



HAL
open science

Dynamique moléculaire ab initio en base locale : principes et applications.

Christophe Raynaud

► **To cite this version:**

Christophe Raynaud. Dynamique moléculaire ab initio en base locale : principes et applications..
Autre. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2005. Français. NNT : . tel-00079109

HAL Id: tel-00079109

<https://theses.hal.science/tel-00079109>

Submitted on 9 Jun 2006

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

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

UNIVERSITÉ PAUL SABATIER
TOULOUSE III
ÉCOLE DOCTORALE DE CHIMIE

THÈSE

présentée
pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES
SPÉCIALITÉ PHYSICO-CHIMIE THÉORIQUE

par

CHRISTOPHE RAYNAUD

DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE *AB INITIO* EN BASE LOCALE : PRINCIPES ET APPLICATIONS

Soutenu le 19 juillet 2005 devant la commission d'examen :

M. J. Alberto BESWICK	Professeur des Universités Université Paul Sabatier Toulouse III	Président
M. Martin J. FIELD	Chercheur CEA Institut de Biologie Structurale – Grenoble	Rapporteur
M. Mark E. TUCKERMAN	Professeur des Universités New York University	Rapporteur
M. Bernard BIGOT	Haut Commissaire à l'Énergie Atomique Professeur des Universités CEA – École Normale Supérieure de Lyon	Examineur
M. Alain FUCHS	Professeur des Universités Université Paris Sud XI	Examineur
M. Alain VIGROUX	Professeur des Universités Université Paul Sabatier Toulouse III	Examineur
M. Franck JOLIBOIS	Maître de Conférences Université Paul Sabatier Toulouse III	Codirecteur
M. Laurent MARON	Maître de Conférences Université Paul Sabatier Toulouse III	Codirecteur

À Léa et Valentine,

À mes parents.

« Il n'est pas nécessaire que ces hypothèses soient vraies, ou même vraisemblables.

Une chose suffit : qu'elles offrent des calculs conformement à l'observation.»

Osiander

préface d'Osiander, éditeur de Copernic

Remerciements

Merci à toutes les personnes qui ont pu m'aider, m'encourager, me guider et me soutenir pendant ces trois années. Citer toutes ces personnes serait une vaine entreprise, j'en oublierai certainement... Merci encore de ne pas m'en tenir rigueur !

Je tiens à remercier tout d'abord les personnes qui ont accepté de juger ce travail. Je suis honoré que M. Martin FIELD et M. Mark TUCKERMAN aient accepté de bien vouloir rapporter cette thèse et je les en remercie. Je remercie également M. Alberto BESWICK d'avoir présidé le jury de soutenance. Mon goût pour la chimie théorique vient notamment de certains enseignants que j'ai eu, dont M. Bernard BIGOT, je lui suis extrêmement reconnaissant d'avoir volontiers accepté de faire partie de ce jury de thèse. Je remercie aussi M. Alain FUCHS et M. Alain VIGROUX d'avoir accepté de juger ce travail.

Si je ne devais remercier que deux personnes, ce serait sans conteste mes deux directeurs de thèse, Franck et Laurent. J'ai beaucoup appris à leur côté, travailler avec eux a été un réel plaisir ; leurs qualités d'encadrants ne sont plus à démontrer, et je les remercie d'avoir été, à tout moment, présents et attentifs. Les mots me manquent pour exprimer toute la gratitude que je leur porte, ils ont largement fait beaucoup plus qu'être directeurs de thèse, et finalement je les remercie pour leur amitié.

Un grand merci aussi à mon colocataire de bureau, Lionel, avec qui j'ai eu moult discussions, scientifiques ou profanes, et qui m'a supporté pendant ces années ! Je te remercie pour ton amitié et j'espère de tout cœur avoir l'occasion de retravailler avec toi.

Ces trois années m'ont aussi permis d'exercer mes premières armes en tant qu'enseignant. J'espère ne pas avoir traumatisé trois générations d'étudiants et je tiens ici à remercier toutes les personnes qui ont pu m'aider et me conseiller, et avec qui j'ai pris un grand plaisir à enseigner. Merci à Romuald, Sophie, Fabienne (B.) et (encore !) Franck et Laurent.

Je tiens aussi à remercier les membres du Laboratoire de Physique Quantique grâce à qui ces trois années se sont passées dans la bonne humeur. Merci Jean-Pierre, Romuald, Sophie, Manu, Alex, Marie-Catherine, Daniel, Nathalie, Florent, *etc.* Je tiens à remercier particulièrement Fabienne (B.) pour son amitié et là encore j'espère que nous aurons l'occasion dans le futur de travailler ensemble. Merci enfin à tous ceux que j'oublie...

Enfin je tiens à remercier ma famille et mes amis, pour avoir été présents et m'avoir encouragé le long de ces trois années.

Table des matières

Introduction	1
A Dynamique Moléculaire : Généralités	5
I Dynamique Moléculaire Quantique	5
II Dynamique Moléculaire <i>Ab Initio</i>	7
II.1 Dynamique moléculaire « d'Ehrenfest »	9
II.2 Dynamique moléculaire « Born-Oppenheimer »	11
II.3 Dynamique moléculaire « Car-Parrinello »	13
III Intégration des Équations du Mouvement	16
III.1 Le point de vue de Hamilton et la mécanique statistique	17
III.2 La propriété de symplecticité	21
III.3 Algorithme de Verlet	22
III.4 Les autres propagateurs	24
III.5 L'opérateur de Liouville et l'intégration numérique	26
IV Choix des Conditions Initiales	30
V Conclusion	32
B La Structure Électronique des Édifices Moléculaires	33
I Approximation Monoélectronique – Déterminant de Slater	34
II Fonctions de Base	35
II.1 Base de type onde plane	35
II.2 Fonctions de Slater et fonctions gaussiennes	37

III	Méthodes <i>Ab Initio</i>	38
III.1	Hartree-Fock — équations de Roothan et Hall	38
III.2	Méthodes « <i>post</i> Hartree-Fock »	40
IV	La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	41
IV.1	Théorèmes de Hohenberg et Kohn – Approche de Kohn et Sham	41
IV.2	Les différentes fonctionnelles	43
IV.2.a	Le gaz uniforme d'électrons : l'approximation de la densité locale	43
IV.2.b	L'approximation du gradient généralisé	43
IV.2.c	Les fonctionnelles hybrides	44
V	Les Pseudo-Potentiels	45
V.1	Les pseudo-potentiels atomiques	45
V.2	Les potentiels effectifs de groupe	46
VI	Approches Hybrides : Les Méthodes « QM/MM »	47
VII	Les Dérivées Premières de l'Énergie	49
VIII	Conclusion	53
C	Dynamique Moléculaire Car-Parrinello	55
I	Aspects Historiques	55
II	Quelques Aspects Techniques	57
II.1	Les équations du mouvement	57
II.2	Les contraintes d'orthonormalisation	59
II.2.a	Verlet	59
II.2.b	Verlet aux vitesses	60
III	Propagation Classique de la Matrice Densité	62
IV	Une Variante : entre Born-Oppenheimer et Car-Parrinello	64
IV.1	Article — C. Raynaud <i>et al.</i> , <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> , 6 (2004) 4226	65
IV.2	Pertinence de la méthode	73

IV.3	Application en Verlet aux vitesses	74
V	Conclusion	76
D	Au Delà du Microcanonique	77
I	Principe de la Mécanique Statistique non Hamiltonienne	78
II	Chaînes de Thermostats de Nosé-Hoover	81
II.1	Définition	81
II.2	Distribution canonique	83
II.3	L'intégration des équations du mouvement	84
III	Calculs de Propriétés	88
III.1	Simulation de spectres infrarouge	89
III.2	Article — C. Raynaud <i>et al.</i> , <i>Chem. Phys. Lett.</i> , 414 (2005) 161	89
III.3	Simulation de spectres RMN	96
III.4	Article — C. Raynaud <i>et al.</i> , accepté à <i>Chem. Phys. Chem.</i> . . .	96
III.5	Simulation de spectres UV-visible	120
III.6	Article — C. Raynaud <i>et al.</i> , soumis à <i>J. Mol. Struct.</i>	120
IV	Conclusion	132
E	Le Calcul des Énergies Libres	133
I	Intégration Thermodynamique	136
II	Ensemble "Blue-Moon"	137
II.1	Relation entre les moyennes restreintes et contraintes	137
II.2	Force thermodynamique	140
III	Mise en Place Pratique de Contraintes Géométriques	141
III.1	Contraintes holonomes	142
III.2	Méthode des paramètres indéterminés	142
III.3	La méthode des paramètres indéterminés combinée avec l'algo- rithme de Verlet	145
IV	Applications à la Réactivité Chimique	148

IV.1	Article — C. Raynaud <i>et al.</i> , accepté à <i>J. Phys. Chem. A</i>	149
IV.2	Article — C. Raynaud <i>et al.</i> , accepté à <i>J. Phys. Chem. A</i>	165
V	Estimation de l'Énergie de Point Zéro	187
VI	Conclusion	196
Conclusion		197
Annexes		201
	Systèmes à Échelles de Temps Multiples	201
	Intégrateurs d'Ordres Supérieurs	205
	Force Thermodynamique et Contraintes Multiples	207
	Dérivées de Contraintes Holonomes	213
Bibliographie		221

Introduction : une histoire de temps...

*Fugit irreparabile tempus*¹

e présent étant connu, prévoir ce que sera l'avenir. Comprendre, quantifier et rationaliser l'influence de paramètres observables d'un système. Tels sont les enjeux des sciences physiques qui, à chaque échelle, associent un ensemble de lois prédictives. Dans le domaine microscopique, tout système physique est supposé évoluer dans le respect des sept postulats de la mécanique quantique. Cependant, la résolution de l'équation maîtresse de la mécanique quantique, l'équation d'évolution, est hautement non triviale.

La formulation de Schrödinger [1] de la mécanique quantique fait apparaître l'indépendance au temps de l'hamiltonien du système. L'équation d'évolution peut alors être réduite à une forme stationnaire, en oubliant la dimension temporelle. La résolution précise de cette relation est loin d'être une tâche aisée ; elle est encore l'un des enjeux majeurs de la chimie quantique. Le problème à n corps, cher aux enseignants de mécanique, voit dans la détermination de la structure électronique des édifices moléculaires son paroxysme.

Néanmoins, des modèles simples peuvent être utilisés pour comprendre et prévoir les géométries des molécules, telles que la théorie de Lewis [2] ou bien l'approche VSEPR [3]. Des notions comme la symétrie, l'électronégativité et le recouvrement permettent de rationaliser simplement les phénomènes chimiques. La théorie des orbitales frontières et l'approche des fragments, couronnées par le prix Nobel décerné à Roald

¹Le temps fuit irréparable. Fin d'un vers de Virgile (Géorgiques, III, 284).

Hoffmann et Kenichi Fukui en 1981 [4, 5] ont permis de comprendre de façon qualitative un grand nombre de résultats expérimentaux sur la base d'analyses relativement simples dans un langage accessible à tous les chimistes.

Le niveau quantitatif peut aussi être atteint, par des approches plus précises, telles que les méthodes semi-empiriques, la théorie de la fonctionnelle de la densité et enfin les méthodes *ab initio*. Le plus souvent, l'utilisation de ces méthodes pour l'étude théorique des phénomènes chimiques privilégie ainsi une approche « statique » sur un petit nombre de molécules, voire une seule. Entre autres, ces approches passent par une exploration précise des surfaces d'énergie potentielle mises en jeu et plus particulièrement par une caractérisation des points remarquables de ces surfaces, tels que les *minima* locaux et les états de transition. La plupart des études théoriques s'intéressant aux propriétés structurales et spectroscopiques des molécules, ou à la réactivité chimique, ne prennent uniquement en compte que ces *extrema* des surfaces d'énergie potentielle.

Cependant, la grande majorité des observations expérimentales, à laquelle les prédictions théoriques sont confrontées, sont constatées à partir d'échantillons de dimension macroscopique, faisant intervenir un grand nombre de molécules, sous certaines conditions expérimentales, de température, de pression, de concentration, *etc.* De plus, les temps propres des méthodes spectroscopiques sont variables ; certaines techniques sont « lentes » par rapport aux temps caractéristiques vibrationnels moléculaires, d'autres sont du même ordre de grandeur, voire plus rapides. Enfin, certains mécanismes réactionnels sont essentiellement gouvernés par un effet entropique, qui est difficilement reproductible par une étude théorique statique. Il faut garder à l'esprit qu'un processus chimique est avant tout un processus dynamique faisant intervenir le déplacement des molécules et en leur sein le mouvement des noyaux.

Comment tenir compte d'une partie de ces effets d'un point de vue théorique ? L'une des réponses à cette question apparemment simple serait, entre autres, de réintroduire la dimension temporelle, éludée lors de la résolution de l'équation de Schrödinger. À ce jour, il existe une grande variété de méthodes de dynamique moléculaire, mais leur

domaines d'application ne sont pas toujours adaptés à l'étude de processus chimiques. Les techniques quantiques de propagation de paquet d'ondes [6] ou toute méthode supposant la connaissance *a priori* de la surface d'énergie potentielle atteignent un degré de précision très élevé, mais elles ne sont applicables qu'à des systèmes moléculaires de petite taille. À l'opposé, on peut distinguer des techniques de dynamique moléculaire basées sur une approche de la surface d'énergie potentielle modélisée de manière simplifiée par un champ de force ; celles-ci ont la capacité de traiter des systèmes de grande dimension. Toutefois, la mécanique moléculaire, fondement de ces méthodes, ne traite pas la densité électronique et il est donc impossible de décrire la plupart des mécanismes réactionnels d'intérêt chimique. À l'interface entre ces deux approches existent les méthodes de dynamique moléculaire *ab initio* qui se caractérisent par un traitement classique de la dynamique des noyaux et par des considérations d'ordre quantique pour la partie électronique. En général, ces approches ne nécessitent pas la connaissance *a priori* de la surface d'énergie potentielle car les énergies et les gradients nucléaires sont calculés uniquement lorsque ces informations sont utiles et nécessaires. Ces méthodes connaissent un grand engouement depuis l'apparition de l'approche « Car-Parrinello » [7] qui permet la propagation classique simultanée des noyaux et des orbitales utilisées pour décrire la fonction d'onde électronique.

De nos jours, les domaines d'applications privilégiés de la méthode Car-Parrinello sont principalement la physique des solides, les interactions avec des surfaces, les agrégats ou les liquides. Le traitement théorique dynamique de la réactivité chimique, organique ou inorganique, ne constitue, quant à lui, qu'une activité marginale. Ceci peut s'expliquer par le fait que la grande majorité des programmes de type Car-Parrinello n'utilisent que des fonctions de base de type ondes planes pour décrire la structure électronique. Bien que cette approche ait plusieurs avantages, elle est confrontée à un grand nombre de difficultés lorsqu'il s'agit d'étudier certains types de réactions chimiques. Notamment, l'utilisation des ondes planes interdit l'emploi de certaines méthodes de chimie quantique ayant fait leurs preuves pour l'étude de molécules d'intérêt

chimique, telles que les descriptions *ab initio* [8]. Afin de résoudre ce problème, des méthodes incluant des fonctions de base gaussiennes pour décrire la structure électronique sont apparues au cours de la dernière décennie [9, 10, 11]. C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse.

La première partie de ce manuscrit décrit le contexte théorique général de la dynamique moléculaire *ab initio* et le lien de ce genre d'approche avec la physique statistique. La deuxième partie est quant à elle consacrée aux différentes méthodes qui permettent de décrire la structure électronique des édifices moléculaires ; cette partie n'est certainement pas exhaustive mais elle décrit brièvement les différentes approches utilisées lors de ce travail de thèse. La partie suivante est plus spécifiquement consacrée à l'approche de Car et Parrinello pour la dynamique moléculaire. Notamment, la variante de cette méthode développée durant cette thèse est précisée. Ce travail sur la dynamique moléculaire *ab initio* en base locale nous amène naturellement à prendre en compte de façon explicite les effets de température ; la quatrième partie est ainsi dévolue aux simulations dans l'ensemble canonique. Enfin, la cinquième et dernière partie de ce manuscrit s'intéresse à l'estimation de grandeurs thermodynamiques, en particulier les différences d'énergie libre, pour l'analyse dynamique de la réactivité chimique.

Notons enfin que ce manuscrit présente un point de vue relativement général de la dynamique moléculaire *ab initio* en base locale ; ce travail est néanmoins loin d'être exhaustif et nous verrons au cours des différentes parties qu'il reste moult améliorations et illustrations à apporter dans ce domaine.

A Dynamique Moléculaire :

Généralités

Dans cette partie, l'attention est portée sur l'évolution temporelle d'un système moléculaire. Plus particulièrement, les méthodes considérant les noyaux comme des particules classiques sont décrites. Toutefois, l'objectif n'est pas d'énumérer de façon exhaustive les différentes méthodes de dynamique moléculaire mais de préciser le contexte dans lequel s'inscrit la dynamique moléculaire *ab initio*.

I Dynamique Moléculaire Quantique

Le point de départ de toute méthode de dynamique moléculaire est la mécanique quantique non relativiste, basée sur l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}; t) = \mathcal{H} \Phi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}; t) \quad (\text{A.1})$$

où Φ désigne la fonction d'onde et \mathcal{H} représente l'hamiltonien non relativiste :

$$\mathcal{H} = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{I,j} \frac{e^2 Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_j|} + \sum_{I < J} \frac{e^2 Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (\text{A.2})$$

$$= - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \mathcal{V}_{N-e}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) \quad (\text{A.3})$$

$$= - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \mathcal{H}_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) \quad (\text{A.4})$$

Les jeux de vecteurs $\{\vec{r}_i\}$ et $\{\vec{R}_I\}$ désignent respectivement les positions électroniques et nucléaires. À partir de l'équation de Schrödinger dépendante du temps (A.1), il est possible de dériver les équations de la dynamique moléculaire classique [12]. Dans ce but, les contributions électroniques et nucléaires de la fonction d'onde Φ , qui dépend à la fois des coordonnées électroniques et nucléaires, doivent être séparées. La forme la plus simple est le produit suivant :

$$\Phi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}; t) \approx \Psi(\{\vec{r}_i\}; t) \chi(\{\vec{R}_I\}; t) \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' E_e(t')\right) \quad (\text{A.5})$$

où les fonctions d'ondes électronique Ψ et nucléaire χ sont chacune normées à chaque instant (t). Le facteur de phase E_e est introduit afin de simplifier par la suite les équations finales :

$$E_e = \int \Psi^*(\{\vec{r}_i\}; t) \chi^*(\{\vec{R}_I\}; t) \mathcal{H}_e \Psi(\{\vec{r}_i\}; t) \chi(\{\vec{R}_I\}; t) d\vec{r} d\vec{R} \quad (\text{A.6})$$

Il faut remarquer que cette approximation diffère de l'approximation Born-Oppenheimer quant à la séparation des variables lentes et rapides [13, 14]. Cette séparation conduit, à l'aide de l'équation (A.1), aux relations suivantes :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \Psi + \left\{ \int \chi^*(\{\vec{R}_I\}; t) \mathcal{V}_{N-e} \chi(\{\vec{R}_I\}; t) d\vec{R} \right\} \Psi \quad (\text{A.7})$$

$$i\hbar \frac{\partial \chi}{\partial t} = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \chi + \left\{ \int \Psi^*(\{\vec{r}_i\}; t) \mathcal{H}_e \Psi(\{\vec{r}_i\}; t) d\vec{r} \right\} \chi \quad (\text{A.8})$$

Ce jeu d'équations couplées est à la base de la méthode du champ auto-cohérent dépendant du temps (TDSCF) introduit par Dirac dès 1930 [15, 16]. Les électrons et les noyaux, décrits de manière quantique, évoluent dans un potentiel dépendant du temps : les noyaux évoluent dans le potentiel des électrons et réciproquement. Ces potentiels sont évalués à l'aide des valeurs moyennes quantiques de l'autre classe de degré de liberté, *i.e.* le potentiel ressenti par les noyaux est le *champ moyen* créé par les électrons et celui ressenti par les électrons est le *champ moyen* créé par les noyaux. L'équation (A.5) conduit ainsi à une description « en champ moyen » des dynamiques quantiques couplées des électrons et des noyaux.

II Dynamique Moléculaire *Ab Initio*

La prochaine étape dans le développement des équations de la dynamique moléculaire classique consiste à considérer les noyaux comme des particules ponctuelles. La fonction d'onde nucléaire correspondant à l'approche TDSCF peut être exprimée en fonction d'un facteur d'amplitude A et d'un facteur de phase S , selon :

$$\chi(\{\vec{R}_I\}; t) = A(\{\vec{R}_I\}; t) \exp\left(\frac{i}{\hbar} S(\{\vec{R}_I\}; t)\right) \quad (\text{A.9})$$

Dans cette représentation polaire, A et S sont réels [17]. Cette transformation de la fonction d'onde nucléaire, conduit, après avoir séparé les parties réelle et imaginaire, aux équations TDSCF pour les noyaux :

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \sum_I \frac{1}{M_I} (\nabla_I A)(\nabla_I S) + \frac{A}{2} (\nabla_I^2 S) = 0 \quad (\text{A.10})$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \sum_I \frac{1}{2M_I} (\nabla_I S)^2 + \int \Psi^* \mathcal{H}_e \Psi d\vec{r} = \hbar^2 \sum_I \frac{1}{2M_I} \frac{\nabla_I^2 A}{A} \quad (\text{A.11})$$

en fonction de ces nouvelles variables A et S . La relation (A.10) pour A peut être vue comme une équation de conservation [17] en identifiant la densité nucléaire $|\chi|^2 = A^2$. Cette équation, indépendante de \hbar , assure la conservation de la probabilité particulière en présence d'un flux. La relation (A.11) pour S , quant à elle, contient un terme dépendant de \hbar . Cette contribution disparaît dans la limite classique ($\hbar \rightarrow 0$) :

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \sum_I \frac{1}{2M_I} (\nabla_I S)^2 + \int \Psi^* \mathcal{H}_e \Psi d\vec{r} = 0 \quad (\text{A.12})$$

L'équation résultante (A.12) est ainsi isomorphe aux équations classiques du mouvement dans la formulation de Hamilton-Jacobi :

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \mathcal{H}(\{\vec{R}_I\}, \{\nabla_I S\}) = 0 \quad (\text{A.13})$$

où \mathcal{H} représente la fonction de Hamilton usuelle :

$$\mathcal{H}(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{P}_I\}) = \mathcal{T}(\{\vec{P}_I\}) + \mathcal{V}(\{\vec{R}_I\}) \quad (\text{A.14})$$

où \mathcal{T} et \mathcal{V} représentent respectivement les contributions cinétiques et potentielles de l'hamiltonien et $\{\vec{P}_I\}$ désignent les impulsions associées aux positions nucléaires $\{\vec{R}_I\}$, en identifiant $\vec{P}_I = \nabla_I S$. Les équations classiques du mouvement sont ainsi obtenues à partir de la relation (A.12), donnant lieu à :

$$\frac{d\vec{P}_I}{dt} = -\nabla_I \int \Psi^* \mathcal{H}_e \Psi d\vec{r} \quad (\text{A.15})$$

soit encore :

$$M_I \ddot{\vec{R}}_I = -\nabla_I \int \Psi^* \mathcal{H}_e \Psi d\vec{r} = -\nabla_I \mathcal{V}_e(\{\vec{R}_I\}) \quad (\text{A.16})$$

Les noyaux évoluent ainsi *classiquement* dans un potentiel \mathcal{V}_e créé par les électrons. Ce potentiel, qui dépend de la position à l'instant (t) des positions nucléaires, est le résultat de la moyenne de l'hamiltonien électronique \mathcal{H}_e sur tous les degrés de liberté électroniques, c'est à dire la valeur moyenne quantique $\langle \Psi | \mathcal{H}_e | \Psi \rangle$ prise avec les positions nucléaires fixes à leurs positions instantanées $\{\vec{R}_I(t)\}$. Toutefois, la fonction d'onde nucléaire est toujours présente dans l'équation TDSCF (A.7) associée aux degrés de liberté électroniques. Pour être cohérent, la fonction d'onde nucléaire χ doit être remplacée par les positions nucléaires. Dans ce cas, le passage quantique-classique peut être facilement réalisé en remplaçant la densité nucléaire $|\chi|^2$ de l'équation (A.7) par un produit de distributions $\prod \delta(\vec{R}_I - \vec{R}_I(t))$ centrées sur les positions nucléaires instantanées. Cela donne, par exemple, pour l'opérateur position, la valeur attendue :

$$\int \chi^*(\{\vec{R}_I\}; t) \vec{R}_I \chi(\{\vec{R}_I\}; t) d\vec{R} \longrightarrow \vec{R}_I(t) \quad (\text{A.17})$$

Cette limite classique conduit à une équation d'évolution électronique dépendante du temps :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \mathcal{H}_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I(t)\}) \Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I(t)\}) \quad (\text{A.18})$$

où les électrons évoluent de façon auto-cohérente avec les noyaux. Il faut souligner que maintenant, \mathcal{H}_e et Ψ , dépendent *paramétriquement* des positions nucléaires au temps (t), *via* le potentiel d'interaction électrons-noyaux \mathcal{V}_{N-e} . Cette approche reliant les équations (A.16) et (A.18) est appelée dynamique moléculaire « d'Ehrenfest »,

en l'honneur d'Ehrenfest qui, en 1927, fut le premier à poser la question suivante¹ : comment les équations de la dynamique classique newtonienne peuvent être dérivées à partir de l'équation de Schrödinger ? Cette approche est qualifiée d'hybride ou mixte, puisque les noyaux sont décrits classiquement alors que les électrons sont traités comme des objets quantiques [18].

II.1 Dynamique moléculaire « d'Ehrenfest »

Les jeux d'équations d'évolution couplées (A.16) et (A.18) peuvent alors être résolus simultanément. Ce type d'approche ne nécessite donc pas la détermination préalable de l'hypersurface d'énergie potentielle, celle-ci peut être résolue « en vol » à l'aide de l'équation de Schrödinger dépendante du temps (A.18). Même si l'approche TDSCF est une théorie de champ moyen pour le mouvement des noyaux dans le champ des électrons et réciproquement, les transitions électroniques entre états sont incluses dans la dynamique moléculaire d'Ehrenfest. La fonction d'onde électronique Ψ peut être exprimée comme une combinaison linéaire de plusieurs états Ψ_k :

$$\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}; t) = \sum_k^{\infty} c_k(t) \Psi_k(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) \quad (\text{A.19})$$

où les coefficients $\{c_k(t)\}$ peuvent être complexes. Dans ce cas, la norme de ces coefficients $|c_k(t)|^2$ décrit explicitement l'évolution temporelle des populations des différents états électroniques Ψ_k . Un choix possible pour ces fonctions de base Ψ_k est la base *adiabatique* obtenue à partir des solutions stationnaires de l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\mathcal{H}_e(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_I\}) \Psi_k(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_I\}) = E_k(\{\vec{R}_I\}) \Psi_k(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_I\}) \quad (\text{A.20})$$

¹“Es ist wünschenswert, dir folgende Frage möglichst elementar beantworten zu können : *Welcher Rückblick ergibt sich vom Standpunkt der Quantenmechanik auf die Newtonschen Grundgleichungen der klassischen Mechanik ?*”

Les équations d'évolution correspondantes (A.16) et (A.18) peuvent alors être écrites selon :

$$M_I \ddot{\vec{R}}_I(t) = - \sum_k |c_k(t)|^2 \nabla_I E_k - \sum_{k,l} c_k^* c_l (E_k - E_l) d_I^{k,l} \quad (\text{A.21})$$

$$i\hbar \dot{c}_k(t) = c_k(t) E_k - i\hbar \sum_{I,l} c_l(t) \dot{\vec{R}}_I d_I^{k,l} \quad (\text{A.22})$$

où $d_I^{k,l}$ représente le terme de couplage :

$$d_I^{k,l}(\{\vec{R}_I(t)\}) = \int \Psi_k^* \nabla_I \Psi_l d\vec{r} \quad (\text{A.23})$$

Par définition, les éléments de couplages diagonaux sont nuls $d_I^{k,k} = \vec{0}$. L'approche d'Ehrenfest permet ainsi de décrire rigoureusement les transitions électroniques non-adiabatiques entre différents états électroniques Ψ_k et Ψ_l au cours de la dynamique, tout en considérant les noyaux comme des particules classiques.

La restriction à un seul état électronique dans le développement (A.19) (dans la plupart des cas cet état est le fondamental) conduit à :

$$M_I \ddot{\vec{R}}_I(t) = - \nabla_I \langle \Psi_0 | \mathcal{H}_e | \Psi_0 \rangle \quad (\text{A.24})$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_0}{\partial t} = \mathcal{H}_e \Psi_0 \quad (\text{A.25})$$

Il faut souligner ici que la propagation de la fonction d'onde est unitaire, c'est à dire que la fonction d'onde préserve sa norme et que le jeu d'orbitales, utilisé pour le développement de cette dernière, reste orthonormé. La dynamique moléculaire d'Ehrenfest est certainement la première approche de dynamique moléculaire « en vol ». Toutefois, hormis quelques exceptions [19, 20], celle-ci n'est que peu utilisée pour des simulations de dynamique moléculaire. En effet, l'échelle de temps et par conséquent le pas de temps utilisé pour intégrer les équations du mouvement sont gouvernés par la dynamique intrinsèque des électrons. Le mouvement des électrons étant plus rapide que celui des noyaux, le pas de temps le plus grand utilisable est celui qui permet d'intégrer l'équation d'évolution électronique. Une telle approche demande alors un effort

calculatoire important puisque les dérivées premières de l'énergie par rapport aux coordonnées nucléaires — le gradient de l'énergie — doivent être calculées à chaque pas de la simulation.

II.2 Dynamique moléculaire « Born-Oppenheimer »

Une alternative à la précédente approche permettant d'inclure la description quantique des électrons dans les simulations de dynamique moléculaire consiste à résoudre, de façon *statique*, le problème de la structure électronique à chaque pas de la simulation pour un jeu de coordonnées nucléaires fixées à leurs positions instantanées. Ainsi, le problème de la structure électronique revient à résoudre un problème quantique indépendant du temps. Les positions nucléaires évoluent ainsi selon la dynamique moléculaire classique et la structure électronique est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps. La dépendance temporelle de la structure électronique devient alors une conséquence des mouvements nucléaires et n'est plus intrinsèque comme dans le cas de la dynamique d'Ehrenfest. L'approche résultante, dite de « Born-Oppenheimer », est définie selon les relations suivantes :

$$M_I \ddot{\vec{R}}_I = -\nabla_I \min_{\Psi_0} \{ \langle \Psi_0 | \mathcal{H}_e | \Psi_0 \rangle \} \quad (\text{A.26})$$

$$\mathcal{H}_e \Psi_0 = \mathcal{E}_0 \Psi_0 \quad (\text{A.27})$$

pour l'état fondamental Ψ_0 . La différence principale par rapport à la dynamique d'Ehrenfest est que l'énergie électronique \mathcal{E}_0 doit être minimisée à chaque pas du mouvement nucléaire. Dans l'approche d'Ehrenfest, si la fonction d'onde initiale minimise l'énergie, alors au cours de la simulation, la fonction d'onde propagée minimise naturellement l'énergie électronique. Une extension immédiate de l'approche précédente est l'application du même schéma à un état excité Ψ_k , sans considérer les couplages « *non adiabatiques* ». En particulier, ceci conduit à négliger les termes suivants :

$$D_I^{kk'}(\{\vec{R}_I(t)\}) = - \int \Psi_k^* \nabla_I^2 \Psi_{k'} d\vec{r} \quad (\text{A.28})$$

Ces couplages apparaissent lors du développement de l'équation de Schrödinger électronique indépendante du temps. Cette approximation, qui consiste à négliger les couplages définis par les relations (A.23) et (A.28) est dite approximation de « Born-Oppenheimer ». Une variante de cette approximation qui tient compte uniquement des termes diagonaux des couplages non adiabatiques (A.28), *i.e.* $k = k'$, est dite approximation de « Born-Huang ». Ces couplages deviennent importants lorsque les états électroniques k et k' se rapprochent, c'est-à-dire lorsqu'ils sont presque dégénérés.

Il est intéressant de traduire les équations du mouvement Born-Oppenheimer dans le cas d'un hamiltonien à une particule. Dans le cas, par exemple, de l'approximation Hartree-Fock, définie par le *minimum* variationnel de la valeur moyenne de l'énergie $\langle \Psi_0 | \mathcal{H}_e^{HF} | \Psi_0 \rangle$, la fonction d'onde Ψ_0 est développée sur un seul déterminant de Slater $\Psi_0 = \det\{\psi_i\}$ et les orbitales ψ_i sont soumises aux contraintes d'orthonormalisation $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$. La minimisation contrainte de l'énergie par rapport aux orbitales

$$\min_{\{\psi_i\}} \{ \langle \Psi_0 | \mathcal{H}_e^{HF} | \Psi_0 \rangle \} \Big|_{\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}} \quad (\text{A.29})$$

peut être traduite selon le formalisme de Lagrange :

$$\mathcal{L} = -\langle \Psi_0 | \mathcal{H}_e^{HF} | \Psi_0 \rangle + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (\text{A.30})$$

où les Λ_{ij} représentent les multiplicateurs de Lagrange associés aux contraintes d'orthonormalisation. La différenciation de ce lagrangien (A.30) par rapport aux orbitales

$$\frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \psi_i^*} = 0 \quad (\text{A.31})$$

conduit aux équations Hartree-Fock usuelles :

$$\mathcal{H}_e^{HF} \psi_i = \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j \quad (\text{A.32})$$

La forme canonique $\mathcal{H}_e^{HF} \psi_i = \varepsilon_i \psi_i$ de ces équations peut être obtenue après une transformation unitaire. Les équations du mouvement correspondantes aux relations (A.26) et (A.27) deviennent alors :

$$M_I \ddot{R}_I = -\nabla_I \min_{\{\psi_i\}} \{ \langle \Psi_0 | \mathcal{H}_e^{HF} | \Psi_0 \rangle \} \Big|_{\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}} \quad (\text{A.33})$$

$$\mathcal{H}_e^{HF} \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (\text{A.34})$$

Un jeu d'équations similaires peut être obtenu dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Dans ce cas \mathcal{H}_e^{HF} est remplacé par l'hamiltonien Kohn-Sham \mathcal{H}_e^{KS} .

Les premières applications de la dynamique moléculaire Born-Oppenheimer ont été effectuées dans le cadre d'une description semi-empirique du problème de la structure électronique [21, 22]. La première implémentation *ab initio* vint plus tard [23] dans le cadre de l'approximation Hartree-Fock. Mais ce type d'approche, très coûteuse en temps de calcul, ne sortit de la confidentialité que récemment (durant les années 1985–1990), grâce au développement de capacités informatiques et de programmes de calcul de structure électronique plus performants. Indubitablement, l'utilisation des méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité en chimie quantique — qui s'est développée durant la même période — a beaucoup contribué à l'essor de ces méthodes. Enfin, l'approche proposée par Car et Parrinello [7] en 1985 a certainement favorisé l'utilisation de la dynamique moléculaire *ab initio* en chimie quantique.

II.3 Dynamique moléculaire « Car-Parrinello »

Le but avoué de la méthode « Car-Parrinello » est de réduire, de façon significative, le coût computationnel des approches de dynamique moléculaire. Elle peut être considérée comme combinant les avantages des dynamiques de type Ehrenfest et Born-Oppenheimer. Dans les dynamiques d'Ehrenfest, l'échelle de temps et ainsi le pas de temps utilisé pour intégrer les équations de mouvement sont gouvernés par la dynamique intrinsèque des électrons. Le mouvement des électrons étant plus rapide que le mouvement des noyaux, le pas de temps le plus grand utilisable sera celui qui permet d'intégrer l'équation d'évolution électronique. Au contraire, la dynamique des électrons n'est pas considérée dans l'approche de type Born-Oppenheimer, permettant ainsi d'intégrer les équations de mouvement sur l'échelle de temps des noyaux. Toutefois, cela signifie que le problème de la structure électronique doit être résolu de

manière auto-cohérente à chaque pas de la dynamique moléculaire ; ce n'est pas nécessaire dans l'approche de type Ehrenfest puisqu'il est possible de propager la fonction d'onde en appliquant l'hamiltonien dépendant du temps à la fonction d'onde initiale, elle même obtenue initialement de façon auto-cohérente. L'idée de base de l'approche Car-Parrinello consiste à exploiter la séparation entre les échelles de temps du mouvement rapide des électrons et celui, plus lent, des noyaux. Cette différence d'échelle de temps est alors vue comme une différence d'échelle d'énergie d'un point de vue de la mécanique classique. Ainsi, le problème mixte classique/quantique devient un problème purement classique avec deux échelles d'énergie bien séparées. Cependant d'un point de vue dynamique, le système électronique ne dépend plus explicitement du temps de la même manière. De plus, la quantité essentielle, l'énergie électronique du système $\langle \Psi | \mathcal{H}_e | \Psi \rangle$, dépend de manière paramétrique des positions nucléaires $\{\vec{R}_I\}$ mais aussi de la fonction d'onde Ψ . En mécanique classique, la force exercée sur les noyaux s'exprime comme la dérivée du lagrangien par rapport aux positions nucléaires. Ceci suggère une dérivée analogue par rapport aux orbitales moléculaires, qui peut être interprétée, d'un point de vue classique, comme la force s'exerçant sur ces orbitales. Ainsi, R. Car et M. Parrinello postulèrent le lagrangien suivant :

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{CP} = & \frac{1}{2}\mu \sum_i \int d\vec{r} |\dot{\psi}_i(\vec{r})|^2 + \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{\vec{R}}_I^2 \\ & + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} \left(\int d\vec{r} \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) - \delta_{ij} \right) - \mathcal{E}_e [\{\psi_i\}, \{\vec{R}_I\}] \end{aligned} \quad (\text{A.35})$$

où μ est une « masse fictive » associée aux orbitales moléculaires. L'avant dernier terme du lagrangien Car-Parrinello est associé aux contraintes d'orthonormalisation des orbitales moléculaires. Les équations de Newton correspondantes sont obtenues à partir des équations d'Euler-Lagrange associées, appliquées aux noyaux et aux orbitales :

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}_{CP}}{\partial \dot{\vec{R}}_I} = \frac{\partial \mathcal{L}_{CP}}{\partial \vec{R}_I} \quad (\text{A.36})$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\delta \mathcal{L}_{CP}}{\delta \dot{\psi}_i^*} = \frac{\delta \mathcal{L}_{CP}}{\delta \psi_i} \quad (\text{A.37})$$

Les équations du mouvement génériques Car-Parrinello ont ainsi la forme suivante :

$$M_I \ddot{\vec{R}}_I = -\frac{\partial \mathcal{E}_e}{\partial \vec{R}_I} + \frac{\partial}{\partial \vec{R}_I} \sum_{ij} \Lambda_{ij} \left(\int d\vec{r} \psi_i^*(\vec{r}, t) \psi_j(\vec{r}, t) - \delta_{ij} \right) \quad (\text{A.38})$$

$$\mu \ddot{\psi}_i(\vec{r}, t) = -\frac{\delta \mathcal{E}_e}{\delta \psi_i^*} + \frac{\delta}{\delta \psi_i^*} \sum_{ij} \Lambda_{ij} \left(\int d\vec{r} \psi_i^*(\vec{r}, t) \psi_j(\vec{r}, t) - \delta_{ij} \right) \quad (\text{A.39})$$

Il faut noter que pour des raisons d'homogénéité, la dimension du paramètre de masse fictive associé aux orbitales moléculaires est une énergie multipliée par un temps au carré.

Ainsi, les noyaux évoluent dans le temps à une certaine température « instantanée » proportionnelle à $\sum_I M_I \dot{\vec{R}}_I^2$ alors qu'une température fictive proportionnelle à $\mu \sum_i \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle$ est associée aux degrés de liberté électroniques. Dans cette terminologie, des « électrons froids » signifie que le sous-système électronique est proche de la surface « exacte » Born-Oppenheimer. La fonction d'onde de l'état fondamental optimisée pour la configuration nucléaire initiale restera alors proche de la solution exacte durant son évolution temporelle si elle « reste » à une température suffisamment basse. Finalement, l'idée de base de l'approche Car-Parrinello consiste à traiter les orbitales moléculaires comme des variables dynamiques classiques.

L'approche originale de Car et Parrinello fut initialement développée et implémentée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité en utilisant des ondes planes comme fonctions de base pour la structure électronique [8]. L'utilisation de ce lagrangien étendu avec une description de la structure électronique développée sur un jeu de fonctions gaussiennes a initialement été proposée par M.J. Field en 1991 [9, 24]. Cette idée fut rapidement reprise par E.A. Carter [25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32]. Malheureusement, ces travaux conclurent quant à l'inefficacité de la dynamique moléculaire Car-Parrinello en base locale [29]. Récemment, une alternative envisageant la propagation classique — non pas des orbitales moléculaires — mais de la matrice densité, a été proposée [33]. Les détails des diverses implémentations de dynamique moléculaire Car-Parrinello seront donnés dans la partie C.

III Intégration des Équations du Mouvement

En dynamique moléculaire classique, la trajectoire des différentes composantes du système moléculaire est générée par intégration des équations du mouvement, qui pour chaque particule I , s'écrivent :

$$M_I \frac{d^2 \vec{R}_I}{dt^2} = - \frac{\partial \mathcal{E}_p(\{\vec{R}\})}{\partial \vec{R}_I(t)} \quad (\text{A.40})$$

$\mathcal{E}_p(\{\vec{R}\})$ est la fonction énergie potentielle du système à N particules, qui ne dépend que des coordonnées cartésiennes $\{\vec{R}_I\}$. Les équations (A.40) sont intégrées numériquement en utilisant un pas de temps, δt , infinitésimal, garantissant la conservation de l'énergie du système. Le même type de schéma d'intégration peut être appliqué à la propagation des orbitales moléculaires dans une approche de type Car-Parrinello.

Il est cependant parfaitement illusoire d'espérer générer une trajectoire *exacte* aux temps longs, dès lors que les équations newtoniennes du mouvement sont résolues numériquement, avec un pas d'intégration fini. L'exactitude de la solution des équations (A.40) n'est, cependant, pas aussi cruciale qu'il n'y paraît au premier abord. Ce qui importe, en revanche, est que le comportement statistique de la trajectoire soit, quant à lui, correct, pour garantir la reproduction des propriétés dynamiques et thermodynamiques du système avec suffisamment de précision. Cette condition peut être remplie si l'intégrateur utilisé pour propager le système possède la propriété de *symplecticité*. Un propagateur dit *symplectique* conserve la métrique invariante de l'espace des phases (cette notion sera précisée par la suite). Il en résulte que l'erreur associée à ce propagateur est nécessairement bornée :

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \left| \frac{\mathcal{E}(k\delta t) - \mathcal{E}(0)}{\mathcal{E}(0)} \right| \leq \epsilon \quad (\text{A.41})$$

où n désigne le nombre de pas de la simulation, $\mathcal{E}(t)$ l'énergie totale du système au temps (t) et ϵ la borne supérieure de conservation de l'énergie. En supposant que le pas d'intégration soit limité, l'intégration numérique des équations du mouvement ne donne pas lieu à une croissance erratique de l'erreur de conservation de l'énergie, qui pourrait

affecter significativement le comportement statistique de la dynamique moléculaire aux temps longs. Afin de préciser l'équivalence statistique entre la solution numérique et la solution exacte des équations du mouvement, il est utile de rappeler quelques points de l'approche de Hamilton et le lien avec la mécanique statistique.

III.1 Le point de vue de Hamilton et la mécanique statistique

L'hamiltonien d'un système constitué de N particules interagissant entre elles est défini selon :

$$\mathcal{H}(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{P}_I\}) = \sum_I \frac{\vec{P}_I^2}{2M_I} + \mathcal{V}(\{\vec{R}_I\}) \quad (\text{A.42})$$

où $\{\vec{P}_I\}$ sont les impulsions des particules définies tel que $\vec{P}_I = M_I \vec{V}_I$ et $\mathcal{V}(\{\vec{R}_I\})$ désigne le potentiel interparticulaire. Les forces $\{\vec{F}_I\}$ agissant sur ces particules sont conservatives puisqu'elles dérivent de ce potentiel :

$$\vec{F}_I = -\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \vec{R}_I} \quad (\text{A.43})$$

Les équations du mouvement (A.40) peuvent être obtenues à partir de la relation (A.42) et des relations de Hamilton :

$$\dot{\vec{R}}_I = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{P}_I} = \frac{\vec{P}_I}{M_I} \quad (\text{A.44})$$

$$\dot{\vec{P}}_I = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{R}_I} = -\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \vec{R}_I} = \vec{F}_I(\{\vec{R}_I\}) \quad (\text{A.45})$$

En dérivant par rapport au temps la première relation de Hamilton puis en substituant ce résultat dans la seconde, les équations du mouvement (A.40) sont facilement retrouvées. Ainsi, l'état classique d'un système à n'importe quel instant (t) est totalement déterminé en spécifiant toutes les positions $\{\vec{R}_I\}$ et toutes les impulsions $\{\vec{P}_I\}$ associées. Autrement dit, on peut définir un vecteur Γ constitué du jeu complet des positions et des impulsions $\Gamma = (\{\vec{P}_I\}, \{\vec{R}_I\})$. Ce vecteur est un élément de l'espace des phases. L'espace des phases à $2N$ dimensions est donc la réunion de tous les états classiques accessibles au système.

Deux importantes propriétés des équations du mouvement doivent être précisées. La première est la réversibilité temporelle, *i.e.* ces équations du mouvement gardent la même forme si on effectue la transformation $t \rightarrow -t$. La conséquence de cette symétrie du temps est que le comportement physique microscopique est indépendant du sens de l'écoulement du temps. La seconde propriété importante de ces équations est que l'hamiltonien (A.42) est un invariant du système. Ceci se vérifie facilement en dérivant par rapport au temps cet hamiltonien \mathcal{H} et en utilisant les relations de Hamilton (A.44) et (A.45) pour les positions et les impulsions :

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} = \sum_I \left[\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{R}_I} \dot{\vec{R}}_I + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{P}_I} \dot{\vec{P}}_I \right] = \sum_I \left[\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{R}_I} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{P}_I} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{P}_I} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{R}_I} \right] = 0 \quad (\text{A.46})$$

L'invariance de l'hamiltonien est équivalente à la conservation de l'énergie totale du système et fournit un lien fondamental avec la mécanique statistique. Rappelons que la mécanique statistique relie les détails microscopiques d'un système aux observables physiques telles que les propriétés thermodynamiques à l'équilibre, les coefficients de diffusion, *etc.* La mécanique statistique est basée sur le concept *d'ensemble* de Gibbs : un grand nombre de configurations individuelles microscopiques d'un très grand système conduit à des propriétés macroscopiques ; ce qui implique notamment qu'il n'est pas nécessaire de connaître précisément le mouvement de chaque particule pour prédire les propriétés macroscopiques de ce système. Il est suffisant de moyenner sur un grand nombre de systèmes identiques, chacun étant dans un état microscopique différent ; *i.e.* les observables macroscopiques d'un système sont formulées en terme de *moyenne d'ensemble*. Les différents ensembles statistiques sont caractérisés par des variables thermodynamiques qui peuvent être fixées, telles que l'énergie totale \mathcal{E} , la température T , la pression P , le potentiel chimique μ , *etc.* Un de ces ensembles est l'ensemble *microcanonique*, noté $NV\mathcal{E}$, caractérisé par un nombre N constant de particules, un volume V constant et l'énergie totale \mathcal{E} constante. On peut aussi citer l'ensemble *canonique* (NVT), l'ensemble isotherme-isobare (NPT) et l'ensemble *grand canonique* (μVT). Ces variables thermodynamiques doivent être vues comme des paramètres expérimentaux de contrôle qui spécifient les conditions sous lesquelles l'expérience est

conduite.

Considérons maintenant un système de N particules occupant un volume V et évoluant selon les équations du mouvement de Hamilton. Selon la relation (A.46), l'hamiltonien \mathcal{H} est un invariant du système et l'énergie totale \mathcal{E} doit être conservée. De plus, le nombre de particules et le volume sont supposés fixes. Ainsi, une trajectoire dynamique de ce système génère une série d'états classiques ayant pour constantes N , V et \mathcal{E} correspondant à l'ensemble microcanonique. Si cette dynamique génère tous les états accessibles au système avec N , V et \mathcal{E} fixés, alors une moyenne sur cette trajectoire conduira au même résultat qu'une moyenne dans l'ensemble microcanonique. La condition de conservation de l'énergie, qui impose une « restriction » sur l'ensemble des états accessibles au système, définit une hypersurface dans l'espace des phases appelée surface d'énergie constante ou d'isoénergie. Un système évoluant en accord avec les relations de Hamilton restera sur cette surface.

Le fait de supposer qu'un système, au bout d'un temps infini, parcourt la totalité de cette hypersurface d'énergie constante porte le nom d'hypothèse *ergodique*. Ainsi, à l'aide de l'hypothèse ergodique, la moyenne sur une trajectoire d'un système sujet aux relations de Hamilton conduit à la moyenne de l'ensemble microcanonique. D'un point de vue mathématique, si $A(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{P}_I\})$ est une fonction correspondant à une observable physique, la moyenne dans l'ensemble microcanonique de cette observable est :

$$\langle A \rangle_{NV\mathcal{E}} = \frac{1}{h^{3N}\Omega} \int \prod_I d\vec{R}_I d\vec{P}_I A(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{P}_I\}) \delta \left[\mathcal{H}(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{P}_I\}) - \mathcal{E} \right] \quad (\text{A.47})$$

où h représente la constante de Planck et Ω désigne la fonction de partition microcanonique définie selon :

$$\Omega = \frac{1}{h^{3N}} \int \prod_I d\vec{R}_I d\vec{P}_I \delta \left[\mathcal{H}(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{P}_I\}) - \mathcal{E} \right] \quad (\text{A.48})$$

Cette fonction de partition permet de « compter » le nombre d'états accessibles au système sujet aux relations de Hamilton. En pratique, les trajectoires en dynamique moléculaire simulent l'évolution sur un temps fini τ du système et la moyenne de

l'observable A sur cette trajectoire est donnée par la relation :

$$\tilde{A}_\tau = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt A(\{\vec{R}_I(t)\}, \{\vec{P}_I(t)\}) \quad (\text{A.49})$$

L'hypothèse ergodique est donc équivalente à l'égalité suivante :

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \tilde{A}_\tau = \langle A \rangle \quad (\text{A.50})$$

La signification de l'équivalence statistique entre les trajectoires numériques obtenues par des simulations de dynamique moléculaire et les trajectoires exactes est maintenant claire. Même si la trajectoire numérique s'éloigne de plus en plus de la trajectoire exacte au cours de la simulation, tant que cette trajectoire conserve l'énergie totale du système avec une précision numérique satisfaisante, cette trajectoire numérique génère un ensemble de configurations appartenant à l'hypersurface d'énergie constante. L'existence d'une borne supérieure de l'erreur numérique, *i.e.* le caractère symplectique des trajectoires, est précisée par la suite. Ainsi, à l'aide de l'hypothèse ergodique, la moyenne d'ensemble d'une observable peut être obtenue à partir d'une ou plusieurs trajectoires numériques.

En dépit de l'utilité de la dynamique moléculaire hamiltonienne, sa principale restriction est évidente : l'ensemble généré est l'ensemble microcanonique. En effet, la plupart des mesures expérimentales sont effectuées dans des conditions de température et de pression constantes ou des conditions de température et de volume constants. Ainsi, afin de décrire les propriétés thermodynamiques d'un système libre de taille finie sous de telles conditions, il est nécessaire de générer l'ensemble thermodynamique correspondant. Une des méthodes les plus intéressantes pour générer ces ensembles est basée sur la dynamique non hamiltonienne. Cette approche est précisée à la partie D. Auparavant, la propriété de symplecticité des algorithmes d'intégration et l'intégration numérique des équations du mouvement sont abordées.

III.2 La propriété de symplecticité

L'évolution temporelle d'un système, dans l'ensemble microcanonique, est régie par les équations de Hamilton qui peuvent se mettre sous la forme condensée suivante :

$$\dot{\Gamma} = g_{\mathcal{H}}^t(\Gamma, t) \quad (\text{A.51})$$

où $\Gamma = (\{\vec{R}_I\}, \{\vec{P}_I\})$ désigne un vecteur de l'espace des phases et $g_{\mathcal{H}}^t$ représente le « champ des vitesses » au point Γ , défini par :

$$g_{\mathcal{H}}^t = \begin{pmatrix} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{P}} \\ -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{R}} \end{pmatrix} \quad (\text{A.52})$$

On appelle aussi $g_{\mathcal{H}}^t$ le flot hamiltonien par analogie avec la mécanique des fluides et, par une même analogie avec un écoulement incompressible, on peut démontrer qu'un volume v quelconque de l'espace des phases est conservé par le flot hamiltonien $g_{\mathcal{H}}^t$, soit :

$$\frac{dv}{dt} = 0 \quad (\text{A.53})$$

Soit un point quelconque de v , lors d'une évolution temporelle, ce point va suivre une trajectoire précise dans l'espace des phases, imposée par les relations de Hamilton. Il va en être de même pour tous les autres points appartenant à v . Ce volume v va donc être déformé au cours de l'évolution, de manière analogue à un élément de fluide pris dans un écoulement. Ce théorème d'incompressibilité du flot, ou encore de conservation du volume de l'espace des phases, stipule donc simplement que la déformation due au flot hamiltonien conserve le volume.

Ce théorème permet, de plus, de retrouver le théorème de Liouville. Définissons la densité d'états $\rho = \frac{dn}{dv}$ d'un système au voisinage d'un point de l'espace des phases ; dn représente le nombre d'états contenus dans l'élément de volume dv de l'espace des phases. Le théorème d'incompressibilité du flot permet de préciser que dv reste constant lors de l'évolution du système. Par ailleurs, le nombre d'états dn reste également constant, car aucune trajectoire ne peut traverser la surface frontière définissant

le volume dv . En effet, si c'était le cas, alors deux conditions initiales différentes mèneraient au même état (celui situé à la frontière), ce qui contredit le principe d'unicité des solutions des équations de Hamilton. Finalement, le quotient $\frac{dn}{dv}$ est une constante, et la relation (A.53) peut être écrite sous la forme d'une relation de conservation pour la densité d'état, connue sous le nom d'équation de Liouville :

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \dot{\Gamma}\nabla\rho(\Gamma, t) = 0 \quad (\text{A.54})$$

L'équation de Liouville et le théorème associé sont donc intimement reliés à l'invariance de la métrique de l'espace des phases. L'espace des phases étant un espace à $2N$ dimensions, le produit de différentielles :

$$dv = \prod_I d\vec{R}_I d\vec{P}_I \quad (\text{A.55})$$

peut être considéré comme un élément infinitésimal de volume. Or, d'après le théorème d'incompressibilité, tout élément de volume de l'espace des phases pour un système hamiltonien est un invariant. Par conséquent, la métrique dv de l'espace des phases est invariante.

La propriété de symplecticité des propagateurs, brièvement introduite auparavant, apparaît alors fondamentale : un propagateur est dit symplectique s'il conserve le volume de l'espace des phases, ou bien encore sa métrique ; le théorème de Liouville est alors vérifié et la structure formelle des relations de Hamilton est préservée. L'un des plus simples propagateurs symplectiques que l'on puisse utiliser est l'algorithme de Verlet, décrit par la suite.

III.3 Algorithme de Verlet

Il existe plusieurs approches pour intégrer numériquement les équations de Newton du mouvement. Sans doute la plus simple, l'algorithme de Verlet [34] envisage un développement en série de Taylor de la position en $(t - \delta t)$ et en $(t + \delta t)$, conduisant à :

$$\vec{R}_I(t + \delta t) = 2\vec{R}_I(t) - \vec{R}_I(t - \delta t) + (\delta t)^2 \vec{A}_I(t) + \mathcal{O}((\delta t)^3) \quad (\text{A.56})$$

où $\vec{A}_I(t)$ désigne l'accélération au temps (t) de la particule I . L'algorithme de Verlet est peu coûteux numériquement, tant du point de vue de la mémoire nécessaire que du point de vue de la simplicité de l'implémentation. De plus il conserve très bien l'énergie et la quantité de mouvement totale, même pour des pas de temps relativement grands [35]. L'expression (A.56) ci-dessus est symétrique, l'algorithme de Verlet est donc naturellement réversible dans le temps. Ces qualités en font la méthode de résolution des équations classiques du mouvement la plus employée dans les simulations de dynamique moléculaire. Il est à noter que les vitesses n'interviennent pas directement dans l'algorithme. Bien que non nécessaires à la description des trajectoires, leur calcul est obligatoire pour évaluer l'énergie cinétique, $\mathcal{S}(\vec{P})$, qui ne dépend que des impulsions \vec{P}_I , et, par conséquent, l'énergie totale \mathcal{E} . Ces dernières peuvent néanmoins être estimées numériquement à l'instant (t) par :

$$\vec{V}_I(t) = \frac{\vec{R}_I(t + \delta t) - \vec{R}_I(t - \delta t)}{2\delta t} + \mathcal{O}((\delta t)^2) \quad (\text{A.57})$$

La délicate manipulation des vitesses a été à l'origine de plusieurs variantes de cet algorithme. Le premier avatar de la méthode de Verlet est l'algorithme « saute-mouton » (*leap-frog* en anglais), qui nécessite de stocker les positions et les accélérations aux temps (t) , et les vitesses aux temps $(t - \delta t/2)$:

$$\vec{R}_I(t + \delta t) = \vec{R}_I(t) + \vec{V}_I(t + \frac{\delta t}{2})\delta t \quad (\text{A.58})$$

$$\vec{V}_I(t + \frac{\delta t}{2}) = \vec{V}_I(t - \frac{\delta t}{2}) + \vec{A}_I(t)\delta t \quad (\text{A.59})$$

Dans la pratique, la première étape est le calcul de $\vec{V}_I(t + \frac{\delta t}{2})$ à partir duquel on déduit $\vec{V}_I(t)$, nécessaire à l'évaluation du terme cinétique $\mathcal{S}(\vec{P})$, selon :

$$\vec{V}_I(t) = \frac{\vec{V}_I(t + \frac{\delta t}{2}) + \vec{V}_I(t - \frac{\delta t}{2})}{2} \quad (\text{A.60})$$

L'élimination des vitesses entre les deux équations (A.58) et (A.59) montre l'équivalence entre l'algorithme de Verlet avec l'algorithme *leap-frog*. Enfin, l'algorithme de Verlet aux vitesses corrige le défaut principal des précédents, à savoir la définition des vitesses, dont

l'erreur associée est en $\mathcal{O}((\delta t)^2)$. L'incorporation explicite des vitesses dans l'algorithme de Verlet peut s'écrire :

$$\vec{R}_I(t + \delta t) = \vec{R}_I(t) + \vec{V}_I(t)\delta t + \vec{A}_I(t)\frac{(\delta t)^2}{2} \quad (\text{A.61})$$

$$\vec{V}_I(t + \delta t) = \vec{V}_I(t) + \frac{\vec{A}_I(t) + \vec{A}_I(t + \delta t)}{2}\delta t \quad (\text{A.62})$$

Les trois algorithmes présentés ci-dessus sont rigoureusement équivalents quant aux trajectoires produites dans l'espace des configurations. Les différences se situent dans le traitement réservé aux vitesses, donc à l'énergie cinétique $\mathcal{T}(\vec{P})$.

III.4 Les autres propagateurs

Il existe par ailleurs une multitude de propagateurs, plus ou moins performants, à pas de temps variable ou fixe [36, 37, 38]. D'une manière générale, les propagateurs — à pas de temps fixe — plus précis que l'algorithme de Verlet, nécessitent naturellement la connaissance des dérivées secondes de l'énergie par rapport aux positions nucléaires ou par rapport au temps. Plusieurs algorithmes sophistiqués ont été proposés pour profiter au mieux de la connaissance du hessien [39]. Malheureusement l'évaluation de ce terme, particulièrement gourmande en temps de calcul, limite la taille du système étudié ainsi que le temps total de simulation. Ce type de propagateur est le plus souvent utilisé pour la réalisation de trajectoires dites de référence. Leur utilisation « routinière » est encore proscrite du fait de leur coût calculatoire. Un propagateur d'ordre quatre communément utilisé, ne nécessitant pas l'évaluation du hessien, est l'algorithme de prédiction-correction de Gear [36, 35]. Cet algorithme utilise une étape de prédiction :

$$\vec{R}_I^*(t + \delta t) = \vec{R}_I(t) + \delta t\vec{V}_I(t) + \frac{(\delta t)^2}{2M_I}\vec{F}_I(t) + \frac{(\delta t)^3}{6M_I}\vec{J}_I(t) \quad (\text{A.63})$$

$$\vec{V}_I^*(t + \delta t) = \vec{V}_I(t) + \frac{\delta t}{M_I}\vec{F}_I(t) + \frac{(\delta t)^2}{2M_I}\vec{J}_I(t) \quad (\text{A.64})$$

$$\vec{F}_I^*(t + \delta t) = \vec{F}_I(t) + \delta t\vec{J}_I(t) \quad (\text{A.65})$$

suivie par une étape de correction :

$$\vec{R}_I(t + \delta t) = \vec{R}_I^*(t + \delta t) + \frac{(\delta t)^2}{12M_I} \left[\vec{F}_I(t + \delta t) - \vec{F}_I^*(t + \delta t) \right] \quad (\text{A.66})$$

$$\vec{V}_I(t + \delta t) = \vec{V}_I^*(t + \delta t) + \frac{5\delta t}{12M_I} \left[\vec{F}_I(t + \delta t) - \vec{F}_I^*(t + \delta t) \right] \quad (\text{A.67})$$

$$\vec{J}_I(t + \delta t) = \vec{J}_I(t) + \frac{1}{\delta t} \left[\vec{F}_I(t + \delta t) - \vec{F}_I^*(t + \delta t) \right] \quad (\text{A.68})$$

où $\vec{F}_I(t)$ représente les forces à l'instant (t) exercées sur la particule I , *i.e.* $\vec{F}_I(t) = -\vec{\nabla}_I \mathcal{E}_e(t)$. La variable $\vec{J}_I(t)$ est une approximation de la dérivée première des forces par rapport au temps :

$$\vec{J}_I(t) \approx \frac{d\vec{F}_I(t)}{dt} \quad (\text{A.69})$$

Ce propagateur, bien que d'ordre quatre, n'est ni réversible dans le temps ni symplectique. G. J. Martyna et M. E. Tuckerman ont récemment proposé [40] un intégrateur d'ordre quatre, réversible et symplectique, ne nécessitant pas l'évaluation du hessien. Pour ce faire, une approximation des dérivées temporelles des forces doit être formellement introduite. Ceci est accompli en étendant l'espace des phases à un jeu de fonctions $\{\vec{F}^*, \vec{v}_{F^*}, \vec{J}^*, \vec{v}_{J^*}\}$. La nouvelle variable \vec{J}^* représente, comme dans la relation (A.69), une approximation de la dérivée première des forces par rapport au temps et la variable \vec{v}_{J^*} représente, quant à elle, une approximation de la dérivée seconde des forces par rapport au temps. Cet algorithme peut se résumer à l'aide des relations suivantes :

$$\begin{aligned} \vec{R}_I(t + \delta t) &= \vec{R}_I(t) + (\delta t)\vec{V}_I(t) + \frac{(\delta t)^2}{8M_I} \left[5\vec{F}_I(t) - \vec{F}_I^*(t) \right] \\ &\quad + \frac{(\delta t)^3}{6M_I} \vec{v}_{F_I^*}(t) + \frac{(\delta t)^4}{48M_I} \vec{v}_{J^*}(t) \end{aligned} \quad (\text{A.70})$$

$$\begin{aligned} \vec{V}_I(t + \delta t) &= \vec{V}_I(t) + \frac{\delta t}{8M_I} \left[4\vec{F}_I(t) + \vec{F}_I^*(t) + 3\vec{F}_I(t + \delta t) \right] \\ &\quad + \frac{(\delta t)^2}{8M_I} \vec{v}_{F_I^*}(t) \end{aligned} \quad (\text{A.71})$$

$$\vec{F}_I^*(t + \delta t) = \frac{1}{2} \left[2\vec{F}_I(t) - \vec{F}_I^*(t) + \vec{F}_I(t + \delta t) \right] + \frac{\delta t}{2} \vec{v}_{F_I^*}(t) \quad (\text{A.72})$$

$$\vec{v}_{F_I^*}(t + \delta t) = -\frac{1}{2} \vec{v}_{F_I^*}(t) + \frac{3}{2(\delta t)} \left[\vec{F}_I(t + \delta t) - \vec{F}_I^*(t) \right] \quad (\text{A.73})$$

$$\vec{v}_{J^*}(t + \delta t) = -\vec{v}_{J^*}(t) - \frac{3}{\delta t} \vec{v}_{F_I^*}(t) + \frac{3}{(\delta t)^2} \left[\vec{F}_I(t + \delta t) - \vec{F}_I^*(t) \right] \quad (\text{A.74})$$

Il faut noter la présence d'une faute de frappe dans l'article [40] relative à l'équation (A.74) et qui concerne le coefficient multiplicatif du troisième terme. Cet intégrateur, dont l'utilisation n'est que trop confidentielle, possède des performances bien supérieures par rapport au schéma de Verlet [41]. En effet la dérive énergétique observée pour un pas de propagation donné est bien plus importante si le propagateur est de type Verlet que dans le cas du prédicteur-correcteur symplectique d'ordre quatre précédent. L'utilisation de ce dernier propagateur est certainement limitée par la difficulté de le généraliser à d'autres outils de la dynamique moléculaire tels que les contraintes géométriques ou bien les thermostats. Néanmoins son implémentation dans le cadre d'une approche Born-Oppenheimer dans l'ensemble microcanonique demeure facilement accessible, autorisant ainsi des simulations avec des pas de temps d'intégration supérieurs à ceux employés avec l'algorithme de Verlet pour une qualité de simulation identique. Ce propagateur possède de plus les qualités remarquables de réversibilité temporelle et de symplecticité, puisque par construction, il est basé sur l'opérateur d'évolution de Liouville. Cette notion ainsi que le lien avec la propriété de symplecticité sont expliqués par la suite.

III.5 L'opérateur de Liouville et l'intégration numérique

Auparavant, il a été montré que, même si la trajectoire obtenue numériquement en intégrant les équations du mouvement diverge de la trajectoire exacte, elle reste statistiquement équivalente à la trajectoire exacte. Cette équivalence n'est vérifiée que si l'énergie totale du système est conservée avec une certaine tolérance. L'erreur commise pour les trajectoires numériques est d'autant plus petite que le pas de temps utilisé pour intégrer les équations du mouvement est petit. Cependant, plus le pas de temps est petit, plus le nombre d'itérations pour simuler un temps τ défini est grand. Ainsi, l'intégration numérique des équations du mouvement est un compromis entre le plus grand pas de temps possible et une tolérance acceptable quant à la conservation de l'énergie.

L'approche présentée ici est basée sur la formulation d'un opérateur d'évolution de la mécanique classique [42, 43, 44]. Considérons un système régi par la mécanique de Hamilton. Les équations du mouvement peuvent prendre la forme réduite suivante :

$$\dot{\Gamma} = i\mathcal{L}\Gamma \quad (\text{A.75})$$

où $i\mathcal{L}$ représente l'opérateur de Liouville, défini selon :

$$\begin{aligned} i\mathcal{L} &= \{\dots, \mathcal{H}\} \\ &\equiv \sum_I \left[\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{P}_I} \frac{\partial}{\partial \vec{R}_I} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{R}_I} \frac{\partial}{\partial \vec{P}_I} \right] \\ &= \sum_I \left[\frac{\vec{P}_I}{M_I} \frac{\partial}{\partial \vec{R}_I} + \vec{F}_I \frac{\partial}{\partial \vec{P}_I} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.76})$$

où la notation $\{f, \mathcal{H}\}$ désigne le crochet de Poisson entre l'hamiltonien \mathcal{H} et une fonction f . Il faut remarquer dès à présent que tout propagateur construit à partir de l'opérateur d'évolution de Liouville est symplectique. En effet, la métrique de l'espace des phases est conservée puisque l'hamiltonien \mathcal{H} est un invariant et le crochet de Poisson de deux invariants est lui-même un invariant du système.

La relation (A.75) admet comme solution formelle :

$$\Gamma(t) = e^{i\mathcal{L}t}\Gamma(0) \quad (\text{A.77})$$

Cette relation est le point de départ pour la dérivation des procédures d'intégration numérique. L'opérateur unitaire $\mathcal{U}(t) = e^{i\mathcal{L}t}$ est le propagateur classique. Son action sur $\Gamma(0)$ ne peut être déterminée analytiquement que pour quelques cas simples. Toutefois cette relation formelle peut être utilisée pour générer des propagateurs numériques à l'aide d'approximations simplifiant la relation (A.77). Supposons, par exemple, que l'opérateur de Liouville $i\mathcal{L}$ puisse être décomposé en deux parties, $i\mathcal{L} = i\mathcal{L}_1 + i\mathcal{L}_2$, de telle façon que l'action du propagateur classique sur $\Gamma(0)$ pour chaque partie puisse être analytiquement déterminée. Ce propagateur classique peut être ré-écrit à l'aide du

théorème de Trotter [45], qui stipule :

$$\begin{aligned} \mathcal{U}(t) &= e^{i\mathcal{L}t} = \exp[(i\mathcal{L}_1 + i\mathcal{L}_2)t] \\ &= \lim_{M \rightarrow \infty} \left[\exp\left(\frac{i\mathcal{L}_2 t}{2M}\right) \exp\left(\frac{i\mathcal{L}_1 t}{M}\right) \exp\left(\frac{i\mathcal{L}_2 t}{2M}\right) \right]^M \end{aligned} \quad (\text{A.78})$$

Posons ensuite $t/M = \delta t$. Pour M fini, l'approximation suivante peut être faite :

$$\exp(i\mathcal{L}M\delta t) \approx \prod_{k=1}^M \exp\left(\frac{i\mathcal{L}_1 \delta t}{2}\right) \times \exp(i\mathcal{L}_2 \delta t) \times \exp\left(\frac{i\mathcal{L}_1 \delta t}{2}\right) + \mathcal{O}((M\delta t)^3) \quad (\text{A.79})$$

soit, avec $M = 1$:

$$\exp(i\mathcal{L}\delta t) \approx \exp\left(\frac{i\mathcal{L}_1 \delta t}{2}\right) \times \exp(i\mathcal{L}_2 \delta t) \times \exp\left(\frac{i\mathcal{L}_1 \delta t}{2}\right) + \mathcal{O}((\delta t)^3) \quad (\text{A.80})$$

On peut donc définir un propagateur discret en temps :

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(\delta t) &= \exp\left(\frac{i\mathcal{L}_1 \delta t}{2}\right) \times \exp(i\mathcal{L}_2 \delta t) \times \exp\left(\frac{i\mathcal{L}_1 \delta t}{2}\right) \\ &= \mathcal{U}_1\left(\frac{\delta t}{2}\right) \times \mathcal{U}_2(\delta t) \times \mathcal{U}_1\left(\frac{\delta t}{2}\right) \end{aligned} \quad (\text{A.81})$$

Les trois composantes de ce propagateur $\mathcal{G}(\delta t)$ sont chacune unitaires, le propagateur $\mathcal{G}(\delta t)$ est donc aussi unitaire, *i.e.* $\mathcal{G}^{-1}(\delta t) = \mathcal{G}^\dagger(\delta t) = \mathcal{G}(-\delta t)$. Ceci signifie que tout propagateur basé sur la factorisation de Trotter est réversible dans le temps.

Pour mieux préciser l'action de chaque composante du propagateur, définissons :

$$\Gamma_1[\delta t; \Gamma(0)] = \mathcal{U}_1(\delta t) \Gamma(0) \quad (\text{A.82})$$

$$\Gamma_2[\delta t; \Gamma(0)] = \mathcal{U}_2(\delta t) \Gamma(0) \quad (\text{A.83})$$

correspondant respectivement à l'état au temps (δt) alors que le système, initialement dans l'état $\Gamma(0)$ est soumis soit à \mathcal{U}_1 soit à \mathcal{U}_2 . En appliquant ainsi l'opérateur $\mathcal{G}(\delta t)$, défini par la relation (A.81), à un état initial $\Gamma(0)$, on obtient :

$$\begin{aligned} \Gamma(\delta t) &= \mathcal{U}_1\left(\frac{\delta t}{2}\right) \times \mathcal{U}_2(\delta t) \times \mathcal{U}_1\left(\frac{\delta t}{2}\right) \Gamma(0) \\ &= \mathcal{U}_1\left(\frac{\delta t}{2}\right) \times \mathcal{U}_2(\delta t) \Gamma_1\left[\frac{\delta t}{2}; \Gamma(0)\right] \\ &= \mathcal{U}_1\left(\frac{\delta t}{2}\right) \Gamma_2\left\{\delta t; \Gamma_1\left[\frac{\delta t}{2}; \Gamma(0)\right]\right\} \\ &= \Gamma_1\left(\frac{\delta t}{2}; \Gamma_2\left\{\delta t; \Gamma_1\left[\frac{\delta t}{2}; \Gamma(0)\right]\right\}\right) \end{aligned} \quad (\text{A.84})$$

Considérons, par exemple, le découpage de l'opérateur de Liouville suivant :

$$i\mathcal{L}_1 = \sum_I \vec{F}_I \frac{\partial}{\partial \vec{P}_I} \quad \text{et} \quad i\mathcal{L}_2 = \sum_I \frac{\vec{P}_I}{M_I} \frac{\partial}{\partial \vec{R}_I} \quad (\text{A.85})$$

En appliquant la relation (A.81), ceci conduit au propagateur :

$$\mathcal{G}(\delta t) = \exp\left(\frac{\delta t}{2} \sum_I \vec{F}_I \frac{\partial}{\partial \vec{P}_I}\right) \exp\left(\delta t \sum_I \vec{P}_I \frac{\partial}{\partial \vec{R}_I}\right) \exp\left(\frac{\delta t}{2} \sum_I \vec{F}_I \frac{\partial}{\partial \vec{P}_I}\right) \quad (\text{A.86})$$

De plus, en développant en série de Taylor l'exponentielle, on peut montrer que tout opérateur de la forme $e^{a\partial/\partial x}$ agissant sur une fonction $f(x)$, avec a indépendant de x , s'écrit :

$$\begin{aligned} \exp\left(a \frac{\partial}{\partial x}\right) f(x) &= \left[\sum_{k=0}^{\infty} \frac{(a \frac{\partial}{\partial x})^k}{k!} \right] f(x) = \left[\sum_{k=0}^{\infty} \frac{a^k}{k!} \frac{\partial^k}{\partial x^k} \right] f(x) \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{a^k}{k!} \frac{\partial^k f(x)}{\partial x^k} = f(x + a) \end{aligned} \quad (\text{A.87})$$

Ainsi, en appliquant successivement les trois composantes du propagateur, défini par la relation (A.86), à un état $\Gamma(0) = (\{\vec{R}_I(0)\}; \{\vec{P}_I(0)\})$, on obtient :

$$\begin{aligned} \vec{P}_I\left(\frac{\delta t}{2}\right) &= \vec{P}_I(0) + \frac{\delta t}{2} \vec{F}_I(0) \\ \vec{R}_I(\delta t) &= \vec{R}_I(0) + \frac{\delta t}{M_I} \vec{P}_I\left(\frac{\delta t}{2}\right) \\ \vec{P}_I(\delta t) &= \vec{P}_I\left(\frac{\delta t}{2}\right) + \frac{\delta t}{2} \vec{F}_I(\delta t) \end{aligned} \quad (\text{A.88})$$

Ces relations peuvent être exprimées sous la forme condensée suivante :

$$\vec{R}_I(t + \delta t) = \vec{R}_I(t) + \frac{\delta t}{M_I} \vec{P}_I(t) + \frac{(\delta t)^2}{2M_I} \vec{F}_I(t) \quad (\text{A.89})$$

$$\vec{P}_I(t + \delta t) = \vec{P}_I(t) + \frac{\delta t}{2} (\vec{F}_I(t) + \vec{F}_I(t + \delta t)) \quad (\text{A.90})$$

On retrouve alors l'algorithme Verlet aux vitesses, présenté précédemment. Cette manière élégante de retrouver le propagateur de Verlet permet de justifier ses propriétés de symplecticité et de réversibilité temporelle. Un développement de la factorisation de Trotter à des ordres plus élevés conduit à des propagateurs plus précis. Toutefois, ce développement fait apparaître les dérivées des forces par rapport aux positions, termes

trop gourmands en temps de calcul. Le développement d'intégrateurs au moyen de la factorisation de Trotter s'avère très utile pour des systèmes dont les échelles de temps caractéristiques sont multiples. C'est en particulier le cas lorsque le système est couplé à un « réservoir », tel qu'un thermostat. Cet aspect est plus détaillé dans la partie C ainsi qu'en annexe.

Les différents algorithmes propagateurs permettent d'estimer l'évolution temporelle d'un système moléculaire avec plus ou moins d'efficacité et de précision, ceci à partir d'un jeu de conditions initiales données. Le choix de ce point de l'espace des phases de départ peut grandement influencer le résultat des simulations de dynamique moléculaire.

IV Choix des Conditions Initiales

À énergie totale \mathcal{E} fixée, la configuration de départ $\{\vec{R}(0)\}$ de la simulation peut en principe être quelconque dans la mesure où elle appartient à l'espace des phases autorisé, ce qui ici s'écrit simplement $\mathcal{V}(\{\vec{R}_I\}) < \mathcal{E}$. Ceci suppose que le système a un comportement ergodique. Il est d'usage de débiter une simulation avec une géométrie pertinente, en général un isomère de basse énergie, si possible le plus bas connu. Cette règle n'est pas absolue, notamment pour les simulations à haute énergie ou dans l'ensemble canonique, mais la règle énoncée plus haut impose de toute façon que la configuration de départ soit de plus en plus proche du *minimum* global à mesure que l'énergie totale décroît.

Le problème des vitesses initiales se pose en termes différents selon que l'on simule un système fini ou ayant des conditions limites périodiques. Dans ce dernier cas, il suffit de vérifier que la quantité de mouvement totale est nulle à l'instant initial. En général une distribution des vitesses aléatoires ou suivant une loi de Maxwell est choisie, la contribution du centre de masse est retranchée et l'ensemble des vitesses est multiplié par un facteur constant pour obtenir l'énergie totale recherchée.

Dans le cas d'un système fini, la contrainte sur le moment cinétique est plus stricte, mais le principe reste similaire. En plus de l'énergie totale \mathcal{E} , de la quantité de mouvement totale \vec{P} , le moment cinétique \vec{L} doit également être imposé. Pour simplifier, les valeurs de \vec{P} et \vec{L} choisies sont en général toutes deux nulles. On commence à nouveau par choisir des vitesses aléatoires en direction et en norme pour chaque particule, éventuellement suivant une loi de Maxwell. La quantité de mouvement totale est alors supprimée par un simple décalage du vecteur requis. Le nouvel ensemble de vitesses ne satisfait pas à la contrainte sur le moment cinétique, ce dernier est annulé de la manière suivante.

- Le moment cinétique créé par les vitesses initiales (après décalage) est :

$$\vec{L}^{(0)} = \sum_I M_I \vec{R}_I \times \vec{V}_I^{(0)} = \mathbf{I} \cdot \vec{\omega}^{(0)} \quad (\text{A.91})$$

- Ce moment peut être compensé en enlevant la contribution de rotation globale :

$$\vec{V}_I^{(1)} = \vec{V}_I^{(0)} - \vec{\omega}^{(0)} \times \vec{R}_I \quad (\text{A.92})$$

où \mathbf{I} représente la matrice d'inertie. Finalement, les vitesses sont multipliées par un facteur constant α pour atteindre l'énergie cinétique initiale souhaitée :

$$\vec{V}_I(t=0) = \alpha \vec{V}_I^{(1)} \quad \alpha = \left[\frac{\mathcal{E} - \mathcal{V}(\{\vec{R}_I\})}{\frac{1}{2} \sum_I M_I (\vec{V}_I^{(1)})^2} \right]^{1/2} \quad (\text{A.93})$$

Si le système étudié possède un moment cinétique \vec{L} non nul, la vitesse de chaque particule doit comporter une composante de rotation globale :

$$\vec{V}_I^{\text{rot}} = \vec{\omega}^{\text{rot}} \times \vec{R}_I \quad \text{avec} \quad \vec{L} = \mathbf{I} \cdot \vec{\omega}^{\text{rot}} \quad (\text{A.94})$$

Dans le calcul de l'énergie totale, il est alors nécessaire de tenir compte de l'énergie de rotation induite par le moment cinétique. La géométrie de départ $\{\vec{R}_I(t=0)\}$ doit donc vérifier à présent :

$$\mathcal{V}(\{\vec{R}_I(0)\}) + \frac{1}{2} \vec{L}^\dagger \cdot \mathbf{I}^{-1}(\{\vec{R}_I(0)\}) \cdot \vec{L} < \mathcal{E} \quad (\text{A.95})$$

Notons cependant qu'à moment cinétique nul, une autre façon d'engendrer des conditions initiales d'énergie totale \mathcal{E} sans moment cinétique consiste à déplacer aléatoirement la géométrie jusqu'à ce que l'énergie potentielle atteigne \mathcal{E} . Il suffit alors de relâcher le système sans vitesse initiale.

V Conclusion

Il existe plusieurs façons de simuler l'évolution temporelle d'un système moléculaire. À partir d'une approche quantique, la dynamique moléculaire *ab initio* s'inscrit comme une vision mixte où les noyaux sont des particules classiques alors que la structure électronique est décrite dans une approche quantique. Cette approche se justifie donc lorsque les effets quantiques nucléaires et les couplages adiabatiques peuvent être négligés. Les équations du mouvement des noyaux résultantes peuvent être intégrées dans le temps au moyen d'algorithmes propagateurs symplectiques, tel que le schéma de Verlet, sans pour autant nécessiter l'évaluation des dérivées secondes du potentiel électronique. La réalisation de trajectoires à l'aide de ces outils permet de générer un jeu de points de l'espace des phases, qui peut s'identifier à l'ensemble microcanonique au regard de l'hypothèse ergodique. Ceci constitue la base de la dynamique moléculaire *ab initio*. Néanmoins un point n'a pas été abordé au cours de cette partie : la description de la structure électronique. Ces méthodes, qui sont au cœur de la chimie quantique, sont présentées dans la partie suivante.

B La Structure Électronique des Édifices Moléculaires

Dans la partie précédente, l'attention a été portée sur les différentes possibilités d'estimer l'évolution temporelle de la structure nucléaire et éventuellement celle des électrons. Le but de cette partie est de souligner les grandes lignes des différentes approches de détermination de la structure électronique ainsi que le calcul des dérivées premières de l'énergie par rapport aux positions des noyaux, les gradients nucléaires.

 our la dynamique moléculaire Born-Oppenheimer, nous avons vu que la structure électronique est déterminée à chaque pas de la propagation nucléaire comme solution stationnaire. Cela revient à résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\mathcal{H}_e \Psi = \mathcal{E}_e \Psi \tag{B.1}$$

où Ψ désigne la fonction d'onde électronique et \mathcal{H}_e l'hamiltonien électronique :

$$\mathcal{H}_e = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{I,j} \frac{e^2 Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_j|} \tag{B.2}$$

D'un autre côté, pour les méthodes de dynamique moléculaire où la propagation temporelle de la structure électronique est explicite, la fonction d'onde initiale doit être déterminée. Là encore, la structure électronique est souvent obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps (B.1). Il faut noter que les différentes approches qui sont exposées par la suite tiennent compte de l'approximation de Born-Oppenheimer, énoncée précédemment (cf. partie A, § II.2 p. 11).

I Approximation Monoélectronique – Déterminant de Slater

La principale difficulté dans la résolution de l'équation (B.1) provient du terme de répulsion biélectronique, second terme de la relation (B.2). Cependant, si on considère que les électrons évoluent *indépendamment* les uns des autres, l'hamiltonien électronique \mathcal{H}_e peut alors s'écrire comme la somme d'hamiltoniens monoélectroniques :

$$\mathcal{H}_e = \sum_{i=1}^n h_i(\vec{r}_i) \quad (\text{B.3})$$

L'hamiltonien monoélectronique h_i rend compte du terme d'énergie cinétique de l'électron i , du potentiel attractif nucléaire qu'il ressent mais aussi de la répulsion *moyenne* entre l'électron i et tous les autres. Cette approximation est dite approximation monoélectronique. La fonction d'onde Ψ peut alors s'écrire comme un produit de fonctions d'ondes monoélectroniques ϕ_i , elles-mêmes fonctions propres des opérateurs h_i . Une spin-orbitale ϕ_i est le produit d'une orbitale *spatiale* ψ_i avec une fonction propre de spin α ou β . La forme la plus simple que la fonction d'onde Ψ peut alors prendre est le produit suivant, dit produit de Hartree :

$$\Psi = \prod_i \phi_i \quad (\text{B.4})$$

Toutefois, cette expression ne respecte pas le principe de Pauli : en effet la fonction d'onde résultante n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. Une solution, proposée par J. C. Slater, est d'exprimer la fonction d'onde électronique sous la forme d'un déterminant [46, 47], dit déterminant de Slater :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_n(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(n) & \phi_2(n) & \dots & \phi_n(n) \end{vmatrix} \quad (\text{B.5})$$

La résolution de l'équation de Schrödinger (B.1) conduit à la détermination de ces spin-orbitales ϕ_i . Au lieu de rechercher directement ces fonctions, il est plus commode

de les exprimer comme une combinaison linéaire de fonctions *de base*, connues :

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{\alpha} c_{i,\alpha} \chi_{\alpha}(\vec{r}) \quad (\text{B.6})$$

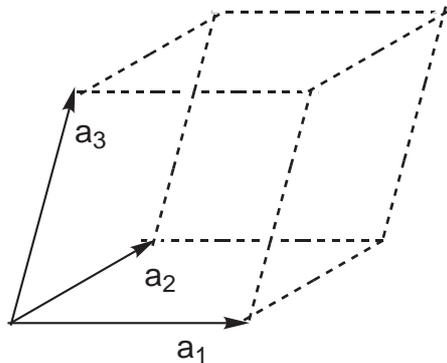
L'indétermination repose alors sur les coefficients du développement $c_{i,\alpha}$. Il faut néanmoins noter que, d'un point de vue mathématique, l'espace vectoriel des fonctions est de dimension infinie. Par conséquent ce développement sur un nombre fini de fonctions de base — seule possibilité pratique — est une approximation qui sera d'autant plus justifiée que la base sera étendue. On parle alors de *complétude* de base.

II Fonctions de Base

On peut distinguer trois grands types de fonctions de base pour la description de la structure électronique. Chacun ayant ses avantages, leurs principales caractéristiques sont brièvement énoncées par la suite.

II.1 Base de type onde plane

Très utilisées pour l'étude des systèmes en phase condensée, les ondes planes sont issues de la physique du solide. La périodicité d'un arrangement cristallin produit un potentiel *périodique* et impose la même périodicité pour la densité électronique. À partir du théorème de Bloch et des conditions aux limites périodiques de Born-Von Karman [48], définissons une (super-) cellule, selon :



Cette « boîte », définie par la matrice $\mathbf{h} = [\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3]$ a pour volume $\Omega = \det \mathbf{h}$. Ainsi le système est invariant selon n'importe quelle translation de vecteur défini selon :

$$\vec{L} = i \cdot \vec{a}_1 + j \cdot \vec{a}_2 + k \cdot \vec{a}_3 \quad \forall (i, j, k) \in \mathbb{N}^3 \quad (\text{B.7})$$

De plus, il est utile de définir le réseau de l'espace réciproque :

$$2\pi(\mathbf{h})^{-1} = [\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3] \quad (\text{B.8})$$

tel que $\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$. Ainsi le système est invariant dans l'espace réciproque selon n'importe quelle translation de vecteur définie par :

$$\vec{G} = i \cdot \vec{b}_1 + j \cdot \vec{b}_2 + k \cdot \vec{b}_3 \quad (\text{B.9})$$

Les fonctions de base de type onde plane ont la forme suivante :

$$f_G(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (\text{B.10})$$

Les ondes planes possèdent des propriétés remarquables ; en particulier elles sont :

- périodiques par rapport à la cellule \mathbf{h} : $f_G(\vec{r} + \vec{L}) = f_G(\vec{r})$
- orthonormées : $\langle f_G | f_{G'} \rangle = \delta_{G, G'}$

Il est important de noter que les ondes planes sont des fonctions sans origine, *i.e.* elles ne dépendent pas de la position des noyaux. Ceci implique plus particulièrement que les contributions de Pulay (cf. §VII) soient exactement nulles, facilitant ainsi l'évaluation des gradients nucléaires. Ceci implique aussi que ces fonctions soient totalement délocalisées, ne favorisant pas particulièrement certains atomes ou certaines régions de l'espace. Ainsi, la manière d'améliorer la qualité de la base est d'augmenter « l'énergie de coupure », *i.e.* d'augmenter le plus grand vecteur \vec{G} à inclure dans le développement des orbitales. Le grand désavantage des ondes planes est que, du fait de leur nature non locale, il faut employer un grand nombre de fonctions pour correctement décrire les zones de l'espace où la densité électronique varie grandement, notamment au voisinage des noyaux. Cette raison explique l'utilisation systématique de pseudo-potentiels, pour tous les atomes, lors de calculs en base d'ondes planes, éludant ainsi la description de la structure nodale complexe des orbitales dans la région de cœur.

II.2 Fonctions de Slater et fonctions gaussiennes

D'autres fonctions que les ondes planes peuvent être utilisées pour développer les orbitales selon la relation (B.6). Un choix possible pour ces fonctions de base sont les orbitales atomiques. Ce choix se voit justifié si l'on considère, qu'au sein d'une molécule, les atomes gardent en partie leur identité et donc que les molécules sont des assemblages d'atomes légèrement « distordus ». Cette vision des orbitales moléculaires comme une combinaison finie d'orbitales atomiques est connue comme l'approximation LCAO (de l'anglais "*Linear Combination of Atomic Orbital*") [49, 50]. D'un point de vue mathématique, de nombreuses fonctions peuvent être choisies pour décrire les orbitales atomiques. En pratique, deux types de fonctions sont communément employés. Les fonctions de Slater sont caractérisées par une discontinuité à l'origine (prise à la position du noyau) :

$$\mathcal{S}(\vec{r}, \zeta) = N r^{n-1} \exp(-\zeta r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (\text{B.11})$$

où Y_{lm} désigne une harmonique sphérique, N une constante de normalisation, ζ l'exposant de l'orbitale et n , l et m respectivement les nombres quantiques principal, orbitale et magnétique. Les fonctions de Slater décrivent de manière très satisfaisante la densité électronique, ainsi que le comportement à l'origine des orbitales. Néanmoins, l'évaluation des intégrales biélectroniques multicentriques s'avère délicate et coûteuse en temps de calcul.

Un autre choix de fonctions de base, proposé par S. Boys [51], est l'utilisation de fonctions gaussiennes, elles-aussi centrées au noyau. La forme cartésienne générale de ce type de fonctions est :

$$\mathcal{G}(\vec{r}) = N x^i y^j z^k \exp(-\alpha r^2) \quad (\text{B.12})$$

où α désigne l'exposant de la fonction et (i, j, k) sont des nombres entiers. Cet exposant α est à relier directement avec l'extension spatiale de la fonction. Le triplet (i, j, k) est quant à lui responsable de la nature angulaire de l'orbitale. Plusieurs fonctions gaussiennes sont nécessaires pour décrire, avec la même qualité qu'une seule fonction

de Slater, une orbitale atomique. Une orbitale atomique est donc souvent développée sur plusieurs fonctions gaussiennes. Toutefois les intégrales biélectroniques multicentriques s'avèrent plus faciles à calculer : en effet le produit de deux fonctions gaussiennes est une nouvelle fonction gaussienne, l'intégrale peut alors être évaluée analytiquement.

III Méthodes *Ab Initio*

*Ex nihilo nihil*¹

III.1 Hartree-Fock — équations de Roothan et Hall

À partir des approximations précédentes, c'est-à-dire l'approximation monoélectronique et l'approximation LCAO, on peut appliquer le principe variationnel et obtenir les équations dites de Roothan et Hall [52, 53] :

$$\forall i \in [1, Q] \quad \sum_{r=1}^Q (F_{sr} - \varepsilon_i S_{sr}) c_{ri} = 0 \quad (\text{B.13})$$

où Q est le nombre de fonctions de base, ε_i désigne l'énergie orbitalaire, *i.e.* la valeur propre associée à l'orbitale ψ_i . La reformulation matricielle de ce jeu d'équations conduit à :

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon \quad (\text{B.14})$$

où ε désigne la matrice diagonale des énergies orbitales ε_i , \mathbf{C} est la matrice des coefficients de la combinaison linéaire des fonctions de base, \mathbf{S} est la matrice de recouvrement et \mathbf{F} représente la matrice de Fock. Les éléments de ces matrices s'écrivent :

$$S_{rs} = \langle \chi_r | \chi_s \rangle \quad (\text{B.15})$$

$$F_{rs} = H_{rs}^{\text{core}} + \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \left[(rs|\nu\mu) - \frac{1}{2}(r\mu|\nu s) \right] \quad (\text{B.16})$$

¹Rien (ne vient) de rien. Célèbre aphorisme résumant la philosophie de Lucrèce et d'Épicure, mais tiré d'un vers de Perse (Satires, III, 84), qui commence par *De nihilo nihil* (Rien ne vient de rien, c'est-à-dire Rien n'a été tiré de rien. Rien n'a été créé, mais tout ce qui existe existait déjà en quelque manière de toute éternité).

\mathbf{H}^{core} est la matrice de l'hamiltonien de cœur, c'est-à-dire l'hamiltonien monoélectronique ne contenant que les termes d'énergie cinétique électronique et d'attraction nucléaire. \mathbf{P} désigne la matrice densité, définie selon :

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{\text{occ}} c_{\mu i}^* c_{\nu i} \quad (\text{B.17})$$

et le terme $(ij|kl)$ représente une intégrale de répulsion biélectronique :

$$(ij|kl) = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \chi_i^*(\vec{r}_1) \chi_j(\vec{r}_1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \chi_k^*(\vec{r}_2) \chi_l(\vec{r}_2) \quad (\text{B.18})$$

La résolution des équations de Roothan et Hall s'effectue de manière itérative. En effet la matrice de Fock \mathbf{F} dépend du résultat — les orbitales — *via* la matrice densité. À partir d'un jeu arbitraire de coefficients pour la combinaison linéaire des orbitales, la matrice de Fock est construite et la résolution de l'équation (B.14) conduit à un nouveau jeu de coefficients, point de départ pour un nouveau cycle, et ce jusqu'à convergence. Cette procédure est la méthode dite du champ auto-cohérent ("*Self Consistent Field*" en anglais). Notons que le coût calculatoire d'un calcul d'énergie dans l'approximation Hartree-Fock, est proportionnel à Q^4 , où Q représente le nombre de fonctions de base pour le développement des orbitales. Ainsi, dans la méthode Hartree-Fock, chaque électron interagit avec les autres électrons de façon moyenne, c'est-à-dire qu'il ressent un champ moyen. Il n'y a pas d'interaction instantanée entre deux électrons. Ce phénomène est responsable de la *corrélacion* électronique. Les méthodes qui sont brièvement exposées par la suite sont dites *post* Hartree-Fock puisqu'elles ont pour but de décrire — du moins en partie — la corrélation électronique. Ces méthodes « *post* Hartree-Fock » ont donc pour objet de calculer *l'énergie de corrélation*, définie comme la différence entre l'énergie *exacte* et l'énergie de la limite Hartree-Fock.

III.2 Méthodes « *post* Hartree-Fock »

Il existe un grand nombre de méthodes *ab initio* permettant de prendre en compte les effets de corrélation électronique. Parmi les approches variationnelles, on peut citer les méthodes d'interaction de configurations [54] et plus particulièrement l'approche CASSCF [55] qui envisage une interaction de configurations dans un espace orbitalaire restreint. On peut aussi citer les approches perturbatives de la corrélation électronique, telles que les méthodes de Møller-Plesset [56] basées sur un traitement par la méthode des perturbations de Rayleigh-Schrödinger d'un hamiltonien d'ordre zéro Hartree-Fock. Il existe aussi des méthodes mixtes qui traitent de manière variationnelle les configurations de poids les plus importants et de façon perturbative les autres configurations, telles que l'approche CIPSI [57, 58, 59] ou bien CASPT2 [60]. Ces approches basées sur une description multiconfigurationnelle de la fonction d'onde sont, entre autres, pertinentes pour la description de systèmes à couche ouverte ou bien lorsque une quasi-dégénérescence apparaît. On peut enfin citer l'approche monoconfigurationnelle "*coupled-cluster*" [61, 62, 63, 64] basée sur une définition différente et non linéaire de la fonction d'onde.

Les méthodes *ab initio* précédentes ne constituent pas la totalité des approches existantes pour décrire la structure électronique des édifices moléculaires. En effet ces approches sont basées sur différents traitements de la fonction d'onde électronique dépendant des $3n$ coordonnées électroniques pour pouvoir ainsi accéder à l'énergie électronique du système. Une alternative consiste à étudier directement la densité électronique : la théorie de la fonctionnelle de la densité. Notons enfin que ces méthodes *ab initio* n'ont pas été utilisées de manière combinée avec la dynamique moléculaire au cours de cette thèse, néanmoins ces approches multiconfigurationnelles seraient pertinentes, par exemple, pour la réalisation de dynamiques moléculaire sur des états excités.

IV La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Les théories de la fonctionnelle de la densité permettent d'obtenir un gain de temps de calcul substantiel par rapport aux méthodes « *post* Hartree-Fock » puisque l'opérateur d'échange est modélisé à l'aide d'une densité à une particule. Leur coût calculatoire est proportionnel à Q^m où Q est le nombre de fonctions de base et $m = 3 - 4$. Cette théorie a été proposée et utilisée en physique du solide sous l'impulsion de J.C. Slater qui a proposé de remplacer le terme d'échange Hartree-Fock par le potentiel de Dirac $\rho^{\frac{1}{3}}$ [15]. En 1964, P. Hohenberg et W. Kohn ont prouvé que les propriétés de l'état fondamental sont définies de façon biunivoque par la densité électronique $\rho(\vec{r})$ [65]. Ces travaux marquent le début des méthodes issues de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

IV.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn – Approche de Kohn et Sham

*Credo quia absurdum*²

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn stipule que, pour l'état fondamental, la densité électronique $\rho(\vec{r})$ détermine le potentiel extérieur [65]. Ce théorème peut facilement se démontrer *ab absurdo*. L'énergie de l'état fondamental du système \mathcal{E}_e peut alors s'écrire comme une fonctionnelle de la densité :

$$\mathcal{E}_e[\rho] = \mathcal{T}[\rho] + \mathcal{V}_{e-e}[\rho] + \mathcal{V}_{e-N}[\rho] \quad (\text{B.19})$$

où $\mathcal{T}[\rho]$ désigne le terme d'énergie cinétique, $\mathcal{V}_{e-N}[\rho]$ le terme d'interaction électrons-noyaux et $\mathcal{V}_{e-e}[\rho]$ le terme d'interaction électrons-électrons. Le second théorème de Hohenberg et Kohn stipule que la densité peut être exactement calculée grâce à un principe variationnel [65]. Ces équations ne sont pas utilisables directement pour effectuer des calculs atomiques ou moléculaires. Pour faire de la relation formelle (B.19) un

²Je le crois parce que c'est absurde. Paroles faussement attribuées à Saint Augustin.

outil pratique, W. Kohn et L.J. Sham ont proposé de décomposer la fonctionnelle de l'énergie totale en divers termes [66] :

$$\mathcal{E}_e[\rho] = \mathcal{T}_s[\rho] + \int (\mathcal{V}_{ext}(\vec{r}) + \mathcal{V}_{coul}(\vec{r})) d\vec{r} + \mathcal{E}_{xc}[\rho] \quad (\text{B.20})$$

où $\mathcal{T}_s[\rho]$ désigne le terme d'énergie cinétique d'un système ayant la même densité électronique que le système réel mais au sein duquel il n'y a pas d'interaction entre les électrons, \mathcal{V}_{coul} est le terme d'interaction coulombienne entre les électrons :

$$\mathcal{V}_{coul}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (\text{B.21})$$

\mathcal{V}_{ext} est le terme associé au potentiel extérieur des noyaux :

$$\mathcal{V}_{ext}(\vec{r}) = - \sum_I \frac{Z_I}{|\vec{r} - \vec{R}_I|} \quad (\text{B.22})$$

et enfin \mathcal{E}_{xc} qui désigne la fonctionnelle « d'échange-corrélation ». Ce terme inclut toutes les contributions énergétiques non prises en compte par les termes précédents : l'échange électronique, la corrélation électronique, une partie de l'énergie cinétique ainsi que des corrections au potentiel classique de Coulomb. Enfin Kohn et Sham proposèrent l'utilisation d'une fonction d'onde déterminantale, constituée de n particules indépendantes dans n orbitales $\phi_i^{KS}(\vec{r})$ [66]. À l'aide de ces orbitales, la densité électronique s'écrit :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^n |\phi_i^{KS}(\vec{r})|^2 \quad (\text{B.23})$$

Ces orbitales sont alors solutions d'un jeu d'équations aux valeurs propres de la forme :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \mathcal{V}_{ext}(\vec{r}) + \mathcal{V}_{coul}(\vec{r}) + \mathcal{V}_{xc}(\vec{r}) \right] \phi_i^{KS}(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i^{KS}(\vec{r}) \quad (\text{B.24})$$

où \mathcal{V}_{xc} est le potentiel d'échange corrélation défini comme la dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange corrélation \mathcal{E}_{xc} :

$$\mathcal{V}_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta \mathcal{E}_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{B.25})$$

Cette équation aux valeurs propres (B.24) est analogue à celle de la méthode Hartree-Fock. Cependant, au contraire de l'opérateur de Fock qui est non local, l'opérateur de

Kohn-Sham est local : il ne dépend que de la position dans l'espace de l'électron \vec{r} et non de l'électron lui-même. De la même manière que pour l'approche Hartree-Fock, ces orbitales sont développées sur un jeu de fonctions de base, et ces équations sont résolues de manière itérative par un processus auto-cohérent. Il faut enfin noter que la densité, et donc l'énergie, seront déterminées exactement dès lors que le potentiel d'échange-corrélation exact est connu. La principale difficulté des méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité réside dans la définition de cette fonctionnelle d'échange-corrélation. Dans ce but, plusieurs approximations ont été réalisées pour conduire à différentes fonctionnelles.

IV.2 Les différentes fonctionnelles

IV.2.a Le gaz uniforme d'électrons : l'approximation de la densité locale

Les premières mises en œuvre de l'approche de Kohn et Sham utilisent pour la fonctionnelle d'échange-corrélation l'approximation de la densité locale (LDA, de l'anglais "*Local Density Approximation*"). Celle-ci est basée sur l'analyse du gaz homogène d'électrons. Ces fonctionnelles sont connues pour sous-estimer l'énergie d'échange et surestimer l'énergie de corrélation. D'un point de vue structural, ces fonctionnelles conduisent, en général, à des longueurs de liaisons trop courtes, une surestimation des énergies de liaisons et des liaisons hydrogènes trop faibles.

IV.2.b L'approximation du gradient généralisé

L'approximation de la densité locale est appropriée à l'étude des systèmes dont la densité varie lentement dans l'espace. Une façon d'améliorer la fonctionnelle d'échange-corrélation est de la rendre dépendante à la fois de la densité locale et des variations de cette dernière, c'est-à-dire du gradient de la densité :

$$\mathcal{E}_{xc} = \int \rho(\vec{r}) \mathcal{V}_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{B.26})$$

La plupart des fonctionnelles corrigées du gradient (GGA, de l'anglais "*Generalised Gradient Approximation*") est construite comme l'addition d'une correction à une fonctionnelle LDA. L'une des plus populaires fonctionnelles d'échange est celle proposée par Becke en 1988 [67]; celle-ci est paramétrée sur les énergies d'échanges connues d'atomes de gaz rares. Cette dernière est très souvent associée à la fonctionnelle de corrélation proposée par C. Lee, W. Yang et R.G. Parr [68], paramétrée sur l'énergie de corrélation de l'atome d'hélium. Il existe bien d'autres fonctionnelles corrigées du gradient, obtenues de différentes manières, comme l'ajustement des paramètres sur des données moléculaires par exemple ou bien la régularisation formelle du comportement asymptotique. Les fonctionnelles corrigées du gradient s'avèrent beaucoup plus efficaces pour les calculs moléculaires. Toutefois des problèmes persistent sur des données énergétiques, telles que les énergies de liaisons ou bien les énergies d'activation des réactions chimiques.

IV.2.c Les fonctionnelles hybrides

Les fonctionnelles hybrides incluent dans leur forme une fraction de l'échange exact, comparable à l'échange Hartree-Fock mais calculé à l'aide des orbitales Kohn-Sham. L'une des plus utilisée est la fonctionnelle proposée par A.D. Becke [69], ajustée sur des énergies d'atomisation *via* trois paramètres. Les performances de ce type de fonctionnelles sont bonnes, ce qui font d'elles les plus utilisées en chimie. Toutefois, il faut noter que le calcul de l'échange exact augmente significativement le temps de calcul, ce qui rend l'utilisation de ce type de fonctionnelle prohibitive lorsque la base est développée sur des ondes planes.

Le principal avantage des méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité est un gain substantiel de temps de calcul par rapport aux méthodes *ab initio*. Outre les différentes approximations pour l'hamiltonien décrivant la structure électronique, il existe d'autres outils permettant un gain de temps de calcul conséquent, notamment en réduisant la taille de la base : les pseudo-potentiels.

V Les Pseudo-Potentiels

*Ambitiosa recidet ornamenta*³

V.1 Les pseudo-potentiels atomiques

Notons que les propriétés énoncées par la suite à propos des pseudo-potentiels s'appliquent dans le cas où la base atomique est développée sur des fonctions gaussiennes. Même si les notions suivantes sont analogues à celles employées pour les pseudo-potentiels dans une base d'ondes planes, certaines propriétés sont différentes.

Les similitudes chimiques et physiques des éléments classés dans le tableau de Mendeleïev sont dues à la structure électronique de valence : ce sont les électrons de valence qui déterminent les propriétés chimiques et physiques des atomes et des molécules. Les électrons de cœur ne sont que très légèrement affectés par l'environnement moléculaire. C'est pourquoi des approximations où le cœur des atomes demeure invariant dans l'environnement moléculaire ont été imaginées. Une de ces approximations repose sur une théorie introduite en physique du solide en 1935 et propose l'utilisation de pseudo-potentiels [70, 71], en vue de simuler les effets des électrons de cœur tout en préservant les propriétés des électrons de valence. Cette méthode commencera à être véritablement utilisée en chimie quantique qu'à partir des années 1970 [72]. Dans cette approche, les électrons de cœur ne sont plus traités explicitement lors du calcul mais leur présence est simulée à l'aide d'un pseudo-potentiel tel que les électrons de valence aient le même comportement, dans le champ du pseudo-potentiel que dans le champ réel. Les principaux avantages de cette méthode sont :

- la réduction du nombre d'électrons à traiter lors du calcul,
- la réduction du nombre de fonctions de base et ainsi un allègement du calcul mais aussi la possibilité d'élargir la base de valence,
- la possibilité d'inclure certains effets relativistes.

Les pseudo-potentiels de cœur ne conservent pas la structure nodale des orbitales de

³Il retranchera les ornements ambitieux. Précepte d'Horace, dans l'Art poétique (v. 447).

valence dans la région de cœur. Le terme monoélectronique de l'hamiltonien pour un électron de valence devient :

$$h_i(r_i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{z}{r_i} + W_{ps,i} \quad (\text{B.27})$$

où $z = Z - n_c$ désigne la charge nette du cœur et $W_{ps,i}$ l'opérateur pseudo-potentiel. Cet opérateur pseudo-potentiel va directement agir sur les électrons de valence pour que leur comportement mime celui qu'ils auraient dans le champ réel uniquement dans la zone de valence. On peut distinguer deux grandes classes de pseudo-potentiel : les pseudo-potentiels *cohérents de forme* (“*shape-consistent*” en anglais) et ceux *cohérents en énergie* (“*energy-consistent*” en anglais). La distinction provient de la méthode d'extraction du pseudo-potentiel où, dans le premier cas, on cherche avant tout à reproduire la forme des orbitales dans la région de valence, alors que, dans le second cas, on cherche avant tout à reproduire certaines observables telle que l'énergie orbitalaire.

V.2 Les potentiels effectifs de groupe

Dans la grande majorité des réactions chimiques, seuls quelques atomes de l'édifice moléculaire interviennent directement dans le processus réactionnel, le reste de la molécule étant principalement « spectateur ». Différencier les électrons actifs et inactifs d'un système moléculaire est une approximation majeure en chimie quantique. Dans le cadre de calculs *ab initio* ou DFT, les électrons de cœur sont bien souvent remplacés par un pseudo-potentiel. Dans ce cadre, la séparabilité des électrons de cœur et de valence est justifiée selon deux critères : les différences spatiales et énergétiques entre ces électrons. Toutefois, ce concept de séparabilité n'est pas exclusif aux électrons de cœur, il peut être généralisé au niveau d'un groupement chimique, différenciant ainsi deux parties, l'une « active » et la seconde « spectatrice ». Un pseudo-potentiel de groupe est donc l'analogie, pour un groupement chimique, à un potentiel effectif de cœur, pour l'atome. Néanmoins le critère de séparabilité énergétique n'est plus applicable : cette utilisation s'appuie uniquement sur la séparabilité spatiale. Les bases

théoriques des potentiels effectifs de groupe ont été établies dès 1987 [73], développées par la suite [74] et leur pertinence a été démontrée dans diverses études [75, 76, 77]. Les principaux avantages des pseudo-potentiels de groupe sont similaires à ceux des pseudo-potentiels atomiques, c'est-à-dire la réduction du nombre d'électrons explicites lors du calcul ainsi que la réduction du nombre de fonctions de base. Par contre, un nouvel avantage de cet outil est son utilisation pour la définition et le traitement de la frontière dans les méthodes mixtes de type QM/MM [78]. Ce type de méthode hybride, qui a aussi pour but la réduction du temps de calcul, est brièvement exposé par la suite.

VI Approches Hybrides : Les Méthodes « QM/MM »

Alors que les champs de force de la mécanique moléculaire sont intrinsèquement incapables de décrire la structure électronique des molécules, le traitement par des méthodes de mécanique quantique des systèmes de grande taille est impraticable, malgré les progrès des algorithmes à croissance linéaire [79, 80]. Cependant, les processus chimiques concernent le plus souvent un nombre réduit d'atomes, le centre actif. Le reste du système, constituant l'environnement des atomes actifs, a tout de même une influence essentielle. Les méthodes hybrides de type « QM/MM », dont les premiers calculs furent introduits dès 1976 [81], proposent de traiter le centre actif grâce aux méthodes de mécanique quantique et de décrire l'environnement par une méthode moins coûteuse comme la mécanique moléculaire. Deux grands schémas d'approches hybrides peuvent être distingués : les schémas additifs et les schémas soustractifs.

Les méthodes relevant d'un schéma additif envisagent l'écriture de l'hamiltonien du système S selon :

$$\mathcal{H}(S) = \mathcal{H}_{QM}(I) + \mathcal{H}_{QM/MM}(I/O) + \mathcal{H}_{MM}(O) \quad (\text{B.28})$$

où I désigne l'ensemble des particules décrites à haut niveau de la région QM, O pour les particules de la région MM décrites à un plus bas niveau de théorie et (I/O) les particules communes aux deux domaines. L'hamiltonien d'interaction $\mathcal{H}_{QM/MM}$ entre

les deux régions peut s'exprimer simplement dans le cas d'un découpage des domaines QM et MM sans « rupture » de liaisons. Par exemple un système soluté/solvant peut être décrit en traitant à haut niveau le soluté, à un plus bas niveau de théorie le solvant ; l'hamiltonien d'interaction entre les deux régions décrit alors l'interaction électrostatique entre des charges ponctuelles de la partie solvant et la structure électronique du soluté, polarisant ainsi cette dernière. L'expression de l'interaction entre les deux domaines s'avère plus délicate si la frontière est intramoléculaire. Il est alors indispensable de prendre en compte les interactions covalentes. Ceci a fait l'objet de nombreuses propositions, telles que la méthode LSCF [82] (de l'anglais "*Local Self Consistent Field*"). Ces différents traitements ne seront pas plus développés ici.

La méthode illustrant un schéma soustractif pour les approches de type QM/MM est la méthode ONIOM [83, 84] (de l'anglais "*Our N-layered Integrated molecular Orbital/molecular Mechanics approach*"). En conservant les mêmes notations que précédemment, ce schéma soustractif est défini par l'hamiltonien suivant :

$$\mathcal{H}(S) = \mathcal{H}_{QM}(I) + \mathcal{H}_{MM}(S) - \mathcal{H}_{MM}(I) \quad (\text{B.29})$$

Ici, un hamiltonien d'interaction entre les deux domaines n'est pas définie ; ONIOM est une méthode *d'extrapolation*. On réalise ainsi plusieurs calculs successifs : le système modèle à un « haut niveau » de théorie ($\mathcal{H}_{QM}(I)$), puis deux calculs à un niveau de théorie moindre, l'un pour le système modèle ($\mathcal{H}_{MM}(I)$) et l'autre pour le système réel ($\mathcal{H}_{MM}(S)$). Les énergies et leurs dérivées sont ensuite combinées pour engendrer une surface d'énergie potentielle associée au système entier. ONIOM est la généralisation de la méthode « IMOMM/IMOMO » [85, 86], laquelle est limitée à une partition du système en deux couches. ONIOM étend ce concept à n couches, les calculs avec deux ou trois couches étant, en pratique, les plus répandus.

Avec l'ensemble des méthodes décrites précédemment, nous avons à disposition les outils nécessaires pour déterminer l'énergie potentielle d'un système moléculaire. Afin de réaliser le traitement dynamique du système, les gradients nucléaires sont indispensables et peuvent être dérivés de l'énergie potentielle.

VII Les Dérivées Premières de l'Énergie

Pour la réalisation de dynamique moléculaire classique, les dérivées premières de l'énergie par rapport aux positions nucléaires sont nécessaires. Celles-ci jouent le rôle de l'accélération des noyaux. Le but de ce paragraphe est d'expliquer, succinctement, comment ces dérivées sont calculées.

Une approche simpliste pour calculer les dérivées premières de l'énergie serait de différencier numériquement l'énergie. Il est cependant possible d'obtenir ces gradients analytiquement. Leur expression dans l'approximation Hartree-Fock a initialement été proposée par P. Pulay en 1969 [87, 88]. Les idées essentielles de ce développement sont illustrées par la suite. Notons que des expressions analogues sont obtenues dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

L'énergie totale d'un système « à couche fermée » dans l'approximation Hartree-Fock peut s'exprimer selon :

$$\mathcal{E}_e = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\nu\mu} P_{\lambda\sigma} (\mu\nu|\sigma\lambda) + \mathcal{V}_{N-N} \quad (\text{B.30})$$

où \mathcal{V}_{N-N} représente le terme de répulsion internucléaire défini par :

$$\mathcal{V}_{N-N} = \sum_I \sum_{J>I} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (\text{B.31})$$

et où les intégrales sont notées simplement :

$$(\mu\nu|\sigma\lambda) = (\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu) \quad (\text{B.32})$$

La dérivée partielle de l'énergie définie par la relation (B.30) par rapport à la position du noyau \vec{R}_I conduit à :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{E}_e}{\partial \vec{R}_I} &= \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \frac{\partial H_{\mu\nu}^{\text{core}}}{\partial \vec{R}_I} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\nu\mu} P_{\lambda\sigma} \frac{\partial (\mu\nu|\sigma\lambda)}{\partial \vec{R}_I} + \frac{\partial \mathcal{V}_{N-N}}{\partial \vec{R}_I} \\ &+ \sum_{\mu\nu} \frac{\partial P_{\nu\mu}}{\partial \vec{R}_I} H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \frac{\partial P_{\nu\mu}}{\partial \vec{R}_I} P_{\lambda\sigma} (\mu\nu|\sigma\lambda) \end{aligned} \quad (\text{B.33})$$

où $P_{\nu\mu}$ désigne un élément de la matrice densité, défini selon la relation (B.17). La relation (B.33) suggère que les dérivées des coefficients du développement LCAO sont

requis. Toutefois, le développement des deux derniers termes de la relation (B.33) donne :

$$\sum_{\mu\nu} \frac{\partial P_{\nu\mu}}{\partial \vec{R}_I} H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \frac{\partial P_{\nu\mu}}{\partial \vec{R}_I} P_{\lambda\sigma}(\mu\nu||\sigma\lambda) = \quad (\text{B.34})$$

$$4 \sum_{\mu\nu} \sum_i \frac{\partial C_{\mu i}}{\partial \vec{R}_I} H_{\mu\nu}^{\text{core}} C_{\nu i} \quad (\text{B.35})$$

$$+ 4 \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \sum_i \frac{\partial C_{\mu i}}{\partial \vec{R}_I} P_{\lambda\sigma}(\mu\nu||\sigma\lambda) C_{\nu i} \quad (\text{B.36})$$

$$= 4 \sum_{\mu\nu} \sum_i \frac{\partial C_{\mu i}}{\partial \vec{R}_I} \left[H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma}(\mu\nu||\sigma\lambda) \right] C_{\nu i} \quad (\text{B.37})$$

$$= 4 \sum_{\mu\nu} \sum_i \frac{\partial C_{\mu i}}{\partial \vec{R}_I} F_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad (\text{B.38})$$

$$= 4 \sum_i \varepsilon_i \sum_{\mu\nu} \frac{\partial C_{\mu i}}{\partial \vec{R}_I} S_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad (\text{B.39})$$

Pour évaluer les dérivées de ces coefficients, la condition d'orthonormalité des orbitales est employée :

$$\sum_{\mu\nu} C_{\mu i} S_{\mu\nu} C_{\nu j} = \delta_{ij} \quad (\text{B.40})$$

La différenciation de cette condition conduit à :

$$2 \sum_{\mu\nu} \frac{\partial C_{\mu i}}{\partial \vec{R}_I} S_{\mu\nu} C_{\nu i} = - \sum_{\mu\nu} C_{\mu i} C_{\nu i} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial \vec{R}_I} \quad (\text{B.41})$$

À l'aide de cette expression et de la relation (B.33), la dérivée partielle de l'énergie totale peut s'exprimer selon :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{E}_e}{\partial \vec{R}_I} &= \sum_{\mu\nu} P_{\nu\mu} \frac{\partial H_{\mu\nu}^{\text{core}}}{\partial \vec{R}_I} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\nu\mu} P_{\lambda\sigma} \frac{\partial(\mu\nu||\sigma\lambda)}{\partial \vec{R}_I} \\ &\quad + \frac{\partial \mathcal{V}_{N-N}}{\partial \vec{R}_I} - \sum_{\mu\nu} Q_{\mu\nu} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial \vec{R}_I} \end{aligned} \quad (\text{B.42})$$

où $Q_{\mu\nu}$ est défini par :

$$Q_{\mu\nu} = 2 \sum_i \varepsilon_i C_{\mu i} C_{\nu i} \quad (\text{B.43})$$

Il faut remarquer ici que, lors du développement entre les relations (B.38) et (B.39), les orbitales moléculaires sont supposées être solutions des équations de Roothan. Ceci n'est vrai qu'à la condition d'avoir minimisé l'énergie par rapport à ces orbitales. Cette condition n'est, *a priori*, pas remplie lors d'une dynamique Car-Parrinello. L'expression de ces dérivées [89] est dans ce cas :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{E}_c}{\partial \vec{R}_I} = & \sum_{\mu\nu} P_{\nu\mu} \frac{\partial H_{\mu\nu}^{\text{core}}}{\partial \vec{R}_I} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\nu\mu} P_{\lambda\sigma} \frac{\partial (\mu\nu || \sigma\lambda)}{\partial \vec{R}_I} \\ & + \frac{\partial \mathcal{V}_{N-N}}{\partial \vec{R}_I} + 4 \sum_{\mu\nu\sigma i} \frac{\partial M_{\mu\sigma}}{\partial \vec{R}_I} u_{\sigma i} F_{\mu\nu} c_{\nu i} \end{aligned} \quad (\text{B.44})$$

Cette expression diffère de l'expression (B.42) par le dernier terme où apparaît la dérivée de la transformation en base orthogonale des orbitales, définie par :

$$u_{\sigma i} = \sum_{\nu} (\mathbf{M}^{-1})_{\sigma\nu} c_{\nu i} \quad (\text{B.45})$$

Dans le cas d'une transformation symétrique [90] (appelée aussi transformation de Löwdin), la matrice \mathbf{M} est :

$$M_{\mu\nu} = (\mathbf{S}^{-1/2})_{\mu\nu} = \sum_{\alpha} T_{\mu\alpha} s_{\alpha}^{-1/2} T_{\nu\alpha} \quad (\text{B.46})$$

où s_{α} et $T_{\mu\alpha}$ désignent respectivement les valeurs et vecteurs propres de la matrice de recouvrement \mathbf{S} . La dérivée de cette matrice de passage s'écrit alors :

$$\frac{\partial (\mathbf{S}^{-1/2})_{\mu\nu}}{\partial \vec{R}_I} = \sum_{\alpha\beta} \frac{-T_{\mu\alpha} \frac{\partial s_{\alpha\beta}}{\partial \vec{R}_I} T_{\nu\beta}}{s_{\alpha}^{1/2} s_{\beta}^{1/2} (s_{\alpha}^{1/2} + s_{\beta}^{1/2})} \quad (\text{B.47})$$

Les dérivées premières de l'énergie Hartree-Fock peuvent donc être calculées analytiquement, selon la relation (B.42) si l'énergie électronique est minimisée par rapport aux orbitales moléculaires. Ce sera le cas lors d'une dynamique de type « Born-Oppenheimer », mais lors d'une dynamique « Car-Parrinello », ces gradients seront calculés selon la relation (B.44).

Dans ces dernières relations apparaissent les dérivées des intégrales électroniques, il faut donc préciser la dérivée des fonctions de base. Rappelons l'expression générale

des fonctions gaussiennes :

$$\mathcal{G}_{ijk}(\vec{r}) = N_{ijk} x^i y^j z^k \exp(-\alpha \vec{r}^2) \quad (\text{B.48})$$

où $\vec{r} = (x, y, z)$ désigne la position relative d'un électron par rapport au noyau sur lequel est centrée cette fonction gaussienne, *i.e.* $\vec{r} = \vec{r}_i - \vec{R}_I$. La position de ce noyau est notée $\vec{R}_I = (X_I, Y_I, Z_I)$, l'expression de la dérivée de cette fonction, par exemple par rapport à X_I , est :

$$\frac{\partial \mathcal{G}_{ijk}(\vec{r})}{\partial X_I} = 2\alpha \mathcal{G}_{i+1,jk}(\vec{r}) - i \mathcal{G}_{i-1,jk}(\vec{r}) \quad (\text{B.49})$$

Ainsi, la dérivée « par rapport à X » d'une orbitale de type p_x ($i = 1, j = k = 0$) conduira à deux orbitales, l'une de type s et l'autre de type d_{x^2} .

Bien que dans les relations (B.42) et (B.44) il n'apparaisse pas explicitement de dérivée de la matrice densité, il ne faut néanmoins pas confondre ces relations avec le théorème d'Hellmann-Feynman. Notons l'énergie totale électronique selon :

$$\mathcal{E}_e = \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle \quad (\text{B.50})$$

la dérivée première de l'énergie par rapport à la position du noyau I s'écrit alors :

$$\frac{\partial \mathcal{E}_e}{\partial \vec{R}_I} = \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial \vec{R}_I} | \mathcal{H} | \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \left| \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{R}_I} \right| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi | \mathcal{H} \left| \frac{\partial \Psi}{\partial \vec{R}_I} \right. \right\rangle \quad (\text{B.51})$$

La condition de Hellmann-Feynmann est la suivante :

$$\left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial \vec{R}_I} | \mathcal{H} | \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi | \mathcal{H} \left| \frac{\partial \Psi}{\partial \vec{R}_I} \right. \right\rangle = 0 \quad (\text{B.52})$$

Ces contributions sont souvent appelées termes de Pulay. Cette relation n'est vérifiée que si la fonction d'onde Ψ est exacte. Ceci conduit alors à l'expression suivante pour les gradients nucléaires :

$$\frac{\partial \mathcal{E}_e}{\partial \vec{R}_I} = \left\langle \Psi \left| \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{R}_I} \right| \Psi \right\rangle \quad (\text{B.53})$$

En pratique, pour des calculs moléculaires, la fonction d'onde Ψ obtenue n'est jamais la fonction d'onde exacte. Le théorème d'Hellmann-Feynmann est donc caduque et ne

doit pas être utilisé. Il peut néanmoins être utilisé si la base est développée sur des fonctions d'ondes planes. En effet dans ce cas, même si la fonction d'onde totale n'est pas la solution exacte, la condition (B.52) est vérifiée puisque les fonctions de base ne dépendent pas de la position des noyaux.

VIII Conclusion

Il existe différentes méthodes, plus ou moins précises, pour décrire, de manière quantique, la structure électronique des édifices moléculaires. Néanmoins, le choix d'une méthode pertinente pour décrire un problème particulier est à concilier avec son coût calculatoire. Une approche de dynamique moléculaire devient très rapidement « gourmande » en temps de calcul. Par conséquent, l'utilisation des méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité en dynamique moléculaire est bien souvent le compromis le plus judicieux, à condition que la structure électronique du problème étudié ne présente pas de caractère multiconfigurationnel trop marqué. De plus la taille des systèmes moléculaires qui peuvent être décrits de manière quantique reste encore relativement modeste. Les méthodes hybrides, de type QM/MM peuvent s'avérer pertinentes pour l'étude de système de plus grande taille. Une méthode permettant de réduire, de manière significative, le temps de calcul dans les approches de dynamique moléculaire *ab initio* est l'approche de Car et Parrinello [7]. En effet cette méthode permet d'éviter la procédure de minimisation de l'énergie par rapport aux orbitales moléculaires en propageant, de manière classique, la fonction d'onde. Une telle approche permet donc un gain de temps de calcul significatif par rapport à la dynamique de type Born-Oppenheimer dans laquelle l'étape limitante est cette minimisation de l'énergie potentielle. Dans la méthode Car-Parrinello, l'étape limitante du point de vue du temps de calcul est alors l'estimation des gradients de l'énergie potentielle par rapport aux positions nucléaires. Dans la partie suivante, l'attention est portée sur la dynamique moléculaire Car-Parrinello et plus particulièrement sur la variante développée durant cette thèse.

C Dynamique Moléculaire

Car-Parrinello

Le but de cette partie est de détailler la mise en œuvre pratique de l'approche « Car-Parrinello », en particulier la variante qui a été développée durant cette thèse. Ces diverses approches se distinguant principalement par le type de fonctions de base utilisées, le principe général de la méthode est tout d'abord rappelé.

Depuis l'article de Car et Parrinello [7] proposant la propagation classique de la fonction d'onde, leur approche a fait l'objet de plusieurs implémentations, variant notamment par le type de fonctions de base utilisées pour la description de la structure électronique. Toutefois, aujourd'hui, la dynamique moléculaire Car-Parrinello est synonyme d'un développement de la fonction d'onde au moyen d'ondes planes. Pour comprendre pourquoi cette « suprématie » est si flagrante, un bref rappel historique est nécessaire.

I Aspects Historiques

Le développement initial de l'approche Car-Parrinello a été proposé, en 1985, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, dans un schéma de description de la fonction d'onde par des ondes planes [7]. Ce type de fonctions de base s'avère notamment pertinent pour l'étude de systèmes en phase condensée. En effet, ces fonctions ne sont pas rattachées à un centre particulier, comme les noyaux dans le cas de

fonctions gaussiennes ; ces fonctions sont ainsi délocalisées et elles ne favorisent pas particulièrement une zone de l'espace par rapport à une autre. Leur utilisation s'avère donc « naturelle » pour décrire des systèmes où, *a priori*, la densité électronique est bien délocalisée dans l'espace, voire périodique, comme dans le cas d'un solide cristallin. Toutefois, un grand nombre d'ondes planes est nécessaire pour décrire *correctement* les fortes variations spatiales de densité électronique. Ceci est manifeste notamment pour décrire la structure nodale des orbitales de valence dans la région de cœur, cependant l'utilisation de pseudo-potentiels permet de réduire significativement le nombre de fonctions d'ondes planes. D'un autre côté, de fortes inhomogénéités électroniques peuvent apparaître dans la région de valence des atomes. C'est notamment le cas lors d'une réaction chimique, où des liaisons se rompent et d'autres se forment, ou bien lorsque ces liaisons possèdent un caractère ionique marqué. Un effort calculatoire sera donc nécessaire pour correctement décrire, à l'aide d'ondes planes, ce type de système. L'utilisation d'une base locale semble alors plus pertinente pour étudier des systèmes moléculaires où de fortes inhomogénéités électroniques apparaissent. En effet, même si les intégrales sont plus coûteuses en terme de temps de calcul, le nombre de fonctions de base nécessaire pour décrire correctement la structure électronique est bien moindre.

L'utilisation de ce type de base pour la réalisation de simulations de dynamique moléculaire dans le cadre d'un lagrangien étendu, *i.e.* de type Car-Parrinello, a été proposé dès 1990 par M. J. Field [9, 24]. Ces travaux, visant des simulations de « recuit simulé » ou de minimisation directe, ont été réalisés dans un cadre semi-empirique ainsi que dans l'approximation Hartree-Fock pour la description de la structure électronique. Très rapidement, l'idée de combiner la dynamique moléculaire Car-Parrinello avec une description en base locale de la structure électronique a été reprise par E. A. Carter [25]. Ce schéma fut appliqué dans des approches mono- et multi-configurationnelles de la fonction d'onde (Hartree-Fock, “*Generalized Valence Bond*” et interaction de configurations) [25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32]. Après avoir utilisé à *maintes reprises* ce schéma, ces travaux conclurent quant à l'inefficacité de la dynamique moléculaire Car-Parrinello en

base locale [31]. En effet, l'approche proposée souffrait d'un épineux problème : l'énergie totale du système n'était pas conservée au cours de la simulation, entraînant des « pertes » de l'ordre de 10^{-2} u.a. en 1 ps de simulation [30]. Ce fait assez surprenant peut notamment s'expliquer puisque les termes « de Pulay » (cf. § VII p. 49), non négligeables pour le calcul des gradients nucléaires, avaient été omis. Ceci est d'autant plus surprenant puisque le schéma proposé par M. J. Field tenait compte de ces termes : aucune composante de ces gradients n'était oubliée, en particulier les termes associés au fait que les orbitales propagées ne minimisent pas l'énergie électronique. De plus, d'autres termes intervenant dans les équations de mouvement associés aux noyaux avaient été omis : les termes associés aux contraintes d'orthonormalisation (cf. §II.3 éq. A.38 p. 15). Depuis ces développements, l'approche de Car et Parrinello en base locale était considérée comme vaine et sans avenir. Toutefois H. B. Schlegel *et al.* ont récemment proposé un schéma de dynamique moléculaire en base locale à l'aide d'un lagrangien étendu [33]. Cette méthode est brièvement discutée par la suite ; néanmoins, auparavant, le principe général et les détails de la mise en œuvre de l'approche Car-Parrinello sont rappelés.

II Quelques Aspects Techniques

Les techniques de mise en œuvre de la méthode Car-Parrinello ont été principalement développées par M. E. Tuckerman et M. Parrinello [91]. Notamment, ces derniers détaillèrent l'intégration des équations du mouvement à l'aide de l'algorithme de Verlet aux vitesses. Ce paragraphe reprend donc les principaux points de l'intégration des équations du mouvement Car-Parrinello.

II.1 Les équations du mouvement

La méthode Car-Parrinello, initialement développée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, est basée sur un lagrangien étendu, où les électrons,

représentés par un jeu d'orbitales $\{\psi_i(\vec{r})\}$, exécutent une dynamique classique fictive, leur permettant de « suivre » le mouvement nucléaire. Les équations du mouvement du système dynamique complet sont dérivées du lagrangien postulé par Car et Parrinello, dont l'expression est rappelée :

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{CP} = & \frac{1}{2}\mu \sum_i \int d\vec{r} |\dot{\psi}_i(\vec{r})|^2 + \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{\vec{R}}_I^2 \\ & + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} \left(\int d\vec{r} \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) - \delta_{ij} \right) - \mathcal{E}_e \left[\{\psi_i\}, \{\vec{R}_I\} \right] \end{aligned} \quad (\text{C.1})$$

On retrouve dans ce lagrangien les termes habituels de la dynamique moléculaire classique, *i.e.* les termes d'énergie cinétique nucléaire et d'énergie potentielle, auxquels viennent s'ajouter un terme d'énergie cinétique des orbitales moléculaires ainsi qu'un terme de contrainte, permettant d'assurer l'orthonormalité de ces orbitales :

$$\int d\vec{r} \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) = \delta_{ij} \quad (\text{C.2})$$

Les équations du mouvement associées à ce lagrangien sont obtenues à l'aide des relations d'Euler-Lagrange et conduisent aux relations suivantes :

$$M_I \ddot{\vec{R}}_I = - \frac{\partial \mathcal{E}_e}{\partial \vec{R}_I} \quad (\text{C.3})$$

$$\mu \ddot{\psi}_i(\vec{r}, t) = - \frac{\delta \mathcal{E}_e}{\delta \psi_i^*} + \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j(\vec{r}, t) \quad (\text{C.4})$$

La quantité $\frac{\delta \mathcal{E}_e}{\delta \psi_i^*}$ peut être ré-écrite de manière équivalente :

$$\frac{\delta \mathcal{E}_e}{\delta \psi_i^*} = -f_i \mathcal{H}_e^{KS} \psi_i \quad (\text{C.5})$$

où \mathcal{H}_e^{KS} désigne l'hamiltonien Kohn-Sham.

Cette approche découle de la mécanique classique, plusieurs invariants peuvent donc être définis, notamment l'énergie totale du système, qui doit être *conservée* au cours d'une simulation :

$$\mathcal{E}_t = \mu \sum_i \int d\vec{r} |\dot{\psi}_i(\vec{r})|^2 + \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{\vec{R}}_I^2 + \mathcal{E}_e \left[\{\psi_i\}, \{\vec{R}_I\} \right] \quad (\text{C.6})$$

On retrouve dans cette expression l'énergie totale réelle, c'est-à-dire l'énergie cinétique nucléaire et l'énergie potentielle, à laquelle s'ajoute le terme d'énergie cinétique fictive associée aux orbitales moléculaires. La conservation de l'énergie totale réelle représente une mesure de la qualité de la trajectoire, puisque l'énergie totale réelle est l'invariant associé à une dynamique Born-Oppenheimer de référence. Ces deux quantités seront ainsi fondamentales pour décrire l'efficacité et la pertinence de la méthode. L'intégration des équations du mouvement (C.3) et (C.4) au moyen d'un propagateur ne pose pas de difficulté particulière, seule la détermination des forces associées aux contraintes d'orthonormalisation est particulière.

II.2 Les contraintes d'orthonormalisation

La méthode pour satisfaire les contraintes d'orthonormalisation des orbitales moléculaires (C.2) dépend de l'algorithme choisi pour intégrer les équations du mouvement (C.3) et (C.4). L'algorithme le plus utilisé est le propagateur de Verlet. Le détail de l'intégration des équations contraintes du mouvement électronique est précisé par la suite pour les algorithmes Verlet et Verlet aux vitesses.

II.2.a Verlet

L'approche exposée par la suite pour résoudre l'intégration contrainte des équations du mouvement des orbitales est inspirée de la proposition de J. P. Ryckaert [92]. Dans cette procédure, l'algorithme de Verlet prédit l'évolution non contrainte des orbitales selon :

$$|\tilde{\psi}_i(t + \delta t)\rangle = 2|\psi_i(t)\rangle - |\psi_i(t - \delta t)\rangle + \frac{(\delta t)^2}{\mu} |\Phi_i(t)\rangle \quad (\text{C.7})$$

où $|\Phi_i(t)\rangle = -f_i \mathcal{H}_e^{KS} |\psi_i(t)\rangle$ est la « force » non contrainte au temps (t) agissant sur l'orbitale ψ_i . Ces orbitales partiellement prédites sont ensuite corrigées en ajoutant les forces associées aux contraintes d'orthonormalité :

$$|\psi_i(t + \delta t)\rangle = |\tilde{\psi}_i(t + \delta t)\rangle + \sum_j X_{ij} |\psi_j(t)\rangle \quad (\text{C.8})$$

où $X_{ij} = \frac{(\delta t)^2}{\mu} \Lambda_{ij}$. Les multiplicateurs de Lagrange inconnus sont déterminés en appliquant la condition d'orthonormalité (C.2) aux orbitales au temps $(t + \delta t)$: la substitution de la relation (C.8) dans l'équation (C.2) conduit à une relation que la matrice \mathbf{X} doit satisfaire :

$$\mathbf{X}\mathbf{X}^\dagger + \mathbf{X}\mathbf{B} + \mathbf{B}^\dagger\mathbf{X}^\dagger = \mathbf{I} - \mathbf{A} \quad (\text{C.9})$$

où $A_{ij} = \langle \tilde{\psi}_i(t + \delta t) | \tilde{\psi}_j(t + \delta t) \rangle$ et $B_{ij} = \langle \psi_i(t) | \tilde{\psi}_j(t + \delta t) \rangle$. En notant que $\mathbf{A} = \mathbf{I} + \mathcal{O}(\delta t^2)$ et $\mathbf{B} = \mathbf{I} + \mathcal{O}(\delta t)$, l'équation (C.9) peut être résolue de manière itérative selon :

$$\mathbf{X}_{(n+1)} = \frac{1}{2}[\mathbf{I} - \mathbf{A} + \mathbf{X}_{(n)}(\mathbf{I} - \mathbf{B}) + (\mathbf{I} - \mathbf{B}^\dagger)\mathbf{X}_{(n)} - \mathbf{X}_{(n)}^2] \quad (\text{C.10})$$

en partant d'un jeu initial $\mathbf{X}_{(0)} = \frac{1}{2}(\mathbf{I} - \mathbf{A})$. L'équation (C.9) peut ainsi être résolue avec une tolérance de 10^{-6} en 4 à 6 itérations [91]. La matrice \mathbf{X} obtenue est alors utilisée pour obtenir les orbitales au temps $(t + \delta t)$ selon la relation (C.8).

II.2.b Verlet aux vitesses

Une autre méthode, équivalente pour résoudre des éventuelles contraintes est l'algorithme « RATTLE » [93], basé sur le propagateur de Verlet aux vitesses. Dans cette approche, la contrainte (C.2) et sa dérivée première par rapport au temps sont satisfaites :

$$\langle \dot{\psi}_i(t) | \psi_j(t) \rangle + \langle \psi_i(t) | \dot{\psi}_j(t) \rangle = 0 \quad (\text{C.11})$$

Il faut noter que cette condition supplémentaire par rapport au cas précédent est en principe nécessaire pour démontrer une stricte conservation de l'énergie totale à partir des équations du mouvement. En pratique toutefois, en utilisant l'algorithme de Verlet original, la relation (C.2) est satisfaite à la précision numérique près. Dans l'algorithme Verlet aux vitesses, les orbitales $|\psi_i(t)\rangle$ et leurs vitesses associées $|\dot{\psi}_i(t)\rangle$ sont d'abord corrigées simultanément par les forces $|\Phi_i(t)\rangle$:

$$|\tilde{\psi}_i(t + \delta t)\rangle = |\psi_i(t)\rangle + \delta t |\dot{\psi}_i(t)\rangle + \frac{(\delta t)^2}{2\mu} |\Phi_i(t)\rangle \quad (\text{C.12})$$

$$|\dot{\tilde{\psi}}_i(t + \delta t)\rangle = |\dot{\psi}_i(t)\rangle + \frac{\delta t}{2\mu} |\Phi_i(t)\rangle \quad (\text{C.13})$$

Les orbitales $|\psi_i(t + \delta t)\rangle$ sont ensuite obtenues en suivant la même procédure que dans le cas de l'algorithme de Verlet original, définie par les relations (C.8), (C.9) et (C.10), excepté le fait que la matrice \mathbf{X} est ici définie par $X_{ij} = \frac{(\delta t)^2}{2\mu} \Lambda_{ij}$. Une fois que les multiplicateurs de Lagrange Λ_{ij} sont connus, les vitesses des orbitales sont prédites selon :

$$|\dot{\psi}'_i(t + \delta t)\rangle = |\tilde{\psi}_i(t + \delta t)\rangle + \frac{\delta t}{2\mu} |\Phi_i(t + \delta t)\rangle + \frac{\delta t}{2\mu} \sum_j \Lambda_{ij} |\psi_j(t)\rangle \quad (\text{C.14})$$

où les forces $|\Phi_i(t + \delta t)\rangle$ représente la force au temps $(t + \delta t)$ calculée à partir des orbitales $|\psi_i(t + \delta t)\rangle$. La correction finale apportée aux vitesses provient des contraintes d'orthonormalisation à $(t + \delta t)$ en utilisant un jeu différent de multiplicateurs de Lagrange Λ'_{ij} , assurant que la relation (C.11) est satisfaite au temps $(t + \delta t)$. Les vitesses des orbitales sont ainsi ré-écrites selon :

$$|\dot{\psi}_i(t + \delta t)\rangle = |\dot{\psi}'_i(t + \delta t)\rangle + \sum_j Y_{ij} |\psi_j(t + \delta t)\rangle \quad (\text{C.15})$$

où $Y_{ij} = \frac{\delta t}{2\mu} \Lambda'_{ij}$. En substituant l'expression (C.15) dans la relation (C.11) exprimée au temps $(t + \delta t)$, les nouveaux multiplicateurs de Lagrange sont définis par :

$$\mathbf{Y} = -\frac{1}{2} (\mathbf{C} + \mathbf{C}^\dagger) \quad (\text{C.16})$$

où $C_{ij} = \langle \psi_i(t + \delta t) | \dot{\psi}'_j(t + \delta t) \rangle$.

Finalement, en utilisant l'expression des multiplicateurs de Lagrange (C.16) dans l'expression (C.15), on obtient les vitesses des orbitales corrigées $|\dot{\psi}_i(t + \delta t)\rangle$. Le fait que la matrice \mathbf{Y} peut être obtenue sans l'aide d'un schéma itératif montre que les vitesses des orbitales vérifient exactement la contrainte d'orthonormalisation éq. (C.11). Bien que l'algorithme de Verlet aux vitesses semble plus contraignant et plus coûteux, son utilisation est préférée par rapport aux autres algorithmes puisque l'incorporation d'autres outils, tels que les thermostats ou les contraintes, est plus aisée. Le détail de l'implémentation de thermostats ou de contraintes géométriques sera précisé plus tard dans ce manuscrit.

III Propagation Classique de la Matrice Densité

Un schéma de dynamique moléculaire, de type Car-Parrinello, en base locale, a récemment été proposé par H. B. Schlegel *et al.* [33]. À la différence de la méthode originale de Car et Parrinello où la propagation classique des orbitales moléculaires est effectuée, cette approche considère l'évolution classique de la matrice densité. Cette méthode porte le nom de ADMP (de l'anglais "*Atom-centered Density Matrix Propagation*") et est basée sur le lagrangien étendu suivant :

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{ADMP} = & \frac{1}{2}\mu\text{Tr}(\mathbf{W}\mathbf{W}) + \frac{1}{2}\sum_I M_I \dot{R}_I^2 \\ & - \text{Tr}[\mathbf{A}(\mathbf{P}\mathbf{P} - \mathbf{P})] - \mathcal{E}_e[\mathbf{P}, \{\vec{R}_I\}] \end{aligned} \quad (\text{C.17})$$

où \mathbf{W} représente la matrice des « vitesses » associée à la matrice densité \mathbf{P} . Les équations de mouvement découlant de ce lagrangien étendu (C.17) sont intégrées dans le temps au moyen du propagateur Verlet aux vitesses (cf. § III.3 p. 22) et la structure électronique peut être décrite dans une approche monoconfigurationnelle, *i.e.* Hartree-Fock ou DFT. Les détails de cette approche ne seront pas discutés par la suite, toutefois quelques points particuliers sont rappelés.

Une des particularités de ce schéma est que, à chaque pas de la propagation, la matrice densité est « purifiée » grâce à la transformation de Mac Weeny [94] : $\tilde{\mathbf{P}} = 3\mathbf{P}^2 - 2\mathbf{P}^3$. Cette transformation permet, en particulier, d'assurer l'idempotence de la matrice densité. Un autre point particulier est l'utilisation de masses fictives différentes pour les différents éléments de la matrice densité [11]. La masse fictive μ devient alors une matrice :

$$\mu_{ii}^{1/2} = \sqrt{\mathcal{M}_e} \quad \text{si } \mathbf{F}_{ii} \geq -2 \text{ a.u.} \quad (\text{C.18})$$

$$\mu_{ii}^{1/2} = \sqrt{\mathcal{M}_e} \left[2\sqrt{|\mathbf{F}_{ii} + 2|} + 1 \right] \quad \text{si } \mathbf{F}_{ii} < -2 \text{ a.u.} \quad (\text{C.19})$$

$$\mu_{ij}^{1/2} = 0 \quad \text{si } i \neq j \quad (\text{C.20})$$

où \mathcal{M}_e désigne ainsi la masse fictive associée aux orbitales de valence et \mathbf{F}_{ii} représente un élément de la matrice de Fock. Ce schéma permet d'affecter des masses plus impor-

tantes aux orbitales de cœur, ce qui se justifie assez naturellement puisque ces orbitales possèdent un fort caractère atomique. Ces orbitales sont donc, *a priori*, plus inertes, au cours d'une dynamique, que les orbitales de valence.

Cette méthode a été éprouvée et comparée à des trajectoires de type « Born-Oppenheimer » [95]. Ces travaux ont montré l'efficacité de ce schéma, notamment en terme de conservation de l'énergie totale du système ; de plus les redistributions énergétiques rotationnelles et vibrationnelles aux cours des trajectoires ont été analysées, montrant ainsi une reproduction satisfaisante des trajectoires Born-Oppenheimer de référence. Néanmoins, un point n'est pas abordé dans les différents articles discutant de cette méthode. La pertinence de la méthode de Car et Parrinello est habituellement justifiée grâce à la séparabilité énergétique entre les noyaux et les orbitales moléculaires : l'énergie cinétique fictive associée à la fonction d'onde est, en général, inférieure — de plusieurs ordres de grandeur — à l'énergie cinétique nucléaire. L'évolution temporelle du système est alors vue comme l'évolution *adiabatique* de deux sous-systèmes où les échanges d'énergie sont minimales. Les exemples illustrant la méthode ADMP montrent un comportement tout autre [11] : l'énergie cinétique fictive associée à la matrice densité est relativement « importante » (de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-1} u.a.) mais surtout elle croît rapidement au cours du temps, mettant ainsi en évidence des échanges d'énergie non négligeables entre les noyaux et la fonction d'onde. À la vue de ce comportement, on peut donc s'interroger quant à la validité de cette approche sur des temps de simulation longs. Il s'agit toutefois d'un exemple particulier et il serait dangereux de tirer des conclusions trop hâtives ; des tests sur des temps longs et des systèmes différents permettraient certainement d'éclaircir ce point.

IV Une Variante : entre Born-Oppenheimer et Car-Parrinello

*Inter utrumque tene, medio tutissimus ibis*¹

La méthode de dynamique moléculaire développée durant cette thèse est fortement inspirée de l'approche proposée par Car et Parrinello. Au contraire de la méthode développée par H.B. Schlegel qui envisage la propagation classique de la matrice densité, l'approche proposée ici considère la propagation classique de la fonction d'onde *via* les orbitales moléculaires. Cette approche n'est toutefois pas une dynamique moléculaire de type Car-Parrinello au sens strict du terme puisque quelques cycles SCF (entre deux et trois) sont effectués après la propagation classique des orbitales moléculaires. Cette approche se situe donc « entre » les méthodes de type Car-Parrinello et Born-Oppenheimer. L'intégration des équations du mouvement a été d'abord réalisée grâce au propagateur de type Verlet original, puisque cet algorithme est :

- simple et efficace, car seules les forces sont nécessaires, pas les dérivées d'ordre supérieur de l'énergie
- relativement précis, d'ordre trois
- explicitement réversible par rapport au temps
- symplectique, c'est-à-dire qu'il conserve le volume de l'espace des phases.

Toutes ces qualités contribuent à la stabilité sur des temps de simulation longs, notamment en terme de conservation de l'énergie, de l'algorithme de Verlet. Cette implémentation ainsi que les premiers tests concluants quant à l'efficacité de ce schéma ont fait l'objet d'une publication, insérée par la suite.

¹Reste entre les deux, au milieu tu chemineras en sûreté. Vers d'Ovide (Métamorphoses, II, 137). C'est le conseil par lequel le Soleil, confiant à regret son char à Phaéon, son fils, termine la recommandation qu'il vient de lui faire de n'approcher trop ni du ciel ni de la terre.

IV.1 Article — C. Raynaud *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, *6* (2004) 4226

Cet article traite de l'approche de dynamique moléculaire développée au cours de cette thèse. Basée sur une approche de type Car-Parrinello, les orbitales moléculaires développées sur une base de fonctions gaussiennes sont classiquement propagées, à l'aide de l'algorithme original de Verlet, puis quelques cycles SCF (entre deux et trois) sont effectués. Cet article traite plus précisément du comportement du schéma développé notamment en s'intéressant à la conservation de l'énergie totale *réelle* au cours des trajectoires simulées. Ces premiers tests ont été réalisés sur trois systèmes différents : une molécule d'eau isolée, l'acide monothiooxalique et enfin un agrégat de vingt molécules d'eau. Le comportement énergétique de ces différentes trajectoires est comparé à des simulations de référence de type Born-Oppenheimer, où la minimisation de l'énergie potentielle est effectuée à chaque pas de la dynamique moléculaire. Ces premiers tests nous permettent de conclure quant à un comportement satisfaisant de cette approche mixte, que l'on pourrait situer « entre » Born-Oppenheimer et Car-Parrinello.

Reconsidering Car–Parrinello molecular dynamics using direct propagation of molecular orbitals developed upon Gaussian type atomic orbitals

Christophe Raynaud, Laurent Maron, Jean-Pierre Daudey and Franck Jolibois*

Laboratoire de Physique Quantique, UMR 5626, IRSAMC, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne 31062, Toulouse Cedex, France. E-mail: franck.jolibois@irsamc.ups-tlse.fr

Received 13th February 2004, Accepted 21st June 2004

First published as an Advance Article on the web 12th July 2004

A reconsideration of Car–Parrinello molecular dynamics using only atom centred basis functions is presented by doing direct propagation of molecular orbitals in conjunction with propagation of nuclei. The electronic degree of freedom chosen for the propagation are the coefficients of the linear combination of atomic orbitals development where atomic orbitals are expressed upon Gaussian functions. Considering that the wave function is propagated, we show that only very few iterations are sufficient to calculate nuclear gradients and electronic potential energy with good accuracy, instead of fulfilling the minimisation energy procedure at each step of the dynamics simulation. First tests calculations are presented by considering simple systems (water and monothiooxalic acid molecules and a (H₂O)₂₀ water cluster). These tests present the good behaviour of the propagation scheme if one considers the conservation of the total energy and the accuracy of the potential energy surface compared with Born–Oppenheimer calculations.

1. Introduction

What is a chemical reaction from a theoretical point of view? One answer to this apparently simple question may be the knowledge of the associated potential energy surface (PES) and the temperature of the reaction. The accuracy of the calculated PES is the target of most theoretical methods. However, exploration of PES is often based on the characterisation of singular points, such as *minima* and transition states. Although some of these structures remain difficult to localise, in most cases, the search for these peculiar points relies on chemical intuition. The characteristic values of chemical reactions (kinetic constant, Gibbs energy, *etc.*) deduced from the knowledge of these particular points are sometimes approximated. For instance, estimation of entropy contributions depends on the harmonic approximation.¹ Another way to explore the PES is the molecular dynamics (MD) where the evolution of the system during time is simulated. The standard technique was initially based on the use of classical interatomic potentials parametrised to experimental or *ab initio* data. Recently, the advances in *ab initio* molecular dynamics have been pronounced.^{2,3} Rather than using empirical interaction potentials, the electronic energy and its derivatives, the forces on nuclei, are computed by quantum mechanics. In this way, Born–Oppenheimer (BO)^{4–7} molecular dynamics, as well as Car–Parrinello (CP)⁸ molecular dynamics, fall into this category.

In the BO approach the propagation involves the nuclear degrees of freedom which are treated classically. For each nuclear configuration reached by the molecular system during the dynamics, the electronic energy and the corresponding nuclear gradients are calculated on the fly and are used to compute the next step of the dynamics. According to this scheme, the minimisation energy procedure must be fulfilled at each step in order to obtain accurate electronic energy and gradients.

Two decades ago, Car and Parrinello proposed a new approach that involved a new degree of freedom in the

dynamics, namely the wave function.⁸ The associated Lagrangian includes all the usual terms (the electronic and kinetic nuclear energy) plus a term that allows the classical propagation of the wave function. Consequently, the nuclear degrees of freedom and the wave function evolve according to the Newton law and the minimisation energy procedure can be normally avoided. Thus, the CPU time is reduced and larger molecular systems might be treated as compared to the BO approach.

Since the appearance of the CP method, most of the algorithms are based on the density functional theory (DFT) approach coupled with a plane wave basis set description of the electronic structure. These algorithms were developed to study and predict equilibrium and non-equilibrium properties of condensed-matter systems.⁷ While this approach presents many advantages, the use of plane waves can not be well suited for the study of non-periodic chemical systems and to describe cusps and high electronic inhomogeneities. On the other hand, the restriction to DFT methods is sometimes not judicious for chemical investigations. As a matter of fact, one may prefer other quantum chemical methods (MP_n, hybrid DFT, *etc.*) in order to increase the accuracy of the potential energy surface explored during the simulation. It is well accepted that theoretical investigations of chemical reactivity need the use of hybrid functionals in the DFT approach. Even if it can be viewed as a small modification of the Fock matrix, hybrid functionals have the advantage of including a large part of the electronic correlation contrary to the HF method. If these two arguments are taken into account, the use of atom centred basis functions appears to be a good alternative and the Gaussian type basis set is a natural choice for quantum chemists.

This type of basis set has numerous advantages. The number of basis functions needed to describe molecular orbitals with a good accuracy is far smaller than with plane wave functions. Although the necessary integrals are more difficult to calculate, particularly two-electron integrals, efficient algorithms are available to perform this task.

Using only atom centred basis functions within the CP scheme has been initially proposed by Field⁹ in the context of simulated annealing calculations. First CP dynamics using this type of basis set have been accounted for within the Hartree-Fock (HF)¹⁰⁻¹² and generalised valence bond (GVB)^{13,14} methods. Nevertheless, this scheme has shown some difficulty with energy conservation. Moreover, Carter's group decided to give up the CP molecular dynamics considering that it is less efficient than the BO style dynamics.^{14,15} Recently a different CP molecular dynamics approach has been proposed where the dynamics variables chosen to represent the electronic degree of freedom are the individual elements of the reduced one-particle density matrix expressed with Gaussian orbitals.¹⁶⁻¹⁸ This method has proven its ability in treating complex chemical systems with good accuracy.

We decided to reconsider the Carter *et al.*, approach by combining the advantages of using Gaussian type orbitals for electronic structure calculation and the benefit of coupled propagation of the nuclei and the wave function. Instead of using a density matrix scheme, we use the original CP Lagrangian. Consequently, the dynamics variables chosen to represent the electronic degree of freedom in this approach are the molecular orbitals ψ_i . By means of a Verlet scheme,¹⁹ the nuclear coordinates and the coefficients of the LCAO development of each molecular orbital are jointly propagated in order to reproduce an accurate dynamical behaviour of the molecular system. It is important to note that the implementation presented here is not a real CP method in the sense that a partial convergence of the minimisation energy procedure is achieved at each step. Accordingly, our approach corresponds neither to strict CP nor to the BO method. In the present procedure, we are using the advantage of propagating the wave function by means of a CP type Lagrangian in order to reduce the computational time needed for an accurate description of the molecular dynamics. Because of the propagation of the wave function between two different nuclear structures, a small fixed number of iterations (between two and three) is sufficient to obtain enough accuracy on gradients evaluation. This approach is different from converging the wave function at each given propagation step (for example 50 or 100) in the sense that numerical error accumulation does not appear abruptly. Moreover in this approach no discontinuity is observed in the total energy. For MD simulation the accuracy of the gradient appears to be an important issue. Moreover this partial convergence has the supplementary advantage of obtaining a dynamical accuracy that is close to the BO approach where the minimisation energy procedure is fulfilled at each step. Thus, one can more easily consider the accurate treatment of chemical problems with a smaller computational cost.

In Section II, we outline the theoretical framework for the algorithm and detail some particular aspects linked to the method. In Section III, first tests are presented considering illustrative simple examples: the dynamics of a single water molecule, the simulation of proton transfer reaction in monothiooxalic acid and the dynamics behaviour of (H₂O)₂₀ water cluster. Here, we do not pretend to give insight into the chemical aspects of the problem but rather to test the efficiency in energy conservation by comparison with BO dynamics. In Section IV, concluding remarks and future perspectives of development are presented.

II. General method

The Car-Parrinello method is based on an extended Lagrangian,⁸ in which the electrons, represented by a set of molecular orbitals $\{\psi_i(\vec{r})\}$, follow a fictitious dynamics coupled with the motion of the nuclei, represented by a set of positions $\{R_I\}$. In an orthonormal basis of molecular orbitals, this Lagrangian

can be written as:

$$\mathcal{L}_{CP} = \frac{1}{2} \sum_i \mu_i \int d\vec{r} |\dot{\psi}_i(\vec{r})|^2 + \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{R}_I^2 + \sum_{ij} \Lambda_{ij} \left(\int d\vec{r} \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) - \delta_{ij} \right) - E[\{\psi_i\}, \{R_I\}] \quad (2.1)$$

where M_I are the nuclear masses and μ_i the fictitious masses associated with the molecular orbitals. (Note that μ_i does not have the unit of mass but the unit of energy times a squared time for reasons of dimensionality). The electronic potential energy of the system for a given nuclear structure is represented by the term ε and the holonomic constraints eqn. (2.2) are satisfied through the set of Lagrange multipliers Λ_{ij} .

$$\int d\vec{r} \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) = \delta_{ij} \quad (2.2)$$

The Euler-Lagrange equations derived from the Car-Parrinello Lagrangian are:

$$M_I \ddot{R}_I(t) = - \frac{\partial E(t)}{\partial R_I} \quad (2.3)$$

$$\mu_i \ddot{\psi}_i(\vec{r}, t) = - \frac{\delta E(t)}{\delta \psi_i} + \frac{\delta}{\delta \psi_i^*} \sum_{ij} \Lambda_{ij} \left(\int d\vec{r} \psi_i^*(\vec{r}, t) \psi_j(\vec{r}, t) - \delta_{ij} \right) \quad (2.4)$$

The equations of propagation may be integrated using the Verlet algorithm¹⁹ that takes the following form:

$$R_I(t + \delta t) = -R_I(t - \delta t) + 2R_I(t) - \frac{(\delta t)^2}{M_I} \frac{\partial E(t)}{\partial R_I} \quad (2.5)$$

$$\psi_i(\vec{r}, t + \delta t) = -\psi_i(\vec{r}, t - \delta t) + 2\psi_i(\vec{r}, t) + \frac{(\delta t)^2}{\mu_i} \left(-\frac{\delta E(t)}{\delta \psi_i} + \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j(\vec{r}, t) \right) \quad (2.6)$$

The values of Λ_{ij} are fixed by imposing the orthogonality constraints of the molecular orbitals. The algorithm for the constrained electronic equations of motion is based on the approach of Ryckaert *et al.*,²⁰ and this algorithm was clearly described by Tuckerman and Parrinello.²¹ Using the Verlet algorithm, the unconstrained molecular orbitals evolve as a first step according to:

$$|\tilde{\psi}_i(t + \delta t)\rangle = -|\psi_i(t - \delta t)\rangle + 2|\psi_i(t)\rangle - \frac{(\delta t)^2}{\mu_i} \frac{\delta E}{\delta \psi_i^*} \quad (2.7)$$

and the nuclear coordinates are jointly propagated according to eqn. (2.3). At this stage of the propagation the unconstrained molecular orbitals at time $(t + \delta t)$ are developed upon atomic orbitals ϕ_ν , expressed in term of nuclear coordinates at time (t) and $(t - \delta t)$. Consequently, one must perform an update of the basis set for homogeneity reasons in order to develop the molecular orbitals $|\psi_i(t + \delta t)\rangle$ only with atomic orbitals expressed at time (t) :

$$|\phi_\nu(t - \delta t)\rangle = \sum_\xi U_{\nu\xi} |\phi_\xi(t)\rangle \quad (2.8)$$

$$U = S' S^{-1} \quad (2.9)$$

where S is the overlap matrix at time (t) : $S_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu(t) | \phi_\nu(t) \rangle$ and S' the overlap matrix between time $(t - \delta t)$ and (t) : $S'_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu(t - \delta t) | \phi_\nu(t) \rangle$.

Then, the orbitals are corrected by adding the force due to orthonormality constraint:

$$|\psi_i(t + \delta t)\rangle = |\tilde{\psi}_i(t + \delta t)\rangle + \sum_j X_{ij} |\psi_j(t)\rangle \quad (2.10)$$

where $X_{ij} = (\delta t)^2 / 2\mu_i A_{ij}$. The unknown Lagrange multipliers are calculated by imposing the constraint condition eqn. (2.2) on the molecular orbitals at time $(t + \delta t)$ expressed using eqn. (2.10). The matrix X should then satisfy the following equation:

$$XX^\dagger + XB + B^\dagger X^\dagger = I - A \quad (2.11)$$

where $A_{ij} = \langle \tilde{\psi}_i(t + \delta t) | \tilde{\psi}_j(t + \delta t) \rangle$ and $B_{ij} = \langle \psi_i(t) | \tilde{\psi}_j(t + \delta t) \rangle$. This equation can be solved iteratively using:

$$X_{(n+1)} = \frac{1}{2} [I - A + X_{(n)}(I - B) + (I - B^\dagger)X_{(n)} - X_{(n)}^2] \quad (2.12)$$

with the initial guess:

$$X_{(0)} = \frac{1}{2}(I - A) \quad (2.13)$$

Eqn. (2.12) can usually be iterated to a tolerance of 10^{-8} over the RMS of the matrix X within a few (4–6) iterations.²¹ Once the orthogonality constraints are satisfied, a new update of the basis set is performed in order to express molecular orbitals at time $(t + \delta t)$ as a function of atomic orbitals at time $(t + \delta t)$. One may note that this change of basis set corresponds to the first one that will occur in the next step of the propagation.

Consequently, the algorithm required in fact only one of this type of procedure and only one matrix inversion (that is the most time consuming routine of the propagation algorithm). This set of new molecular orbitals and nuclear positions are then used to compute the new electronic potential energy $\alpha(t + \delta t)$ and nuclear gradients. Our propagation code is linked to the Gaussian suite of programs²² that performs energies and forces calculation, including in particular the molecular orbitals orthonormalisation constraints derivatives,²³ by means of calculating the derivatives over nuclear coordinates of electronic potential energy without any approximation.

At this level, our implementation deviates from the CP method in a sense that the electronic energy calculation is achieved after a small and fixed number of iterations. This procedure slightly improves the wave function and allows us to obtain more accurate gradients. Moreover these few cycles have in fact two advantages: the errors on the nuclear gradients are considerably reduced and the precision of the electronic potential energy is greatly improved leading to results close to the BO method as it will be presented in the next section.

The advantage of the method lies in the fact that the propagated molecular orbitals used as a guess for calculation of the electronic energy are closer to the variational solution than the ones used in the BO method. Thus, when it needs two or three iterations to approach energy convergence within a tolerance of 10^{-4} – 10^{-5} au, the BO dynamics needs a much larger number of cycles and consequently is more time consuming.

It is also important to note that fictitious masses μ_i are different according to molecular orbitals. It is well established that core orbitals would be less affected than valence orbitals during dynamics simulation. Then, a similar mass weighting scheme as Iyengar *et al.*,¹⁷ is used. The scheme chosen has the following form:

$$\mu_i = \mathcal{M} \text{ if } \epsilon_i > -2 \text{ au} \quad (2.14)$$

$$\mu_i = \mathcal{M} |\epsilon_i| \text{ if } \epsilon_i < -2 \text{ au} \quad (2.15)$$

where ϵ_i is the orbital energy of the molecular orbital ψ_i and \mathcal{M} is a constant predefined by the user. At each step of the

simulation, the fictitious mass of each molecular orbital is verified according to the precedent scheme.

In order to start one simulation, initial velocity vectors have to be applied on nuclei. Consequently, a given total kinetic energy has been initially distributed equivalently among all degrees of freedom, removing global translation and rotation of the system. The values of initial total kinetic energy will be precised in each subsection. Concerning the wave function, according to the Verlet algorithm, it can be evaluated at time t if the wave functions corresponding to the nuclear conformation at time $(t - \delta t)$ and $(t - 2\delta t)$ are known. Thus, two converged SCF calculations (BO like) are performed at time $t = 0$ and $(t - \delta t)$ in order to initialise the simulation. The classical propagation of the wave function starts at time $t = 2\delta t$.

III. Computational tests and results

In order to illustrate the implementation of the approach discussed above, we have considered the dynamics of simple systems: a single water molecule, the monothiooxalic acid (Fig. 1) and a $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ water cluster. As stated in the introduction, the objective of these calculations is only to test our code on different dynamical problems. We do not intend to explore any chemical or physical problem but rather to show the good behaviour of the chosen propagation scheme especially by comparing BO trajectories with the dynamics performed with this method. For this purpose, we will focus our attention on the quality of the PES explored by the dynamics and on the conservation of the real total energy (*i.e.* the kinetic nuclear energy plus the electronic potential energy). One may note that the fictitious kinetic energies of molecular orbitals is not taken into account for the total energy analysis and all calculations presented in the present paper have been performed without any thermostat.

A. Water molecule

For the first system, an isolated water molecule, calculations have been performed using the Hartree–Fock (HF) method. Hydrogen atoms have been represented by a 6-311++G(d,p) basis set and core electrons of oxygen were replaced by a pseudo-potential²⁴ with its associated double- ζ basis set. This molecular system and the level of theory used to describe its electronic structure has been chosen for its simplicity and for its low computational cost. All BO trajectories presented for this system have been realized with a simple Verlet integrator. The BO and CP difference of the potential energy during the propagation is presented in Fig. 2 where the initial conditions are identical in both simulations: the initial total kinetic energy distributed is 1.5×10^{-3} au. The time step was $\delta t = 0.05$ fs, the fictitious mass parameter $\mathcal{M} = 0.1$ amu bohr² (≈ 170 au) and the total time 100 fs which represents 2000 steps. The chosen value for the fictitious mass parameter is usual for CP simulations.^{7,16} The energy difference oscillates regularly around the zero value with a maximum deviation of 1.6×10^{-4} au. This indicates that the quality of the PES explored by the CP dynamics is very close to the one explored by the BO dynamics.

In order to gain more insight into the stability of our algorithm, the behaviour of the CP dynamics was compared with the BO dynamics by increasing the propagation time step. For this purpose, δt varies from 0.05 fs to 0.25 fs with a total

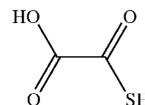


Fig. 1 The monothiooxalic acid.

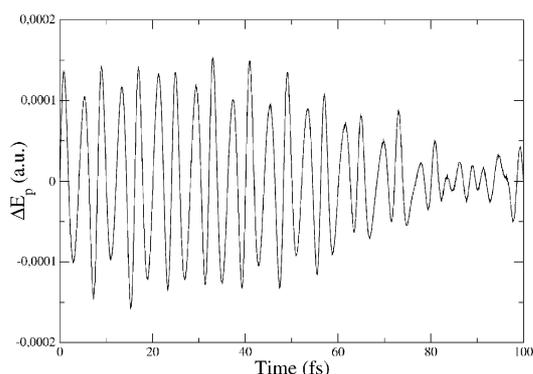


Fig. 2 Difference of potential energy between BO and CP trajectories for an isolated water molecule.

simulation time of 100 fs. The maximum deviation of the total energy, compared to the initial total energy, and its average are reported in Table 1. For both methods, the maximum deviation increases linearly as a function of the time step δt , ranging from 5.9×10^{-4} to 2.91×10^{-3} au. The increase of the time step by a factor of five induces an increase of the maximum error by at least an order of magnitude. An increase of the average error of the total energy is also observed with a comparable variation. However, the range of CP dynamics' error still remains in very good limits ($\leq 10^{-4}$ au) and is very close to BO dynamics'. Thus, within the same propagator (a simple Verlet here) the CP dynamics is able to reproduce the BO dynamics with a significant saving of CPU time. The CPU time ratio between the BO and CP dynamics for different time steps is reported in Table 1. This indicates that even with longer time steps, propagated molecular orbitals are closer to the variational solution than the default initial guess used in the BO approach. Moreover, the previous CP approach using only atom centred basis functions have considered that CP style dynamics is less efficient: BO can afford longer time steps because forces are exact.^{14,15} Results gathered in Table 1 lead us to consider CP more effective than BO at the same level of accuracy: for instance, the CP dynamics with a time step of 0.25 fs is two times computationally less expensive than a BO dynamics with the same time step. Then, one should use a time step of 0.5 fs for BO dynamics in order to obtain a similar CPU cost. However, saving of computational time by using a larger time step (*i.e.* 0.5 fs) within BO dynamics induced larger errors compared with CP dynamics using a time step of 0.25 fs: the total energy average is 317×10^{-6} au and the maximum deviation of the total energy is 577×10^{-5} .

Table 1 Effects of time step for a water molecule: comparison between CP and BO dynamics^a

δt^b	CP		BO		T_{BO}/T_{CP}^c
	$\Delta_M E^e$	$\langle E \rangle^d$	$\Delta_M E^e$	$\langle E \rangle^d$	
0.05	59	2.5	59	2.6	1.22
0.10	118	3.2	117	2.6	1.27
0.15	177	15.3	174	14.0	1.29
0.20	234	35.7	229	34.8	1.75
0.25	291	65.3	291	62.0	1.97

^a Value of the fictitious mass parameter M is chosen to be 0.1 amu bohr² for CP, the trajectory time is 100 fs. ^b Time step for each trajectory (fs). ^c Maximum deviation of the energy of the system during the trajectory (10^{-5} au). ^d Total energy average, relative to the initial total energy (10^{-6} au). ^e CPU time ratio between BO and CP dynamics.

One of the main features of our propagation routine is the partial convergence of the minimisation energy procedure during the calculation of the electronic structure at a given geometry. The propagation scheme has been confronted to a "restricted" BO dynamics where the number of SCF cycles is restricted to the one adopted in the CP approach. Contrary to the CP dynamics, the restricted BO method shows a non-conservation of the total energy, as one can expect. In the BO approach, the molecular orbitals guess vectors used to calculate the electronic potential energy and nuclear gradients at time $(t + \delta t)$ come from the calculation performed with the time (t) nuclear structure. This guess vector corresponds to the variational solution adapted to the molecular structure expressed at time (t) . Consequently it is not fully adapted to the one expressed at time $(t + \delta t)$. In the CP approach, the molecular orbitals are propagated together with the nuclei. One can then consider that the molecular orbitals guess vectors are closer to the variational solution than in the BO approach. Consequently, a small number of iterations are sufficient to reach a quasi-convergence of the electronic energy and the nuclear gradients are accurately calculated.

B. The monothiooxalic acid

The second molecule used to test our algorithm is the monothiooxalic acid for which simple and double intra molecular proton transfer reaction can occur. This system has been chosen in order to test the ability of our program to reproduce more complicated dynamical behaviour (especially bond breaking). This system has already led to theoretical investigations:²⁵ the PES has been explored and stationary points have been mostly localised. Other intra molecular proton transfer reactions have been theoretically studied^{26,27} and have concluded that dynamical investigations are required to especially discriminate between the concerted or not concerted double proton transfer mechanism. In many cases, quantum dispersion and tunnelling effects play an important role in proton transfer processes and consequently impose the introduction of nuclear quantum effects in the dynamical treatment.

In our approach, the nuclei are treated classically and we do not pretend to give any answer to the different questions that concern this chemical aspect. More precise dynamical investigations of this molecular system will be considered in future works.

All electronic structure calculations have been performed with the hybrid DFT method, using the B3LYP exchange correlation functional.^{28,29} Core electrons of carbon, oxygen and sulfur were replaced by pseudo-potentials with their associated double- ζ basis set.²⁴

The first test corresponds to BO and CP trajectories calculated for a total time of 50 fs with a time step of 0.1 fs. The fictitious mass parameter was $M = 0.1$ amu bohr² and a 6-311++G(d,p) basis set was employed for hydrogen. For each simulation, the same molecular structure has been used as a starting point: the initial geometry was near a second order saddle point, that corresponds to a double proton transfer ($O \cdots H \cdots O$ and $S \cdots H \cdots O$). This configuration is less stable by 0.1 au than the most stable conformation. The initial total kinetic energy was 5.0×10^{-3} a.u. One should stress that CP dynamics using the simple Verlet propagator are now compared with BO dynamics within a Velocity Verlet scheme that is well known to be more robust and more efficient.

The conservation of total energy along the trajectory, shown in Fig. 3 and in Table 2, reflects the accuracy of the CP method compared to the BO approach. In this more complicated system the degree of accuracy is lower than in the case of a water molecule. The maximum deviation of the total energy is 8.6×10^{-3} au and 2.9×10^{-3} au, the average deviation of total energy is 1.7×10^{-4} au and 5.4×10^{-5} au for CP and BO methods respectively.

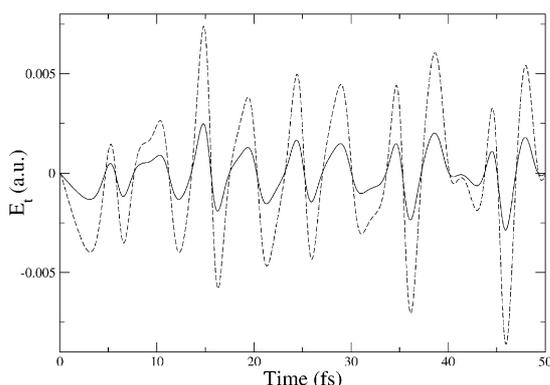


Fig. 3 Relative total energy for BO (solid line) and CP trajectory (dotted line). Integrators used are simple verlet and velocity verlet for CP and BO respectively.

In order to detail the contribution of each component to the discrepancy on the total energy, CP and BO electronic energy and nuclear kinetic energy differences are reported in Fig. 4 and 5 and in Table 3.

The kinetic nuclear energy difference, 5.5×10^{-3} au, is one order of magnitude larger than for the electronic energy which is 2.5×10^{-4} au. This indicates that differences on the wave function have a larger effect on nuclear gradients than on the electronic energy during the propagation as one can expect. Moreover, as shown in Fig. 4, the difference of potential energy between BO and CP increases with time. Indeed a CP trajectory should not exactly reproduce a BO trajectory: the

Table 2 Deviations and average energy for BO and CP trajectories for monothiooxalic acid with different basis sets for hydrogen^a

Basis set	CP		BO	
	$\Delta_M E^b$	$\langle E \rangle^c$	$\Delta_M E^b$	$\langle E \rangle^c$
6-31G(d,p)	8.7	18	2.9	-0.2
6-31G(d,p)++	7.3	14	2.8	-5.6
6-311G(d,p)	8.6	-16	4.8	9.6
6-311G(d,p)++	8.6	17	2.9	-5.4

^a For CP trajectories, the value of the fictitious mass parameter M is chosen to be 0.1 amu bohr^2 , for both the trajectory time is 50 fs, time step is 0.1 fs. ^b Maximum deviation of the total energy relative to the total initial energy (10^{-3} au). ^c Total energy average, relative to the initial total energy (10^{-5} au).

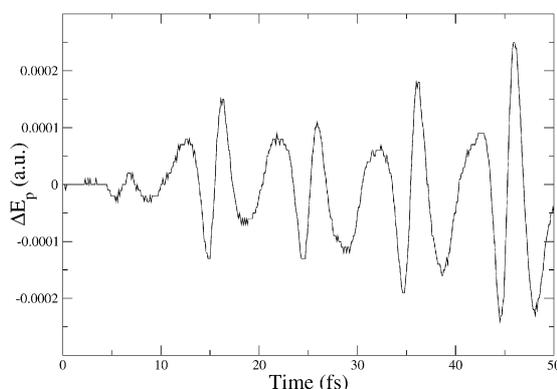


Fig. 4 Difference of potential energy between BO and CP trajectories for monothiooxalic acid. Integrators used are simple verlet and velocity verlet for CP and BO respectively.

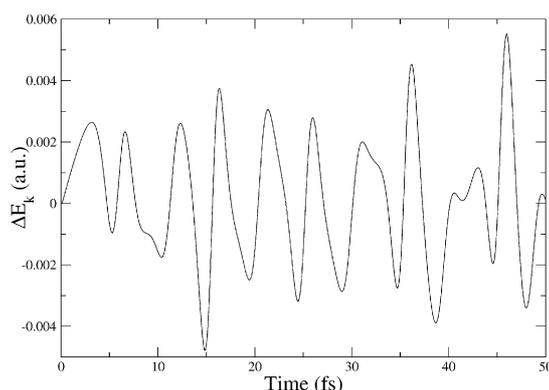


Fig. 5 Difference of kinetic nuclear energy between BO and CP trajectories for monothiooxalic acid. Integrators used are simple verlet and velocity verlet for CP and BO respectively.

molecular orbitals are not obtained from converged self-consistent field calculations and then, errors are committed on nuclear gradients. As a consequence, explored areas of the potential energy surface are not strictly identical. The increase of difference between BO and CP kinetic nuclear energies is less pronounced than on electronic energies.

In order to gauge the accuracy of the method and to demonstrate that the paths followed by BO and CP dynamics are close enough, the root mean square difference (rmsd) of all atomic distances $d_{i,j}$ (see eqn. (3.16)) has been calculated as a function of time and is reported in Fig. 6.

$$\frac{2}{n(n-1)} \sqrt{\sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n (d_{ij}^{\text{CP}} - d_{ij}^{\text{BO}})^2} \quad (3.16)$$

One can observe that nuclear structures between BO and CP trajectories move away during the simulation: the rmsd of all lengths increase with time, the *maximum* and the *average* are respectively $3.9 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ and $1.9 \times 10^{-4} \text{ \AA}$. This fact confirms that the explored path by the CP dynamics is close to the BO one, but not strictly the same. As a consequence, differences between BO and CP, in terms of energies and nuclear structures may increase with time (see Figs. 4–6).

In order to obtain more insight into the efficiency of our method, the behaviour of the CP dynamics was tested for different hydrogen basis sets. Different descriptions of hydrogen induce changes in the curvature of the PES and we wish to test if the method is able to reproduce this effect. Results are compared with BO trajectories with the same propagation

Table 3 Differences between BO and CP trajectories for monothiooxalic acid with different basis sets for hydrogen^a

Basis set	$\Delta_M^{\text{BO-CP}} E_p^b$	$\Delta_M^{\text{BO-CP}} E_k^c$	$\Delta_M^{\text{BO-CP}} E_t^d$
6-31G(d,p)	2.6	5.6	5.8
6-31G(d,p)++	1.9	4.7	4.9
6-311G(d,p)	2.4	5.5	5.7
6-311G(d,p)++	2.5	5.5	5.8

^a Value of the fictitious mass parameter \mathcal{M} is chosen to be 0.1 amu bohr, the trajectory time is 50 fs. ^b Maximum difference of the potential energy between CP and BO trajectories (10^{-4} au).

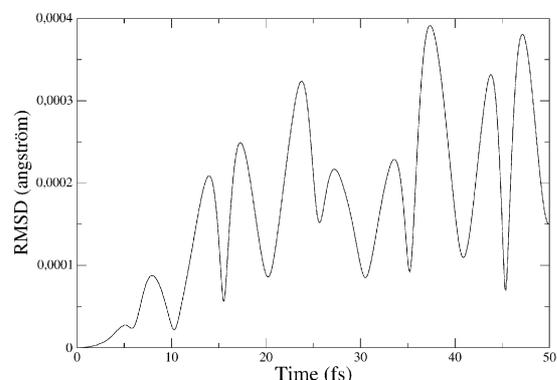
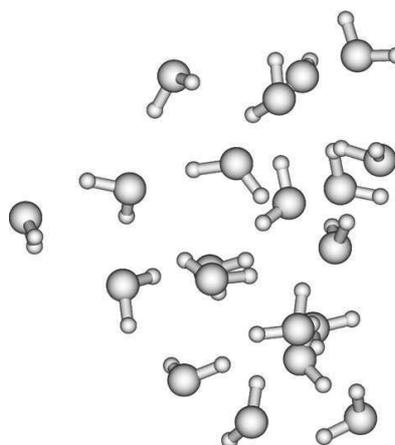
^c Maximum difference of the nuclear kinetic energy between CP and BO trajectories (10^{-3} au). ^d Maximum difference of the total energy between CP and BO trajectories (10^{-3} au).

characteristics, except the integrator. For all trajectories, the total time of simulation is 50 fs with a time step of 0.1 fs, the fictitious mass parameter \mathcal{M} was 0.1 amu bohr² for CP simulations.

Differences between CP and BO dynamics for different basis sets are shown in Tables 2 and 3. Each component of the discrepancies on the total energy are in the same order of magnitude. The maximum difference of the kinetic nuclear energy is one order of magnitude larger ($\approx 10^{-3}$ au) than the maximum difference of electronic energy ($\approx 10^{-4}$ au). In the same way, the maximum deviations of the total energy are in the same order of magnitude for the different basis sets used for CP trajectories. With respect to the BO simulations, maximum deviations are three times larger, but they still remain in acceptable limits. This demonstrates that the CP scheme suits different curvatures of PES with a significant degree of accuracy. As stated in the previous paragraph, the total energy is well conserved in the CP approach. For the different basis sets used, the average of the total energy is of the order of 10^{-4} au for CP trajectories which is one order of magnitude larger than for BO trajectories.

C. A (H₂O)₂₀ water cluster

Finally, we have investigated a larger system compared to the two previous examples by performing one dynamics trajectory on a (H₂O)₂₀ water cluster (Fig. 7). A double- ζ valence type orbital basis set augmented by polarisation functions on all atoms, namely 3-21G(d,p), has been used leading to 380 primitives Gaussian functions. The initial total kinetic energy was 0.17 au. The simulation has been run for 500 fs using a 0.25 fs time step (2000 steps). This trajectory can be regarded as a significant test case to evaluate the performance of the algorithm. Indeed, regardless of its apparent simplicity, the

**Fig. 6** Root mean square difference of all lengths between BO and CP trajectories for monothiooxalic acid.**Fig. 7** A(H₂O)₂₀ water cluster.

corresponding potential energy surface is essentially governed by weak interactions (mainly hydrogen bonding) which is then rather complicated for *ab initio* dynamics simulation. In this example, one should notice that the comparison with BO trajectory is more expensive, the BO simulation leading to prohibitive computational time. If we consider the average total energy deviation with respect to the initial one (3.6×10^{-4} au) and the maximum energy deviation (1.1×10^{-3} au), these results are almost comparable to the one obtained on smaller systems (see above). This final computational test makes us confident on the robustness and the applicability of our algorithm.

IV. Conclusion

A reconsideration of CP molecular dynamics using only atom centred basis functions is presented by combining the advantages of using Gaussian type orbitals for electronic structure calculation and the benefit of coupled propagation of the nuclei and the wave function. Instead of using a density matrix approach, the dynamics variables chosen to represent the electronic degrees of freedom are the coefficients of the LCAO development.

Although previous works have concluded to give up the CPMD style dynamics with Gaussian type orbitals, we show in this paper the efficiency of the algorithm. With respect to BO simulations, the total energy is conserved with a good degree of accuracy and the BO trajectories have been almost reproduced by the CP scheme with significant computational time profits. This glimpses dynamical studies of bigger chemical systems within an acceptable computational time.

With more sophisticated tools, the propagation scheme may be more efficient, as it has already implemented in all other molecular dynamics suites of programs. The time step may be increased with the use of symplectic reversible integrators,³⁰ constant temperature molecular dynamics may be envisaged with Nosé-Hoover chains of thermostats,²¹ as well as the determination of free energy pathways using constrained molecular dynamics.³¹ These aspects are currently under development.

Acknowledgements

We are grateful to Rémy Fortrie for the initial steps of coding involving BO dynamics. This work is supported by the grant from the French Ministry of Research (ACI n. 4009). We also gratefully acknowledge the referees for constructive comments.

References

- 1 D. A. McQuarrie and J. D. Simon, *Molecular Thermodynamics*, University Science Books, 1999.
- 2 M. E. Tuckerman and G. J. Martyna, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 159–178.
- 3 M. E. Tuckerman, P. J. Ungar, T. V. Rosenvinge and M. L. Klein, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 12878–12887.
- 4 K. Bolton, W. Hase, G. Peslherbe and D. L. Thompson, World Scientific, 1998.
- 5 J. Millam, V. Bakken, W. Chen, W. Hase and H. Schlegel, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 3800.
- 6 X. Li, J. Millam and H. Schlegel, *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**, 10062.
- 7 D. Marx, J. Hutter and J. Grotendorst, John von Neumann Institute for Computing, Jlich, *NIC Series vol. 1*, 2000, pp. 301–449.
- 8 R. Car and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, 1985, **55**(22), 2471–2474.
- 9 M. J. Field, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 5104–5108.
- 10 B. Hartke and E. A. Carter, *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **189**(45), 358–362.
- 11 B. Hartke, D. A. Gibson and E. A. Carter, *Int. J. Quantum Chem.*, 1993, **45**, 59–70.
- 12 D. A. Gibson and E. A. Carter, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 13429–13434.
- 13 B. Hartke and E. A. Carter, *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**, 6569–6578.
- 14 D. A. Gibson, I. V. Ionova and E. A. Carter, *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **240**, 261–267.
- 15 M. R. Radeke and E. A. Carter, *Annu. Rev. Inc.*, 1997, **48**, 243–270.
- 16 H. B. Schlegel, J. M. Millam, S. S. Iyengar, G. A. Voth, A. D. Daniels, G. E. Scuseria and M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**(22), 9758–9763.
- 17 S. S. Iyengar, H. B. Schlegel, J. M. Millam, G. A. Voth, G. E. Scuseria and M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**(22), 10291–10302.
- 18 H. B. Schlegel, S. S. Iyengar, X. Li, J. M. Millam, G. A. Voth, G. E. Scuseria and M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**(19), 8694–8704.
- 19 L. Verlet, *Phys. Rev.*, 1967, **159**(1), 98–103.
- 20 J. P. Ryckaert, G. Cicotti and H. J. Berendsen, *J. Comput. Phys.*, 1977, **23**, 327.
- 21 M. E. Tuckerman and M. Parrinello, *J. Chem. Phys.*, 1994, **101**(2), 1302–1315.
- 22 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. M. Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle and J. A. Pople, *Gaussian 98 revision A.9 Technical report*, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- 23 H. B. Schlegel, *Theor. Chem. Acc.*, 2000, **103**, 294–296.
- 24 A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll and H. Preuß, *J. Mol. Phys.*, 1993, **80**, 1431.
- 25 E. Chamorro, A. Toro-Labbe and P. Fuentealba, *J. Phys. Chem.*, 2002, **106**(15), 3891–3898.
- 26 V. Barone and C. Adamo, *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **241**, 1–6.
- 27 A. L. Sobolewski and L. Adamowicz, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **252**, 33–41.
- 28 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648.
- 29 C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 785.
- 30 G. J. Martyna and M. E. Tuckerman, *J. Chem. Phys.*, 1995, **102**(20), 8071–8077.
- 31 M. Sprik and G. Cicotti, *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**(18), 7737–7744.

IV.2 Pertinence de la méthode

L'une des premières questions que l'on pourrait formuler vis à vis de la méthode développée durant cette thèse est à propos de l'utilité de ces quelques cycles SCF effectués après la propagation classique des orbitales moléculaires. En effet, dans l'approche de type Born-Oppenheimer, à chaque pas de la propagation, le vecteur d'essai naturellement choisi pour la fonction d'onde est la fonction d'onde optimisée au pas de temps précédent. On peut alors se demander comment se comporterait une approche de type Born-Oppenheimer « hybride », où le nombre de cycles SCF serait restreint à deux ou trois.

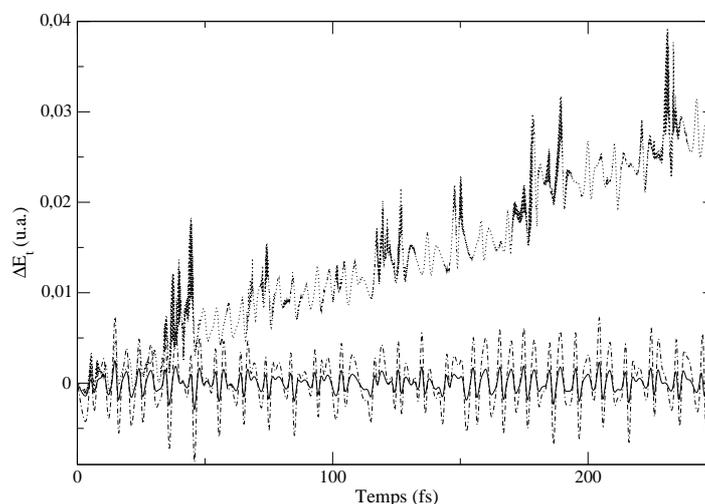


FIG. C.1 – Déviation de l'énergie totale réelle par rapport à l'énergie totale initiale pour trois trajectoires de conditions initiales identiques. L'approche Born-Oppenheimer est en trait plein, celle développée durant cette thèse est en tirets et celle de type Born-Oppenheimer « restreint » à quelques cycles SCF est en pointillés.

La figure C.1 présente la déviation de l'énergie totale réelle par rapport à l'énergie totale initiale pour trois trajectoires, de conditions initiales identiques, associées à trois approches différentes : Born-Oppenheimer, Born-Oppenheimer « restreint » à trois cycles SCF et enfin la méthode développée durant cette thèse. Le système choisi est l'un des exemples de l'article précédent : l'acide monothiooxalique. La structure

électronique de ce composé est décrite dans le cadre de la DFT au moyen de la fonctionnelle B3LYP ; la base utilisée pour les atomes d'hydrogène est de qualité triple- ζ , 6-311++G(d,p) [96], augmentée d'une fonction de polarisation et d'une fonction diffuse ; des pseudo-potentiels de Stuttgart ont été utilisés pour les hétéroatomes avec leurs bases associées [97]. Les équations du mouvement sont intégrées avec un pas de temps de 0.1 fs. Dans le cas d'une dynamique de type Born-Oppenheimer restreint, très rapidement, l'énergie totale n'est pas conservée ; ce type d'approche n'est donc pas valide. Au contraire, l'approche développée présente une conservation de l'énergie totale honorable au regard de la trajectoire Born-Oppenheimer de référence. Bien que cette étape ait initialement été introduite par simplicité, elle permet de se rapprocher en qualité de la surface exacte Born-Oppenheimer et d'assurer ainsi une bonne conservation de l'énergie totale réelle sur des temps de simulation longs, tout en économisant du temps de calcul.

IV.3 Application en Verlet aux vitesses

La méthode de dynamique moléculaire développée durant cette thèse a ensuite été intégrée à l'aide du propagateur Verlet aux vitesses (cf. partie A § III.3 p. 22). En effet, bien que cette variante de l'algorithme de Verlet génère des trajectoires identiques dans l'espace des configurations par rapport au propagateur original, il évite de calculer par différence finie les vitesses des particules. Cet algorithme permet donc une meilleure évaluation de la contribution cinétique à l'énergie totale. De plus, cet algorithme permet une implémentation plus aisée d'outils de la dynamique moléculaire, tels que les thermostats ou bien les contraintes géométriques.

Cette manipulation explicite des vitesses lors de la propagation conduit à des résultats honorables de la méthode. Nous illustrons ici cette approche par des tests sur la molécule d'hexatriène, représentée à la figure C.2. La structure électronique de cette molécule a été décrite dans l'approximation Hartree-Fock, dans une base 6-31G(d,p) de qualité double- ζ , augmentée d'une fonction de polarisation, pour les hydrogènes [96] ;



FIG. C.2 – Molécule d'hexatriène

des pseudo-potentiels de Stuttgart [97] associés à leur base optimisée, augmentée d'une fonction de polarisation d , ont été utilisés pour les atomes de carbone. L'utilisation de pseudo-potentiels permet ici d'éviter le traitement explicite des orbitales $1s$ de cœur des carbones et de ne propager classiquement que les orbitales de valence. Chaque trajectoire a été conduite à l'aide d'un pas de temps de 0.2 fs sur un temps total de simulation de 5 ps , avec une énergie cinétique initiale de $24 \times 10^{-3} \text{ u.a.}$, soit une « température équivalente » de 200 K . Le comportement du schéma de propagation est satisfaisant puisque l'énergie totale est ici conservée avec une précision honorable : l'énergie totale moyenne dévie de $3.1 \times 10^{-5} \text{ u.a.}$ au bout de 5 ps de simulation et la déviation maximale rapportée à l'énergie totale initiale est de $5.4 \times 10^{-5} \text{ u.a.}$. Ces résultats sont donc honorables au regard du temps relativement long des trajectoires. Le gain de temps observé pour ce système moléculaire est d'un facteur trois par rapport à une dynamique moléculaire de type Born-Oppenheimer. Bien que ce facteur de temps ne soit pas très important, il est néanmoins relativement satisfaisant au regard du coût énorme des approches de dynamique moléculaire *ab initio*, compte tenu des capacités de calcul des ordinateurs actuels.

Il est important de noter que nous avons fait le choix de minimiser l'énergie électronique par rapport à la fonction d'onde, si la propagation classique des orbitales n'est pas efficace à un instant donné. Cette procédure permet en quelque sorte de réinitialiser la propagation classique de la fonction d'onde au cours d'une trajectoire. Il est néanmoins difficile de prédire de façon générale la fréquence de ces re-convergences. En effet, pour les systèmes les plus « récalcitrants » que nous avons traités au cours de cette thèse, il se produit deux à cinq procédures de re-convergence sur quelques femtosecondes de simulation, ce qui est largement négligeable du point de vue du temps

de calcul. Tous les résultats présentés auparavant sont issus de trajectoires où aucune procédure de re-convergence n'a été effectuée.

Notons enfin que ce schéma de dynamique moléculaire ne présente pas de sensibilité particulière vis à vis de la masse fictive associée aux orbitales moléculaires, au contraire de l'approche Car-Parrinello *stricto sensu* en ondes planes. On peut néanmoins dégager une gamme pour ce choix, entre 100 et 800 amu.bohr², dans laquelle la propagation classique des orbitales moléculaires est efficace. En dehors de cette gamme, l'algorithme montre une trop grande fréquence de minimisation de l'énergie potentielle.

V Conclusion

La méthode de dynamique moléculaire développée au cours de cette thèse semble donc efficace et adaptée à l'étude de systèmes moléculaires. En particulier le comportement de ce schéma s'avère globalement satisfaisant au regard de la conservation, sur des temps longs, de l'énergie totale réelle. Même si le gain en temps de calcul par rapport à une approche de type Born-Oppenheimer n'est pas de plusieurs ordres de grandeur, il reste néanmoins tout à fait acceptable, compte tenu des coûts rapidement prohibitifs de ces approches. L'ensemble des outils présentés précédemment permet donc de simuler des trajectoires de dynamique moléculaire dans l'ensemble microcanonique. Or, les expériences auxquelles les résultats théoriques sont confrontés, sont le plus souvent réalisées dans des conditions différentes. En particulier les effets de température ne peuvent pas être directement pris en compte dans l'ensemble microcanonique. La partie suivante explique comment ces effets peuvent être inclus lors de simulations de dynamique moléculaire. Plus particulièrement, les thermostats qui ont été utilisés et implémentés avec les précédents outils sont présentés.

D Au Delà du Microcanonique

Le but de cette partie est de préciser comment, en dynamique moléculaire, les effets de température peuvent être pris en compte de manière explicite. Après un bref rappel à propos des principes de la mécanique statistique non hamiltonienne, un des outils permettant de simuler l'ensemble canonique est précisé. Enfin, des exemples illustrant la mise en application de ces outils avec l'approche de dynamique moléculaire développée durant cette thèse sont présentés.

La réalisation de simulations de dynamique moléculaire au moyen des outils présentés dans les précédentes parties permet de réaliser des trajectoires dans l'ensemble microcanonique, *i.e.* les effets de température ne sont pas pris en compte de manière explicite. La dynamique moléculaire non hamiltonienne est typiquement utilisée pour générer les ensembles canonique, isotherme-isobare ou bien pour décrire des systèmes sujets à des contraintes holonomes. L'idée de générer par dynamique moléculaire de tels ensembles débuta grâce aux travaux d'Andersen [98] qui proposa un schéma de dynamique à pression constante. Ces travaux furent ensuite étendus pour générer des distributions canoniques et grand-canoniques [99, 100]. Ces formulations originales étaient basées sur une extension de l'espace des phases de systèmes hamiltoniens mais souffraient de certains traits indésirables liés à la définition du temps. Toutefois, W. G. Hoover en 1984 apporta une correction à l'aide d'une reformulation non hamiltonienne [101]. Enfin, ce n'est que récemment que des travaux proposèrent de justifier la validité statistique de la dynamique moléculaire non hamiltonienne [102], dont quelques principes sont brièvement introduits par la suite.

I Principe de la Mécanique Statistique non Hamiltonienne

Considérons un système dynamique dont les équations du mouvement pour un vecteur x de l'espace des phases s'écrivent selon :

$$\dot{x} = \zeta(x, t) \quad (\text{D.1})$$

où $\zeta(x, t)$ représente la force *généralisée*, *i.e.* cette force n'est plus *a priori* conservative et peut avoir une dépendance explicite en temps. La solution de cette équation dépend des conditions initiales $x_0 = (x_0^1, \dots, x_0^n)$. Cette solution conduit à un jeu de n vecteurs qui sont chacun fonctions du temps et des conditions initiales :

$$x_t^i = x_t^i(t; x_0^1, \dots, x_0^n) \quad (\text{D.2})$$

Le système est donc non hamiltonien, et on peut définir la *compressibilité* de l'espace des phases selon :

$$\kappa(x, t) = \nabla \dot{x} = \nabla \zeta(x, t) \quad (\text{D.3})$$

où ∇ représente le gradient sur l'espace des phases. Cette compressibilité, qui s'annule pour les systèmes hamiltoniens (cf. partie A, § III.2 p. 21), est dans ce cas non nulle et la métrique de l'espace des phases dx n'est plus invariante. Pour préciser cela, on peut considérer le jacobien de la transformation de coordonnées de la relation (D.2), *i.e.* d'un vecteur initial de l'espace des phases x_0 au vecteur x_t représentant l'état au temps (t) :

$$J(x_t; x_0) = \frac{\partial (x_t^1, \dots, x_t^n)}{\partial (x_0^1, \dots, x_0^n)} \quad (\text{D.4})$$

On peut montrer [102] que ce jacobien satisfait une relation de la forme suivante :

$$\frac{d}{dt} J(x_t; x_0) = J(x_t; x_0) \nabla \dot{x} = J(x_t; x_0) \kappa(x, t) \quad (\text{D.5})$$

avec pour condition initiale $J(0) \equiv J(x_0, x_0) = 1$. Cette relation implique notamment que le jacobien est égal à 1 à n'importe quel instant (t) si la compressibilité est nulle,

comme dans le cas de systèmes hamiltoniens. Ce jacobien peut être utilisé pour exprimer un élément de volume élémentaire (*i.e.* la métrique) de l'espace des phases au temps (t) en fonction de l'élément de volume élémentaire au temps initial :

$$dx_t = J(x_t; x_0) dx_0 \quad (\text{D.6})$$

On voit ainsi que cette métrique n'est plus invariante pour les systèmes non hamiltoniens ; en effet, si $J \neq 1$ alors $dx_t \neq dx_0$. La théorie statistique complète développée pour les systèmes non hamiltoniens [102] montre qu'il existe une métrique invariante, définie selon :

$$d\mu = \sqrt{g(x, t)} dx \quad (\text{D.7})$$

où le facteur « de mesure » $\sqrt{g(x, t)}$ est donné par la relation (D.8) :

$$\sqrt{g(x, t)} = e^{-w(x, t)} \quad (\text{D.8})$$

et la fonction $w(x, t)$ est reliée à la compressibilité $\kappa(x, t)$ par :

$$\frac{dw}{dt} = \kappa \quad (\text{D.9})$$

Cette métrique invariante permet de définir une équation de Liouville *généralisée* de la forme :

$$\frac{\partial (\rho \sqrt{g})}{\partial t} + \nabla (\rho \sqrt{g} \dot{x}) = 0 \quad (\text{D.10})$$

où ρ désigne la fonction de distribution, *i.e.* la densité d'états. Supposons ensuite que le jeu d'équations du mouvement (D.1) possède n_c invariants K_λ , *i.e.* le système possède n_c lois de conservation de la forme :

$$\frac{dK_\lambda}{dt} = 0 \quad (\text{D.11})$$

Ainsi, une trajectoire générée par les équations du mouvement (D.1) n'explore pas la totalité de l'espace des phases mais le sous-espace déterminé par l'intersection des hypersurfaces définies par $\{K_\lambda(x) = \tilde{K}_\lambda\}$ où $\{\tilde{K}_\lambda\}$ est un jeu de constantes. Pour ce

système dynamique, la densité d'états microcanonique peut alors être définie à partir d'un produit de distributions :

$$\rho(x) = \prod_{\lambda=1}^{n_c} \delta(K_\lambda(x) - \tilde{K}_\lambda) \quad (\text{D.12})$$

Il faut noter qu'il est important de déterminer toutes les lois de conservation satisfaites par les équations du mouvement d'un système non hamiltonien. En effet, une densité d'états peut être construite à partir d'un produit de distributions d'un sous-ensemble d'invariants :

$$\rho(x)_{\text{red}} = \prod_{\lambda=1}^{n'_c} \delta(K_\lambda(x) - \tilde{K}_\lambda) \quad (\text{D.13})$$

où $n'_c < n_c$. Une telle densité d'états réduite $\rho(x)_{\text{red}}$ satisfait l'équation de Liouville généralisée (D.10), elle ne décrit cependant pas correctement la distribution de l'espace des phases d'un système à n_c lois de conservation.

À partir de la densité d'états définie par la relation (D.12), la fonction de partition microcanonique de ce système non hamiltonien peut être définie selon :

$$\Omega(N, V, \tilde{K}_1, \dots, \tilde{K}_{n_c}) = \int dx \sqrt{g(x)} \prod_{\lambda=1}^{n_c} \delta(K_\lambda(x) - \tilde{K}_\lambda) \quad (\text{D.14})$$

Cette fonction de partition pour un système non hamiltonien doit permettre de retrouver la distribution canonique si l'on souhaite se placer dans cet ensemble. Le paragraphe suivant précise les outils utilisés lors de cette thèse pour générer l'ensemble canonique : les chaînes de thermostats de Nosé-Hoover.

II Chaînes de Thermostats de Nosé-Hoover

Par la suite, nous précisons comment les principes de base de la mécanique statistique non hamiltonienne présentés précédemment peuvent être utilisés pour construire des équations du mouvement pour la dynamique moléculaire générant l'ensemble canonique. La méthode des thermostats de Nosé-Hoover est un schéma de dynamique moléculaire non hamiltonienne permettant de générer un tel ensemble. Cette méthode est basée sur l'approche initiale de Nosé [99, 100], reformulée par Hoover [101]. Néanmoins, dans le cas de systèmes possédant un faible nombre de degrés de liberté, l'ajout d'une variable de thermostat unique ne suffit pas à créer assez de « chaos » pour que la dynamique du système étendu échantillonne correctement l'espace des phases. Ce problème pathologique frappe en particulier l'oscillateur harmonique [103]. Parmi les solutions proposées pour résoudre ce problème et pour rendre la dynamique moléculaire « davantage » ergodique, la méthode des chaînes de thermostats de Nosé-Hoover [103] se distingue par son élégance et sa simplicité.

II.1 Définition

La méthode des chaînes de Nosé-Hoover étend l'espace des phases habituel à un jeu de M variables de thermostat ξ_1, \dots, ξ_M et à leurs impulsions associées. Ces variables de thermostat jouent le rôle d'un réservoir de chaleur couplé au système. Les équations du mouvement prennent la forme suivante :

$$\dot{\vec{R}}_I = \frac{\vec{P}_I}{M_I} \tag{D.15}$$

$$\dot{\vec{P}}_I = \vec{F}_I - \dot{\xi}_1 \vec{P}_I \tag{D.16}$$

$$\ddot{\xi}_1 = \frac{1}{Q_1} \left(\sum_I \frac{\vec{P}_I^2}{M_I} - g k_B T \right) - \dot{\xi}_1 \dot{\xi}_2 \tag{D.17}$$

$$\ddot{\xi}_\nu = \frac{1}{Q_\nu} \left(Q_{\nu-1} \dot{\xi}_{\nu-1}^2 - k_B T \right) - \dot{\xi}_\nu \dot{\xi}_{\nu+1} \quad \nu = 2, \dots, M-1 \quad (\text{D.18})$$

$$\ddot{\xi}_M = \frac{1}{Q_M} \left(Q_{M-1} \dot{\xi}_{M-1}^2 - k_B T \right) \quad (\text{D.19})$$

La première variable de la chaîne de thermostats $\dot{\xi}_1$ est directement couplée au système. Elle joue le rôle d'un coefficient de friction qui module l'impulsion des particules selon que la température « instantanée » est inférieure ou supérieure à la température imposée T . En effet si la température instantanée est supérieure à la température imposée, alors, d'après la relation (D.17), « l'accélération » de ce premier thermostat est positive et sa « vitesse » augmentera, ce qui aura pour effet, d'après la relation (D.16), de diminuer la vitesse des particules et donc de rapprocher la température instantanée de la température imposée. De plus, d'après la relation (D.17), ce premier thermostat est couplé au second, le second est lui même couplé au troisième et ainsi de suite, selon la relation (D.18). Enfin, d'après l'équation (D.19) le dernier thermostat n'est couplé qu'avec la variable précédente. Cette chaîne de thermostats couplés permet de prévenir les fluctuations incontrôlées du premier thermostat et de rendre « plus ergodique » la dynamique moléculaire. Ces variables de thermostat sont affublées de masses Q_ν , dont le choix est crucial pour l'échantillonnage de l'ensemble canonique. Si de très grandes masses sont choisies, les thermostats seront trop inertes et la distribution générée sera proche d'une distribution microcanonique. Au contraire, si de trop petites masses sont choisies, les fluctuations des impulsions du système sont prohibées. Le choix judicieux de ces masses permettant de générer une distribution canonique est le suivant :

$$Q_1 = g k_B T \tau^2 \quad (\text{D.20})$$

$$Q_\nu = k_B T \tau^2 \quad \nu = 2, \dots, M \quad (\text{D.21})$$

où g désigne le nombre de degrés de liberté du système moléculaire, *i.e.* $g = 3N$ pour un système de N particules à *trois* dimensions. La variable τ représente un temps

caractéristique du système moléculaire. Ce choix permet aux thermostats d'être en quelque sorte en « résonance » avec le système moléculaire.

II.2 Distribution canonique

L'utilisation de chaînes de thermostats de Nosé-Hoover introduit de nouvelles variables, non physiques, au sein des équations du mouvement. Le principal invariant du système est l'énergie totale, qui tient compte de termes non physiques associés aux variables des thermostats et qui a pour expression :

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{\vec{R}}_I^2 + \mathcal{E}_p[\{\psi_i\}, \{\vec{R}_I\}] + \frac{1}{2} \sum_{\nu=1}^M Q_\nu \dot{\xi}_\nu^2 + g k_B T \xi_1 + \sum_{\nu=2}^M k_B T \xi_\nu \quad (\text{D.22})$$

Cette énergie totale n'a donc pas de sens physique direct, elle doit néanmoins être conservée lors des simulations pour justifier la validité de la trajectoire générée. La compressibilité de l'espace des phases étendu, définie par la relation (D.3), peut ici s'exprimer :

$$\begin{aligned} \kappa &= \sum_{I=1}^N \left[\nabla_{\vec{R}_I} \dot{\vec{R}}_I + \nabla_{\vec{P}_I} \dot{\vec{P}}_I \right] + \sum_{\mu=1}^M \left[\frac{\partial \dot{\xi}_\nu}{\partial \xi_\nu} + \frac{\partial \ddot{\xi}_\nu}{\partial \dot{\xi}_\nu} \right] \\ &= -3N \dot{\xi}_1 - \sum_{\nu=2}^M \dot{\xi}_\nu \end{aligned} \quad (\text{D.23})$$

À partir de la relation (D.9) reliant le facteur de mesure et la compressibilité de l'espace des phases, ce facteur s'exprime dans le cas des chaînes de thermostats de Nosé-Hoover selon :

$$w = -3N \xi_1 - \sum_{\nu=2}^M \xi_\nu \quad (\text{D.24})$$

On peut ainsi définir la métrique invariante de l'espace des phases étendu à ce jeu de variables non physiques :

$$d\mu = \exp \left(3N \xi_1 + \sum_{\nu=2}^M \xi_\nu \right) \prod_I d\vec{P}_I d\vec{R}_I \prod_\nu d\xi_\nu dp_{\xi_\nu} \quad (\text{D.25})$$

De plus, si la dynamique du système n'est pas gouvernée par des forces externes, *i.e.* lorsque $\sum_I \vec{F}_I = \vec{0}$, il existe *trois* (pour un système moléculaire à *trois* dimensions)

lois de conservation en plus de la conservation de l'énergie totale, définie par la relation (D.22). Ces lois de conservation adoptent la forme suivante :

$$\vec{K} = e^{\xi_1} \sum_{I=1}^N \vec{P}_I = e^{\xi_1} \vec{P} \quad (\text{D.26})$$

où \vec{P} désigne l'impulsion du centre de masse du système moléculaire. Ainsi, à partir de la métrique définie par la relation (D.25), des lois de conservation définies par les relations (D.22) et (D.26), on peut définir la fonction de partition microcanonique du système global grâce à l'équation (D.14). Dans le cas où la longueur de la chaîne de thermostats est égale à deux, cette fonction de partition s'exprime selon :

$$\begin{aligned} \Omega(N, V, \mathcal{E}, \vec{K}) &= \int \prod_I d\vec{P}_I d\vec{R}_I d\xi_1 d\xi_2 dp_{\xi_1} dp_{\xi_2} \exp(3N\xi_1 + \xi_2) \\ &\times \delta\left(\mathcal{H}(\vec{R}, \vec{P}) + \frac{p_{\xi_1}^2}{2Q_1} + \frac{p_{\xi_2}^2}{2Q_2} + 3Nk_B T \xi_1 + k_B T \xi_2 - \mathcal{E}\right) \\ &\times \delta(e^{\xi_1} P_x - K_x) \delta(e^{\xi_1} P_y - K_y) \delta(e^{\xi_1} P_z - K_z) \end{aligned} \quad (\text{D.27})$$

Afin de démontrer que cette distribution est équivalente à une distribution canonique, l'intégrale sur les variables non physiques associées aux thermostats doit être réalisée. Après un développement quelque peu fastidieux mais pas difficile, on peut simplifier cette expression :

$$\Omega(N, V, \mathcal{E}, \vec{K}) \propto \int \prod_I d\vec{R}_I d\vec{P}_I \exp\left(-\beta \mathcal{H}(\vec{R}, \vec{P})\right) \quad (\text{D.28})$$

où $\beta = 1/k_B T$ représente la température inverse. On démontre ainsi que la distribution générée par la dynamique d'un système moléculaire couplé à une chaîne de thermostats de Nosé-Hoover conduit à une fonction de partition qui est proportionnelle à la fonction de partition de l'ensemble canonique.

II.3 L'intégration des équations du mouvement

Les variables non physiques associées aux thermostats ont une échelle de temps caractéristique en général petite par rapport à celle du système moléculaire. Par conséquent, un petit pas de temps d'intégration doit être utilisé pour correctement décrire la

dynamique de ces variables non physiques et donc de bien décrire les échanges d'énergie entre la chaîne de thermostats et le système moléculaire. Une procédure inefficace serait de simplement réduire le pas de temps d'intégration. En effet, les forces agissant sur le système moléculaire seraient calculées « trop souvent » alors qu'elles ne seraient pas modifiées de manière significative. Une approche plus efficace est de considérer le système global comme la réunion de deux sous-systèmes aux échelles de temps différentes et d'intégrer les équations du mouvement de chaque sous-système avec le pas de temps adapté à chacun. Une telle procédure permet alors de ne pas calculer les forces agissant sur le système moléculaire à chaque pas d'intégration de la chaîne de thermostats. Les approches pour l'intégration des équations du mouvement des systèmes aux échelles de temps multiples peuvent être développées à partir de la factorisation de Trotter de l'opérateur de Liouville. Cette méthode est brièvement décrite en annexe (cf. annexe I p. 201). L'intégration des équations du mouvement d'un système moléculaire couplé à une chaîne de thermostats de Nosé-Hoover peut être effectuée en utilisant le même principe. L'opérateur de propagation de Liouville peut tout d'abord être décomposé en somme de trois opérateurs selon :

$$i\mathcal{L} = i\mathcal{L}_1 + i\mathcal{L}_2 + i\mathcal{L}_{NHC} \quad (\text{D.29})$$

Les opérateurs $i\mathcal{L}_1$ et $i\mathcal{L}_2$ sont définis de la même manière que précédemment (cf. partie A § III.5 p. 26) dont l'expression est rappelée :

$$i\mathcal{L}_1 = \sum_{I=1}^N \dot{\vec{R}}_I \frac{\partial}{\partial \vec{R}_I} \quad (\text{D.30})$$

$$i\mathcal{L}_2 = \sum_{I=1}^N \vec{F}_I \frac{\partial}{\partial \vec{P}_I} \quad (\text{D.31})$$

Les opérateurs $i\mathcal{L}_1$ et $i\mathcal{L}_2$ sont donc les opérateurs de « translation » associés respectivement aux positions et aux impulsions nucléaires. L'opérateur $i\mathcal{L}_{NHC}$ est quant à lui associé à la chaîne de thermostats de Nosé-Hoover. Son expression est la suivante :

$$i\mathcal{L}_{NHC} = - \sum_I \dot{\xi}_I \vec{P}_I \frac{\partial}{\partial \vec{P}_I} + \sum_{\nu=1}^M \dot{\xi}_\nu \frac{\partial}{\partial \xi_\nu} + \sum_{\nu=1}^{M-1} \left(\ddot{\xi}_\nu - \dot{\xi}_\nu \dot{\xi}_{\nu+1} \right) \frac{\partial}{\partial \dot{\xi}_\nu} + \ddot{\xi}_M \frac{\partial}{\partial \dot{\xi}_M} \quad (\text{D.32})$$

Un développement analogue aux relations (A.79) et (A.80) conduit à la définition du propagateur discret en temps suivant :

$$\begin{aligned}
G(\delta t) &= \exp\left(i\mathcal{L}_{NHC}\frac{\delta t}{2}\right) \times \exp\left(i\mathcal{L}_1\frac{\delta t}{2}\right) \\
&\times \exp(i\mathcal{L}_2\delta t) \\
&\times \exp\left(i\mathcal{L}_1\frac{\delta t}{2}\right) \times \exp\left(i\mathcal{L}_{NHC}\frac{\delta t}{2}\right) + \mathcal{O}((\delta t)^3)
\end{aligned} \tag{D.33}$$

L'opérateur associé aux variables des thermostats est alors développé de telle façon qu'un pas d'intégration plus petit soit utilisé pour intégrer les équations du mouvement de la chaîne de thermostats. Cet opérateur prend la forme suivante :

$$\exp\left(i\mathcal{L}_{NHC}\frac{\delta t}{2}\right) = \prod_{j=1}^n \exp\left(i\mathcal{L}_{NHC}\frac{\delta t}{2n}\right) \tag{D.34}$$

Cette approche revient donc à propager une fois avec un pas de temps (δt) le système moléculaire et $2n$ fois avec un pas de temps $(\delta t)/2n$ les variables de la chaîne de thermostats. De plus, d'après les relations (D.17), (D.18) et (D.19), les forces agissant sur les variables des thermostats sont simples à évaluer, cette approche ne pénalise donc pas l'effort calculatoire.

Grâce à la relation (D.32), on voit nettement que les variables de thermostat sont couplées entre elles. L'opérateur d'évolution $i\mathcal{L}_{NHC}$ ne peut donc pas être utilisé en l'état, néanmoins on peut utiliser encore une fois le théorème de Trotter pour simplifier son expression. Ainsi, l'opérateur $i\mathcal{L}_{NHC}$ défini par la relation (D.32) peut être exprimé

sous la forme :

$$\begin{aligned}
 \exp\left(i\mathcal{L}_{NHC}\frac{\delta t}{2n}\right) &= \exp\left(\frac{\delta t}{4n}\ddot{\xi}_M\frac{\partial}{\partial\dot{\xi}_M}\right) \times \exp\left(-\frac{\delta t}{8n}\dot{\xi}_M\dot{\xi}_{M-1}\frac{\partial}{\partial\dot{\xi}_{M-1}}\right) \\
 &\times \exp\left(\frac{\delta t}{4n}\ddot{\xi}_{M-1}\frac{\partial}{\partial\dot{\xi}_{M-1}}\right) \times \exp\left(-\frac{\delta t}{8n}\dot{\xi}_M\dot{\xi}_{M-1}\frac{\partial}{\partial\dot{\xi}_{M-1}}\right) \\
 &\times \dots \\
 &\times \exp\left(-\frac{\delta t}{2n}\sum_I\dot{\xi}_I P_I\frac{\partial}{\partial P_I}\right) \times \exp\left(\frac{\delta t}{2n}\sum_{\nu=1}^M\dot{\xi}_\nu\frac{\partial}{\partial\xi_\nu}\right) \quad (D.35) \\
 &\times \dots \\
 &\times \exp\left(-\frac{\delta t}{8n}\dot{\xi}_M\dot{\xi}_{M-1}\frac{\partial}{\partial\dot{\xi}_{M-1}}\right) \times \exp\left(\frac{\delta t}{4n}\ddot{\xi}_{M-1}\frac{\partial}{\partial\dot{\xi}_{M-1}}\right) \\
 &\times \exp\left(-\frac{\delta t}{8n}\dot{\xi}_M\dot{\xi}_{M-1}\frac{\partial}{\partial\dot{\xi}_{M-1}}\right) \times \exp\left(\frac{\delta t}{4n}\ddot{\xi}_M\frac{\partial}{\partial\dot{\xi}_M}\right)
 \end{aligned}$$

L'approche décrite ici semble bien indigeste et compliquée. Elle est cependant simple à implémenter et ne demande pas d'effort calculatoire supplémentaire : le facteur limitant est toujours l'évaluation des forces agissant sur le système moléculaire. Elle permet de plus une bonne précision quant à la dynamique intrinsèque des thermostats et donc de bien décrire les échanges d'énergie entre le système moléculaire et la chaîne.

La précision quant à l'intégration des équations du mouvement des variables de la chaîne de thermostats peut encore être améliorée grâce au schéma d'intégration de Yoshida-Suzuki [104, 105]. Cette approche, brièvement décrite en annexe (cf. annexe II p. 205), permet de réduire l'erreur associée au développement de l'opérateur d'évolution sans effectuer de développement à des ordres supérieurs. L'expression (D.34) associée à l'opérateur d'évolution de la chaîne de thermostats adopte la forme :

$$\exp\left(i\mathcal{L}_{NHC}\frac{\delta t}{2}\right) = \prod_{j=1}^n \left[\prod_{k=1}^m \exp\left(i\mathcal{L}_{NHC}\frac{\omega_k\delta t}{2n}\right) \right] \quad (D.36)$$

où ω_k représente les facteurs de Yoshida-Suzuki « simplifiés » (cf. annexe II p. 205).

Les chaînes de thermostats de Nosé-Hoover peuvent finalement être incluses dans un schéma de dynamique moléculaire au moyen de l'algorithme d'intégration présenté ci-dessus. Ces thermostats permettent alors la simulation de dynamique moléculaire

dans l'ensemble canonique. Ces simulations sont utiles pour l'estimation de certaines propriétés. En effet, ces mêmes propriétés sont le plus souvent mesurées expérimentalement à une température donnée. Ces propriétés peuvent être en particulier des observables spectroscopiques. Par la suite nous présentons des exemples d'utilisation du schéma de dynamique moléculaire développé au cours de cette thèse, combiné avec les chaînes de thermostats de Nosé-Hoover, pour l'estimation de caractéristiques spectroscopiques.

III Calculs de Propriétés

Les paramètres uniquement accessibles à la dynamique moléculaire sont ceux qui s'expriment explicitement en fonction du temps. L'utilisation de chaînes de thermostats de Nosé-Hoover permet d'identifier, à l'aide de l'hypothèse ergodique, les moyennes temporelles et les moyennes canoniques. En pratique toutefois, pour « vérifier » l'hypothèse ergodique, les temps simulés se doivent d'être les plus longs possibles. De plus, « l'équilibre » doit être atteint, ce qui nécessite au préalable des temps de thermalisation longs. Ainsi, sous réserve d'une thermalisation efficace et d'un temps simulé assez long, la moyenne canonique d'une observable s'identifie à sa moyenne temporelle sur les trajectoires générées.

En chimie expérimentale, il existe un grand nombre de méthodes permettant la caractérisation des molécules. Dans un souci de compréhension des phénomènes expérimentaux mais aussi dans un but prédictif, plusieurs méthodes de la chimie quantique ont été développées. Parmi toutes ces techniques de caractérisation, certaines sont utilisées de façon quasi-routinière, c'est entre autres le cas de la spectroscopie infrarouge, de la résonance magnétique nucléaire (RMN) ou de la spectroscopie ultraviolet-visible (UV).

III.1 Simulation de spectres infrarouge

Une des informations, que l'on peut extraire de la dynamique moléculaire est le spectre de puissance $\mathcal{P}(\omega)$. Celui-ci permet de caractériser le nombre d'oscillateurs de fréquence donnée, à l'énergie totale de la simulation si l'ensemble simulé est microcanonique, ou bien à une température donnée si cet ensemble est canonique. Ce spectre de puissance est obtenu *via* la fonction d'autocorrélation des vitesses, grâce au théorème de Wiener-Khintchine [42] :

$$\mathcal{P}(\omega) = 2 \int_0^{\infty} C(t) \cos \omega t dt \quad \text{avec} \quad C(t) = \frac{\left\langle \sum_I \vec{V}_I(t) \cdot \vec{V}_I(0) \right\rangle}{\left\langle \sum_I \vec{V}_I(0) \cdot \vec{V}_I(0) \right\rangle} \quad (\text{D.37})$$

Ce spectre de puissance permet de déterminer si un mode propre de vibration ω est peuplé. L'activité d'un mode de vibration en spectroscopie infrarouge peut quant à elle être estimée classiquement par la fonction d'autocorrélation du moment dipolaire μ [106, 107, 108] selon :

$$a(\omega) \propto \omega^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \mu(t) \cdot \mu(0) \rangle \exp(-i\omega t) dt \quad (\text{D.38})$$

En pratique il est toutefois avantageux numériquement [109] d'utiliser l'une des propriétés des transformées de Fourier, permettant de reformuler la relation (D.38) :

$$a(\omega) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \dot{\mu}(t) \cdot \dot{\mu}(0) \rangle \exp(-i\omega t) dt \quad (\text{D.39})$$

Le schéma de dynamique moléculaire développé durant cette thèse, combiné à des chaînes de thermostats de Nosé-Hoover, a permis d'étudier plusieurs systèmes moléculaires. Nous présentons par la suite un article, s'intéressant plus particulièrement au spectre infrarouge de petites molécules.

III.2 Article — C. Raynaud *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 414 (2005) 161

Cet article traite de l'estimation de caractéristiques infrarouge pour des petits agrégats de fluorure d'hydrogène, $(HF)_n$ $n = 2-7$. Ces résultats, obtenus à l'aide du schéma

de dynamique moléculaire développé, sont comparés avec ceux obtenus par des simulations de dynamique moléculaire de type Car-Parrinello en ondes planes. Cet article met plus particulièrement en évidence la difficulté de traiter correctement la structure électronique de ce type de composés par des bases d'ondes planes. En effet, pour une précision comparable, le schéma de dynamique moléculaire en base locale s'avère dans ce cas plus performant que les approches en base délocalisée.

ARTICLE IN PRESS

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Chemical Physics Letters 414 (2005) 161–165

CHEMICAL
PHYSICS
LETTERSwww.elsevier.com/locate/cplett

Ab initio molecular dynamics: Plane waves vs. local basis The role of energy cutoff on the convergence of molecular properties

Christophe Raynaud^a, Laurent Maron^a, Franck Jolibois^a, Jean-Pierre Daudey^a,
Pierre M. Esteves^b, Alejandro Ramírez-Solís^{a,*,1}

^a Laboratoire de Physique Quantique IRSAMC UMR 5626, Université Paul Sabatier, 118, Route de Narbonne Toulouse 31062 Cedex, France

^b Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro Cidade Universitária CT Bloco A, 21949-900 Rio de Janeiro, Brazil

Received 9 June 2005; in final form 4 August 2005

Abstract

For ab initio molecular dynamics the choice of basis sets (plane waves – PW or localized atomic orbitals – LAO) used is not a trivial issue, since inaccurate results can arise and the extent of these errors are not easily detected. The advantages of each are illustrated for (HF)_n clusters. Good agreement with experiment is obtained with LAO while, for the PW approach, electronic energies and IR frequencies are very slowly converging as functions of the cutoff parameter. Basic geometrical parameters oscillate as the cutoff parameter grows, thus it is necessary to properly describe the electronic structure before attempting to include subtler effects. © 2005 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

The rather fast improvement in computing hardware and theoretical algorithms have had an enormous impact on the development of molecular simulations. The vast majority of these simulations are performed using the Car–Parrinello method [1] based on plane waves. These simulations require parameters (cutoff energies, characteristic frequencies for thermostats) and adequate pseudopotentials. Experts in the field carefully choose all these factors, but this is not always the case for the scientist focused on the physicochemical properties of the system. The theoretical study of the dynamics of molecular and extended systems requires an accurate description of intra- and inter-molecular interactions; this means that the coupling between intramolecular flexibility vs. inter-molecular potentials has to be properly done. For the

liquid state, the constraints generally restrict the simulation to rigid bodies and the total energy is a sum of internal and two-, three- or four-body intermolecular energies. Very recently, the coupling between intra- and inter-molecular interactions has been addressed for small water clusters [2] and these new results have been used for simulating the liquid state. In other approaches, the validity of simulations due to the simplistic and empirical nature of these potential surfaces is questioned when properties are computed far away from the parametrization region [3]. To cure this problem, ‘on the fly’ ab initio molecular dynamics (AIMD), both within the Born–Oppenheimer approximation and within Car and Parrinello approach [1], has been proposed.

The Car–Parrinello molecular dynamics (CPMD) method [1] based on plane waves (PW) is very successful for condensed phases. One important advantage of PW over localized basis sets is that no Pulay forces appear since PW are not center-dependent. It is known that for localized systems in vacuum this method is not well adapted since very large PW basis sets are needed (i.e. large cutoff energy), requiring large computational resources. The use of localized basis functions (GAUS-

* Corresponding author. Fax: +33 5 61 55 60 65.

E-mail addresses: ramirez@irsamc.ups-tlse.fr, alex@servm.fc.uaem.mx (A. Ramírez-Solís).

¹ On sabbatical leave from Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Cuernavaca Morelos, México.

ARTICLE IN PRESS

162

C. Raynaud et al. / Chemical Physics Letters 414 (2005) 161–165

SIAN-type orbitals, for instance) has recently been introduced as an alternative to perform *ab initio* dynamics [4–7] studies, using the original CP Lagrangian but with a modified SCF convergence on the orbitals. This approach allows a very good description of the long-range and short-range inhomogeneities that is hard to achieve using completely delocalized PW basis sets.

We have chosen to study the structure and vibrational properties of small $(\text{HF})_n$ clusters ($n = 2–7$). They represent a wide range of chemical systems since they involve simultaneously two types of bonding (ionic and hydrogen bonding) and much theoretical and experimental information exists. The experiments were done following Ne/HF condensation at 11 K; the vibrational spectra were recorded and analyzed by Andrews et al. [8]. These authors found cyclic chains for $(\text{HF})_n$ clusters ($n = 3–6$) and open chains for $(\text{HF})_n$ clusters ($n = 2, 3$) including, eventually $(\text{HF})_4$. The vibrational peaks corresponding to each one of these species have been determined.

Several structural and energetic descriptions of these clusters have used R12-CCSD(T) [9,10], Hartree–Fock [11] and second-order Møller–Plesset perturbation theory (MP2), density functional theory (B3LYP functional) [12,13]. These results have shown that hydrogen bond cooperativity is associated with electronic delocalization between monomer units. Analysis of the thermodynamic properties showed that the enthalpy changes are determined by the electronic cooperative effects, the entropic statistical factors being fundamental for the relative stability of these clusters. Trimers and tetramers non-stable linear zigzag chains were found.

To date no dynamical theoretical studies on these small clusters have been carried out. We test here the performance of GAUSSIAN-type orbital centered (GTO) *ab initio* molecular dynamics [6] vs. classical PW-based CPMD using $(\text{HF})_n$ clusters, since the experimental gas phase data allow a direct comparison with the theoretical results.

Our goal here is to provide an assessment of the relative accuracy/cost ratio for these approaches as a function of the size of the molecular system. Anywhere a degree of electronic inhomogeneities exists, it is essential that a correct description of the electronic structure is accomplished before attempting to include subtler effects (such as nuclear quantum tunneling). This study has a general relevance since the majority of molecular systems involves covalent and ionic bonds as well as weak molecular interactions, like hydrogen bonds.

2. Method and computational details

2.1. PW Car–Parrinello molecular dynamics

We started the plane-wave CPMD simulations [14] of the clusters considering a 15 Å cubic unit cell containing

n HF molecules (as isolated systems), following the procedure reported on liquid HF by Rothlisberger and Parrinello [15] with the same time step (5 a.u.). Temperature was controlled using the Nosé–Hoover scheme [16,17] and kept constant at 10 K. A thermal Boltzmann distribution (10 K) was used in order to generate the initial velocities. The choice of the simulation parameters is based on the previous experience gained on HF systems [15,18,19]. The size of the box is large enough to insure the zero derivative of the potential energy and to avoid spurious interaction between neighboring cubic units. A set of plane waves (PW) with an energy cutoff between 60 and 300 Ry was used as the basis set for the Kohn–Sham calculations (using the BLYP functional [20,21]), with the Troullier–Martins norm-conserving pseudopotential [22,23] using the Kleinman–Bylander separation scheme [24] for the representation of the core electrons of the F atoms and for the hydrogen atoms the von Barth–Car norm-conserving pseudopotential [25]. The ultrasoft pseudopotentials of Vanderbilt [26] were constructed to allow an important reduction of the cutoff, but the choice of the Troullier–Martins and von Barth–Car pseudopotentials was made for sake of comparison [15,18]. The fictitious electronic mass (800 a.u.) was chosen according to the value reported in [19,18]. This value has been tested and with the time step insures an adiabatic follow-up of the Born–Oppenheimer surface. The simulation times were systematically set to 10 ps. Thermalization was achieved after 1.2 ps.

2.2. GTO *ab initio* molecular dynamics

The calculations were carried out with the Geraldyn-2.1 code [6], which has been coupled to the GAUSSIAN 03 code [27]. A direct comparison was done with the PW-CPMD results, using BLYP [20,21] with the Stuttgart RECP for fluorine [28]. The basis sets used (6-31++G(d,p)) for hydrogen [29] and basis set for RECP [28] augmented with a set of d-polarization functions for fluorine [30]. A Nosé–Hoover chain of thermostats [16,17] was also used to control the temperature at 10 K. A propagation step of 0.15 fs was used with the velocity–Verlet integration scheme [31]. The fictitious electronic mass is 171 a.u. and the simulation times is 10 ps. Thermalization was achieved after 1 ps. The IR spectra have been obtained for both types of dynamics (PW and GTO) using the velocity autocorrelation functions and the dipole moment autocorrelation functions [32].

3. Results and discussion

3.1. The HF dimer

Let us start by analyzing the static and dynamic results obtained using PW and GTO basis sets. For

ARTICLE IN PRESS

C. Raynaud et al. / Chemical Physics Letters 414 (2005) 161–165

163

PW-CPMD, a cutoff of 60 Ry has been systematically used to study both structural and energetics properties of HF systems [15,18]. All GTO results are in excellent agreement with the experiment for both geometry and vibrational frequencies (see Table 1).

The F...F distance is predicted to be in the range of 2.720–2.730 Å in excellent agreement with the experimental value of 2.720 Å [33]. The same is observed for the two vibrational frequencies which are calculated to be only 100 cm⁻¹ lower than the experimental ones. It is then possible to validate the GTO-based ab initio molecular dynamics. The results obtained with PW-CPMD are very different from both GTO and experimental results. In particular, the hydrogen bond is not well reproduced leading to frequencies too low by 700 cm⁻¹. This apparent failure of the PW-CPMD has been analyzed and the convergence of the geometrical parameters, the total energy of the dimer and the interaction energy, has been studied as a function of the cutoff (see Table 2).

It should be noted that the convergence of the total energy is very slow for the dimer, since a difference of 5×10^{-3} hartree is found between the 250 and 300 Ry cutoffs. However, the interaction energy of the dimer (defined by $E_{(\text{HF})_2} - 2E_{\text{HF}}$ using relaxed geometries in

Table 1
Theoretical and experimental results for the HF dimer

	H-F	H...F	F-F	ω
PW-CPMD	0.922	1.916	2.820	3119, 3198
GTO-AIMD	0.940	1.791	2.722	3763, 3884
Static ^a	0.941	1.792	2.724	3766, 3898
Static ^b	0.932	1.806	2.730	3882, 4016
Experimental ^c	–	–	2.720	3848, 3919

PW (cutoff: 60 Ry) and GTO AIMD results are indicated, as well as static ones: mean intra- and inter-molecular (hydrogen bond) H-F and F-F distances in Å, vibrational frequencies (wavenumbers).

^a Static results obtained with the same level of theory as GTO-AIMD calculations.

^b Static results from [13].

^c Experimental results from [33] for F-F distance and from [8] for frequencies.

Table 2
PW Car-Parrinello results for the HF dimer

Cutoff (Ry)	H-F	H...F	Energy	E_{int}
60	0.922	1.916	-48.17167	-0.00567
80	0.966	1.846	-48.79975	-0.00630
90	0.957	1.797	-49.00505	-0.00601
100	0.949	1.865	-49.16628	-0.00608
120	0.942	1.880	-49.37939	-0.00614
140	0.942	1.832	-49.51311	-0.00629
200	0.937	1.835	-49.67584	-0.00639
250	0.937	1.837	-49.70397	-0.00637
300	0.937	1.835	-49.70810	-0.00637

Mean intra- and hydrogen bond H-F distances in Å, total and interaction energies in a.u.

Table 3
PW dynamic Car-Parrinello and PW-static results for the HF dimer as a function of cutoff, in Ry

Cutoff (Ry)	ω_{dyn}	ω_{stat}	T_{CPU}
60	3119, 3198	3131, 3238	75
80	3447, 3558	3555, 3635	118
100	3713, 3808	3700, 3851	174
Experimental ^a	3848, 3919		

Frequencies are in cm⁻¹ and CPU time per dynamic step in seconds.

^a Experimental result from [8].

both cases) is converged for cutoffs larger than 140 Ry. The intramolecular H-F distance is rather stable after 140 Ry. The most important remark concerns the fact that both HF distances (intra and intermolecular) show oscillations as function of the cutoff energy; this is dramatic for the hydrogen bond, which oscillates from 1.916, 1.797, to 1.880 Å (between 60 and 120 Ry) to finally stabilize at 1.835 Å after the 140 Ry cutoff. The results obtained with a cutoff of 60 Ry are unreliable, since both the electronic energy and the geometry are not converged (therefore we recently performed a PW-CPMD study of isobutylene/isobutane alkylation in liquid HF using a much larger cutoff [34]). Two other studies have been carried out on this dimer with cutoffs of 80 and 100 Ry. The vibrational frequencies have been obtained both through dynamical and static approaches and are summarized in Table 3 and the computational cost per point of dynamic simulation is given.

With a cutoff of 100 Ry, the both static and dynamic calculated frequencies compare correctly (100 cm⁻¹) with experiment and are closer to the GTO values. The computational cost has been increased by a factor of roughly 2.5 with respect to the 60 Ry cutoff, which is still affordable for this small system. For comparison, using GTOs, the computational cost is lower by a factor of 17.4 for equivalent quality of results.

3.2. (HF)₇

Since the (HF)₂ cluster was shown to be a difficult case for PW-CPMD, a similar comparison has been carried out on the cyclic (HF)₇ cluster. For this cluster we have used a single cutoff value of 100 Ry and the averaged structure resembles the GTO-type and Guedes' et al. [13] results. The PW-CPMD vibrational frequency obtained is 2968 cm⁻¹, which is almost 200 cm⁻¹ smaller than the GTO dynamic one (3189 cm⁻¹). This kind of difference was already found for the dimer since the dynamic CPMD values (also with the 100 Ry cutoff) were 3713–3808 cm⁻¹, whereas the experimental values are 3848–3919 cm⁻¹. Even for this larger cluster, important electronic density inhomogeneities are conserved and the PW based description seems not well adapted.

ARTICLE IN PRESS

164

C. Raynaud et al. / Chemical Physics Letters 414 (2005) 161–165

Table 4
GTO AIMD results

<i>n</i>	H–F	H...F	$\omega_{\text{exp}}^{\text{a}}$	ω_{dyn}	$\omega_{\text{stat}}^{\text{b}}$
2	0.940	1.791	3848, 3919	3763, 3884	3766, 3898
3	0.958	1.740	3431	3487	3504
4	0.976	1.550	3276	3256	3245
5	0.985	1.476	3200	3210	3059
6	0.987	1.456	3150	3206	2972
7	0.988	1.450	–	3189	2913

Mean intra- and inter-molecular (hydrogen bond) H–F distances in Å, static and dynamic vibrational frequencies (wavenumbers) compared with experiment for (HF)_{*n*} clusters with *n* = 2–7. Cyclic clusters except (HF)₂.

^a Experimental results from [8].

^b Static results obtained with the same level of theory as GTO-AIMD calculations.

3.3. GTO-AIMD results on (HF)_{*n*}, *n* = 2, 7

The agreement of the GTO-based description for these clusters with the experiment on (HF)₂ is rather good. As previously shown, due to important electronic inhomogeneities, the low-cutoff PW-based CPMD is not well adapted for the study of (HF)_{*n*} clusters. The GTO-based calculations are actually much faster than the PW ones for a given accuracy. We have performed equivalent studies for the intermediate cyclic (HF)_{*n*} clusters. The results are presented in Table 4. It can be seen that the dynamic frequencies are in excellent agreement with experiment and that the difference between static and dynamic frequencies becomes larger as the cluster grows. The dynamic effects are already noticeable for clusters with *n* around 5, since the error for this cluster is almost 150 cm⁻¹ for the static calculation. It should also be pointed that as the cluster gets larger, dynamic frequencies reach an asymptotic value around 3180 cm⁻¹. The observed trend indicates that much larger cyclic clusters would have frequencies slightly lower than our smallest value (*n* = 7, $\omega \approx 3200$ cm⁻¹). The mean errors are always less than 80 cm⁻¹ with respect to the experimental values.

4. Conclusion

We have shown that our dynamical GTO-based AIMD approach [6] provides geometrical and vibrational results for small (HF)_{*n*} clusters in agreement with experiment. The standard PW-based CPMD method has two main drawbacks: (a) it provides erratic behavior for geometrical parameters when too small energy cutoffs are used in the description of molecular systems and (b) the CPU time required to obtain results with the same quality is much larger than using the GTO-based approach (17 times larger for the cutoff providing equivalent accuracy). The simultaneous presence of different types of bonding (ionic and hydrogen)

introduces large electronic inhomogeneities that can only be properly described in the plane wave basis with large cutoff energies, up to 140 Ry in the dimer case. It is clear that the GTO-based AIMD approach is a good alternative to the PW-based Car–Parrinello approach to study molecular systems in vacuum. Even though the Vanderbilt type ultrasoft pseudopotentials have been around for more than a decade, not a single PW-CPMD study concerning descriptions of HF systems (molecular or liquid state) has made use of them. It would be very interesting to perform a systematic comparison of GTO localized with the Vanderbilt type pseudopotentials to assess the relative performance of PW based with this kind of ultrasoft pseudopotentials, especially developed to reduce the computational cost of PW-based simulations. Since CPMD is such a popular and widely used method, we conclude that cautions must be taken in order to avoid artificial results, both from the structural and energetic point of view for a wide variety of molecular systems involving ionic and weak interactions. A recent contribution using a mixed GAUSSIAN-based wavefunction and PW-based density description seems a promising alternative to study this kind of systems in condensed phases [35].

Acknowledgements

This work is supported by the grant from the French Ministry of Research (ACI No. 4009). A.R.S. thanks SEP FOMES-2000 project ‘Cómputo científico’ for unlimited CPU time on the 32-processor IBM p690 supercomputer at UAEM, a sabbatical research support from the PIFI2.0 project from SESIC-SEP (México) and the French CNRS for an Invited Researcher position at LPQ-IRSAMC during his sabbatical stay.

References

- [1] R. Car, M. Parrinello, Physical Review Letters 55 (22) (1985) 2471.
- [2] N. Goldman, C. Leforestier, R.J. Saykally, Philosophical Transactions of the Royal Society 363 (2005) 493.
- [3] B. Guillot, Journal of Molecular Liquids 101 (2003) 219.
- [4] H.B. Schlegel, J.M. Millam, S.S. Iyengar, G.A. Voth, A.D. Daniels, G.E. Scuseria, M.J. Frisch, Journal of Chemical Physics 114 (22) (2001) 9758.
- [5] S.S. Iyengar, H.B. Schlegel, J.M. Millam, G.A. Voth, G.E. Scuseria, M.J. Frisch, Journal of Chemical Physics 115 (22) (2001) 10291.
- [6] C. Raynaud, L. Maron, J.-P. Daudey, F. Jolibois, Physical Chemistry Chemical Physics 6 (2004) 4226.
- [7] J.M. Herbert, M. Head-Gordon, Journal of Chemical Physics 121 (2004) 11542.
- [8] L. Andrews, V.E. Bondybey, J.H. English, Journal of Chemical Physics 81 (1984) 3452.
- [9] W. Klopper, M. Quack, M.A. Suhm, Molecular Physics 94 (1998) 105.

ARTICLE IN PRESS

C. Raynaud et al. / Chemical Physics Letters 414 (2005) 161–165

165

- [10] W. Klopper, M. Quack, M.A. Suhm, *Journal of Chemical Physics* 108 (1998) 10096.
- [11] F.M. Abu-Awwad, *Chemical Physics Letters* 360 (2002) 340.
- [12] L. Rincón, D. García-Aldea, H.D. Riega, *Journal of Chemical Physics* 114 (2001) 5552.
- [13] R.C. Guedes, P.C. do Couto, B.J. Costa-Cabral, *Journal of Chemical Physics* 118 (2003) 1272.
- [14] CPMD v. 3.7.2. Copyright IBM Corp 1990–2004, Copyright MPI für Festkörperforschung Stuttgart, 1997–2001.
- [15] U. Rothlisberger, M. Parrinello, *Journal of Chemical Physics* 106 (1997) 4658.
- [16] S. Nosé, *Journal of Chemical Physics* 81 (1984) 511.
- [17] W.G. Hoover, *Physical Review A* 31 (1985) 1695.
- [18] M. Kreitmer, H. Bertagnolli, J.J. Mortensen, M. Parrinello, *Journal of Chemical Physics* 118 (2003) 3639.
- [19] S. Raugei, M.L. Klein, *Journal of American Chemical Society* 125 (2003) 8992.
- [20] A.D. Becke, *Journal of Chemical Physics* 98 (1993) 5648.
- [21] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Physical Review B* 37 (1988) 785.
- [22] N. Troullier, J.L. Martins, *Physical Review B* 43 (1991) 1993.
- [23] N. Troullier, J.L. Martins, *Physical Review B* 43 (1991) 8861.
- [24] L. Kleinman, D.M. Bylander, *Physical Review Letters* 48 (1982) 1425.
- [25] M. Sprik, J. Hutter, M. Parrinello, *Journal of Chemical Physics* 105 (1996) 1142.
- [26] D. Vanderbilt, *Physical Review B* 41 (1990) 7892.
- [27] M.J. Frisch et al., GAUSSIAN 03, Revision B.05, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [28] A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuß, *Journal of Molecular Physics* 80 (1993) 1431.
- [29] P.C. Hariharan, J.A. Pople, *Theoretical Chemistry Accounts* 28 (1973) 213.
- [30] L. Maron, C. Teichteil, *Chemical Physics* 237 (1998) 105.
- [31] L. Verlet, *Physical Review* 159 (1) (1967) 98.
- [32] M. Aida, M. Dupuis, *Journal of Molecular Structure* 633 (2003) 247.
- [33] B.J. Howard, T.R. Dyke, W. Klemperer, *Journal of Chemical Physics* 81 (1984) 5417.
- [34] P. Esteves, C. Araujo, B. Horta, L. Alvarez, C. Zicovich-Wilson, A. Ramírez-Solís, *Journal of Physical Chemistry* 109 (2005) 12946.
- [35] J. VandeVondele, F. Mohamed, M. Krack, J. Hutter, M. Sprik, M. Parrinello, *Journal of Chemical Physics* 122 (2005) 014515.

III.3 Simulation de spectres RMN

La spectroscopie RMN est une spectroscopie « lente » du point de vue des temps caractéristiques vibrationnels moléculaires. En effet, le temps de relaxation d'un spin nucléaire est bien plus grand que le temps caractéristique de vibration au sein d'une molécule. Par conséquent, le spin nucléaire, lors de sa relaxation, ne voit qu'une moyenne des effets vibrationnels. Il existe plusieurs méthodes de chimie quantique pour déterminer le tenseur d'écran électronique [110, 111] et les constantes de couplage spin-spin [112]. Néanmoins ces méthodes ne prennent pas en compte, *a priori*, le fait que le temps de relaxation d'un spin nucléaire est plus grand que les temps vibrationnels caractéristiques. En effet ce type de calcul est effectué sur une structure géométrique figée. Nous présentons par la suite un article, à propos des propriétés RMN d'une molécule où il peut se produire une pseudo-rotation de Berry [113, 114] : PF_5 .

III.4 Article — C. Raynaud *et al.*, accepté à *Chem. Phys. Chem.*

Une manière pour prendre en compte les effets de température pour l'estimation de tenseurs d'écran électronique est de moyennner plusieurs calculs réalisés sur un jeu de structures géométriques différentes. Cet article traite de l'estimation des déplacements chimiques de la molécule de pentafluorophosphore, dans laquelle un échange de phosphore, par un mécanisme de pseudo-rotation de Berry [113, 114], peut se produire. L'ensemble des structures obtenues pour l'estimation des constantes d'écran électronique ainsi que pour les constantes de couplages est issu de trajectoires de dynamique moléculaire réalisées à température finie. En particulier l'ensemble des trajectoires conduites à une température de 1000 K permet de retrouver, d'un point de vue théorique, l'équivalence des cinq atomes de fluor expérimentalement observée en spectroscopie RMN.

Articles

C. Raynaud et al.

^{19}F NMR spectrum and Berry pseudorotation of PF_5

Berry Pseudorotation Mechanism for the Interpretation of ^{19}F NMR Spectrum in PF_5 . Theoretical Evidence using *Ab Initio* molecular dynamics simulations.

Christophe Raynaud^[a], Laurent Maron^[a], Jean-Pierre Daudey^[a] and Franck Jolibois*^[a]

[a] C. Raynaud, Dr. L. Maron, Dr. J-P. Daudey, Dr. F. Jolibois

Université Paul Sabatier, Lab. Physique Quantique UMR 5626

118 Route de Narbonne

31062 Toulouse Cedex (France)

Fax: (+33)-5-61-55-60-45

E-mail: franck.jolibois@irsamc.ups-tlse.fr

Table of Contents: Fluxional effects in PF_5 can be included using *ab initio* molecular dynamics for the theoretical determination of ^{19}F NMR parameters which are in agreement with experiment. The picture shows all fluorine atoms ^{19}F shielding constants average on a series of 10000 snapshots obtained by *ab initio* molecular dynamic performed at 1000 K.

Keywords: NMR spectroscopy, *ab initio* molecular dynamics, Berry pseudorotation, PF_5 , Density functional Theory

Abstract. For the first time, theoretical evidence that confirms the importance of Berry pseudorotation process in the interpretation of ^{19}F NMR spectrum of phosphorus pentafluoride (PF_5) is presented. *Ab initio* molecular dynamics simulations have been performed in order to generate a large number of configurations used for NMR parameters computation at the density functional theory level. Two different temperatures were set in order to highlight the effect of pseudorotation process on the NMR spectrum. Average ^{19}F chemical shifts and spin-spin coupling constants calculated for the five fluorine atoms converge towards the NMR equivalence of the five atoms when Berry pseudorotation mechanism is accounted for.

Introduction

Since several decades, phosphorus pentafluoride molecule (PF_5) has been the subject of intensive research from an experimental and theoretical point of view. This typical fluxional molecule exhibits a rapid internal conversion of axial and equatorial fluorine atoms in the D_{3h} trigonal bipyramid. Despite the fact that axial P-F bond lengths are found different from equatorial ones ($P\text{-F}_{eq} = 1.534 \text{ \AA}$; $P\text{-F}_{ax} = 1.577 \text{ \AA}$),^[1-6] ^{19}F NMR spectroscopy exhibits five equivalent fluorine atoms ($\sigma_{\text{F}} = 266 \text{ ppm}$)^[3, 7-9] and only one $^1J_{\text{P-F}}$ coupling constant (-929 Hz),^[7, 8, 10] even at low temperature (i.e. 76 K). Berry pseudorotation^[11, 12] mechanism (Scheme 1) is commonly invoked to explain the ^{19}F NMR spectrum of PF_5 and much attention has been devoted to the determination of the exchange mechanism, energy barrier and exchange rate.^[13-17]

Recent developments of various computational methods for the study of nuclear magnetic resonance spectrum provide new possibilities for the analysis and interpretation of experimental spectra. State-of-the-art *ab initio* methods allow nowadays the accurate treatment of chemical shielding and indirect spin-spin coupling constants.^[18-20] However, density functional theory (DFT) approach can be a good alternative when applied for spectroscopic parameters calculation of molecular systems which are too large to use *ab initio* methods.^[20-22] Theoretical investigations of the ^{19}F NMR spectrum of PF_5 have always

privileged the conventional static approach by computing isotropic chemical shielding constants and/or spin-spin coupling constants in vacuum at the D_{3h} equilibrium geometry. In all cases, it was found that axial fluorine atoms resonate at a different frequency than equatorial ones.^[9, 23] However, the fluorine equivalence can still be explained if the low energy barrier associated to the pseudorotation process is considered. With this additional information, a simple weighted average of the two static resonances can be performed and leads to a chemical shift that is close to the experimental value.

It is well known that realistic comparison between experimentally and theoretically calculated magnetic properties requires, in some circumstances, the modeling of thermal and solvent effects.^[19] A simple and practical way to include motional effects is to use molecular dynamics simulations performed in the canonical ensemble (NVT) to generate instantaneous configurations for the system of interest at a given temperature. Then, spectroscopic properties can be calculated as a time average along the trajectories.^[24-27] The choice of the molecular dynamics approach is determined by the fact that calculations should be done for several configurations in order to sample a sufficiently large part of the phase space accessible by the system. Thus, molecular dynamics simulations will privilege the use of suitable empirical or nonempirical potentials for large molecular system. For medium sized molecular system, such simulations can be performed nowadays using *ab initio* molecular dynamic in the framework of density functional theory. Such approach has recently been successfully employed in the case of SF_4 for which Berry pseudorotation mechanism can occur^[28] and on larger fluxional systems ($S_3N@C_{80}$ and $FeCp_2$).^[29, 30]

In this article, we present a complete theoretical investigation of the ^{19}F NMR spectrum of PF_5 in the framework of density functional theory. In a first part, conventional static approach has been performed in order to evaluate the accuracy of our theoretical strategy. Equilibrium and transition state structures have been optimized. NMR parameters (^{19}F chemical shielding and spin-spin coupling constants) have been calculated for each structure. Finally, energy barrier associated to the Berry pseudorotation mechanism has been estimated. All the results compare relatively well with others theoretical values. In a second

part, we present magnetic properties extracted from *ab initio* molecular dynamics simulations. Two sets of trajectories have been computed at two different target temperatures. The choice of both temperatures has been realized according to the *ab initio* molecular dynamics analysis of the Berry pseudorotation mechanism of PF₅ achieved by Daul et al.^[16] The first temperature has been set to 298 K in order to simulate dynamics for which Berry pseudorotation process is a rare event in the accessible time of our simulation. The second temperature was higher (1000 K) in order to increase significantly the number of pseudorotation events during the simulation time. Then, NMR properties have been calculated as an average along all the trajectories. The principal results that emerge from this study are, on one hand that the NMR spectrum (¹⁹F chemical shielding and spin-spin coupling constants) obtained using a 298 K temperature is very close to the one obtained by means of static calculations. On the other hand, NMR parameters extracted from dynamics performed at 1000 K demonstrate unambiguously that Berry pseudorotation mechanism must be taken into account in order to explain the NMR equivalence of all fluorine atoms in PF₅. It should be noted that the isotropic chemical shift obtained by mean of this molecular dynamic approach (-69 ppm) is almost identical to the one calculated using a weighted average of the static results (-68 ppm). This perfect agreement fully justifies the last computational method that uses a simple averaging of the equilibrium values.

Computational methods.

All static calculations have been performed using the Gaussian 03 suite of programs.^[31] Geometry optimizations of D_{3h} minimum and C_{4v} transition state structures have been carried out using B3PW91 hybrid DFT functional^[32-37] using effective core potential (ECP) with its associated double- ζ basis set^[38] augmented with a set of d-polarization functions.^[39] Analytic second order derivatives calculations have been carried out in order to confirm the nature of each stationary point.

Ab initio molecular dynamics simulations have been carried out using our own code that is based on Car Parrinello molecular dynamics^[40] using atom centered basis functions.^[41] In all cases, a propagation step of 0.25 fs was used with the velocity-Verlet integration scheme^[42] and the fictitious electronic mass has been set to 171 a.u. In order to investigate the influence of Berry pseudorotation

mechanism on structural and NMR characteristics, dynamic simulations have been performed at two different temperatures, 298 and 1000 K. Temperature was controlled by means of Nosé-Hoover chain of thermostats.^[43, 44] First pre-thermalization has been performed at the HF/3-21G(d) level during 10 ps using a Born-Oppenheimer approach that needs electronic energy convergence at each dynamic step. Then, thermalization and production dynamic has been done at the B3PW91 level for 10 ps more using local atom-centered basis set pseudo Car-Parrinello method.^[41] In the last case, core electrons were replaced by an effective core potential with its associated double- ζ basis set^[38] augmented with a set of d-polarization functions.^[39] A thermal Boltzmann distribution was used in order to generate the initial velocities and a total of 5 trajectories were obtained at both temperatures.

¹⁹F NMR isotropic shielding constants were computed using the gauge including atomic orbital (GIAO) approach^[45-49] and additional ¹J_{P-F} spin-spin coupling constants have also been determined.^[50, 51] PW91PW91 DFT functional^[33-37] has been employed using a double- ζ type basis set augmented by polarization function on all atoms, namely the 6-31G(d) basis set.^[52] These calculations have been carried out on characteristic structures of the potential energy surface (minimum and transition state) for static analysis and on a number of snapshots extracted from the trajectories for the dynamic study. Representative snapshots were taken each 5 fs, for a total of 2000 structures for each trajectory. Finally, ¹⁹F isotropic chemical shifts δ_F have been calculated using CFCI₃ as reference compound. Because shielding constant values depend on the theoretical model used to calculate them, ¹⁹F isotropic shielding constant of CFCI₃ has been determined either by static calculation or by the dynamic approach described previously (see results and discussion for details). By static, a value of 157.61 ppm has been obtained and for dynamic calculations, the shielding constant is equal to 151.11 ppm and 135.87 ppm at 298 K and 1000 K, respectively.

Results and Discussion

Static approach. From a static point of view, our results are in accordance with others data that can be extracted from the literature and are presented in Figure 1 and Table 1. The equilibrium geometry adopts a D_{3h} symmetry with two different P-F bond lengths, one associated to axial fluorine atoms ($P-F_{ax}$ bond length= 1.600 Å) and the other to equatorial ones ($P-F_{eq}$ bond length= 1.567 Å) close to others structures obtained either experimentally

($P-F_{eq} = 1.534 \text{ \AA}$; $P-F_{ax} = 1.577 \text{ \AA}$)^[11] or theoretically ($P-F_{eq}$ and $P-F_{ax}$ bond lengths ranging from 1.528 to 1.566 \AA and from 1.563 to 1.602 \AA , respectively).^[16, 17, 53, 54] The reaction path associated to the Berry pseudorotation mechanism proceeds through a transition state of C_{4v} symmetry. For this structure, four equivalent fluorine atoms exhibit a P-F bond lengths of 1.591 \AA while the remaining pivot fluorine, reveals a shorter P-F bond length (1.549 \AA). For this transition state structure, one can only compare our results with other theoretical calculations ($P-F_{pivot}$ distance between 1.518 and 1.556 \AA ; other P-F bond length between 1.556 and 1.599 \AA)^[16, 17, 53] and the agreement is fairly good exhibiting a noticeable decrease of the pivot fluorine P-F bond length. Finally, electronic and Gibbs free energy barriers associated to the Berry pseudorotation are equal to $\sim 4 \text{ kcal.mol}^{-1}$. As for structural properties, the activation energy is found close to others theoretical approaches (from 2.76 to 5.07 kcal.mol^{-1})^[13, 14, 16, 17, 53, 55] or experimental estimation (from 3.04 to 3.91 kcal.mol^{-1}).^[55-58]

Concerning ^{19}F NMR spectrum associated to the D_{3h} equilibrium structure, isotropic shielding constants obtained by the theoretical approach used in this work ($\sigma_{F_{eq}} = 229.08 \text{ ppm}$; $\sigma_{F_{ax}} = 220.32 \text{ ppm}$ see Table 2) are smaller than those calculated by more sophisticated approaches such as CCSD ($\sigma_{F_{eq}} = 298.20 \text{ ppm}$; $\sigma_{F_{ax}} = 292.22 \text{ ppm}$)^[23] or the one determined experimentally ($\sigma_F = 266 \text{ ppm}$).^[3, 9] However, the difference between the shielding of axial and equatorial fluorine atoms remains closed to 10 ppm that was already observed by all cited theoretical works. Shielding constants computed at the DFT level are often significantly too deshielded.^[59, 60] Indeed, shielding calculation needs a good description of the electronic structure and consequently, the use of a highly correlated method associated to an extended basis set is necessary.^[21] A way to avoid partially this inaccuracy is to determine isotropic chemical shifts relative to a selected reference. In our case, we have calculated the ^{19}F chemical shielding of CFCl_3 using the same theoretical approach (157.61 ppm) and evaluated the ^{19}F chemical shift of PF_5 : $\delta_F = \sigma_F(\text{CFCl}_3) - \sigma_F(\text{PF}_5)$. As a consequence, the errors committed for both calculations are partially cancelled and the obtained chemical shifts (-62.71 and -71.47 ppm for axial and equatorial fluorine respectively) are closed to the experimental value (-77 ppm).^[3] The evaluation of ^{19}F chemical shifts associated to the C_{4v}

transition state structure reveals two different types of fluorine atoms that resonate at -117.70 ppm (pivot atom) and -38.46 ppm.

Finally, spin-spin coupling constants have been calculated and it was found that $^1J_{P-F}$ of axial atoms is smaller than the coupling of equatorial ones at the equilibrium structure (see Table 2) in accordance with CCSD calculations^[23]. The calculation of spin-spin coupling constants for the C_{4v} transition state geometry indicates that the all $^1J_{P-F}$ are almost identical. It must be noted that the coupling constants of the equilibrium geometry are 160 Hz smaller than the CCSD ones and that we underestimate the average value by 170 Hz compared to experiment (-929 Hz).^[10] It is well known that while DFT performs quite well for spin-spin coupling constants, certain couplings, especially thus involving fluorine, are less accurately predicted by DFT methods.^[61-63] However, while these coupling constant calculations are less accurate, the difference between axial and equatorial $^1J_{P-F}$ is identical to the one determined using highly correlated method (177 Hz). Consequently, while these results seem not very accurate if one considers absolute values, the structural and spectroscopic relative behaviors of axial and equatorial fluorine atoms are correctly described. Thus, neither of the two characteristic structures of the potential energy surface (i.e. *minimum* and transition state) can explain the experimentally observed NMR equivalence of all fluorine atoms. Nevertheless, if the low energy barrier associated to Berry pseudorotation mechanism is considered, it is clear that the F atoms will be exchanged and thus equivalent on the NMR time scale. From a theoretical point of view, it is therefore evident that dynamic averaging must be taken into account to answer the question of fluorine atom equivalence.

Dynamic simulations. *Ab initio* molecular dynamics have been performed using two different temperatures in order to analyze the influence of Berry pseudorotation on the NMR values. One set of molecular dynamic simulations has been computed at the 298 K standard room temperature. All these trajectories are characterized by geometrical fluctuations around the D_{3h} equilibrium geometry and no Berry pseudorotation mechanism is observed. Consequently the mean structure of the molecular system that can be extracted from all trajectories is similar to the minimum structure (see figure 1). These results do not indicate

that Berry pseudorotation mechanism does not occur at this temperature but rather that our simulation time is not sufficiently large to correctly sample the whole phase space associated to this temperature. Similar results were obtained by Daul et al.^[16] using a 180 K temperature for which experiment argues that Berry pseudorotation must occur.

¹⁹F isotropic shielding constant calculations have been performed on 2000 structures for each trajectory leading to a total of 10000 shielding values (see computational details). The evolution of the ¹⁹F shielding average as a function of the number of structures has been calculated for all fluorine atoms (See Figure 2). These averages converge rapidly toward mainly two shielding constants that can be attributed to axial and equatorial fluorine atoms. The two average shielding values (223.92 ± 0.53 and 213.87 ± 0.01 ppm for equatorial and axial fluorine, respectively) are different than those obtained by static calculations (229.08 and 220.32 ppm for equatorial and axial fluorine, respectively) exhibiting a difference of 5-6 ppm. However, the difference between axial and equatorial shielding remains in the range of 10 ppm that was observed by static calculations. The shielding difference between static and dynamic calculations can be interpreted in terms of intramolecular dynamic including mainly bond stretch vibrations. As a matter of fact, while the mean structure observed at 298 K is close to the theoretical static D_{3h} geometry, interatomic distances explore a phase space that is larger. The decrease of ¹⁹F chemical shielding as a function of temperature has already been observed experimentally on PF_5 ^[10] or theoretically for different systems.^[25, 26] Consequently, determination of chemical shifts needs to use a chemical shielding reference computed using the same theoretical approach especially taking into account thermal effects. The ¹⁹F shielding constant of $CFCl_3$ have been calculated by performing *ab initio* molecular dynamics on this molecular system using the same procedure than for PF_5 at 298 K. The mean shielding obtained for $CFCl_3$ at 298 K is 151.11 ppm, 6.5 ppm lower than the static reference value (157.61 ppm). Calculation of ¹⁹F chemical shifts of PF_5 obtained using this reference gives chemical shift of axial and equatorial fluorine (-62.76 and -72.81 ppm for axial and equatorial fluorine atoms, respectively) close to the static results, as expected. From these first dynamics, it is clear that if the dynamic takes into account only vibrationnal motion around

the equilibrium, i.e. absence of Berry pseudorotation mechanism, axial and equatorial fluorine atoms remain non equivalents.

In order to obtain a better sampling of the phase space on the whole potential energy surface, the same dynamical analysis procedure has been performed at 1000 K. According to Daul et al. molecular dynamic work,^[16] it is accepted that Berry pseudorotation mechanism will take place if such temperature is employed. For the five trajectories computed at this higher temperature, several Berry pseudorotation events were observed and the average structure extracted from these simulations leads to five identical P-F bond lengths (1.59 Å) associated to a deviation that is evidently larger than for dynamics computed at the lower temperature ($\pm \sim 0.2$ Å at 1000 K compared to $\pm \sim 0.1$ Å at 298 K) (see Figure 1). During a total simulation time of 10 ps, depending on the initial conditions of each trajectory, between 9 and 22 pseudorotation processes are observed, leading to an average value of 14 pseudorotation mechanisms. This behavior is fairly closed to the one observed by C. Daul *et al.*^[16] that report seven pseudorotation for a total simulation time of 4.25 ps. For all processes, the molecule proceed via a structure that is closed to the C_{4v} transition state, the geometry being different from the exact transition state because of stretching and bending vibration modes. The time necessary for the system to accomplish such process - to go from on equilibrium valley to another one - is always equal to ~ 200 fs. It must be noted that no turnstile rotation mechanism^[64] has been observed during all simulations that were performed at this temperature. This is consistent with the energy barrier associated to the turnstile rotation process that has been previously calculated and found 5 times larger than the one associated to pseudorotation (i.e. 18.1 kcal.mol⁻¹).^[14] Consequently, the system needs much more energy to perform such turnstile rotation and this event will be rare compared to Berry pseudorotation on the time scale of our dynamics.

¹⁹F isotropic shielding calculations have been performed using the same procedure than previously (2000 structures for each trajectory) and the evolution of the shielding average as a function of the number of structures has been calculated for all fluorine atoms (See Figure 3). All averages almost converge toward approximately one shielding value that

is estimated to 205.09 ± 1.33 ppm if the mean value of the five final average shielding constants is determined. The fact that we did not find five identical chemical shielding values indicates that our statistic ensemble of configurations seems not large enough. Nevertheless, the convergence behavior is different from the one observed at 298 K and one can safely conclude that all shielding constants will converge towards five equivalent values if a larger number of configurations is taken into account. As already observed for dynamic performed at 298 K, the shielding obtained at the highest temperature has considerably decreased compare to static calculations or molecular dynamic simulations at 298 K. Consequently, the ^{19}F shielding of CFCl_3 has been computed using molecular dynamic simulations performed at 1000 K. At this temperature, the mean chemical shielding was estimated to 135.87 ppm and a value of -69.22 ppm was found for the ^{19}F chemical shift of PF_5 , in relatively good agreement with experiment (-77 ppm).^[3]

As for the previous analysis, the study of the $^1J_{P-F}$ spin-spin coupling constants behavior has also been investigated at both temperatures. The conclusion that emerges from this final analysis is comparable to the ones obtain previously. At 298 K, average J couplings converge towards two values (-1167 ± 0.62 and -998.30 ± 0.05 Hz, for axial and equatorial atoms, respectively, see Figure 4a) that are close to the static results (see Table 1) while all five average coupling constants almost converge towards the same mean value (-1103.73 ± 13.67 Hz, see Figure 4b) at 1000 K. While the average coupling constant is different from the experimental one (-929 Hz), dynamics computed using a 1000 K temperature that involve several pseudorotation processes clearly demonstrate the existence of only one coupling constant when such mechanism is accounted for. The difference between theoretical and experimental data is mainly due to the theoretical level that we use for our calculations. In order to obtain more accurate results, one should have used highly correlated method such as coupled clusters associated to a large basis set. However, if one considers the number of calculations needs to reach a quasi convergence of the average value, this represents a considerable computational effort and will not modify the principal result that concerns the existence of only one spin-spin coupling constant.

While the strategy used to compute NMR parameters leads to suitable results compared to experimental data, the computational effort necessary to perform this task remains important (i.e. 2000 NMR calculations for each trajectory). In order to check the opportunity to reduce the number of NMR calculation steps, we have analyzed the behavior of the chemical shielding and spin-spin coupling constants average as a function of the number of configurations taken for properties determination. This analyze has been performed on the trajectories simulated at 1000 K because the configuration sampling is more crucial for this temperature than for 298 K where only fluctuations around the equilibrium structure are observed. We have thus calculated the average value of the chemical shielding and the spin-spin coupling constant as a function of the interval between two consecutive snapshots as well as the standard deviation of both parameters (Results are displayed on Figure 5a and 5b). These last quantities can then be used as a convergence criterion - the smallest these quantities are the best the convergence is achieved. As the interval between each snapshots increases, NMR parameters (average values and standard deviations) slightly differ from the values obtained with a 5 fs interval (chemical shielding 205.09 ± 1.33 ppm and spin-spin coupling constants -1103.73 ± 13.67 Hz). When the interval becomes larger than 300 fs, more important fluctuations of both NMR parameters are observed. Moreover, standard deviations become more important leading to a poorer convergence of our calculations. As a consequence, one can conclude that a satisfactory convergence is reached at the level of a 300 fs time difference between individual frames. By using such interval, one could then reduce the number of calculations by a factor 60 (~167 NMR calculations instead of 10000) that corresponds to a less important computational effort.

Conclusions

We have presented a theoretical investigation of the ^{19}F NMR spectrum of PF_5 in the framework of density functional theory. In a first part, conventional static approach has been employed in order to check the validity of DFT approach for the calculation of both ^{19}F NMR chemical shielding and spin-spin coupling constants. The results obtained are in relatively

good agreement with previously reported values especially if the relative behavior of axial and equatorial fluorine atoms is considered either from a structure point of view or from spectroscopic considerations. However, the low energy barrier associated to the pseudorotation mechanism must be invoked in order to conclude on the NMR equivalence of fluorine atoms. In the second part, *ab initio* molecular dynamics have been simulated in order to generate a number of different configurations sufficiently large to allow the computation of NMR parameters as an average on the trajectories. Two temperatures have been set in order to emphasize the importance of Berry pseudorotation mechanism for the interpretation of NMR spectrum. ^{19}F chemical shifts and spin-spin coupling constants obtained from simulations performed at 298 K, for which no pseudorotation has been observed, are close to the ones computed by static approach on the equilibrium geometry. On the other hand, trajectories computed at 1000 K imply several pseudorotation processes and either ^{19}F chemical shifts or spin-spin coupling constants converge towards one value. This demonstrates the equivalence of all five fluorine atoms in the NMR spectrum and highlights the necessity to invoke Berry pseudorotation mechanism to interpret PF_5 NMR spectrum as suggested several decades ago. From a practical point of view, chemical shifts computation needs a correct description of the reference compound. Indeed, it is demonstrated that the theoretical approach used for shielding constant calculation of the reference must be identical to the one used for the molecular system of interest if quantitative results are expected.

Acknowledgements

We acknowledge the French Ministry of Research for supporting this work by a grant (ACI "jeunes chercheurs" n°4009)

References.

- [1] K. W. Hansen, L. S. Bartell, *Inorg.Chem.* **1965**, 4, 1775.
- [2] R. R. Holmes, *Acc.Chem.Res.* **1972**, 5, 296.
- [3] R. R. Holmes, *Pentacoordinated Phosphorus-I and II, Monographs 175 and 176*, American Chemical Society, Washington,D.C., **1980**.
- [4] R. W. Shaw, T. X. Carroll, T. D. Thomas, *J.Am.Chem.Soc.* **1973**, 95, 2033.
- [5] R. W. Shaw, T. X. Carroll, T. D. Thomas, *J.Am.Chem.Soc.* **1973**, 95, 5870.
- [6] L. O. Brockway, J. Y. Beach, *J.Am.Chem.Soc.* **1938**, 60, 1836.
- [7] H. S. Gutowsky, C. J. Hoffmann, *J.Chem.Phys.* **1951**, 19, 1259.
- [8] H. S. Gutowsky, D. W. McCall, C. P. Slichter, *J.Chem.Phys.* **1953**, 21, 279.
- [9] P. Lazzeretti, J. A. Tossell, *J.Magn.Res.* **1986**, 70, 461.
- [10] C. J. Jameson, A. K. Jameson, S. Wille, *J.Phys.Chem.* **1979**, 83, 3372.
- [11] R. S. Berry, *J.Chem.Phys.* **1960**, 32, 933.
- [12] R. S. Berry, *Rev.Mod.Phys.* **1960**, 32, 447.
- [13] H. Wasada, K. Hirao, *J.Am.Chem.Soc.* **1992**, 114, 16.
- [14] A. Strich, A. Veillard, *J.Am.Chem.Soc.* **1973**, 95, 5574.
- [15] J. Breidung, W. Thiel, A. Komornicki, *J.Phys.Chem.* **1988**, 92, 5603.
- [16] C. Daul, M. Frioud, O. Schafer, A. Selloni, *Chem.Phys.Lett.* **1996**, 262, 74.
- [17] A. Caligiana, V. Aquilanti, R. Burcl, N. C. Handy, D. P. Tew, *Chem.Phys.Lett.* **2003**, 369, 335.

- [18] J. Gauss, J. F. Stanton, *Adv.Chem.Phys.* **2002**, 123, 355.
- [19] T. Helgaker, M. Jaszunski, K. Ruud, *Chem.Rev.* **1999**, 99, 293.
- [20] J. Vaara, J. Jokisaari, R. E. Wasylishen, D. L. Bryce, *Prog.Nucl.Magn.Reson.Spectrosc.* **2002**, 41, 233.
- [21] M. Bühl, M. Kaupp, O. L. Malkina, V. G. Malkin, *J.Comp.Chem.* **1999**, 20, 91.
- [22] C. J. Jameson, A. C. de Dios, *Spec.Per.Reps. NMR* **2003**, 32, 43.
- [23] M. Jaszunski, *Chem.Phys.Lett.* **2004**, 385, 122.
- [24] D. Sebastini, M. Parrinello, *Chem.Phys.Chem* **2002**, 3, 675.
- [25] M. Bühl, *J.Phys.Chem.A* **2002**, 106, 10505.
- [26] T. C. Ramalho, M. Bühl, *Magn.Reson.Chem.* **2005**, 43, 139.
- [27] O. Crescenzi, M. Pavone, F. De Angelis, V. Barone, *J.Phys.Chem.B* **2005**, 109, 445.
- [28] M. Pavone, V. Barone, I. Ciofini, C. Adamo, *J.Chem.Phys.* **2004**, 120, 9167.
- [29] T. Heine, K. Veitze, G. Seifert, *Magn.Reson.Chem.* **2004**, 42, S199.
- [30] M. Bühl, S. Grigoleit, *Organomet.* **2005**, 24, 1516.
- [31] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, Jr., J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B.

Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Revision A.9 ed.; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA 1998.*

[32] A. D. J. Becke, *J.Chem.Phys.* **1993**, *98*, 5648.

[33] J. P. Perdew in *Electronic Structure of Solid.* (Eds.: P. Ziesche and H. Eschrig), Akademie Verlag, Berlin, **1991**, p 11.

[34] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys.Rev.B* **1992**, *46*, 6671.

[35] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys.Rev.B* **1993**, *48*, 4978.

[36] J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Phys.Rev.B* **1996**, *54*, 16533.

[37] K. Burke, J. P. Perdew, Y. Wang, *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*, (Eds.: J. F. Dobson, G. Vignale, M. P. Das), Plenum, **1998**.

[38] A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preub, *J.Mol.Phys.* **1993**, *80*, 1431.

[39] L. Maron, C. Teichtel, *Chem.Phys.* **1998**, *237*, 105.

[40] R. Car, M. Parrinello, *Phys.Rev.Lett.* **1985**, *55*, 2471.

[41] C. Raynaud, L. Maron, J.-P. Daudey, F. Jolibois, *Phys.Chem.Chem.Phys.* **2004**, *6*, 4226.

[42] L. Verlet, *Phys.Rev.* **1967**, *159*, 98.

[43] S. Nosé, *J.Chem.Phys.* **1984**, *81*, 511.

[44] W. G. Hoover, *Phys.Rev.A* **1985**, *31*, 1695.

[45] F. London, *J.Phys.Radium.* **1937**, *8*, 397.

[46] R. Ditchfield, *Mol.Phys.* **1974**, *27*, 789.

- [47] J. L. Dodds, R. McWeeny, A. J. Sadlej, *Mol.Phys.* **1980**, *41*, 1419.
- [48] R. McWeeny, *Phys.Rev.* **1962**, *126*, 1028.
- [49] K. Wolinski, J. F. Hilton, P. Pulay, *J.Am.Chem.Soc.* **1990**, *112*, 8251.
- [50] T. Helgaker, M. Watson, N. C. Handy, *J.Chem.Phys.* **2000**, *113*, 9402.
- [51] V. Sychrovsky, J. Grafenstein, D. Cremer, *J.Chem.Phys.* **2000**, *113*, 3530.
- [52] J. B. F. Description of basis sets can be found in the following: Foresman, A. Frisch, *In Exploring chemistry with electronic structure methods 2nd Ed* **1998**, Gaussian Inc: Pittsburgh.
- [53] C. J. Marsden, *J.Chem.Soc. Chem.Coomun.* **1984**, 401.
- [54] C. J. Marsden, *J.Chem.Phys.* **1987**, *87*, 6626.
- [55] V. P. Spiridonov, A. A. Ischenko, L. S. Ivashkevich, *J.Mol.Struct.* **1981**, *72*, 153.
- [56] L. S. Bernstein, J. J. Kim, K. S. Pitzer, S. Abramowitz, I. W. Levin, *J.Chem.Phys.* **1975**, *62*, 3671.
- [57] L. S. Bernstein, S. Abramowitz, I. W. Levin, *J.Chem.Phys.* **1976**, *64*, 3228.
- [58] P. Meakin, E. L. Muettterties, J. P. Jesson, *J.Am.Chem.Soc.* **1972**, *94*, 5271.
- [59] P. J. Wilson, R. D. Amos, N. C. Handy, *Mol.Phys.* **1999**, *97*, 757.
- [60] P. J. Wilson, D. J. Tozer, *Chem.Phys.Lett.* **2001**, *337*, 341.
- [61] T. Helgaker, M. Watson, N. C. Handy, *J.Chem.Phys.* **2000**, *113*, 9402.
- [62] O. L. Malkina, D. R. Salahub, V. G. Malkin, *J.Chem.Phys.* **1996**, *105*, 8793.
- [63] M. Pecul, T. Helgaker, *Int.J.Mol.Sci.* **2003**, *4*, 143.

[64] I. Ugi, F. Ramirez, D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel, P. Gillespie, *Angew.Chem.* **1970**, 82, 766; *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.* **1970**, 9, 725.

Received: ((will be filled in by the editorial staff))

Published online on ((will be filled in by the editorial staff))

Captions:

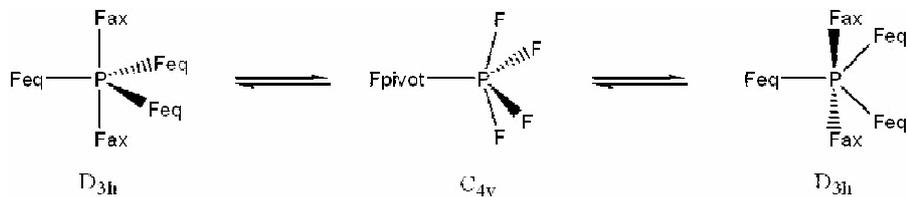
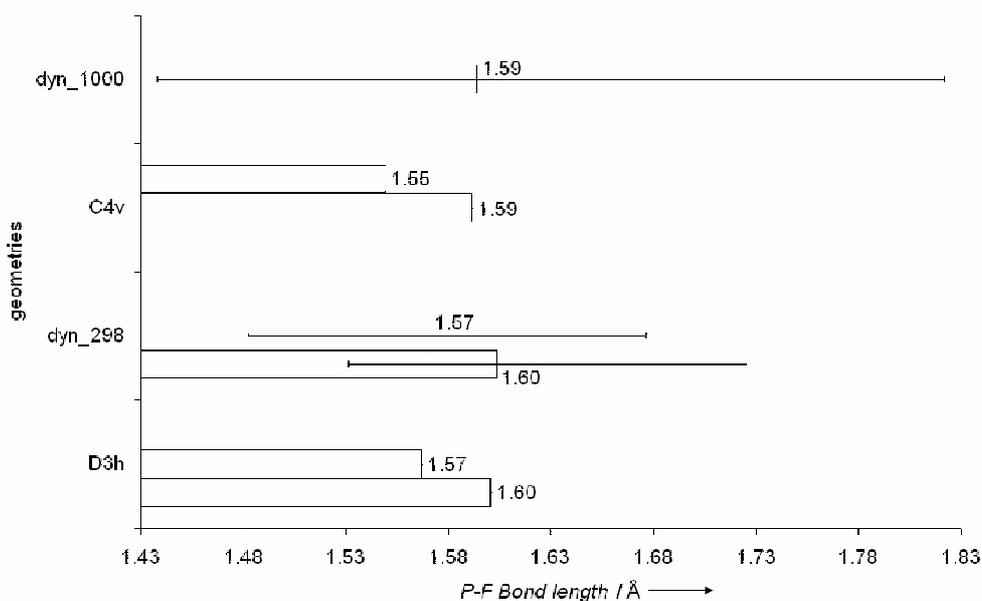
Scheme 1. Berry pseudorotation mechanism in PF_5 .

Figure 1. Characteristic P-F bond lengths (in Angstrom). D_{3h} and C_{4v} structures: bond lengths from geometry optimization. Dynamic simulations (dyn_298 and dyn_1000): average structure calculated using all computed steps of each trajectory. The error bar corresponds to the maximum and minimum values explored by all dynamics at each temperature.

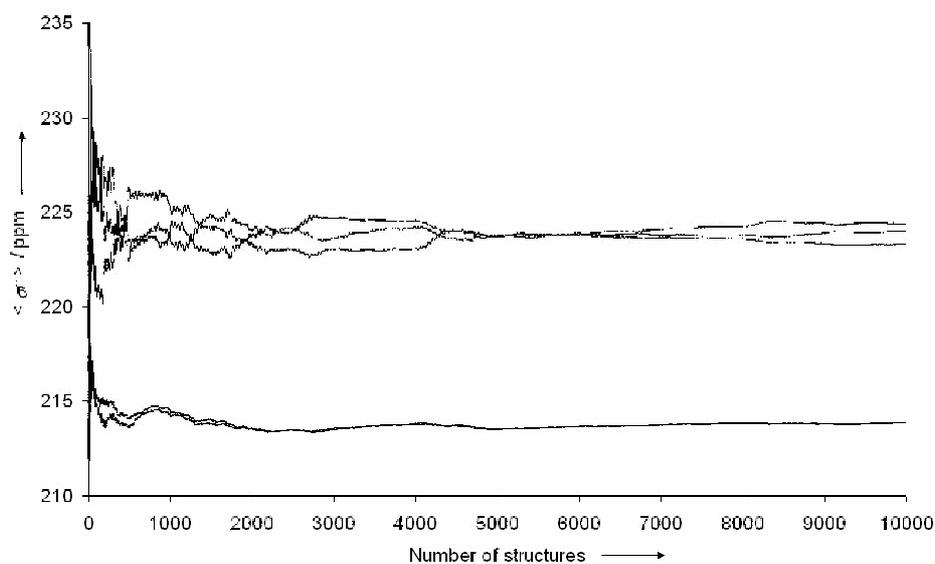


Figure 2. ^{19}F shielding average evolution as a function of the number of structures for the five fluorine atoms. Structures used for NMR calculations were extracted from dynamic simulations performed at 298 K.

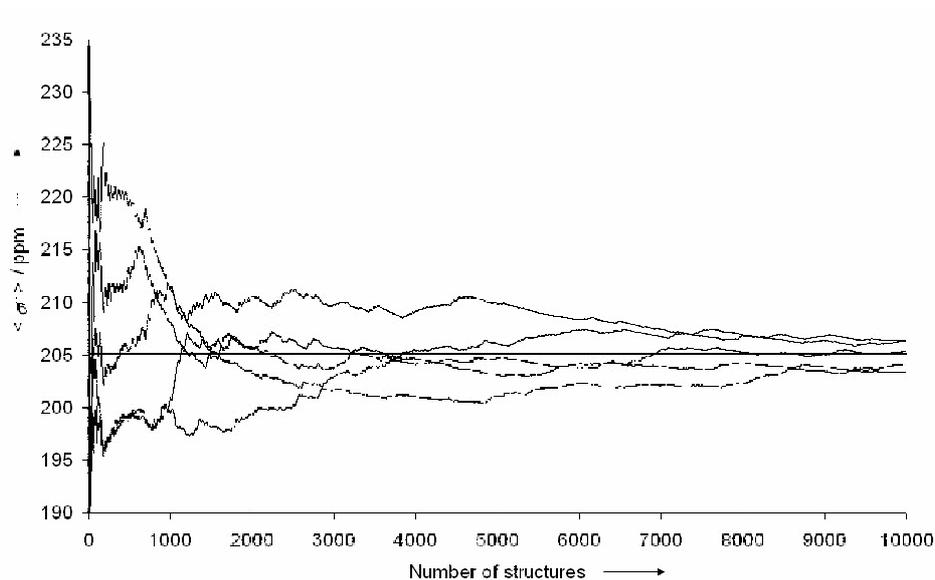


Figure 3. ^{19}F shielding average evolution as a function of the number of structures for the five fluorine atoms. Structures used for NMR calculations were extracted from dynamic simulations performed at 1000 K. The horizontal line corresponds to the final average value.

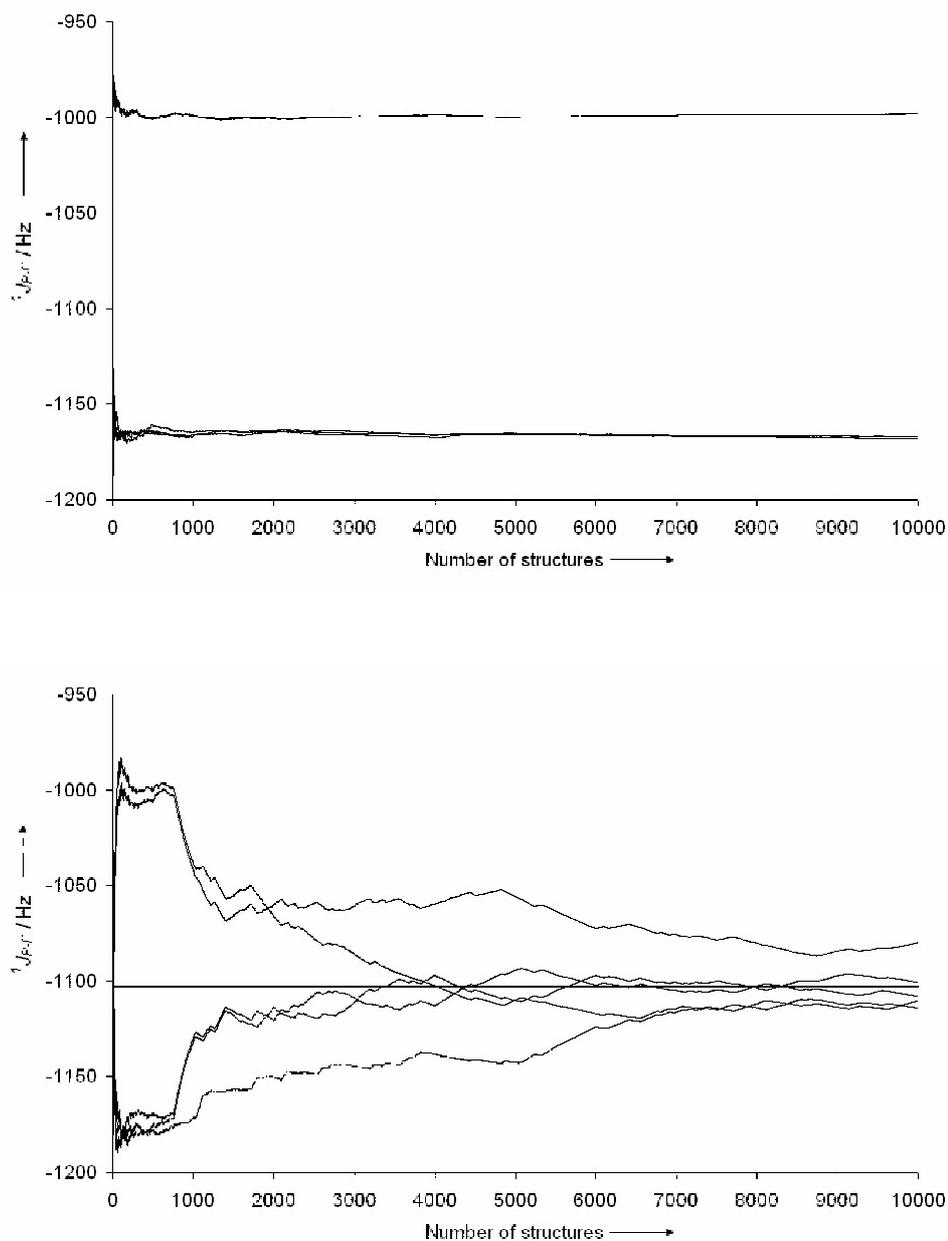


Figure 4. $^1J_{P-F}$ spin-spin coupling constant average evolution as a function of the number of structures. Structures used for NMR calculations were extracted from dynamic simulations performed at 298 K (a) and 1000 K (b). The horizontal line in (b) corresponds to the final average value.

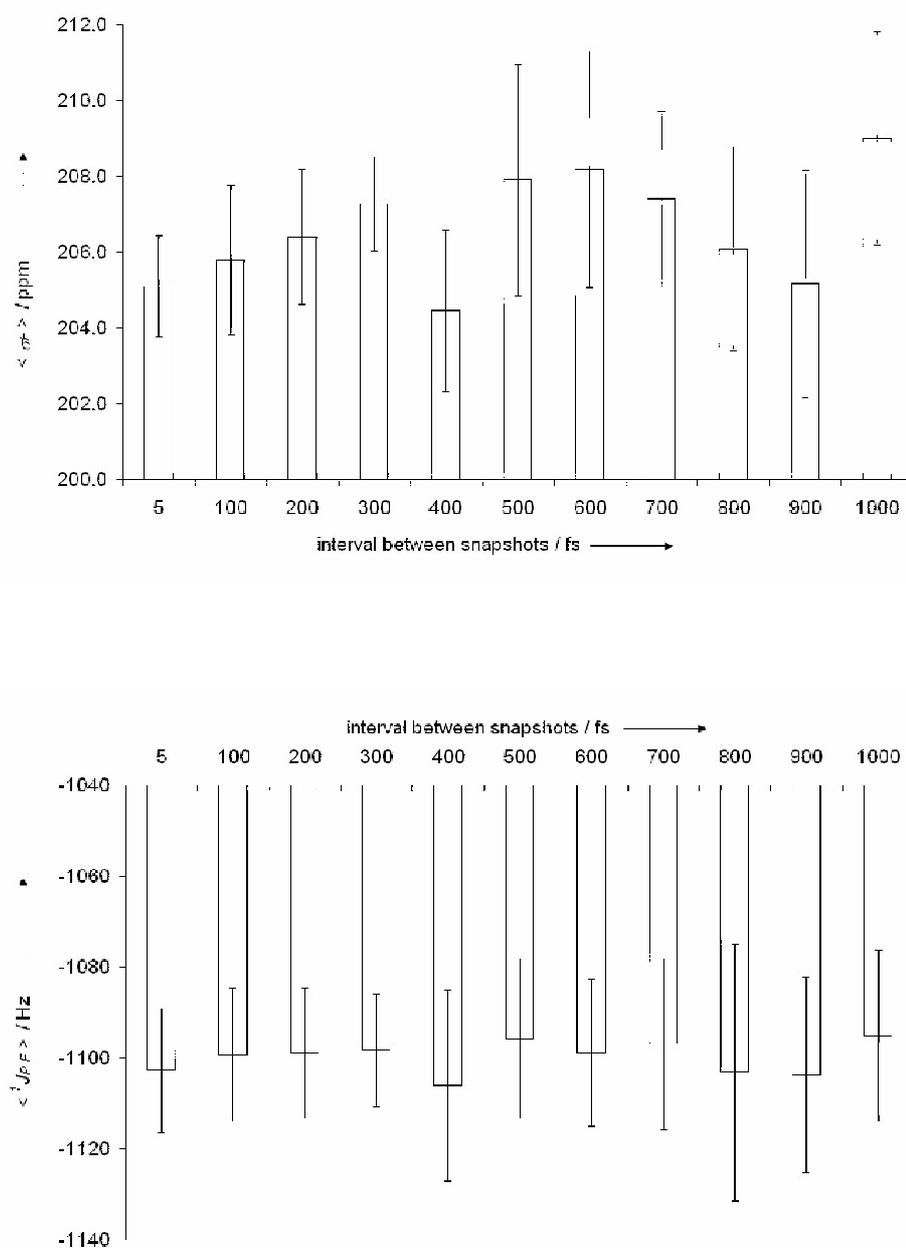


Figure 5. ^{19}F shielding average (a) and $^1\text{J}_{\text{P-F}}$ spin-spin coupling constant average (b) together with their associated standard deviation as a function of the interval between two consecutive snapshots. Structures used for NMR calculations were extracted from dynamic simulations performed at 1000 K.

Table 1. Geometries and activation energies of PF₅ from static calculations and experiments^[a]

	D _{3h}	P-F _{ax}	P-F _{eq}	C _{4v}	P-F _{pivot}	P-F
This work ^[b]		1.600	1.567		1.549	1.591
Theoretical ^[16]		1.563 - 1.602	1.528 - 1.566		1.518 - 1.556	1.556 - 1.599
Theoretical ^[17]		1.580	1.535		1.535	1.580
Theoretical ^[53]		1.575	1.537		1.521	1.562
Experiment ^[1-6]		1.577	1.534		-	-
Activation energies						
This work ^[c]		3.7 (4.1)				
Theoretical ^[d]		2.76 - 5.07				
Experiment ^[e]		3.04 - 3.91				

[a] Bond lengths (P-F) in Angstrom. Energy barriers in kcal.mol⁻¹. For atom and structure identification, see Scheme 1. [b] B3PW91/ECP calculations for geometry optimizations. [c] Value in parenthesis corresponds to the Gibbs free energy. [d] From references.^[13, 14, 16, 17, 53] [e] From references.^[55-58]

Table 2. NMR data of PF ₅ from static calculations and experiments ^[a]						
	D _{3h}	F _{ax}	F _{cq}	C _{4v}	F _{pivot}	F
σ_F (this work) ^[b]		220.32	229.08		275.31	196.06
σ_F (CCSD) ^[23]		292.22	298.20		-	-
σ_F (Exp) ^[3, 7-9]		266.00	266.00		-	-
δ_F (this work) ^[b]		-62.71	-71.47		-117.70	-38.45
δ_F (Exp) ^[3, 7, 8]		-77.00	-77.00			
$^1J_{P-F}$ (this work) ^[b]		-991	-1168		-1086	-1092
$^1J_{P-F}$ (CCSD) ^[23]		-831	-1009			
$^1J_{P-F}$ (Exp) ^[3, 7, 8, 10]		-929	-929			

[a] Chemical shielding and chemical shift (relative to CFCl₃) in ppm; Spin-spin coupling constant in Hz. For atom and structure identification, see Scheme 1. [b] B3PW91/ECP calculations for geometry optimizations; PW91PW91/6-31G(d) calculations for NMR parameters.

III.5 Simulation de spectres UV-visible

La prédiction par les méthodes de la chimie théorique des caractéristiques UV-visible des molécules relève des méthodes permettant une description relativement précise des états excités. Néanmoins, comme dans le cas précédent, ces méthodes ne tiennent pas compte, *a priori*, des effets de température sur les spectres obtenus. D'un autre côté, la spectroscopie UV-visible est une spectroscopie « rapide » vis-à-vis des temps vibrationnels caractéristiques moléculaires. Or les mesures expérimentales ne sont pas réalisées sur une seule molécule mais sur un ensemble macroscopique, le spectre résultant est alors la somme des différentes transitions électroniques observées pour chaque molécule de l'échantillon. Nous présentons par la suite un article, à propos de la simulation de spectres UV-visibles d'une molécule : la β -ionone.

III.6 Article — C. Raynaud *et al.*, soumis à *J. Mol. Struct.*

De la même façon que dans l'exemple précédent, la dynamique moléculaire *ab initio* à température finie peut être utilisée pour générer un ensemble de structures géométriques. Cet article traite de la simulation du spectre UV-visible d'une molécule organique : la β -ionone. Le spectre simulé est tout à fait satisfaisant par rapport au spectre d'absorption électronique expérimental, en terme de position, forme et hauteur relative des différentes bandes. Il faut noter que la structure électronique de ce composé a été décrite par la méthode hybride ONIOM [83] (cf. partie B § VI p. 47) : le chromophore, *i.e.* le système π , a été traité à « haut » niveau par une méthode de DFT et le « reste » de la molécule a été représenté à l'aide d'une méthode semi-empirique, AM1 [115]. Seule la fonction d'onde associée à la partie modèle décrite par la DFT a été propagée « classiquement » selon la méthode développée durant cette thèse ; lors des calculs semi-empiriques, l'énergie a été minimisée en chaque point de la trajectoire. Notons enfin que pour réaliser ces trajectoires, les gradients de chaque calcul doivent être recombinaés afin d'obtenir les gradients du système global [84].

Ab initio molecular dynamics simulation of the UV absorption spectrum of β -ionone

Christophe Raynaud, Romuald Poteau, Laurent Maron,* Franck Jolibois

5th September 2005

Laboratoire de Physique Quantique (UMR5626 du CNRS), IRSAMC
Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex, France

Abstract

Ab initio molecular dynamics have been performed at the ONIOM(B3LYP/3-21G(d):AM1) level of calculation in order to study the link between the exploration of interconversion pathways of the β -ionone compound and its UV absorption spectrum. Absorption spectra were obtained by TDDFT(B3LYP/6-31G*) calculations which account for bulk solvent effects performed on geometries picked on different molecular dynamic trajectories. We show that, beyond the usual theoretical interpretation of UV spectra in terms of vertical excitation energies and associated oscillator strengths obtained on a single geometry, the coupling of various strategies (*i.e.* *ab initio* molecular dynamics, hybrid QM/MM methods, solvent described by polarizable continuum models and TDDFT) is now easily feasible on large molecules and provides theoretical absorption spectra which take into account dynamical effects. In that context, our code based on *ab initio* molecular dynamics using Gaussian-type orbitals, is able to integrate several theoretical methods.

Keywords : TDDFT, molecular dynamics, ionone

1 Introduction

Ionone is used in perfumery, flavoring, and vitamin A (retinol) production for cosmetics and toiletries, the β isomer showing a less floral odour than the α . β -ionone shares with retinal some structural and bonding features and can be considered as a relevant model of retinal for the purpose of evaluating dynamical processes on such systems. α -ionone (4-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-3-buten-2-one) and β -ionone (4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-3-buten-2-one) exhibit very different UV absorption spectra (figure 1), with a single band for α -ionone at $\lambda_{\max} = 227$ nm ($\epsilon_{\max} = 14250$ L.mol⁻¹.cm⁻¹) and two bands for β ionone at $\lambda_{\max} = 219$ nm and $\lambda_{\max} = 295$ nm ($\epsilon_{\max} = 5750$ L.mol⁻¹.cm⁻¹ and $\epsilon_{\max} = 9450$ L.mol⁻¹.cm⁻¹, respectively). This can be related to different chromophores, since α -ionone has two chromophores, *i.e.* ethylene-like (C=C) and enone (C=C-C=O), whereas in β -ionone the conjugation of the two π systems leads to a single dienone chromophore (C=C-C=C-C=O). By the way, Woodward-Fieser rules provide theoretical λ_{\max} which, among several effects, take into account the extent of conjugation in β -ionone. Application of these rules yields $\lambda_{\max} = 227$ nm and $\lambda_{\max} = 299$ nm for α - and β -ionone respectively, thus being unable to explain the high-energy band of the second compound.

Our goal is firstly to assign the experimental bands by a theoretical study of the lowest excited states of ionone, and secondly to estimate the modification of the theoretical absorption spectrum when taking into account the effect of temperature on the motion of nuclei. As a matter of fact, β -ionone can undergo three types of conformational interconversions : rotation around the diene single bond; rotation around the enone single bond; cyclohexene ring inversion. According to ¹H NOE NMR, the *s-cis* diene conformation of β -ionone in solution is dominant, but this compound probably also exists in its *s-trans* form (figure 2).¹ It is also interesting to mention that the isolation of the *s-trans* and the *s-cis* conformers as inclusion complexes with different hosts compounds has been reported.² We shall see in the following that several stationary points (isomers, stereoisomers and the corresponding saddle points) can be identified on the potential energy surface (PES), and β -ionone can thus be considered as a structurally versatile compound, considering the rather small barrier heights between isomers. Accordingly, a coupled “excited states calculation/*ab initio* molecular dynamics” approach on

*corresponding author : laurent.maron@irsamc.ups-tlse.fr

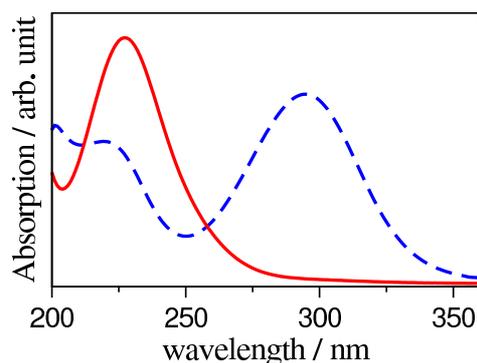


Figure 1: Experimental absorption spectra of α -ionone (plain line) and β -ionone (dashed line) in ethanol. Concentrations : 5.39×10^{-5} M (α) ; 6.54×10^{-5} M (β).

such systems is certainly desirable. This was already suggested in Ref. 3 in the case of Schiff bases of β -ionone, but to our knowledge it has not been accomplished.

We have used the following methods : (i) density functional theory (DFT) for calculating the electronic ground state⁴ (ii) hybrid methods which consist in partitioning a molecule in two unequal parts, the smallest one being generally considered at a higher level of calculation than the largest one.⁵ The ONIOM method⁶ was used in the present work (iii) time-dependent DFT (TDDFT) for the computation of electronic excited states^{7,8} (iv) the solvent is represented by a solvation model : the polarizable continuum model (PCM),⁹ in its nonequilibrium formulation for the calculation of excited state properties.¹⁰⁻¹² (v) *ab initio* molecular dynamics (AIMD). The AIMD machinery is provided by the Geraldyn program.¹³

The conjunction of these methods appears effective in reproducing spectroscopic data of molecules in solution. In that context, AIMD allows to take into account temperature effects on band positions, intensities and widths. In a recent work, Crescenzi *et al.* have shown the interest of an integrated AIMD/DFT/PCM approach for taking into account solvent effects on the UV and NMR spectra of acetone.¹⁴

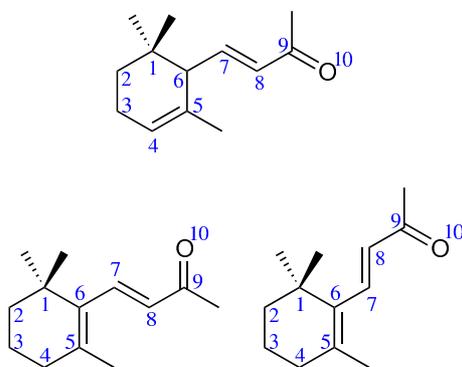


Figure 2: α -, *s-cis*- and *s-trans*- β -ionone.

2 Methods

All energies, forces, frequencies, and transition energies calculations were carried out with Gaussian03.¹⁵ The structures of isomers and transition states of β -ionone were optimized and characterized at the DFT-B3LYP/6-31G(d) level of theory in gas phase. The AIMD of such large molecules is still computationally expensive to handle, so the ONIOM method⁶ implemented in Gaussian03 was used. A two layer ONIOM approach was used in order to describe the electronic structure of the molecular system. For this purpose, only the atom from C⁵ to O¹⁰ were retained in the high level partition (figure 3) ; this choice has been done according to the presence

of an extended and delocalized π system (see results for details). The remaining atoms were treated using a lower level of theory.

Ab initio molecular dynamics simulations have been carried out using our own code that is based on Car-Parrinello molecular dynamics¹⁶ using atom centered basis functions.¹³ In all cases, a propagation step of 0.25 fs was used with the velocity-Verlet integration scheme¹⁷ and the fictitious electronic mass has been set to 171 a.u. In order to investigate the influence of temperature effects on structural and UV-vis characteristics, dynamic simulations have been performed at two different temperatures, 298K and 500K. Temperature was controlled by mean of Nosé-Hoover chain of thermostats.^{18,19} A thermal Boltzmann distribution was used in order to generate the initial velocities for each trajectory; first pre-thermalization has been performed at the ONIOM (HF/3-21G(d):AM1²⁰) level during 10 ps using a Born Oppenheimer approach that needs electronic energy convergence at each dynamic step. Then, thermalization and production dynamic has been done at the ONIOM (B3LYP/6-31G(d):AM1) level for 10 ps more using local atom-centered basis set pseudo Car-Parrinello method.¹³ A practical way to sample the whole phase space of this molecular system would be to perform a dynamic study using a high temperature. However, these trajectories would need to be achieved for a long time of simulation because of the large number of degrees of freedom. That is why most of our simulations have been done at 298 K in order to only sample the phase space around the equilibrium structure of each conformer. UV spectra were calculated by means of TDDFT calculations, using again the B3LYP functional and the 6-31+G* basis set, coupled with the conductor variant of the PCM model for taking into account solvent effects (ethanol in this work) on electronic transitions,^{21,22} in combination with the Pauling set of atomic radii. We systematically computed 12 singlet excited states. These calculations have been carried out on characteristic structures of the potential energy surface (minima) for static analysis and on a number of snapshots extracted from the trajectories of the dynamic study. Representative snapshots were taken each 5 fs, for a total of 2000 structures for each trajectory. For the purpose of comparison with the experimental spectra, the calculated peaks were convoluted with Gaussian-type functions with the same arbitrary width, as usually done. Concerning AIMD simulations, the width is chosen 100 times smaller than for single conformation spectra. The TDDFT method, which often appears very successful for evaluating vertical electronic transitions,²³⁻²⁵ and even charge transfer states in metal complexes,²⁶ is knowing a growing interest. However, several authors have clearly shown that TDDFT may fail for describing Rydberg and charge transfer (CT) states.²⁷⁻²⁹ As an example, we have shown in the case of lanthanide complexes that spurious states may appear, although not systematically, when CT states are involved,³⁰ which is related to the underestimation of TDDFT energies for CT states. We stated that TDDFT can be an interesting tool for rationalizing experimental electronic absorption spectra, but it cannot be used for predicting spectra in the framework of molecular design without a careful analysis of the results.

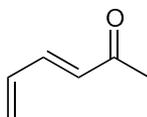


Figure 3: Model system for ONIOM calculations.

3 Results

3.1 Geometries and energies of stationary points

β -ionone conformations are mainly characterized by three dihedral angles: $\angle C^5C^6C^7C^8$ (θ_1), which characterizes the *s-cis* or *s-trans* diene conformation; $\angle C^7C^8C^9O^{10}$ (θ_2), which indicates the enone conformation; $\angle C^1C^2C^3C^4$ (θ_3), characteristic of the inversion of the cyclohexene ring. In all cases, the cyclohexene ring remains in its half-chair conformation (θ_3 is close to -61° from our calculations). We primarily considered two *s-cis* diene isomers which differ by the enone conformation (structures **cc**⁻ and **ct**⁻, figure 4a,b) and two *s-trans* diene isomers (structures **tc** and **tt**, figure 4d,e).³¹ We did not make a systematic exploration of the potential energy surface (PES), as done in³² in the case of Schiff bases of β -ionone, since our goal is to estimate the effect of the motion of nuclei on absorption spectra, not to characterize all stationary points. Starting from an optimal geometry, the MD process should allow to explore various neighbouring conformations. In particular, there are two minima, **cc**⁺ and **ct**⁺, analogous to **cc**⁻ and **ct**⁻, but oppositely twisted with respect to the planar *cis* diene structure (the superscripts + and - indicate a positive or negative value of θ_1). While **cc**⁻ is slightly more stable than **cc**⁺ if one considers their electronic energy ($\Delta E = 0.1$ kcal/mol), the two structures are degenerate according to their free energy (table 1). The conjugated double bond system is not planar in *cis* diene structures,

a consequence of the steric repulsion between the hydrogen at C⁸ and a methyl group of the cyclohexene ring (figure 4). However, the $cc^- \leftrightarrow cc^+$ (or $ct^- \leftrightarrow ct^+$) interconversion is facilitated by the rotation of the C⁵ methyl group, as shown by the structure of the transition state (figure 4c). The barrier height is small, 1.6 kcal/mol. While the $cc^\pm \leftrightarrow tc$ (or $ct^\pm \leftrightarrow tt$) isomerization should also easily happen, with a barrier height about 3 or 4 kcal/mol, the $cc^\pm \leftrightarrow ct^\pm$ and $tc \leftrightarrow tt$ isomerizations involve more energy (about 8-10 kcal/mol).

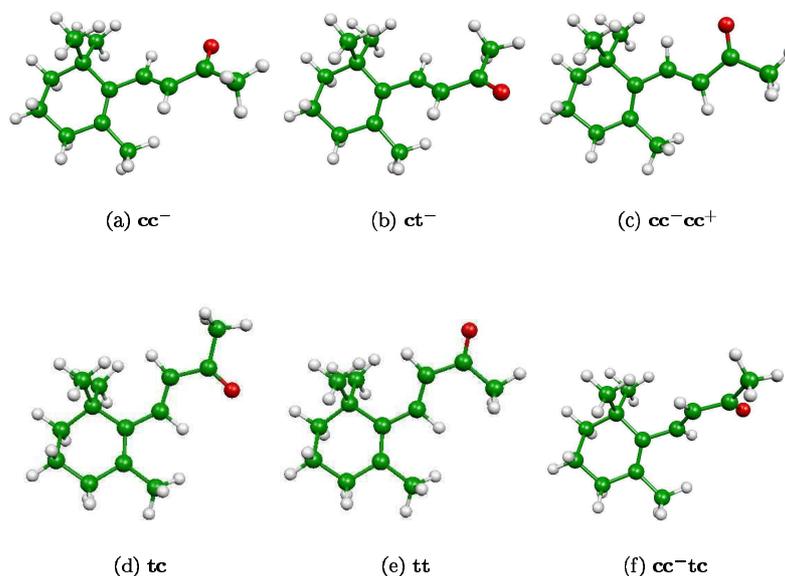


Figure 4: β -ionone conformations (a,b) *cis* diene ; (c) transition state between *cis* dienes oppositely twisted ; (d,e) *trans* diene ; (f) transition state between *cis* diene and *trans* diene.

struct.	i	θ_1	θ_2	θ_3	ΔE	$\Delta_r G^X$
cc^-	0	-42.9	-1.9	-61.6	0.0	0.0
cc^+	0	45.5	2.1	-60.4	0.1	0.0
ct^-	0	-45.7	179.6	-61.6	0.9	1.1
ct^+	0	47.3	-179.0	-60.3	1.1	1.2
$cc^- \rightarrow cc^+$	1	4.0	0.1	-61.6	1.6	2.9
$cc^- \rightarrow ct^-$	1	-54.8	90.4	-61.3	8.4	8.2
tc	0	-169.3	0.6	-62.1	0.5	0.4
tt	0	-167.9	-179.3	-62.2	2.0	1.9
$tc \rightarrow tt$	1	-167.5	91.1	-61.9	10.3	9.8
$cc^- \rightarrow tc$	1	-117.1	2.4	-62.1	2.3	2.5
$cc^+ \rightarrow tc$	1	111.1	-2.1	-60.8	2.7	2.9
$ct^+ \rightarrow tt$	1	142.2	-177.6	-61.5	3.8	4.7

Table 1: Relative energies (kcal/mol), dihedral angles (degrees), and number of imaginary frequencies (i) of DFT stationary structures. $\Delta_r G^X$ stands for $\Delta_r G^\circ$ and $\Delta_r G^\ddagger$ for minima and transition states respectively.

3.2 Absorption spectra of minima

The experimental absorption spectra of α - and β -ionone in solution significantly differ (figure 1). From a general point of view, TDDFT allows, with cautiousness, to perform routine theoretical calculations of UV spectra in the gas phase³³ or in solution.³⁴ We will show in the following that, subject to a good accuracy of TDDFT transition energies and oscillator strengths, the method provides lines for understanding the difference between α - and β -ionone absorption spectra.

α -ionone. Since the C⁶ carbon atom is sp^3 hybridized in α -ionone, instead of sp^2 in β -ionone, the conjugated chain C=C-C=O is almost orthogonal to the cyclohexene ring (figure 5a). Consequently, there are two separate π chromophores : the C=C chromophore of the ring and the enone chromophore. According to TDDFT calculations, a single excited state accounts for the intense band in the 210-270 nm range (figure 5a). This S_3 state absorbs strongly at $\lambda_3 = 244$ nm, *i.e.* with a large oscillator strength associated to the $S_0 \rightarrow S_3$ transition ($f_3 = 0.453$). This corresponds mainly to an excitation from a π MO to a π^* MO of the conjugated chain (figure 7a). The first two singlet excited states have $n\pi^*$ character. For the purpose of comparison with the experimental spectra, the peaks are convoluted with Gaussian-type functions. The width of the Gaussian functions is chosen in order to qualitatively reproduce the experimental bandwidth. Despite a red shift of the TDDFT transition with respect to the experimental band ($\Delta\lambda = 17$ nm), already noticed in a previous work,³⁴ there is a good agreement between experiments and theory. It should be recalled that the errors with the *ab initio* CASPT2 method,³⁵ which is often considered as yielding accurate transition energies, are in the range 0.2-0.3 eV. Thus, for $\lambda = 220$ nm and $\lambda = 300$ nm this corresponds approximatively to an error of ± 10 nm and ± 18 nm (this rough estimation does not take into account the necessity to consider larger basis sets for high-energy states).

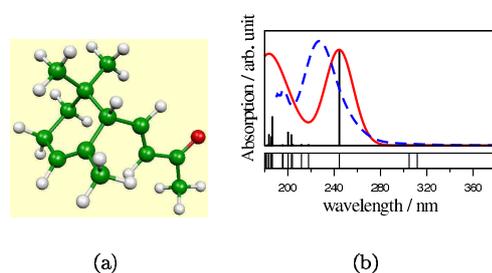


Figure 5: (a) α -ionone ($\theta_1 = 22.5^\circ$; $\theta_2 = 0.4^\circ$; $\theta_3 = -40.6^\circ$) ; (b) experimental and theoretical absorption spectrum of α -ionone.

dashed curve = experimental absorption spectrum in ethanol ; plain curve = TDB3LYP(CPCM)/6-31+G* spectrum of the optimal B3LYP/6-31G* geometry ; the vertical lines correspond to the oscillator strength vs. transition wavelength plot of the $S_0 \rightarrow S_i$ transition ; the lower graph shows all transition wavelengths, thus allowing to visualize transitions with very low intensity.

β -ionone. Since β -ionone appears as a fluxional system with small or moderate barrier heights between several *cis* or *trans* conformations thermodynamically almost equiprobable, we have computed the TDDFT absorption spectra of cc^\pm , ct^\pm , tc , and tt . In so far as the spectra of cx^+ and cx^- are almost identical, we only show on figure 6 the results for the more stable structures cc^- and ct^- . The calculated spectra for cc^- and ct^- on one hand, and tc and tt on the other hand, are almost superimposable. The four spectra exhibit an intense transition lying approximately at 320 nm, which accounts for the experimental band observed at $\lambda_{\max} = 299$ nm. The π and π^* MO which describe these transitions in cc^- (and cc^+ , ct^- , ct^+) are very similar to the MO involved in the $\pi\pi^*$ state in tc (and tt), despite the non planarity of *cis* diene conformers (figures 7c and 7b). It should be noticed that the MO are developed on the whole dienone C=C-C=C-C=O chromophore, reminiscent of the Woodward-Fieser rule which takes into account the additional double bond with respect to the enone chromophore in the calculation of λ_{\max} . However, while the twisting of the chain imposed by steric interactions in *cis* diene conformers has almost no influence on the wavelength (approximately 320 nm in *cis* and *trans*), the intensity of the transition is significantly reduced in *cis* with respect to *trans* : $f_1 = 0.260$ ($\lambda_1 = 335$ nm) and $f_2 = 0.115$ ($\lambda_2 = 312$ nm) in cc^- and $f_1 = 0.236$ ($\lambda_1 = 318$ nm) and $f_2 = 0.425$ ($\lambda_2 = 316$ nm) in tc .

The difference between the *cis* and *trans* diene spectra stands in the 210-250 nm range, since singlet excited states leading to $S_0 \rightarrow S_i$ transitions with relatively high oscillator strengths are only present in this range in the case of *cis* conformers. The two most intense transitions in cc^- are mainly described in terms of transition between MO in figure 7d. The rotation of the C=C-C=O functional group with respect to the cyclohexene ring involves an obstruction of the π -electrons conjugation, a localization of these MO and consequently of the transitions on the enone chromophore. These two transitions have lower oscillator strengths than in α -ionone : $f_3 = 0.087$ ($\lambda_3 = 236$ nm) and $f_4 = 0.100$ ($\lambda_4 = 229$ nm), whereas the $S_0 \rightarrow S_3$ transition in α -ionone is obtained at $\lambda_3 = 244$ nm with $f_3 = 0.453$.

Consequently, the theoretical absorption spectra of *cis* diene conformers are in good agreement with ex-

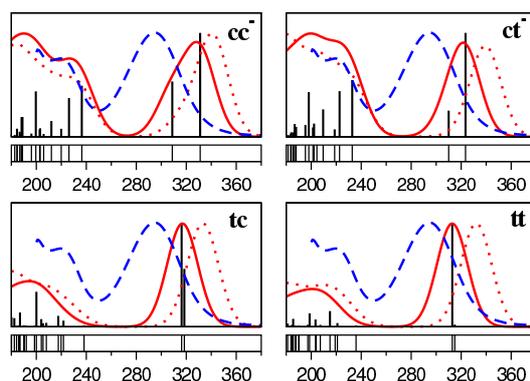


Figure 6: Experimental and theoretical spectra of structures cc^- , ct^- , tc , tt . Same comment as in figure 5 ; dotted curve = TDB3LYP(CPCM)/6-31+G* spectrum of the optimal ONIOM(B3LYP/3-21G*:AM1) geometry.

periments, whereas the lack of intense transition in the 200-260 nm range makes the theoretical spectrum of *trans* conformers only in partial agreement with experiments. From these statements, one could advance that the *cis* \rightarrow *trans* diene interconversion in solution is a rare event. As a matter of fact, merging *cis* and *trans* absorption spectra with, according to relative energies of isomers and barrier heights, almost identical statistical weights, would yield an overall spectrum with wrong relative intensities, the intensity of 320 nm band being overestimated with respect to the 240 nm band.

3.3 Dynamical study

Considering the computational time required for an accurate description of molecular dynamics, and the size of the ionones (96 degrees of freedom), the energy and its first derivatives have been calculated at the ONIOM level. Comparison of structural data of stationary geometries of isomers cc^+ and tc obtained by calculations on the real system and by ONIOM calculations are given in table 2 in order to assess this approach. While the model system chosen in ONIOM is not able in itself to take account steric interactions since no methyl groups are considered, agreement between geometries is very satisfactory thanks to the ONIOM method. And that is how the enone part is significantly twisted in the *s-cis* diene conformation ($\theta_1 = -35.6^\circ$), whereas the model system is closer to planarity ($\theta_1 = -20^\circ$). According to the geometric parameters given in table 2, there is almost no disagreement between the two levels of calculation. A slight underestimation of the dihedral angle θ_1 is mainly noticeable. TDDEF calculations done on β -ionone in its optimal *cis* or *trans* ONIOM geometry (figure 6, dotted lines) provide theoretical absorption spectra close to those obtained on the optimal geometries of the real system. The main difference lies in the slight red shift of the low-energy band, probably related to the underestimation of θ_1 and the lengthening of the CO bond length. The QM/MM partitioning appears however reliable, since the different UV fingerprint of *s-cis* and *s-trans* diene β -ionone and the relative intensities of the bands for each conformer remain.

	cc^+		tc	
	Real	ONIOM	Real	ONIOM
C^5C^6	1.358	1.363	1.368	1.370
C^6C^7	1.470	1.474	1.462	1.466
C^7C^8	1.348	1.347	1.354	1.351
C^8C^9	1.486	1.478	1.484	1.478
C^9O^{10}	1.224	1.245	1.225	1.246
$C^5C^6C^7$	123.2	123.5	117.5	118.5
$C^8C^9O^{10}$	122.4	123.6	122.8	123.7
θ_1	45.5	37.6	-169.3	-167.9
θ_2	2.1	0.9	0.6	0.6

Table 2: Comparison of selected geometric parameters of conformers cc^+ and tc obtained by DFT calculations on the real system and by ONIOM calculations.

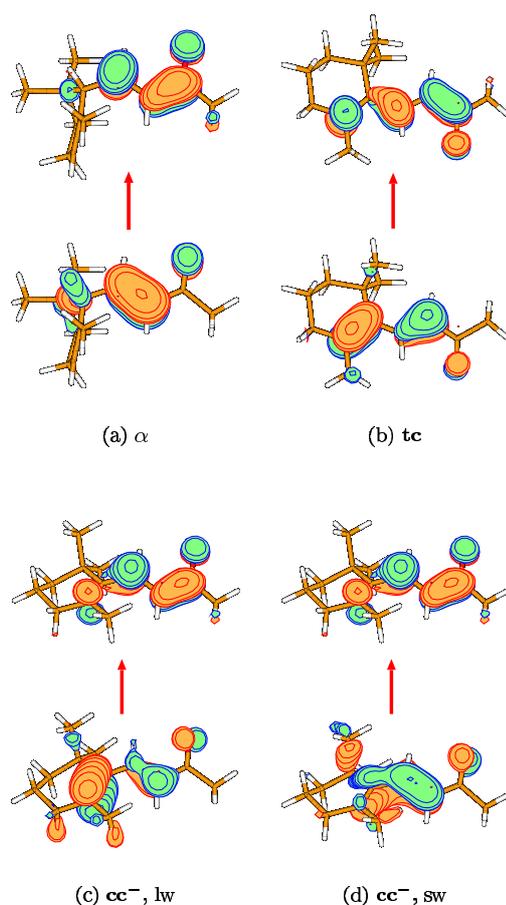


Figure 7: π and π^* MO involved in the description of the most intense $S_0 \rightarrow S_i$ vertical transitions of α - and β -ionones (structures cc^- and **tc**) ; lw and sw stand respectively for large wavelengths and small wavelengths.

The evolution of selected geometrical parameters along the 10 ps trajectory are given in figure 8. The trajectory of the cc -type conformers started from cc^+ ($\theta_1 \sim 35^\circ$), that is to say from the slightly less stable conformation. One can see in figure 8a that the system gets over the low-energy barrier ($\Delta E = 1.5$ kcal/mol ; $\Delta_r G^\ddagger = 2.9$ kcal/mol, see table 1) and adopts the cc^- conformation ($\theta_1 \sim -35^\circ$) quite quickly, after 2 ps. Despite a low barrier height ($cc^-cc^+ : \Delta E = 1.6$ kcal/mol ; $\Delta_r G^\ddagger = 2.9$ kcal/mol), the total simulation time is not long enough to explore again the part of the PES corresponding to the cc^+ conformer. The system rapidly equilibrates, and θ_1 moderately oscillates around -35° . We also explored paths corresponding to the **tc** conformers, and no additional features are observed. In particular, no *cis* to *trans* interconversion is observed, despite small barriers to overcome : $\Delta E = 2.3$ kcal/mol ($\Delta_r G^\ddagger = 2.5$ kcal/mol) for the $cc^- \rightarrow tc$ isomerization. Moreover, β -ionone does not achieve a transition from the cc^- valley to the ct^- valley, the barrier height being too high to get over during a short-time simulation ($\Delta E = 8.4$ kcal/mol ; $\Delta_r G^\ddagger = 8.2$ kcal/mol). Starting from **tc**, β -ionone remains trapped in this conformation during the 10 ps simulation (figure 8b). Compared to the cc trajectory, θ_1 oscillates similarly, with an amplitude equals to 30° . Fixing now higher temperatures, e.g 500K, *cis-trans* diene interconversion occurs frequently during the short time-scale of the simulations done in this work (figure 8c).

Several snapshots have been regularly picked on each trajectory, and TDB3LYP(CPCM)/6-31+G* calculations of excited states have been done for each snapshot. We have reported in figure 9 all the oscillator strengths vs. wavelengths, as well as the convolution of the peaks by small width Gaussian-type functions (the width is chosen 100 times smaller as previously). It is interesting to notice that, while the dynamical cc and ct absorption spectra are not significantly different from the spectra obtained for the lowest energy conformations, the absorption spectra of **tc** and **tt** are modified, due to an increase of the density of states with large oscillator

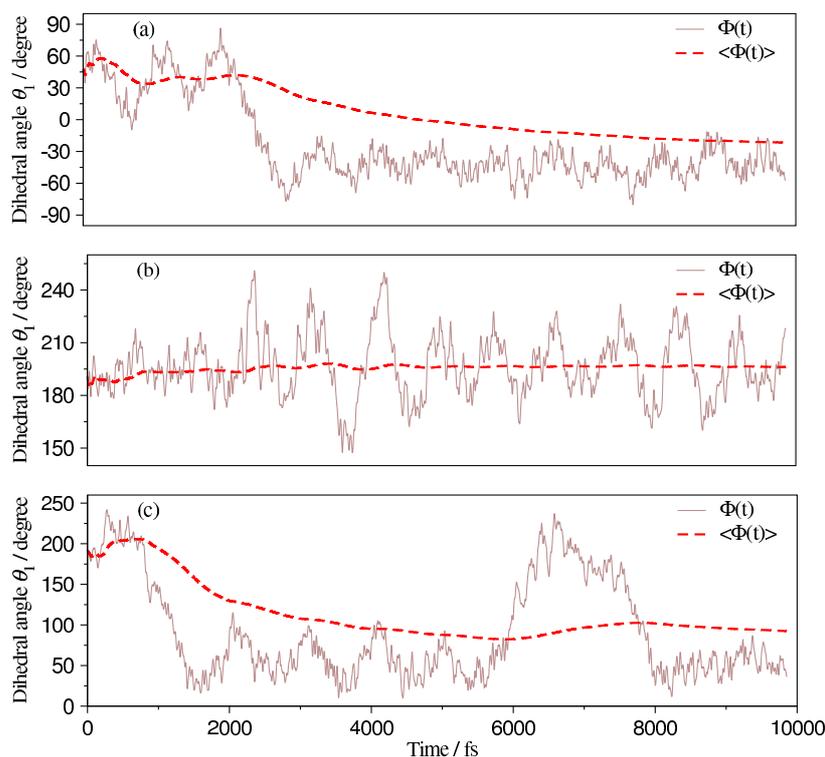


Figure 8: Time evolution of geometrical parameters at 298 K (a) and (b) and 500K (c) ; (a) θ_1 dihedral angle in **cc** ; (b) θ_1 dihedral angle in **tc** ; (c) θ_1 dihedral angle in **tt** (dashed curve = time averaged value).

strengths in the 210-250 nm range. This can be attributed to the oscillation of θ_1 which now also involves for *trans* conformations an obstruction of the π -electrons conjugation and a localization of some excitations on the enone chromophore, which appear approximately at 240 nm, as in α -ionone. Increasing the length of the simulation would certainly increase the intensity of the 240 nm band, relative to the low-energy band. Dynamical effects thus play an important role on the intensity of the bands of the *trans* conformer.

Since the experimental measurement is done on a macroscopic sample and recorded on a long timescale, and considering the low energy saddle points as well as the thermodynamical equiprobability of the conformers, the four spectra have been merged. According to a previous ^1H NOE NMR study,¹ the *s-cis* diene form is dominant, but the *trans* form is also present. However, defining an accurate statistical weight of each form is not straightforward, and the four spectra were merged with equal weights for the sake of simplicity, although a ratio with a slight dominance of the *cis* conformer would be closer to reality. Several attempts have been done with *cis-trans* ratio between 50-50 and 70-30, which do not significantly modify the global spectrum. The global theoretical spectrum appears very similar to the experimental one, except the aforementioned red shift of the 295 nm band. The 230 nm band appears now as a shoulder of the very intense ~ 200 nm band, closely related to the coupled TDDFT/PCM/ONIOM calculation. From these statements, one could advance that, contrarily to the conclusion of section 3.2 about static absorption spectra, subtle improvement of the simulated absorption spectrum involves *cis* \leftrightarrow *trans* interconversions.

4 Conclusion

It is thus feasible to perform *ab initio* molecular dynamics calculations in order to take into account the influence of dynamical effects on theoretical spectroscopic data. The Geraldyn program developed in our group appears as a very powerful tool for such a purpose. It is able to use energies and forces from different programs and/or methods and to very efficiently propagate trajectories. In the present paper, we have simulated the electronic absorption spectrum of β -ionone, which is a fluxional molecule. Several strategies have been coupled : ONIOM(MO:MO) for the calculation of the energy and wavefunction of molecules in their ground electronic

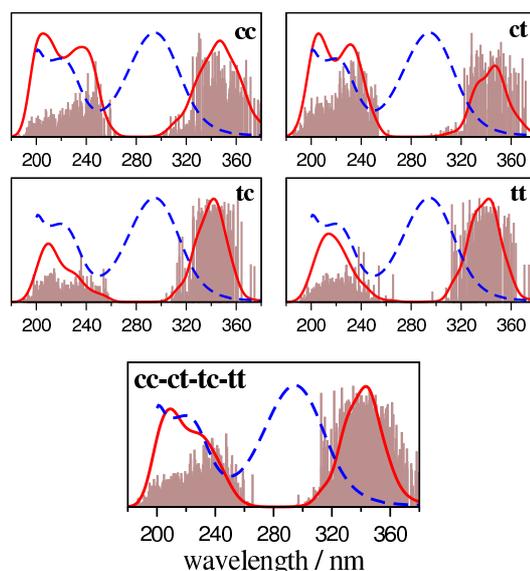


Figure 9: Upper graphs : experimental (dashed curves) and MD theoretical (plain curves) spectra of structures **cc**, **ct**, **tc**, **tt** ; lower graph : mixing of **cc**, **ct**, **tc**, and **tt** MD absorption spectra. The grey vertical lines depict the transitions calculated for all the snapshots taken along a given simulation (see text).

state, TDDFT for the calculation of vertical electronic transitions, CPCM for evaluating solvatochromic effects on energies and oscillator strengths. We have considered that the link between structure and vertical theoretical spectrum may be ambiguous. The interest of the present approach rests in improving the description of theoretical spectra and providing a determination of non-arbitrary band widths by taking into account the influence of temperature on the nuclei motion by molecular dynamics. In the present case, rationalizing the global absorption spectrum in terms of the contribution of both *cis* and *trans* conformers is not inconsistent with the experimental spectrum. We also provide keys for understanding the difference between absorption properties of α - and β -ionones.

Acknowledgements

This work is supported by a grant from the French Ministry of Research (ACI n. 4009). R.P. thank the CALcul en MIDI-Pyrénées (CALMIP) and the Centre Informatique National de l'Enseignement Supérieur (CINES) for generous allocations of computer time. We also acknowledge Dr. V. Gilard-Poteau for very fruitful discussions and the students of the Licence de Chimie (2004-2005, Université Paul Sabatier) for recording the experimental spectra.

References

- [1] K. Müllen, H. Schmikler, B. Frei, H. R. Wolf, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 477–480.
- [2] F. Toda, K. Tanaka, T. Fujiwara, *Angew. Chem., Int. ed. Eng.* 29 (1990) 662–664.
- [3] F. Terstegen, E. A. Carter, V. Buß, *Int. J. Quant. Chem.* 75 (1999) 141–145.
- [4] E.J.Baerends, O.V.Gritsenko, R. Leeuwen, ACS Symposium Series No.269, 1996, Ch. The effective one-electron potential in the Kohn-Sham molecular orbital theory, pp. 20–35.
- [5] A. Warshell, M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 5612–5625.
- [6] M. Svensson, S. Humbel, R. Froese, T. Matsubara, S. Sieber, K. Morokuma, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 19357–19363.
- [7] C. Jamorski, M. E. Casida, D. R. Salahub, *J. Chem. Phys* 104 (1996) 5134–5147.
- [8] K. Burke, E. Gross, Springer, Berlin, 1998, Ch. A guided tour of time-dependent density functional theory, pp. 117–146.
- [9] S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.* 55 (1981) 117–129.

- [10] M. A. Aguilar, F. J. O. del Valle, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 7375–7384.
- [11] B. Mennucci, R. Cammi, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 2798–2807.
- [12] M. Cossi, V. Barone, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 10614–10622.
- [13] C. Raynaud, L. Maron, J.-P. Daudey, F. Jolibois, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 4226–4232.
- [14] O. Crescenzi, M. Pavone, F. de Angelis, V. Barone, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 445–453.
- [15] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03 (Revision B.05)* (2003).
- [16] R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985) 2471–2474.
- [17] L. Verlet, *Phys. Rev.* 159 (1967) 98–103.
- [18] S. Nosé, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 511–519.
- [19] W. G. Hoover, *Phys. Rev. A* 31 (1985) 1695–1697.
- [20] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3902–3909.
- [21] V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 1995–2001.
- [22] M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Comp. Chem.* 24 (2003) 669–681.
- [23] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, F. H. Hennrich, M. M. Kappes, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 5052–5059.
- [24] S. J. A. Ginsbergen, A. Rosa, G. Ricciardi, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 2499–2506.
- [25] S. J. A. van Gisbergen, J. A. Groeneveld, A. Rosa, J. G. Sniijders, E. J. Baerends, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 6835–6844.
- [26] C. Adamo, V. Barone, *Theor. Chem. Acc.* 105 (2000) 169–172.
- [27] D. Tozer, R. Amos, N. Handy, B. Roos, L. Serrano-Andrés, *Mol. Phys.* 97 (1999) 859–868.
- [28] S. Grimme, M. Parac, *ChemPhysChem* 4 (2003) 292–295.
- [29] A. Dreuw, M. Head-Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 4007–4016.
- [30] F. Gutierrez, C. Rabbe, R. Poteau, J.-P. Daudey, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 4325–4330.
- [31] the first letter indicates the *cis* (c) or *trans* (t) conformation of diene, whereas the second letter indicates the *cis* or *trans* conformation of enone.
- [32] F. Terstegen, V. Buß, *Chem. Phys.* 225 (1997) 163–171.
- [33] V. Lhiaubet, F. Gutierrez, F. Penaud-Berruyer, E. Amouyal, J.-P. Daudey, R. Poteau, N. Chouini-Lalanne, N. Paillous, *New. J. Chem.* 24 (2000) 403–410.
- [34] F. Gutierrez, J. Trzcionka, R. Deloncle, R. Poteau, N. Chouini-Lalanne, *New. J. Chem.* 29 (2005) 570–578.
- [35] B. Roos, *Acc. Chem. Res.* 32 (1999) 137–144.

IV Conclusion

En dynamique moléculaire *ab initio*, les effets de température peuvent être pris en compte au moyen de chaînes de thermostats de Nosé-Hoover. Ces outils permettent de générer une distribution cohérente avec l'ensemble canonique. Sous réserve d'une thermalisation efficace et de temps simulés assez longs, on peut identifier la moyenne temporelle d'une observable à sa moyenne dans l'ensemble canonique. Ces simulations dans l'ensemble canonique permettent aussi, entre autres, de bien reproduire certaines caractéristiques spectroscopiques, telles que les données infrarouge, RMN ou UV-visible. Néanmoins, certaines grandeurs ne peuvent pas simplement être évaluées par des simulations de ce genre. C'est notamment le cas de l'entropie et des différences d'énergie libre pour une réaction chimique. En effet, pour estimer ces grandeurs, il faudrait *a priori* simuler un grand nombre d'événements réactionnels. Ceci implique que les temps simulés soient extrêmement grands, largement supérieurs à quelques dizaines, voire quelques centaines de picosecondes. Un événement réactionnel, du fait de la hauteur relativement importante des barrières d'énergie à franchir, est alors un événement *rare* pour la dynamique moléculaire *ab initio* et il est aujourd'hui impossible de générer un ensemble statistique permettant d'accéder à ces grandeurs par des dynamiques « naturelles ». Pour réaliser, dans des temps de simulation accessibles, un grand nombre de ces événements réactionnels, la dynamique naturelle du système doit être modifiée. Dans le but d'estimer ces grandeurs thermodynamiques, plusieurs méthodes ont été développées. La partie suivante traite de l'estimation des différences d'énergie libre et précise en particulier les approches que nous avons implémentées et utilisées au cours de cette thèse pour l'évaluation des grandeurs thermodynamiques de réaction.

E Le Calcul des Énergies Libres

Le but de cette partie est de préciser comment, en dynamique moléculaire, le calcul des différences d'énergies libres peut être envisagé. L'approche de l'ensemble "blue-moon" permettant l'évaluation de ces grandeurs est plus particulièrement présentée. Par la suite, des exemples illustrant la mise en application de ces outils avec l'approche de dynamique moléculaire développée durant cette thèse sont précisés. Enfin, l'estimation de l'énergie de « point zéro » au-delà de l'approximation harmonique est abordée.

Les simulations de dynamique moléculaire permettent d'accéder aux informations statistiques d'un système moléculaire. En particulier elles permettent d'accéder aux propriétés qui sont des fonctions « explicites » des coordonnées de l'espace des phases. Nous avons présenté quelques exemples de telles propriétés au cours de la précédente partie : la connaissance de la moyenne d'ensemble ou de la moyenne temporelle de ces propriétés mécaniques permet d'accéder à des caractéristiques spectroscopiques ou bien encore à des données thermodynamiques importantes telles que les capacités calorifiques. Néanmoins, il n'est pas possible d'évaluer directement certaines grandeurs, notamment celles dont la valeur dépend du volume total de l'espace des phases accessible au système. Des exemples typiques de ce genre de quantité sont l'entropie d'un système ainsi que l'énergie libre \mathcal{F} . Par la suite, le terme d'énergie libre est réservé à l'énergie libre d'Helmholtz. L'énergie libre d'un système moléculaire dépend ainsi de la totalité du volume de l'espace des phases accessible au système, ceci se retrouve aisément puisque cette dernière est reliée à la fonction de partition canonique :

$$\mathcal{F} = -k_B T \ln \Omega(N, V, T) \quad (\text{E.1})$$

La connaissance de l'énergie libre *absolue* d'un système moléculaire ne représente pas d'intérêt particulier, en revanche la connaissance de l'énergie libre relative, *i.e.* la différence d'énergie libre entre deux états est beaucoup plus pertinente. Pour la réactivité chimique, deux caractéristiques sont essentielles : les grandeurs cinétique et thermodynamique de réaction. La première caractérise la possibilité pour les réactifs de réagir

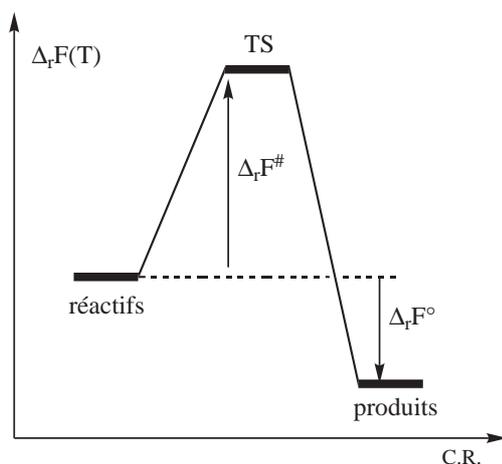


FIG. E.1 – Profil d'énergie libre en fonction d'une coordonnée de réaction.

entre eux et de former une certaine quantité de produit en un temps donné. Cette donnée cinétique peut être reliée à la différence d'énergie libre $\Delta_r \mathcal{F}^\ddagger$ entre l'état de transition et les réactifs. La seconde, $\Delta_r \mathcal{F}^\circ$, définie comme la différence d'énergie libre entre les produits et les réactifs, caractérise quant à elle la stabilité thermodynamique relative des produits par rapport aux réactifs ; elle permet de prédire les proportions relatives des réactifs et des produits au bout d'un temps de réaction idéalement infini.

A priori, la différence d'énergie libre entre deux états ξ_0 et ξ_1 peut être accessible par des simulations de dynamique moléculaire, à condition de simuler un grand nombre d'événements réactionnels conduisant au passage de ξ_0 à ξ_1 . Cependant, les temps de simulation accessibles ne nous permettent pas de simuler un grand nombre de ces événements *rare*s au regard de la dynamique moléculaire. En effet, la probabilité de trouver le système dans une région au voisinage de l'état de transition est

trop faible. C'est pourquoi plusieurs techniques ont été développées pour estimer ces différences d'énergie libre. Parmi celles-ci, on peut citer les méthodes d'intégration et de perturbation thermodynamiques [35, 12]. On peut aussi citer la méthode "*umbrella sampling*" [116, 117] introduisant un potentiel de biais ou bien encore l'ensemble "*blue-moon*" [118, 119] nécessitant l'introduction de contraintes géométriques. Dans l'approche "*umbrella sampling*", le potentiel de biais introduit est connu et modifie le potentiel régissant la dynamique du système moléculaire. Le choix d'un potentiel adapté permet « d'abaisser » artificiellement les barrières au cours de la dynamique. Les différences d'énergie libre sont alors estimées à partir de la densité d'états issue des trajectoires naturelles sur ce potentiel biaisé, après repondération. On peut aussi citer les méthodes, apparues plus récemment, de dynamique moléculaire *adiabatique* [120, 121] et de *méta-dynamique* [122, 123], cette dernière ressemblant en de nombreux points à l'approche "*umbrella sampling*". À partir de deux états ξ_0 et ξ_1 de l'espace des configurations, ces techniques permettent d'obtenir une « image thermodynamique » du chemin de réaction entre ξ_0 et ξ_1 mais aussi d'estimer la barrière d'activation associée. Ces techniques nécessitent donc une connaissance préalable du chemin de réaction ; lorsque la coordonnée de réaction n'est pas bien définie ou connue, on peut alors utiliser les approches dites "*transition path sampling*" [124].

Au cours de cette thèse, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'approche "*umbrella sampling*" et celle de l'ensemble "*blue-moon*" et nous avons implémentées ces dernières pour pouvoir les utiliser avec l'approche de dynamique moléculaire développée. Par la suite, seule l'approche de l'ensemble "*blue-moon*" est détaillée et illustrée. Au préalable, les concepts de l'intégration thermodynamique, qui sont à la base de cette approche, sont brièvement présentés.

I Intégration Thermodynamique

La méthode de l'intégration thermodynamique utilisait à l'origine comme variable d'intégration des variables d'état, telles que le volume ou la température [12]. Cette méthode a par la suite été généralisée à l'utilisation d'autres variables ξ , ces variables étant des paramètres de l'hamiltonien du système. Ainsi, on peut exprimer l'énergie libre d'un système restreinte à un paramètre ξ_1 :

$$\mathcal{F}(\xi_1) = -k_B T \ln \Omega(\xi_1) \quad (\text{E.2})$$

La fonction de partition canonique $\Omega(\xi_1)$ inclut la restriction à ce paramètre et est définie par :

$$\Omega(\xi_1) \propto \int \prod_I d\vec{R}_I d\vec{P}_I \delta(\xi(\{\vec{R}_I\}) - \xi_1) \exp\left(-\beta \mathcal{H}(\vec{R}, \vec{P}; \xi_1)\right) \quad (\text{E.3})$$

L'énergie libre est une fonction d'état ; par conséquent la différence d'énergie libre entre deux états ξ_1 et ξ_2 ne dépend pas du chemin suivi pour passer de l'un à l'autre, et on peut écrire cette différence selon :

$$\mathcal{F}(\xi_2) - \mathcal{F}(\xi_1) = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \frac{\partial \mathcal{F}(\xi)}{\partial \xi} d\xi \quad (\text{E.4})$$

On peut alors considérer l'énergie libre comme le potentiel d'une force. Cette force peut s'exprimer :

$$\frac{\partial \mathcal{F}(\xi)}{\partial \xi} = -\frac{k_B T}{\Omega(\xi)} \frac{\partial \Omega(\xi)}{\partial \xi} \quad (\text{E.5})$$

À l'aide de la relation (E.3), on peut montrer que l'énergie libre est le potentiel d'une force *moyenne* telle que :

$$\mathcal{F}(\xi_2) - \mathcal{F}(\xi_1) = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}(\xi)}{\partial \xi} \right\rangle_{\xi'} d\xi' \quad (\text{E.6})$$

Dans la relation précédente, $\langle \dots \rangle_{\xi'}$ représente une moyenne statistique, sur un ensemble à l'équilibre, restreinte à la valeur du paramètre ξ' , *i.e.* à l'hypersurface de l'espace des phases définie par $\{\xi(\{\vec{R}_I\}) = \xi'\}$. L'expression d'une telle moyenne d'une observable

$\mathcal{O}(\{\vec{R}_I\})$, s’exprime par définition selon :

$$\left\langle \mathcal{O}(\{\vec{R}_I\}) \right\rangle_{\xi'} = \frac{\left\langle \mathcal{O}(\{\vec{R}_I\}) \delta(\xi(\{\vec{R}_I\}) - \xi') \right\rangle}{\left\langle \delta(\xi(\{\vec{R}_I\}) - \xi') \right\rangle} \quad (\text{E.7})$$

La difficulté réside maintenant dans l’estimation correcte de cette moyenne. L’ensemble “blue-moon” permet d’accéder à cette moyenne statistique *via* des moyennes temporelles à partir de trajectoires contraintes, *i.e.* où $\xi(\{\vec{R}_I\})$ est fixé.

II Ensemble “Blue-Moon”

*La terre est bleue comme une orange*¹

II.1 Relation entre les moyennes restreintes et contraintes

L’ensemble “blue-moon” permet d’estimer la moyenne statistique d’une observable restreinte à un paramètre $\xi(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)$ donné, à partir de trajectoires où ce paramètre est contraint à la valeur d’intérêt ξ' :

$$\xi(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) = \xi' \quad (\text{E.8})$$

Contraindre ce paramètre à une valeur donnée au cours d’une dynamique impose aussi que sa dérivée première par rapport au temps soit nulle :

$$\dot{\xi}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) = \sum_I \frac{\partial \xi}{\partial \vec{R}_I} \cdot \dot{\vec{R}}_I = \sum_I \frac{\partial \xi}{\partial \vec{R}_I} \cdot \frac{\vec{P}_I}{M_I} = 0 \quad (\text{E.9})$$

La fonction de partition associée à ces trajectoires contraintes adopte donc l’expression suivante :

$$\tilde{\Omega}(\xi') \propto \int \prod_I d\vec{R}_I d\vec{P}_I \exp\left(-\beta \mathcal{H}(\vec{R}, \vec{P}, \xi)\right) \delta(\xi(\{\vec{R}_I\}) - \xi') \delta(\dot{\xi}(\{\vec{R}_I\})) \quad (\text{E.10})$$

On peut remarquer que cette expression diffère de la relation (E.3) correspondant à la distribution souhaitée. C’est pourquoi la moyenne temporelle d’une observable à partir

¹Paul Éluard, L’Amour, la poésie, 1929

de trajectoires, où ξ serait contraint, ne correspond pas à la moyenne statistique de cette même observable à ξ' donné.

Pour dériver les relations de l'ensemble "blue-moon", il faut maintenant effectuer un changement de variables et passer des coordonnées cartésiennes à un jeu de coordonnées généralisées. Ces coordonnées généralisées sont définies par :

$$\begin{aligned} q_k &= q_k(\{\vec{R}_I\}) \quad k = 1, \dots, 3N \\ q_1 &= \xi \end{aligned} \quad (\text{E.11})$$

où, par définition, la première coordonnée q_1 correspond au paramètre contraint. Le lagrangien du système moléculaire peut alors s'exprimer en fonction de ce nouveau jeu de coordonnées :

$$\begin{aligned} \mathcal{L} &= \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{\vec{R}}_I^2 - \mathcal{E}_p(\{\vec{R}_I\}) \\ &= \frac{1}{2} \sum_I M_I \left(\sum_k \frac{\partial \vec{R}_I}{\partial q_k} \dot{q}_k \right) \cdot \left(\sum_l \frac{\partial \vec{R}_I}{\partial q_l} \dot{q}_l \right) - \mathcal{E}_p \\ &= \frac{1}{2} \sum_{k,l} \dot{q}_k G_{kl} \dot{q}_l - \mathcal{E}_p \end{aligned} \quad (\text{E.12})$$

où \mathbf{G} est la « matrice de passage » associée à ce changement de variables. Les éléments de cette matrice ont pour expression :

$$G_{kl} = \sum_I M_I \frac{\partial \vec{R}_I}{\partial q_k} \cdot \frac{\partial \vec{R}_I}{\partial q_l} \quad (\text{E.13})$$

On peut maintenant définir les impulsions $\{p_k\}$ associées à ces coordonnées généralisées. Celles-ci sont définies telles que :

$$p_k = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_k} = \sum_l G_{kl} \dot{q}_l \quad (\text{E.14})$$

soit encore :

$$\dot{q}_k = \sum_l \mathcal{Z}_{kl} p_l \quad (\text{E.15})$$

où la matrice \mathcal{Z} est la matrice inverse de G :

$$\mathcal{Z}\mathbf{G} = \mathbf{I} \quad (\text{E.16})$$

Les éléments de cette matrice \mathcal{Z} ont pour expression :

$$\mathcal{Z}_{kl} = \sum_I \frac{1}{M_I} \frac{\partial q_k}{\partial \vec{R}_I} \cdot \frac{\partial q_l}{\partial \vec{R}_I} \quad (\text{E.17})$$

L'hamiltonien du système peut maintenant s'exprimer uniquement en fonction de ces coordonnées généralisées :

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_k p_k \mathcal{Z}_{kl} p_l + \mathcal{E}_p \quad (\text{E.18})$$

La fonction de distribution de probabilité souhaitée s'exprime alors :

$$\begin{aligned} \Omega(q) &\propto \int \prod_k dp_k dq_k \exp[-\beta (\mathbf{p}^t \mathcal{Z} \mathbf{p} + \mathcal{E}_p)] \delta(q_1 - q) \\ &\propto \int \prod_k dq_k \frac{1}{\sqrt{|\mathcal{Z}|}} \exp(-\beta \mathcal{E}_p) \delta(q_1 - q) \\ &\propto \int \prod_k dq_k \exp\left[-\beta \left(\mathcal{E}_p + \frac{k_B T}{2} \ln |\mathcal{Z}|\right)\right] \delta(q_1 - q) \end{aligned} \quad (\text{E.19})$$

où la dernière expression est obtenue après intégration sur les moments conjugués des coordonnées généralisées. L'expression de la fonction de distribution obtenue à l'issue de trajectoires contraintes est quant à elle :

$$\begin{aligned} \tilde{\Omega}(q) &\propto \int \prod_k dp_k dq_k \exp[-\beta (\mathbf{p}^t \mathcal{Z} \mathbf{p} + \mathcal{E}_p)] \delta(q_1 - q) \delta(\dot{q}_1) \\ &\propto \int \prod_k dp_k dq_k \exp[-\beta (\mathbf{p}^t \mathcal{Z} \mathbf{p} + \mathcal{E}_p)] \delta(q_1 - q) \delta\left(\sum_k \mathcal{Z}_{1k} p_k\right) \\ &\propto \int \prod_k dq_k \sqrt{\frac{\mathcal{Z}_{11}}{|\mathcal{Z}|}} \exp[-\beta (\mathbf{p}^t \mathcal{Z} \mathbf{p} + \mathcal{E}_p)] \delta(q_1 - q) \\ &\propto \int \prod_k dq_k \sqrt{\mathcal{Z}_{11}} \exp\left[-\beta \left(\mathcal{E}_p + \frac{k_B T}{2} \ln |\mathcal{Z}|\right)\right] \delta(q_1 - q) \end{aligned} \quad (\text{E.20})$$

On peut alors relier la fonction de distribution restreinte à q , définie par la relation (E.19), de manière simple à la fonction de distribution générée par des trajectoires contraintes (E.20).

Rappelons que la moyenne d'une observable $\mathcal{O}(\{q_k\})$, restreinte à $q_1 = q$, s'exprime par :

$$\langle \mathcal{O} \rangle_q = \frac{\int \prod_k dq_k \mathcal{O}(\{q_k\}) \exp[-\beta(\mathcal{E}_p + \frac{k_B T}{2} \ln |\mathcal{Z}|)] \delta(q_1 - q)}{\int \prod_k dq_k \exp[-\beta(\mathcal{E}_p + \frac{k_B T}{2} \ln |\mathcal{Z}|)] \delta(q_1 - q)} \quad (\text{E.21})$$

À l'aide de la relation (E.20), la moyenne de cette même observable, obtenue à partir de trajectoires contraintes, a pour expression :

$$\langle \mathcal{O} \rangle_q^{\text{cons}} = \frac{\int \prod_k dq_k \sqrt{\mathcal{Z}_{11}} \mathcal{O}(\{q_k\}) \exp[-\beta(\mathcal{E}_p + \frac{k_B T}{2} \ln |\mathcal{Z}|)] \delta(q_1 - q)}{\int \prod_k dq_k \sqrt{\mathcal{Z}_{11}} \exp[-\beta(\mathcal{E}_p + \frac{k_B T}{2} \ln |\mathcal{Z}|)] \delta(q_1 - q)} \quad (\text{E.22})$$

On peut finalement relier la moyenne restreinte (E.21) à la moyenne issue de trajectoires contraintes :

$$\langle \mathcal{O} \rangle_q = \frac{\langle \mathcal{Z}_{11}^{-1/2} \mathcal{O} \rangle_q^{\text{cons}}}{\langle \mathcal{Z}_{11}^{-1/2} \rangle_q^{\text{cons}}} \quad (\text{E.23})$$

Ce résultat, initialement démontré en 1989 [118], est à la base de l'ensemble "blue-moon". Pour pouvoir accéder à des différences l'énergie libre d'après la relation (E.6), il faut encore estimer la « force thermodynamique » $f_{\xi'}$, définie par :

$$-f_{\xi'} = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \xi'} = \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \xi} \right\rangle_{\xi'} \quad (\text{E.24})$$

II.2 Force thermodynamique

L'estimation de la force thermodynamique revient à calculer la dérivée de l'hamiltonien par rapport à la contrainte ξ . À l'aide de l'expression (E.18), on peut démontrer que :

$$\nabla_{\xi} \mathcal{F} = \langle \nabla_{\xi} \mathcal{E}_p + k_B T \nabla_{\xi} \ln |\mathcal{J}| \rangle_{\xi} \quad (\text{E.25})$$

où $|\mathcal{J}|$ représente le déterminant du jacobien associé au passage des coordonnées cartésiennes aux coordonnées généralisées. On peut démontrer [125, 126] que cette relation conduit à l'expression suivante :

$$\nabla_{\xi} \mathcal{F} = \frac{\langle \mathcal{Z}^{-1/2} [-\lambda + k_B T \mathcal{G}] \rangle_{\xi}^{\text{cons}}}{\langle \mathcal{Z}^{-1/2} \rangle_{\xi}^{\text{cons}}} \quad (\text{E.26})$$

où λ désigne le multiplicateur de Lagrange associé à la contrainte imposée ; sa détermination est précisée au paragraphe suivant. \mathcal{Z} et \mathcal{G} ont pour expression :

$$\mathcal{Z} = \sum_I \frac{1}{M_I} \left(\frac{\partial \xi}{\partial \vec{R}_I} \right)^2 \quad (\text{E.27})$$

$$\mathcal{G} = \frac{1}{\mathcal{Z}^2} \sum_{I,J} \frac{1}{M_I M_J} \frac{\partial \xi}{\partial \vec{R}_I} \cdot \frac{\partial^2 \xi}{\partial \vec{R}_I \partial \vec{R}_J} \cdot \frac{\partial \xi}{\partial \vec{R}_J} \quad (\text{E.28})$$

Il faut noter que la relation (E.26) a été généralisée dans le cas de contraintes multiples [127, 128]. Son expression est précisée en annexe III.

Cette relation fait intervenir le multiplicateur de Lagrange associée à la contrainte. Par la suite la mise en place pratique des contraintes est développée, précisant ainsi la détermination de ce multiplicateur de Lagrange.

III Mise en Place Pratique de Contraintes Géométriques

On peut distinguer deux grands types de méthode de dynamique moléculaire contrainte : la méthode analytique et la méthode des paramètres indéterminés [92, 129]. Cette dernière est essentiellement la méthode analytique modifiée de telle façon que les contraintes soient exactement satisfaites à chaque pas de temps. En effet, la méthode analytique, en l'absence de schéma correctif, génère des trajectoires où les contraintes divergent de leurs valeurs imposées [129]. Les équations générales de ces méthodes reposent principalement sur deux paramètres : s_m et σ . Le premier est relié à l'algorithme utilisé pour intégrer les équations du mouvement, puisqu'il représente l'ordre *maximum* de dérivation des forces par rapport au temps requis par l'algorithme propagateur. Le second paramètre σ représente la forme générale de la contrainte. En outre, il existe différentes techniques pour résoudre les équations issues de ces méthodes, telles que la méthode matricielle [92] ou bien l'algorithme « SHAKE » [92] et son extension à

l'algorithme de Verlet aux vitesses, dite « RATTLE » [93]. Nous présentons brièvement par la suite la méthode générale des paramètres indéterminés, puis sa mise en œuvre pratique avec l'algorithme de Verlet aux vitesses combinée avec la méthode de résolution RATTLE ; en effet cette approche a été implémentée pour être utilisée avec les précédents outils décrits dans ce manuscrit.

III.1 Contraintes holonomes

En dynamique moléculaire, les contraintes géométriques choisies pour déterminer la différence d'énergie libre le long d'une coordonnée de réaction sont des contraintes *holonomes*. Ces l contraintes holonomes σ_k peuvent se mettre sous la forme générale :

$$\sigma_k \left(\{ \vec{R}_I(t) \} \right) = 0 \quad k = 1, \dots, l \quad (\text{E.29})$$

Une contrainte est dite holonome lorsque son expression ne dépend pas explicitement des impulsions, *i.e.* lorsque la forme de Pfaff associée à l'expression de la contrainte est intégrable. Les équations du mouvement des particules, généralisées à la présence de ces l contraintes holonomes σ_k , s'expriment alors :

$$\begin{aligned} \dot{\vec{P}}_I &= \vec{F}_I(t) + \vec{G}_I(t) \\ &= -\nabla_I \mathcal{E}_p(t) - \sum_{k=1}^l \lambda_k(t) \nabla_I \sigma_k \end{aligned} \quad (\text{E.30})$$

où $\vec{G}_I(t)$ représente la force associée aux contraintes et λ_k désigne les multiplicateurs de Lagrange associés. La méthode que nous avons choisie et implémentée pour déterminer ces multiplicateurs de Lagrange est la méthode des paramètres indéterminés [92, 129], présentée par la suite.

III.2 Méthode des paramètres indéterminés

Un développement en série de Taylor de la solution de la relation (E.30) conduit à une expression dépendante des forces $\{ \vec{F}_I(t) \}$, de leurs dérivées par rapport au temps,

ainsi que des multiplicateurs de Lagrange $\{\lambda_k\}$ inconnus et de leurs dérivées. Cette expression adopte la forme suivante :

$$\begin{aligned} \vec{R}_I(t + \delta t, \{\lambda^{(p)}(t)\}) = & \vec{R}_I(t) + (\delta t)\dot{\vec{R}}_I(t) + \sum_{n=2}^{s_m+2} \frac{1}{M_I} \vec{F}_I^{(n-2)} \frac{(\delta t)^n}{n!} \\ & - \sum_{n=2}^{s_m+2} \frac{1}{M_I} \left[\sum_{k=1}^l \sum_{p=0}^{n-2} C_{n-2}^p \lambda_k^{(p)}(t) [\nabla_I \sigma_k]^{(n-p-2)}(t) \right] \frac{(\delta t)^n}{n!} \end{aligned} \quad (\text{E.31})$$

Les termes de la relation précédente peuvent être réordonnés de telle façon que les termes du même ordre $\{\lambda^{(p)}\}$ soient regroupés :

$$\begin{aligned} \vec{R}_I(t + \delta t, \{\lambda^{(p)}(t)\}) = & \vec{R}_I(t) + (\delta t)\dot{\vec{R}}_I(t) + \sum_{n=2}^{s_m+2} \frac{1}{M_I} \vec{F}_I^{(n-2)} \frac{(\delta t)^n}{n!} \\ & + \delta \vec{R}_I(t + \delta t, \{\lambda^{(0)}(t)\}) + \delta \vec{R}_I(t + \delta t, \{\lambda^{(1)}(t)\}) \\ & + \delta \vec{R}_I(t + \delta t, \{\lambda^{(2)}(t)\}) + \dots + \delta \vec{R}_I(t + \delta t, \{\lambda^{(s_m-1)}(t)\}) \\ & + \delta \vec{R}_I(t + \delta t, \{\lambda^{(s_m)}(t)\}) \end{aligned} \quad (\text{E.32})$$

où $\delta \vec{R}_I(t + \delta t, \{\lambda^{(0)}(t)\})$ contient s_m termes linéaires en $\{\lambda^{(0)}(t)\}$, $\delta \vec{R}_I(t + \delta t, \{\lambda^{(1)}(t)\})$ contient $s_m - 1$ termes linéaires en $\{\lambda^{(1)}(t)\}$, etc. Finalement, $\delta \vec{R}_I(t + \delta t, \{\lambda^{(s_m)}(t)\})$ contient un seul terme linéaire en $\{\lambda^{(s_m)}(t)\}$.

La relation (E.32) peut être ré-écrite selon :

$$\begin{aligned} \vec{R}_I(t + \delta t, \{\lambda^{(0)}(t), \dots, \lambda^{(s_m-1)}(t), \lambda^{(s_m)}(t)\}) = & \vec{R}'_I(t + \delta t, \{\lambda^{(0)}(t), \dots, \lambda^{(s_m-1)}(t)\}) \\ & + \delta \vec{R}_I(t + \delta t, \{\lambda^{(s_m)}(t)\}) \end{aligned} \quad (\text{E.33})$$

où le vecteur partiellement contraint $\vec{R}'_I(t + \delta t, \{\lambda^{(0)}(t), \dots, \lambda^{(s_m-1)}(t)\})$ est défini comme la somme de tous les termes sauf le dernier de la relation (E.32). Dans le cas où $s_m = 0$, avec l'algorithme de Verlet par exemple, $\vec{R}'_I(t + \delta t, \{\lambda^{(0)}(t), \dots, \lambda^{(s_m-1)}(t)\})$ est réduit à un vecteur purement non contraint. Dans la première étape de la méthode des paramètres indéterminés, le jeu de positions $\{\vec{R}'_I(t + \delta t, \{\lambda^{(0)}(t), \dots, \lambda^{(s_m-1)}(t)\})\}$ est évalué en calculant uniquement $\{\lambda^{(p)}(t)\}$ où $p = 0, \dots, s_m - 1$. Dans une seconde étape, le jeu

de vecteurs $\{\delta\vec{R}_I\}$ est choisi de manière à satisfaire exactement les contraintes à chaque pas de temps. En d'autres termes, le jeu $\{\lambda^{(s_m)}(t)\}$ est remplacé par un nouveau jeu de paramètres $\{\gamma\}$:

$$\begin{aligned} \vec{R}_I(t + \delta t, \{\lambda^{(0)}(t), \dots, \lambda^{(s_m-1)}(t), \gamma\}) = & \vec{R}'_I(t + \delta t, \{\lambda^{(0)}(t), \dots, \lambda^{(s_m-1)}(t)\}) \\ & + \delta\vec{R}_I(t + \delta t, \{\gamma\}) \end{aligned} \quad (\text{E.34})$$

Les valeurs de ces nouveaux paramètres $\{\gamma\}$ sont déterminées de telle façon que la relation (E.29) soit exactement satisfaite, soit :

$$\sigma_k(\{\vec{R}_I(t + \delta t, \{\lambda^{(0)}(t), \dots, \lambda^{(s_m-1)}(t), \gamma\})\}) = 0 \quad k = 1, \dots, l \quad (\text{E.35})$$

La comparaison des relations (E.31) et (E.32) conduit à :

$$\delta\vec{R}_I(t + \delta t, \{\gamma\}) = -\frac{1}{M_I} \frac{(\delta t)^{(s_m+2)}}{(s_m+2)!} \sum_{k=1}^l \gamma_k \nabla_I \sigma_k(t) \quad (\text{E.36})$$

Cette relation est l'expression générale pour les déplacements requis à la vérification de la contrainte. De plus, la relation (E.36) montre que ce déplacement $\delta\vec{R}_I$ évalué au temps $(t + \delta t)$ est linéaire en $\{\gamma\}$ et qu'il dépend des positions $\{\vec{R}_I\}$ au temps (t) .

Le choix d'un algorithme particulier pour l'intégration des équations du mouvement et la forme des contraintes holonomes déterminent la valeur de s_m et la dépendance fonctionnelle entre les déplacements $\{\delta\vec{R}_I(t + \delta t, \{\gamma\})\}$ et les positions $\{\vec{R}_I(t)\}$. On peut finalement simplifier l'expression (E.34) à l'aide de la relation (E.36) pour obtenir :

$$\begin{aligned} \vec{R}_I(t + \delta t, \{\lambda^{(0)}(t), \dots, \lambda^{(s_m-1)}(t), \gamma\}) = & \vec{R}'_I(t + \delta t, \{\lambda^{(0)}(t), \dots, \lambda^{(s_m-1)}(t)\}) \\ & - \frac{1}{M_I} \frac{(\delta t)^{(s_m+2)}}{(s_m+2)!} \sum_{k=1}^l \gamma_k \nabla_I \sigma_k(t) \end{aligned} \quad (\text{E.37})$$

La méthode des paramètres indéterminés peut ainsi se résumer en deux étapes. La première consiste à évaluer les coordonnées partiellement contraintes et, dans une seconde étape, les paramètres indéterminés et les coordonnées contraintes. Il faut noter que cette première étape nécessite le calcul des forces associées aux contraintes et de leurs dérivées temporelles jusqu'à l'ordre s_m , et de même pour les forces $\{\vec{F}_I\}$. Ceci conduit aux coordonnées partiellement contraintes et les paramètres indéterminés peuvent ainsi

être évalués. Les contraintes holonomes n'adoptent pas, en général, une forme linéaire par rapport aux positions des particules. Ainsi, la détermination des paramètres indéterminés revient à résoudre un système de l équations non linéaires couplées. Ce type de système d'équations peut être résolu à l'aide de procédures itératives ; ces procédures sont elles-mêmes basées sur un développement en série de Taylor de l'expression de la contrainte holonome suivi d'une linéarisation. Nous présentons par la suite la mise en œuvre pratique de la méthode des paramètres indéterminés combinée avec l'algorithme de Verlet, telle qu'elle a été implémentée durant cette thèse.

III.3 La méthode des paramètres indéterminés combinée avec l'algorithme de Verlet

L'algorithme de Verlet (cf. partie A § III.3 p. 22) est du second ordre, il ne nécessite donc pas les dérivées temporelles des forces, soit $s_m = 0$. Ainsi, les équations pour l'évolution des coordonnées selon la méthode des paramètres indéterminés combinée avec l'algorithme de Verlet sont :

$$\vec{R}_I(t + \delta t, \{\gamma\}) = \vec{R}'_I(t + \delta t) - \frac{(\delta t)^2}{2M_I} \sum_{k=1}^l \gamma_k \nabla_I \sigma_k(t) \quad (\text{E.38})$$

Cette relation correspond à la relation (E.37) avec $s_m = 0$. Les vecteurs positions purement non contraints $\vec{R}'_I(t + \delta t)$ sont définis par :

$$\vec{R}'_I(t + \delta t) = \vec{R}_I(t) + \frac{(\delta t)}{M_I} \vec{P}_I(t) + \frac{(\delta t)^2}{2M_I} \vec{F}_I(t) \quad (\text{E.39})$$

Le jeu de paramètres $\{\gamma\}$ est déterminé de telle façon que les coordonnées au temps $(t + \delta t)$ vérifient exactement les équations des contraintes. Les nouvelles impulsions sont définies selon :

$$\vec{P}_I(t + \delta t, \{\eta\}) = \vec{P}'_I(t + \delta t, \{\eta\}) - \frac{\delta t}{2M_I} \sum_{k=1}^l \eta_k \nabla_I \sigma_k(t + \delta t) \quad (\text{E.40})$$

Les paramètres $\{\eta\}$ sont, quant à eux, choisis de telle manière que les impulsions au temps $(t + \delta t)$ vérifient les équations des contraintes. Ceci est obtenu en dérivant par

rapport au temps les équations des contraintes (E.29) au temps $(t + \delta t)$:

$$\frac{d}{dt}\sigma_k(\{\vec{R}_I(t + \delta t)\}) = \sum_I \frac{1}{M_I} \vec{P}_I(t + \delta t) \cdot \nabla_I \sigma_k(\{\vec{R}_I(t + \delta t)\}) = 0 \quad (\text{E.41})$$

On peut utiliser soit la technique d'inversion de matrice ou bien l'approche « SHAKE » pour résoudre le système de ces l équations couplées (E.41) et obtenir les valeurs de $\{\eta\}$. La résolution pour $\{\gamma\}$ et $\{\eta\}$ par la méthode d'inversion de matrice devient rapidement coûteuse en temps de calcul pour des systèmes avec un grand nombre de contraintes couplées. Dans de tels cas, il est préférable d'utiliser la procédure SHAKE. Cette procédure consiste à trouver de manière itérative les déplacements de chaque particule nécessaires pour satisfaire toutes les contraintes imposées.

La méthode de résolution des jeux d'équations couplées pour $\{\gamma\}$ et $\{\eta\}$, combinée au propagateur Verlet aux vitesses en utilisant l'approche SHAKE, est dénommée « RATTLE ». La première étape de l'approche RATTLE est analogue à SHAKE : les nouvelles positions des particules $\{\vec{R}_I^{\text{new}}(t + \delta t)\}$ obtenues à une itération de cette procédure sont définies par :

$$\vec{R}_I^{\text{new}}(t + \delta t) = \vec{R}_I^{\text{old}}(t + \delta t) - \frac{(\delta t)^2}{2M_I} \gamma_k^{\text{new}} \nabla_I \sigma_k(t) \quad (\text{E.42})$$

où le point de départ des positions $\{\vec{R}_I^{\text{old}}(t + \delta t)\}$ est donné par la relation (E.39). Ces nouvelles positions doivent satisfaire les équations des contraintes, soit :

$$\begin{aligned} \sigma_k \left(\left\{ \vec{R}_I^{\text{new}}(t + \delta t) \right\} \right) &= \sigma_k \left(\left\{ \vec{R}_I^{\text{old}}(t + \delta t) - \frac{(\delta t)^2}{2M_I} \gamma_k^{\text{new}} \nabla_I \sigma_k(t) \right\} \right) \\ &= 0 \end{aligned} \quad (\text{E.43})$$

Le jeu de relations (E.43) n'est pas, en général, linéaire en γ_k^{new} , même pour des contraintes simples. Après un développement en série de Taylor de chaque expression associée aux contraintes holonomes en $\{\vec{R}_I^{\text{old}}(t + \delta t)\}$, cette relation devient :

$$\begin{aligned} \sigma_k \left(\left\{ \vec{R}_I^{\text{old}}(t + \delta t) - \frac{(\delta t)^2}{2M_I} \gamma_k^{\text{new}} \nabla_I \sigma_k(t) \right\} \right) &= \sigma_k \left(\left\{ \vec{R}_I^{\text{old}}(t + \delta t) \right\} \right) \\ &\quad - \sum_I \frac{(\delta t)^2}{2M_I} \gamma_k^{\text{new}} \nabla_I \sigma_k(t) \cdot \nabla_I \sigma_k \left(\left\{ \vec{R}_I^{\text{old}}(t + \delta t) \right\} \right) \\ &\quad + \dots = 0 \end{aligned} \quad (\text{E.44})$$

où les termes non linéaires ne sont pas explicitement écrits.

Dans un souci d'efficacité calculatoire, tous les termes supérieurs au premier ordre de la relation (E.44) sont négligés. Ceci se justifie naturellement puisque le processus itératif associé aux contraintes assure que la solution obtenue *via* cette procédure vérifie la relation non linéaire (E.44). La résolution de cette relation conduit à l'expression suivante pour γ_k^{new} :

$$\gamma_k^{\text{new}} = \frac{1}{(\delta t)^2} \frac{\sigma_k \left(\left\{ \vec{R}_I^{\text{old}}(t + \delta t) \right\} \right)}{\sum_I \frac{1}{2M_I} \nabla_I \sigma_k(t) \cdot \nabla_I \sigma_k \left(\left\{ \vec{R}_I^{\text{old}}(t + \delta t) \right\} \right)} \quad (\text{E.45})$$

Notons ici que le jeu de paramètres indéterminés $\{\gamma_k\}$ utilisé pour corriger les positions correspond au multiplicateur de Lagrange nécessaire à la relation (E.26). La validité de négliger tous les termes non linéaires de la relation (E.44) doit être examinée avec attention pour chaque forme de contrainte holonome. En effet, la taille de la correction permise associée à la contrainte sera d'autant plus petite que la non linéarité inhérente à la contrainte sera « grande », ceci afin de justifier l'omission des termes non linéaires.

Ce processus itératif est effectué sur l'ensemble des contraintes, jusqu'à ce qu'elles soient toutes vérifiées, à une certaine tolérance numérique près. Lorsque toutes ces dernières sont satisfaites et que les coordonnées au temps $(t + \delta t)$ sont disponibles, les forces $\{\vec{F}_I(t + \delta t)\}$ peuvent alors être calculées et utilisées dans une seconde étape. Cette étape envisage la correction itérative, sur l'ensemble des contraintes, des impulsions. Leur expression au cours de ce processus est :

$$\vec{P}_I^{\text{new}}(t + \delta t) = \vec{P}_I^{\text{old}}(t + \delta t) - \frac{\delta t}{2} \eta_k^{\text{new}} \nabla_I \sigma_k(t + \delta t) \quad (\text{E.46})$$

où le point de départ des impulsions $\{\vec{P}_I^{\text{old}}(t + \delta t)\}$ est défini par :

$$\vec{P}'_I(t + \delta t) = \vec{P}_I(t) + \frac{\delta t}{2} \left[\vec{F}_I(t) - \sum_{k=1}^l \gamma_k \nabla_I \sigma_k(t) + \vec{F}_I(t + \delta t) \right] \quad (\text{E.47})$$

Les nouvelles impulsions doivent vérifier la dérivée par rapport au temps des équations associées aux contraintes. La combinaison des relations (E.41) et (E.46) conduit à

l'expression suivante :

$$\sum_I \vec{P}_I^{\text{old}}(t + \delta t) \cdot \nabla_I \sigma_k \left(\left\{ \vec{R}_I(t + \delta t) \right\} \right) - \eta_k^{\text{new}} \sum_I \frac{\delta t}{2} \left[\nabla_I \sigma_k \left(\left\{ \vec{R}_I(t + \delta t) \right\} \right) \right]^2 = 0 \quad (\text{E.48})$$

Cette relation est linéaire en η_k^{new} et a pour solution :

$$\eta_k^{\text{new}} = \frac{2 \sum_I \vec{P}_I^{\text{old}}(t + \delta t) \cdot \nabla_I \sigma_k \left(\left\{ \vec{R}_I(t + \delta t) \right\} \right)}{\sum_I \left[\nabla_I \sigma_k \left(\left\{ \vec{R}_I(t + \delta t) \right\} \right) \right]^2} \quad (\text{E.49})$$

De la même manière que pour la correction des positions, ce processus itératif parcourt l'ensemble des contraintes imposées au système et ce jusqu'à ce que toutes ces contraintes soient vérifiées par les impulsions à une certaine tolérance numérique près.

La détermination des différents paramètres indéterminés $\{\gamma_k\}$ et $\{\eta_k\}$ requiert donc la connaissance des dérivées des contraintes par rapport aux positions nucléaires. Au cours de cette thèse, nous avons implémenté diverses contraintes ; leurs détails ainsi que l'expression de leurs dérivées associées sont précisés en annexe IV.

IV Applications à la Réactivité Chimique

L'approche de l'ensemble "blue-moon" présentée précédemment permet d'estimer les différences d'énergie libre le long d'une coordonnée réactionnelle. Il faut noter ici que l'étude de réactions chimiques par cette méthode repose sur un choix judicieux et pertinent de cette contrainte. En effet, pour que les différences d'énergie libre obtenues par des simulations de dynamique moléculaire soient pertinentes, les valeurs obtenues selon la relation (E.26), pour chaque valeur discrète de contrainte, doivent être « convergées ». Ceci signifie qu'il faut simuler des trajectoires suffisamment longues pour que la moyenne temporelle soit équivalente à la moyenne sur l'hypersurface $\left\{ \xi \left(\left\{ \vec{R}_I \right\} \right) - \xi = 0, \dot{\xi} \left(\left\{ \vec{R}_I \right\} \right) = 0 \right\}$ de l'espace des phases. Un choix inadapté de cette contrainte peut conduire à des temps de simulation extrêmement grands pour avoir des valeurs « convergées », rendant ainsi rédhibitoire voire impossible l'étude par dynamique moléculaire de la réaction choisie.

Par la suite, nous présentons deux applications de cette méthode.

IV.1 Article — C. Raynaud *et al.*, accepté à *J. Phys. Chem. A*

Cet article considère les réactions d'activation de liaisons σ (H–H et C–H) par un modèle d'hydrure de lanthanocène : Cl_2LaH . Cette étude nous a en particulier permis de comparer l'approche de dynamique moléculaire, qui prend en compte de façon explicite les effets de température, avec l'approche couramment utilisée en chimie quantique pour l'évaluation des grandeurs thermodynamiques. Dans une approche « statique », l'estimation des différences d'énergie libre à température finie repose essentiellement sur l'approximation harmonique. Cette étude était motivée par la présomption de la mise en défaut de l'approximation harmonique : en effet les surfaces d'énergies potentielles de ces composés sont le plus souvent « plates ». Nous insérons par la suite le manuscrit de l'article, discutant de cette étude.

An *Ab Initio* Dynamic study of the reaction of Cl₂LaR (R= H, CH₃) with H₂

*Christophe Raynaud, Jean-Pierre Daudey, Franck Jolibois and Laurent Maron**

Laboratoire de Physique Quantique (UMR 5626), IRSAMC, Université Paul Sabatier, 118, route de
Narbonne, 31062 Toulouse cedex 4, France

RECEIVED DATE (automatically inserted by publisher); laurent.maron@irsamc.ups-tlse.fr

TITLE RUNNING HEAD

An *Ab Initio* dynamic study of the reaction of Cl₂LaR (R= H, CH₃) with H₂

CORRESPONDING AUTHOR FOOTNOTE

ABSTRACT

In this paper, a comparison between “static” and “dynamic” determination of the thermodynamic ($\Delta_r F^\circ$) and kinetic *data* ($\Delta_r F^\ddagger$) for the reaction of Cl₂LaR (R=H, CH₃) and H₂ is given. A difference is obtained in the case of the reaction between Cl₂LaH and H₂ and can be attributed to a failure of the “static” approach based on the harmonic approximation. The influence of the Zero Point Energy correction is also analyzed but is not explaining the 30% difference between the two calculated activation energy. The influence of the flatness of the Potential Energy Surface around the Transition State is proved as no such an effect is observed for the reaction of Cl₂LaCH₃ and H₂.

KEYWORDS

σ -bond activation, metathesis, lanthanide, Car-Parrinello Dynamic, DFT

INTRODUCTION

The lanthanide chemistry has been of increasing interest from the beginning of the 80's and the work of Watson et al. ¹. In particular, Watson et al. has shown that Cp^*_2LuH ($\text{Cp}^*=\text{C}_5\text{Me}_5$) or $\text{Cp}^*_2\text{LuCH}_3$ can react rapidly with H_2 . The authors managed to get some kinetic *data* of the reactions but it is only relative kinetics as it is based on comparison between different metals (Sc, Y and Lu). The first reaction is formally a hydride exchange whereas the second one is the reaction of formation of the hydride. These reactions have been postulated by Watson et al. to proceed through σ -bond metathesis.

Recently, these reactions have been investigated by different groups using theoretical chemistry ^{2,3}. It has been shown that the reaction is a σ -bond metathesis proceeding through a 4-center transition state. In agreement with the experiment, the activation barrier is found to be small leading to overall facile reactions. The thermodynamic ($\Delta_r F^\circ$) and kinetic ($\Delta_r F^\ddagger$, kinetic data should be considered as the free energy difference between the Transition State (TS) and the reactants which is related to the activation barrier) of the reactions can be calculated by considering only the electronic energy or by estimating the temperature effect to obtain free energy. In the later case, this effect is classically considered by applying the harmonic approximation ⁴ on the specific points of the potential energy surface (PES). It is well-established that this approximation can fail when flat potential energy surfaces are considered. In the entire article, such method will be called "static" calculation. A more rigorous way of determining the temperature effect is based on dynamical approach for which temperature is explicitly considered. Indeed, by simulating the canonical ensemble rather than the microcanonical one by means of thermostat ⁵, the temperature is explicitly included in the molecular dynamic simulation scheme. The thermodynamic and kinetic *data* can then be determined by considering a constraint ⁶ which can (or not) correspond to the reaction coordinate. However, if a classical propagation of the nuclei is considered, the quantum effects such as the Zero Point Energy (ZPE) correction are not *a priori* taken into account.

ZPE can be included in such dynamical calculations by considering an adiabatic switching between a harmonic Hamiltonian and the real Hamiltonian during the simulation ⁷. However, to the best of our knowledge, such an approach has not yet been considered on transition states and this will be the aim of a forthcoming paper ⁸. For the comparison between “static” and “dynamic” calculations, the influence of zero point corrections to the energy will be discussed. Moreover, as the aim of this paper is to compare the two approaches and not to compare with experiment, the calculations have been carried out on Cl₂LaH and Cl₂LaCH₃ without taking into account the possibility of tunneling effect. In this paper, the dynamic approach is based on *ab initio* molecular dynamics⁹ using Gaussian type basis functions¹⁰ in order to describe the electronic wave function. The thermodynamic and kinetic *data* have been obtained using a constrained dynamic within the “Blue Moon” approach¹¹. It should be noted that this method is not the only one to perform constrained dynamic and for example, the “Umbrella Sampling”^{12,13} is also widely used.

METHODOLOGICAL ASPECTS

In the case of free (non constrained) *ab initio* molecular dynamic simulations, two important thermodynamic quantities for a chemical process, the entropy and the free energy, can not, in general, be derived from a statistical average. These are global properties that depend on the extent of the phase (or configuration) space accessible to the molecular system during the simulation. The probability of finding the system in a transition state region is so small that, therefore, no relative free energies of a chemical process can be calculated by natural molecular dynamics simulation. Several statistical mechanical procedures circumvent this problem. For instance, the “umbrella sampling” method ^{12,13}, which add a coordinate-dependent potential, leads the system to sample a specific region of the phase space. Another approach, the “blue-moon” method ¹¹, also allows relative free energies for chemical process to be estimated, by sampling the phase space along a defined reaction pathway. By means of thermodynamic integration ¹⁴, free energy difference is obtained as:

$$F(\xi_2) - F(\xi_1) = \int_{\xi_1}^{\xi_2} d\xi' \left\langle \frac{\partial H}{\partial \xi} \right\rangle_{\xi'}$$

Where H is the Hamiltonian of the system, $\xi(\mathbf{r})$ is the reaction coordinate and $\langle \dots \rangle_{\xi}$ is an ensemble average evaluated at $\xi(\mathbf{r}) = \xi'$. The precedent conditional average could be estimated by a time average over a constrained trajectory with the reaction coordinate fixed at a specified value. Recently, generally applicable expressions for the average force of the constraint f_{ξ} , which is the opposite of the integrand (i.e. $-\left\langle \frac{\partial H}{\partial \xi} \right\rangle$), have been outlined^{6,15}, and have shown that the bias introduced by the constraint can be removed by considering the following expression:

$$f_{\xi} = \frac{\langle Z^{-1/2}(-\lambda + k_B T G) \rangle_{\xi}}{\langle Z^{-1/2} \rangle_{\xi}}$$

Where k_B is the Boltzmann constant, T is the temperature, Z and G are respectively weight and correction factors, λ is the Lagrange multiplier of the associated holonomic constraint. Therefore, the obtained free energy differences might not be dependent on the choice of the constraint.

COMPUTATIONAL DETAILS

In previous studies^{16,17}, it has been shown that large core relativistic effective core pseudo-potentials (RECPs) optimized by the Stuttgart-Dresden¹⁸⁻²⁰ group are well adapted to the calculation of the geometries of lanthanide complexes as $4f$ electrons do not participate in Ln-X bonding. Consequently they were also used in the present study, with their adapted basis sets. Chlorine and carbon atoms were also treated with RECPs in combination with their adapted basis sets, augmented by a polarisation function²¹. Hydrogen atoms have been described with a 6-31G(d,p) double- ζ basis set²². Calculations were carried out at the DFT level of theory using the hybrid functional B3PW91^{23,24}. For static calculations, geometry optimisations were carried out without any symmetry restrictions, the nature of the *extrema* (*minimum* or transition structures) was verified with analytical frequency calculations. All

these computations have been performed with the Gaussian 98²⁵ suite of programs. Free energy differences at room temperature have been estimated using the standard harmonic approximation for static calculations and by means of the “blue moon” approach for the molecular dynamics ones. *Ab initio* molecular dynamics simulations with Gaussian type orbitals have been performed with our own code¹⁰. Fictitious electronic mass was set to 170 a.u. and equations of motion have been integrated with a time step of 0.25 fs by means of a Velocity Verlet²⁶ scheme. These simulations were performed in the canonical ensemble with Nosé-Hoover chains of thermostats⁵ and holonomic constraints associated to the reaction coordinate have been applied considering the method of undetermined parameters. For each trajectory, thermalization procedure has been performed for at least 6 ps. Then, production simulation has been accomplished for 5-6 ps more. The property of interest (the force of the constraint) has been averaged as a function of time during the production step and its convergence has been checked at the end of the whole process.

Description of geometrical constraints. When dealing with chemical processes, the choice of the constraint can be a difficult task. As a matter of fact, such constraint, which must be connected to the reaction coordinate, can be described by several geometrical parameters. For our studies, it is very difficult to find a function that will constrain the TS geometry which can be mainly described by concerted breaking/forming of four bonds. A way to circumvent this problem is to find a simple representation of the reaction coordinate using only a single geometrical parameter. However, an incorrect choice of this type of simple constraint can induce a bias for free energy calculation. Thus, it is important to check the validity of one constraint by comparing final results with the ones obtained using different constraints. For the first reaction ($\text{Cl}_2\text{LaH} + \text{H}_2$), three kind of geometrical constraints have been used. The first one corresponds to the projection of the H_aH_b vector on the H_aH_c one (see chart 1 for atoms definition). The second constraint is associated to the distance between lanthanum atom and the center of mass of H_2 (H_aH_b). Finally, a third constraint has been defined as the distance between H_b (the “flying” hydrogen) and H_c (the hydride).



Chart 1: atom numbering for the definition of the geometric constraints

For the second reaction ($\text{Cl}_2\text{LaCH}_3 + \text{H}_2$), the constrained scheme must insure the description of an asymmetric energy profile and thus one constraint can be applied for each half part. For the first half of the reaction profile (from reactants to TS), the distance between lanthanum atom and the center of mass of H_2 (H_aH_b) has been used as geometrical constraint. For the second half (from TS to products), the distance between lanthanum atom and methyl carbon has been employed. Another way to describe the whole profile by means of only one constraint is to employ a projection scheme (H_aH_b vector projected on H_aC vector) similar to the one used for the first reaction.

RESULTS AND DISCUSSION

Reaction of Cl_2LaH with H_2

For seek of clarity and simplicity, only the dynamic energy profile obtained using the projection constraint will be discussed. Calculations using the others constraints have lead to the same results on the thermodynamic and kinetic data. The energy profiles obtained with the “static” and dynamical approach are presented in figure 1. As can be seen, the energy barrier obtained with the static approach is overestimated with respect to the dynamic one. Indeed, within the harmonic approximation, the calculated energy barrier is found to be $11.2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ whereas the barrier within the dynamic approach is calculated to be $6.2 \text{ kcal.mol}^{-1}$. To make a relevant comparison between the two calculations, it is of first importance to compare the two pathways in order to insure that the same transition state is obtained with both methods. It is also necessary to compare the geometries obtained in both calculations for the reactants. In the dynamic case, the geometry given will be, in the following, based on the averaged bond distances and bond angles. For Cl_2LaH , the static geometry can be described by a La-H bond length of

2.11 Å and a Cl-La-Cl angle of 116°. The corresponding geometry in the dynamic calculation is very close to the previously described one with a La-H bond length of 2.12 Å and a Cl-La-Cl angle of 118°.

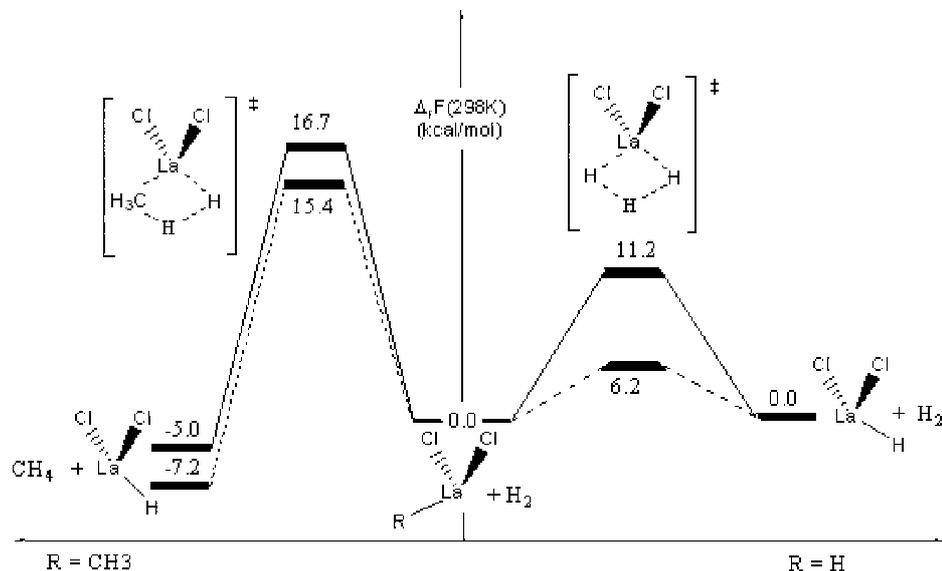


Figure 1: Schematic free energy profile of the two reactions using both static and dynamic approach. The ZPE is included in the “static” results. The dashed line corresponds to the dynamic results. The energy is given in kcal.mol⁻¹.

Thus, as expected, the calculated geometries of the reactants are closed with both methods. The geometry of the four-center transition state can be described by the parameter presented in chart 2.

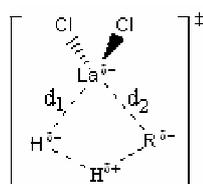


Chart 2: Four-center transition state geometrical parameters. R can be either H or CH₃

From dynamic calculations, the d_1 and d_2 distances are equal to 2.26 ± 0.08 Å. This value is identical to the one obtained by static approach. The small geometrical differences found for the reactant cannot explain the important discrepancy between the two calculated activation barriers and one can consider

that the two pathways are almost identical. Therefore, one can estimate that the static and dynamic energy profile difference is due to the way the activation barrier is calculated. As mentioned in the introduction, standard classical propagation of the nuclei in ab initio molecular dynamic simulation does not take into account nuclear quantum effects such as ZPE corrections. The latter is of course included in our “static” calculation. A question is then arising: does this difference comes only from the inclusion of ZPE correction?

Several possibilities to answer this question can be listed. For example, zero point energy correction can be estimated in dynamic simulations within an adiabatic switching approach⁷. However, as already mentioned, such a method has not yet been applied to transition states. Work is in progress to consider this switching and will be presented in a separate paper. As a pure quantum propagation is not feasible (mainly due to the size of the system), the easiest way to determine whether the ZPE correction is responsible of the discrepancy or not, is not to consider such correction in the “static” calculation.

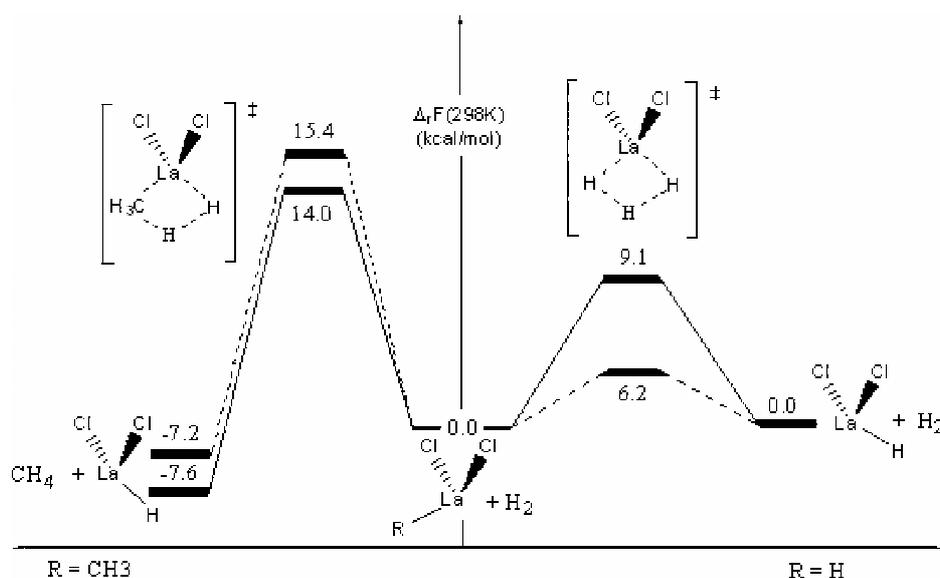


Figure 2: Schematic free energy profile of the two reactions using both static and dynamic approach. The ZPE is not taken into account for the “static” results. The dashed line corresponds to the dynamic results. The energy is given in kcal.mol⁻¹.

Removing this correction from the “static” calculation leads to a activation barrier of $9.1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ to be compared with a value of $6.2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ from “dynamic” calculation (see figure 2). Thus, the activation barrier is reduced by $\sim 30 \%$ when one goes from static to dynamic calculations. One can then conclude that the influence of the ZPE correction was an important factor but it does not explains the whole difference. It is then possible to attribute this discrepancy to a failure of the harmonic approximation used to determine the thermal correction in “static” calculation. As it is well known that such failure is very often based on a flat energy surface^{27,28}, the PES around the transition state has been plotted using the Intrinsic Reaction Coordinate (IRC) method²⁹.

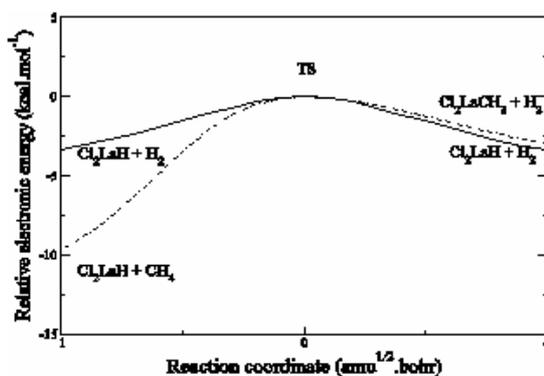


Figure 3: Shape of the electronic PES for both reactions. The H-H exchange is represented in dashed line and the H-CH₃ exchange in plain line. The energy is given in kcal.mol^{-1} and the reaction coordinate in $\text{amu}^{1/2}.\text{bohr}$.

As can be seen from figure 3, the PES corresponding to the H/H exchange is very flat along the intrinsic reaction coordinate. Moreover, an analysis of the vibrational spectrum calculated at the transition state shows that a significant number of low frequencies (below 500 cm^{-1}) are present (see table 1).

	$\text{Cl}_2\text{LaH} + \text{H}_2$	$\text{Cl}_2\text{LaCH}_3 + \text{H}_2$
Nb. of low freq.	7	8
Nb. of normal modes	11	20
Ratio (%)	64	40

Table 1: Analysis of the vibrational spectrum at the transition state obtained from static calculations.

Nb. of normal modes excludes the imaginary frequency and is equal to $3N-7$.

In the transition state theory, this certainly would be consistent with a flat surface, not only along the reaction coordinate but also along other orthogonal degrees of freedom. This flatness around the transition state makes then the harmonic approximation, which is used to estimate thermal correction as well as the entropy, questionable.

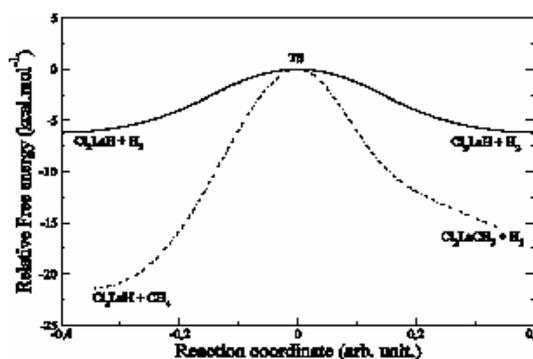


Figure 4: Shape of the free energy surface obtained from dynamic simulations for both reactions. The H-H exchange is represented in dashed line and the H-CH₃ exchange in plain line. The energy is given in kcal.mol⁻¹. The reaction coordinate corresponds to the projection of H_aH_b vector on H_aR vector (see computational details) and has no unit. The reaction coordinate associated to the TS structure has been translated to the origin.

To make this assumption that the difference is based on the flatness of the PES, especially around the TS, the dynamical free energy profile is presented in fig. 4. As in the static case for the electronic energy (fig. 3), the free energy surface is also flat along the reaction coordinate for the H/H exchange between H₂ and Cl₂LaH. Thus, it is not surprising that the harmonic approximation failed in

representing such flat free energy surface. To assess the harmonic approximation failure, a similar study has been carried out on $\text{Cl}_2\text{LaCH}_3 + \text{H}_2$.

Reaction of Cl_2LaCH_3 with H_2

The results obtained for the previously described reaction can lead to two different questions. The first one is based on the influence of the flatness of the PES around the TS and the second one, which is somehow related, can be formulated as: is the discrepancy the same for different kind of reaction? To try to answer these questions, the reaction $\text{Cl}_2\text{LaCH}_3 + \text{H}_2$ has been investigated using both approaches. It is shown that the activation barrier of this reaction is higher than the previous one if one considers static calculations. For dynamic computations, the constraint has been considered to be the same as for the previous reaction (projection vector). The energy profiles are presented in figure 1. Both methods agree in the fact that the activation barrier is higher for this reaction than for the previous one. Moreover, opposite to the first considered reaction, the calculated activation barriers are in good agreement between both methods. Indeed, the static activation barrier is calculated to be $16.7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ and the dynamic one is found to be $15.4 \text{ kcal.mol}^{-1}$. It then seems that the harmonic approximation seems to be more efficient in that particular case. As for the reaction of Cl_2LaH with H_2 , the geometry of the reactants, products and transition state should be compared even though the activation barrier are almost quantitatively the same.

The static geometry of the reactant can be described by a La-C bond length of 2.47 \AA and a Cl-La-Cl angle of 118° . The corresponding geometry in the dynamic calculation is very close to the previously one with a La-C bond length of 2.48 \AA and a Cl-La-Cl angle of 121° . In the same manner, the d_1 and d_2 distances of the TS compare well between the two calculations (d_1 : 2.29 \AA vs. 2.27 \AA ; d_2 2.55 \AA vs. 2.61 \AA). The pathways determined by both methods are very similar. For this reaction, the two calculated activation barrier are close but the ZPE correction must be removed from the “static” free energy in order to realize a pertinent comparison. When this term is removed from static free energy, the activation barrier is now $14.0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (see figure 2). As for the reaction of Cl_2LaH with H_2 , the ZPE correction does not introduce a major difference between “static” and “dynamic” calculations. If the

IRC profile is considered (figure 3), one half of the energy profile (IRC = 0 to -1) is similar to the one obtained for the first reaction. This part of the profile corresponds to the attack of H₂ molecule on the lanthanum complexe (Cl₂LaR, R = H or CH₃). However, for the second half of the IRC profile (IRC = 0 to 1), the slope of the curve is more pronounced in the case of methane formation. On the other hand, the shape of the free energy profile obtained from dynamic simulations (figure 4) exhibits a major difference with respect to the analogous curve associated to the first reaction. Indeed, along the reaction coordinate, the free energy surface is less flat than for Cl₂LaH + H₂ reaction. Moreover, concerning the orthogonal normal modes, the percentage of low frequencies present in the vibrational spectrum of the associated TS is less important than in the previous case (40 % vs. 64 %, see table 1). A precise analysis of these normal modes shows that the carbon atom is involved introducing a mass effect which partially restricts nuclear motions. Thus, it will be more difficult for the molecular system to reach anharmonic region of the PES. Finally, anharmonic effects will be less pronounced for the estimation of free energy. If all these observations are taken into account one can conclude that the flatness of the PES is less manifest and the harmonic approximation seems correct in this case. This is coherent with the calculation of static and dynamic energy barriers that we found are almost equal.

CONCLUSION

In this paper, a comparison between “static” and “dynamic” approach to determine thermodynamic ($\Delta_r F^\circ$) and kinetic (energy barrier, $\Delta_r F^\ddagger$) data has been performed in the case of reactions involving a lanthanide center. It has been possible to show that in the case of the reaction of Cl₂LaH with H₂, the “static” determination of the activation barrier was not correct due to a failure of the harmonic approximation. The overestimation has been found to be 30 % on the “classical” free energy. This has been attributed to the well-known problem of the flatness of the potential energy surface around the transition state. The effect of the ZPE correction has also been discussed. In particular, it has been shown that this correction was affecting 10% of the overestimation but cannot

explain the entire discrepancy. It however indicates that such effect should be included in our Car-Parrinello dynamic. Work is in progress to include this effect by means of adiabatic switching.

In this paper, it has also been possible to show that this overestimation was not systematic by considering a reaction of H₂ with another lanthanide complex, namely Cl₂LaCH₃. In that particular case, it has been possible to show that the “static” results were in quantitative agreement with the “dynamic” one. The main difference with the previous reaction was that the PES around the TS is less flat. This characteristic property allows us to conclude that the harmonic approximation is correct in this case. The effect of the ZPE has also been discussed and it has been possible to show that this correction was not important for this reaction.

The results obtained within our dynamic approach are very encouraging and further development will be devoted to the treatment of more realistic systems. In particular, an implementation of QM/MM method is actually tested as well as the implementation of Effective Group Potential (EGP) in order to treat the real Watson reaction.

ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to thank Dr. Florent Calvo for fruitful discussion on the problem of the ZPE determination using classical propagation scheme. The authors gratefully acknowledge the national French computing centers CINES and CALMIP for a generous donation of computing times.

SUPPORTING INFORMATION PARAGRAPH

Cartesian coordinates of all the complexes described in the article. This material is available free of charge *via* the Internet at <http://pubs.acs.org>.

REFERENCES

- (1) Watson, P. L.; Parshall, G. W. *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 51.
- (2) Ziegler, T.; Folga, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 636.
- (3) Maron, L.; Perrin, L.; Eisenstein, O. *Dalton Trans.* **2002**, 534.

- (4) McQuarrie, D. A. *Statistical Thermodynamics*, Harper and Row ed. New York, 1973.
- (5) Hoover, W. G. *Phys. Rev. A* **1985**, *31*, 1695.
- (6) Sprik, M.; Ciccotti, G. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 7737.
- (7) Huang, J.; Valentini, J. J.; Muckerman, J. T. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 5695.
- (8) Raynaud, C.; Daudey, J.-P.; Maron, L.; Jolibois, F. *to be submitted*.
- (9) Car, R.; Parrinello, M. *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55*, 2471.
- (10) Raynaud, C.; Maron, L.; Daudey, J.-P.; Jolibois, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 4226.
- (11) Carter, E. A.; Ciccotti, G.; Hynes, J. T.; Kapral, R. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *156*, 472.
- (12) Torrie, G. M.; Valleau, J.-P. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *28*, 578.
- (13) Torrie, G. M.; Valleau, J.-P. *J. Comp. Phys.* **1977**, *23*, 187.
- (14) Frenkel, D.; Smit, B. *Understanding Molecular Simulation*; Academic Press: New York, 1996.
- (15) Den Otter, W. K.; Briels, W. J. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 4139.
- (16) Maron, L.; Eisenstein, O. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 7140.
- (17) Maron, L.; Eisenstein, O. *New J. Chem.* **2001**, *25*, 55.
- (18) Dolg, M.; Stoll, M.; Savin, A.; Preuss, H. *Theor. Chim. Acta* **1989**, *75*, 173.
- (19) Dolg, M.; Fulde, O.; Kuchle, W.; Neumann, C. S.; Stoll, M. *Chem. Phys.* **1991**, *94*, 3011.
- (20) Dolg, M.; Stoll, M.; Preuss, H. *Theor. Chim. Acta* **1993**, *85*, 411.
- (21) Maron, L.; Teichtel, C. *Chem. Phys.* **1998**, *237*, 105.
- (22) Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213.
- (23) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- (24) Burke, K.; Perdew, J. P.; Yang, W. *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*, Dobson, J.F. ed.; Vignale, G. Das, M.P.:, 1998.
- (25) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; M.C. Strain; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. W.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98; A.9 ed.* Pittsburgh PA, 1998.
- (26) Verlet, L. *Phys. Rev.* **1967**, *159*, 98.

- (27) Rauhut, G. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2003**, 5, 791-800.
- (28) Schweiger, S.; Rauhut, G. *Journal of Physical Chemistry A* **2003**, 107, 9668-9678.
- (29) Fukui, K. *J. Phys. Chem.* **1970**, 74, 4161.

Dans l'étude précédente, l'approximation harmonique, couramment utilisée pour estimer les effets de température, semble être mise en défaut dans le cas où la surface d'énergie potentielle est assez plate et donc où les effets d'anharmonicité sont marqués. Nous présentons par la suite une autre étude, considérant des réactions de transfert de protons intramoléculaires, au sein d'une molécule organique. Cette étude, statique et dynamique, a fait l'objet d'un article, inséré par la suite.

IV.2 Article — C. Raynaud *et al.*, accepté à *J. Phys. Chem. A*

Cet article traite du double transfert de protons au sein de l'acide monothiooxalique. Dans un premier temps, une étude statique met en évidence un chemin réactionnel plus favorable que celui qui avait été initialement proposé dans la littérature. Cette étude statique conduit à un double transfert quasi-concerté où la différence d'énergie entre les états de transitions et les intermédiaires réactionnels est très petite. Le profil d'énergie le long de la coordonnée de réaction présente un caractère de plateau. Dans ce contexte, ce mécanisme a aussi été étudié d'un point de vue dynamique.

1,4 versus 1,3 Prototropic Mechanism for Intramolecular
Double Proton Transfer Reaction in Monothiooxalic
Acid. Theoretical Investigation of Potential Energy
Surface.

*Christophe Raynaud, Jean-Pierre Daudey, Laurent Maron and Franck Jolibois**

Laboratoire de Physique Quantique, UMR 5626, IRSAMC, Université P. Sabatier, 118 Route Narbonne,
31062 Toulouse (France).

*to whom correspondence should be addressed. E-mail:franck.jolibois@irsamc.ups-tlse.fr

**RECEIVED DATE (to be automatically inserted after your manuscript is accepted if required
according to the journal that you are submitting your paper to)**

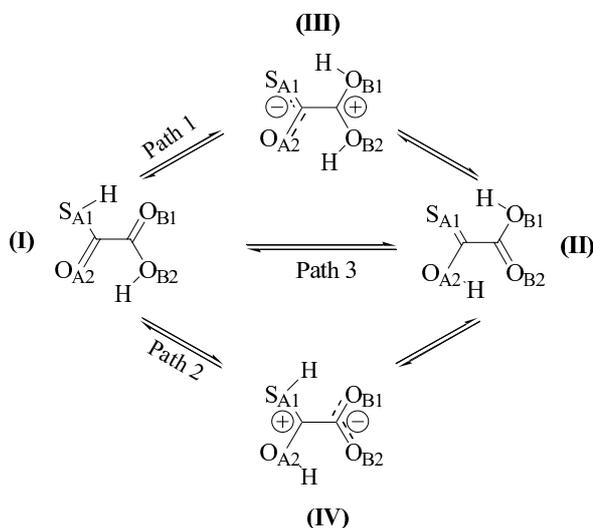
TITLE RUNNING HEAD. Double proton transfer in monothiooxalic acid.

ABSTRACT

Proton transfer is a very common and important chemical step in many systems. Despite its apparent simplicity, a correct description of this chemical process is difficult from a theoretical point of view. It requires a correct and simultaneous description of a bond breaking and a bond formation. The situation is even much more complicated when two protons are implied. This is the case for monothiooxalic acid, for which two different types (1,3 and 1,4 prototropy) of proton transfers can be invoked. A further problem is the type of the reaction (concerted or not). This paper reports a complete investigation of the Potential Energy Surfaces: characterization of equilibrium points and transitions states. The main conclusion is: the 1,4 prototropic mechanism, mainly considered as a one step concerted exchange of protons, is the most favored from an energetic point of view.

two double proton transfer mechanisms. One is associated to 1,3 prototropy between geminal heavy atoms (sulfur or oxygen) while the second corresponds to 1,4 prototropy between vicinal heavy atoms. Monothiooxalic acid has recently been the subject of a theoretical work and only one mechanism - 1,3 prototropy (see scheme 1) - has been explored by static quantum chemical approach⁷. The authors managed to characterize four minima and the associated transition states that connect them by pairs. According to their mechanism, double-proton transfer consists of a two-step mechanism. Two different paths can be followed by the molecular system in order to achieve this process. Starting from the absolute minimum (1), the first step is either the transfer of proton from S_{A1} to O_{A2} (path 1) that leads to structure (3) or the transfer from O_{B2} to O_{B1} (path 2) that leads to structure (4) (see scheme 1 for atom numbering and structure definition). The second step is then either the proton transfer from O_{B2} to O_{B1} (path 1) or the transfer from S_{A1} to O_{A2} (path 2) that brings the system to structure (2). One may note that structure (3) can also connect structure (2) via a rotation process around the carbon-carbon bond with an activation barrier smaller than for a second proton transfer. Rotation can also connect structure (1) and structure (4) and can also be invoked to explain such mechanism. Consequently, rotation around the carbon-carbon bond may correspond either to the first step (transfer via structure (4)) or to the second step of the mechanism (transfer via structure (3)). From a kinetic point of view, the authors of this study have calculated zero-point corrected electronic energy barriers ranging from 27 to 36 kcal.mol⁻¹ for proton transfer reactions and 2.5 kcal.mol⁻¹ for rotation around the carbon-carbon bond. From vibrational considerations, it is clear that carbon-carbon bond stretching is a mode that has a high probability to be populated. As a consequence, chemical groups attached to each carbon are coming close together and chemical intuition clearly proposes a mechanism for double proton transfer via 1,4 prototropy between vicinal atoms (see scheme 2). Nevertheless, while 1,4 prototropy seems to be privileged by dynamic considerations, one has first to ensure that it can also be privileged from a static point of view. It must be noted that the preceding study has been performed in vacuum and did not consider possible modifications of the mechanism if polar solvent is taken into account. Indeed, proton

transfer process might be controlled by polar environment and solvent molecule can be directly involved in the mechanism⁸⁻¹⁰.



Scheme 2. Reaction mechanisms for 1,4 prototropy

The work presented in this article is devoted to the detailed analysis of the potential energy surface (PES) that corresponds to the 1,4 prototropic mechanism of double proton transfer in monothiooxalic acid. Our goal is not only to explain the intrinsic nature of the mechanism but also to show that 1,4 prototropy must be considered to understand double proton transfer in such molecular system. For this purpose, in vacuum static calculations using quantum chemical approaches have been performed in order to describe the energetic and structural aspects of this process and to compare them with Chamorro *et al.* previous work⁷. The principal minima, transition states and one second-order saddle point have been characterized. The PES is described using two reaction coordinates: the S_{A1} -H and O_{B2} -H bond lengths (see scheme 2 for atoms numbering). The main feature of the PES is the existence of only three minima if electronic energy $\Delta_r E$ representation is considered. In the same way, only three transition states (TS) have been fully optimized and characterized. On the other hand, if one uses a Gibbs free energy $\Delta_r G^\circ$ representation of the PES with a 298 K temperature, only two minima and two maxima (TS) can be distinguished, one minimum being higher in energy than a TS. This difference from

$\Delta_r E$ representation is mainly explained by the influence of zero point correction term to electronic energies. Ab initio molecular dynamic simulations have then been performed in order to confirm this hypothesis. The classical dynamic investigation clearly indicates that zero point correction terms play an important role in the topology of the Gibbs free energy surface.

By comparing energetic and structural results with those obtained for 1,3 prototropic mechanism, two major conclusions can be reached: 1) 1,4 prototropic mechanism is energetically favored compared with 1,3 prototropy in the gas-phase and 2) 1,4 prototropy is mainly a quasi-concerted double proton transfer process with a plateau-type energy profile.

THEORETICAL CALCULATIONS.

All static calculations have been performed using the Gaussian 98 suite of programs¹¹. Geometry optimizations, frequency calculations and all various potential energy surface scans have been carried out using hybrid DFT functional B3LYP^{12,13}. Triple- ζ type basis set augmented by diffuse and polarization functions on all atoms, namely the 6-311++G(d,p) basis set¹⁴ has been used for all calculations. Frequency calculations have been carried out in order to characterize each stationary point (minima, transition state or second order saddle point). Finally, intrinsic reaction coordinate calculations^{15,16} have been performed to verify that the transition vectors connect, in each case, the corresponding reactant, intermediate or product species. Geometry optimizations were carried out without symmetry constraint. All optimized geometries (Cartesian coordinates) can be obtained as Supporting information.

Ab initio molecular dynamic (AIMD) simulations have been performed using our own code based on Car-Parrinello type molecular dynamic¹⁷ using atom-centered (Gaussian type orbitals) basis functions¹⁸. A propagation time step of 0.25 fs was used for each trajectory with the velocity-Verlet integration scheme¹⁹ and a fictitious electronic mass set to 171 a.u. All dynamic simulations have been performed at a 298.15 K temperature that was controlled by mean of a Nosé-Hoover chain of thermostats^{20,21}. First pre-thermalization has been performed at the HF/3-21G(d,p) level during 5 ps using a Born-

Oppenheimer approach then thermalization (between 1 and 3 ps) and production (5ps) dynamic has been done at the B3LYP level. In the last case, core electrons were replaced by an effective core potential with its associated double- ζ basis set²² augmented with a set of d-polarization functions²³ for carbon, oxygen and sulfur atoms while the 6-311++G(d,p) basis set was used for hydrogen. A thermal Boltzmann distribution was used in order to generate the initial velocities. In order to estimate free energy variation ($\Delta_r F^\circ$), geometrical constraint dynamic has been performed using “blue moon” ensemble approach²⁴. For the first half of path 1 (from I to III), the projection of $S_{A1}H$ vector on $S_{A1}O_{B1}$ vector has been chosen as the constraint while, the projection of $O_{B2}H$ vector on $O_{B2}O_{A2}$ vector has been employed to describe the second half of this path (from II to III). In the same way, the same constraints have been employed to describe a part of reaction profile associated to path 2 (from structure I to TS_I_II and from structure II to TS_I_II). For each reaction path, the constraint parameter was varied in order to obtain at least 15 constraint values, leading to a total of about 60 trajectories. Finally, for each part of the reaction profile, the free energy variation $\Delta_r F^\circ$ has been calculated according to “blue moon” ensemble theory. One should note that for two reaction profile (first half of path 1 and path 2), the reference ($F^\circ=0$) is the structure I while for the two other (second half of each path), the reference was set to structure II.

RESULTS AND DISCUSSION.

Reaction paths. Because a different basis set has been used compared to Chamorro *et al.*⁷, characteristic structures of the PES corresponding to the 1,3 prototropic mechanism have been optimized first. With the larger basis set, results are quantitatively identical to those obtained with the other basis set (see Table 1 and ref⁷). The potential energy surface can be depicted as follows with two reaction coordinates that mostly describe double proton transfer reaction path ($S_{A1}-H$ and $O_{B2}-H$ bond lengths): four local minima are connected each other by four transition states with energy barriers $\Delta_r G^\ddagger$ ranging from ~ 27 to ~ 36 kcal.mol⁻¹. Considering the nature of the PES, it clearly appears that the 1,3 prototropic double proton transfer is a two-step process via one path (first transfer from $S_{A1}-H$ group) or

the other one (first transfer from O_{B2}-H group)⁷. Tunneling effects are relevant when one considers proton transfer reactions²⁵ and can have significant impact on reaction rate constants. A rough estimate of tunneling effect can be provided by the Wigner expression which gives a temperature dependant transmission coefficient in terms of the single imaginary frequency of the transition structure²⁶. Such coefficients estimated using imaginary frequencies calculated by Chamorro *et al.*⁷ lie between 4 and 5. However, if one considers the plateau-type potential energy profile associated with the 1,4 prototropic mechanism (See below for details), this quantum effect can be neglected^{27,28}. Indeed, the height and the shape of the potential mainly determine tunneling effect. However, the barrier of the proton transfer reaction is broad because it adopts a plateau type energy profile (see below) and thus this feature will lower the transmission coefficient. Consequently, tunneling effect has not been taken into account for the double proton transfer reactions.

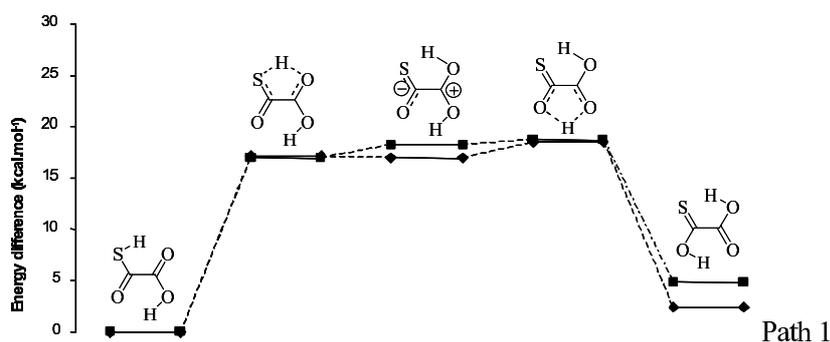
	$\Delta_r E(\text{kcal.mol}^{-1})$	$\Delta_r E_{\text{corr}}(\text{kcal.mol}^{-1})$	$\Delta_r G(\text{kcal.mol}^{-1})$
I	0.0	0.0	0.0
TS_I_III	17.2	16.4	16.9
III	16.9	17.9	18.2
TS_III_II	18.5	18.1	18.7
II	2.5	4.5	4.8
TS_I_II	22.9	21.5	22.1
Saddle_I_II	25.6	21.9	22.7
1	2.3	2.1	1.7
TS_1_3	37.9	35.9	34.9
3	6.7	8.6	7.7
TS_3_2	44.6	43.4	42.3
2	6.7	8.6	7.8
TS_2_4	37.9	35.9	34.9
4	3.6	3.3	2.5
TS_1_4	42.0	38.8	38.0

Table 1. Electronic (ΔE), zero-point corrected electronic ($\Delta_r E_{\text{corr}}$) and Gibbs free ($\Delta_r G$) energies (in kcal.mol⁻¹), relative to structure (I), for all optimized characteristic structures involved in 1,3 or 1,4 prototropic double proton transfer reactions. Electronic energies correspond to geometries that have

been optimized at the B3LYP/6311++G(d,p) theoretical level and Gibbs free energies come from frequencies calculations analysis at 298K using the same theoretical level.

It appears from our calculations that all geometries involved in 1,4 prototropic mechanism (minima, transition states and second order saddle point) exhibit a planar conformation that is essentially due to hydrogen-bond type intramolecular interactions involving S_{A1}, O_{B1}, H atoms on one side and O_{A2}, O_{B2}, H atoms on the other side. Consequently, rotation around C-C bond might involve larger energy barriers that come from breaking of intramolecular interactions and will not be invoked for double-proton transfer mechanism.

Among all geometries optimized from compounds (1) to (4) and (I) to (IV) (see schemes 1 and 2 for structure notation), the global electronic energy minimum corresponds to structure (I) that is lower in energy compared to all the other minima as presented in Table 1. For the 1,4 prototropic mechanism, the reaction that goes from the global minimum (I) to the final product (II) can involve three different energy paths. The first one (path 1) corresponds to a double proton transfer that starts with the transfer of the hydrogen attached to the S_{A1} sulfur atom and the second one (path 2) to a similar mechanism that is initiated by the transfer of the hydrogen attached to the O_{B2} oxygen. The third mechanism (path 3) is associated to concerted transfer of both hydrogen atoms. Consequently, one expects to find transition states in the first two mechanisms while a second order saddle point is anticipated for the last one.



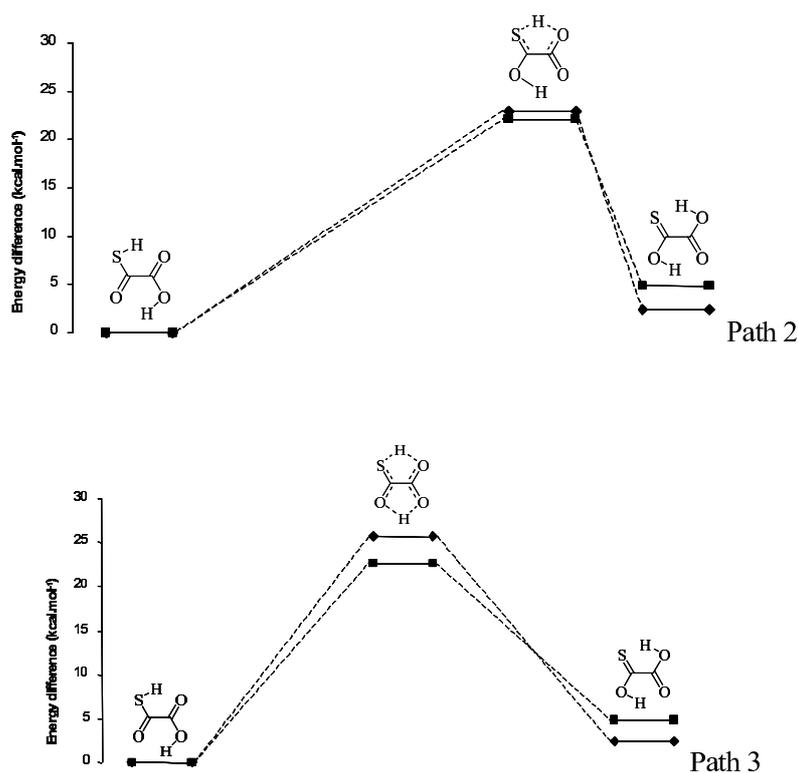


Figure 1. B3LYP/6-311++G(d,p) relative electronic energies (diamonds) and relative Gibbs free energies at $T=298.15$ K (squares) corresponding to 1,4 prototropic double proton transfer process. Path 1 implies a first transfer from $H-S_{A1}$ hydrogen followed by $H-O_{B2}$ transfer. Path 2 involves a first transfer from $H-O_{B2}$ hydrogen followed by $H-S_{A1}$ transfer. Path 3 corresponds to the concerted double proton transfer via a second order saddle point.

Along this first reaction path (Path1 in Figure 1 and Scheme 2), a stable zwitterionic intermediate (III) has been fully optimized and is located $16.9 \text{ kcal.mol}^{-1}$ higher in electronic energy compared to the reactant (I) energy (see Figure 1 and $\Delta_r E$ value in Table 1). The complete proton transfer from sulfur atom S_{A1} towards the oxygen atom O_{B1} characterizes this local minimum. It connects with the reactant (I) through a transition state (TS_I_III) with an electronic energy barrier of $17.2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ with respect to the global minimum. Consequently, the reverse reaction (from III to I) requires only $0.3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ to be achieved. Frequencies calculation on this transition state indicates an imaginary frequency ($593i \text{ cm}^{-1}$) characterized by a transition vector that involved the motion of hydrogen atom from S_{A1} to O_{B1}

(Figure 2a). Following this path, product (II) is predicted to be 2.5 kcal.mol⁻¹ less stable than (I). This product is reached through another transition state (TS_III_II) located 18.5 kcal.mol⁻¹ above the global minimum (I). Thus the necessary electronic energy barrier for the path from III to II is less than 2 kcal.mol⁻¹. The transition vector (imaginary frequency = 868i cm⁻¹, see Figure 2b) corresponds to the motion of the second hydrogen from oxygen O_{B2} to oxygen O_{A2} thus completing the whole reaction. One should note that TS_I_III, III and TS_III_II are extremely close in energy (within 2 kcal.mol⁻¹).

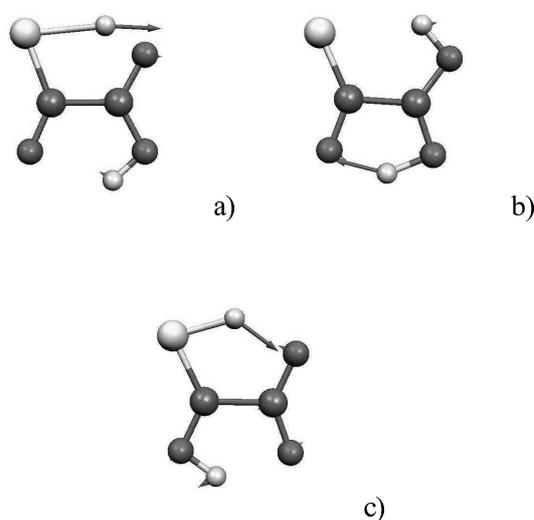
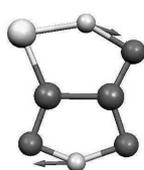


Figure 2. Transition state structures and transition vectors of (a) TS_I_III (imaginary frequency = 593i cm⁻¹), (b) TS_III_II (imaginary frequency = 868i cm⁻¹) and (c) TS_I_II (imaginary frequency = 440i cm⁻¹). Results come from frequencies calculations performed at the B3LYP/6-311++g(d,p) theoretical level.

Concerning the second reaction path (Path 2 in Figure 1 and Scheme 2), among all hypothetical molecular structures, several attempts to optimize the intermediate (IV) have failed. Instead, only one transition state, (namely TS_I_II), has been localized in this region of the PES at ~23 kcal.mol⁻¹ (see Table 1 and Figure 1). Intrinsic reaction coordinate calculation starting from this transition state clearly indicates that it connects reactant I to product II. The transition vector (imaginary frequency= 440i cm⁻¹)

represented in Figure 2c exhibits one major component corresponding to the proton transfer from S_{A1} to O_{B1} and a minor one related to proton transfer from O_{B2} to O_{A2} . Moreover, the O_{B2} -H bond length has considerably increased (bond length variation from global minimum geometry of 0.8 Å) and the O_{A2} -H bond is almost created (bond length= 1.013 Å compared with equilibrium distance for minimum II of 0.98 Å). The existence of such transition state and the characteristic of its transition vector clearly indicates that the second path (Path 2 in Figure 1 and Scheme 2) -first transfer of the proton attached to the oxygen atom O_{B2} followed by transfer of the hydrogen atom connected to S_{A1} - is a quasi-concerted one step double proton transfer characterized by a “plateau” type energy profile. This double proton transfer mechanism can be depicted as a superposition of two single proton transfers that are characterized by an extended overlap of the associated potentials. Consequently, the zwitterionic intermediate (IV) that was expected between the two transition states is destabilized and the first transition state from structure I to IV cannot be obtained. Therefore, the transition structure that has been optimized (TS_I_II) corresponds mainly to the transition state between the hypothetical zwitterionic structure (IV) and the final product (II). The associated transition vector that essentially describes the second proton transfer process confirms the hypothesis.

Finally, a second order saddle point, saddle_I_II, has been optimized and well characterized by two imaginary frequencies that correspond on one hand to an antisymmetric stretching mode ($1517i\text{ cm}^{-1}$) and on the other hand to a symmetric one ($856i\text{ cm}^{-1}$) as represented in Figures 3a and 3b respectively. This second order saddle point was found $25.6\text{ kcal.mol}^{-1}$ higher in energy than I (see Table 1 and Figure 1) and is associated to the third reaction path. However, this peculiar region of the PES remains close in energy to the previously described reaction path.



a)



b)

Figure 3. Second-order saddle point saddle_I_II structure and transition vectors. a) antisymmetric vibrational mode (imaginary frequency = $1517i \text{ cm}^{-1}$); b) symmetric vibrational mode. (imaginary frequency = $856i \text{ cm}^{-1}$). Results come from frequency calculations performed at the B3LYP/6-311++g(d,p) theoretical level.

Free energy analysis. Electronic energy representation of the PES directly comes from optimized geometries calculations. However, the effectiveness of a chemical reaction arises from its Gibbs free energy analysis. Such analysis has been performed at the standard 298 K temperature directly from frequencies calculations. Results are reported in Table 1 and Figure 1. For path 3, a 3 kcal.mol^{-1} decrease of the energy barrier is observed while the barrier for reaction path 2 is reduced by only $0.8 \text{ kcal.mol}^{-1}$. The main difference compared with the previous electronic energy representation (see above) essentially concerns the first reaction path. When one considers calculated Gibbs free energies, intermediate structure III that was $0.3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ more stable than transition state TS_I_III is now $1.3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ less stable (see Table 1 and Figure 1). Moreover, while the electronic energy barrier necessary to perform the III to II mechanism is almost equal to 2 kcal.mol^{-1} , the corresponding Gibbs free energy barrier is only $0.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Detail examination of all contributions to the Gibbs free energy exhibits that the main energy modifications is due to zero-point energy corrections. Calculation of zero-point corrected electronic energies (ΔE_{corr}) reveals a stabilization of TS_I_III by $0.8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ while the intermediate III is destabilized by almost 1 kcal.mol^{-1} compared to electronic energies. This zero-point energy contribution to transition state stabilization has already been observed in the theoretical investigation of oxalic acid²⁹. While the overlap of the two electronic energy potential associated to single proton transfer is small enough to allow the existence of the intermediate (III), this overlap is larger if one considers Gibbs free energy potentials thus leading to the destabilization of this zwitterionic structure. These results must be taken with extreme care if one keeps in mind that the potential energy surface in the vicinity of the intermediate region is extremely flat. As a consequence, harmonic approximations used to calculate thermal corrections (entropic terms,..) and some quantum nuclear

effects (zero-point energy) may be questionable in this case and thus might lead to suspicious energy values. For instance, constrained *ab initio* molecular dynamic might be a good alternative to extract more accurate values. This type of molecular dynamic that is based on classical description of nuclear motion does not take into account quantum effects such as zero point energy. However, such dynamic can describe more accurately the free energy profile by including directly all thermal effects beyond the harmonic approximation. Free energy profiles extracted from our dynamic calculations are presented in Figure 4. Concerning reaction path 1 (Figure 4a), each dynamic analysis succeeds in revealing the existence of a zwitterionic intermediate and the activation barriers are close to those obtained by static calculations. The difference between static and dynamic results can be explained by the fact that pseudo-potentials were used for dynamic study while all electron calculations were performed for the static approach. This result indicates that the harmonic approximation might not be invoked to explain the destabilization of the zwitterionic intermediate when one goes from electronic energy description to Gibbs free energy representation. As a consequence, one must include the zero point energy correction to our dynamic scheme in order to confirm the influence of such contribution to the whole energy profile. Such correction and more generally quantum nuclear effect corrections can be included using mixed quantum-classical dynamics associated with path integrals method^{30,31}. Moreover, adiabatic switching approach^{32,33} can be used to estimate anharmonic zero point energy correction and its implementation in our own dynamic code is currently under development. For reaction path 2 (Figure 4b), a “plateau” type profile has been obtained with free energy value in agreement with static calculations. One should note that dynamics around the transition state (TS_I_II) have led to the transfer of the second proton and consequently we did not manage to extract free energy value in this region of the surface. In order to resolve this problem, it might be necessary to perform dynamics with two constraints associated to the double proton transfer mechanism and this work is under investigation.

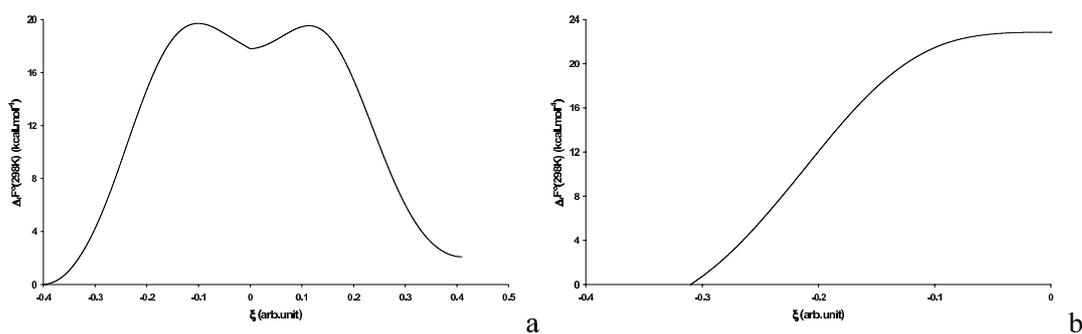
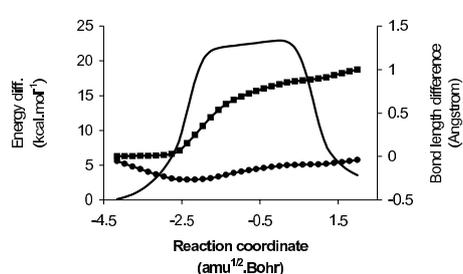


Figure 4. Reaction energy profile extracted from constraint ab initio molecular dynamics. a) Energy profile for path1; b) Energy profile fro path 2.

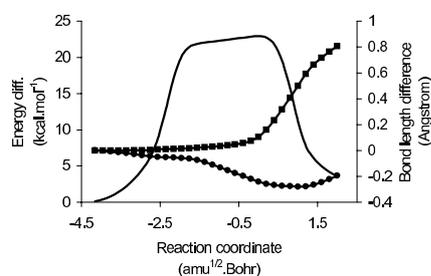
These results show that the “plateau” type profile associated to double proton transfer reaction not only emerges from uncorrected potential energy surfaces as obtained for reaction path 2 but also from the more physically significant zero point corrected one that has been determined for path 1. This peculiar feature has recently been theoretically observed and discussed in the case of double proton transfer between substituted pyrazoles and guanidine system³⁴.

Mechanistic description. Going back to the results obtained by static approach, the topology of the PES either using electronic energy or Gibbs free energy indicates that the reaction profile almost adopts a “plateau” type transition region^{27,28} as observed for reaction path2. One may note that Gibbs free energy barriers associated to path 2 and path 3 are very close together (energy difference of 0.6 kcal.mol⁻¹). Moreover, these barriers are 3.4 and 4.0 kcal.mol⁻¹ higher, for path 2 and path 3 respectively, than those obtains for the first mechanism. As a consequence, neither of these reaction paths via TS_I_II or saddle_I_II can be privileged. Moreover the hypothesis of a one step double proton transfer reaction path is now confirmed by this result that indicates that no stable intermediate exists between stationary points I and II if Gibbs free energies in the gas phase is considered. In order to obtain further insight into the mechanism associated to the double proton transfer processes, structural modifications along reaction paths have been analyzed. Structural behaviors have been put in evidence by studying the evolution of several geometric parameters. These features have been extracted from the intrinsic reaction coordinate

calculations that have been performed starting from each transition state (Figure 5). Particularly, the evolution of the distance between chemical groups attached to each carbon allows understanding how proton transfers proceed during the reaction. For path 1 and path 2, the double proton transfer proceeds in four steps. The first step corresponds to a reduction (0.3 Å) of the distance between two heavy atoms from one side of the molecule (S_{A1} , O_{B1} for path 1, O_{A2} , O_{B2} for path 2) compared to the reactant structure (see Figure 5a and 5c). Then, a first proton transfer occurs between the two heavy atoms that is characterized by the increase of the S_{A1} -H (path 1, Figure 5c) or O_{B2} -H (path 2, Figure 5a) bond length. This transfer is also linked to an increase of the distance between the two previously cited heavy atoms at the end of the process. The third step involves a diminution (0.3 Å) of the distance between the two heavy atoms from the other side of the molecule (O_{A2} , O_{B2} for path 1, S_{A1} , O_{B1} for path2) compared to the reactant structure (see Figure 5d and 5b); Finally, the second proton transfer between the two heavy atoms happens (increase of the O_{B2} -H for path 1 or S_{A1} -H for path 2 bond length). As previously, this last process is connected to an increase of the distance between the two previously cited heavy atoms. As a consequence, proton transfer processes are connected to a first displacement of the heavy atoms between which the hydrogen migrates. These results are similar to the ones that have been obtained for double proton transfer in oxalamidine for which the two nitrogen are brought together before proton migrates from one side of the molecule to the other³⁵. Moreover, the importance of heavy atoms motion has also been carefully described for double proton transfer in benzoic acid dimer using combined experimental and theoretical analysis³⁶⁻³⁸.



c



d

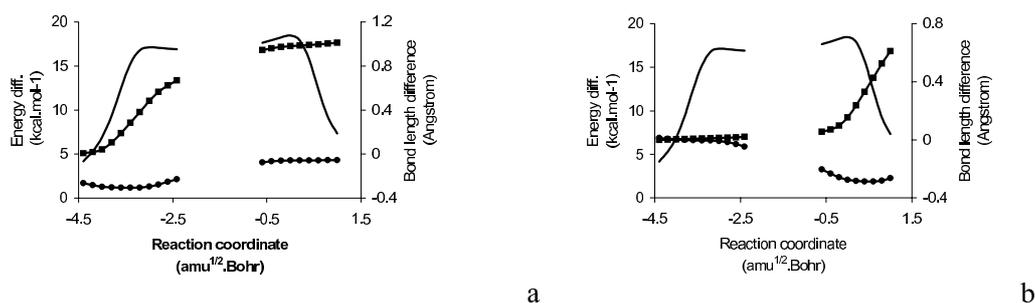


Figure 5. Energy profile and selected bond lengths variation along the intrinsic reaction path evaluated at the B3LYP/6-311++G(d,p) level. (a) $S_{A1}-O_{B1}$ and $S_{A1}-H$ bond length variation along the reaction path 1; (b) $O_{A2}-O_{B2}$ and $O_{B2}-H$ bond length variation along the reaction path 1; (c) $O_{A2}-O_{B2}$ and $O_{B2}-H$ bond length variation along the reaction path 2; (d) $S_{A1}-O_{B1}$ and $S_{A1}-H$ bond length variation along the reaction path 2. (a) and (b) are each one the combination of two intrinsic reaction path calculations and the gap between -2.5 and -0.5 has no physical significance but is just introduced for seek of clarity.

1,3 versus 1,4 prototropy. Let us consider now the two possible ways to undergo double proton transfer in monothiooxalic acid, either 1,3 or 1,4 prototropy. 1,3 prototropy Gibbs free potential energy surface is characterized by four local minima that are connected together by transition states located between 33 and 40 kcal.mol⁻¹ from structure (1). On the other hand, 1,4 prototropy mechanism mainly occurs in a double-well like potential energy surface with first and second order saddle points ranging from 19 to 23 kcal.mol⁻¹ from structure (I). As a consequence, the last mechanism is energetically more favorable than 1,3 prototropy in the gas phase. Moreover, the efficiency of double proton transfer can be interpreted in term of reaction path. On one hand, one observes that 1,3 prototropy is a two-step non-concerted double proton transfer. On the other, the mechanism involves during 1,4 prototropy is clearly a one step quasi-concerted process. Thus when one proton is transferred during 1,3 prototropy the probability to achieve the second proton transfer may not be equal to one. One can observe back transfer to the initial structure or the molecule can be trapped in an intermediate state. If one proton is transferred, the second will be automatically displaced to the other side of the molecule according to the reaction paths proposed for 1,4 prototropy.

CONCLUSION

In this paper, we propose another mechanism for intramolecular double proton transfer that can occur in monothiooxalic acid in the gas phase. Potential energy surface for 1,4 prototropy has been investigated by the way of static and dynamic theoretical hybrid DFT calculations. The principal regions of the potential energy surface have been fully characterized according to our computational scheme. Our results give evidence that 1,4 prototropic mechanism is favorable on an energetic point of view compared to 1,3 prototropy. We found activation barriers that are 20 kcal.mol⁻¹ lower than in the case of 1,3 prototropy. While one zwitterionic intermediates has been localized for one electronic energy path, among the two possible, a Gibbs free energy representation exhibits two reaction mechanism characterized by a plateau type energy profile. These results suggest that no stable intermediate exists between the regions of reactant and product compounds in the gas phase. Ab initio molecular dynamic simulations have demonstrated that if zero point energy corrections are not taken into account the zwitterionic intermediate is not destabilized compared to electronic energy profile. Thus, such quantum effect must be included in the dynamic approach in order to correctly describe the reaction process. Thus, 1,4 prototropy is a quasi-concerted double proton transfer that mainly occurs in one step. However, one may consider that such zwitterionic intermediate will be stabilized if a polar solvent is considered²⁸. In the same way, the whole reaction profiles, either for 1,3 or 1,4 prototropy, might be modified and the stepwise mechanism would probably be favoured if polar solvent effects are considered. Consequently, the complete analysis of these mechanisms needs a new investigation in such conditions.

In order to obtain further insight into the intrinsic nature of the 1,4 prototropic mechanism, one may invoke the characteristics of the heavy atoms present in monothiooxalic acid (sulfur and oxygen, for instance). However, the study of this system alone is not sufficient to clearly answer this issue and further analysis of 1,4 prototropy on similar molecules such as oxalic, dithiooxalic, trithiooxalic and quadrithiooxalic acid must be considered.

ACKNOWLEDGMENT. This work is supported by a grant from the French Ministry of Research (ACI ‘jeunes chercheurs’ n° 4009).

SUPPORTING INFORMATION AVAILABLE. Cartesian coordinates of all optimized characteristic structures on the potential energy surface associated to the 1,4 prototropic mechanism (two pages). This material is available free of charge via the internet at: <http://pubs.acs.org>.

REFERENCES.

- (1) Bell, R. P. *The proton in chemistry*; Cornell Univ. Press: Ithaca, NY, 1959.
- (2) Borgis, D.; Hynes, J. T. The enzyme catalysis process. In *Series A: Life sciences*; A.Cooper, J. H. a. L. C., Ed.; Plenum Press: New York, 1989; Vol. 178; pp 293.
- (3) Brzezinski, P. *Biochim.Biophys. Acta* **2000**, *1458*, 1-5.
- (4) Devault, D. *Quantum mechanical tunneling in biological systems*; Cambridge Univ. Press: London, 1984.
- (5) Krishtalik, L. I. *Biochim.Biophys. Acta* **2000**, *1458*, 6-27.
- (6) Szafran, M. *J.Mol.Struct.* **1996**, *381*, 39-64.
- (7) Chamorro, E.; Toro-Labbe, A.; Fuentealba, P. *J.Phys.Chem.A* **2002**, *106*, 3891-3898.
- (8) Ando, K.; Hynes, J. T. *J.Phys.Chem.B* **1997**, *101*, 10464-10478.
- (9) Gertner, B. J.; Peslherbe, G. H.; Hynes, J. T. *Israel.J.Chem.* **1999**, *39*, 273-281.
- (10) Al-Halabi, A.; Bianco, R.; Hynes, J. T. *J.Phys.Chem.A* **2002**, *106*, 7639-7645.
- (11) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratmann, R. E., Jr.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam,

J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; K., R.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Revision A.9 ed.*; *Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA* **1998**.

- (12) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- (13) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev.* **1988**, *B37*, 785-789.
- (14) Description of basis sets can be found in the following: Foresman, J. B. F., A. Frisch. In *Exploring chemistry with electronic structure methods 2nd Ed* **1998**, *Gaussian Inc: Pittsburgh*.
- (15) Fukui, K. *Acc.Chem.Res.* **1981**, *14*, 363-368.
- (16) Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J.Phys.Chem.* **1990**, *94*, 5523-5527.
- (17) Car, R.; Parrinello, M. *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55*, 2471.
- (18) Raynaud, C.; Maron, L.; Daudey, J.-P.; Jolibois, F. *Phys.Chem.Chem.Phys.* **2004**, *6*, 4226.
- (19) Verlet, L. *Phys. Rev.* **1967**, *159*, 98.
- (20) Hoover, W. G. *Phys. Rev. A* **1985**, *31*, 1695.
- (21) Nosé, S. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 511.
- (22) Bergner, A.; Dolg, M.; Kuechle, W.; Stoll, H.; Preub, H. *J.Mol.Phys.* **1993**, *80*, 1431.
- (23) Maron, L.; Teichtel, C. *Chem.Phys.* **1998**, *237*, 105.

- (24) Sprik, M.; Ciccotti, G. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 7737.
- (25) Loerting, T.; Liedl, K. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12595-12600.
- (26) Steinfeld, J. E.; Francisco, J. S.; Hase, W. L. In *Chemical kinetics and dynamics* Prentice Hall, Englewood Cliffs, New York, 1999.
- (27) Rauhut, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 791-800.
- (28) Schweiger, S.; Rauhut, G. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 9668-9678.
- (29) Higgins, J.; Zhou, X.; Liu, R.; Huang, T. T.-S. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 2702-2708.
- (30) Marx, D.; Parrinello, M. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 4077-4082.
- (31) Hammes-Schiffer, S. *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2004**, *14*, 192-201.
- (32) Solov'ev, E. A. *Sov. Phys. JETP* **1978**, *48*, 635.
- (33) Skodje, R. T.; Borondo, F.; Reinhardt, W. P. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 4611-4632.
- (34) Schweiger, S.; Hartke, B.; Rauhut, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 493-500.
- (35) Kim, Y.; Hwang, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4669-4676.
- (36) Meyer, R.; Ernst, R. R. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 784-801.
- (37) Meyer, R.; Ernst, R. R. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 5518-5532.
- (38) Stöckli, A.; Meier, B. H.; Kreis, R.; Meyer, R.; Ernst, R. R. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 1502-1520.

V Estimation de l'Énergie de Point Zéro

Dans la précédente application concernant le double transfert de protons intramoléculaire de l'acide thiooxalique, la contribution d'énergie de point zéro semble être cruciale. En effet, même s'il est clair que le double transfert de protons, de type 1,4 entre deux hétéroatomes vicinaux, est quasiment concerté, *i.e.* en une seule étape, une estimation correcte de cet effet quantique nucléaire est fondamentale. De la même manière que les effets de température, l'énergie de point zéro est habituellement évaluée à l'aide de l'approximation harmonique pour les modes de vibration. Sans pour autant décrire explicitement les noyaux par une approche quantique, la plupart des méthodes, se proposant d'estimer l'énergie de point zéro au-delà de l'approximation harmonique, est basée sur un traitement vibrationnel perturbatif. Cependant, un tel traitement perturbatif des effets d'anharmonicité, au second ordre par exemple, nécessite la connaissance des dérivées, au moins à l'ordre trois, de l'énergie potentielle par rapport aux positions nucléaires. Ces quantités sont le plus souvent évaluées par différence finie des dérivées secondes [130]. Ainsi l'estimation, par ces approches, des termes cubiques et quartiques de l'énergie de point zéro nécessite, pour un système moléculaire de N noyaux, $6N - 11$ évaluations du hessien. Ces méthodes sont donc très « gourmandes » en temps de calcul et deviennent rapidement prohibées pour des systèmes moléculaires où le nombre de degrés de liberté est important.

Au cours de cette thèse, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à une autre approche pour l'évaluation des énergies de point zéro : la méthode dite “*adiabatic switching*” [131]. Cette méthode est, en principe, applicable à n'importe quel système moléculaire de taille arbitraire possédant un caractère d'anharmonicité plus ou moins marqué. Cette méthode repose sur une quantification semi-classique, sélectionnant des trajectoires classiques satisfaisant la condition semi-classique :

$$\mathcal{J}_i = \left(n_i + \frac{1}{2} \right) h \quad (\text{E.50})$$

où \mathcal{J}_i désigne une variable d'action classique et n_i représente un nombre quantique

entier. Cette méthode repose sur l'hypothèse adiabatique d'Ehrenfest, qui stipule que les nombres quantiques sont conservés au cours d'une transformation lente adiabatique. L'idée de base de cette approche est que la quantification semi-classique d'un système anharmonique non séparable peut être effectuée en deux étapes, si l'hamiltonien \mathcal{H} du système peut être exprimé comme la somme de parties séparables et non séparables : $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \Delta\mathcal{H}$. Ainsi, le mouvement associé à l'hamiltonien séparable \mathcal{H}_0 est d'abord quantifié, l'hamiltonien régissant l'évolution temporelle du système devient par la suite dépendant du temps, passant d'une manière douce de \mathcal{H}_0 à $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \Delta\mathcal{H}$ au cours d'une longue trajectoire. L'action classique quantifiée et associée à l'hamiltonien \mathcal{H}_0 est alors transférée adiabatiquement aux quantités correspondantes associées à l'hamiltonien \mathcal{H} .

L'hamiltonien « réel » \mathcal{H} permet de décrire le mouvement du système moléculaire sur la surface d'énergie potentielle complète et s'écrit :

$$\mathcal{H} = \sum_I \frac{\vec{P}_I^2}{2M_I} + \mathcal{V}(\{\vec{R}_I\}) \quad (\text{E.51})$$

La partie séparable \mathcal{H}_0 représente une approximation de l'hamiltonien réel \mathcal{H} et doit pouvoir décrire le même type de mouvement. Pour cela, on peut choisir l'approximation harmonique des modes normaux de vibration pour construire cet hamiltonien [132]. Son expression est alors la somme des termes d'énergie cinétique et potentielle des modes normaux selon :

$$\mathcal{H}_0 = \sum_i \frac{p_i^2}{2} + \frac{\omega_i^2 q_i^2}{2} \quad (\text{E.52})$$

où ω_i représente la fréquence associée d'un mode normal de coordonnée q_i et d'impulsion pondérée en masse p_i . Les mouvements vibrationnels autorisés d'un point de vue semi-classique sont caractérisés par les variables d'actions \mathcal{J}_i et les phases ϕ_i , telles que :

$$\mathcal{J}_i = \oint p_i dq_i = \left(n_i + \frac{1}{2} \right) h \quad (\text{E.53})$$

$$\phi_i \in [0, 2\pi] \quad (\text{E.54})$$

Les coordonnées et les impulsions associées aux modes normaux sont alors reliées aux

variables d'actions et aux phases par :

$$p_i = \sqrt{\frac{\omega_i \mathcal{J}_i}{\pi}} \cos \phi_i \quad (\text{E.55})$$

$$q_i = \sqrt{\frac{\mathcal{J}_i}{\omega_i \pi}} \sin \phi_i \quad (\text{E.56})$$

L'hamiltonien harmonique peut donc être exprimé selon :

$$\mathcal{H}_0 = \sum_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_i \quad (\text{E.57})$$

Pour un mode propre donné, la connaissance du nombre quantique associé n_i et de la phase ϕ_i détermine de manière unique le point de l'espace des phases (q_i, p_i) . La quantification du mouvement du système moléculaire apparaît donc ici ; les conditions initiales de la dynamique sont fixées à partir du choix de ces nombres quantiques et des phases. L'hamiltonien régissant le mouvement du système moléculaire, initialement harmonique, est dépendant du temps et défini selon :

$$\mathcal{H}_t = \mathcal{H}_0 + \mathcal{S}(t)(\mathcal{H} - \mathcal{H}_0) \quad (\text{E.58})$$

où $\mathcal{S}(t)$ désigne la fonction permettant la transformation adiabatique. On peut choisir

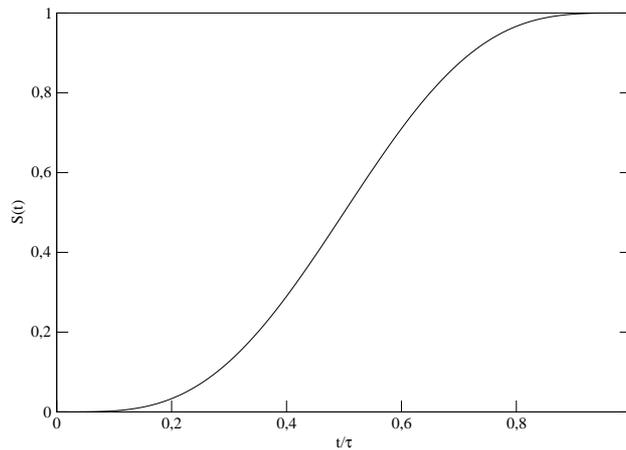


FIG. E.2 – Fonction $\mathcal{S}(t)$ utilisée pour rendre l'hamiltonien dépendant du temps.

diverses formes pour cette fonction de passage ; l'une d'entre elles se montre plus particulièrement efficace [133] quant à la convergence des valeurs propres semi-classiques.

Cette fonction est représentée sur la figure E.2 et a pour expression :

$$\mathcal{S}\left(\frac{t}{\tau}\right) = -\left(\frac{t}{\tau}\right)^4 \left(\left\{ \left[20\frac{t}{\tau} - 70 \right] \frac{t}{\tau} + 84 \right\} \frac{t}{\tau} - 35 \right) \quad (\text{E.59})$$

où τ représente le temps sur lequel la transformation adiabatique est réalisée. L'hypothèse adiabatique d'Ehrenfest requiert en théorie une transformation infiniment lente ; en pratique un temps de passage correspondant à quelques dizaines de périodes vibrationnelles est suffisant [134].

La méthode “*adiabatic switching*” peut donc être employée pour quantifier le mouvement vibrationnel sur une surface d'énergie potentielle complète. Les conditions initiales sont d'abord déterminées et quantifiées dans l'approximation harmonique des modes normaux de vibration, puis la dynamique du système moléculaire est régie par un hamiltonien dépendant du temps ; cet hamiltonien passe de manière douce de l'hamiltonien initial harmonique à l'hamiltonien réel. L'hypothèse adiabatique d'Ehrenfest suggère ainsi la conservation des nombres quantiques initiaux et donc la quantification du mouvement vibrationnel final. Cette approche a démontré son efficacité pour l'estimation d'énergies vibrationnelles et de point zéro [132, 135].

Au cours de cette thèse, nous avons choisi d'implémenter et d'utiliser cette méthode pour estimer les énergies de point zéro au-delà de l'approximation harmonique. Plus particulièrement, cette approche est simple d'utilisation pour les *minima* locaux des surfaces d'énergies potentielles. Cependant, son utilisation est plus problématique pour l'estimation de l'énergie de point zéro au niveau d'un état de transition. En effet, un état de transition est caractérisé par une courbure négative le long de la coordonnée réactionnelle et donc par une fréquence associée imaginaire. Ces points particuliers possèdent donc $3N - 7$ degrés de liberté réels intrinsèques, plus un dernier degré correspondant à la coordonnée de réaction. L'utilisation de la méthode de transformation adiabatique pour ces points ne peut être pertinente que si la coordonnée de réaction n'est pas couplée aux autres modes de vibration. Or, en pratique, le moindre effet d'anharmonicité, combiné avec les erreurs numériques de simulation au cours de la transformation adiabatique, entraîne le système vers la vallée des réactifs ou celle des produits,

rendant ainsi caduque la trajectoire. Pour dépasser ce problème, nous proposons de contraindre au cours de la simulation la coordonnée de réaction, *i.e.* d'empêcher de peupler le mode imaginaire. La connaissance des modes normaux de vibration permet de connaître exactement l'expression du mode imaginaire en fonction des coordonnées cartésiennes. Il ne reste ensuite plus qu'à interdire tout déplacement le long de cette coordonnée grâce à la méthode des paramètres indéterminés, présentée précédemment. Cette approche suppose donc que le couplage entre les différents modes de vibration et la coordonnée de réaction ne soit pas trop marqué. Ceci nous laisse penser qu'une telle approche peut conduire à une estimation relativement satisfaisante de l'énergie de point zéro, au-delà de l'approximation harmonique, pour les points-selles.

Afin d'éprouver cette approche, nous avons dans un premier temps considéré le passage d'un hamiltonien harmonique vers un autre hamiltonien harmonique. Ceci permet de quantifier l'erreur commise et de jauger le schéma de propagation combiné avec la contrainte du mode imaginaire. La molécule sur laquelle nous avons effectuée les premiers tests de cette méthode est l'état de transition correspondant à la réaction d'activation d'hydrogène moléculaire par Cl_2LaH . Le temps de passage considéré ici pour effectuer la transformation adiabatique est de 5 ps, ce qui est relativement court vis-à-vis de la plus petite fréquence vibrationnelle de cette molécule. Les équations du mouvement ont été intégrées avec un pas de temps de 0.1 fs.

Dans le but d'éprouver plus cette méthode, la transformation adiabatique est suivie par un second passage de l'hamiltonien final vers l'hamiltonien initial. Ceci permet de jauger à la fois de la dépendance des conditions initiales et des accumulations d'erreurs dues à l'intégration numérique des équations du mouvement. Dans ce premier exemple, l'hamiltonien harmonique final est relativement proche de l'hamiltonien initial : les modes propres sont identiques, seules les fréquences diffèrent, chacune a été multipliée par un nombre aléatoire compris entre 0 et 2. La structure initiale correspond à la structure d'équilibre de l'état de transition, les vitesses initiales sont alors déterminées d'après les relations (E.53), (E.55) et (E.56). La figure E.3 représente l'évolution au

cours des deux transformations successives d'un nombre quantique vibrationnel associé à l'hamiltonien initial.

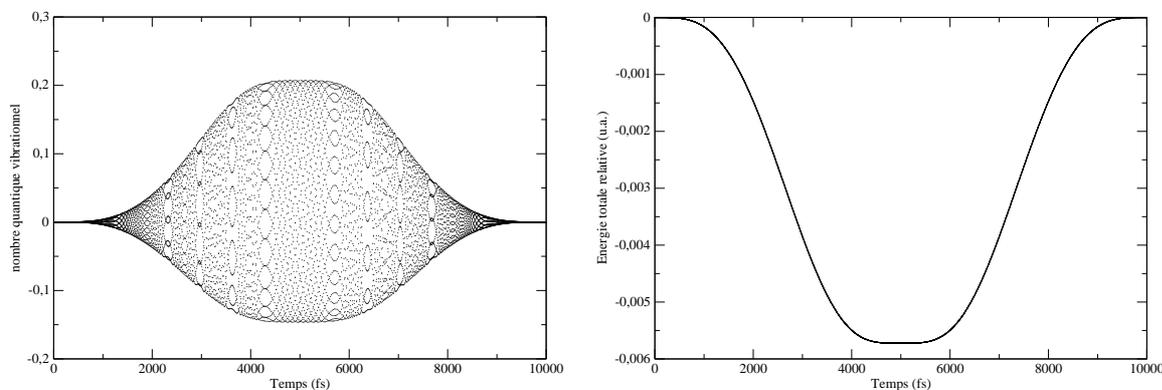


FIG. E.3 – Évolution d'un nombre quantique vibrationnel et de l'énergie totale relative à l'énergie théorique de point zéro pour l'hamiltonien initial.

On peut remarquer sur la partie gauche de la figure E.3 que ce nombre quantique, initialement nul, prend des valeurs éloignées de zéro lorsque la dynamique du système est régie par le second hamiltonien, comme attendu. Néanmoins, ce même nombre quantique reconverge vers zéro lors de la seconde transformation adiabatique. La figure E.3 représente sur sa partie droite l'énergie totale relative à l'énergie totale associée à l'hamiltonien initial. De la même manière que le nombre quantique vibrationnel associé au premier hamiltonien, l'énergie totale reconverge vers la valeur souhaitée après la seconde transformation adiabatique. Ces données permettent *a priori* d'avoir confiance quant à l'efficacité de ces deux transformations successives puisque la valeur initiale de l'énergie de point zéro est finalement retrouvée.

La figure E.4 représente l'évolution d'un nombre quantique vibrationnel associé au second hamiltonien harmonique. On peut remarquer à partir de la figure E.4 que ce nombre quantique vibrationnel, à partir de valeurs non physiques, converge bien vers zéro comme attendu à la suite de la première transformation, vers 5 ps, pour ensuite reprendre des valeurs non nulles lors de la seconde transformation.

La figure E.4 représente, sur sa partie droite, l'évolution de l'énergie totale rapportée

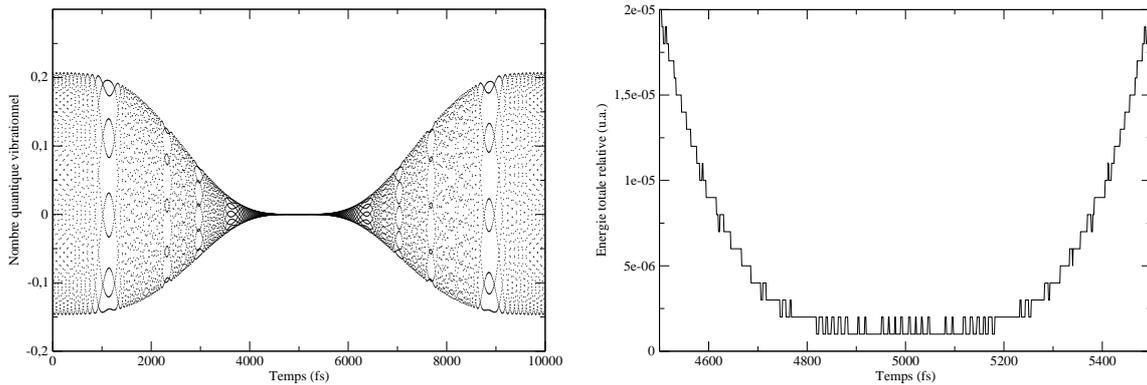


FIG. E.4 – Évolution d'un nombre quantique vibrationnel associé à l'hamiltonien harmonique final et agrandissement de l'évolution de l'énergie totale relative à l'énergie théorique totale finale entre 4.5 et 5.5 ps.

à l'énergie théorique de point zéro associée au second hamiltonien. On remarque que l'énergie totale s'approche, avec une précision très satisfaisante de l'énergie de point zéro théorique : environ 10^{-6} u.a.. Ce test semble donc être concluant et bien que le temps des deux transformations successives soit relativement court, la valeur souhaitée pour l'énergie de point zéro est obtenue avec une bonne précision.

Pour éprouver plus cette approche, nous l'avons ensuite testée pour deux transformations successives où, dans ce cas, les modes normaux associés au second hamiltonien ne sont plus identiques aux premiers. De la même manière que pour le précédent test, les fréquences ont été multipliées par un nombre aléatoire compris entre 0 et 2. Ceci permet de tenir compte d'éventuels couplages entre les modes. Dans ce cas, la géométrie initiale ne correspond pas à la structure d'équilibre : les phases ϕ_i des différents modes normaux ont été choisies de manière aléatoire.

La figure E.5 reporte l'évolution lors des deux passages successifs d'un nombre quantique vibrationnel associé au premier hamiltonien. De la même manière que pour le précédent test, on remarque que ce nombre s'éloigne largement de zéro au cours des deux transformations pour ensuite reconverger vers sa valeur initiale. La figure E.5 représente, sur sa partie droite, l'énergie totale relative à l'énergie totale associée à

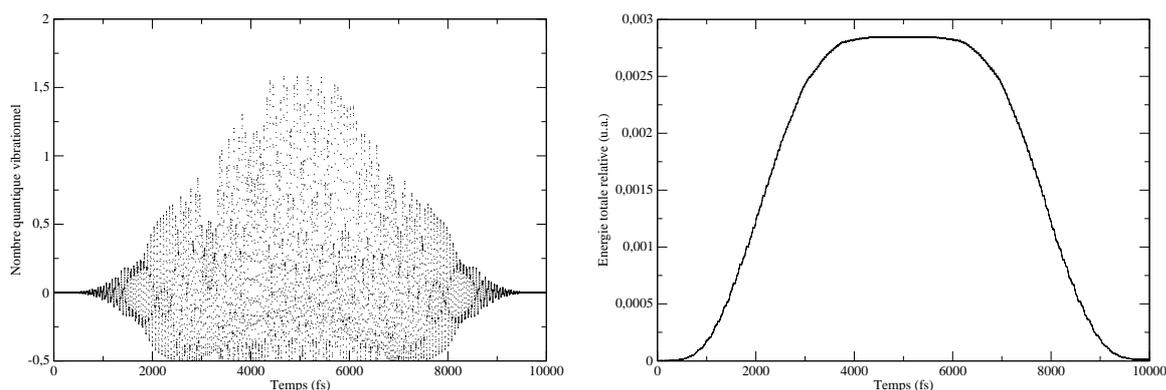


FIG. E.5 – Évolution d'un nombre quantique vibrationnel et de l'énergie totale relative à l'énergie totale initiale théorique.

l'hamiltonien initial. Là encore on remarque qu'après les deux transformations adiabatiques, l'énergie totale reconverge vers la valeur initiale correspondant à l'énergie de point zéro associée à l'hamiltonien de départ. Dans ce cas, la succession des deux transformations adiabatiques semble donc être efficace.

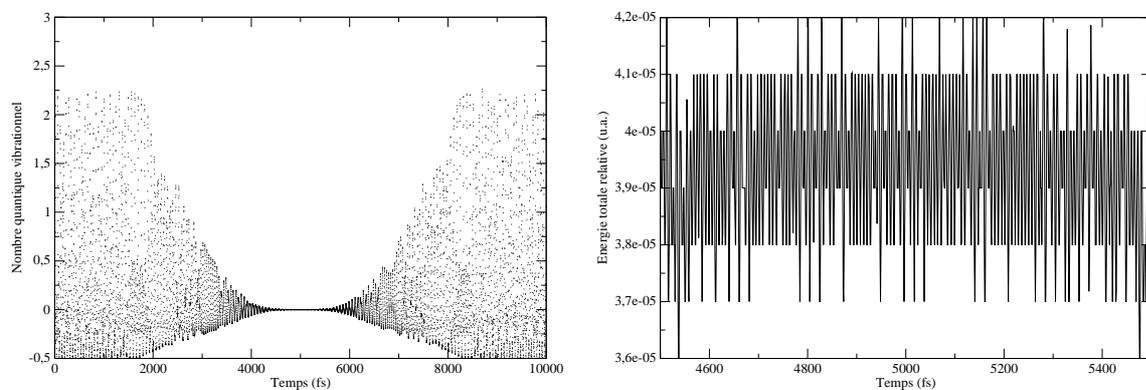


FIG. E.6 – Évolution d'un nombre quantique vibrationnel associé à l'hamiltonien harmonique final et agrandissement de l'évolution de l'énergie totale relative à l'énergie théorique totale finale entre 4.5 et 5.5 ps.

La figure E.6 représente, comme précédemment, l'évolution d'un nombre quantique vibrationnel associé au second hamiltonien harmonique. On remarque que ce nombre vibrationnel converge bien vers zéro après la première transformation adiabatique. Afin

de quantifier plus précisément l'erreur commise, la figure E.6 représente sur sa partie droite l'évolution de l'énergie totale rapportée à l'énergie de point zéro associée au second hamiltonien. De la même manière que pour le premier test, l'énergie totale converge bien vers la valeur théorique de l'énergie de point zéro associée au second hamiltonien, avec une très bonne précision : environ 4×10^{-5} u.a..

Ce second test est là encore très satisfaisant ; en effet même si les modes propres initiaux et finaux sont très différents, la transformation adiabatique permet de transférer de manière adiabatique la quantification du mouvement vers l'hamiltonien cible.

Les tests qui peuvent naturellement suivre correspondent au passage d'un hamiltonien harmonique vers un hamiltonien réel, *a priori* anharmonique. Toutefois dans ce cas, les seules possibilités d'estimer la fiabilité de cette méthode sont d'éprouver différentes conditions initiales, différents pas de temps de propagation et enfin différents temps de passage, puisque l'énergie de point zéro attendue est inconnue. Cet ensemble de tests n'est malheureusement pas achevé à l'heure de la rédaction de ce manuscrit, mais les premiers résultats présentés nous laissent penser que cette méthode est une bonne alternative pour l'estimation de l'énergie de point zéro au-delà de l'approximation harmonique.

VI Conclusion

Au regard des capacités informatiques actuelles, l'estimation de grandeurs thermodynamiques par des simulations de dynamique naturelle est aujourd'hui impossible, puisqu'il faudrait simuler des temps extrêmement longs. Toutefois, à l'aide de trajectoires biaisées, l'approche de l'ensemble "*blue moon*", entre autres, permet d'évaluer ces quantités. L'introduction d'un choix judicieux pour la contrainte représentant la coordonnée de réaction permet d'échantillonner correctement l'espace des configurations et ainsi d'estimer les différences d'énergie libre associées à un chemin réactionnel. Cette méthode que nous avons implémentée et combinée avec l'approche de dynamique moléculaire développée au cours de cette thèse permet de rendre compte des grandeurs thermodynamiques de réaction au-delà de l'approximation harmonique. Plus particulièrement, dans le cas où la surface d'énergie potentielle concernée est « plate », l'estimation usuelle des barrières d'activation à l'aide de l'approximation harmonique peut conduire à des erreurs relativement conséquentes. L'utilisation de dynamique moléculaire *ab initio* semble alors plus pertinente pour évaluer ces grandeurs. Il faut néanmoins pondérer ceci en notant que le coût calculatoire de ce type d'approche vis à vis de l'approximation harmonique habituellement utilisée est énorme. Enfin, la détermination précise de l'énergie de point zéro peut dans certain cas être importante. La méthode de transformation adiabatique que nous proposons d'utiliser, à la fois pour les *minima* locaux d'une surface d'énergie potentielle et les points-selles, semble prometteuse. Cette méthode permettrait, *a priori*, d'estimer les énergies de point zéro « exactes », à un niveau de théorie donné, avec une précision satisfaisante. En effet les premiers tests de cette approche semblent conclure quant à la robustesse et la pertinence de ce schéma.

Conclusion et Perspectives

Du cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à la dynamique moléculaire *ab initio*, et plus précisément à la mise en œuvre de cette technique en utilisant des fonctions de base locales, gaussiennes, pour la description de la structure électronique des édifices moléculaires. L'approche de la dynamique moléculaire *ab initio* se situe entre les méthodes de dynamique quantique et de dynamique moléculaire classique. Ces premières, qui envisagent une description totalement quantique à la fois des noyaux et des électrons, sont fortement limitées de par le nombre de degrés de liberté qui peut être explicitement pris en compte lors de la dynamique. À l'opposé, les techniques de dynamique moléculaire basées sur une description classique de la structure électronique par des champs de force, qui permettent de traiter des systèmes de grande dimension, ne peuvent pas rendre compte de la densité électronique et ainsi décrire la plupart des mécanismes réactionnels d'intérêt chimique.

La dynamique moléculaire *ab initio* constitue donc un compromis entre ces deux approches, en considérant les noyaux comme des particules classiques tout en décrivant la structure électronique d'un point de vue quantique. Cette technique, qui a connu un grand essor depuis une vingtaine d'année, est bien souvent synonyme de l'approche Car-Parrinello. En effet, les approches de type Born-Oppenheimer, qui nécessitent une convergence complète du problème électronique en chaque point des trajectoires simulées, ne constituent qu'une activité relativement marginale, essentiellement à cause de leur coût calculatoire rapidement prohibitif. Cependant, l'approche Car-Parrinello est le plus souvent basée sur une description de la structure électronique sur une base de

fonctions d'ondes planes dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ce point de vue pour le traitement de la structure électronique n'est pas toujours le plus adapté, et dans certains cas on pourrait préférer un traitement par des méthodes *ab initio*. Or, ces méthodes ne sont accessibles que dans une base locale d'orbitales atomiques développées, par exemple, sur un jeu de fonctions gaussiennes.

Ce travail de thèse ne représente que les prémices d'une approche de dynamique moléculaire *ab initio* en base locale. Néanmoins, ces premiers résultats semblent encourageants. En effet, la technique, fortement inspirée de l'approche Car-Parrinello, développée durant cette thèse, est *a priori* viable. Elle permet de diminuer de manière relativement conséquente l'effort calculatoire nécessaire à ce genre d'approche. Même si le gain en temps de calcul est modeste par rapport à une approche Born-Oppenheimer, il reste significatif au regard du coût énorme des méthodes de dynamique moléculaire *ab initio*. Cette approche a été combinée avec différentes techniques de la dynamique moléculaire, utiles notamment pour prendre en compte de manière explicite les effets de température ou encore pour estimer des grandeurs thermodynamiques, telles que les différences d'énergie libre. Les quelques illustrations de cette approche conduisent à des résultats intéressants et montrent que dans certains cas, une approche dynamique est pertinente pour la description des phénomènes d'intérêt chimique.

Il reste cependant beaucoup à faire pour que la dynamique moléculaire *ab initio* en base locale soit véritablement pertinente. Très certainement, le prochain objectif est d'envisager une description de la structure électronique par une approche multi-configurationnelle de la fonction d'onde. On pourrait considérer un schéma analogue à celui proposé dans ce manuscrit, *i.e.* une accélération de la convergence des orbitales moléculaires, de chaque configuration, à l'aide d'une propagation classique de ces dernières, combinée avec une propagation classique des coefficients pour le développement multidéterminantal. En effet, même si ce genre de technique est, encore à l'heure actuelle, très « gourmand » en temps de calcul, des méthodes de localisation [136], par exemple, permettent de réduire significativement l'effort calculatoire. De plus, une

approche multiconfigurationnelle par fragment [137] serait dans ce cadre très utile et permettrait la réalisation de simulations de dynamique moléculaire. De plus ce type de méthodologie, en particulier appliqué à des états excités [138] et combiné avec des approches de dynamique moléculaire, serait bien adapté à l'étude de mécanismes réactionnels photochimiques [139]. D'une manière générale, la dynamique moléculaire *ab initio* combinée avec une méthode de description de la structure électronique précise, éventuellement différente du cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, est une perspective qu'il ne faut pas négliger.

D'un autre côté, la description complète par des méthodes quantiques en base locale de systèmes de grande dimension est encore inaccessible. Toutefois, les méthodes de type « QM/MM » représentent une alternative le plus souvent pertinente pour ce type d'études. En effet, pour la plupart des cas d'intérêts chimiques, le système étudié est bien souvent constitué d'une partie « active » de taille relativement réduite, l'environnement est en quelque sorte « spectateur » du phénomène considéré, même s'il joue un rôle prépondérant. C'est, par exemple, le cas de la photoisomérisation du rétinol au sein de la bactériorhodopsine [140]. Dans ce cadre, les premiers tests du schéma de dynamique moléculaire développé durant cette thèse, combiné avec une description hybride, de type QM/MM, laissent la voie entre-ouverte au traitement de systèmes de plus grande dimension et éventuellement la simulation de phénomènes chimiques en phase condensée.

Finalement, le travail accompli semble bien maigre vis-à-vis de toutes les possibilités que les approches de dynamique moléculaire *ab initio* en base locale laissent présager, mais nous ne doutons pas des futures avancées dans ce domaine.

Annexe I

Systemes à Échelles de Temps

multiples

Le choix du pas de temps d'intégration est déterminé par la nature des forces agissant sur le système. Dans les systèmes moléculaires, les forces résultent de différentes classes d'interactions entre particules et génèrent des mouvements dont les échelles de temps caractéristiques sont disparates. Toutefois, le pas de temps doit être choisi tel que le mouvement le plus rapide du système puisse être intégré de façon stable et précise. Ceci conduit à des procédures numériques inefficaces puisque les forces associées aux mouvements les plus lents sont recalculées sur de petites échelles de temps sans qu'elles soient notablement modifiées. Ce type de problème à *échelles de temps multiples* est quasiment toujours présent au cours des simulations de dynamique moléculaire, soit par la nature même du système ou bien par la présence d'un « réservoir » de chaleur tel qu'un thermostat.

Les méthodes permettant d'accélérer l'intégration des équations du mouvement sont basées sur la définition d'un « sous-système » rapide. Les équations du mouvement associées au sous-système rapide sont intégrées sur des petits pas de temps alors que les équations du mouvement associées aux degrés de libertés « lents » du système sont quant à elles intégrées sur des pas de temps plus grands. Ces approches peuvent être développées dans le cadre de la factorisation de Trotter de l'opérateur de Liouville.

Considérons le cas où les degrés de liberté d'un système peuvent être séparés en deux groupes, l'un « rapide » et l'autre « lent », notés respectivement x et y . Le système est donc constitué d'éléments « lourds » (le sous-système y) et « légers » (le sous-système x). Nous noterons de manière abrégée x et p_x les positions et les impulsions associées au sous-système x et de la même façon les variables du sous-système y . Décomposons l'opérateur de Liouville :

$$i\mathcal{L} = i\mathcal{L}_x + i\mathcal{L}_y \quad (\text{I.1})$$

où

$$i\mathcal{L}_x = \dot{x} \frac{\partial}{\partial x} + F_x(x, y) \frac{\partial}{\partial p_x} \quad (\text{I.2})$$

$$i\mathcal{L}_y = \dot{y} \frac{\partial}{\partial y} + F_y(x, y) \frac{\partial}{\partial p_y} \quad (\text{I.3})$$

À l'aide de la factorisation de Trotter, un propagateur discret en temps peut être défini :

$$\mathcal{G}_{xyx}(\Delta t) = \exp\left(i\mathcal{L}_x \frac{\Delta t}{2}\right) \exp(i\mathcal{L}_y \Delta t) \exp\left(i\mathcal{L}_x \frac{\Delta t}{2}\right) \quad (\text{I.4})$$

Cette factorisation fait apparaître la première et la dernière composante du propagateur, qui sont associées au mouvement rapide du sous-système x alors que la composante du milieu est associée au mouvement lent du sous-système y . Le propagateur « rapide » peut être lui aussi factorisé :

$$\exp\left(i\mathcal{L}_x \frac{\Delta t}{2}\right) = \left[\exp\left(\frac{\delta t}{2} F_x \frac{\partial}{\partial p_x}\right) \exp\left(\delta t \dot{x} \frac{\partial}{\partial x}\right) \exp\left(\frac{\delta t}{2} F_x \frac{\partial}{\partial p_x}\right) \right]^{n/2} \quad (\text{I.5})$$

où $\delta t = \Delta t/n$ représente donc le petit pas de temps associé au mouvement rapide du sous-système x . Le propagateur du sous-système lent y peut lui aussi être factorisé :

$$\exp\left(i\mathcal{L}_y \frac{\Delta t}{2}\right) = \exp\left(\frac{\Delta t}{2} F_y \frac{\partial}{\partial p_y}\right) \exp\left(\Delta t \dot{y} \frac{\partial}{\partial y}\right) \exp\left(\frac{\Delta t}{2} F_y \frac{\partial}{\partial p_y}\right) \quad (\text{I.6})$$

Si ces factorisations sont utilisées dans la relation (I.4), alors les degrés de liberté rapides et leurs impulsions associées $\{x, p_x\}$ seront déterminés numériquement à l'aide de l'algorithme Verlet aux vitesses pour n pas de temps δt , alors que les degrés de liberté lents seront déterminés à l'aide du même propagateur sur un seul pas de temps « large » Δt . Finalement, l'application de \mathcal{G}_{xyx} peut se décomposer en trois étapes :

- à partir de l'état initial $\{x(0), y(0), p_x(0), p_y(0)\}$, l'intégrateur Verlet aux vitesses est utilisé $n/2$ fois avec un pas de temps $\delta t = \Delta t/n$ pour générer l'état au temps $\Delta t/2$ des variables du sous-système x ,
- les variables du sous-système y sont déterminées au temps (Δt) à l'aide d'un seul pas de temps Δt et du propagateur Verlet aux vitesses,
- le propagateur Verlet aux vitesses est utilisé $n/2$ fois avec un pas de temps $\delta t = \Delta t/n$ pour déterminer les variables du sous-système x à la date Δt .

Les forces des coordonnées lentes ne sont donc calculées qu'une seule fois par pas de propagation $\Delta t = n\delta t$. Si la dimensionnalité du sous-système rapide est petite vis à vis de la taille totale du système entier, les forces agissant sur les variables lentes sont donc recalculées moins souvent que dans le cas des méthodes habituelles.

Annexe II

Intégrateurs d'Ordres Supérieurs

À partir de propagateurs d'un certain ordre, par exemple l'algorithme de Verlet aux vitesses, des propagateurs d'ordre supérieur peuvent être générés sans pour autant nécessiter l'évaluation des dérivées des forces par rapport aux positions. Le schéma d'intégration de Yoshida-Suzuki [104, 105] est notamment très utile pour intégrer les équations du mouvement des chaînes de thermostats de Nosé-Hoover [44, 91].

Supposons que l'opérateur de Liouville puisse s'écrire sous la forme générale suivante :

$$i\mathcal{L} = \sum_{k=1}^M i\mathcal{L}_k \quad (\text{II.1})$$

Le développement symétrique selon la factorisation de Trotter de l'opérateur d'évolution conduit au propagateur suivant :

$$\begin{aligned} \mathcal{U}^{(1)}(\delta t) &= \exp\left(i\mathcal{L}_1 \frac{\delta t}{2}\right) \times \dots \times \exp\left(i\mathcal{L}_{M-1} \frac{\delta t}{2}\right) \\ &\quad \times \exp(i\mathcal{L}_M \delta t) \\ &\quad \times \exp\left(i\mathcal{L}_{M-1} \frac{\delta t}{2}\right) \times \dots \times \exp\left(i\mathcal{L}_1 \frac{\delta t}{2}\right) \end{aligned} \quad (\text{II.2})$$

En particulier, Suzuki a montré que tous les propagateurs de la forme $\mathcal{U}^{(2m)}(\delta t)$ satisfont la relation de récurrence suivante :

$$\begin{aligned} \mathcal{U}^{(2m)}(\delta t) &= \mathcal{U}^{(2m-1)}(\delta t) \\ &= [\mathcal{U}^{(2m-3)}(p_m \delta t)]^2 \times \mathcal{U}^{(2m-3)}((1 - 4p_m)\delta t) \times [\mathcal{U}^{(2m-3)}(p_m \delta t)]^2 \end{aligned} \quad (\text{II.3})$$

où les p_m représentent les coefficients de Yoshida-Suzuki, définis par :

$$p_m = \frac{1}{4 - 4^{1/(2m-1)}} \quad (\text{II.4})$$

Ainsi, à partir de la relation (II.2), l'équation (II.3) peut être utilisée pour générer des factorisations d'ordre supérieur correspondant à des propagateurs d'ordre plus élevé. La relation (II.3) révèle de plus que les propagateurs d'ordre pair et impair sont équivalents, et en particulier que $\mathcal{W}^{(2)}(\delta t) = \mathcal{W}^{(1)}(\delta t)$, expliquant ainsi pourquoi le développement (II.2) est précis en $\mathcal{O}((\delta t)^3)$. En prenant par exemple $m = 3$, on obtient un algorithme d'intégration précis au cinquième, *i.e.* sixième, ordre.

On peut finalement combiner le schéma d'intégration de Yoshida-Suzuki et un développement en pas de temps multiples, ceci conduit à la relation suivante :

$$\exp\left(i\mathcal{L}_k \frac{\delta t}{2}\right) = \prod_{i=1}^n \left[\prod_{j=1}^m \exp\left(i\mathcal{L}_k \frac{w_j \delta t}{2n}\right) \right] \quad (\text{II.5})$$

où les w_j sont les paramètres d'intégration de Yoshida-Suzuki « simplifiés », dépendant de m . Le tableau 1 suivant regroupe quelques valeurs de ces coefficients en fonction de m .

m	w_j
1	1
3	$w_1 = w_3 = 1/(2 - 2^{1/3}), w_2 = 1 - 2w_1$
7	$w_1 = w_7 = -1.17767998417887$ $w_2 = w_6 = 0.235573213359357$ $w_3 = w_5 = 0.78451361047756$ $w_4 = 1 - 2(w_1 + w_2 + w_3)$

TAB. 1 – Paramètres d'intégration de Yoshida-Suzuki.

Annexe III

Force Thermodynamique et Contraintes Multiples

Dans cette annexe, nous précisons l'expression de la force thermodynamique dans le cas de contraintes multiples. Cette approche permet d'évaluer des différences d'énergie libre dans le cas où la coordonnée de réaction est « décrite » par plusieurs contraintes. L'énergie libre \mathcal{F} restreinte aux paramètres $\{\xi_1, \dots, \xi_p\}$ s'exprime en fonction de la distribution associée :

$$\mathcal{F}(\xi_1, \dots, \xi_p) = -k_B T \ln \Omega(\xi_1, \dots, \xi_p) \quad (\text{III.1})$$

Coordonnées généralisées

Nous supposons qu'un jeu de $M - p$ fonctions (q_1, \dots, q_{M-p}) puisse être défini de telle manière que le jeu $(\xi_1, \dots, \xi_p, q_1, \dots, q_{M-p})$ forme un jeu complet de coordonnées généralisées pour le système moléculaire à N particules ($M = 3N$). La dérivée partielle par rapport à ξ_i de l'énergie libre selon la relation (III.1) s'écrit selon :

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \xi_i} = -\frac{k_B T}{\Omega} \frac{\partial \Omega}{\partial \xi_i} \quad (\text{III.2})$$

La distribution Ω pour un ensemble canonique, restreinte à ces paramètres, s'exprime selon :

$$\Omega(\xi_1^*, \dots, \xi_p^*) \propto \int \prod_I d\vec{R}_I d\vec{P}_I \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{k_B T}\right) \prod_i \delta(\xi_i(\{\vec{R}_I\}) - \xi_i^*) \quad (\text{III.3})$$

où les ξ_i^* représentent les valeurs auxquelles on souhaite se restreindre. Le jacobien associé à la transformation des coordonnées cartésiennes en coordonnées généralisées est défini selon :

$$\mathcal{J} \equiv \begin{pmatrix} \mathcal{J}_\xi \\ \mathcal{J}_q \end{pmatrix} \quad (\text{III.4})$$

où \mathcal{J}_ξ désigne les p premières lignes du jacobien, et \mathcal{J}_q les suivantes. On peut définir la matrice \mathcal{Z} :

$$\mathcal{Z} \equiv \mathcal{J} M^{-1} \mathcal{J}^t \quad (\text{III.5})$$

où M représente le tenseur des masses. Cette matrice peut se décomposer en sous-blocs :

$$\mathcal{Z} = \begin{pmatrix} \mathcal{Z}_\xi & \mathcal{Z}_{\xi q} \\ \mathcal{Z}_{q\xi} & \mathcal{Z}_q \end{pmatrix} \quad (\text{III.6})$$

où \mathcal{Z}_ξ est une matrice $p \times p$, $\mathcal{Z}_{\xi q}$ est de dimension $p \times (M - p)$ et \mathcal{Z}_q est de dimension $(M - p) \times (M - p)$. La matrice inverse de \mathcal{Z} est notée G , et de la même manière :

$$G = \begin{pmatrix} G_\xi & G_{\xi q} \\ G_{q\xi} & G_q \end{pmatrix} \quad (\text{III.7})$$

À l'aide de ces coordonnées généralisées, l'hamiltonien du système prend la forme suivante :

$$\mathcal{H}(\xi, q, p_\xi, p_q) = \frac{1}{2} p_\xi^t \mathcal{Z}_\xi p_\xi + \frac{1}{2} p_q^t \mathcal{Z}_q p_q + p_\xi^t \mathcal{Z}_{\xi q} p_q + \mathcal{E}_p(\xi, q) \quad (\text{III.8})$$

La combinaison des relations (III.2) et (III.3) avec ces coordonnées généralisées conduit à l'expression suivante :

$$\nabla_{\xi_i} \mathcal{F} = \frac{\int dq dp_q dp_\xi \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \xi_i} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{k_B T}\right)}{\int dq dp_q dp_\xi \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{k_B T}\right)} \quad (\text{III.9})$$

Ainsi, la relation (III.2) peut être ré-écrite selon :

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \xi_i} = \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \xi_i} \right\rangle_{\xi} \quad (\text{III.10})$$

Après différenciation de la relation (III.8) et intégration sur les impulsions p_{ξ} et p_q , on peut obtenir une nouvelle expression pour la relation (III.9) :

$$\nabla_{\xi} \mathcal{F} = \langle \nabla_{\xi} \mathcal{E}_p + k_B T \nabla_{\xi} \ln |\mathcal{J}| \rangle_{\xi} \quad (\text{III.11})$$

La dérivée de l'énergie libre peut alors être vue comme le résultat de deux contributions : la force mécanique agissant sur ξ et les variations de l'élément de volume associé au système de coordonnées généralisées.

Force thermodynamique

Par la suite, nous utiliserons le fait que, pour un jeu donné $\{\xi_i^*\}$, il soit possible de choisir une base q telle que :

$$\mathcal{Z}_{q\xi}(\xi^*, q) = 0 \quad \forall q \quad (\text{III.12})$$

La relation (III.10) dépend explicitement du choix de toutes les coordonnées généralisées, incluant notamment q . Nous allons ici modifier cette relation pour se libérer de cette dépendance et la rendre indépendante du choix de q . Ceci peut être effectué en intégrant analytiquement le plus de termes possibles de la relation (III.10).

Commençons par introduire les notations simplifiées suivantes :

$$\begin{aligned} x'_i &\equiv \sqrt{M_I} \vec{R}_I & \nabla'_i &\equiv \frac{1}{\sqrt{M_I}} \frac{\partial}{\partial \vec{R}_I} \\ p'_{x_i} &\equiv \frac{\vec{P}_I}{\sqrt{M_I}} \end{aligned} \quad (\text{III.13})$$

L'équation d'évolution pour la variable p_{ξ_i} est la suivante :

$$\frac{dp_{\xi_i}}{dt} = - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \xi_i} \quad (\text{III.14})$$

Le moment conjugué p_{ξ} est défini comme la dérivée du lagrangien par rapport à $\dot{\xi}$, soit :

$$p_{\xi_i} \equiv \sum_j [G_{\xi}]_{ij} \frac{d\xi_j}{dt} + \sum_k [G_{\xi q}]_{ik} \frac{dq_k}{dt} \quad (\text{III.15})$$

Nous pouvons différencier la relation (III.15) par rapport au temps et utiliser la relation (III.14) pour obtenir une expression pour $\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \xi_i}$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \xi_i} = -\frac{dp_{\xi_i}}{dt} = & -\sum_j \frac{d[G_{\xi}]_{ij}}{dt} \frac{d\xi_j}{dt} - [G_{\xi}]_{ij} \frac{d^2 \xi_j}{dt^2} \\ & -\sum_k \frac{d[G_{\xi q}]_{ik}}{dt} \frac{dq_k}{dt} - [G_{\xi q}]_{ik} \frac{d^2 q_k}{dt^2} \end{aligned} \quad (\text{III.16})$$

Puisque le jeu $\{q\}$ vérifie la relation (III.12), le dernier terme de la relation (III.16) est égal à zéro. Cette relation peut ensuite se simplifier en utilisant la règle de la chaîne pour obtenir :

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \xi_i} = -\sum_j [Z_{\xi}^{-1}]_{ij} \frac{d^2 \xi_j}{dt^2} + \sum_{jk} [Z_{\xi}^{-1}]_{ij} \left[\frac{\partial Z_{\xi}}{\partial x'} \cdot p'_x \right]_{jk} p_{\xi_k} - \sum_k \frac{d[G_{\xi q}]_{ik}}{dt} \frac{dq_k}{dt} \quad (\text{III.17})$$

En exprimant p'_x en fonction de p_{ξ} et de p_q , on peut démontrer que le deuxième terme de la relation (III.17) est égal à :

$$\begin{aligned} \sum_{jk} [Z_{\xi}^{-1}]_{ij} \left[\frac{\partial Z_{\xi}}{\partial x'} \cdot p'_x \right]_{jk} p_{\xi_k} = & \sum_{jklr} [Z_{\xi}^{-1}]_{ij} \frac{\partial [Z_{\xi}]_{jk}}{\partial x'_l} [\mathcal{J}'_{\xi}]_{rl} p_{\xi_r} p_{\xi_k} \\ & + \sum_{jklr} [Z_{\xi}^{-1}]_{ij} \frac{\partial [Z_{\xi}]_{jk}}{\partial x'_l} [\mathcal{J}'_{\xi}]_{r+p,l} p_{q_r} p_{\xi_k} \end{aligned} \quad (\text{III.18})$$

où \mathcal{J}' est défini de manière analogue à \mathcal{J} mais avec x' à la place de x . Dans cette dernière relation, nous avons séparé la partie droite en contributions paire et impaire de p_{ξ} et p_q .

Rappelons que nous voulons calculer :

$$\int dp_q dp_{\xi} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{k_B T}\right) \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \xi_i} \quad (\text{III.19})$$

Puisque la base q choisie vérifie la relation (III.12), la fonction $\exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{k_B T}\right)$ est paire en p_{ξ} et p_q . Ainsi dans la relation (III.18), toutes les contributions impaires en p_{ξ} et p_q s'annulent. Ceci conduit après intégration sur les impulsions p_{ξ_k} à l'expression suivante :

$$\left\langle \sum_{jk} [Z_{\xi}^{-1}]_{ij} \left[\frac{\partial Z_{\xi}}{\partial x'} \cdot p'_x \right]_{jk} p_{\xi_k} \right\rangle_{\xi} = k_B T \left\langle \sum_{jklr} [Z_{\xi}^{-1}]_{ij} \frac{\partial [Z_{\xi}]_{jk}}{\partial x'_l} [Z_{\xi}^{-1}]_{kr} \frac{\partial \xi_r}{\partial x'_l} \right\rangle_{\xi} \quad (\text{III.20})$$

De plus les vecteurs $\frac{1}{M_s} \frac{\partial q_r}{\partial x_s}$ vérifient la relation (III.12), ils sont donc orthogonaux aux vecteurs $\nabla \xi_1, \dots, \nabla \xi_p$. Par conséquent le troisième terme de la partie droite de la relation (III.17) ne contribue pas à $\langle \nabla_\xi \mathcal{H} \rangle_\xi$. Finalement, l'insertion de la relation (III.20) dans l'équation (III.17) conduit à la relation suivante :

$$\langle \nabla_\xi \mathcal{H} \rangle_\xi = k_B T \left\langle \sum_l \frac{1}{M_l} \mathcal{Z}_\xi^{-1} \cdot \partial_l \mathcal{Z}_\xi \cdot \mathcal{Z}_\xi^{-1} \cdot \nabla \xi \right\rangle_\xi - \left\langle \mathcal{Z}_\xi^{-1} \frac{d^2 \xi}{dt^2} \right\rangle_\xi \quad (\text{III.21})$$

où nous notons $\partial_l \mathcal{Z}_\xi = \frac{\partial \mathcal{Z}_\xi}{\partial x_l}$. En notant λ le multiplicateur de Lagrange associé de la procédure SHAKE, on obtient l'expression suivante :

$$\langle \nabla_{\xi_i} \mathcal{H} \rangle_\xi = \left\langle -\lambda_{\xi_i} + k_B T \sum_l \frac{1}{M_l} \mathcal{Z}_\xi^{-1} \cdot \partial_l \mathcal{Z}_\xi \cdot \mathcal{Z}_\xi^{-1} \cdot \partial_l \xi \right\rangle_\xi \quad (\text{III.22})$$

À l'aide de la relation de l'ensemble "blue-moon", on peut finalement exprimer la dérivée de l'énergie libre selon :

$$\nabla_{\xi_i} \mathcal{F} = \frac{\left\langle |\mathcal{Z}_\xi|^{1/2} \left(-\lambda_{\xi_i} + \frac{k_B T}{2} \sum_l [\mathcal{Z}_\xi^{-1}]_{il} (\nabla' \xi_l \cdot \nabla' \ln |\mathcal{Z}_\xi|) \right) \right\rangle_\xi^{\text{cons}}}{\langle |\mathcal{Z}_\xi|^{-1/2} \rangle_\xi^{\text{cons}}} \quad (\text{III.23})$$

Cette relation a été démontrée par W.K. den Otter [127, 128]. Cette expression générale permet de retrouver la formule présentée dans le cas d'une seule contrainte [125, 126] :

$$\nabla_\xi \mathcal{F} = \frac{\langle \mathcal{Z}^{-1/2} [-\lambda + k_B T \mathcal{G}] \rangle_\xi^{\text{cons}}}{\langle \mathcal{Z}^{-1/2} \rangle_\xi^{\text{cons}}} \quad (\text{III.24})$$

où finalement \mathcal{Z} et \mathcal{G} ont pour expression :

$$\mathcal{Z} = \sum_I \frac{1}{M_I} \left(\frac{\partial \xi}{\partial \vec{R}_I} \right)^2 \quad (\text{III.25})$$

$$\mathcal{G} = \frac{1}{\mathcal{Z}^2} \sum_{I,J} \frac{1}{M_I M_J} \frac{\partial \xi}{\partial \vec{R}_I} \cdot \frac{\partial^2 \xi}{\partial \vec{R}_I \partial \vec{R}_J} \cdot \frac{\partial \xi}{\partial \vec{R}_J} \quad (\text{III.26})$$

Annexe IV

Dérivées de Contraintes Holonomes

L'utilisation de contraintes géométriques holonomes σ en dynamique moléculaire impose la connaissance du gradient de celle-ci par rapport aux positions atomiques. De plus, lorsque cette contrainte est utilisée comme coordonnée de réaction dans l'ensemble «blue-moon», la connaissance des dérivées secondes est aussi requise pour déterminer la « force » associée, *i.e.* la dérivée de l'énergie libre par rapport à cette contrainte. Nous précisons ici l'expression des termes correctifs \mathcal{Z} et \mathcal{G} , définis selon :

$$\mathcal{Z} = \sum_I \frac{1}{M_I} \frac{\partial \sigma}{\partial \vec{R}_I} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial \vec{R}_I} \quad (\text{IV.1})$$

$$\mathcal{G} = \frac{1}{\mathcal{Z}^2} \sum_{I,J} \frac{1}{M_I M_J} \frac{\partial \sigma}{\partial \vec{R}_I} \cdot \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \vec{R}_I \partial \vec{R}_J} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial \vec{R}_J} \quad (\text{IV.2})$$

Dans cette annexe les dérivées premières et secondes des contraintes implémentées lors de cette thèse sont présentées. Il faut noter que chacune des contraintes présentées par la suite a été implémentée et généralisée pour les barycentres de masse de groupes d'atomes. En effet, le passage d'une dérivée par rapport à un barycentre à la dérivée par rapport à un atome est trivial ; soit \vec{R}_G le barycentre de masse d'un ensemble d'atomes $\{\vec{R}_I\}$ et en notant M_G la masse du barycentre :

$$\frac{\partial}{\partial \vec{R}_I} = \frac{M_I}{M_G} \frac{\partial}{\partial \vec{R}_G} \quad (\text{IV.3})$$

Contrainte de distance

La distance entre deux centres A et B est la contrainte la plus simple que l'on puisse imaginer. Les positions des centres A et B sont respectivement notées \vec{R}_A et \vec{R}_B . Cette

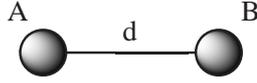


FIG. 7 – Contrainte de distance entre deux centres

contrainte peut ainsi s'écrire :

$$\sigma = \left(\vec{R}_A - \vec{R}_B \right)^2 - d^2 \quad (\text{IV.4})$$

où d désigne la distance imposée. Les dérivées premières de cette contrainte sont immédiates et s'expriment selon :

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \vec{R}_A} = 2 \left(\vec{R}_A - \vec{R}_B \right) \quad (\text{IV.5})$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \vec{R}_B} = -2 \left(\vec{R}_A - \vec{R}_B \right) \quad (\text{IV.6})$$

De la même manière, les dérivées secondes sont triviales :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \vec{R}_A^2} = \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \vec{R}_B^2} = 2 \quad (\text{IV.7})$$

Finalement, l'expression des termes correctifs \mathcal{Z} et \mathcal{G} pour le calcul des énergies libres est :

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \frac{1}{M_A} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \vec{R}_A} \right)^2 + \frac{1}{M_B} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \vec{R}_B} \right)^2 \\ &= 4d^2 \frac{M_A + M_B}{M_A \cdot M_B} = \frac{4d^2}{\mu} \end{aligned} \quad (\text{IV.8})$$

où μ désigne la masse réduite de A et B .

$$\mathcal{G} = \frac{1}{2d^2} \quad (\text{IV.9})$$

Contrainte d'angle

Une contrainte d'angle θ est définie par trois centres A , B et C . Nous adopterons la définition de la figure 8.

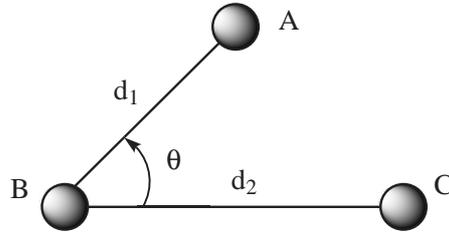


FIG. 8 – Contrainte d'angle définie par trois centres

La contrainte peut donc être définie selon :

$$\sigma = \arccos \left(\frac{(\vec{R}_A - \vec{R}_B) \cdot (\vec{R}_C - \vec{R}_B)}{d_1 d_2} \right) - \theta \quad (\text{IV.10})$$

où θ désigne la valeur d'angle imposée. En définissant les vecteurs normés suivants :

$$\vec{E}_{BA} = \frac{\vec{R}_A - \vec{R}_B}{\|\vec{R}_A - \vec{R}_B\|} \quad (\text{IV.11})$$

$$\vec{E}_{BC} = \frac{\vec{R}_C - \vec{R}_B}{\|\vec{R}_C - \vec{R}_B\|} \quad (\text{IV.12})$$

La dérivée première de la contrainte par rapport à \vec{R}_A conduit à :

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \vec{R}_A} = \frac{\cos \theta \vec{E}_{BA} - \vec{E}_{BC}}{d_1 \sin \theta} \quad (\text{IV.13})$$

Les centres A et C étant interchangeables, on obtient l'expression analogue pour la dérivée première par rapport à \vec{R}_C :

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \vec{R}_C} = \frac{\cos \theta \vec{E}_{BC} - \vec{E}_{BA}}{d_2 \sin \theta} \quad (\text{IV.14})$$

La dérivée par rapport à \vec{R}_B s'exprime quant à elle :

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \vec{R}_B} = \frac{(d_1 - d_2 \cos \theta) \vec{E}_{BA} + (d_2 - d_1 \cos \theta) \vec{E}_{BC}}{d_1 d_2 \sin \theta} \quad (\text{IV.15})$$

Les dérivées secondes sont beaucoup plus compliquées à exprimer, elles ne sont donc pas détaillées ici. On donne néanmoins le résultat pour les termes correctifs \mathcal{Z} et \mathcal{G} .

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{M_A d_1^2} + \frac{d_1^2 + d_2^2 - 2d_1 d_2 \cos \theta}{M_B d_1^2 d_2^2} + \frac{1}{M_C d_2^2} \quad (\text{IV.16})$$

On peut exprimer \mathcal{G} simplement en fonction de \mathcal{Z} :

$$\mathcal{G} = \mathcal{Z} \frac{4 \sin \theta}{M_B d_1 d_2} \quad (\text{IV.17})$$

Contrainte d'angle dièdre

De la même manière que précédemment, un angle dièdre est définie à partir de quatre centres. Nous prendrons les notations décrites par la figure 9.

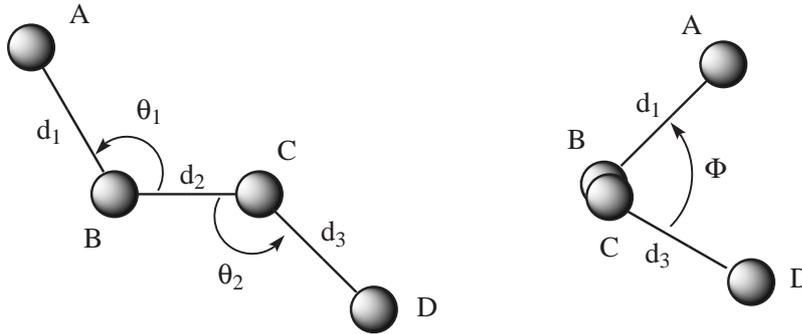


FIG. 9 – Contrainte d'angle dièdre définie par quatre centres

De la même manière que précédemment, on peut définir les vecteurs normés suivant :

$$\vec{E}_{BA} = \frac{\vec{R}_A - \vec{R}_B}{\|\vec{R}_A - \vec{R}_B\|} \quad (\text{IV.18})$$

$$\vec{E}_{BC} = \frac{\vec{R}_C - \vec{R}_B}{\|\vec{R}_C - \vec{R}_B\|} \quad (\text{IV.19})$$

$$\vec{E}_{CB} = -\vec{E}_{BC} \quad (\text{IV.20})$$

$$\vec{E}_{CD} = \frac{\vec{R}_D - \vec{R}_C}{\|\vec{R}_D - \vec{R}_C\|} \quad (\text{IV.21})$$

La contrainte peut donc s'exprimer selon :

$$\sigma = \arccos \left[\frac{\left(\vec{E}_{BA} \times \vec{E}_{BC} \right) \cdot \left(\vec{E}_{CB} \times \vec{E}_{CD} \right)}{\sin \theta_1 \sin \theta_2} \right] - \Phi \quad (\text{IV.22})$$

où Φ désigne la valeur d'angle dièdre imposée. Après quelques développements mathématiques assez fastidieux, on obtient les expressions suivantes pour les dérivées premières :

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \vec{R}_A} = \frac{\vec{E}_{BA} \times \vec{E}_{CB}}{d_1 \sin^2 \theta_1} \quad (\text{IV.23})$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \vec{R}_B} = \frac{d_2 - d_1 \cos \theta_1}{d_1 d_2 \sin^2 \theta_1} \left(\vec{E}_{BA} \times \vec{E}_{BC} \right) + \frac{\cos \theta_2}{d_2 \sin^2 \theta_2} \left(\vec{E}_{CD} \times \vec{E}_{CB} \right) \quad (\text{IV.24})$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \vec{R}_C} = \frac{d_2 - d_3 \cos \theta_2}{d_3 d_2 \sin^2 \theta_2} \left(\vec{E}_{CD} \times \vec{E}_{CB} \right) + \frac{\cos \theta_1}{d_2 \sin^2 \theta_1} \left(\vec{E}_{BA} \times \vec{E}_{BC} \right) \quad (\text{IV.25})$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \vec{R}_D} = \frac{\vec{E}_{CD} \times \vec{E}_{BC}}{d_3 \sin^2 \theta_2} \quad (\text{IV.26})$$

Les dérivées secondes ne seront pas développées ici, leurs expressions tenant sur plusieurs pages ! Toutefois, pour « simplifier » l'écriture des termes \mathcal{Z} et \mathcal{G} , définissons :

$$X_1 = \frac{d_2 - d_1 \cos \theta_1}{d_1 d_2 \sin \theta_1} \quad (\text{IV.27})$$

$$X_2 = \frac{d_2 - d_3 \cos \theta_2}{d_2 d_3 \sin \theta_2} \quad (\text{IV.28})$$

et :

$$Y_1 = \frac{\cos \theta_1}{d_2 \sin \theta_1} \quad (\text{IV.29})$$

$$Y_2 = \frac{\cos \theta_2}{d_2 \sin \theta_2} \quad (\text{IV.30})$$

L'expression de \mathcal{Z} est alors :

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \frac{1}{M_A} \left(\frac{1}{d_1 \sin \theta_1} \right)^2 + \frac{1}{M_D} \left(\frac{1}{d_3 \sin \theta_2} \right)^2 \\ &+ \frac{1}{M_B} (X_1^2 + Y_2^2 - 2X_1 Y_2 \cos \Phi) \\ &+ \frac{1}{M_C} (X_2^2 + Y_1^2 - 2X_2 Y_1 \cos \Phi) \end{aligned} \quad (\text{IV.31})$$

L'expression de \mathcal{G} est quant à elle :

$$\begin{aligned}
\mathcal{G} = & 4\mathcal{Z} \left(\frac{X_1 Y_2}{M_B} + \frac{X_2 Y_1}{M_C} \right) \sin \Phi \\
& + \frac{2}{d_2^2 M_B^2} [2X_1 Y_2 - (X_1^2 + Y_2^2) \cos \Phi] \sin \Phi \\
& + \frac{2}{d_2^2 M_C^2} [2X_2 Y_1 - (X_2^2 + Y_1^2) \cos \Phi] \sin \Phi \\
& - \frac{2}{M_B M_C} [(X_1^2 + Y_2^2 - 2X_1 Y_2 \cos \Phi) X_2 Y_1] \sin \Phi \\
& - \frac{2}{M_B M_C} [(X_2^2 + Y_1^2 - 2X_2 Y_1 \cos \Phi) X_1 Y_2] \sin \Phi \quad (\text{IV.32}) \\
& - \frac{2}{M_B M_C} \frac{d_1 - d_2 \cos \theta_1}{d_1 d_2^2 \sin^2 \theta_1} [X_2 (X_1 - Y_2 \cos \Phi)] \sin \Phi \\
& - \frac{2}{M_B M_C} \frac{d_1 - d_2 \cos \theta_1}{d_1 d_2^2 \sin^2 \theta_1} [Y_2 (Y_1 - X_2 \cos \Phi)] \sin \Phi \\
& - \frac{2}{M_B M_C} \frac{d_3 - d_2 \cos \theta_2}{d_3 d_2^2 \sin^2 \theta_2} [X_1 (X_2 - Y_1 \cos \Phi)] \sin \Phi \\
& - \frac{2}{M_B M_C} \frac{d_3 - d_2 \cos \theta_2}{d_3 d_2^2 \sin^2 \theta_2} [Y_1 (Y_2 - X_1 \cos \Phi)] \sin \Phi
\end{aligned}$$

Contrainte de « projection »

Une contrainte de « projection » est une contrainte définie à l'aide de trois centres.

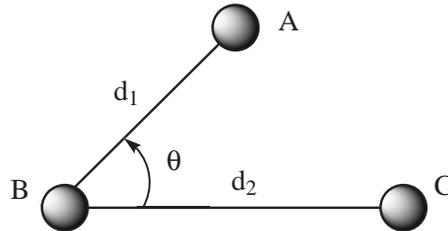


FIG. 10 – Contrainte de projection définie par trois centres

À partir de la définition de la figure 10, cette contrainte revient à fixer la projection de la distance entre A et B sur la distance entre B et C . Cette contrainte a donc pour expression :

$$\sigma = \frac{d_1 \cos \theta}{d_2} - \lambda \quad (\text{IV.33})$$

où λ désigne la valeur imposée de cette projection. Les dérivées premières de cette contrainte ont pour expressions :

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \vec{R}_A} = \frac{1}{d_2^2} (\vec{R}_C - \vec{R}_B) \quad (\text{IV.34})$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \vec{R}_B} = \frac{2d_1}{d_2^3} \cos \theta (\vec{R}_C - \vec{R}_B) + \frac{1}{d_2^2} (2\vec{R}_B - \vec{R}_C \vec{R}_A) \quad (\text{IV.35})$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \vec{R}_C} = \frac{2d_1}{d_2^3} \cos \theta (\vec{R}_B - \vec{R}_C) + \frac{1}{d_2^2} (\vec{R}_A - \vec{R}_B) \quad (\text{IV.36})$$

Ces dérivées premières conduisent à l'expression de \mathcal{Z} suivante :

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{d_2^2 M_A} + \frac{d_1^2}{d_2^4 M_B} + \frac{1}{d_2^2 M_C} \left[1 + \frac{d_1^2}{d_2^2} + 6 \frac{d_1}{d_2} \cos \theta + 8 \frac{d_1^2}{d_2^2} \cos^2 \theta \right] \quad (\text{IV.37})$$

Les expressions des dérivées secondes pour cette contrainte sont comme précédemment assez complexes. Le facteur \mathcal{G} peut néanmoins se « simplifier » et conduire à l'expression :

$$\begin{aligned} \mathcal{G} = & \frac{2}{M_A M_C} \frac{d_1 \cos \theta}{d_2^5} + \frac{1}{M_C^2} \frac{2d_1^3 \cos \theta}{d_2^7} \\ & - \frac{2}{M_A M_B} \frac{1}{d_2^6} \left[(\vec{R}_C - \vec{R}_B) \cdot (\vec{R}_C - \vec{R}_A) \right] \\ & - \frac{1}{M_B^2} \frac{2}{d_2^8} (\vec{R}_A - \vec{R}_C)^3 \cdot (\vec{R}_C - \vec{R}_B) \\ & + \frac{2}{M_B M_C} \frac{d_1 \cos \theta}{d_2^7} (\vec{R}_C - \vec{R}_A) \cdot (\vec{R}_B + \vec{R}_C - 2\vec{R}_A) \end{aligned} \quad (\text{IV.38})$$

Bibliographie

- [1] E. SCHRÖDINGER. *Phys. Rev.* 28 (1926), 1049.
- [2] G. N. LEWIS. *J. Am. Chem. Soc.* 38 (1916), 762.
- [3] R. J. GILLESPIE. *Quarterly Rev.* 11 (1957), 339.
- [4] R. HOFFMANN. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl., Nobel Lecture 21* (1982), 711.
- [5] K. FUKUI. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl., Nobel Lecture 21* (1982), 801.
- [6] M. H. BECK, A. JÄCKLE, G. A. WORTH ET H.-D. MEYER. *Physics Reports* 324 (2000), 1.
- [7] R. CAR ET M. PARRINELLO. *Phys. Rev. Lett.* 55, 22 (1985), 2471.
- [8] D. MARX ET J. HUTTER. *Modern methods and algorithms of quantum chemistry*, vol. 1 de *NIC Series*. J. Grotendorst, John von Neumann Institute for Computing, Jülich, 2000.
- [9] M. J. FIELD. *Chem. Phys. Lett.* 172 (1990), 83.
- [10] G. LIPPERT, J. HUTTER ET M. PARRINELLO. *Theor. Chem. Acc.* 103 (1999), 124.
- [11] S. S. IYENGAR, H. B. SCHLEGEL, J. M. MILLAM, G. A. VOTH, G. E. SCUSERIA ET M. J. FRISCH. *J. Chem. Phys.* 115, 22 (2001), 10291.
- [12] D. FRENKEL ET B. SMIT. *Understanding Molecular Simulation – From Algorithms to Applications*. Academic Press, San Diego, 1996.
- [13] W. KOLOS. *Adv. Quant. Chem.* 5 (1970), 99.
- [14] W. KUTZELNIGG. *Mol. Phys.* 90 (1997), 909.

- [15] P. A. M. DIRAC. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 26 (1930), 376.
- [16] E. DEUMENS, A. DIZ, R. LONGO ET Y ÖHRN. *Mod. Phys.* 66 (1994), 917.
- [17] P. A. M. DIRAC. *The Principles of Quantum Mechanics*, 3^e éd. Oxford University Press, Oxford, 1947.
- [18] P. EHRENFEST. *Z. Phys.* 45 (1927), 455.
- [19] S. KLEIN, M. J. BEARPARK, B. R. SMITH, M. A. ROBB, M. OLIVUCCI ET F. BERNARDI. *Chem. Phys. Lett.* 292 (1998), 259.
- [20] M. GARAVELLI, F. BERNARDI, M. OLIVUCCI, M. J. BEARPARK, S. KLEIN ET M. A. ROBB. *J. Phys. Chem. A* 105 (2001), 11496.
- [21] I. S. Y. WANG ET M. KARPLUS. *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973), 8160.
- [22] A. WARSHEL ET M. KARPLUS. *Chem. Phys. Lett.* 32 (1975), 11.
- [23] C. LEFORESTIER. *J. Chem. Phys.* 68 (1978), 4406.
- [24] M. J. FIELD. *J. Phys. Chem.* 95 (1991), 5104.
- [25] B. HARTKE ET E. A. CARTER. *Chem. Phys. Lett.* 189, 45 (1992), 358.
- [26] B. HARTKE ET E. A. CARTER. *J. Chem. Phys.* 97 (1992), 6569.
- [27] B. HARTKE, D. A. GIBSON ET E. A. CARTER. *Int. J. Quant. Chem.* 45 (1993), 59.
- [28] D. A. GIBSON ET E. A. CARTER. *J. Phys. Chem.* 97 (1993), 13429.
- [29] Z. LIU, L. E. CARTER ET E. A. CARTER. *J. Phys. Chem.* 13 (1995), 4355.
- [30] D. A. GIBSON, I. V. IONOVA ET E. A. CARTER. *Chem. Phys. Lett.* 240 (1995), 261.
- [31] D. A. GIBSON ET E. A. CARTER. *Mol. Phys.* 89 (1996), 1265.
- [32] D. A. GIBSON ET E. A. CARTER. *Chem. Phys. Lett.* 271 (1997), 266.
- [33] H. B. SCHLEGEL, J. M. MILLAM, S. S. IYENGAR, G. A. VOTH, A. D. DANIELS, G. E. SCUSERIA ET M. J. FRISCH. *J. Chem. Phys.* 114, 22 (2001), 9758.

- [34] L. VERLET. *Phys. Rev.* 159, 1 (1967), 98.
- [35] M. P. ALLEN ET D. J. TILDESLEY. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [36] C. W. GEAR. *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1971.
- [37] J. STOER ET R. BURLISCH. *Introduction to Numerical Analysis*. Springer, New York, 1980.
- [38] W. H. PRESS, B. P. FLANNERY, S. A. TEUKOLSKY ET W. T. VETTERLIN. *Numerical Recipes*. Cambridge University Press, Cambridge, 1989.
- [39] J.M. MILLAM, V. BAKKEN, W. CHEN, W.L. HASE ET H.B. SCHLEGEL. *J. Chem. Phys.* 111 (1999), 3800.
- [40] G. J. MARTYNA ET M. E. TUCKERMAN. *J. Chem. Phys.* 102, 20 (1995), 8071.
- [41] R. FORTRIE. Mémoire de DEA, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2001.
- [42] D. A. MCQUARRIE. *Statistical Mechanics*. Harper Collins, New York, 1976.
- [43] M. E. TUCKERMAN, G. J. MARTYNA ET B. J. BERNE. *J. Chem. Phys.* 97 (1992), 90.
- [44] G. J. MARTYNA, M. E. TUCKERMAN, D. TOBIAS ET M. KLEIN. *Mol. Phys.* 87 (1996), 1117.
- [45] H. F. TROTTER. *Proc. Am. Math. Soc.* 10 (1959), 545.
- [46] J. C. SLATER. *Phys. Rev.* 34, 10 (1929), 1293.
- [47] J. C. SLATER. *Phys. Rev.* 38 (1931), 1109.
- [48] N. W. ASHCROFT ET N. D. MERMIN. *Solid State Physics*. Saunders College, Philadelphia, 1976.
- [49] E. HÜCKEL. *Z. Physik* 60 (1930), 423.
- [50] E. HÜCKEL. *Z. Physik* 70 (1931), 204.
- [51] S. F. BOYS. *Proc. Roy. Soc. London A200* (1950), 542.

- [52] G. G. HALL. *Proc. Roy. Soc. London A205* (1951), 541.
- [53] C. C. J. ROOTHAN. *Rev. Mod. Phys.* 31 (1960), 179.
- [54] P.-O. LÖWDIN. *Phys. Rev.* 97 (1955), 1474.
- [55] B. O. ROOS. *Adv. Chem. Phys.* 69 (1987), 399.
- [56] C. MØLLER ET M. S. PLESSET. *Phys. Rev.* 46 (1934), 618.
- [57] B. HURON, J.-P. MALRIEU ET P. RANCUREL. *J. Chem. Phys.* 58 (1973), 5745.
- [58] R. CIMIRAGLIA. *J. Chem. Phys.* 83 (1985), 1746.
- [59] R. CABALLOL ET J.-P. MALRIEU. *Chem. Phys. Lett.* 188 (1992), 543.
- [60] K. ANDERSSON, P. Å MALMQVIST, B. O. ROOS, A. J. SADLEJ ET K. WOLINSKI. *J. Chem. Phys.* 94 (1990), 5483.
- [61] F. COESTER. *Nucl. Phys.* 7 (1958), 421.
- [62] F. COESTER ET H. HÜMMEL. *Nucl. Phys.* 17 (1960), 477.
- [63] J. CIZEK ET J. PALDUS. *Physica Scripta* 21 (1980), 251.
- [64] R. J. BARTLETT. *J. Chem. Phys.* 93 (1989), 1697.
- [65] P. HOHENBERG ET W. KOHN. *Phys. Rev. B* 136 (1964), 864.
- [66] W. KOHN ET L. J. SHAM. *Phys. Rev. A* 140 (1965), 1133.
- [67] A. D. BECKE. *Phys. Rev. A* 38 (1988), 3098.
- [68] C. LEE, W. YANG ET R. G. PARR. *Phys. Rev. B* 37 (1988), 785.
- [69] A. D. BECKE. *J. Chem. Phys.* 98 (1993), 5648.
- [70] H. HELLMAN. *J. Chem. Phys.* 3 (1935), 61.
- [71] P. GOMBAS. *Z. Phys.* 40 (1935), 117.
- [72] PH. DURAND ET J.-C. BARTHELAT. *Theor. Chem. Acc.* 38 (1975), 293.
- [73] P. DURAND ET J.-P. MALRIEU. *Advances in Chemical Physics : ab initio methods in quantum chemistry*, vol. 117. Wiley, 1987, p. 321.

- [74] R. POTEAU, I. ORTEGA, F. ALARY, A. RAMÍREZ-SOLÍS, J.-C. BARTHELAT ET J.-P. DAUDEY. *J. Phys. Chem. A* 105 (2001), 198.
- [75] R. POTEAU, , F. ALARY, H. A. E. MAKARIM, J. L. HEULLY, J.-C. BARTHELAT ET J.-P. DAUDEY. *J. Phys. Chem. A* 105 (2001), 206.
- [76] L. MARON, O. EISENSTEIN, F. ALARY ET R. POTEAU. *J. Phys. Chem. A* 106 (2002), 1797.
- [77] F. BESSAC, F. ALARY, R. POTEAU J.-L. HEULLY ET J.-P. DAUDEY. *J. Phys. Chem. A* 107 (2003), 9393.
- [78] F. BESSAC, F. ALARY, Y. CARISSAN, J.-L. HEULLY, J.-P. DAUDEY ET R. POTEAU. *J. Mol. Struct. (Theochem)* 632 (2003), 43.
- [79] P. ORDEJÓN. *Comp. Math. Sci. B* 12 (1998), 157.
- [80] G. E. SCUSERIA. *J. Phys. Chem. A* 103 (1999), 4782.
- [81] A. WARSHEL ET L. LEVITT. *J. Mol. Biol.* 103 (1976), 227.
- [82] V. THÉRY, D. RINALDI, J.-L. RIVAIL, B. MAIGRET ET G. FERENCZY. *J. Comp. Chem.* 15 (1994), 269.
- [83] M. SVENSSON, S. HUMBEL, R. D. J. FROESE, T. MATSUBARA, S. SIEBER ET K. MOROKUMA. *J. Chem. Phys.* 100 (1996), 19357.
- [84] S. DAPPRICH, K. S. KOMAROMI, K. S. BYUN ET K. MOROKUMA. *J. Mol. Struct. (Theochem)* 461 (1999), 1.
- [85] F. MASERAS ET K. MOROKUMA. *J. Comp. Chem.* 9 (1995), 1170.
- [86] S. HUMBEL, S. SIEBER ET K. MOROKUMA. *J. Chem. Phys.* 105 (1996), 1959.
- [87] P. PULAY. *Mol. Phys.* 17 (1969), 197–204.
- [88] H. B. SCHLEGEL. *Theor. Chem. Acc.* 103 (2000), 294–296.
- [89] M. HEAD-GORDON ET J. A. POPLE. *J. Phys. Chem.* 92 (1988), 3063–3069.
- [90] A. SZABO ET N. S. OSTLUND. *Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, 1^e, révisée éd. Dover, New York, 1996.

- [91] M. E. TUCKERMAN ET M. PARRINELLO. *J. Chem. Phys.* 101, 2 (1994), 1302.
- [92] J. P. RYCKAERT, G. CICOTTI ET H. J. BERENDSEN. *J. Comp. Phys.* 23 (1977), 327.
- [93] H. C. ANDERSEN. *J. Comput. Phys.* 52 (1983), 24.
- [94] R. MAC WEENY. *Rev. Mod. Phys.* 32 (1960), 335.
- [95] H. B. SCHLEGEL, S. S. IYENGAR, X. LI, J. M. MILLAM, G. A. VOTH, G. E. SCUSERIA ET M. J. FRISCH. *J. Chem. Phys.* 117, 19 (2002), 8694.
- [96] P. C. HARIHARAN ET J. A. POPLE. *Theor. Chem. Acc.* 28 (1973), 213.
- [97] A. BERGNER, M. DOLG, W. KUECHLE, H. STOLL ET H. PREUSS. *J. Mol. Phys.* 80 (1993), 1431.
- [98] H. C. ANDERSEN. *J. Chem. Phys.* 72 (1980), 2384.
- [99] S. NOSÉ ET M. KLEIN. *Mol. Phys.* 50 (1983), 1055.
- [100] S. NOSÉ. *J. Chem. Phys.* 81 (1984), 511.
- [101] W. G. HOOVER. *Phys. Rev. A* 31 (1984), 1695.
- [102] M. E. TUCKERMAN, C. J. MUNDY ET G. J. MARTYNA. *Europhys. Lett.* 45 (1999), 149–155.
- [103] G. J. MARTYNA, M. KLEIN ET M. E. TUCKERMAN. *J. Chem. Phys.* 97 (1992), 2635.
- [104] H. YOSHIDA. *Phys. Lett. A* 150 (1990), 262.
- [105] M. SUZUKI. *J. Math. Phys.* 32 (1991), 400.
- [106] R. G. GORDON. *J. Chem. Phys.* 43 (1965), 1307.
- [107] D. W. NOID, M. L. KOSZYKOWSKI ET R. A. MARCUS. *J. Chem. Phys.* 67 (1977), 404.
- [108] R. RAMÍREZ, T. LÓPEZ-CIUDAD, P. KUMAR ET D. MARX. *J. Chem. Phys.* 121 (2004), 3973–3983.
- [109] M. AIDA ET M. DUPUIS. *J. Mol. Struct. (Theochem)* 633 (2003), 247.

- [110] K. WOLINSKI, J. F. HILTON ET P. PULAY. *J. Am. Chem. Soc.* *112* (1990), 8251.
- [111] J. R. CHEESEMAN, G. W. TRUCKS, T. A. KEITH ET M. J. FRISCH. *J. Chem. Phys.* *104* (1996), 14.
- [112] T. HELGAKER, M. WATSON ET N. C. HANDY. *J. Chem. Phys.* *113* (2000), 9402.
- [113] R. S. BERRY. *J. Chem. Phys.* *32* (1960), 933.
- [114] R. S. BERRY. *Rev. Mod. Phys.* *32* (1960), 447.
- [115] M. J. S. DEWAR, E. G. ZOEBISCH, E. F. HEALY ET J. J. P. STEWART. *J. Am. Chem. Soc.* *107* (1985), 3902.
- [116] G. M. TORRIE ET J.-P. VALLEAU. *Chem. Phys. Lett.* *28* (1974), 578.
- [117] G. M. TORRIE ET J.-P. VALLEAU. *J. Comput. Phys.* *23* (1977), 187.
- [118] E. A. CARTER, G. CICCOTTI, J. T. HYNES ET R. KAPRAL. *Chem. Phys. Lett.* *156* (1989), 472.
- [119] E. PACI, G. CICCOTTI, G. FERRARIO ET R. KAPRAL. *Chem. Phys. Lett.* *176* (1991), 581.
- [120] L. ROSSO ET M. E. TUCKERMAN. *Molec. Simul.* *28* (2002), 91.
- [121] L. ROSSO, P. MINÁRY, Z. ZHU ET M. E. TUCKERMAN. *J. Chem. Phys.* *116* (2002), 4389.
- [122] A. LAIO ET M. PARRINELLO. *Proc. Natl. Acad. Sci.* *99* (2002), 12562.
- [123] M. IANNUZZI, A. LAIO ET M. PARRINELLO. *Phys. Rev. Lett.* *90* (2003), 238302.
- [124] C. DELLAGO, P. G. BOLHUIS ET P. L. GEISSLER. *Advances in Chemical Physics*, vol. 123. Wiley, 2002, pp. 1–78.
- [125] W. K. DEN OTTER ET W. J. BRIELS. *J. Chem. Phys.* *109* (1998), 4139.
- [126] M. SPRIK ET G. CICCOTTI. *J. Chem. Phys.* *109*, 18 (1998), 7737.
- [127] W. K. DEN OTTER ET W. J. BRIELS. *Mol. Phys.* *98* (2000), 773.

- [128] W. K. DEN OTTER. *J. Chem. Phys.* 112 (2000), 7283.
- [129] R. KUTTEH ET T. P. STRAATSMA. *Reviews in Computational Chemistry*, vol. 12. Wiley-VCH, 1998, pp. 75–136.
- [130] V. BARONE. *J. Chem. Phys.* 120 (2004), 3059.
- [131] E. A. SOLOV'EV. *Sov. Phys. JETP* 48 (1978), 635.
- [132] J. HUANG, J. J. VALENTINI ET J. T. MUCKERMAN. *J. Chem. Phys.* 102 (1994), 5695.
- [133] B. R. JOHNSON. *J. Chem. Phys.* 83 (1985), 1204.
- [134] R. T. SKODJE, F. BORONDO ET W. P. REINHARDT. *J. Chem. Phys.* 82 (1985), 4611.
- [135] Q. SUN, J. M. BOWMAN ET B. GAZDY. *J. Chem. Phys.* 89 (1988), 3124.
- [136] D. MAYNAU, S. EVANGELISTI, N. GUIHÉRY, C. J. CALZADO ET J.-P. MALRIEU. *J. Chem. Phys.* 116 (2002), 10060.
- [137] F. BESSAC, S. HOYAU ET D. MAYNAU. *Communication privée*.
- [138] J. PITARCH-RUIZ, S. EVANGELISTI ET D. MAYNAU. *Int. J. Quant. Chem.* 101 (2005), 325.
- [139] A. MIGANI ET M. OLIVUCCI. *Conical intersections and organic reaction mechanisms*, vol. 15. World Scientific, 2004, pp. 271–322.
- [140] N. FERRÉ ET M. OLIVUCCI. *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003), 6868.

*Lassata, necdum satiata*²

²Fatiguée, mais non encore rassasiée. Mots empruntés à un vers de Juvénal (VI, 130), dans la peinture énergique qu'il trace des débordements nocturnes de Messaline. Le vers complet est : *Et lassata viris, necdum satiata recessit.*

Résumé

Ce mémoire traite de la dynamique des molécules envisageant une description classique pour les noyaux et quantique pour la structure électronique. Les approches « Born-Oppenheimer » et « Car-Parrinello » sont discutées et un nouvel algorithme est présenté puis validé de par la bonne conservation de l'énergie totale au cours du temps. Il est ensuite étendu pour simuler l'ensemble canonique et appliqué à la détermination de caractéristiques spectroscopiques de systèmes moléculaires. L'estimation de quantités, telle l'énergie libre, est considérée à l'aide de la théorie de l'ensemble "blue-moon". Cette méthode est appliquée à deux réactions chimiques, mettant en évidence la mise en défaut de l'approche traditionnelle basée sur l'approximation harmonique. Enfin, l'estimation de l'énergie de point zéro au delà de cette approximation est abordée.

Mots-clefs

Dynamique moléculaire *ab initio* – Car-Parrinello – Spectroscopie – Réactivité chimique – Méthodologie

Abstract

This thesis concerns the dynamics of molecules where the nuclei and electrons are treated by classical and quantum mechanics, respectively. Both Born-Oppenheimer and Car-Parrinello approaches are discussed, a novel algorithm is presented and validated by considering the good conservation of the total energy. This algorithm is then extended to simulate the canonic ensemble and employed for the determination of spectroscopic characteristics of molecular systems. By means of "blue-moon" ensemble, the free energy estimation is considered. This approach is used for two chemical reactions and shows the failure of the usual approach which is based on the harmonic approximation. Finally the estimation of zero point energy beyond this approximation is treated.

Keywords

Ab initio molecular dynamic – Car-Parrinello – Spectroscopy – Chemical reactivity – Methodology