

Les mouvements des molécules

Des outils en développement pour explorer la matière

Attila G. Császár, Gilberte Chambaud, Roberto Linguerri et Majdi Hochlaf

Résumé	Les mouvements intra- ou intermoléculaires peuvent être identifiés par les expériences, en particulier la spectroscopie, et par les outils de la chimie quantique. L'analyse des mesures spectroscopiques ou les calculs correspondants renseignent sur la structure des systèmes moléculaires. Les développements actuels et à venir, tant expérimentaux que théoriques, permettent d'augmenter la sensibilité et la précision, et de ce fait d'améliorer la compréhension des structures et de la réactivité des systèmes moléculaires. Cet article s'attache à montrer les avancées dans ce domaine et un certain nombre de défis pour le futur.
Mots-clés	Dynamique nucléaire, spectroscopie, réactivité, nouveaux outils théoriques.
Abstract	Molecules in motion: development of new tools to explore molecular structure Intra- and intermolecular motions can be identified and investigated in detail by experimental techniques, in particular high-resolution spectroscopic measurements. The measurements should be complemented by quantum chemical computations. The measured spectroscopic data and the corresponding computations provide a detailed account about the molecular structure and the dynamics of the systems investigated. The past and especially the future developments, in the experiments as well as in the theory, allow improving the accuracy and the sensitivity of the measurements. Consequently, these developments help to improve our general understanding of molecular structures and reactivity of molecular systems. This article presents the progress in this field of research and some of the remaining challenges.
Keywords	Nuclear motion theory, spectroscopy, reactivity, new theoretical tools.

Une revue des différents domaines de la chimie théorique a été présentée dans un récent numéro de *L'Actualité Chimique* [1] ; nous voulons dans cet article montrer les perspectives dans le domaine de l'étude des mouvements des molécules concernant en particulier les mouvements internes (et la spectroscopie) et les ruptures de liaisons (et la réactivité). Les spectroscopies moléculaires rotationnelles, vibrationnelles et électroniques ainsi que les spectroscopies de photoélectrons sont construites à l'aide d'outils analytiques de haute performance développés pour obtenir des informations détaillées sur des systèmes naturels complexes.

Ces systèmes complexes incluent l'atmosphère de la Terre, où la spectroscopie nous aide à quantifier et comprendre par exemple l'effet de serre et la photochimie sur des surfaces, et celle de corps célestes de notre Univers, où les observations spectroscopiques astronomiques permettent de répondre aux grandes questions sur la structure de l'Univers et sa composition chimique, sur les conditions liées à l'existence de la vie ou encore sur la recherche d'exoplanètes. D'autres applications importantes des expériences à haute sensibilité concernent la recherche médicale, ou encore l'étude des caractéristiques qui rendent les combustions plus efficaces et écologiques. Dans le domaine de la réactivité, la recherche s'attache à décrire les actes élémentaires dont l'ensemble définit les mécanismes réactionnels. Ces processus chimiques élémentaires peuvent dans certains cas être maintenant révélés par l'utilisation de sources d'excitations de courtes durées.

Avancer dans la compréhension des mouvements moléculaires complexes impose de recourir à des théories sophis-

tiquées et souvent complexes qui nécessitent de mutualiser les efforts d'équipes de spécialistes afin d'intégrer les différentes compétences, puis de valider et de vérifier de très grands ensembles de données.

État de l'art actuel

Une grande majorité des développements actuels de la chimie théorique se concentre sur la description de systèmes de plus en plus complexes. C'est ainsi que le prix Nobel de chimie 2013 a été décerné à Martin Karplus, Michael Levitt et Arieh Warshel pour les avancées théoriques dans la description, par le calcul, des biomolécules qui sont naturellement des systèmes complexes. Dès qu'ils sont étudiés de manière suffisamment détaillée, de nombreux systèmes et processus moléculaires peuvent aussi être considérés comme complexes. C'est déjà le cas de l'étude du mouvement nucléaire de petits systèmes moléculaires étudiés en haute résolution dans les formalismes dépendant du temps ou stationnaires. Il est maintenant admis que les caractéristiques complexes ne peuvent pas être comprises si on ne considère pas la nature quantique des noyaux atomiques, ce qui nécessite des développements d'une importance exceptionnelle pour la modélisation et l'ingénierie des applications.

On répartit généralement la chimie quantique en deux sous-domaines : la théorie de la structure électronique d'une part et celle des mouvements nucléaires d'autre part. Cette séparation résulte de l'approximation de Born-Oppenheimer [2] qui permet en première approximation de séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux, mais, de fait, ces

mouvements ne peuvent pas être véritablement séparés. Les efforts investis par la communauté scientifique pour développer des techniques de détermination des structures électroniques sont considérables et le résultat est que nous disposons de magnifiques outils pour comprendre dans le détail le comportement des électrons dans les molécules, sur des surfaces ou à l'état solide [2]. On peut sans conteste considérer que les théories des mouvements nucléaires sont en retard par rapport aux théories électroniques tant dans leur portée, leur généralité, que dans leur accessibilité.

Les traitements de dynamique nucléaire ont été développés en parallèle, principalement par les spectroscopistes pour étudier les états liés, et par les dynamiciens en utilisant la théorie de la diffusion pour étudier la réactivité et les phénomènes connexes. Les spectroscopistes ont généralement abordé ces problèmes à l'aide d'hamiltoniens phénoménologiques (hamiltoniens empiriques ou semi-empiriques dont les paramètres sont issus de données expérimentales), alors que la théorie de la diffusion utilise un hamiltonien purement quantique. Ceci nécessite la génération de surfaces d'énergie potentielle électronique appropriées (SEP) qui peuvent être obtenues ainsi que d'autres propriétés électroniques avec les outils de la théorie de la structure électronique. Les calculs de spectroscopie, relatifs à la dynamique interne des systèmes, peuvent s'appliquer à de nombreux systèmes, mais les modèles les plus employés sont souvent basés sur des approximations telles que celle du rotateur rigide ou semi-rigide (aucun mouvement interne des molécules), ou encore l'approximation d'oscillations harmoniques ou faiblement anharmoniques [3] au sein des molécules. Ces approximations sont le point de départ de simplifications très utiles mais qui ne s'appliquent avec succès que pour des systèmes relativement rigides, ou lorsque le mouvement de vibration n'est que faiblement excité. Par contre, elles échouent lorsque l'on veut travailler avec une résolution spectrale élevée telle que celle que peuvent fournir les expériences actuelles. La théorie de la diffusion quantique réactive, en revanche, traite la gamme complète des mouvements avec précision, mais elle est en général limitée aux systèmes à trois et quatre atomes [4]. En outre, les processus chimiques élémentaires ne sont généralement pas décrits par les techniques dépendant du temps (en suivant l'évolution d'un paquet d'ondes), alors que pour nombre d'entre eux, il a été prouvé que les effets quantiques sont importants et qu'il faut traiter simultanément les électrons et les noyaux. Ces dernières années, les spectroscopistes et les dynamiciens ont commencé à se rapprocher, poussés par les demandes d'expériences très performantes utilisant par exemple la spectroscopie ultrarapide résolue en temps.

L'interprétation d'expériences complexes nécessite généralement d'avoir recours à des théories avancées. Or il n'existe pas encore d'ensembles cohérents d'outils conviviaux pour un traitement précis des mouvements nucléaires de systèmes microscopiques. Il y a donc un réel besoin d'élaborer un tel ensemble de traitements *ab initio* incluant les effets quantiques des électrons et des noyaux en développant les théories, les algorithmes et les logiciels. Les versions pilotes de ces nouveaux outils conviviaux pourraient être mises à la disposition des expérimentateurs qui les testeraient sur des problèmes concrets en collaboration avec les théoriciens. La demande actuelle de données précises *ab initio* pour interpréter les expériences est énorme car elles sont indispensables pour faire avancer la science et les technologies ; or il n'existe que très peu de codes capables de satisfaire aux normes strictes des conditions expérimentales.

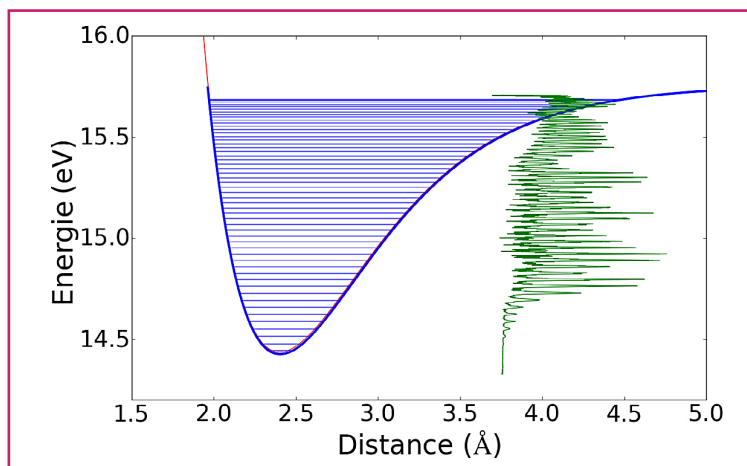


Figure 1 - Spectroscopie photoélectronique de Ar_2 via des états auto-ionisants. Courbe d'énergie potentielle électronique (PES) de Ar_2^+ et niveaux vibrationnels calculés dans ce potentiel [6].

En outre, les codes sophistiqués existants ne peuvent s'appliquer que dans des cas très particuliers et ils ne peuvent être utilisés que par des spécialistes. Leur extension à l'ensemble des systèmes moléculaires constitue un défi et ne peut être réalisée qu'à travers un travail collaboratif dans lequel les échanges entre théoriciens et expérimentateurs sont constants.

Dans le domaine expérimental, nous bénéficions du développement de produits innovants tels que de nouvelles sources de lumière en laboratoire ou associées au rayonnement synchrotron [5], qui ont fait progresser de façon spectaculaire le développement de la haute résolution et celui des instruments de haute sensibilité. Il existe des formes de spectroscopie laser qui peuvent mettre en évidence les concepts les plus fondamentaux de la physique et la chimie quantique. Dans la gamme spectrale de l'ultraviolet lointain, le couplage de la spectroscopie et de la photochimie permet l'étude de photoréactions élémentaires au-dessous et au-dessus du seuil d'ionisation. La chimie quantique et l'expérience contribuent alors à fournir les rapports de branchement des réactions connexes. On peut voir sur la *figure 1* un spectre photoélectronique du système Ar_2 au seuil d'ionisation [6]. Les bandes mesurées correspondent à la population des états vibrationnels les plus bas de Ar_2^+ , alors qu'ils sont *a priori* inatteignables en vertu du principe de Franck-Condon – pour lequel les transitions les plus efficaces se font entre des états dont les fonctions d'onde présentent un fort recouvrement spatial. La comparaison des courbes d'énergie potentielle de l'ion Ar_2^+ obtenues avec les méthodes de calculs *ab initio* actuelles à celles obtenues par reconstruction (selon la méthode RKR, Rydberg-Klein-Rees) ouvre la voie vers de nouvelles investigations théoriques. La spectroscopie VUV (vacuum ultraviolet) conduit également à d'importantes études photodynamiques d'intérêt pour la planétologie et l'astrophysique. Dans l'infrarouge et l'infrarouge lointain (gamme THz), la combinaison d'expériences à haute définition et de la théorie a conduit aux enregistrements de bandes de rotation-vibration correspondant à des mouvements de grande amplitude, résultant par exemple de liaisons hydrogène. Ceci permet une compréhension plus profonde, par exemple, de la structure tridimensionnelle de l'ADN et des protéines, ce qui a très bien été illustré par L. Pray [7].

Les mouvements de grande amplitude exigent des études minutieuses avec des techniques théoriques et instrumentales spéciales. Dans ces études, une combinaison de techniques

spectroscopiques à haute résolution en phase gazeuse et de calculs de chimie quantique de haut niveau permet d'atteindre une bonne connaissance physico-chimique des molécules. Ces mouvements de grande amplitude résultent généralement d'interactions non covalentes et de forces de van der Waals entre molécules ou au sein de grandes molécules flexibles. Ici, l'application de théories avancées de la mécanique quantique du mouvement nucléaire, combinées à la spectroscopie à haute résolution, permet de tester et d'améliorer les potentiels intermoléculaires et, simultanément, de comprendre la nature des forces intermoléculaires mises en jeu et les mouvements dans ces systèmes faiblement liés. La compréhension des forces intermoléculaires et des mouvements de grande amplitude est essentielle pour l'étude des molécules biologiques qui sont des systèmes flexibles de grande dimension. Il en va de même pour de nombreuses molécules présentes dans notre environnement, dans l'atmosphère terrestre et dans le milieu interstellaire (ISM). Les forces intermoléculaires interviennent dans les collisions entre particules à l'état gazeux et elles y induisent des effets tels que l'élargissement et le déplacement des raies spectrales ; c'est ainsi que les spectres de O₂ et N₂, établis à différentes températures et pressions, servent à étalonner les instruments embarqués dans les satellites pour sonder et caractériser l'atmosphère terrestre.

Dans le domaine de la réactivité, on peut souvent considérer qu'une réaction chimique est constituée d'une suite de réactions « élémentaires » qui peuvent chacune être décrite en utilisant la théorie des collisions bimoléculaires, puisqu'elles correspondent à des rencontres entre deux espèces chimiques. La compréhension de la dynamique d'un système au niveau moléculaire est la clé de l'interprétation de la cinétique chimique au niveau macroscopique, notamment pour calculer les taux de réaction thermique, $k(T)$. Le développement de méthodes de jets moléculaires en faisceaux croisés permet aux expérimentateurs d'obtenir toujours plus d'informations détaillées sur les collisions, en particulier les sections efficaces d'état à état. Comprendre tous ces processus élémentaires par la mécanique quantique reste une tâche très difficile, mais qui peut avoir une importance pratique considérable, notamment pour des applications industrielles. Aujourd'hui, il est possible d'aller encore plus loin en prédisant de nouveaux processus et des interactions physiques et chimiques qui pourraient être sondés par spectroscopie. Par exemple, la réactivité sous rayonnement ionisant dans les atmosphères planétaires et le milieu interstellaire ou l'influence de la structure moléculaire sur la réactivité et la composition de ces milieux ne sont pas encore suffisamment comprises.

Comprendre les propriétés de la matière est un objectif essentiel, mais il est encore plus important d'être en mesure de manipuler et de contrôler ces propriétés. En chimie, on sait contrôler les réactions en ajustant des paramètres externes tels que la température, la pression, la concentration, le solvant, ou par addition de catalyseurs. On peut aussi obtenir une sélectivité et une précision plus élevées par une utilisation systématique des lasers qui peuvent offrir la possibilité de contrôler les effets quantiques tels que la cohérence quantique. En chimie traditionnelle, les états quantiques impliqués dans les processus chimiques sont en général peuplés d'une manière non cohérente que l'on décrit comme un « état mixte ». L'utilisation systématique d'impulsions laser pour induire des processus chimiques ouvre la possibilité de créer des superpositions cohérentes de ces mêmes états quantiques, ce qu'on appelle alors des « états purs ». Ces super-

positions cohérentes pourraient considérablement accroître l'efficacité et le contrôle des processus chimiques correspondants et à un coût bien moindre que par des tâtonnements expérimentaux. L'exploitation de cette cohérence quantique dans les processus moléculaires est considérée comme l'un des principaux défis dans les sciences de l'énergie. Le contrôle des réactions chimiques et des mouvements intramoléculaires par des champs électromagnétiques externes ouvre également de nombreuses applications de la chimie et de la physique quantique.

Voies de développement

Afin de pouvoir étudier la plus grande partie des phénomènes moléculaires complexes, y compris dans les conditions les plus extrêmes de températures et de pressions, les principaux axes de développement doivent prendre en compte conjointement les mouvements électroniques et les mouvements nucléaires ; ils doivent les étudier théoriquement, par le calcul et expérimentalement, et considérer les systèmes en phase gazeuse ou condensée, ainsi qu'adsorbés sur des surfaces ou aux interfaces.

Une voie de développement concerne la création de nouvelles stratégies dans les formalismes temporel et stationnaire pour suivre les mouvements nucléaires de systèmes moléculaires de plus en plus complexes (quasi-périodiques ou non) *via* des approches semi-classiques, quantiques ou mixtes. Ces développements de nouveaux modèles théoriques doivent chercher à intégrer de nouvelles méthodes numériques, mathématiques et de calcul dans la théorie du mouvement nucléaire, comme par exemple la théorie des clusters couplés vibrationnels, la décomposition tensorielle, la différentiation automatique, et les techniques de génération automatique de codes. Les méthodologies dans le domaine temporel sont importantes pour de nombreux aspects de la cinétique et de la dynamique chimique et peuvent être combinées avec les technologies classiques ou semi-classiques, telles que QM/MM (mécanique quantique/mécanique moléculaire) [8], la dynamique *ab initio* et les nombreuses variantes des techniques Car-Parrinello. L'aspect expérimental de cet axe repose notamment sur la spectroscopie pompe-sonde et des expériences de contrôle par des lasers. Pour modéliser et comprendre ces expériences, différents volets de la théorie comme la dynamique de paquet d'ondes, les trajectoires de saut de surface (« surface hopping ») et la propagation de la matrice densité seront développés. Cela va de pair avec l'émergence de codes efficaces, nettement plus performants que ceux existant, pour suivre les progrès expérimentaux, en particulier ceux liés à l'utilisation d'équipements modernes, comme le laser à électrons libres européens (XFEL), qui permettra de largement repousser les limites dans ce domaine. Les nouveaux développements de sources lasers ultrarapides (femto- ou attosecondes) permettent de corrélérer les mouvements des électrons et des ions au-delà de l'approximation de Born-Oppenheimer [9-10]. Des développements théoriques dans ce domaine sont nécessaires, et ces développements doivent se faire sous une forme facilement accessible pour les non-experts.

Une autre voie de développement concerne le traitement spectroscopique de grands systèmes par des outils et des interfaces logicielles ouvertes et modulaires. En spectroscopie électronique, l'approche usuelle pour l'étude des grands systèmes consiste simplement à calculer les énergies d'excitation verticales à partir de la configuration géométrique d'équilibre du complexe, puis d'« habiller » la raie d'absorption

avec une certaine fonction (gaussienne, lorentzienne, etc.), dont les paramètres dépendent de la pente locale du potentiel électronique. Aller au-delà de cette simple approximation est encore un défi. Dans certains systèmes intermédiaires, il est possible d'utiliser l'approche MCTDH (« multi-configuration-time-dependent-hartree ») [4] pour étudier la spectroscopie. Le problème est alors la représentation de la surface d'énergie potentielle (SEP) multidimensionnelle. Bien que des progrès aient été réalisés, cette approche est encore limitée à des systèmes relativement petits. Une possibilité pour surmonter le problème de dimensionnalité est de calculer le potentiel « au vol », c'est-à-dire lorsqu'on en a besoin. Ceci nécessite cependant l'utilisation de méthodes dynamiques qui dépendent localement du potentiel, telles que les trajectoires quasi-classiques (QCT). À cet égard, il existe de nombreuses méthodes semi-classiques prometteuses qui doivent être testées et développées, telles que celles basées sur les formalismes de l'intégrale de chemin (« path-integral », PI). Une autre technique en plein développement est la modélisation multi-échelle, y compris les approches QM/MM ou des méthodes similaires. Ces approches divisent l'ensemble du système en sous-systèmes en les connectant par des potentiels d'environnement [8] qui représentent l'interaction mutuelle entre les sous-systèmes. Il y a encore beaucoup à faire pour intégrer ces potentiels dans les études quantiques des sous-systèmes. Cette recherche aidera à étudier la spectroscopie de chromophores immergés dans de grands systèmes ou encore celle de molécules adsorbées sur des surfaces ou enchâssées dans des agrégats ou des matrices.

Des algorithmes efficaces doivent être élaborés pour permettre aux utilisateurs de traiter des systèmes moléculaires toujours plus gros et plus complexes. La stratégie adoptée pour la mise au point des ensembles de codes de structure électronique est un bon exemple à suivre dans cette quête. Pour construire des codes efficaces on peut s'appuyer sur l'utilisation d'architectures informatiques modernes, telles que les GPU (« graphics processing units ») et les machines massivement parallèles, et développer des algorithmes pour profiter des propriétés de ces ordinateurs. L'objectif est d'écrire des codes parallélisés fonctionnant efficacement dans un large éventail d'environnements informatiques, y compris les supercalculateurs Tier-0 et Tier-1 de la communauté européenne.

Une troisième voie de développement concerne le contrôle de la réactivité et de la sélectivité des processus. Ces problèmes se rencontrent par exemple lorsque les systèmes évoluent sous les contraintes de potentiels possédant des barrières qui peuvent être franchies par effet tunnel, ou en abaissant les barrières par des processus catalytiques, ou encore en jouant sur la température. Le contrôle des mouvements nucléaires peut être réalisé par des lasers ou par d'autres champs externes, avec potentiellement des applications dans le développement de l'information quantique. L'interaction du champ laser avec le système doit être traitée par la mécanique quantique parce que le principe même du contrôle réside dans l'interférence (constructive ou destructive) de la phase de l'impulsion laser avec la phase quantique de la matière. Ceci est un test important de notre capacité à

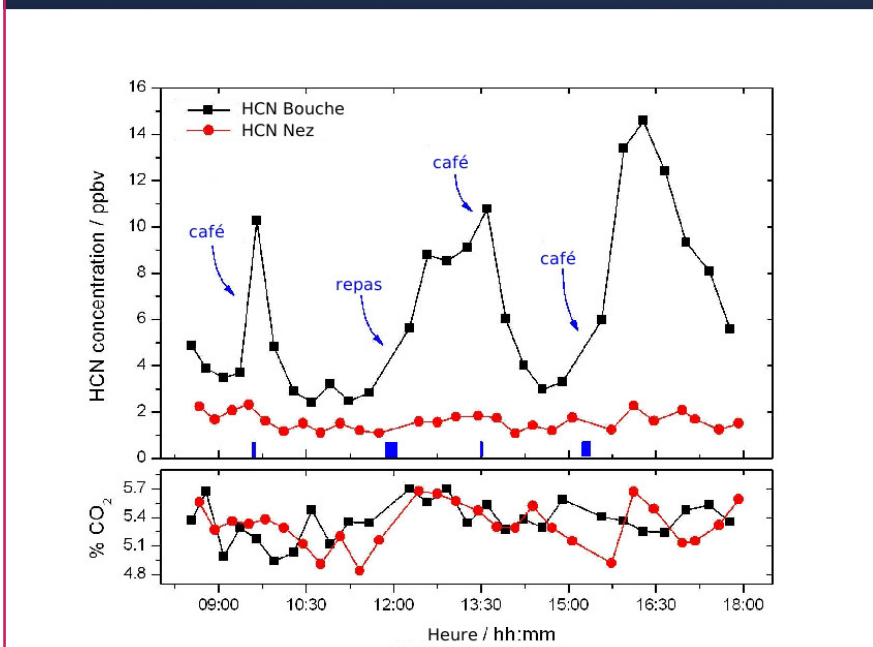
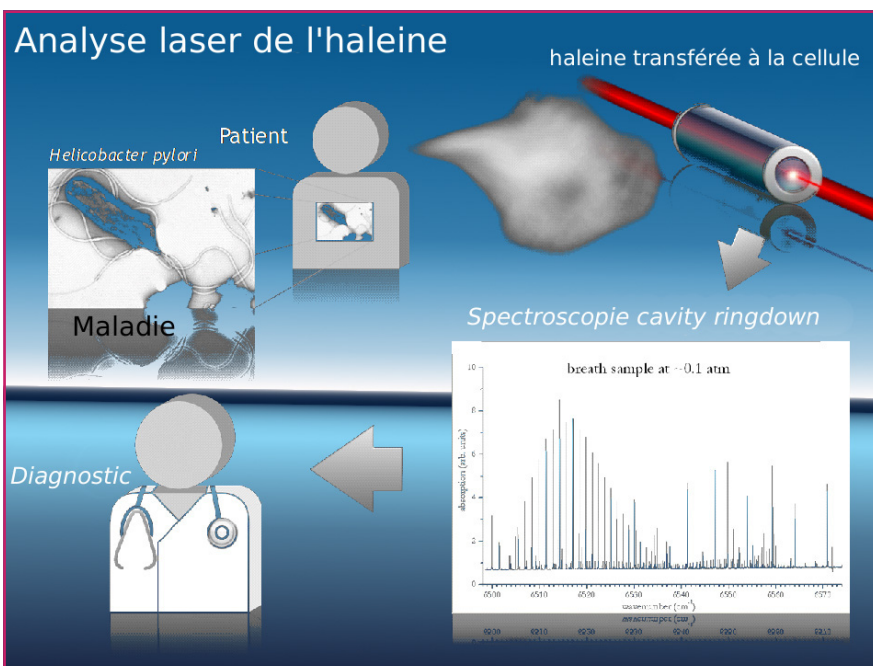


Figure 2 - Détection des molécules exhalées par un individu, comme outil de diagnostic médical. Le gaz contenu dans l'haleine est analysé par spectroscopie « cavity ringdown » à différents moments de la journée. On en déduit l'évolution des concentrations (figure du bas) et on peut établir un diagnostic [11].

comprendre et à prédire l'interaction entre le rayonnement et les molécules. Les simulations d'expériences de contrôle sont extrêmement exigeantes et leurs calculs nécessitent de développer de nouveaux algorithmes (par exemple, la méthodologie SHARC, « super Harvard architecture single-chip computers »).

Une quatrième voie concerne la mise en place de plates-formes de nouveaux instruments pour des applications dans divers domaines. Pour la recherche médicale par exemple, on peut concevoir un ensemble comportant un spectromètre « cavity ringdown » pour analyser à différents moments de la journée la composition du gaz exhalé par un patient afin d'en tirer un diagnostic de maladie des poumons (voir figure 2). On peut aussi construire de telles plates-formes pour des applications dans les domaines de l'air, de la combustion,

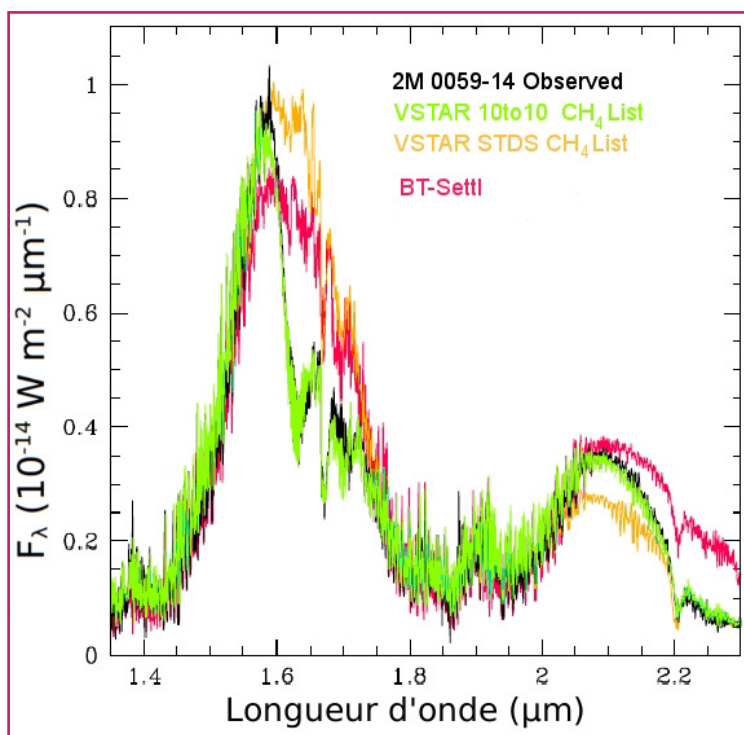


Figure 3 - Spectre du méthane chaud observé dans des objets astronomiques, comparaison entre observations et données compilées à partir des énergies calculées *ab initio* (9,8 millions de transitions calculées pour des températures allant jusqu'à 1 500 K) [12].

des matériaux et de la chimie atmosphérique et astrochimique, ainsi que la femto- et attochimie, la photochimie, l'astronomie (par exemple, la recherche d'exoplanètes). L'analyse de spectres à haute température peut être réalisée en exploitant des bases de données comportant un très grand nombre de raies, comme par exemple celui du méthane chaud dans des objets astronomiques (voir figure 3). Le but est aussi d'identifier de nouvelles espèces moléculaires exotiques, de sonder de nouveaux mécanismes chimiques, en particulier à des temps courts. L'application à différents types de systèmes et d'environnements moléculaires complexes nécessite l'adaptation des codes actuels pour le traitement des propriétés de symétrie, les mouvements de grande amplitude (LAM) et les structures électroniques et rovibroniques (structure du spectre incluant les transitions entre niveaux de rotation, de vibration et d'état électronique), comme cela est requis pour la manipulation d'espèces isolées, de systèmes van der Waals, et en phase condensée. La plupart des systèmes complexes, en particulier les agrégats atomiques et moléculaires, ont des structures qui ne peuvent pas être obtenues facilement « à la main » car elles résultent en grande partie d'interactions faibles et non covalentes qui ne sont pas décrites par des modèles chimiques simples. L'utilisation d'algorithmes de recherche globaux sera très utile pour localiser efficacement les configurations nucléaires les plus importantes. Pour décrire correctement les mouvements de grande amplitude de ces systèmes, l'accent sera mis sur les méthodes en cours de développement telles que l'approche des orbitales nucléaires (NO), ou les traitements par diffusion Monte Carlo (DMC) ou par les intégrales de chemin (« path integrals », PI).

Un outil qu'il sera important de développer est le système d'information basé sur le principe des bases de données interactives sur des molécules d'extrême importance, comme par

exemple la molécule d'eau, H_2O , qui constitue de loin le gaz le plus important pour l'effet de serre, comme débattu dans la COP21. Dans le cas des petites molécules, que l'on appelle aussi « essentielles », comme O_2 , O_3 , N_2 , CO , CH_4 , H_2O et CO_2 , la complexité ne réside pas dans la taille mais dans la très grande précision que l'on cherche à atteindre pour leur caractérisation sous tous types de conditions. Pour la molécule d'eau, nous avons besoin de connaître son spectre sur un grand domaine (des micro-ondes aux rayons X). De plus, la molécule H_2O comporte plusieurs isotopomères (dont D_2O) et son spectre est extrêmement complexe. Elle est numéro 1 dans la base de données canonique HITRAN, mais les données y sont incomplètes et elles sont constituées d'un mélange de données expérimentales et calculées ; de plus les intensités des raies et leur profil sont des éléments importants qui sont inégalement décrits. Un travail considérable doit être fait dans l'amélioration de telles bases de données. Les nouveaux systèmes d'information devront aussi posséder de nouvelles façons d'estimer les incertitudes comme illustré par l'approche « unified Monte Carlo » (UMC) pour l'estimation de l'incertitude et des covariances d'incertitude. Ce dernier utilise le langage de l'analyse bayésienne et peut procéder comme suit. On utilise une surface d'énergie potentielle (SEP) paramétrée comme vecteur d'essai et on en tire une loi modèle de départ à partir des estimations plausibles des erreurs extraites d'une SEP plus précise. Pour toute SEP paramétrée, on peut faire des calculs variationnels du mouvement nucléaire afin de calculer un spectre rovibrationnel. Cela donne alors la fiabilité *a posteriori* par un échantillonnage aléatoire de type Metropolis. Pour les molécules diatomiques, d'intérêt à l'Agence internationale de l'énergie atomique (AIEA), le but n'est pas d'avoir un bon ajustement analytique de la SEP et une bonne résolution de l'équation de Schrödinger nucléaire, mais c'est de savoir coupler le spectre d'excitation électronique aux mouvements rovibrationnels.

Afin d'étudier les surfaces d'énergie potentielle (SEP) loin de l'équilibre ou pour des états électroniques excités et pour comprendre la photodynamique et les chemins de réaction pour des molécules, des ions ou des radicaux jouant un rôle particulier dans des atmosphères et/ou dans le milieu interstellaire, il est nécessaire de développer des expériences et des outils de laboratoire ou de synchrotron en les combinant à des méthodes *ab initio* ou QM/MM avec des simulations par dynamique moléculaire. Les fonctionnalités clés requises pour les expériences spectroscopiques qui sondent les mouvements nucléaires sont une très haute sensibilité, une large couverture spectrale, une haute résolution en temps et fréquence, et la simplicité instrumentale. On pourra pour cela s'appuyer par exemple sur une expérience de deux spectromètres à peigne laser ayant des taux de redoublement légèrement différents et travaillant dans les régions d'infrarouge moyen ou lointain pour résoudre un grand nombre de problèmes de vibration et de rotation, fondamentaux et/ou appliqués dans les gaz, les liquides, les phases solides ou au niveau des interfaces.

Le calcul des contributions rovibrationnelles moyennées aux propriétés moléculaires à une température donnée constitue un domaine où les théories du mouvement nucléaire sont relativement simples, mais les calculs correspondants très lourds. Pour les propriétés d'optique linéaire et non linéaire, il est envisageable de développer la théorie de la réponse de la contribution vibrationnelle à des ordres supérieurs pour gagner en précision. Cela pourra s'appliquer à de nouvelles propriétés, en liaison avec de nouvelles techniques et mesures de spectroscopie. La chimie atmosphérique,

l'astrochimie, la combustion et la chimie des matériaux sont des domaines pour lesquels les expérimentateurs et les théoriciens travaillant dans le formalisme stationnaire en femto- et attochimie peuvent activement collaborer. En effet, la spectroscopie à haute résolution apporte des informations détaillées sur les états d'un système dynamique et les codes sophistiqués visant à attribuer les spectres complexes donnent une image moléculaire de ce qui est observé. Pour améliorer ces codes, de nouvelles techniques pourront être développées, par exemple les clusters couplés vibrationnels et les techniques de matrice creuse pour les solveurs d'états propres.

Un programme européen pour soutenir ces avancées

Cet ensemble d'axes de recherche ayant pour objectif de fournir des logiciels ouverts, modulaires et conviviaux, fait l'objet d'un programme européen H2020 de collaborations COST*, dénommé MOLIM (MOLEcules In Motion, 2015-2019) [13]. Il réunit les chercheurs de plus de 25 pays européens et nord-africains. La coordination en est assurée par Attila G. Császár (Hongrie) et le projet est géré par Majdi Hochlaf (France). Les contacts en France sont Philippe Carbonnière (Université de Pau et des Pays de l'Adour), Majdi Hochlaf (Université Paris-Est Marne-la-Vallée), Isabelle Kleiner (Université Paris-Est Créteil) et Lionel Poisson (CEA Saclay).

Les travaux de A.G. Császár ont été soutenus par le Hungarian Scientific Research Fund (OTKA, grant no. NK83583). Majdi Hochlaf remercie l'action COST-MOLIM (CM1405) et le LABEX Modélisation & Expérimentation pour la Construction Durable (MMCD, Université Paris-Est) pour leurs soutiens.

Note et références

- * COST : European Cooperation in Science and Technology.
- [1] N° spécial « Modéliser et simuler la chimie. Le défi de la chimie théorique », G. Chambaud (coord.), *L'Act. Chim.*, **2014**, 382-383.
- [2] Leininger T., Toulouse J., Relever le défi de la résolution de l'équation de Schrödinger, *L'Act. Chim.*, **2014**, 382-383, p. 13.
- [3] Léonard C., Carbonnière P., Boudon V., Gabard T., Talbi D., La modélisation des vibrations des molécules : enjeux et applications, *L'Act. Chim.*, **2014**, 382-383, p. 49.
- [4] Marquardt R., Hénin J., Dehez F., Chipot C., Dynamiques moléculaires quantiques et classiques, *L'Act. Chim.*, **2014**, 382-383, p. 56.

- [5] N° spécial « Le rayonnement synchrotron, une lumière pour comprendre la chimie », M. Simon (coord.), *L'Act. Chim.*, **2011**, 356-357.
- [6] Briant M., Poisson L., Hochlaf M., de Pujo P., Gaveau M.-A., Soep B., Ar₂ photoelectron spectroscopy mediated by autoionizing states, *Phys. Rev. Lett.*, **2012**, 109, p. 193401.
- [7] Pray L., Discovery of DNA structure and function: Watson and Crick, *Nature Education*, 2008, 1(1), p. 100.
- [8] Ferré N., Assfeld X., Les méthodes hybrides : comment modéliser les phénomènes électroniques dans les systèmes complexes de grande taille, *L'Act. Chim.*, **2014**, 382-383, p. 43.
- [9] Calegari F., Ayuso D., Trabattoni A., Belshaw L., De Camillis S., Anumula S., Frassetto F., Poletto L., Palacios A., Decleva P., Greenwood J.B., Martin F., Nisoli M., Ultrafast electron dynamics in phenylalanine initiated by attosecond pulses, *Science*, **2014**, 346, p. 336.
- [10] Trabattoni A., Klinker M., González-Vázquez J., Liu C., Sansone G., Linguerrì R., Hochlaf M., Klei J., Vrakking M.J.J., Martin F., Nisoli M., Calegari F., Mapping the dissociative ionization dynamics of molecular nitrogen with attosecond time resolution, *Phys. Rev. X*, **2015**, X5, p. 041053.
- [11] Guss J. (Department of Physical Chemistry, University of Helsinki), communication privée, **2015**.
- [12] Yurchenko S.N., Tennyson J., Bailey J., Hollis M.D.J., Tinetti G., Spectrum of hot methane in astronomical objects using a comprehensive computed line list, *PNAS*, 2014, 111(26), p. 9379.
- [13] <http://cost-molim.eu>



A.G. Császár



G. Chambaud



R. Linguerrì



M. Hochlaf

Attila G. Császár

est professeur au MTA-ELTE, Budapest (Hongrie)*.

Gilberte Chambaud (auteur correspondant) est professeur émérite, **Roberto Linguerrì**, maître de conférences, et **Majdi Hochlaf**, professeur, à l'Université Paris-Est Marne-la-Vallée**.

* MTA-ELTE Complex Chemical Systems Research Group, Pázmány Péter sétány 1/A, Budapest (Hongrie).

** Université Paris-Est Marne-la-Vallée, Laboratoire Modélisation et Simulation Multi-Échelle (MSME), UMR 8208 CNRS, 5 bd Descartes, Champs-sur-Marne, F-77454 Marne-la-Vallée Cedex.

Courriel : gilberte.chambaud@u-pem.fr

Retrouvez-nous en ligne !

l'actualité chimique

lactualitechimique.org

Archives, actus, photothèque...

LE JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE