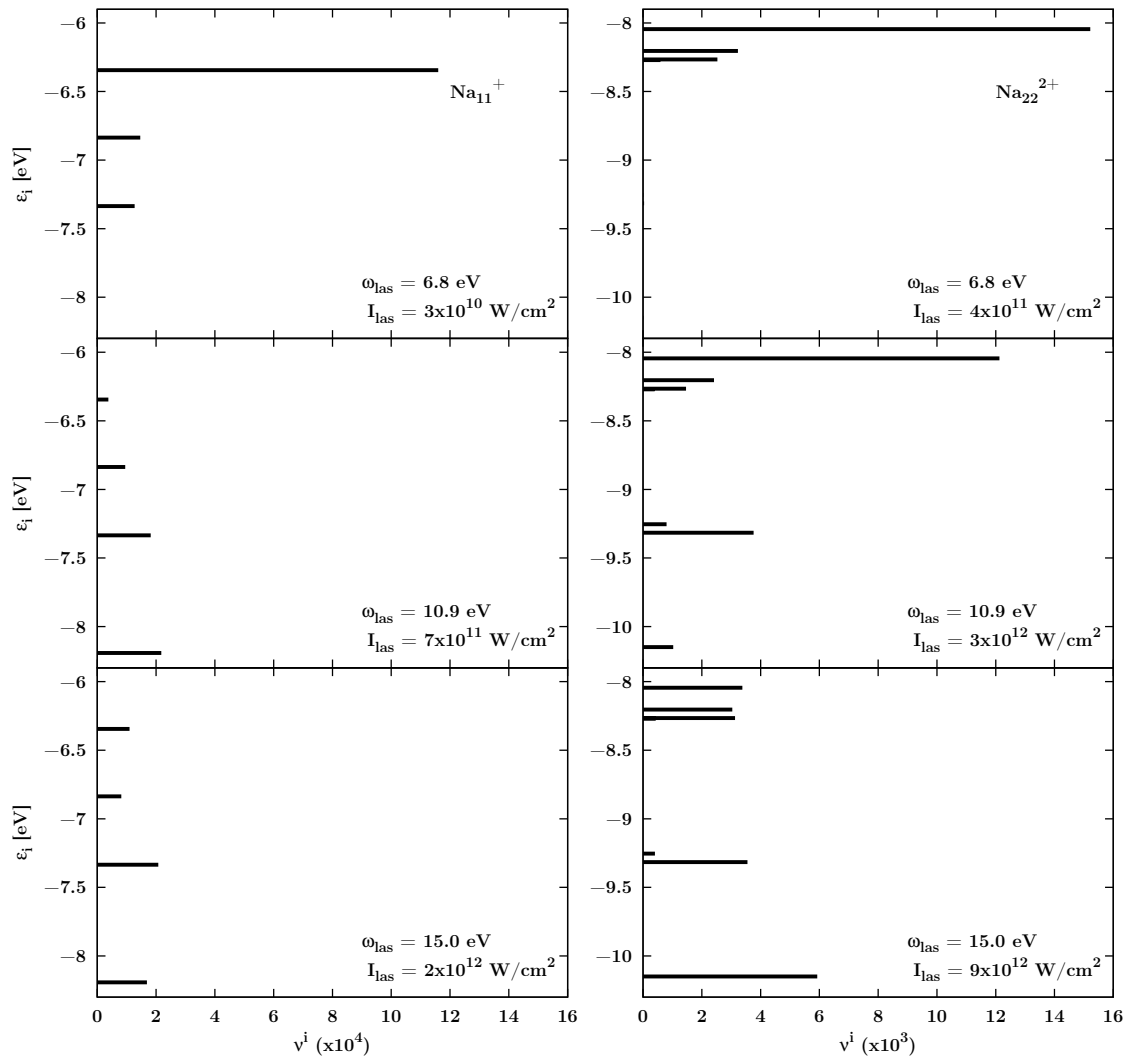


FIGURE 4.7 – Déplétion des niveaux électroniques ν^i dans le cas de Na_{11}^+ (gauche) et Na_{22}^{2+} (droite) pour trois fréquences laser ω_{las} et intensités I_{las} indiquées sur les figures. La déplétion d'un état électronique est représentée par la longueur de la barre horizontale tandis que sa position sur l'axe vertical indique son énergie.

l'émission provient principalement de l'HOMO tandis que l'augmentation de la fréquence accroît le poids des états plus profondément liés.

Il est important de noter que les résultats mis en évidence ci-dessus sont des tendances générales. La déplétion peut varier à cause du couplage entre la fonction d'onde mono-électronique et l'onde émise du continuum (Faisal 1987; Pohl *et al.* 2004). La figure 4.8 montre la déplétion relative de chaque état électronique occupé pour Na_{22}^{2+} en fonction de la fréquence du laser pour des quelques valeurs au-dessus de 15 eV. La déplétion peut varier sur des échelles de fréquence très courtes (comme c'est le cas pour l'état le plus lié à -10.14 eV) ainsi que sur des échelles de fréquence plus longues (comme c'est le cas pour le niveau à -9.25 eV et -8.04 eV. Cet exemple montre que la variation des déplétions peut fluctuer dans le détail. Néanmoins, ces détails restent minimales par rapport à l'effet robuste mis en évidence précédemment.

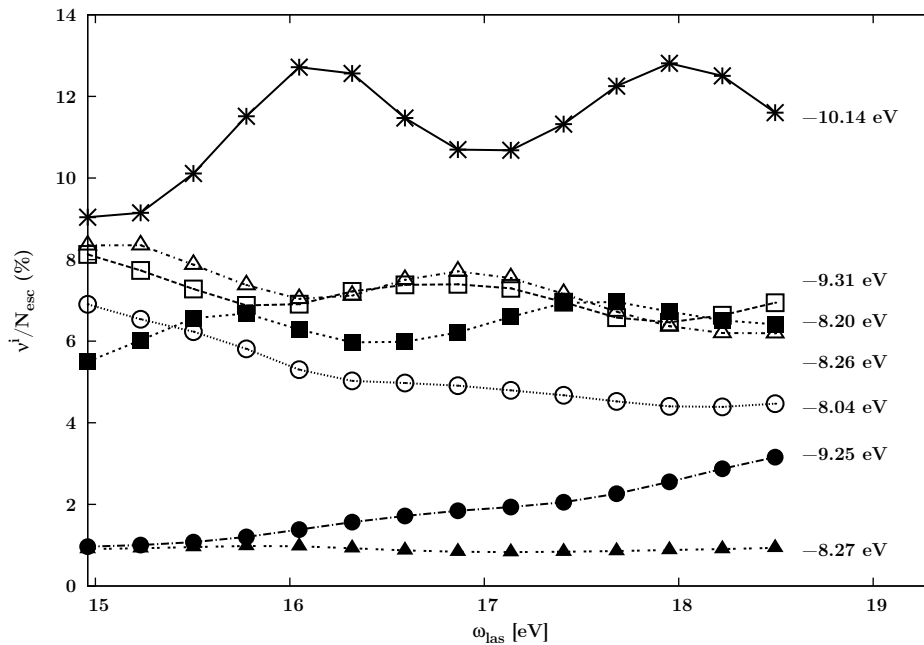


FIGURE 4.8 – Déplétion relative des niveaux électroniques ν^i dans le cas de Na_{22}^{2+} irradié par une impulsion laser de 96 fs et de 10^{13} W/cm², en fonction de la fréquence du laser ω_{las} . L'énergie du niveau électronique est indiquée à droite des courbes.

4.4 Étude de la distribution de l'énergie cinétique des électrons émis

Par la suite, nous avons étendu notre étude en la confrontant au spectre de photoélectrons (PES). En effet, la spectroscopie de photoélectrons (Nordling *et al.* 1957) a permis d'observer des propriétés électroniques de nombreux systèmes; se reporter à Reinert & Hüfner (2005) pour avoir un état de l'art. Concernant les agrégats métalliques, de nombreuses recherches ont été effectuées sur de petits agrégats. On peut citer par exemple les travaux de Massobrio *et al.* (1995) sur Cu_n^- , ceux

Khanna *et al.* (2001) sur Ni_7 et ceux de Castro *et al.* (2003) sur Ti_n et Ti_n^- . En particulier, Wrigge *et al.* (2002) ont étudié expérimentalement les PES sur Na_n et les liens avec la densité des états électroniques. Des travaux théoriques ont été aussi réalisés sur les agrégats de sodium dans le cas statique, mais il y en a encore peu en dynamique. Récemment, Mundt & Kümmel (2007) ont étudié les PES de Na_n excités par un “boost” appliqué à l’état fondamental de l’agrégat. Comme nous l’avons vu précédemment (voir section 3.4.4, p. 33), notre modèle nous permet de calculer l’émission électronique résolue en énergie. Cette observable est vraisemblablement reliée à la déplétion via la hauteur des pics du PES. Ces travaux ont aussi fait l’objet d’une publication (Dinh *et al.* 2012).

Un exemple de PES est donné dans la figure 4.9 dans le cas de Na_{10} pour une basse fréquence (9.5 eV) et pour une haute fréquence (16.3 eV). Les fréquences laser utilisées sont assez grandes pour que l’on puisse observer jusqu’à des processus à 2 photons, avec des pics fins et bien définis grâce aux intensités laser relativement faibles. Na_{10} présente 4 états électroniques non-dégénérés, voir le tableau 4.1.

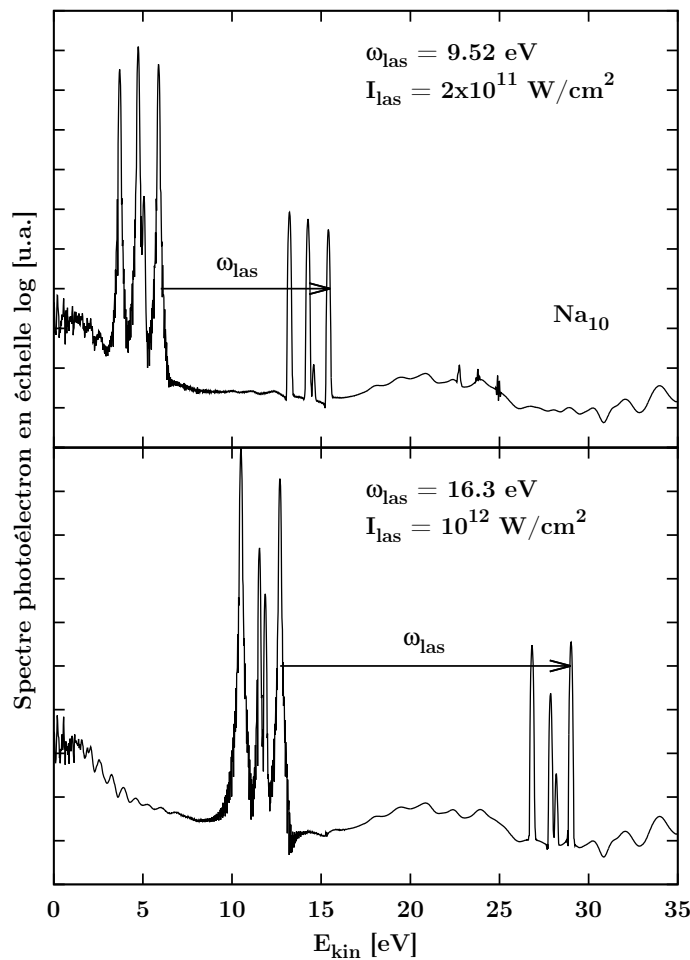


FIGURE 4.9 – Spectre de photoélectrons (en échelle logarithmique) calculé pour Na_{10} irradié par une impulsion laser de 80 fs et pour deux fréquences ω_{las} et deux intensités I_{las} du laser, comme indiquées sur la figure.

Ces énergies de liaison sont rapidement accessibles depuis la figure 4.9 à l'aide de l'équation 3.18. On peut constater que la hauteur des pics dépend fortement de la fréquence du laser. L'idée est de corréler la hauteur de chaque pic avec le mécanisme d'émission électronique ou encore la déplétion. On se contentera d'étudier la hauteur des pics à un photon, puisque ces derniers présentent un signal plus élevé (les amplitudes des processus à 2 photons sont inférieures de deux ordres de grandeur ou plus). Plus pertinente est la superficie de chaque pic. Nous avons donc interpolé chaque pic avec une gaussienne et nous avons rapporté ci-dessous le rapport entre les surfaces des pics dominants. En particulier, les pics correspondant aux états $1p_{x,y}$ sont toujours supprimés car moindres d'au moins deux ordres de grandeur, quels que soient l'agrégat étudié et la fréquence du laser ω_{las} utilisés.

Nous commençons par étudier Na_9^+ comme premier exemple. Dans la figure 4.10, la déplétion relative ν^i/N_{esc} (en bas) est comparée au rapport des surfaces des pics

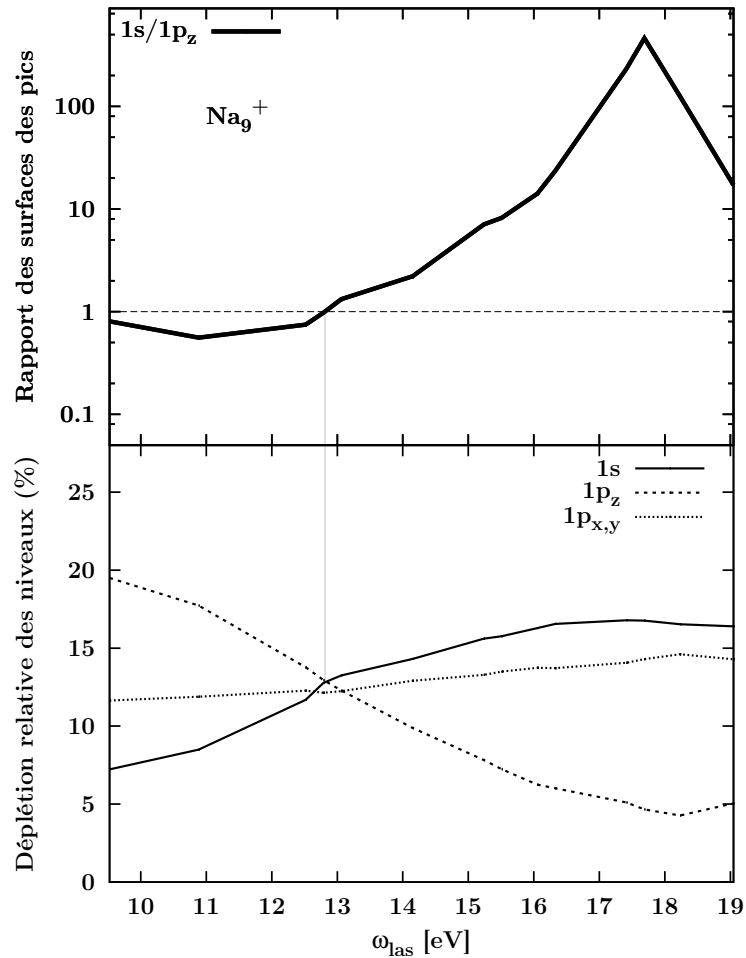


FIGURE 4.10 – Déplétion relative ν^i/N_{esc} (en bas) et rapport des surfaces des pics des spectres de photoélectrons (en haut) en fonction de la fréquence du laser ω_{las} pour Na_9^+ . La ligne grise correspond à la fréquence de croisement entre la déplétion des états $1s$ et $1p_z$ qui est égale à la fréquence pour laquelle le rapport des surfaces des pics des PES vaut 1.

du spectre de photoélectrons des états $1s$ et $1p_z$. Comme attendu, le rapport est inférieur à 1 pour de fréquences laser relativement basses, et peut dépasser 100 pour de grandes fréquences. Il atteint 1 pour $\omega_{\text{las}} = 12.8$ eV, précisément la même fréquence de croisement de la déplétion des états concernés.

Pour Na_8 , nous pouvons examiner les mêmes quantités, représentées dans la figure 4.11. La variation du rapport des surfaces des pics suit la même tendance que dans le cas précédent. Néanmoins, on note toutefois un léger décalage entre la fréquence pour laquelle le rapport entre la surface du pic de l'état $1s$ et celle de l'état $1p_z$ est égale à 1, à 12.9 eV, et la fréquence où les déplétions respectives de ces états se croisent, à 14.4 eV.

Dans le cas de Na_{10} , la figure 4.12 révèle une fois de plus un bon accord entre les déplétions des états électroniques et le rapport des aires des pics des spectres de photoélectrons égal à 1. En effet, les déplétions des états $1s$ et $1d$, $1s$ et $1p_z$, $1p_z$ et $1d$ se croisent respectivement à 10.7 eV, 12.4 eV et 14.24 eV, tandis que les rapports des pics correspondant valent 1 aux fréquences 9.8 eV, 11.8 eV et 14.22 eV.

Pour finir, on a noté que dans le cas de l'agrégat de sodium Na_{11}^+ cette corrélation n'était pas parfaitement vérifiée. Si les déplétions des états $1s$ et $1p_z$ se croisent à

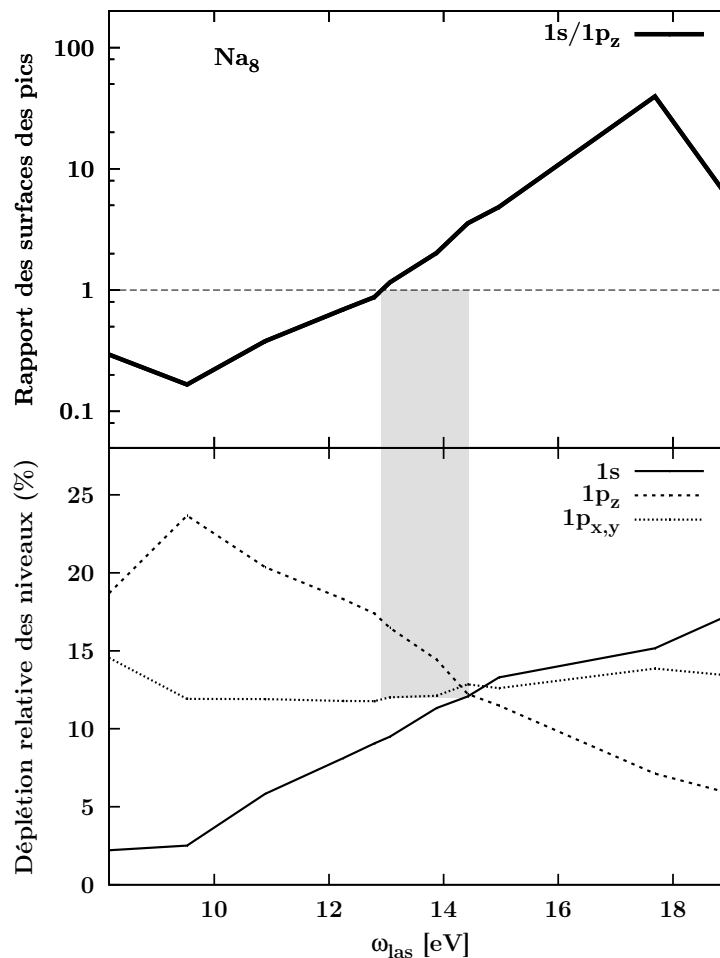
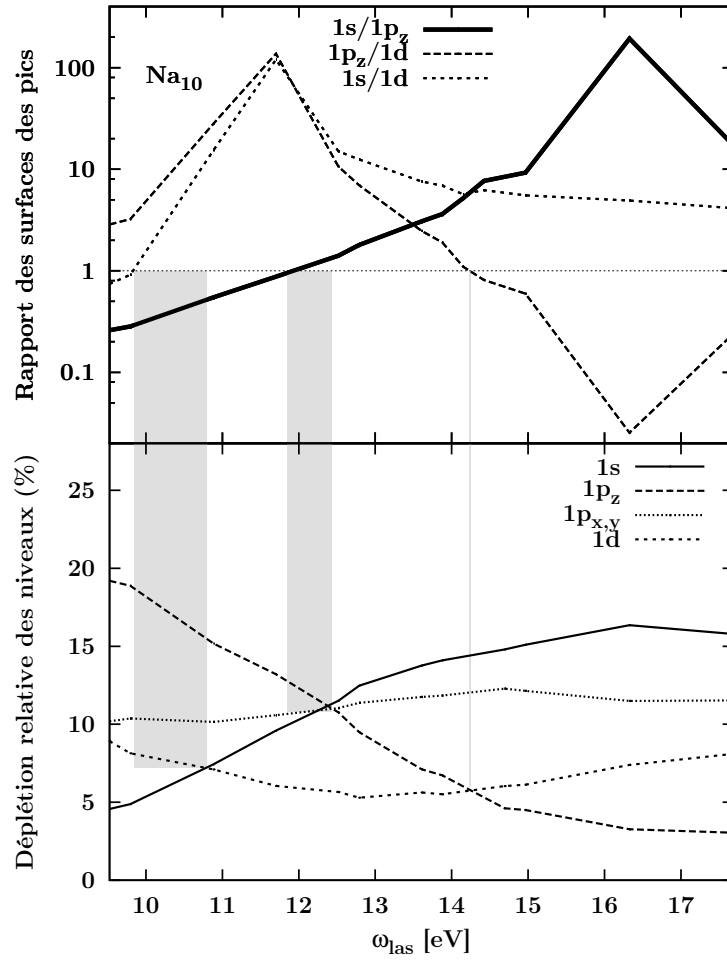


FIGURE 4.11 – Comme la figure 4.10 pour Na_8 .

FIGURE 4.12 – Comme la figure 4.10 pour Na_{10} .

une fréquence proche de celle où le rapport entre les deux pics correspondant vaut 1, nous observons une divergence entre la déplétion de l'état $1d_z$ et son pic PES associé.

Dans le cas d'agrégats plus grands, la résolution en énergie actuelle des spectres de photoélectrons calculés ne nous permet pas de déterminer correctement les états électroniques auxquels ils correspondent, d'autant plus s'ils sont énergétiquement proches.

Dans ce chapitre, nous avons étudié en détail la déplétion des niveaux électroniques de petits agrégats de sodium ainsi que leurs spectres de photoélectrons. Nous avons ainsi mis en évidence que l'évolution des électrons émis dépend sensiblement de la fréquence des photons. Des fréquences proches de la lumière visible extraient des électrons exclusivement près de la surface de Fermi, tandis que des fréquences plus élevées dans l'ultraviolet retirent des électrons de tous les niveaux, du niveau le plus lié jusqu'à l'état de valence. Nous avons aussi mis en évidence une corrélation entre la déplétion des états électroniques et la distribution de l'énergie cinétique des électrons émis.

~~~~~



# Chapitre 5

---

## Molécules d'intérêt biologique

L'étude de l'interaction des rayonnements avec des cellules vivantes n'a cessé de croître depuis l'utilisation de plus en plus intensive de radiations ionisantes (impulsions laser, faisceaux de particules chargées, ...), notamment en médecine ou dans l'industrie, dans des buts thérapeutiques ou diagnostiques. Or, la létalité des cellules est induite par une succession d'événements dans un milieu cellulaire complexe. De ce fait, les conséquences biologiques d'une exposition à un rayonnement sont encore mal maîtrisées, que ce soit à des fins thérapeutiques ou préventives.

Ce chapitre porte donc sur l'analyse de l'interaction entre un système biologique et un rayonnement ionisant à l'aide de notre modèle théorique. L'introduction de molécules organiques dans notre modèle étant récent, nous n'avons pas la prétention de reproduire les observations de telle ou telle expérience, mais plutôt d'étudier qualitativement les changements apportés par l'irradiation d'un tel système. Nous avons donc commencé par des molécules libres : la pyridine, voisine de la pyrimidine qui forme au sens large la famille des pyrimidines (dérivées à base pyrimidiques) dont l'uracile (base de l'ARN), que nous avons aussi étudiée, fait partie ; quant aux rayonnements ionisants, il s'agit d'une impulsion laser de quelques dizaines de femtosecondes et d'une particule chargée (un proton).

Le chapitre est divisé de la manière suivante : dans un premier temps, nous présenterons quelques généralités sur l'irradiation des systèmes biologiques ; puis nous rappellerons brièvement le cadre théorique de cette étude en résumant les divers paramètres de nos simulations ; ensuite, nous commenterons certaines observations faites sur l'état fondamental des systèmes étudiés ; enfin nous analyserons les résultats obtenus sur la dynamique de ces systèmes.

## 5.1 Généralités sur les systèmes biologiques

Les molécules organiques, considérées dans cette thèse, sont composées de carbone, d'azote, d'oxygène et d'hydrogène. La structure électronique ainsi que la charge des ions associés à ces atomes sont rappelées dans le tableau 3.1 (p. 34). De nombreux systèmes d'intérêt biologique peuvent, a priori, être étudiés : l'eau, les glucides, les lipides, les protéines, les vitamines et les acides nucléiques. Néanmoins, ces derniers (l'acide désoxyribonucléique – ADN – et l'acide ribonucléique – ARN) jouent un rôle important puisqu'ils stockent, entretiennent et traduisent l'information génétique. Pour des raisons de temps de calcul et de taille de la boîte, nous avons choisi la base la plus petite, c'est-à-dire l'uracile,  $C_4H_4N_2O_2$ . Cette base faisant partie des bases pyrimidiques, nous avons commencé par étudier la pyridine,  $C_5H_5N$  qui est une molécule proche de la pyrimidine et qui fait aussi l'objet de nombreuses recherches du groupe expérimental de M. Farizon (IPNL) avec qui nous avons une collaboration (voir par exemple, Bruny (2010)).

Lors de l'irradiation de molécules d'intérêt biologique par un laser femtoseconde ou par collision avec un ion multichargé, les effets sur les matériaux organiques ne résultent pas uniquement de l'impact direct avec le rayonnement ionisant. Des particules secondaires telles que des électrons, des radicaux et des ions (monochargés ou multichargés) de basse énergie sont également formées. Les événements s'inscrivent dans cinq phases dont les échelles de temps et d'espace sont différentes (Sanche 1989). La figure 5.1 résume ces différentes étapes. La première étape consiste au dépôt d'énergie lui-même par collision ou absorption d'un photon. L'excitation ou l'ionisation du système (la deuxième étape) entraîne très rapidement (de l'ordre de quelques dizaines ou centaines de femtosecondes) une première détérioration du système par effet direct. La deuxième étape de post-irradiation pour des temps allant jusqu'à quelques picosecondes concerne la production des espèces radicalaires primaires par détérioration des fragments ioniques et de l'environnement par des électrons secondaires de faible énergie (par attachement électronique dissociatif) qui vont devenir inactifs suite aux nombreuses collisions inélastiques subies lors de leurs parcours (Sanche 2005) :  $e^- + NB \longrightarrow NB^- \longrightarrow \text{anion} + \text{fragment(s) neutres(s)}$ , NB désigne une base azotée. Notons que l'eau qui constitue l'environnement prépondérant pour des molécules biologiques peut aussi être altérée par ces électrons de basse énergie (Pan *et al.* 2005). Différentes espèces secondaires sont ensuite créées par réaction chimique, pouvant également conduire à des dommages sur les cellules. Enfin divers processus biologiques entrent en jeu qui peuvent mener à la réparation du système biologique, ou bien à sa mutation ou encore à sa mort.

## 5.2 Domaine d'étude

Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux systèmes suivants : la pyridine et l'uracile isolées. L'impulsion laser utilisée est de 24 fs et les simulations sont effectuées sur quelques dizaines de femtosecondes (ici 57 fs) afin que l'émission électronique directe soit complète. Nous observons donc les effets directs de l'ionisation du système, c'est-à-dire la deuxième étape des effets d'une irradiation sur un système

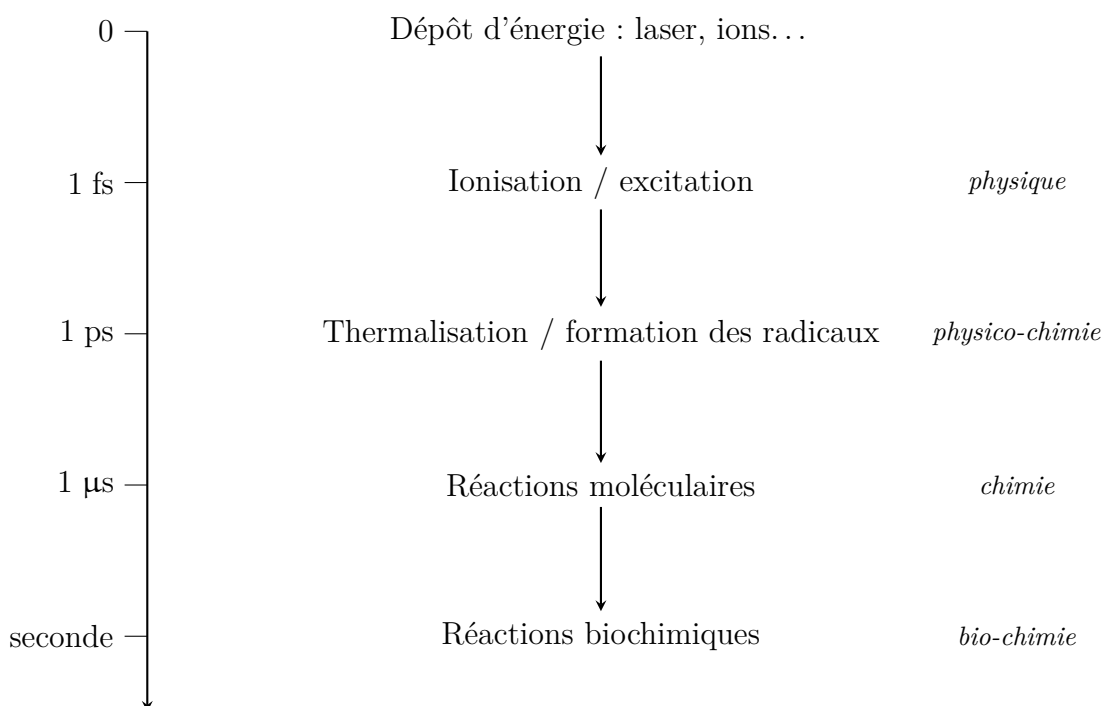


FIGURE 5.1 – Chronologie des effets d'une irradiation (laser, collision avec un ion multi-chargé,...) sur un système biologique. L'échelle de temps indiquée donne un ordre de grandeur de la durée des événements. À droite, les domaines de recherche sont signalés. D'après Tubiana *et al.* (1963).

biologique. De nombreuses études théoriques et expérimentales ont été réalisées sur les matériaux biologiques et, plus généralement, sur les systèmes organiques irradiés par des impulsions laser femtosecondes ou par collisions de particules chargées. On peut citer, par exemple, les travaux de Hahn & Stock (2001) sur les spectres de photoélectrons de la pyrazine, qui est un isomère de constitution de la pyrimidine, ou les travaux de Toffoli *et al.* (2007) sur la photo-ionisation de l'uracile, ainsi que les travaux de Tabet *et al.* (2010) sur la spectrométrie de masse des bases de l'ADN. Pour une revue détaillée sur les systèmes organiques isolés et irradiés, on peut se reporter à Hertel & Radloff (2006).

L'ensemble des simulations a été effectué à l'aide du code à 3 dimensions. Le pas de la grille est toujours égal à  $\Delta_i = 0.412 a_0$ . Pour la pyridine et l'uracile, la boîte est cubique et le nombre de points dans chaque direction est respectivement égal à 96 et 112. La durée du pas de temps pour propager les fonctions d'onde est de  $4.8 \times 10^{-4}$  fs. Comme dans le cas des agrégats de sodium, la description non explicite des électrons de cœur à l'aide des pseudopotentiels nécessite que les fréquences laser utilisées soient inférieures aux valeurs qui pourraient ioniser ces électrons. Dans le cas de la pyridine, le dernier électron de cœur est lié à  $-305.8$  eV. Pour l'uracile, le dernier électron de cœur se trouve à  $-291.1$  eV. D'autre part, les systèmes biologiques étant plus étendus, il faut veiller à ce que l'approximation dipolaire soit toujours valable. Pour cela, nous prendrons une longueur d'onde laser toujours supérieure à la taille de la boîte, soit une fréquence laser inférieure à 495 eV. L'énergie du laser maximale est placée à 244.9 eV, ce qui laisse une marge suffisante pour éviter d'ioniser les électrons

de cœur et pour toujours se placer dans l'approximation dipolaire. Le laser n'est pas polarisé suivant une direction particulière.

### 5.3 État fondamental de la pyridine et de l'uracile

La pyridine,  $C_5H_5N$ , est une molécule plane possédant 30 électrons de valence. Sa structure géométrique est représentée par la figure 5.2a. Chaque atome est désigné par un numéro qui sera utilisé dans la suite de ce document : le 1 représente l'atome d'azote (en bleu), les numéros 2 à 6 les atomes de carbone (en gris), et les atomes d'hydrogène correspondent aux numéros 7 à 11 (en blanc). En ce qui concerne l'uracile,  $C_4H_4N_2O_2$ , schématisée par la figure 5.2b, la molécule est aussi dans un plan et possède 42 électrons de valence. Les atomes 1 et 3 sont les atomes d'azote (en bleu), les atomes 2, 4, 5 et 6 sont les atomes de carbone (en gris), les numéros 8 et 10 représentent les atomes d'oxygène (en rouge), les autres sont les atomes d'hydrogène (en blanc).

Il peut être intéressant d'observer la précision de notre modèle pour des propriétés statiques de molécules biologiques plus grandes que celles étudiées dans le chapitre 3.5.2. C'est ce que nous avons fait en détail pour la pyridine. Dans notre modèle, nous obtenons un potentiel d'ionisation égal à 8.49 eV, ce qui reste proche des valeurs que l'on trouve dans la littérature, 9.26 eV (NIST 2011) ; soit une erreur relative de 8.32 %. Le tableau 5.1 présente respectivement les différentes mesures des longueurs interatomiques (en haut) et des angles (en bas) de la pyridine pour notre modèle et comparée aux données expérimentales de NIST (2011). L'erreur relative est de l'ordre ou inférieure à 5 %, confirmant la robustesse de notre modèle, même pour des molécules biologiques de plus grande taille.

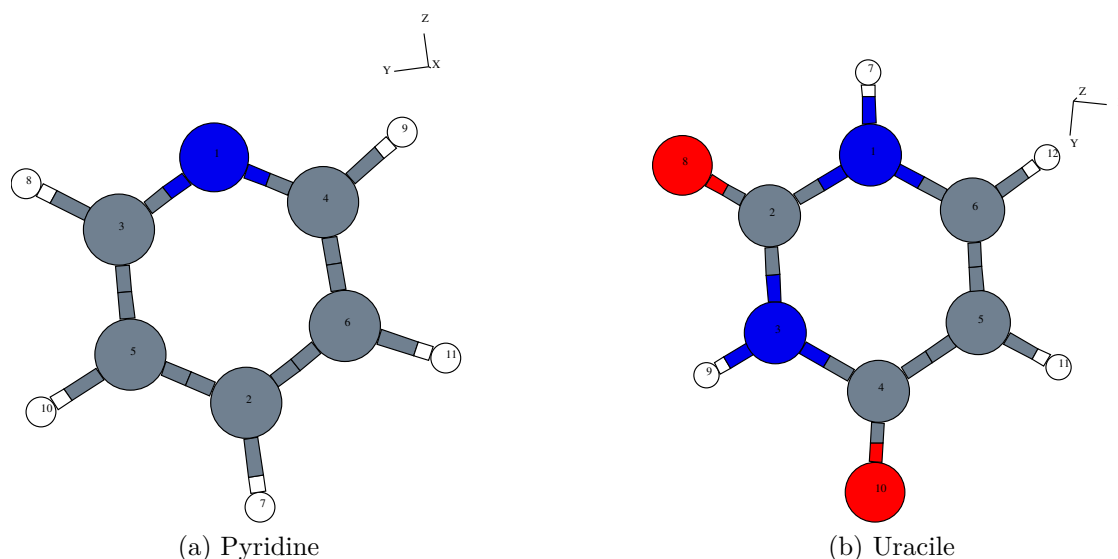


FIGURE 5.2 – Représentation des structures géométriques de la pyridine (à gauche) et de l'uracile (à droite). Les numéros sur les atomes permettent de les distinguer par la suite. Les atomes d'hydrogène, de carbone, d'azote et d'oxygène sont respectivement en blanc, gris, bleu et rouge.

Une autre observable statique intéressante est la fonction de localisation électronique (en anglais «Electron Localization Function», ELF). Elle est une mesure de la probabilité de trouver un électron dans le voisinage d'un électron de référence à un point donné et avec le même spin (Becke & Edgecombe 1990) :

$$\text{ELF} = \frac{1}{1 + \chi_\sigma^2} \text{ avec } \chi_\sigma = \frac{D_\sigma}{D_\sigma^0} \text{ où } \begin{cases} D_\sigma = \sum_i^\sigma |\nabla \varphi_i|^2 - \frac{1}{4} \frac{\nabla^2 \rho_\sigma}{\rho_\sigma} \\ D_\sigma^0 = \frac{3}{5} (6\pi^2)^{2/3} \rho_\sigma^{5/3} \end{cases} ; \quad \sigma = \{\uparrow, \downarrow\} \quad (5.1)$$

| Atome | Atome | Modèle [Å] | NIST [Å] | Erreur relative (%) |
|-------|-------|------------|----------|---------------------|
| 1     | 3     | 1.2733     | 1.3390   | 5.15                |
| 1     | 4     | 1.2733     | 1.3390   | 5.15                |
| 2     | 7     | 1.1217     | 1.0869   | 3.10                |
| 2     | 5     | 1.3349     | 1.3344   | 0.03                |
| 2     | 6     | 1.3349     | 1.3344   | 0.03                |
| 3     | 5     | 1.3345     | 1.3961   | 4.61                |
| 3     | 8     | 1.1257     | 1.0891   | 3.25                |
| 4     | 6     | 1.3345     | 1.3961   | 4.61                |
| 4     | 9     | 1.1261     | 1.0891   | 3.28                |
| 5     | 10    | 1.1272     | 1.0861   | 3.64                |
| 6     | 11    | 1.1271     | 1.0862   | 3.62                |

| Atome | Vertex | Atome | Modèle [°] | NIST [°] | Erreur relative (%) |
|-------|--------|-------|------------|----------|---------------------|
| 3     | 1      | 4     | 119.6678   | 117.069  | 2.17                |
| 5     | 2      | 7     | 120.2484   | 120.728  | 0.39                |
| 6     | 2      | 7     | 120.2597   | 120.728  | 0.38                |
| 5     | 2      | 6     | 119.4719   | 118.543  | 0.77                |
| 5     | 3      | 8     | 121.9721   | 120.262  | 1.40                |
| 1     | 3      | 5     | 122.2557   | 123.785  | 1.25                |
| 1     | 3      | 8     | 115.5262   | 115.952  | 0.36                |
| 6     | 4      | 9     | 121.9329   | 120.262  | 1.37                |
| 1     | 4      | 6     | 122.2423   | 123.785  | 1.26                |
| 1     | 4      | 9     | 115.5827   | 115.952  | 0.31                |
| 2     | 5      | 10    | 124.5629   | 121.294  | 2.62                |
| 2     | 5      | 3     | 117.9140   | 118.409  | 0.41                |
| 3     | 5      | 10    | 117.5225   | 120.297  | 2.36                |
| 2     | 6      | 11    | 124.5877   | 121.294  | 2.64                |
| 2     | 6      | 4     | 117.9239   | 118.409  | 0.41                |
| 4     | 6      | 11    | 117.4879   | 120.297  | 2.39                |

TABLE 5.1 – Valeurs des différentes longueurs interatomiques (haut) et des angles (bas) au sein de la pyridine dans le cas de notre modèle et comparées à celles de NIST (2011). L'erreur relative correspondante est aussi indiquée en pourcentage. Les numéros des atomes correspondent à ceux de la figure 5.2a.

Cette fonction évalue l'augmentation de la localisation spatiale de l'électron et fournit donc une méthode de cartographie pour la probabilité de présence d'une paire électronique pour un système multi-électronique. Lorsque l'ELF vaut 1, les électrons sont parfaitement localisés, tandis qu'une valeur de  $1/2$  correspond à un gaz d'électrons homogène. La figure 5.3 représente la fonction de localisation électronique de la pyridine. La molécule est orientée comme dans le schéma 5.2a. On note la structure délocalisée au centre qui représente la liaison  $\pi$  de la molécule. Les atomes d'azote se différencient des atomes de carbone par une distribution électronique non homogène due à des électrons de valence libres.

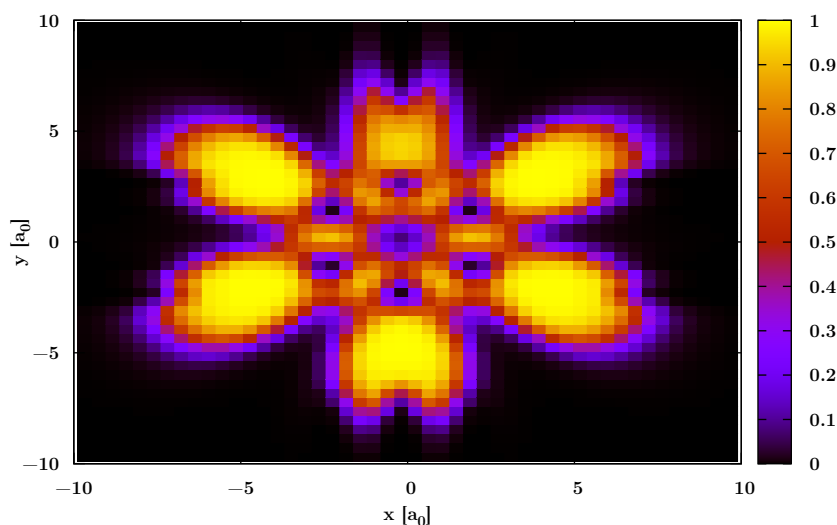


FIGURE 5.3 – Fonction de localisation électronique (ELF) de la pyridine. L'orientation de la molécule est identique à celle de la figure 5.2a.

## 5.4 Dynamique des systèmes organiques

Nous allons maintenant explorer la dynamique de la pyridine et de l'uracile soumis à un rayonnement ionisant.

### 5.4.1 Pyridine

Avant d'observer la réponse électronique de la pyridine après une irradiation laser, nous présentons, dans la figure 5.4, la réponse optique dans les trois directions spatiales, ce qui nous aidera à choisir les fréquences des impulsions laser  $\omega_{\text{las}}$ . On observe un pic principal à 7.68 eV suivant l'axe carbone-azote, valeur très proche de celle trouvée expérimentalement, 7.22 eV (Walker *et al.* 1990). Des pics secondaires sont proches de ce maximum (7.47 eV et 7.92 eV) dans le plan de la molécule et perpendiculaire à l'axe carbone-azote. Tous les autres pics ont des amplitudes inférieures de plusieurs ordres de grandeur. Le système n'est quasiment pas excité dans le plan perpendiculaire à celui de la molécule (axe  $x$ ).

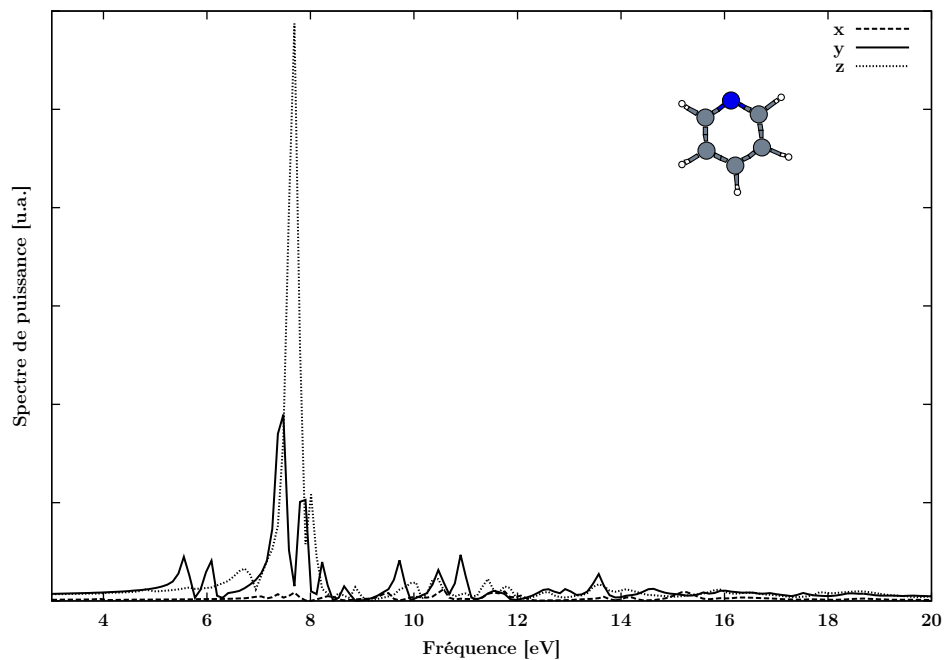


FIGURE 5.4 – Réponse optique de la pyridine.

L'irradiation de la pyridine a été effectuée avec un laser dont l'intensité varie en fonction de la fréquence pour que le nombre d'électrons émis  $N_{\text{esc}}$  reste à peu près identique quelle que soit la fréquence du laser utilisée (voir l'annexe C, p. 82, pour le détail des paramètres). Dans les cas étudiés,  $N_{\text{esc}}$  est de l'ordre de 0.04. Nous présentons ici les résultats pour trois fréquences typiques : une en-dessous de la fréquence de résonance (4.08 eV), une dans la région de résonance (7.68 eV) et une au-dessus (40.82 eV). Les énergies des niveaux électroniques varient de  $-27.07$  eV à  $-8.49$  eV. Nous avons vérifié que les niveaux électroniques n'étaient que faiblement perturbés dans le régime de basse ionisation que nous explorons, comme illustré par l'évolution temporelle de l'énergie des états électroniques dans le cas de  $\text{Na}_8$ , voir la figure 4.3 (p. 48).

La figure 5.5 représente l'évolution temporelle du nombre d'électrons émis  $N_{\text{esc}}$  et du moment dipolaire  $D(t)$  moyennée sur les trois directions spatiales. Il est évident que les deux observables dépendent sensiblement de la fréquence laser  $\omega_{\text{las}}$ . Les panneaux de gauche montrent le cas  $\omega_{\text{las}} = 4.08$  eV, c'est-à-dire au-dessous de la région de résonance. Le dipôle électronique suit bien l'enveloppe de l'impulsion laser et l'excitation électronique s'amortit rapidement après l'extinction du laser. L'émission électronique est directement liée à l'amplitude du dipôle et donc il a un maximum quand l'impulsion laser est à son maximum. Ce schéma est très similaire à ce que l'on a observé pour les agrégats métalliques quand ils sont irradiés par un laser optique dont la fréquence n'est pas résonant. Pour une grande fréquence laser au-dessus de la région de résonance (panneaux de droite), qui est ici à  $\omega_{\text{las}} = 40.82$  eV, nous avons de nouveau un processus non-résonant et le schéma d'excitation est très similaire. Les panneaux du milieu correspondent au cas  $\omega_{\text{las}} = 7.68$  eV, qui est à la résonance comme le montre la réponse optique de la pyridine. Le moment dipolaire et  $N_{\text{esc}}$  montrent une figure typique du mode résonant qui diffère significativement des cas

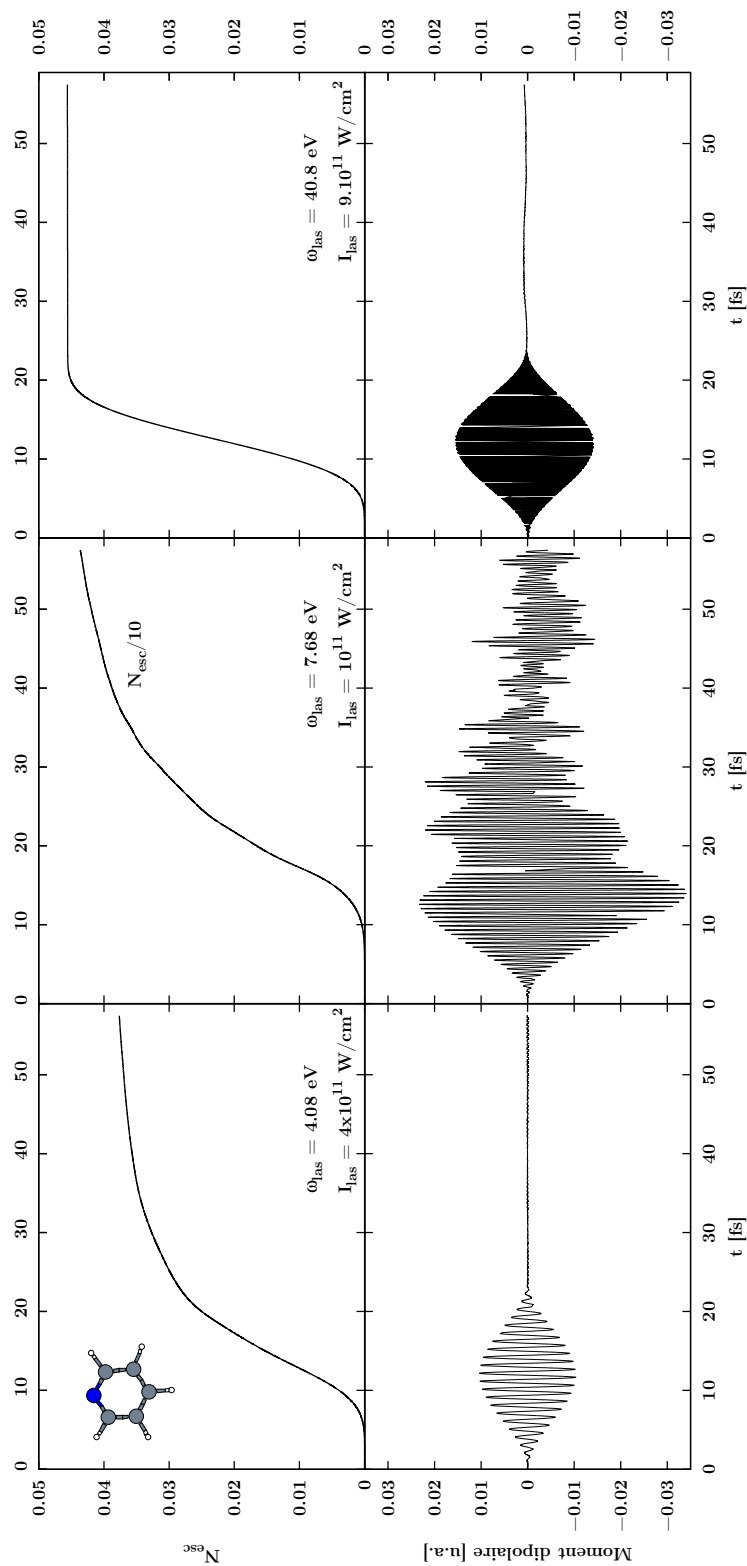


FIGURE 5.5 – Évolution temporelle du nombre d'électrons émis,  $N_{\text{esc}}$ , et du moment dipolaire moyennée sur les trois directions spatiales de la pyridine irradiée par une impulsion laser de 24 fs pour trois fréquences et intensités laser différentes, indiquées sur la figure. Pour le panneau du milieu, l'ionisation totale doit être multipliée par 10 pour avoir les valeurs réelles.

non-résonants. Durant les premières 12 fs, le moment dipolaire suit encore l'enveloppe de l'impulsion laser comme dans les cas précédents, mais avec une amplitude plus grande due au couplage résonant, provoquant une ionisation plus importante. Par la suite, l'amplitude du moment dipolaire va diminuer à cause de l'émission électronique. Cette atténuation est faible et le signal continue d'osciller bien après l'arrêt de l'excitation. L'ionisation continue d'augmenter, et il peut s'écouler plusieurs picosecondes avant que l'émission ait suffisamment affaibli le signal du dipôle pour que l'ionisation se stabilise. Alors que dans le cas résonant pour les agrégats métalliques, les oscillations sont quasi-périodiques et très peu amorties, dans le cas des molécules organiques, la structure complexe des oscillations est due à un nombre important d'électrons émis qui vont provoquer des changements dans les liaisons covalentes.

Après avoir mis en évidence les différences de comportement dans le régime résonant et non-résonant, nous nous intéressons à l'émission électronique induite par les photons et en particulier à la déplétion des niveaux électroniques (voir la section 3.4.3, p. 32). La figure 5.6 montre les résultats de la déplétion finale pour trois fréquences laser particulières. Les résultats sont similaires à ceux obtenus dans les cas précédents avec les agrégats de sodium : pour des fréquences assez basses, nous observons une émission principalement depuis l'HOMO et des états très proche de la surface de Fermi comme le montre le panneau du haut de la figure 5.6 ; tandis que pour des fréquences plus élevées, tous les niveaux de valence sont excités par des processus à 1 photon, et il se produit une déplétion préférentiellement des niveaux plus liés (panneau du milieu). On retrouve ce phénomène aussi pour des fréquences laser très élevées, dans le domaine des rayons X (panneau du bas).

Il est intéressant de comparer ces résultats avec le cas où la molécule biologique est irradiée suite à une collision avec une particule chargée plutôt que par un laser femtoseconde. Nous avons réalisé un travail similaire avec la molécule de l'éthylène  $C_2H_4$  (Vidal *et al.* 2010). Il a été mis en évidence que le schéma de déplétion de l'éthylène en collision avec une particule chargée est comparable à celui de l'éthylène irradié par une impulsion laser à basse fréquence. Dans le cas de la pyridine, nous avons excité la molécule avec un proton rapide, considéré comme une particule classique, soumis uniquement à la force coulombienne de la cible. Le projectile est placé suffisamment loin de la molécule pour qu'il n'interagisse pas avec la cible s'il est immobile. Une impulsion  $v_{proj}$  lui est fournie à  $t = 0$  et détermine les caractéristiques de la collision (paramètre d'impact, amplitude de la collision, ...). Le temps de calcul (ici 50 fs) a été suffisant pour que l'émission électronique directe soit complète. Le nombre total d'électrons émis est de l'ordre de 0.25. La figure 5.7 présente les résultats de la déplétion finale des différents niveaux électroniques pour deux valeurs de la vitesse du projectile (panneau du haut et panneau du milieu). Le panneau du bas rappelle le résultat obtenu dans le cas de l'éthylène ( $N_{esc} \simeq 0.001$ ). On note immédiatement que les niveaux électroniques les plus dépeuplés sont ceux qui sont les plus liés. La déplétion observée lors de la collision avec une particule classique chargée est donc semblable à celle de la pyridine irradiée par une impulsion laser à fréquence élevée, ce qui est contraire au résultat obtenu avec l'éthylène. Bien que les vitesses des projectiles soient très proches, une dépendance du processus de déplétion des niveaux électroniques par rapport à la vitesse de collision du projectile, comme celle observée pour la fréquence laser, est possible et demande des calculs

complémentaires en faisant varier  $v_{\text{proj}}$ .

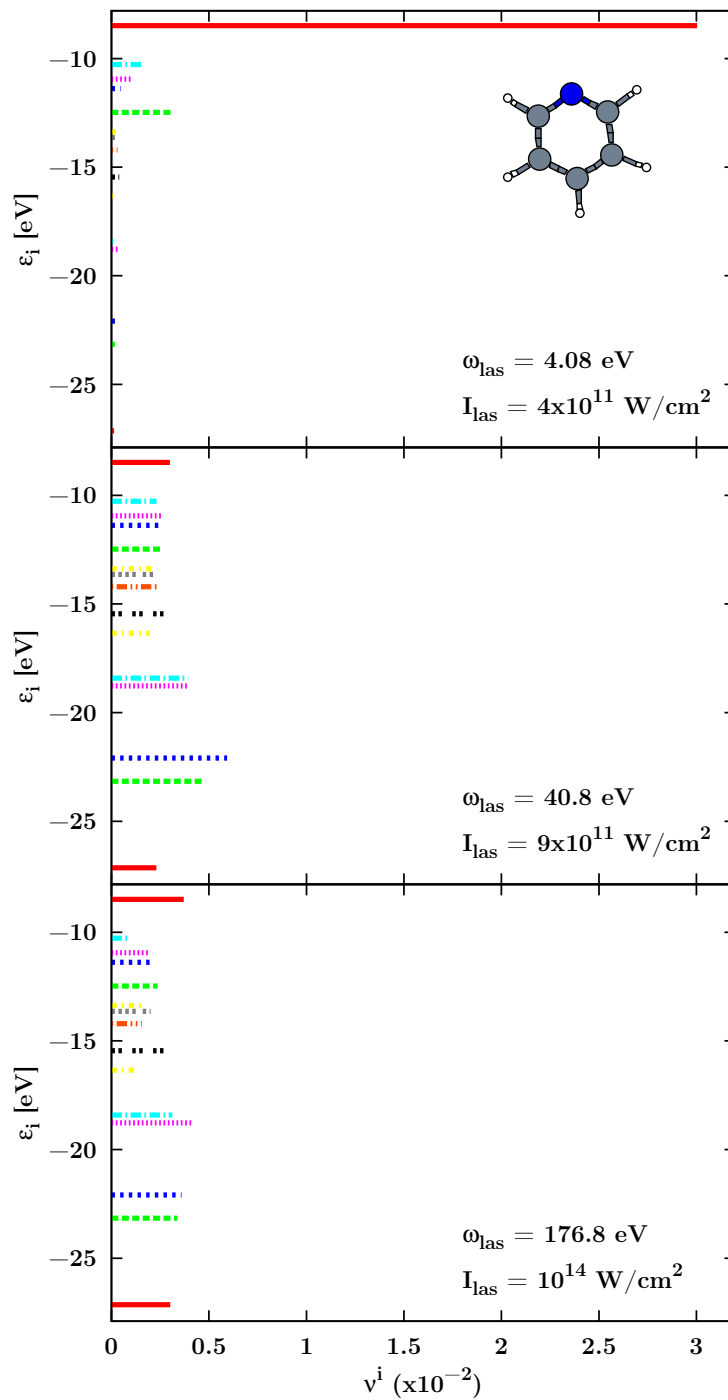


FIGURE 5.6 – Déplétion  $\nu^i$  des niveaux électroniques  $i$  dans le cas de la pyridine irradiée pour trois fréquences laser  $\omega_{\text{las}}$  et intensités  $I_{\text{las}}$  indiquées sur les figures. La déplétion d'un état électronique est représentée par la longueur de la barre horizontale tandis que sa position sur l'axe vertical indique l'énergie du niveau électronique.

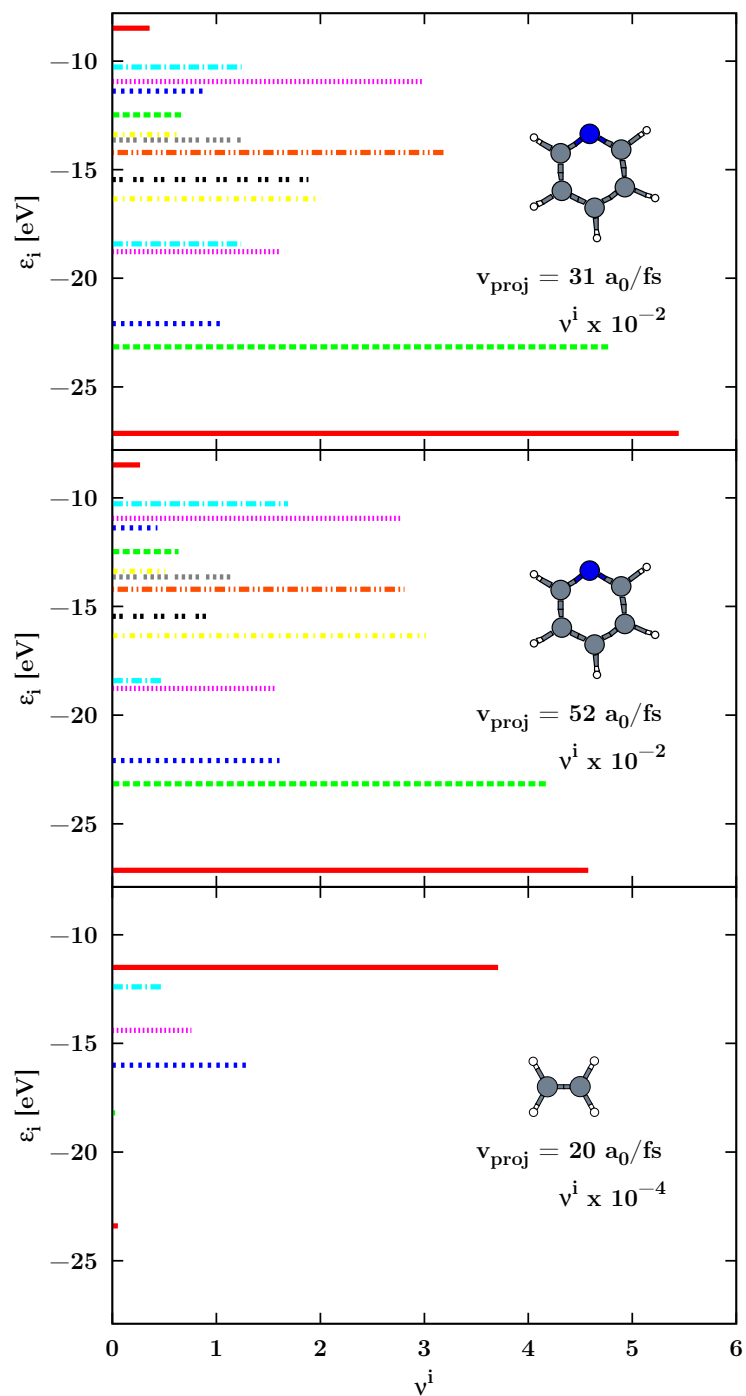


FIGURE 5.7 – Déplétion  $v^i$  des niveaux électroniques  $i$  dans le cas de la pyridine et de l'éthylène irradiées suite à une collision avec un proton de vitesse initiale  $v_{\text{proj}}$  indiquée sur la figure.

### 5.4.2 Uracile

Pour terminer, nous avons aussi étudié la déplétion des niveaux électroniques de l'uracile irradiée par une impulsion laser femtoseconde, comme le montre la figure 5.8. Les simulations sont effectuées sur 48 fs. Les intensités laser sont choisies pour  $N_{\text{esc}}$  soit de l'ordre de 0.027. Les résultats pour  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$  indiquent que les impulsions laser à basse fréquence arrachent des électrons préférentiellement depuis la surface de Fermi tandis que les impulsions à haute fréquence extraient des électrons de manière équi-distribuée sur l'ensemble des niveaux électroniques.

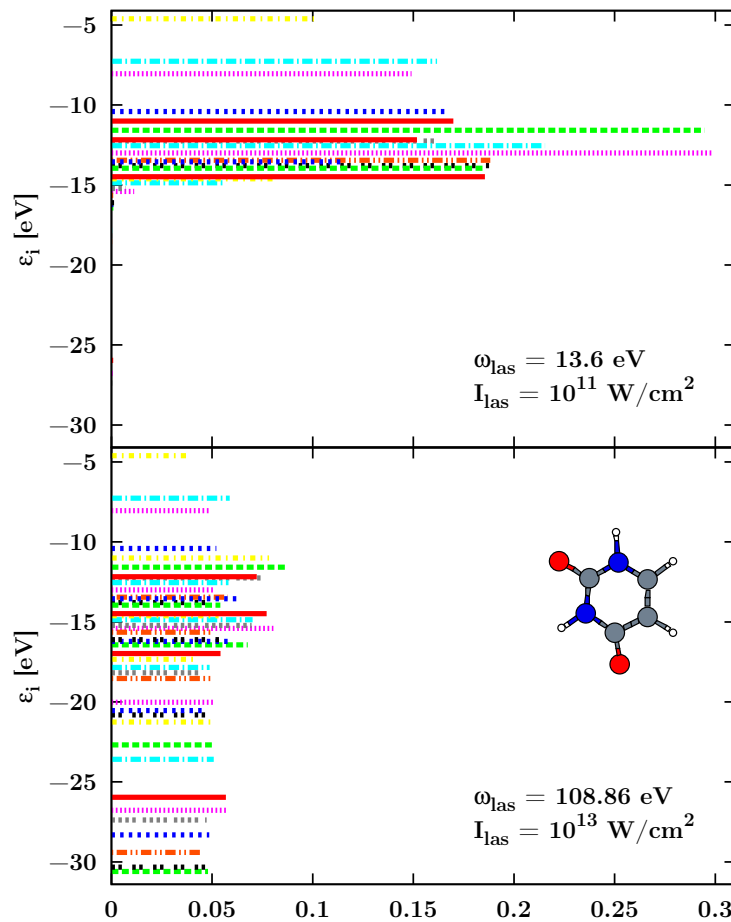


FIGURE 5.8 – Comme pour la figure 5.6 pour l'uracile

### 5.4.3 Synthèse

Dans ce chapitre, nous avons examiné deux molécules d'intérêt biologique, la pyridine et l'uracile. Après avoir analysé la stabilité de notre modèle sur des systèmes de plus grande taille, nous nous sommes intéressés à la distribution électronique de la pyridine et de l'uracile dans le cas statique, à l'aide de l'ELF, puis à la déplétion des niveaux électroniques lorsque ces molécules sont irradiées, soit par une impulsion laser femtoseconde, soit par une particule chargée dans le cas de la pyridine.

Comme dans le cas des agrégats de sodium, le schéma de déplétion dépend sensiblement de la fréquence de l'impulsion laser qui tend à extraire les électrons les moins

liés à basses fréquences, alors que les électrons des états plus liés sont émis pour des fréquences plus grandes. D'autre part, la déplétion des niveaux électroniques de la pyridine en collision avec un projectile rapide est similaire à celle obtenue lors de l'irradiation avec une impulsion laser à haute fréquence.





# Chapitre 6

---

## Conclusion

### 6.1 Résumé

La présente thèse s'articule autour d'un modèle théorique et d'une méthode numérique, développés au Laboratoire de Physique Théorique de Toulouse en collaboration avec l'Institute for Theoretical Physics II de Erlangen, particulièrement bien adaptés pour décrire des mécanismes d'ionisation dans des systèmes multi-électroniques relevant de processus non linéaires. Le modèle ayant été déjà confirmé par Calvayrac *et al.* (2000) et Dinh *et al.* (2010) dans le cas d'agrégats de sodium, nous l'avons d'abord validé dans le cas de petites molécules organiques tant sur des calculs statiques que sur des calculs dynamiques. Bien qu'actuellement la précision sur les observables dans l'état fondamental ne rivalise pas avec la précision des modèles de chimie théorique, nous avons garanti la fiabilité de notre modèle au moyen de calculs de dynamiques.

Par la suite, nous nous sommes intéressés au mécanisme dynamique de déplétion des niveaux électroniques de petits agrégats de sodium, de la pyridine et de l'uracile, irradiés par des impulsions laser femtosecondes dans le domaine proche de l'optique et dans le domaine de l'ultraviolet. Nous avons mis en évidence une dépendance de la distribution des électrons émis en fonction de la fréquence du laser. Pour des basses fréquences lasers, proche des fréquences optiques, l'émission électronique est due aux niveaux proches de la surface de Fermi ; a contrario des fréquences lasers dans l'ultraviolet tendent à exciter tous les niveaux électroniques et préférentiellement ceux des niveaux électroniques plus liés.

D'autre part, dans le cas des agrégats de sodium, l'étude de la distribution de l'énergie cinétique des électrons émis, à l'aide la spectroscopie de photoélectrons, nous permet de corroborer ce résultat. Il est important de souligner cette confirmation dans la mesure où la distribution de l'énergie cinétique, contrairement à la déplétion des niveaux électroniques, est une observable mesurable expérimentalement.

Par ailleurs, nous avons aussi examiné le mécanisme de déplétion de la pyridine en collision avec un proton et comparé ces résultats avec ceux obtenus avec l'éthylène. La déplétion des niveaux électroniques semble dépendre de la vitesse du projectile.

## 6.2 Perspectives

Les perspectives sont nombreuses, car nous sommes loin d'avoir épuisé le sujet.

Concernant la dynamique de l'irradiation, cette étude a été particulièrement exhaustive dans l'analyse des agrégats de sodium libres ainsi que dans celle du domaine de fréquences. Les résultats sur le mécanisme de déplétion sont pertinents. Un cas intéressant à étudier sera d'observer les effets de la présence d'un environnement sur la dépendance de la déplétion en fonction de la fréquence du laser (en déposant l'agrégat sur une matrice par exemple). Il est à noter, également, qu'il subsiste le problème du spectre de photoélectrons. Bien que l'étude de la distribution de l'énergie cinétique des électrons émis valide en général les résultats sur le schéma de déplétion en fonction de la fréquence du laser (sauf pour  $\text{Na}_{11}^+$ ), les fréquences de changement de régime ne sont pas parfaitement égales et peuvent différer de 1 eV.

L'implémentation récente des molécules organiques dans notre modèle nous laisse une grande latitude de recherche sur les systèmes à étudier. Nous pouvons citer les travaux actuellement entrepris sur les agrégats de  $\text{N}_2$ ,  $\text{C}_{60}$ ,... dans le cadre de l'ANR MUSES («MUltiScale Electron dynamicS»), dirigée par F. Lépine. Il s'agit de décrire en temps réel la dynamique d'excitation et de relaxation (mécanismes d'absorption, transfert de charge,...) d'agrégats irradiés par une combinaison de techniques expérimentales sophistiquées, utilisant des nouvelles sources de lumière. Le défi théorique lié à ces travaux et sur lequel notre groupe travaille, en collaboration avec le groupe d'Erlangen, est l'inclusion des effets dissipatifs (corrélations dynamiques) dans les simulations quantiques à temps réel. Cette recherche fait parti du projet ITN («Initial Training Network») : CORINF (CORrelated multielectron dynamics in Intense Light Fields).

L'insertion d'un environnement externe, en particulier des agrégats d'eau, est aussi une perspective très attrayante. De nombreux travaux expérimentaux portent sur des molécules organiques dans un environnement aqueux, par exemple les travaux de Bruny (2010), réalisés dans le cadre de l'ANR COLDIRR («Irradiation of cold molecular nanosystems»), dirigée par M. Farizon. Ce projet a pour objectif d'étudier des biomolécules en interaction avec des molécules d'eau, le tout inclus dans des gouttes de gaz rares et irradié aussi bien par des électrons que par des photons. D'un point de vue théorique, les travaux porteront sur le déploiement du modèle hiérarchique, auparavant développé pour des agrégats métalliques en contact avec des matrices de gaz rares, vers ces nouveaux systèmes organiques.

D'autre part, lors de l'étude des systèmes organiques, nous avons mis en évidence la possibilité d'obtenir la fonction de localisation électronique dans le cas statique. Cependant dans un processus dynamique d'ionisation, la localisation de la charge reste un problème ouvert. Or, on le sait, c'est une question essentielle en biophysique pour la dégradation de l'ADN. La résolution d'un tel problème permettrait une avancée majeure dans de nombreuses recherches médicales à buts thérapeutiques ou

diagnostiques.

En plus des travaux effectués sur les corrélations dynamiques, de nombreux développements formels et numériques sont encore en cours de réalisation ou prévus dans un avenir proche. La possibilité d'utiliser un pas de réseau plus grand, tout en conservant une bonne précision des observables physiques, permettra de meilleures performances et d'étudier des systèmes de plus grandes tailles. Actuellement, des résultats probants ont été obtenus par G. Condon (stagiaire du M1 de Physique Fondamentale de l'Université Paul Sabatier) en doublant le pas du réseau utilisé dans les calculs de cette thèse. D'autre part, un problème sur la parallélisation du code de simulation numérique au niveau de la partie non-locale des pseudopotentiels de Goedecker a été résolu récemment par P.-G. Reinhard, les calculs pourront donc s'effectuer plus rapidement ; alors que nous avons été contraints, tout au long de cette thèse, à des calculs longs et coûteux en temps car réalisés sur un seul processeur.

À ce propos, il est intéressant de noter que la technologie actuelle permet de développer des codes de calculs sur les GPU (processeurs de carte graphique) qui ont l'avantage de posséder une forte puissance de calcul parallèle. Un des défis de notre groupe est de porter notre code de simulations numériques sur de telles architectures pour pallier aux limitations dues à des temps de calculs exorbitants. Nous pourrions ainsi effectuer des calculs de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de picosecondes avec des temps de calculs tolérables.

Un autre challenge théorique est de traiter correctement l'ionisation dynamique, c'est-à-dire entièrement résolue en temps, dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité Dépendante du Temps. Cela nécessite en particulier un traitement spécifique pour la correction de l'auto-interaction dans le cas dépendant du temps. Les travaux de Messud *et al.* (2008) ont apporté une réponse à ce problème. Néanmoins, il est nécessaire d'optimiser le développement de cette solution, avant de pouvoir l'utiliser dans des calculs sur des systèmes réalistes.

De plus, la communauté scientifique bénéficiera de l'ouverture du code dans les quatre à cinq ans à venir, grâce à une récente initiative entre d'une part les principaux développeurs (nouveaux ou anciens, comme F. Calvayrac) de ce modèle, et d'autre part un panel de testeurs privilégiés tels que E. Artacho, G. Brotons, J. Kohanoff, F. Lépine, A. Solov'yov et R. Vuilleumier. Cette collaboration, nommée PW-TELEMAN pour «Pékin-Wuxi-Toulouse-Erlangen-Le Mans», fait l'objet d'un projet d'ANR international avec la Chine. Une telle ouverture permettra d'améliorer et de diversifier le modèle. Avant de pouvoir proposer publiquement le code, il est nécessaire de l'optimiser et de le nettoyer afin que les différents utilisateurs et contributeurs puissent comprendre et participer au développement de ce modèle. Un ingénieur informatique (D. Brusson) vient de débiter un tel travail, sous la direction de F. Calvayrac, à l'université du Maine.

Pour conclure, *«toute certitude étant par essence contradictoire avec la philosophie de la recherche»* (Pierre Joliot, extrait de *La recherche passionnément*), un autre axe de recherche sera de consolider ces travaux par des études expérimentales. Pour cela, il est nécessaire d'obtenir des observables accessibles tant sur le plan théorique que sur le plan expérimental, comme le spectre de photoélectrons que nous avons étudié dans le cas des agrégats de sodium.





# Annexe A

## Unités atomiques

Le système des unités atomiques (u.a.) a été adopté dans un grand nombre de calculs de structure électronique. En travaillant avec des grandeurs adaptées à l'échelle atomique, il permet de simplifier les équations d'évolution. Dans le modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène, le rayon de Bohr est le rayon de l'orbitale de l'électron autour du proton. C'est donc un ordre de grandeur du rayon des atomes. Dans le système des u.a., ce rayon est égal à 1 :

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e q_e^2} = 1 \text{ u.a.} \quad (\text{A.1})$$

Dès lors, on peut définir les grandeurs qui caractérisent le système des unités atomiques :

| Dimension        | Unité   | Quantité physique    | USI                                   | u.a. |
|------------------|---------|----------------------|---------------------------------------|------|
| Longueur         | $a_0$   | Rayon de Bohr        | $5.29177 \times 10^{-11} \text{ m}$   | 1    |
| Charge           | $q_e$   | Charge de l'électron | $1.60219 \times 10^{-19} \text{ C}$   | 1    |
| Masse            | $m_e$   | Masse de l'électron  | $9.10953 \times 10^{-31} \text{ kg}$  | 1    |
| Moment angulaire | $\hbar$ | Constante de Planck  | $1.05459 \times 10^{-34} \text{ J s}$ | 1    |

TABLE A.1 – Facteur de conversion entre les systèmes d'unités atomiques (u.a.) et les Unités du Système International (USI) des grandeurs typiques en physique moléculaire.

On rappelle la définition de la constante de structure fine :

$$\alpha = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0 \hbar c} = \frac{1}{137.036}. \quad (\text{A.2})$$

On peut alors définir d'autres dimensions physiques en unités atomiques :

| Dimension          | Expression                         | Signification physique                                   | USI                                                           | u.a.   |
|--------------------|------------------------------------|----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|--------|
| Vitesse            | $v_0 = \alpha c$                   | Vitesse d'un électron sur la première orbitale de Bohr   | $2.18769 \times 10^6 \text{ m/s}$                             | 1 u.a. |
| Temps              | $a_0/v_0$                          | Temps mis par l'électron pour parcourir un rayon de Bohr | $2.41889 \times 10^{-17} \text{ s}$                           | 1 u.a. |
| Énergie de Rydberg | $\frac{q_e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0}$ | Potentiel d'ionisation de l'hydrogène                    | $2.1799 \times 10^{-18} \text{ J}$<br>$= 13.6058 \text{ eV}$  | 1 Ry   |
| Énergie de Hartree | $\frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}$ | $2\times$ potentiel d'ionisation de H                    | $4.35981 \times 10^{-18} \text{ J}$<br>$= 27.2116 \text{ eV}$ | 1 Ha   |

TABLE A.2 – Facteur de conversion entre les systèmes d'unités atomiques (u.a.) et les Unités du Système International (USI) pour d'autres grandeurs physiques.

~~~~~

Annexe **B**

Propriétés statiques de quelques molécules

Le tableau B.1 (page suivante) détaille les valeurs précises des différentes observables statiques utilisées pour calculer les erreurs relatives affichées dans le tableau 3.6 pour certaines molécules organiques.

~~~~~ ~~~~~ ~~~~~

|                               | $L_{\text{liaison}}$ [ $a_0$ ] |           | IP [eV]                     |        | $-E_{\text{liaison}}$ [eV]  |        | $\omega_{\text{osc}}$ [eV]  |       |
|-------------------------------|--------------------------------|-----------|-----------------------------|--------|-----------------------------|--------|-----------------------------|-------|
|                               | NIST                           | Goedecker | $r_{\text{loc}} = 0.35 a_0$ | NIST   | $r_{\text{loc}} = 0.35 a_0$ | NIST   | $r_{\text{loc}} = 0.35 a_0$ | NIST  |
| C <sub>2</sub>                | 2.348                          |           | 2.270                       | 11.400 | 12.777                      | 3.215  | 3.732                       | 0.229 |
| N <sub>2</sub>                | 2.074                          | 2.067     | 2.013                       | 15.582 | 15.741                      | 9.755  | 8.935                       | 0.292 |
| O <sub>2</sub>                | 2.282                          |           | 2.048                       | 12.070 | 10.323                      | 5.114  | 1.534                       | 0.195 |
| CO                            | 2.131                          | 2.127     | 2.031                       | 14.013 | 13.622                      | 11.104 | 12.226                      | 0.268 |
| CN                            | 2.214                          |           | 2.117                       | 13.600 | 14.249                      | 7.718  | 7.529                       | 0.312 |
| NH <sub>3</sub>               | 1.912                          | 1.931     | 1.932                       | 10.069 | 12.013                      | 11.995 | 13.240                      |       |
| CH <sub>4</sub>               | 2.054                          | 2.072     | 2.040                       | 12.610 | 14.083                      | 17.000 | 17.507                      |       |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | C-C : 2.5303                   |           | 2.378                       | 10.514 | 11.542                      | 23.053 | 20.881                      |       |
|                               | C-H : 2.052                    |           | 2.095                       |        |                             |        |                             |       |

TABLE B.1 – Longueur de liaison ( $L_{\text{liaison}}$ ), potentiel d'ionisation (IP), énergie de liaison ( $E_{\text{liaison}}$ ) et fréquence de vibration ( $\omega_{\text{osc}}$ ) pour plusieurs dimères et petites molécules organiques, comparés à des données expérimentales (NIST 2011) et d'autres calculs de DFT (Goedecker *et al.* 1996).

# Annexe C

## Paramètres du laser utilisés

Cette annexe résume l'ensemble des paramètres de l'impulsion laser (fréquence et intensité) utilisés lors des différents calculs présentés dans les chapitres 4 et 5.

| <b>Na<sub>8</sub></b>            |                                        |                                  | <b>Na<sub>9</sub><sup>+</sup></b> |                                        |                                  |
|----------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------|
| $\omega_{\text{las}}[\text{eV}]$ | $I_{\text{las}}[\text{W}/\text{cm}^2]$ | $N_{\text{esc}}(\times 10^{-3})$ | $\omega_{\text{las}}[\text{eV}]$  | $I_{\text{las}}[\text{W}/\text{cm}^2]$ | $N_{\text{esc}}(\times 10^{-3})$ |
| 8.16                             | $1 \times 10^{11}$                     | 3.419                            | 9.52                              | $1 \times 10^{11}$                     | 1.155                            |
| 9.52                             | $3 \times 10^{11}$                     | 3.499                            | 10.88                             | $2 \times 10^{11}$                     | 1.850                            |
| 10.88                            | $5 \times 10^{11}$                     | 3.662                            | 12.51                             | $3 \times 10^{11}$                     | 1.949                            |
| 12.24                            | $6 \times 10^{11}$                     | 3.507                            | 12.78                             | $3 \times 10^{11}$                     | 1.845                            |
| 12.51                            | $7 \times 10^{11}$                     | 3.680                            | 13.06                             | $3 \times 10^{11}$                     | 1.713                            |
| 12.78                            | $7 \times 10^{11}$                     | 3.396                            | 13.33                             | $4 \times 10^{11}$                     | 2.120                            |
| 13.06                            | $7 \times 10^{11}$                     | 3.478                            | 13.60                             | $4 \times 10^{11}$                     | 2.005                            |
| 13.33                            | $8 \times 10^{11}$                     | 3.682                            | 14.14                             | $4 \times 10^{11}$                     | 1.851                            |
| 13.87                            | $9 \times 10^{11}$                     | 3.659                            | 15.23                             | $5 \times 10^{11}$                     | 1.828                            |
| 14.14                            | $9 \times 10^{11}$                     | 3.700                            | 15.50                             | $5 \times 10^{11}$                     | 1.748                            |
| 14.42                            | $9 \times 10^{11}$                     | 3.204                            | 16.05                             | $6 \times 10^{11}$                     | 1.895                            |
| 14.69                            | $9 \times 10^{11}$                     | 2.898                            | 16.32                             | $6 \times 10^{11}$                     | 1.760                            |
| 14.96                            | $1 \times 10^{12}$                     | 3.366                            | 17.41                             | $8 \times 10^{11}$                     | 1.866                            |
| 16.32                            | $1 \times 10^{12}$                     | 2.678                            | 17.68                             | $8 \times 10^{11}$                     | 1.802                            |
| 17.68                            | $2 \times 10^{12}$                     | 3.774                            | 18.22                             | $9 \times 10^{11}$                     | 1.796                            |
| 19.04                            | $2 \times 10^{12}$                     | 2.728                            | 19.04                             | $1 \times 10^{12}$                     | 1.568                            |

**Na<sub>10</sub>**

| $\omega_{\text{las}}[\text{eV}]$ | $I_{\text{las}}[\text{W}/\text{cm}^2]$ | $N_{\text{esc}}(\times 10^{-3})$ |
|----------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------|
| 9.25                             | $1 \times 10^{11}$                     | 1.566                            |
| 9.52                             | $2 \times 10^{11}$                     | 3.258                            |
| 9.79                             | $3 \times 10^{11}$                     | 3.817                            |
| 9.93                             | $3 \times 10^{11}$                     | 3.592                            |
| 10.06                            | $3 \times 10^{11}$                     | 3.676                            |
| 10.61                            | $4 \times 10^{11}$                     | 4.098                            |
| 10.88                            | $4 \times 10^{11}$                     | 3.946                            |
| 11.70                            | $4 \times 10^{11}$                     | 3.263                            |
| 11.97                            | $4 \times 10^{11}$                     | 3.233                            |
| 12.24                            | $4 \times 10^{11}$                     | 3.101                            |
| 12.51                            | $4 \times 10^{11}$                     | 2.740                            |
| 12.78                            | $4 \times 10^{11}$                     | 2.706                            |
| 13.60                            | $6 \times 10^{11}$                     | 3.418                            |
| 13.87                            | $7 \times 10^{11}$                     | 3.747                            |
| 14.14                            | $8 \times 10^{11}$                     | 3.847                            |
| 14.42                            | $8 \times 10^{11}$                     | 3.719                            |
| 14.69                            | $8 \times 10^{11}$                     | 3.695                            |
| 14.96                            | $1 \times 10^{12}$                     | 4.216                            |
| 16.32                            | $1 \times 10^{12}$                     | 3.005                            |
| 17.68                            | $1 \times 10^{12}$                     | 2.203                            |
| 19.04                            | $2 \times 10^{12}$                     | 3.263                            |

**Na<sub>11</sub><sup>+</sup>**

| $\omega_{\text{las}}[\text{eV}]$ | $I_{\text{las}}[\text{W}/\text{cm}^2]$ | $N_{\text{esc}}(\times 10^{-3})$ |
|----------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------|
| 9.52                             | $4 \times 10^{11}$                     | 1.243                            |
| 10.88                            | $7 \times 10^{11}$                     | 1.141                            |
| 11.70                            | $8 \times 10^{11}$                     | 1.045                            |
| 11.97                            | $9 \times 10^{11}$                     | 1.136                            |
| 12.24                            | $9 \times 10^{11}$                     | 1.061                            |
| 12.51                            | $9 \times 10^{11}$                     | 0.976                            |
| 12.78                            | $9 \times 10^{11}$                     | 0.911                            |
| 13.60                            | $9 \times 10^{11}$                     | 0.776                            |
| 14.96                            | $2 \times 10^{12}$                     | 1.356                            |
| 16.32                            | $2 \times 10^{12}$                     | 1.132                            |
| 17.68                            | $3 \times 10^{12}$                     | 1.302                            |

**Na<sub>22</sub><sup>2+</sup>**

| $\omega_{\text{las}}[\text{eV}]$ | $I_{\text{las}}[\text{W}/\text{cm}^2]$ | $N_{\text{esc}}(\times 10^{-3})$ |
|----------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------|
| 9.52                             | $2 \times 10^{11}$                     | 4.103                            |
| 10.88                            | $4 \times 10^{11}$                     | 4.902                            |
| 12.24                            | $6 \times 10^{11}$                     | 5.246                            |
| 13.60                            | $8 \times 10^{11}$                     | 5.089                            |
| 14.96                            | $1 \times 10^{12}$                     | 4.635                            |
| 16.32                            | $1 \times 10^{12}$                     | 3.604                            |
| 17.68                            | $2 \times 10^{12}$                     | 5.565                            |

**Pyridine (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)**

| $\omega_{\text{las}}[\text{eV}]$ | $I_{\text{las}}[\text{W}/\text{cm}^2]$ | $N_{\text{esc}}(\times 10^{-2})$ |
|----------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------|
| 4.08                             | $4 \times 10^{11}$                     | 3.95                             |
| 7.68                             | $1 \times 10^{11}$                     | 4.36                             |
| 13.6                             | $1 \times 10^{11}$                     | 3.09                             |
| 20.4                             | $1 \times 10^{11}$                     | 4.59                             |
| 27.2                             | $3 \times 10^{11}$                     | 3.97                             |
| 40.8                             | $9 \times 10^{11}$                     | 4.10                             |
| 68.0                             | $5 \times 10^{12}$                     | 3.68                             |
| 108.8                            | $3 \times 10^{13}$                     | 3.66                             |
| 176.9                            | $1 \times 10^{14}$                     | 2.57                             |
| 244.9                            | $3 \times 10^{14}$                     | 3.60                             |

**Uracile (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)**

| $\omega_{\text{las}}[\text{eV}]$ | $I_{\text{las}}[\text{W}/\text{cm}^2]$ | $N_{\text{esc}}(\times 10^{-2})$ |
|----------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------|
| 4.08                             | $1 \times 10^{11}$                     | 1.80                             |
| 13.6                             | $9 \times 10^{10}$                     | 2.61                             |
| 27.2                             | $1 \times 10^{11}$                     | 2.00                             |
| 40.8                             | $4 \times 10^{11}$                     | 2.89                             |
| 68.0                             | $4 \times 10^{12}$                     | 1.06                             |
| 108.8                            | $1 \times 10^{13}$                     | 1.31                             |
| 176.9                            | $2 \times 10^{13}$                     | 2.54                             |
| 244.9                            | $2 \times 10^{13}$                     | 2.28                             |

~~~~~

Liste des publications

Revue internationale à comité de lecture

- [1] VIDAL, S., WANG, Z., DINH, P. M., REINHARD, P.-G., SURAUD, E. 2010. Frequency dependence of level depletion in Na clusters and in C_2H_4 . *J. Phys. B* **43**, 165102. doi : 10.1088/0953-4075/43/16/165102
- [2] DINH, P. M., VIDAL, S., REINHARD, P.-G., SURAUD, E. 2012. Fingerprints of level depletion in photoelectron spectra of small Na clusters in the UV domain. *New J. Phys.* **14**, 063015. doi :10.1088/1367-2630/14/6/063015



Bibliographie

- BACHELET, G. B., HAMANN, D. R. & SCHLÜTER, M. 1982 Pseudopotentials that work : From H to Pu. *Phys. Rev. B* **26**, 4199–4228.
✉ doi:10.1103/PhysRevB.26.4199.
- BÄR, M. 2007 Non-linear dynamics of metal clusters on insulating substrates. PhD thesis, University of Erlangen, Germany.
- BÄR, M., MOSKALEVA, L. V., WINKLER, M., REINHARD, P.-G., RÖSCH, N. & SURAUD, E. 2007 Structure and optical properties of Na clusters deposited on MgO(001). *European Physical Journal D* **45**, 507–514.
✉ doi:10.1140/epjd/e2007-00200-0.
- BARNETT, R. N., LANDMAN, UZI, NITZAN, ABRAHAM & RAJAGOPAL, GUNARETNAM 1991 Born-Oppenheimer dynamics using density-functional theory : Equilibrium and fragmentation of small sodium clusters. *J. Chem. Phys.* **94**, 608.
✉ doi:10.1063/1.460327.
- BECK, A. D. 1993 A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.* **98**, 1372.
✉ doi:10.1063/1.464304.
- BECKE, A. D. & EDGECOMBE, K. E. 1990 A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems. *J. Chem. Phys.* **92**, 5397–5403.
✉ doi:10.1063/1.458517.
- BERKOWITZ, J. 1979 *Photoabsorption, Photoionization and Photoelectron Spectroscopy*. New York : Academic Press.
- BLUM, V., LAURITSCH, G., MARUHN, J.A. & REINHARD, P.-G. 1992 Comparison of Coordinate-Space Techniques in Nuclear Mean-Field Calculations. *J. Comp. Phys.* **100**, 364.
- BONAČIĆ-KOUTECKÝ, V., FANTUCCI, P. & KOUTECKÝ, J. 1989 Ab initio configuration interaction study of the photoelectron spectra of small sodium cluster

- anions. *J. Chem. Phys.* **91**, 3794.
 doi:10.1063/1.456862.
- BORN, M. & OPPENHEIMER, R. 1927 Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik* **389**, 457–484.
- BRACK, M. 1993 The physics of simple metal clusters : self-consistent jellium model and semiclassical approaches. *Rev. Mod. Phys.* **65**, 677–732.
 doi:10.1103/RevModPhys.65.677.
- BRAU, C. 1990 *Free-electron lasers*. New York : Academic Press.
- BRUNY, GUILLAUME 2010 Production et caractérisation d'agrégats moléculaires protonés contenant un nombre donné de molécules d'eau auprès du dispositif DIAM. PhD thesis, Université Claude Bernard 1, France.
- CALVAYRAC, F. 1998 Dynamique non-linéaire des électrons de valence dans les agrégats métalliques. PhD thesis, Université Paul Sabatier – Toulouse III, France.
- CALVAYRAC, F., REINHARD, P.-G., SURAUD, E. & ULLRICH, C. A. 2000 Non-linear Electron Dynamics in Metal Clusters. *Phys. Rep.* **337**, 493–579.
 doi:10.1016/S0370-1573(00)00043-0.
- CAR, R. & PARRINELLO, M. 1985 Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471–2474.
 doi:10.1103/PhysRevLett.55.2471.
- CARLEY, R. E., HEESEL, E. & FIELDING, H. 2005 Femtosecond lasers in gas phase chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **34**, 949–969.
 doi:10.1039/b509463a.
- CASTRO, M., LIU, S.-R., ZHAI, H.-J. & WANG, L.-S. 2003 Structural and electronic properties of small titanium clusters : A density functional theory and anion photoelectron spectroscopy study. *J. Chem. Phys.* **118** (5), 2116–2123.
 doi:10.1063/1.1532000.
- CIOFINI, I., ADAMOA, C. & CHERMETTE, H. 2005 Self-interaction error in density functional theory : a mean-field correction for molecules and large systems. *Chem. Phys.* **309**, 67–76.
 doi:10.1016/j.chemphys.2004.05.034.
- DE HEER, W. A. 1993 The physics of simple metal clusters : experimental aspects and simple models. *Rev. Mod. Phys.* **65**, 611–676.
 doi:10.1103/RevModPhys.65.611.
- DINH, P.M., MESSUD, J., REINHARD, P.-G., SURAUD, E., VIDAL, S. & WANG, Z. 2008 Electron emission to analyze cluster dynamics. *Journal of Physics : Conference Series* **129** (1), 012018.
 doi:10.1088/1742-6596/129/1/012018.

- DINH, P.M., REINHARD, P.-G. & SURAUD, E. 2010 Dynamics of clusters and molecules in contact with an environment. *Phys. Rep.* **485**, 43–107.
 doi:10.1016/j.physrep.2009.07.006.
- DINH, P.M., VIDAL, S., REINHARD, P.-G. & SURAUD, E. 2012 Fingerprints of level depletion in photoelectron spectra of small Na clusters in the UV domain. *New J. Phys.* **14**, 063015.
 doi:10.1088/1367-2630/14/6/063015.
- DIRAC, P.A.M. 1930 Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **26**, 376–385.
 doi:10.1017/S0305004100016108.
- DITMIRE, T., DONNELLY, T., RUBENCHIK, A. M., FALCONE, R. W. & PERRY, M. D. 1996 Interaction of intense laser pulses with atomic clusters. *Phys. Rev. A* **53**, 3379–3402.
 doi:10.1103/PhysRevA.53.3379.
- EKARDT, W. 1984 Dynamical Polarizability of Small Metal Particles : Self-Consistent Spherical Jellium Background Model. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1925–1928.
 doi:10.1103/PhysRevLett.52.1925.
- FAISAL, F.H.M. 1987 *Theory of Multiphoton Processes*. New York : Plenum Press.
- FEHRER, F., MUNDT, M., REINHARD, P.-G. & SURAUD, E. 2005 Modeling Na clusters in Ar matrices. *Annalen der Physik* **14**, 411–427.
- FEIT, M.D., FLECK, J.A., STEIGER, JR. & STEIGER, A. 1982 Solution of the Schrodinger Equation by a Spectral Method. *J. Comp. Phys.* **47**, 412–433.
 http://web.mac.com/mfeit/physics/Michael_D._Feit_files/papers/jcp4782.pdf.
- FENNEL, TH., MEIWES-BROER, K.-H., TIGGESBÄUMKER, J., REINHARD, P.-G., DINH, P. M. & SURAUD, E. 2010 Laser-driven nonlinear cluster dynamics. *Rev. Mod. Phys.* **82**, 1793–1842.
 doi:10.1103/RevModPhys.82.1793.
- FIOLHAIS, C., NOGUEIRA, F. & MARQUES, M. A. L. 2003 A Tutorial on Density Functional Theory. In *A Primer in Density Functional Theory, Lecture Notes in Physics*, vol. 620. Springer Berlin Heidelberg.
 doi:10.1007/3-540-37072-2_6.
- GIGLIO, E., REINHARD, P.-G. & SURAUD, E. 2000 Semiclassical approach to metal cluster dynamics. *J. Phys. B* **33** (9), L333.
 doi:10.1088/0953-4075/33/9/103.
- GOEDECKER, S., HARTWIGSEN, C. & HUTTER, J. 1998 Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn. *Phys. Rev. B* **58** (7), 3641–3662.
 doi:10.1103/PhysRevB.58.3641.

- GOEDECKER, S., TETER, M. & HUTTER, J. 1996 Separable dual-space Gaussian pseudopotentials. *Phys. Rev. B* **54**, 1703.
 doi:10.1103/PhysRevB.54.1703.
- GROSS, E. K. U., DOBSON, J. F. & PETERSILKA, M. 1996 Density Functional Theory of Time-Dependent Phenomena. *Topics in current chemistry* **181**, 81–172.
 <http://users.physik.fu-berlin.de/~ag-gross/articles/pdf/GDP96.pdf>.
- GROSS, E. K. U. & KOHN, W. 1990 Time-Dependent Density-Functional Theory. *Advances in Quantum Chemistry* **21**, 255–291.
 <http://users.physik.fu-berlin.de/~ag-gross/articles/pdf/GK90.pdf>.
- HABERLAND, H. 1994 Clusters of Atoms and Molecules. *Springer Series of Chemical Physics I & II* (52 & 56).
- HAHN, S. & STOCK, G. 2001 Efficient calculation of femtosecond time-resolved photoelectron spectra : method and application to the ionization of pyrazine. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 2331–2336.
 doi:10.1039/B100168J.
- HALBERSTADT, NADINE 2008 Dynamique mixte classique-quantique : vers les systèmes à grand nombre de degrés de liberté. Cours master. Université Paul Sabatier – Toulouse III, France.
- HERTEL, I. V. & RADLOFF, W. 2006 Ultrafast dynamics in isolated molecules and molecular clusters. *Reports on Progress in Physics* **69** (6), 1897.
 doi:10.1088/0034-4885/69/6/R06.
- HOHENBERG, P. & KOHN, W. 1964 Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B* **136** (3B), B864–B871.
 doi:10.1103/PhysRev.136.B864.
- KHANNA, S. N., BELTRAN, M. & JENA, P. 2001 Relationship between photoelectron spectroscopy and the magnetic moment of Ni₇ clusters. *Phys. Rev. B* **64**, 235419.
 doi:10.1103/PhysRevB.64.235419.
- KNIGHT, W. D., CLEMENGER, KEITH, DE HEER, WALT A., SAUNDERS, WINSTON A., CHOU, M. Y. & COHEN, MARVIN L. 1984 Electronic Shell Structure and Abundances of Sodium Clusters. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 2141–2143.
 doi:10.1103/PhysRevLett.52.2141.
- KOHN, W. & SHAM, L. J. 1965 Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **140** (4A), A1133–A1138.
 doi:10.1103/PhysRev.140.A1133.
- KRAUSE, P., KLAMROTH, T. & SAALFRANK, P. 2007 Molecular response properties from explicitly time-dependent configuration interaction methods. *J. Chem.*

- Phys.* **127**, 034107.
 doi:10.1063/1.2749503.
- KREIBIG, U. & VOLLMER, M. 1993 *Optical Properties of Metal Clusters*, , vol. 25. Springer Series in Materials Science.
- KÜMMEL, S., BRACK, M. & REINHARD, P.-G. 2000 Ionic and electronic structure of sodium clusters up to $N=59$. *Phys. Rev. B* **62** (11), 7602–7613.
 doi:10.1103/PhysRevB.62.7602.
- LANGRETH, D. & PERDEW, J. P. 1980 Theory of nonuniform electronic systems. I. Analysis of the gradient approximation and a generalization that works. *Phys. Rev. B* **21** (12), 5469–5493.
 doi:10.1103/PhysRevB.21.5469.
- LAURITSCH, G. & REINHARD, P.-G. 1994 An FFT solver for the Coulomb problem. *Int. J. Mod. Phys. C* **5**, 65–75.
 doi:10.1142/S0129183194000064.
- LEGRAND, C., REINHARD, P.-G. & SURAUD, E. 2002 Comparison of self-interaction-corrections for metal clusters. *J. Phys. B* **35** (4), 1115.
 doi:10.1088/0953-4075/35/4/333.
- MAKAROV, G. N. 2009 The spectroscopy of clusters by intense pulses of VUV radiation from free electron lasers. *Physics-Uspekhi* **52** (5), 461–486.
 doi:10.3367/UFNe.0179.200905b.0487.
- MARQUES, M.A.L., CASTRO, A., BERTSCH, G.F. & RUBIO, A. 2003 octopus : a first-principles tool for excited electron–ion dynamics. *Computer Physics Communications* **151** (1), 60–78.
 doi:10.1016/S0010-4655(02)00686-0.
- MASSOBRIO, C., PASQUARELLO, A. & CAR, R. 1995 First Principles Study of Photoelectron Spectra of Cu_n^- Clusters. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2104–2107.
 doi:10.1103/PhysRevLett.75.2104.
- MCPHERSON, A., THOMPSON, B. D., BORISOV, A. B., BOYER, K. & RHODES, C. K. 1994 Multiphoton-induced x-ray emission at 4–5 keV from Xe atoms with multiple core vacancies. *Nature* **370**, 631.
 doi:10.1038/370631a0.
- MESSUD, J., DINH, P. M., REINHARD, P.-G. & SURAUD, E. 2008 Time-Dependent Density-Functional Theory with a Self-Interaction Correction. *Phys. Rev. Lett.* **101** (9), 096404.
 doi:10.1103/PhysRevLett.101.096404.
- MONTAG, B. & REINHARD, P.-G. 1994 Small metal clusters in a cylindrically averaged pseudopotential scheme. *Physics Letters A* **193**, 380–386.
 doi:10.1016/0375-9601(94)90969-5.

- MUNDT, M. & KÜMMEL, S. 2007 Photoelectron spectra of anionic sodium clusters from time-dependent density-functional theory in real time. *Phys. Rev. B* **76**, 035413.
 doi:10.1103/PhysRevB.76.035413.
- NIST 2011 Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase.
 <http://cccbdb.nist.gov/> [cited Release 15b, August 2011].
- NORDLING, C., SOKOLOWSKI, E. & SIEGBAHN, K. 1957 Precision Method for Obtaining Absolute Values of Atomic Binding Energies. *Phys. Rev.* **105**, 1676–1677.
 doi:10.1103/PhysRev.105.1676.
- PAN, X., ABDOUL-CARIME, H., CLOUTIER, P., BASS, A. D. & SANCHE, L. 2005 D[−], O[−] and OD[−] desorption induced by low-energy (0 – 20 eV) electron impact on amorphous D₂O films. *Rad. Phys. and Chem.* **72** (2–3), 193–199.
 doi:10.1016/j.radphyschem.2004.04.138.
- PARKER, J., DOHERTY, B., MEHARG, K. & TAYLOR, K. 2003 Time delay between singly and doubly ionizing wavepackets in laser-driven helium. *J. Phys. B* **36** (21), L393.
 doi:10.1088/0953-4075/36/21/L04.
- PASCOLI, G. & COMEAU, M. 1995 Silicon carbide in circumstellar environment. *Astrophysics and Space Science* **226**, 149–163.
 doi:10.1007/BF00626907.
- PERDEW, J. P. & WANG, Y. 1992 Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B* **45** (23), 13244–13249.
 doi:10.1103/PhysRevB.45.13244.
- PERDEW, J. P. & ZUNGER, A. 1981 Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B* **23** (10), 5048–5079.
 doi:10.1103/PhysRevB.23.5048.
- PFEIFER, T., SPIELMANN, C. & GERBER, G. 2006 Femtosecond x-ray science. *Reports on Progress in Physics* **69** (2), 443.
 doi:10.1088/0034-4885/69/2/R04.
- POHL, A., REINHARD, P.-G. & SURAUD, E. 2000 Towards single particle spectroscopy of small metal clusters. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5090.
 doi:10.1103/PhysRevLett.84.5090.
- POHL, A., REINHARD, P.-G. & SURAUD, E. 2004 Angular distribution of electrons emitted from Na clusters. *Phys. Rev. A* **70** (2), 023202.
 doi:10.1103/PhysRevA.70.023202.

- POSTHUMUS, J. H. 2004 The dynamics of small molecules in intense laser fields. *Reports on Progress in Physics* **67** (5), 623.
 doi:10.1088/0034-4885/67/5/R01.
- REINERT, F. & HÜFNER, S. 2005 Photoemission spectroscopy—from early days to recent applications. *New Journal of Physics* **7** (1), 97.
 doi:10.1088/1367-2630/7/1/097.
- REINHARD, P.-G. & SURAUD, E. 2003 *Introduction to Cluster Dynamics*. Berlin : Wiley.
- ROSE-PETRUCK, C., SCHAFER, K. J., WILSON, K. R. & BARTY, C. P. J. 1997 Ultrafast electron dynamics and inner-shell ionization in laser driven clusters. *Phys. Rev. A* **55**, 1182–1190.
 doi:10.1103/PhysRevA.55.1182.
- RUNGE, E. & GROSS, E. K. U. 1984 Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. *Phys. Rev. Lett.* **52** (12), 997.
 doi:10.1103/PhysRevLett.52.997.
- SAALMANN, U. & SCHMIDT, R. 1996 Non-adiabatic quantum molecular dynamics : basic formalism and case study. *Zeitschrift für Physik D* **38**, 153–163.
 doi:10.1007/s004600050077.
- SAALMANN, U., SIEDSCHLAG, C. & ROST, J. M. 2006 Mechanisms of cluster ionization in strong laser pulses. *J. Phys. B* **39**, 39–+.
 doi:10.1088/0953-4075/39/4/R01.
- SANCHE, L. 1989 Investigation of ultra-fast events in radiation chemistry with low-energy electrons. *Radiat. Phys. and Chem.* **34**, 15–33.
 doi:10.1016/1359-0197(89)90006-4.
- SANCHE, L. 2005 Low energy electron-driven damage in biomolecules. *Eur. Phys. J. D* **35**, 367–390.
 doi:10.1140/epjd/e2005-00206-6.
- SANCHEZ, A., ABBET, S., HEIZ, U., SCHNEIDER, W.-D., HÄKKINEN, H., BARNETT, R. N. & LANDMAN, UZI 1999 When Gold Is Not Noble : Nanoscale Gold Catalysts. *J. Phys. Chem. A* **103** (48), 9573–9578.
 doi:10.1021/jp9935992.
- SCHLEGEL, H., SMITH, S. & LI, X. 2007 Electronic optical response of molecules in intense fields : Comparison of TD-HF, TD-CIS, and TD-CIS(D) approaches. *J. Chem. Phys.* **126**, 244110.
 doi:10.1063/1.2743982.
- SCHRÖDINGER, E. 1926 An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. *Phys. Rev.* **28** (6), 1049–1070.
 doi:10.1103/PhysRev.28.1049.

- SPRINGATE, E., ASEYEV, S. A., ZAMITH, S. & VRAKING, M. J. J. 2003 Electron kinetic energy measurements from laser irradiation of clusters. *Phys. Rev. A* **68** (5), 053201.
 doi:10.1103/PhysRevA.68.053201.
- SWOPE, W. C., ANDERSEN, H. C., BERENS, P. H. & WILSON, K. R. 1982 A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules : Application to small water clusters. *The Journal of Chemical Physics* **76**, 637–649.
- SZASZ, L. 1985 *Pseudopotential Theory of Atoms and Molecules*. John Wiley & Sons Inc.
- TABET, J., EDEN, S., FEIL, S., ABDOUL-CARIME, H., FARIZON, B., FARIZON, M., OUASKIT, S. & MÄRK, T.D. 2010 Mass spectrometry (fragmentation ratios) of DNA base molecules following 80keV proton impact with separation of direct ionization and electron capture processes. *Int. J. of Mass Spect.* **292** (1–3), 53–63.
 doi:10.1016/j.ijms.2010.03.002.
- TOFFOLI, D., DECLEVA, P., GIANTURCO, F. A. & LUCCHESI, R. R. 2007 Density functional theory for the photoionization dynamics of uracil. *J. Chem. Phys.* **127** (23), 234317.
 doi:10.1063/1.2813349.
- TUBIANA, M., DUTREIX, J., DUTREIX, A. & JOCKEY, P. 1963 *Les bases physiques de la radiobiologie et de la radiothérapie*. Masson.
- UHLMANN, M., KUNERT, T. & SCHMIDT, R. 2005 Molecular alignment of fragmenting H_2^+ and H_2 in strong laser fields. *Phys. Rev. A* **72**, 045402.
 doi:10.1103/PhysRevA.72.045402.
- ULLRICH, C. A. & GROSS, E. K. U. 1997 Many-electron atoms in strong femto-second laser pulses : a density-functional study. *Comments At. Mol. Phys.* **33** (211).
 <http://users.physik.fu-berlin.de/~ag-gross/articles/pdf/UG97.pdf>.
- ULLRICH, C. A., REINHARD, P.-G. & SURAUD, E. 2000 Simplified implementation of self-interaction correction in sodium clusters. *Phys. Rev. A* **62** (5), 053202.
 doi:10.1103/PhysRevA.62.053202.
- VIDAL, S., WANG, Z.-P., DINH, P.M., REINHARD, P.-G. & SURAUD, E. 2010 Frequency dependence of level depletion in Na clusters and in C_2H_4 . *J. Phys. B* **43**, 165102.
 doi:10.1088/0953-4075/43/16/165102.
- WABNITZ, H., BITTNER, L., DE CASTRO, A. R. B., DÖHRMANN, R., GÜRTLER, P., LAARMANN, T., LAASCH, W., SCHULZ, J., SWIDERSKI, A., VON HAEFTEN, K., MÖLLER, T., FAATZ, B., FATEEV, A., FELDHAUS, J., GERTH, C., HAHN, U., SALDIN, E., SCHNEIDMILLER, E., SYTCHEV, K., TIEDTKE, K., TREUSCH,

- R. & YURKOV, M. 2002 Multiple ionization of atom clusters by intense soft X-rays from a free-electron laser. *Nature* **420**, 482–485.
 doi:10.1038/nature01197.
- WALKER, I. C., PALMER, M. H. & HOPKIRK, A. 1990 The electronic states of the azines. II. Pyridine, studied by VUV absorption, near-threshold electron energy loss spectroscopy and ab initio multi-reference configuration interaction calculations. *Chem. Phys.* **141** (2–3), 365–378.
 doi:10.1016/0301-0104(90)87070-R.
- WANG, Z.-P., DINH, P.M., REINHARD, P.-G., SURAUD, E. & ZHANG, F. S. 2011 Nonadiabatic effects in the irradiation of ethylene. *Int. J. of Quant. Chem.* **111**, 480–486.
 doi:10.1002/qua.22656.
- WEISSBLUTH, M. 1978 *Atoms and Molecules*. San Diego : Academic Press.
- WRIGGE, G., HOFFMANN, M. ASTRUC & ISSENDORFF, B. v. 2002 Photoelectron spectroscopy of sodium clusters : Direct observation of the electronic shell structure. *Phys. Rev. A* **65**, 063201.
 doi:10.1103/PhysRevA.65.063201.
- YABANA, K. & BERTSCH, G. F. 1996 Time-dependent local-density approximation in real time. *Phys. Rev. B* **54** (7), 4484–4487.
 doi:10.1103/PhysRevB.54.4484.
- ZEWAIL, A. H. 2000 Femtochemistry : Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond. *J. Phys. Chem. A* **104** (24), 5660–5694.
 doi:10.1021/jp001460h.
- ZWEIBACK, J., COWAN, T. E., HARTLEY, J. H., HOWELL, R., WHARTON, K. B., CRANE, J. K., YANOVSKY, V. P., HAYS, G., SMITH, R. A. & DITMIRE, T. 2002 Detailed study of nuclear fusion from femtosecond laser-driven explosions of deuterium clusters. *Physics of Plasmas* **9** (7), 3108–3120.
 <http://link.aip.org/link/?PHP/9/3108/1>.

Liste des figures

1.1	Théories utilisées en physique des molécules et des agrégats	11
3.1	Moment dipolaire et réponse optique de C_2	30
3.2	Schéma d'une coupe transversale du domaine de simulation	31
3.3	Nombre d'électrons émis pour C_2 irradié	32
3.4	Surfaces d'énergie potentielle de dimères	38
3.5	Réponse optique de N_2 pour différentes tailles de boîtes	39
3.6	Spectre du moment dipolaire de N_2 et CO pour différents V_{box}	41
3.7	Spectre du moment dipolaire de C_2 et CN pour différents n_{abs}	41
4.1	Différentes sources de laser	45
4.2	Structure ionique des agrégats de sodium étudiés	46
4.3	Évolution temporelles de l'énergie des niveaux électroniques de Na_8 .	48
4.4	Spectres de photoélectrons calculé pour Na_8	48
4.5	Ionisation relative et déplétion relative pour Na_8	49
4.6	Déplétion relative pour Na_9^+ et Na_{10}	51
4.7	Déplétion pour Na_{11}^+ et Na_{22}^{2+}	52
4.8	Déplétion relative pour Na_{22}^{2+}	53
4.9	Spectre de photoélectrons calculé pour Na_{10}	54
4.10	Déplétion relative et rapport des aires des pics PES pour Na_9^+	55
4.11	Déplétion relative et rapport des aires des pics PES pour Na_8	56
4.12	Déplétion relative et rapport des aires des pics PES pour Na_{10}	57
5.1	Chronologie des effets d'une irradiation sur un système biologique . .	61
5.2	Structures géométriques de la pyridine et de l'uracile	62
5.3	Fonction de localisation électronique de la pyridine	64
5.4	Réponse optique de la pyridine	65
5.5	Nombre d'électrons émis et moment dipolaire de la pyridine	66
5.6	Déplétion pour la pyridine irradiée par un laser femtoseconde	68
5.7	Déplétion pour la pyridine irradiée par une particule chargée	69
5.8	Déplétion pour l'uracile irradiée par un laser femtoseconde	70

Liste des tableaux

1.1	Classification des agrégats alcalins suivant leur taille	9
1.2	Exemples d'agrégats suivant la nature de leurs liaisons interatomiques	10
2.1	Potentiers d'ionisation de molécules organiques	19
3.1	Degrés de liberté électroniques et ioniques des atomes étudiés	34
3.2	Paramètres des pseudopotentiels de Goedecker	35
3.3	Paramètres ré-ajustés des pseudopotentiels de Goedecker	36
3.4	Potentiel d'ionisation et gap HOMO-LUMO pour C, N, O et H	36
3.5	Énergies des orbitales pour H, C, N et O	37
3.6	Propriétés statiques pour de petites molécules organiques	38
3.7	Ionisation totale de plusieurs dimères pour différentes tailles de boîtes	41
3.8	Ionisation totale de plusieurs dimères pour différents n_{abs}	41
4.1	Structure électronique des agrégats de sodium étudiés	46
5.1	Angles et longueurs interatomiques de la pyridine	63
A.1	Grandeurs caractérisant le système d'unités atomiques	77
A.2	Autres grandeurs physiques en unités atomiques	78
B.1	Propriétés statiques pour de petites molécules organiques	80

Table des matières

Remerciements	3
Sommaire	5
1 Introduction	7
1.1 Systèmes libres	8
1.1.1 Les molécules	8
1.1.2 Les agrégats	8
1.2 Brève revue des modèles pour les systèmes libres	10
1.3 Objectif	12
2 Modèle théorique	15
2.1 Les électrons de valence	16
2.1.1 Théorème de Hohenberg & Kohn	16
2.1.2 Théorème de Kohn & Sham	17
2.1.3 Approximation de la densité locale	18
2.1.4 Correction d'auto-interaction	18
2.1.5 Le cas dépendant du temps : TD-DFT / TD-LDA	20
2.2 Les ions	20
2.2.1 Électrons de cœur et noyau atomique	20
2.2.2 Pseudopotentiels	20
Pseudopotentiel pour le sodium	21
Pseudopotentiel pour l'hydrogène, le carbone, l'azote et l'oxygène	21
2.3 Le champ créé par un laser	21
2.4 Champ d'un projectile classique chargé	22
2.5 Dynamique non Born-Oppenheimer	22
3 Méthode et performances numériques	25
3.1 Représentation numérique	26
3.1.1 Fonctions d'onde	26
3.1.2 Opérateur de l'énergie cinétique	27
3.1.3 Opérateur de Coulomb	27

3.2	État fondamental	27
3.2.1	Système électronique	27
3.2.2	Structure ionique	28
3.3	Dynamique du système libre	29
3.4	Observables électroniques	29
3.4.1	Réponse optique	30
3.4.2	Émission électronique	30
3.4.3	Déplétion d'un niveau électronique	32
3.4.4	Spectre de photoélectrons	33
3.5	Validation et précision du modèle	33
3.5.1	Agrégats métalliques	34
3.5.2	Molécules organiques	34
	Résultats sur l'état fondamental	35
	Analyse des calculs de dynamique	39
4	Déplétion d'agrégats de sodium	43
4.1	Les lasers à électrons libres (FEL)	44
4.2	Cadre théorique	45
4.3	Étude de la déplétion des niveaux électroniques	47
4.3.1	Na_8	47
4.3.2	Na_9^+	50
4.3.3	Na_{10}	50
4.3.4	Na_{11}^+ et Na_{22}^{2+}	52
4.4	Étude de la distribution de l'énergie cinétique des électrons émis	53
5	Molécules d'intérêt biologique	59
5.1	Généralités sur les systèmes biologiques	60
5.2	Domaine d'étude	60
5.3	État fondamental de la pyridine et de l'uracile	62
5.4	Dynamique des systèmes organiques	64
5.4.1	Pyridine	64
5.4.2	Uracile	70
5.4.3	Synthèse	70
6	Conclusion	73
6.1	Résumé	73
6.2	Perspectives	74
A	Unités atomiques	77
B	Propriétés statiques de quelques molécules	79
C	Paramètres du laser utilisés	81
	Liste des publications	83
	Bibliographie	85

Liste des figures	95
Liste des tableaux	97
Table des matières	99

ABSTRACT :

This thesis presents a theoretical model, in the framework of time-dependent density functional theory, to describe the non-linear dynamics of metal clusters and small organic molecules exposed to an intense excitation (irradiation by a femtosecond laser, collision with multicharged ions). We have chosen to study, in particular, the dynamical mechanism of the depletion of the electronic levels for sodium clusters, pyridine and uracil. We observed that the distribution of emitted electrons sensitively depends on the photon frequency. Frequencies close to visible light only excite the electrons from the Fermi surface while the light in the ultraviolet high frequencies, like these delivered by free electron lasers, tends to remove the electrons from all electronic levels, with a preference for the deepest bounded valence states. We also studied photoelectron spectra of sodium clusters and we exhibited a correlation with the electronic depletion scheme.

KEYWORDS :

Density-functional theory, Electronic properties of metal clusters and organic molecules, Photon interactions with free systems, Time-dependent phenomena: excitation and relaxation processes.

AUTEUR : Sylvain Vidal

TITRE : Mécanismes d'ionisation de systèmes libres en lumière extrême décrits par la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps

DIRECTRICE DE THÈSE : Phuong Mai Dinh

LIEU ET DATE DE SOUTENANCE : Université Toulouse III, le 7 décembre 2011

RÉSUMÉ :

Cette thèse présente des applications d'un modèle théorique basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps, permettant de décrire la dynamique non-linéaire d'agrégats métalliques et de petites molécules organiques soumis à une excitation intense (irradiation par un laser femtoseconde, collision avec un ion multichargé). Nous avons choisi d'étudier, en particulier, le mécanisme dynamique de déplétion des niveaux électroniques d'agrégats de sodium, de la pyridine et de l'uracile. Nous avons observé que la distribution des électrons émis dépend sensiblement de la fréquence des photons. Les fréquences proches de la lumière visible excitent exclusivement les électrons à la surface de Fermi ; alors que la lumière dans les hautes fréquences ultraviolettes, comme celles délivrées par les lasers à électrons libres, tend à extraire les électrons de tous les niveaux électroniques, avec une préférence pour les états de valence les plus liés. Nous avons aussi étudié le spectre de photoélectrons de petits agrégats de sodium et mis en évidence une corrélation avec la déplétion électronique en fonction de la fréquence du laser.

MOTS-CLÉS :

Théorie de la fonctionnelle de la densité, Propriétés électroniques d'agrégats métalliques et de molécules organiques, Interactions de photons avec des systèmes libres, Phénomènes dépendant du temps : processus d'excitation et de relaxation.

DISCIPLINE ADMINISTRATIVE : Physique de la matière

UNITÉ DE RECHERCHE :

Laboratoire de Physique Théorique de Toulouse
IRSAMC & Université Paul Sabatier
118 route de Narbonne
F-31062 Toulouse Cedex 4, France