



DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **24 juillet 2019**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **MEZIANE Mehdi**

Titre de la thèse : « *Étude de la dynamique électronique ultra-rapide suivant l'ionisation de la molécule de Caféine par la méthode TD-DFTB* »



Résumé

Depuis la fin des années 80 et l'avènement de la femto-chimie nous pouvons sonder la dynamique nucléaire à l'œuvre au cours de réactions chimiques à l'échelle de la femtoseconde. Plus récemment, la production d'impulsions lasers attosecondes isolées permet d'atteindre une résolution temporelle plus grande encore. Par elle, il devient possible de sonder la dynamique d'origine purement électronique induite par photo-excitation, et notamment photo-ionisation. Dans ce contexte, avec le développement des techniques de spectroscopie résolue en temps, il est important de disposer d'approches théoriques fiables aidant à l'appréhension de résultats toujours plus nombreux dans ce domaine.

La tâche et néanmoins rendue difficile par le caractère profondément multi-électronique des processus en jeu. Traiter de tels effets précisément requiert une grande puissance de calcul, ce qui a limité les études disponibles aujourd'hui à de petits systèmes.

Pendant cette thèse, j'ai tenté d'expliquer les résultats d'une expérience de type "pompe-sonde" (UVX-IR) sur molécule de Caféine menée par une équipe de collaborateurs à l'Institut Lumière Matière de Lyon.

Ces derniers ont découvert que le composé se dissociait en petits fragments lorsque le retard entre pompe et sonde était réglé à environ 40 fs et que cette dissociation était la conséquence d'une dynamique ultra-rapide consécutive à l'ionisation de la Caféine.

Pour approcher le problème, j'ai utilisé une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps, la TD-DFTB dont le coût numérique réduit par rapport à cette dernière permet des calculs sur de gros systèmes en temps raisonnable.

Je présente d'abord une étude du paysage énergétique de la Caféine ionisée une fois. Les surfaces d'énergie potentielle (PES) d'états excités à explorer ainsi que les chemins à suivre sur ces dernières ont été déterminés à l'aide des résultats de simulations de dynamique moléculaire par la méthode TD-DFTB. De ces simulations, j'ai extrait les modes propres les plus actifs du composé après ionisation soudaine depuis l'une de ses orbitales Kohn-Sham et effectué une exploration des PES selon ses modes. En complément, j'ai également exploré les chemins associés à la réaction de dissociation des groupes fonctionnels de la Caféine tels que déterminés par la méthode *Nudged-Elastic-Band*.

Je présente également le résultat de deux approches distinctes pour simuler l'ionisation de ce composé pour étudier le mouvement de charge positive (la *migration de charge*) créé par le processus dans ses premiers instants.

La première, l'approximation de l'ionisation soudaine, consiste à retirer "à la main" un électron à l'une des orbitales Kohn-Sham occupées du système neutre et ne tient pas compte du champ laser.

La seconde a recours à un potentiel imaginaire (ou CAP - *Complex Absorbing Potential*) pour simuler la perte d'électrons, et tiens explicitement compte de ce champ. En conséquence de l'inclusion explicite du champ laser, une dépendance de la migration de charge à la forme du pulse et l'orientation du composé à été observée.