



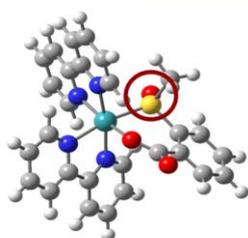
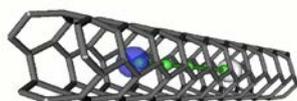
Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques



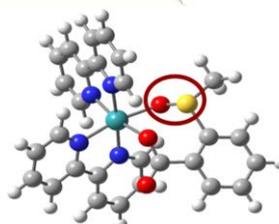
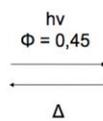
Université de Toulouse

Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques UMR5626

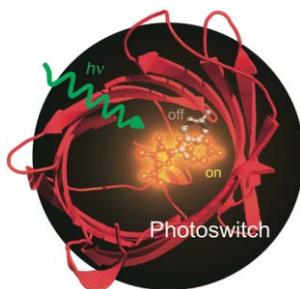
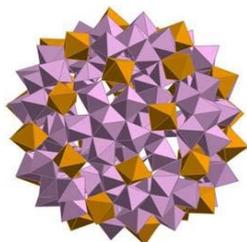
Rapport scientifique 2009- 2014



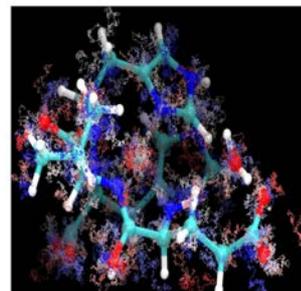
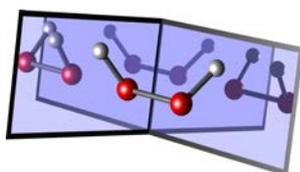
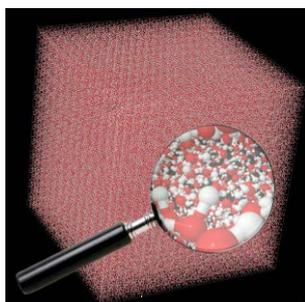
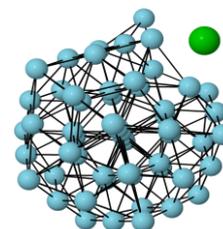
S-bonded



O-bonded



Photoswitch



Vague A : Campagne d'évaluation 2014 - 2015

Unité de recherche

Dossier d'évaluation

Nom de l'unité : **Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques**

Acronyme : **LCPO**

Nom du directeur pour le contrat en cours : **Fernand Spiegelman** ; Directeur-adjoint : **Thierry Leininger**

Nom du directeur pour le contrat à venir : **Thierry Leininger** ; Directrice-adjointe : **Nathalie Guihéry**

Type de demande :

Renouvellement à l'identique

Restructuration

Création ex nihilo

Choix de l'évaluation interdisciplinaire¹ de l'unité de recherche :

Oui

Non

¹ L'évaluation interdisciplinaire concerne les unités de recherche dont les activités relèvent au minimum de deux disciplines appartenant à des domaines scientifiques différents (SHS, ST, SVE).

SOMMAIRE

I.	DOSSIER D'ÉVALUATION	3
1.	Présentation de l'unité	3
2.	Réalisations	7
2.1.	Réalisations de l'unité.....	7
2.2.	Réalisations de l'équipe « Méthodes et Outils de la Chimie Quantique » (GMO).....	11
2.3.	Réalisations de l'équipe « Modélisations, Agrégats, Dynamique » (MAD).....	17
2.4.	Réalisations de l'équipe « Photochimie Théorique et Computationnelle » (Phototec).....	23
2.5.	Réalisations de l'équipe « Systèmes étendus et Magnétisme » (SEM).....	29
3.	Implication de l'unité dans la formation par la recherche	34
4.	Stratégie et perspectives scientifiques pour le futur contrat.....	36
4.1.	Stratégie et perspectives scientifiques pour l'unité.....	36
4.2.	Stratégie et perspectives scientifiques pour l'équipe GMO	40
4.3.	Stratégie et perspectives scientifiques pour l'équipe MAD	44
4.4.	Stratégie et perspectives scientifiques pour l'équipe Phototec.....	48
4.5.	Stratégie et perspectives scientifiques pour l'équipe SEM.....	51
II.	ANNEXES.....	55
Annexe 1 :	Fiche synthétique de l'unité.....	56
Annexe 2 :	Lettre de mission contractuelle.....	72
Annexe 3 :	Équipements, plateformes.....	73
Annexe 4 :	Organigramme fonctionnel	74
Annexe 5 :	Règlement intérieur	75
Annexe 6 :	Liste des réalisations et produits de la recherche.....	76
A6.1.	Production commune de l'unité	76
A6.2.	Equipe GMO	78
A6.3.	Equipe MAD.....	100
A6.4.	Equipe Phototec.....	114
A6.5.	Equipe SEM.....	127
Annexe 7 :	Liste des contrats	140
Annexe 8 :	Document unique d'évaluation des risques - DUER (lorsqu'il existe)	144
Annexe 9 :	Liste des personnels	147

I. DOSSIER D'ÉVALUATION

1. Présentation de l'unité

Le Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques, Unité Mixte UMR5626 associée à l'Université de Toulouse III et au CNRS (Institut de Chimie en rattachement principal, Institut de Physique en rattachement secondaire), existe sous ce nom depuis janvier 2007. Le laboratoire qui s'appelait Laboratoire de Physique Quantique (LPQ), avait été créé en 1974 par Jean-Paul Malrieu et Philippe Durand et comprenait à l'origine moins d'une dizaine de chercheurs. Le laboratoire, dirigé successivement par Ph. Durand, J.P. Malrieu, J.P. Daudey, N. Halberstadt et F. Spiegelman (depuis 2006), a connu une croissance relativement importante et comptera 33 permanents à la rentrée 2014.

Quelques jalons importants ont marqué la vie du laboratoire. Mentionnons l'action du laboratoire pour faire croître à Toulouse une structure de Physique et Chimie Fondamentales. Cette action s'est traduite par la venue de plusieurs équipes, physiciens molécularistes et opticiens des lasers qui ont créé le Laboratoire des Collisions Atomiques et Moléculaires (LCAR) en 1990, et également physiciens théoriciens autour de Jean Bellissard, qui ont créé le groupe de Physique Théorique, initialement intégrés au LPQ puis indépendants au sein du Laboratoire de Physique Théorique (LPT) une fois la masse critique acquise (2001). C'est autour de ces laboratoires que s'est créé l'Institut de Recherche sur les Systèmes Atomiques et Moléculaires Complexes (IRSAMC), initialement sous la forme d'un PPF universitaire, puis de la Fédération de Recherche « Physique et Chimie Fondamentales (PCF) » FR2568. L'IRSAMC/FRPCF regroupe actuellement les trois laboratoires sur site LCAR/LCPQ/LPT ainsi que le Laboratoire de Physico-Chimie des Nano-Objets (LPCNO) situé à l'INSA créé en 2007 et comptant un groupe de chercheurs et d'enseignants chercheurs ayant quitté le LCPQ en 2006.

Un premier point marquant du présent contrat est la participation du LCPQ à la fondation du laboratoire d'excellence NEXT (pour Nano-mesures Extrêmes-Théorie), obtenu à Toulouse en 2011 lors de la première campagne des investissements d'avenir. En plus de notre unité, NEXT regroupe l'ensemble des personnels des six laboratoires de physique (LPT, LCAR, LPCNO, CEMES et LNCMI). Le second fait est la mise en place du nœud français du CECAM (CECAM-FR-GSO) porté par l'actuel directeur du laboratoire.

Politique scientifique

Le LCPQ actuel couvre plusieurs domaines de la Chimie Théorique -essentiellement quantique- et de la Physique Moléculaire Théorique. Il faut remarquer cependant qu'une partie importante de ses activités se situe à l'interface chimie théorique-physique moléculaire. Cette interdisciplinarité se concrétise par un rattachement à titre secondaire à l'Institut de Physique du CNRS. Le LCPQ dispose d'une forte composante méthodologique, produisant également des logiciels de calcul et de simulation, ainsi que des équipes impliquées dans les applications à des systèmes d'intérêt physico-chimiques et biologiques : magnétisme moléculaire, spectroscopie à très haute résolution, réactivité et photochimie de complexes de coordination et de biomolécules, agrégats et nanoparticules.

Le laboratoire est organisé en quatre équipes. Les mots clés associés ci-dessous reflètent l'essentiel des activités de recherche dans chacune des équipes.

Equipe Méthodes et Outils de la Chimie Quantique (GMO)

Responsable : Trond Saue

Mots clés : structure et corrélation électronique moléculaire, méthodologie de la chimie quantique, développement logiciel, Monte Carlo Quantique, Interaction de Configurations, états excités, orbitales localisées, chimie théorique relativiste, méthodes hybrides WFT/DFT.

Equipe Modélisation Agrégats Dynamique (MAD)

Responsable : Fernand Spiegelman

Mots clés : modélisation, simulation numérique et méthodologie, agrégats, systèmes complexes, fragmentation, dynamique moléculaire classique et quantique, méthodes Monte Carlo, modèles quantiques approchés de la structure électronique, propriétés structurales et spectroscopiques, thermodynamiques, transitions non-adiabatiques, effets de taille finie, complexes moléculaires et particules d'intérêt astrochimique/astrophysique.

Equipe Photochimie Théorique et Computationnelle (PhotoTeC)

Responsable : Fabienne Alary

Mots clés : photochimie, photoréactivité, complexes de coordination, complexes organométalliques, biomolécules, méthodes mixtes classique-quantique, dynamique non-adiabatique.

Equipe Systèmes étendus et Magnétisme(SEM)

Responsable : Nathalie Guihéry

Mots clés : magnétisme moléculaire, description microscopique, hamiltoniens effectifs, hamiltoniens modèles, groupe de renormalisation dans l'espace réel, effets collectifs, composés à transition de spin, polyoxométallates, matériaux fortement corrélés.

Les équipes bénéficient du support d'un service informatique composé d'une part de personnels en charge du matériel et des réseaux (David Sanchez, IGE UPS et Eric Colledani, AI CNRS), et d'autre part, d'Anthony Scemama, (IR CNRS), qui apporte son soutien et ses compétences en termes de développement, analyse et optimisation de codes à l'ensemble des équipes. Anthony Scemama est l'interlocuteur privilégié avec le centre de calcul toulousain, Calmip. Eric Colledani est correspondant pour la DSI du CNRS, et David Sanchez pour la DTSI de l'UPS. La cellule assure également la veille technologique en calcul intensif.

Le LCPQ est un des deux plus grands laboratoires français se consacrant à la chimie théorique, prise au sens large. Il est cependant unique par la grande variété des approches développées en interne ou mises en œuvre pour l'étude des systèmes complexes. Une de ses spécificités réside dans le développement de méthodes post-Hartree-Fock tant au niveau des méthodes d'interaction de configurations que perturbationsnelles ou encore par des approches stochastiques. Au cours de la période couverte par le présent rapport, les approches basées sur la fonctionnelle de la densité ont également connu un développement important ainsi que les simulations utilisant des méthodes de DFT approchées.

Le laboratoire est internationalement reconnu pour ses avancées théoriques mises à disposition de la communauté au travers de logiciels spécifiques ou implémentées dans de grandes chaînes de codes de chimie quantique largement répandues. Cette palette d'outils a permis des applications également reconnues dans le domaine du magnétisme, des complexes de métaux de transition et de la spectroscopie, au-delà des limites standard.

Profil d'activités

Unité/Équipe	Recherche académique	Interactions avec l'environnement	Appui à la recherche	Formation par la recherche	Total
Ensemble	52,5	15	12	20,5	100 %
dont équipe GMO	50	10	10	30	100 %
dont équipe MAD	50	15	15	20	100 %
dont équipe PTC	60	20	8	12	100 %
dont équipe SEM	50	15	15	20	100 %

*Organisation et vie de l'unité*Effectifs

Les effectifs du laboratoire ont beaucoup fluctué durant la période 2009-2014. G. Trinquier, après un stage de deux ans au LPCNO, est finalement revenu au LCPQ le 1^{er} janvier 2009. Cette même année, Aude Simon (CR) du CESR Toulouse et Isabelle Dixon (CR) du LCC Toulouse ont rejoint le laboratoire. En 2010, Hélène Bolvin (CR) et Trond Saue (DR) du Laboratoire de Chimie Quantique de Strasbourg ont complété la liste des mutations vers le laboratoire.

En 2011, Radovan Bast (actuellement en disponibilité) a été recruté sur un poste CR en section 04 et Arjan Berger a obtenu une chaire d'excellence CNRS MCF en section 31. Jérôme Cuny (MCF 31) est arrivé au laboratoire en novembre 2012. Finalement, l'équipe SEM intègrera un nouveau MCF en section 28 à la rentrée 2014. Le renforcement de cette équipe figurait dans les recommandations de l'AERES à l'issue de la précédente évaluation, nos tentatives de recrutement auprès du CNRS sont cependant restées vaines. Cette arrivée

permettra d'accroître non seulement le potentiel de l'équipe mais aussi les liens avec la communauté des physiciens toulousains.

Le laboratoire a aussi pu bénéficier de promotions puisque Nathalie Guihéry et Fabienne Alary ont été promues professeurs en 2009 et 2012 respectivement. Jean-Louis Heully a été promu DR et Fernand Spiegelman à la classe exceptionnelle au cours du contrat.

Dans la même période, Christian Teichteil et Colin Marsden ont fait valoir leurs droits à la retraite et ont quitté le laboratoire après leur éméritat. Ces départs ont mené à une concentration de l'activité liée aux effets et méthodes relativistes au sein de l'équipe GMO et à un recentrage des thématiques de l'ancien groupe « chimie des éléments d & f » qui s'est accompagné d'un changement d'intitulé (Photochimie Théorique et Computationnelle, Phototec).

Finalement, le laboratoire a été affecté par les décès de Jean-Claude Barthelat (PRE) et Gérard Durand (CR1), respectivement en 2011 et 2012.

La pyramide des âges des personnels chercheurs et enseignants-chercheurs du laboratoire est donnée à la figure 1. La moyenne d'âge des personnels chercheurs et enseignants-chercheurs est de 57 ans pour les cadres A et de 41 ans pour les cadres B.

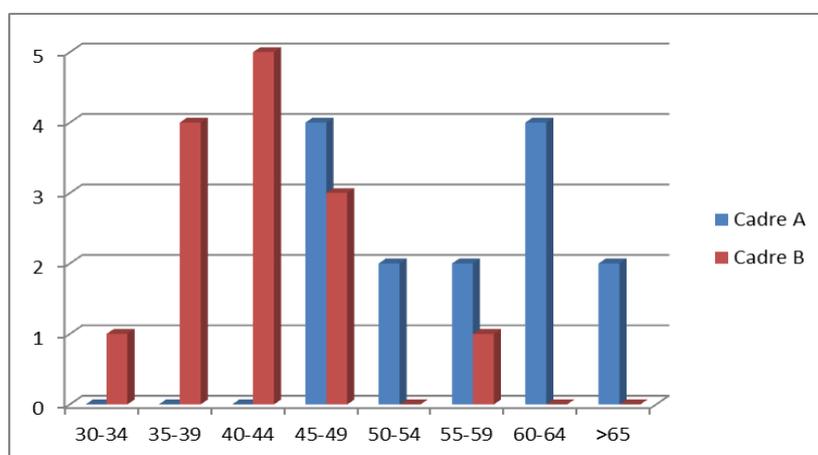


Figure 1 : Pyramide des âges des personnels C/EC

Le personnel BIATSS a également connu quelques modifications. Les changements les plus importants sont intervenus dans l'équipe de gestion suite au départ à la retraite en 2010 de Gisèle Dedieu, en poste depuis la création du laboratoire. Nous avons d'abord bénéficié d'un remplacement d'une titulaire UPS (Marie Arlat) pour ce poste en complément d'un demi-poste CDD (Régine Allilaire), avant de nous retrouver sans gestionnaire durant tout le dernier trimestre 2012. La situation s'est améliorée en 2013 avec le recrutement de Sylvie Colomar en CDD à l'UPS en janvier, suivie par Marie-Pierre Cochard sur un poste NOEMI, que nous a octroyé l'Institut de Chimie du CNRS. Malheureusement, malgré le soutien du CNRS et de l'UPS, l'équipe de gestion n'est toujours pas stabilisée aujourd'hui.

Finalement, Caroline Sylvain (IGE), partie à l'Université du Mirail en 2012, a été remplacée par un nouvel ingénieur d'études informaticien, David Sanchez, arrivé en octobre dernier.

Moyens

Les moyens récurrents du laboratoire sont restés sensiblement stables au cours de la période, tant de la part du CNRS que de l'Université (budget annuel stable pour l'UPS, en diminution au début de contrat et en augmentation les deux dernières années pour le CNRS). La diversification des sources de financement a heureusement permis d'apporter des ressources supplémentaires afin de procéder à la jouvence du matériel et d'assurer la présence des membres du laboratoire dans les diverses manifestations nationales et surtout internationales. Le laboratoire a ainsi fortement accru son taux de réponse aux financements sur projet, non seulement nationaux type ANR mais aussi locaux. Dans ce contexte, l'appartenance à l'IRSAMC et au labex NEXT constitue une plus-value certaine. Il convient aussi de saluer le CNRS (INC en 2013 et INP en 2014) pour des crédits d'intervention qui nous ont permis un renouvellement d'une partie de nos clusters de calculs, parfois par le biais de l'IRSAMC.

Organisation

Le laboratoire s'est doté d'un Conseil de Laboratoire comptant un représentant des ITA, de chaque équipe, des personnels non permanents et la direction. Il se réunit régulièrement pour la gestion courante du laboratoire et à chaque fois que l'actualité l'y oblige. Le Conseil Scientifique (un représentant par équipe et la direction) se réunit pour la définition des demandes de postes, d'allocations de thèse, de professeurs invités... Il existe également une Commission Informatique regroupant les informaticiens du laboratoire, un représentant par équipe et la direction, dont la mission est la prévision et la définition des achats du matériel informatique commun.

Le laboratoire organise un séminaire quasi hebdomadaire avec des intervenants extérieurs ou internes. Des réunions scientifiques externalisées ont également lieu à raison d'environ une par an.

Mutualisation au sein de l'IRSAMC

Un certain nombre de missions sont mutualisées au sein de la Fédération IRSAMC/PCF qui comprend également le LCAR, LPT et LPCNO. D'abord sur un plan matériel, il s'agit par exemple de la gestion/rénovation des locaux. La bibliothèque est commune à l'ensemble des laboratoires et gérée par l'IRSAMC. Les services informatiques d'intérêt général (réseaux, serveurs d'adresses, de courrier électronique, site web et webmail) sont aussi mutualisés entre les quatre laboratoires et assurés par un ingénieur IRSAMC, tout comme la gestion financière du nœud CECAM-FR-GSO (porté par le LCPQ) assurée par la gestionnaire de l'IRSAMC. Par ailleurs, sans se substituer à la politique des UMR, le bureau de l'IRSAMC discute et procède au classement des demandes de postes d'enseignants-chercheurs au sein de la fédération. Cela permet d'afficher une position commune vis-à-vis du Pôle Sciences de la Matière où sont arbitrées les demandes de l'ensemble de la physique, des matériaux et de la chimie de l'Université. Enfin l'IRSAMC organise un séminaire hebdomadaire (proposé par les différents laboratoires), ainsi que des journées scientifiques bisannuelles.

Faits marquants

- **Tests spectroscopiques de la physique fondamentale.** Tout récemment, dans le cadre des approches relativistes, une collaboration avec Peter Schwerdtfeger (Auckland) a permis de trouver une molécule chirale d'uranium, NUHFI, pour laquelle nos calculs prédisent un déplacement des transitions d'un ordre de grandeur plus important que pour les molécules candidates précédentes [PCCP (2014), sous presse, ANR NP-CHEM]. Par ailleurs, la combinaison des études expérimentales (ACME collaboration Yale/Harvard, Science 343 (2014) 269) et théoriques [ACL-GMO 8, ANR EDMeDM] a fourni une nouvelle borne supérieure sur le moment dipolaire électrique de l'électron, $|d_e| < 9.7 \times 10^{-29}$ e.cm, qui permet de contraindre des possibilités pour des théories au-delà du modèle standard, notamment celles reposant sur la supersymétrie.
- **Calculs corrélés pour les systèmes de grande taille.** Dans le domaine de la corrélation électronique, grâce à un nouvel algorithme et à une implémentation efficace du parallélisme massif dans le code QMC=Chem, nous avons effectué une simulation de Monte Carlo quantique sur une partie de peptide amyloïde en interaction avec un atome de cuivre (collaboration P. Faller LCC, Toulouse, ACL-GMO-33). Nos méthodes d'interaction de configurations basées sur les orbitales localisées ont permis d'étudier l'insertion d'une molécule de H₂ dans un nanotube de carbone [ACL-GMO-43].
- **Développement des méthodes de simulation** interfacées avec la DFTB dans le code deMonNano : en particulier mise au point d'un algorithme puissant de diagonalisation de matrices creuses, général et permettant le traitement des très grands systèmes : application à des boîtes de 500000 molécules d'eau par la méthode SCC-DFTB (collaboration LCPQ/MAD-CALMIP avec l'aide d'A. Scemama). Cette démonstration a été lauréate du méso-challenge mené par l'Equipex CALMIP@MESO [ACL-MAD-47].
- **Photophysique de complexes de ruthénium.** Mise en évidence du rôle crucial des ³MC dans les propriétés photophysiques des complexes de ruthénium à la fois lors de la description mécanistique d'un chemin de photo-isomérisation à partir d'un profil d'énergie libre et de la rationalisation de la luminescence de complexes à ligand phosphoré.
- **Magnétisme.** Un travail en collaboration avec des équipes d'expérimentateurs s'est intéressé à un complexe de Ni(II) dont le paramètre de ZFS atteint la valeur remarquable de $D = -120$ à -180 cm⁻¹. Des calculs ab initio associés à des techniques sophistiquées d'extraction d'information nous ont permis d'obtenir des valeurs en bon accord avec ces observations (-100 à -200 cm⁻¹). Notre travail a de plus mis en évidence l'origine d'une telle valeur. Pour un complexe trigonal, la dégénérescence orbitale entraînerait un couplage spin orbite du premier ordre qui conduirait à un éclatement énergétique entre les niveaux $M_s = \pm 1$ et $M_s = 0$ de l'ordre de 600 cm⁻¹. La distorsion Jahn-Teller qui affecte le complexe abaisse sa symétrie et

réduit les interactions spin orbite du premier ordre n'est cependant pas suffisamment forte pour annuler le ZFS.

2. Réalisations

2.1. Réalisations de l'unité

2.1.1. Production de l'unité

De janvier 2009 à juin 2014, les membres du laboratoire ont contribué à 262 articles dans des journaux à comité de lecture soit un taux de 2,18 publications par ETPC par an dont la répartition entre équipe est donnée dans le tableau 1. Cette moyenne a été faite avec l'effectif actuel du laboratoire sans tenir compte des diverses dates d'arrivée et de départ.

L'examen des listes de publications montre que, l'unité publie non seulement dans les principaux journaux de chimie-physique et de physique mais également dans des journaux de chimie et d'astronomie.

	ACL	ACT	OJV	INV	COM	SW
GMO	115	-	10	45	23	50
MAD	50	-	1	33	40	-
PTC	34	-	-	2	31	10
SEM	46	2	-	16	23	29
Inter-équipe	18	-	-	-	-	-
Total	262	2	11	96	117	89

Tableau 1 : Production scientifique de l'unité du 1^{er} janvier 2009 au 30 juin 2014

La plupart des équipes est très présente dans les diverses manifestations, tant nationales qu'internationales. Les interventions se font très souvent par le biais d'invitation soit pour des conférences plénières soit par sélection pour des communications orales. Le nombre d'invitations est en augmentation par rapport au contrat précédent. L'examen des listes des équipes montre aussi que nous encourageons fortement nos étudiants en thèse à participer à ces manifestations.

Thèses

Le laboratoire bénéficie en moyenne d'une allocation de thèse MESR par an. Cependant, comme le montre la liste ci-dessous, par le biais de divers contrats, un grand nombre de thèses ont pu être effectuées dans les diverses équipes. Actuellement, 13 thèses sont en cours au laboratoire et 18 ont été soutenues. La durée moyenne de ces thèses est de 41 mois. Le taux de placement des étudiants à l'issue de leur thèse est tout à fait convenable. En effet, sur les 18 docteurs formés, 8 sont actuellement en stage postdoctoral (essentiellement les plus jeunes), 3 ont obtenu une position académique et 5 ont un emploi dans des sociétés informatiques privées (flux en hausse par rapport au quadriennal précédent). Cela atteste de la double-compétence chimie/physique et informatique de nos étudiants.

La politique du laboratoire est telle que chaque étudiant bénéficie d'au moins une école d'été de longue durée sur sa thématique ou dans un domaine connexe.

Thèses en cours

GMO

1. **Malika Denis**, *Moment dipolaire électrique de l'électron dans des molécules diatomiques*. Timo Fleig. Depuis 01/11/2013.

2. **Avijit Shee**, *Correlated Studies of Response Properties of Open-shell Molecules in the Relativistic Framework*. Trond Saue. Depuis 01/01/2013. **2** publications [ACL-GMO-34, ACL-GMO-35].
3. **Nathaniel Raimbault**, *First-principles theory of magnetization in periodic systems*. Arjan Berger. Depuis 01/10/2012.
4. **Thomas Applencourt**. *Approche multi-échelle pour le QMC*. Michel Caffarel et Anthony Scemama. Depuis 01/10/2012.
5. **Adel Almoukhalalati**. *From methods of relativistic molecular quantum mechanics towards QED*, Trond Saue. Depuis 01/10/2012.
6. **Muammar El Khatib**. *Transition métal-isolant pour des systèmes de basse dimensionnalité : propriétés électriques de nano-iles de graphene*. Stefano Evangelisti et Thierry Leininger. Depuis le 01/07/2012. **6** publications [ACL-GMO-46, ACL-GMO-18, ACL-GMO-6, ACL-GMO-5, ACL-GMO-4, ACL-GMO-1].
7. **Tim Krah**. *Photo-induced magnetism in Prussian Blue Analogs: development and application of methods to investigate bistable polycrystalline architectures*. V. Robert (Strasbourg) et N. Ben Amor. Depuis 01/11/2011. **3** publications [ACL-GMO-11, ACL-GMO-10, ACL-GMO-3].
8. **Emmanuel Giner**. *Fonctions d'onde d'Interaction de Configuration et méthodes Monte Carlo quantique* Michel Caffarel et Anthony Scemama. Depuis 01/10/2011. **2** publications [ACL-GMO-23, ACL-GMO-24].

MAD

9. **Kseniia Korzhagina**. *Simulation par dynamique moléculaire de réactivité sur des grains*. J. Cuny, F. Spiegelman. Depuis 01/11/2013. **1** publication [ACL-MAD-3].
10. **Christophe Iftner**. *Agrégats d'eau et de PAH en matrice : influence de l'environnement sur les propriétés structurales, énergétiques et dynamiques*. A. Simon, F. Spiegelman. Depuis 01/10/2012. **4** publications [ACL-MAD-3, ACL-MAD-6, ACL-MAD-18, ACL-MAD-19].

PTC

11. **Juan Sanz Garcia**, *Etude théorique de nouveaux complexes de ruthénium à ligand nitrosyle : mécanisme de photo-isomérisation et de photo-libération de NO*. Jean-Louis Heully et Martial Boggio-Pasqua. Depuis le 01/10/2013. **1** publication [ACL-PTC-2].

SEM

12. **Vijay Gopal Chilkuri**, N. Guihéry et N. Suaud. Depuis le 01/10/2012. **1** publication [ACL-1].

Thèses soutenuesGMO

13. **Marco Verdicchio**. *Interopérabilité des codes et calcul sur grille en chimie et dynamique quantiques*. Stefano Evangelisti et Thierry Leininger. Du 01/01/2010 au 17/12/2012. Thèse en cotutelle avec l'Université de Perugia. **4** publications [ACL-GMO-81, ACL-GMO-57, ACL-GMO-37, ACL-GMO-12]. **Post-doc à l'Université de Lorraine, Nancy**.
14. **Mickaël Hubert**. *Relativistic Coupled Cluster theory for excited states at a general excitation rank. Applications to diatomic molecules*, Timo Fleig. Du 01/10/2009 au 06/2013. **2** publications [ACL-GMO-26, ACL-GMO-48]. **Post-doc SDU Odense, Danemark**.
15. **David Sulzer**. *Modélisation des interactions faibles en théorie de la fonctionnelle de la densité*, Chantal Daniel et Trond Saue. DU 01/10/2009 au 01/12/2012. Soutenue à l'Université de Strasbourg. **2** publications [ACL-GMO-54, ACL-GMO-80].
16. **Malgorzata Olejniczak**. *Relativistic calculation of nuclear magnetic resonance parameters*, cotutelle, Magdalena Pecul-Kudelska (Varsovie) et Trond Saue (Toulouse). Du 01/10/2008 au 01/12/2012, soutenue à l'Université de Varsovie, Pologne. **1** publication [ACL-GMO-52].
17. **Sylvain Chabbal**. *Formalisme et implémentation des gradients analytiques dans les méthodes mixtes sr-DFT/lr-WFT et leurs applications à quelques cas critiques de la DFT*. Du 01/09/2007 au 21/10/2010. Thierry Leininger. Thèse en cotutelle avec Prof. Hermann Stoll, soutenue financièrement par l'Université Franco-Allemande. **2** publications [ACL-GMO-88, ACL-GMO-87]. **CDI Ingénieur développeur logiciel (P3VOITH)**.

18. **Thomas Bouabça.** *Introduction d'orbitales corrélées dans les approches Monte-Carlo quantiques*, Michel Caffarel. Du 01/10/2005 au 09/05/2009. **2** publications [ACL-GMO-85, ACL-GMO-102]. **Ingénieur R&D HPC chez Bull.**
19. **Wissam Helal.** Applications des méthodes de localisation à l'étude de systèmes quasi-dégénérés. Stefano Evangelisti et Thierry Leininger. Du 01/09/2005 au 18/05/2009. **3** publications [ACL-GMO-111, ACL-GMO-108, ACL-GMO-107]. **Enseignant-chercheur Université de Yarmouk, Jordanie.**
20. **Benjamin Deguilhem.** Etude des états excités du dimère d'hélium métastable. Florent Xavier Gadéa et Thierry Leininger. Du 01/09/2005 au 23/07/2009. **4** publications [ACL-GMO-99, ACL-GMO-95, ACL-GMO-34, ACL-GMO-10]. **Ingénieur informatique.**
21. **Stefan Knecht.** *Parallel Relativistic Multiconfiguration Methods: New Powerful Tools for Heavy-Element Electronic-Structure Studies*. Timo Fleig (Düsseldorf/Toulouse). Du 01/08/2005 au 01/10/2009. **4** publications [ACL-GMO-93, ACL-GMO-94, ACL-13, ACL-GMO-115]. **Post-doc ETH Zürich.**

MAD

22. **Antoine Masson.** *Réaction par transfert de charge métal-ligand. Femtochimie aux temps ultra-courts et spectroscopie de l'état de transition en gouttelettes d'hélium*. M. C. Heitz, F. Spiegelman et Marc-André Gaveau (Paris 11). DU 01/09/2008 au 10/10/2011. **2** publications [ACL-MAD-39, et une Phys. Rev. Lett. Sous presse] et 2 publications avec Paris 11. **Post-doc EPFL Zurich.**
23. **Thomas Bouissou.** *Modélisation de la structure électronique et de la spectroscopie de chromophores solvatés par un agrégat de gaz rare*. M. C. Heitz et F. Spiegelman. DU 01/10/2006 au 12/07/2010. **2** publications [ACL-MAD-36, ACL-MAD-43]. **Ingénieur développement chimie quantique, Serveware.**
24. **Léo Dontot.** *Propriétés structurales et spectroscopiques des agrégats d'hydrocarbures aromatiques polycycliques*. F. Spiegelman et M. Rapacioli. Du 01/09/2010 au 30/04/2014. **1** publication [ACL-MAD-28]. **Post-doc IRAP.**

PTC

25. **Rémi Piau.** *Etude théorique des propriétés photophysiques de complexes polypyridyles de ruthénium*. Fabienne Alary. Du 01/12/2009 au 24/05/2013. **4** publications [ACL-PTC-6, ACL-PTC-10, ACL-PTC-13, ACL-PTC-15]. **Autoentreprise de cours à domicile.**
26. **Adrien Göttle.** *Etude théorique de propriétés photophysiques et photochimiques de complexes de ruthénium*. F. Alary et M. Boggio-Pasqua. Du 01/10/2010 au 19/12/2013. **2** publications [ACL-PTC-20, ACL-PTC-3]. **Post-doc à Leiden, Pays-Bas.**
27. **Baptiste Joalland.** *Coordination du Silicium aux PAH: modélisation et expérience dans les conditions du milieu interstellaire*. C. Marsden (PTC) et A. Simon (MAD). Du 01/10/2008 au 11/03/2011. **4** publications [ACL-14, ACL-18, ACL-MAD-32, ACL-MAD-34]. **Post-doc, Wayne State Univ., Detroit, USA.**

SEM

28. **Rémi Maurice.** *Zero Field Anisotropy Spin Hamiltonians in First row Transition metal complexes: theory, model and Applications*. Nathalie Guihéry. DU 01/10/2008 au 20/06/2011. **14** publications [ACL-SEM-2, ACL-SEM-6, ACL-SEM-14, ACL-SEM-15, ACL-SEM-18, ACL-SEM-24, ACL-SEM-27, ACL-SEM-29, ACL-SEM-30, ACL-SEM-36, ACL-SEM-37, ACL-SEM-38, ACL-SEM-39, ACL-SEM-44]. **CR2 à Subatech, Nantes.**
29. **Corentin Boilleau.** *Etudes théoriques de propriétés magnétiques: interactions de spins S=1, phénomène de double-échange et transition de spin*. Nicolas Suaud et Nathalie Guihéry. Du 01/10/2007 au 05/07/2011. **4** publications. [ACL-SEM-16, ACL-SEM-21, ACL-SEM-32, ACL-SEM-45]. **Post-doc à Rennes.**
30. **Renaud Ruamps.** *Traitement théorique de l'anisotropie magnétique dans les molécules aimants*. Nathalie Guihéry. Du 01/10/2010 au 31/10/2013. **5** publications [ACL-SM-2, ACL-SEM-6, ACL-SEM-7, ACL-SEM-15, ACL-SEM-25]. **Professeur CPGE à Troyes.**

HDR

Durant la période couverte par le présent rapport, aucune habilitation à diriger les recherches n'a été soutenue au laboratoire. Néanmoins, la rédaction du mémoire de HDR est en voie pour au moins trois membres

du laboratoire et cette faiblesse devrait donc être comblée, sinon pour la fin de la période actuelle au moins pour le prochain contrat.

Production de codes de chimie théoriques

La production de code est une activité majeure du laboratoire. Ses membres interviennent à divers niveaux dans une variété de codes dédiés à la structure électronique et la simulation et également dans des logiciels d'aides à la programmation.

- Outils de programmation et interopérabilité : *IRPF90, EZFIO, The Quantum Package, Q5Cost*
- Méthodes de type fonction d'ondes relativistes ou non : *EPFL, Dirac, Molpro, CIPSI, EXSCI, CASDI, GCAS, RECCI, DOLO*
- Méthodes de type DFT : *ADF, Demon, Abinit, DP, EXC*
- Méthodes QMC : *QMC=Chem*
- Simulation : *DemonNano, HWD*

2.1.2. Rayonnement et attractivité académiques de l'unité

Le laboratoire participe à plusieurs GDR. On peut citer les GDR EMIE, co-DFT, MCM, SPECTRO, MICO. De plus, il est porteur du GDR Correl qui fédère quasiment tous les laboratoires français où le développement en chimie théorique est présent. Le laboratoire appartient au Réseau des Chimistes Théoriciens Francophones et a coordonné le Pôle Sud-Ouest du Réseau Français de Chimie Théorique. Certaines équipes participent également au programme interdisciplinaire Physico-Chimie des Molécules Interstellaires. Le laboratoire intervient dans certaines de ces structures par une participation à la direction.

Sur le plan européen, le laboratoire a contribué à diverses actions COST, PICS et PHC dont le détail est repris dans les sections propres à chaque équipe. Une équipe émerge au consortium toulousain d'un contrat ERC-Synergie Toulouse-Madrid.

Un membre du laboratoire est directeur du nœud CECAM-FR-GSO qu'il a contribué à créer en 2011. Les moyens financiers et l'infrastructure de cette organisation ont permis l'organisation d'une quinzaine d'écoles, de workshop et de conférences de niveau international sur des thématiques qui couvrent la physique théorique, la simulation en physique des matériaux, en chimie et en biologie, la méthodologie et le calcul intensif, par la communauté Sud-Ouest.

Par ailleurs le laboratoire lui-même s'est impliqué dans l'organisation de plus d'une dizaine d'écoles et autres manifestations internationales ou nationales.

Notons encore, qu'un membre du laboratoire est directeur de l'école récurrente European Summerschool in Quantum Chemistry.

Cette visibilité a permis d'attirer plus d'une quinzaine de professeurs invités par le biais de financements UPS, NEXT, IRSAMC pour des séjours d'une durée de 1 à 2 mois, venant d'Europe, Etats-Unis, Amérique du Sud et Asie.

En-dehors des activités relevant directement des sciences de la matière, le laboratoire est également reconnu (grâce à son ingénieur de recherche) pour ses compétences en calcul intensif qui lui ont valu un certain nombre d'invitations par les fabricants de machines HPC ou dans des conférences internationales spécialisées. Notons que les projets proposés par les membres du laboratoire sélectionnés par CALMIP ont obtenu deux distinctions dans le cadre du méso-challenge de l'Equipex, EQUIP@MESO.

Le laboratoire est impliqué à divers niveaux dans plusieurs instances de gestion et d'évaluation de la recherche (Comité national du CNRS, CNU, AERES, CS de l'ENS Lyon). Localement, Michel Caffarel est Directeur de l'Ecole Doctorale de Sciences de la Matière.

Comme on le verra ci-dessous et dans la liste des publications de chaque équipe, de très nombreux travaux sont réalisés en collaborations avec des partenaires français et étrangers. Notre réseau de collaborateurs compte ainsi près de 90 groupes de recherche disséminés sur tous les continents et qui se répartissent à parts presque égales entre la France (~40) et le reste du monde (~50).

2.2. Réalisations de l'équipe « Méthodes et Outils de la Chimie Quantique » (GMO)

Introduction

a) Positionnement dans le contexte national et international

L'équipe GMO est la plus grande équipe du LCPQ et probablement de la chimie/physique théorique en France. Elle est actuellement constituée de 11 permanents (3 DR + 1 DR(50%), 1 CR, 3 Pr, 2 MCF, 1 IR(50%) et 1 émérite). Durant la période 2009–2014, l'équipe a été renforcée par Trond Saue (CNRS DR1, 10/2010 : mutation de l'Institut de Chimie de Strasbourg), Radovan Bast (CNRS CR2, 09/2011) et Arjan Berger (MdC Chaire d'Excellence CNRS, 09/2011), d'origines norvégienne, tchèque/allemande et néerlandaise, respectivement, démontrant l'attractivité de l'équipe au niveau international. Malheureusement, R. Bast est, pour des raisons personnelles, depuis mai 2013 en disposition et travaille actuellement à l'Institut Royal de Technologie de Stockholm en Suède.

L'équipe bénéficie de nombreuses collaborations, tant au niveau national qu'au niveau international.

b) Thématiques de recherche

L'activité centrale de l'équipe GMO est le développement et la mise en œuvre (logiciels) des méthodes de structure électronique. Ainsi, le LCPQ est le site principal du développement du logiciel DIRAC pour les calculs moléculaires relativistes et du logiciel QMC=Chem pour les simulations de Monte Carlo quantique. L'équipe contribue également au développement des logiciels ADF, Abinit et MOLPRO (cf. la liste de logiciels A6.2.1.5). Au niveau de la méthodologie, l'équipe est active dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et de la fonction d'onde (WFT) : IC multiréférentielle avec orbitales localisées, approches hybrides DFT/WFT, Quantum Monte Carlo, approches relativistes. Au niveau des applications, l'équipe, dans l'esprit de l'IRSAMC, s'intéresse aux systèmes moléculaires (et étendus) complexes, où la complexité est apportée par la corrélation électronique, la relativité et/ou l'environnement. Ses applications couvrent un large domaine, de l'interaction des pesticides avec les sols aux tests spectroscopiques de la physique fondamentale (non-conservation de la parité des molécules chirales, moment dipolaire de l'électron).

c) Points remarquables

Nouvelle molécule record pour observer la non-conservation de la parité

Le projet ANR NCPCHEM, coordonné par Trond Saue, vise la première observation de la non-conservation de la parité (NCP) dans les molécules chirales, induite par la force faible. La stratégie est de chercher cet effet dans le spectre vibrationnel d'une molécule chirale, la signature étant un déplacement des transitions dans le spectre d'un énantiomère par rapport à l'autre.

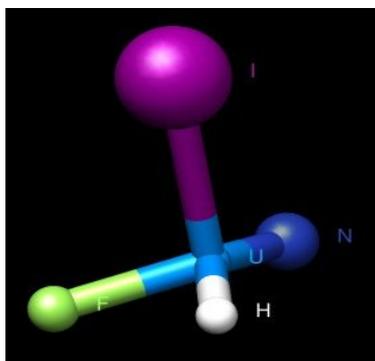


Figure 2 : Molécule chirale d'uranium

Un premier test spectroscopique a été tenté en 2002 sur la molécule CHFCIBr en se focalisant sur le mode d'élongation C-F à 3.10^{13} Hz. Bien que l'expérience ait atteint une sensibilité de quelques Hz, les calculs montrent que le déplacement NCP pour cette molécule est de l'ordre de quelques mhz. Une deuxième génération de molécules candidates pour l'expérience NCP sont des complexes de métaux de transition, notamment le rhénium, pour lesquelles le déplacement est de l'ordre du Hz. Tout récemment, en collaboration avec Peter

Schwerdtfeger (Auckland), nous avons trouvé une molécule chirale d'uranium (cf. Figure 2) pour laquelle nos calculs prédisent un déplacement de l'ordre de 20 Hz [PCCP (2014), sous presse].

Contribution théorique à une nouvelle borne supérieure pour le moment dipolaire électrique de l'électron

Le projet ANR "EDMeDM", coordonné par Timo Fleig, fédère des recherches théoriques pour élucider la physique violant la symétrie du renversement du temps au niveau des interactions dans le domaine des leptons. Il s'agit donc de physique allant au-delà du modèle standard de la physique des particules. En 2014, deux études sur la molécule de ThO ont été publiées. La combinaison de ces études expérimentales (ACME collaboration Yale/Harvard, *Science* **343** (2014) 269) et théorique [ACL-GMO-8], fournit une nouvelle borne supérieure sur le moment dipolaire électrique de l'électron, $|d_e| < 9.7 \times 10^{-29}$ e.cm. Cette nouvelle borne permet de contraindre des possibilités pour des théories, au-delà du modèle standard, proposant l'existence de moments dipolaires électriques des leptons dans certains ordres de grandeur, notamment celles reposant sur la super-symétrie (voir la figure A.3 à l'annexe 6).

Monte-Carlo Quantique pour les systèmes de grande taille

L'objectif de la thématique Monte Carlo Quantique est d'améliorer les méthodes QMC afin de les rendre plus compétitives en chimie quantique. Un point important pour toute méthode de structure électronique est d'être capable de traiter efficacement des systèmes de grande taille. Dans cette perspective, un nouvel algorithme valable pour toute géométrie du système et possédant un scaling favorable en $O(N^{2-3})$ a été proposé par l'équipe [ACL-GMO-33].

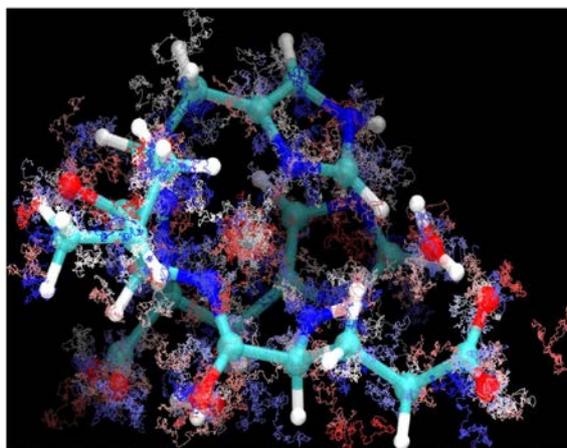


Figure 3 : Peptide amyloïde en interaction avec du cuivre

Grâce à cet algorithme et à une implémentation efficace du parallélisme massif dans notre code QMC=Chem, il a été possible de traiter des systèmes difficilement abordables jusqu'à maintenant. La figure 3 illustre une simulation effectuée sur un bout de peptide amyloïde en interaction avec un atome de cuivre (collaboration avec le groupe expérimental de P. Faller du LCC, Toulouse).

Etude de l'insertion d'une molécule de H₂ dans un nanotube de carbone

Ce genre d'étude requiert une prise en compte élaborée de la corrélation électronique. Des calculs d'Interaction de Configurations (IC) ont donc été effectués et une courbe d'énergie a été établie en fonction de la distance entre la molécule H₂ et le nanotube (figure 4). Dans ce genre de système, le système π joue un rôle prépondérant.

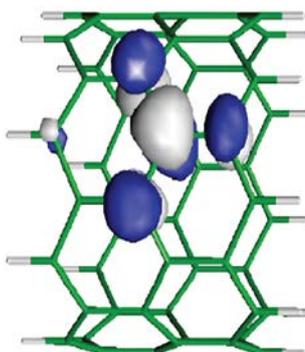


Figure 4 : Approche de H₂ dans un nanotube de carbone

Il est généralement admis que, dans une IC sur des systèmes de genre polyènes, la totalité du système π , très délocalisé, doit être incluse dans l'espace actif. Pour des nanotubes, même pour celui-ci, de taille plutôt petite, le nombre d'électrons π est beaucoup trop grand. D'autre part, ce système n'est pas plan. S'il est aisé de distinguer un système π d'un système σ pour un polyène ou un fragment de graphène, dans le problème abordé ici un calcul standard en base délocalisée fournit des orbitales de caractères σ et π complètement mélangés. Les orbitales π sont donc non seulement trop nombreuses, mais aussi impossibles à extraire.

La localisation des orbitales résout les deux problèmes, en séparant les orbitales π et σ et - puisque les orbitales π sont locales- en profitant du caractère local de la corrélation électronique pour ne prendre en compte que les interactions entre H_2 et les π les plus proches.

2.2.1. Production de l'équipe GMO

L'équipe GMO dispose de 125 publications, dont 9 inter-équipes, dans des journaux à comité de lecture sur la période examinée, soit un taux de 2,44 publications par ETPC par an. Ces revues sont pour 78% d'entre elles des revues de chimie-physique/-théorique et 17% des revues de physique, les 5% restant étant publiés dans des journaux de chimie. 73% d'entre elles sont le fruit de collaborations internationales, 17 % résultent de collaborations nationales et le restant (10%) est co-signé par les seuls membres de l'équipe.

2.2.2. Rayonnement et attractivité académiques de l'équipe GMO

a) Participation à des réseaux scientifiques

L'équipe participe à plusieurs réseaux et est notamment à l'origine du GDR CORREL n0 3314, qui fédère l'ensemble des acteurs œuvrant dans le domaine de la corrélation électronique français.

L'équipe émarge également au Réseau Français de Chimie Théorique et y assumait la coordination du Pôle Sud-Ouest (Toulouse, Bordeaux, Pau et Montpellier) jusqu'en 2010.

Elle participe aussi au PICS 4263 « Développement et applications de méthodes ab initio de chimie quantique » ainsi qu'à l'European Theoretical Spectroscopy Facility (www.etsf.eu) de par ses activités de spectroscopie.

b) Attractivité

L'équipe a accueilli plusieurs visiteurs étrangers et chercheurs post-doctorants au cours de ces dernières années :

Prof. Debashis Mukherjee, Indian Association for the Cultivation of Science (IACS), Calcutta (Inde). Juin 2013 et février 2014.

Prof. Beate Paulus, Freie Universität Berlin. Mars 2013

Prof. Angela Wilson, University of North Texas, Etats-Unis. Octobre 2014.

Prof. Paul Bagus, University of North Texas, Etats-Unis. Juin 2014.

Francesco Aquilante, Uppsala University, plusieurs séjours entre novembre 2011 et février 2014

Stanislav Komorovsky, post-doctorant du projet ANR NCPCHEM 01/4/2010-31/03/2011

Malgorzata Olejniczak, post-doctorante du projet ANR NCPCHEM 01/11/2012-31/10/2013

c) Participations à des comités scientifiques de conférences

Des membres de l'équipe ont fait partie du comité scientifique de la **11th International Conference on Relativistic Effects in Heavy-Element Chemistry and Physics (REHE-2014)** qui s'est tenue à Smolenice Castle, Slovaquie.

d) Conférences sur invitation

L'équipe dispose de 46 conférences sur invitation sur la période examinée.

e) Edition de numéros spéciaux de journaux scientifiques ou ouvrages

f) Organisation de manifestations scientifiques

L'équipe a organisé diverses manifestations scientifiques sur ses thématiques.

Internationales

- Co-organisation de l'atelier CECAM **Green's function methods: the next generation**, Toulouse 2013.
- Co-organisation de l'atelier CECAM Ile de France **Atomistic and molecular simulations on massively parallel architectures**, 16 Juillet 2013 - 19 Juillet 19, 2013, Chimie ParisTech, Paris, France.
- SIMPS2013, **Systematically Improvable Methods for Periodic Systems**, 11 au 15 février 2013, Ax les Thermes, France.
- VHM2009, **Very Heavy Metals 2009**, 27 mai -1 juin 2009, Canet en Roussillon, France.

Nationales

- Organisation de la **Réunion inaugurale du GDR CORREL** à Toulouse, 2011. 70 personnes.
- Réunion du PICS 4263 **Développement et applications de méthodes ab initio de chimie quantique**, Toulouse 2010.

Ses membres participent activement à l'organisation des **Journées de l'IRSAMC** (Institut de Recherche des Systèmes Atomiques et Moléculaires Complexes) qui se sont déroulées à Najac en 2009 et à Aspet en 2014.

g) Expertises

Les membres de l'équipe assure régulièrement des missions d'expertises au niveau national (ANR, CNU, AERES) et européen (PRACE, "Partnership for Advanced Computing in Europe" et ERC).

Ils sont sollicités comme arbitres par les principaux journaux de physique et chimie-physique (J. Chem. Phys., J. Phys. B, J. Phys. A, Eur. Phys. J. D, Phys. Chem. Chem. Phys., Chem. Phys., J. Comp. Theo. Chem. , J. Mol. Mod., Phys. Rev. Lett., Phys. Rev. A, Phys. Rev. B, Monat. Chem., Phys. Scr., J. Comp. Chem....) et d'astronomie (Mont. Notes. Roy. Ast. Soc. , Astron. & Astrop.).

Ils ont participé aux jurys d'une vingtaine de thèse et habilitations à diriger des recherches, non seulement en France mais aussi en Suisse, Tunisie, Pays-Bas, Suède et Espagne.

h) Participation à des instances universitaires

- Thierry Leininger, en tant que Directeur-Adjoint du laboratoire siège au Bureau et Conseil de la Fédération IRSAMC de la Fédération IRSAMC, au directoire du Pôle Sciences de la Matière de l'Université Paul Sabatier, au conseil exécutif du Labex Next.
- Michel Caffarel assure la direction de l'Ecole Doctorale Sciences de la Matière, Toulouse, et, est membre du Collège Doctoral de l'Université de Toulouse depuis 2009. A ce titre, il siège également au conseil exécutif du Labex NEXT.
- L'équipe a des représentants élus aux collèges scientifiques de physique et chimie ainsi qu'au groupe d'avancement de l'UPS.
- Un membre de l'équipe est élu au CNU en section 31.
- Sophie Hoyau est membre du Conseil de Département de Chimie en tant que responsable de l'ensemble du L3 de Chimie.

- Ses membres sont régulièrement sollicités pour participer à des comités de sélection tant en interne qu'à l'extérieur.

i) Contrats

L'équipe a bénéficié des contrats ci-dessous. Les détails (porteur, collaboration, montant...) relatifs à ces contrats sont donnés à l'annexe 7.

Projet ANR/DFG Chemistry_11 MITLOW [*Metal Insulator Transition for Low Dimensionality Systems*]

Projet Collaboratif NEXT AO 2013 SPAHN [*Superconducting metal-intercalated Poly-Aromatic Hydrocarbon*]

Projet ANR BLAN07-1_186138 WADEMECOM [*Wave function and Density functional Methods COMBined*]

Projet ANR 2010-BLAN-724-1 NCPCHEM [*Non-conservation of parity in molecular systems*]

Projet CEFIPRA no 4705-3 *Correlated studies of response properties of open-shell molecules in the relativistic framework*

Projet ANR 2011 BLANC BS08 004 01 QMC=Chem [*QMC=Chem : Methodes Monte Carlo quantique pour la Chimie*]

2012 PRACE Awarded project -Partnership for Advanced Computing in Europe *Petascale quantum Monte Carlo simulations for the chemistry of Alzheimer's disease*

Contrat de collaboration de recherche CNRS (DR 14) et l'Université Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines *Analyse et optimisation du code de simulation QMC=Chem (UVSQ-CEA-GENCI-INTEL)*

Mission interdisciplinaire du CNRS, "Physique Théorique et ses Interfaces" PEPS 2012 *Coordinations du Cu(II) aux peptides amyloides-beta: Une étude combinant expériences et simulations théoriques*

Projet de recherche labellisé 2012 UPS Pôle SDM *Différence de coordination du Cu(II) aux peptides amyloides-beta de l'homme et de la souris: tester l'adéquation entre expériences et simulations théoriques*

En plus de ces contrats, l'équipe a signé des contrats de participation à des ouvrages.

Contrat d'ouvrage avec Wiley: "*Quantum Modeling of Molecular Materials*" Trond Saue, Patrick Norman (Linköping) et Kenneth Ruud (Tromsø)

Contrat de chapitre de livre : Trond Saue et L. Visscher (Amsterdam) (chapitre de livre) "*Relativistic approaches to the study of f element chemistry*". In: "*Lanthanide and actinide computational chemistry*", M. Dolg (ed.), Wiley, soumis.

Chapitre de livre, invité par la (Royal Society of Chemistry, Angleterre) "Theoretical Studies of Special Relativity in Atoms and Molecules", In: Specialist Periodical Reports (SPR) on Chemical Modelling, Michael Springborg, Jan-Ole Joswig (Eds.), Vol. 10 (2014). Timo Fleig, soumis, 40 pages.

j) Activités éditorialesk) Prix et distinctions

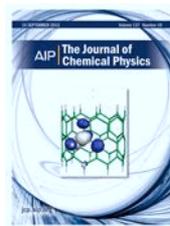
Les travaux de l'équipe ont fait la couverture de plusieurs journaux



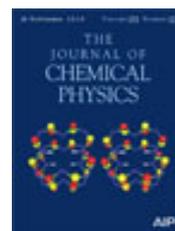
J. Comp. Chem. **35**(10), 802 (2014)



Eur. J. Inorg. Chem. **2012**, 5777 (2012)



J. Chem. Phys. **137**, 104102 (2012)



J. Chem. Phys. **133**(12) (2010)

Quatre membres de l'équipe ont obtenu la PES.

2.2.3. Interactions avec l'environnement social, économique et culturel de l'équipe GMO

- a) Partenariats avec des acteurs socio-économiques

- b) Participation à la diffusion de la culture scientifique

L'équipe a mené des actions vers le grand public sous diverses formes :

Conférence grand-public devant les ouvriers de l'usine de fabrication des supercalculateurs BULL à Angers, *Le supercalculateur Curie: Un laboratoire virtuel pour les molécules du vivant : l'exemple de la maladie d'Alzheimer*, organisée par GENCI/BULL le 7 Mars 2011. **Michel Caffarel**

Mise en place et organisation de manifestations scientifiques « Universités en ville » faisant intervenir des enseignants chercheurs ou chercheurs de deux universités toulousaines. 11-12 février et 17 février 2009, Capitole, Toulouse. 2-7 mars 2009, librairie Ombres blanches, Toulouse. **N. Ben Amor** et **S. Hoyau**.

- c) Productions et réalisations avec des partenaires non-académiques

Michel Caffarel et Anthony Scemama, "Simulations en chimie: les bénéfices des méthodes Monte Carlo quantique" HPC Magazine, (version anglaise: Michel Caffarel and Anthony Scemama, Simulations in chemistry: the Quantum Monte Carlo methods, HPC Magazine, April (2014), <http://www.hpcmagazine.com/discover/simulations-in-chemistry-the-benefits-of-quantum-monte-carlo-methods/>)

Michel Caffarel et Monique Martinez, "L'esthétique quantique: un regard croisé Arts et Sciences" in *Science, Fables and Chimeras: Cultural Encounters*, Ed. by Laurence Roussillon-Constanty and Philippe Murillo, Cambridge Scholars Publishing, pp.257-267 ISBN(13): 978-1-4438-4810-7 (2013).

Monique Martinez and **Michel Caffarel**, "Quantum Aesthetics: When Quantum Theory Stimulates The Artistic and Scientific Imagination. A Critical Assessment" published in *Mozaicul serie nouă*, anul XV, nr.5 (163) (2012).

2.3. Réalisations de l'équipe « Modélisations, Agrégats, Dynamique » (MAD)

Composition actuelle de l'équipe : Jérôme Cuny (MCF), F.-X. Gadéa (DR, section 13, 50 %), M.-C. Heitz (MCF, section 31), M. Rapacioli (CR1, section 04), A. Simon (CR1 section 13), F. Spiegelman (DRCE, section 04, responsable).

L'équipe Modélisations Agrégats Dynamique du LCPQ compte à la fois des chimistes (sections 31 du CNU et 13 du CNRS) et des physiciens (section 04 du CNRS).

Mobilité des personnels pendant la période: Après le départ de Florent Calvo pendant la période antécédente, l'équipe avait recruté (2007) Mathias Rapacioli en section 04. L'équipe compte actuellement 2 Directeurs de Recherche, 2 Chargés de Recherche et 2 Maîtres de Conférences. Aude Simon CR à l'IRAP a rejoint l'équipe en 2010. Gérard Durand CR1, est décédé en juillet 2012. Jérôme Cuny a été recruté sur un poste de Maître de Conférences en section 31. Ceci fait également suite à l'avis du comité d'évaluation antécédent d'étendre les liens avec l'Université d'une équipe qui avait une forte composante de chercheurs CNRS. Mathias Rapacioli a été promu CR1, Fernand Spiegelman est passé DRCE.

a) Positionnement dans le contexte national et international

L'équipe reste à l'interface entre Chimie et Physique moléculaire théorique. Elle apporte une participation à plusieurs réseaux nationaux et internationaux, en particulier le GDR EMIE (le LCPQ est représenté par Aude Simon au bureau). L'équipe participe également à d'autres GDR : GDR CORREL, GDR co-DFT. Enfin elle est intégrée dans le réseau des Développeurs de la DFTB et le code international de Mon-Nano, qui est dorénavant localisé à Toulouse. F. Spiegelman est responsable de la création et du comité de pilotage du nœud français FR-GSO du réseau européen CECAM (coordination de la gestion financière avec l'IRSAMC).

b) Thématiques de recherche

La simulation des systèmes moléculaires complexes constitue un objectif majeur de l'équipe. La complexité peut concerner à la fois des degrés de liberté géométriques (grand nombre d'atomes), mais aussi des degrés de liberté liés à l'excitation électronique. L'enjeu est de développer des méthodes de simulation intensives dans la gamme de 100 à 1000 atomes. L'équipe MAD possède une originalité dans le laboratoire en ce sens qu'elle élabore et combine à la fois des descriptions de la structure électronique, éventuellement approchées mais quantiques, et également des algorithmes de simulation de Dynamique Moléculaire (MD) ou Monte Carlo (MC) extensifs pour l'étude des propriétés à température finie. Pour cela l'équipe possède une palette d'outils diversifiée, allant désormais de la Dynamique Moléculaire *ab initio* (CPMD), éventuellement avec des noyaux quantiques, aux approximations telles que la DFT Tight Binding, ou Diatomics-in-Molecules (DIM). Ces derniers donnent accès pour certains systèmes à la dynamique dans les états excités et à l'étude des processus de relaxation de l'énergie déposée. Les développements méthodologiques et l'interfaçage avec diverses méthodes de simulation extensive ont constitué une partie significative de l'activité du groupe dans la période écoulée.

Les développements méthodologiques et logiciels achevés sont les suivants :

- Le développement de la méthode de simulation non adiabatiques MFQ (Mean Field with Quenching) pour la dynamique des états excités, palliant les inconvénients respectifs des méthodes standard Ehrenfest et sauts de surface (Trajectory surface hopping TSH).
- Développement de méthodes multi-échelles pour la dynamique non-adiabatique et les processus non-radiatifs aux temps longs.
- Couplage des méthodes DFTB avec des méthodes d'exploration globale de surfaces : optimisation globale, méthodes Parallel Tempering (MDPT ou MCPT) dans différents ensembles (NVT, NVE), introduction de thermostats en MD.
- Couplage des méthodes DFTB avec des algorithmes de Métadynamique permettant le calcul de surfaces d'énergie libre pour des systèmes complexes.
- Couplage de la DFTB avec les méthodes d'intégrales de chemin (PIMD) pour la prise en compte de la dynamique quantique des noyaux.

- Développements d'algorithmes self-consistent (SCF) permettant l'accès aux très grands systèmes et application à la DFTB (au-delà du million d'atomes).
- Calcul de spectres infra-rouge (IR) en DFTB à température finie par dynamique moléculaire et étude des effets anharmoniques.
- Combinaison de la DFTB avec la méthode des histogrammes multiples pour le calcul des propriétés thermodynamiques (capacités calorifiques).
- Détermination des dérivées analytiques à tout ordre de l'énergie en DFTB.
- Développement d'une méthode hybride DFTB+Interaction de configurations (DFTB-CI) pour traiter la résonance de charge dans les agrégats moléculaires ; extensions aux états électroniques excités.

Les applications concernent les thématiques suivantes

- la photodissociation d'agrégats de gaz rares ionisés.
- la dynamique de relaxation d'états Rydberg chromophore/agrégat inerte et la détermination théorique des spectres de photoélectrons dans des expériences pompe-sonde résolues en énergie et en temps.
- l'étude des collisions dans les plasmas froids d'hélium à visée thérapeutique.
- les propriétés structurales d'agrégats et complexes moléculaires d'intérêt astrophysique ou atmosphérique : complexes Si/Fe-PAH, agrégats d'eau, molécules et agrégats d'eau adsorbés sur PAH.
- structure électronique et propriétés de résonance de charge dans les agrégats moléculaires ionisés (agrégats de PAH), états excités, propriétés de transport pour la photovoltaïque.
- MD en phase aqueuse : effets quantiques vibrationnels dans l'eau liquide, transfert de proton (DFT/PIMD).

c) Points remarquables

- Développement d'une méthode de dynamique non adiabatique (méthode MFQ) et application à la photodissociation d'agrégats d'argon ionisés (collaboration avec la République Tchèque) [ACL-MAD-4].
- Développement d'un algorithme puissant de diagonalisation de matrices creuses, général et permettant le traitement des très grands systèmes : application à des boîtes de 500000 molécules d'eau par la méthode SCC-DFTB (collaboration LCPQ/MAD-CALMIP avec l'aide d'A. Scemama). Cette démonstration a été lauréate du méso-challenge mené par l'Equipex CALMIP@MESO [ACL-MAD-47].
- Définition et programmation d'un modèle DFTB/FF pour décrire les propriétés structurales, spectroscopiques et la réactivité en matrice de gaz rares avec dynamique explicite de la matrice [ACL-MAD-45].
- Modélisation des processus collisionnels dans des plasmas d'hélium froid à visée d'analyse médicale (collaboration LCPQ/LCAR/LAPLACE) [ACL-MAD-32, ACL-MAD-34, ACL-MAD-48].
- Simulation de la dynamique non-adiabatique et des spectres résolus en énergie et en temps pour les états de Rydberg de chromophores atomiques sur Agrégats inerte Ba@Ar_n (collaboration LCPQ/MAD-LFP/CEA Saclay) : dynamique couplée de 170 états et plusieurs centaines de degrés de liberté géométrique [ACL-MAD-14, ACL-MAD-38, ACL-MAD-39].

2.3.1. *Production de l'équipe MAD*

Au cours de la période l'équipe a collaboré avec plusieurs équipes nationales et internationales. Sur le plan national des équipes de l'IRAP, le LCAR, le LAPLACE, le CEMES, CALMIP, le CEA Saclay, l'observatoire de Paris/Meudon, Marne-La Vallée, l'ISM Orsay, l'ISM Bordeaux, du CIMAP Caen, de l'Institut Lumière de Lyon sont des collaborateurs réguliers. Sur le plan international, les collaborations concernent des équipes de Dresde, Brême et Freiburg (Allemagne), Lugano (Suisse), Louisville (USA), Ostrava et Prague (R. Tchèque), Sapporo (Japon), Auckland (Australie), Monastir (Tunisie).

L'équipe a publié 50 articles dans des revues scientifiques internationales à comité de lecture, 4 chapitres d'ouvrage, 2 actes de colloque, 54 communications dont 33 invitées lors de colloques scientifiques, 19 communications par affiches.

2.3.2. Rayonnement et attractivité académiques de l'équipe MAD

a) Participation à des réseaux scientifiques

- GDR EMIE (Aude Simon au bureau), GDR Co-DFT, ANR DRAGS, ANR GASPARIM (IRAP/LCPQ/ISMO/Soleil), ANR PARCS (ISM Bordeaux /LCPQ/Phlam Lille).
- Sélection par le Labex/NEXT de l'appel d'offre collaboratif CIM3 (Collaborative Initiative for Molecular and Material Modelling) regroupant LCPQ / LCAR / CEMES
- Plan Pluri-formation puis AST/UPS Molécules et Grains, axe transverse fédérant les recherches en chimie et physique moléculaire sur l'Université Paul Sabatier (initiative IRAP).
- ERC NANOCOSMOS (ERC 2014-) regroupant IRAP/LCPQ/Laplace Toulouse, avec Madrid.
- Réseau international "Demons' developers".
- Réseau international "DFTB developers".

b) Attractivité

Politique active de professeurs invités, facilitée par l'UPS, l'IRSAMC et le Labex NEXT :

Thomas Heine, Université Jakob Brême, 1 mois, Pr invité UPS, 2009

K. Belaiev, Herzen State University of Russia, 2 mois, 2010, Pr invité UPS

Fernando Ruette, Venezuela, 1 mois 2011, Pr invité

Christel Marian, Université de Düsseldorf, 1 mois 2011, Pr invité UPS

Gilles Peslherbe, Université Concordia, Montréal, 2014, Pr invité NEXT

c) Participations à des comités scientifiques de conférences

- Série de Workshops "Demon Developers".
- Série de Meetings "DFTB developers".
- GDR 2758 : Agrégats, Fragmentation, Thermodynamique des Systèmes Moléculaires Complexes, puis GDR 3533 : Edifices Moléculaires Isolés et Environnés (EMIE).
- Membre permanent du comité scientifique des conférences "Theory of Atomic and Molecular Clusters"

d) Conférences sur invitation

33 conférences sur invitation

e) Edition de numéros spéciaux de journaux scientifiques ou ouvrages

f) Organisation de manifestations scientifiques

Réunions scientifiques nationales

- Co-organisation avec M. P. Gageot d'un atelier thématique du GDR 2758 " Méthodes théoriques pour les systèmes moléculaires complexes ", Paris 27-28 novembre 2009, 50 participants.
- Co-organisation avec J.-M. Lhermite de l'atelier thématique du GDR 2758 " Nucléation ", Toulouse, 3-5 novembre 2010 (50 participants).
- Conférence Plénière du GDR 3533 EMIE, Toulouse (fin 2014, co-organisation LCPQ/MAD-LCAR)

Manifestations scientifiques internationales

- Symposium 'PAHs and the Universe', Toulouse, France. (31 mai-4 juin 2010, co-organisation LCPQ/MAD -IRAP).
- DeMon developers meeting, label CECAM, Toulouse, France (24-26 juin)

g) Expertises

Expertise pour le CNRS : Evaluation du LIA/LOTAMP (Laboratoire International Associé Orsay-Tunis) novembre 2009.

Expertise pour l'AERES : Comité de visite de Institut des Nanosciences de Paris (F. Spiegelman, 2012, Institut de Physique de Rennes (F. Spiegelman, 2013).

Fernand Spiegelman est représentant du CNRS au Conseil Scientifique de l'Ecole Normale de Lyon et a été membre du Conseil Scientifique du programme PCMI 2006-2009. Responsable du nœud CECAM-FR-GSO, membre du Board of Directors du CECAM.

Participation à 13 jurys de thèse ou HDR.

Reviewing pour des revues internationales.

J. Phys. Chem. A, Comput. Theoret. Chem., Phys. Chem. Chem. Phys., Chem. Phys. Lett., Europhys. Lett., Astrophys. J., J. Chem. Theo. Comp., J. Chem. Phys., Eur. Phys. J. D, Theochem, Mol. Phys., J. Chemistry, Int. J. Nansosciences, Europhysics, J. Mol. Mod.

h) Participation à des instances universitaires

F. Spiegelman est Directeur du LCPQ. A ce titre, il siège au Conseil Scientifique et comité de direction de l'IRSAMC, au conseil exécutif du Labex NEXT, au Directoire du Pôle des Sciences de la Matière. L'équipe a participé au Collège de Physique de 2008 à 2013, à divers comités de sélection et a eu un membre nommé au Conseil Scientifique de l'UFR PCA de 2007 à 2012 (F. X. Gadea).

i) Contrats

Programmes locaux

- Contrat Labex/NEXT CIMM3 (Collaborative Initiative for Molecular and Material Modelling), coordinateur M. Rapacioli, collaboration LCPQ Toulouse-CEMES Toulouse-LCAR Toulouse, 2012-2015.
- AST/UPS Molécules et Grains
- Allocation de thèse spécifique de l'UPS avec sélection sur dossier pour les étudiants étrangers (2013-2016) K. Korchagina.

Programmes nationaux

- ANR programme Blanc NUCLEA (Nucléation de nanogoutelettes d'eau et formation des nuages), coordinateur J.-M. Lhermite, collaboration LCPQ-Toulouse-LCAR Toulouse 2008-2010.
- ANR programme Blanc DYNAMIX (Dynamique dans les états excités), coordinateur C. Meier, collaboration LCPQ Toulouse (M-C Heitz, G. Durand, F. Spiegelman)- LCAR Toulouse 2009-2010.
- ANR programme Blanc GASPARIM ('GAS phase PAH in the Interstellar Medium), coordinateur C. Joblin, collaboration IRAP Toulouse-ISMO Orsay-Soleil Orsay-LCPQ Toulouse 2011-2013.
- ANR européenne franco-allemande DRAGS (Dynamic and Reaction of Hydrogen Atoms on Gold and Silver surfaces), coordinateur D. Lemoine, collaboration LCAR Toulouse-LCPQ Toulouse -U. Goettingen, 2012-2015.
- ANR programme Blanc PARCS (Réactivité des PAH en matrices cryogéniques et sur la glace), coordinatrice J. Mascetti, collaboration ISM Bordeaux, LCPQ-Toulouse-Phlam Lille, 2014-2017. coordinatrice LCPQ : Aude Simon.
- Allocation de thèse CNRS-région C. Iftner (2012-2015)
- Allocation de thèse de l'UPS avec sélection sur dossier pour les étudiants étrangers (2013-2016) K. Korchagina.

Programmes internationaux

- Projet PAI Barrande (Toulouse-Ostrava, coordinateur F-X. Gadea)

- ERC Synergy Grant 2013, CSIC (Esp.) – Instituto de Matroiales-IRAP/LCPQ+ NANOCOSMOS, 2014-2018.

j) Activités éditoriales

M. Rapacioli est Review editor de Computational Materials Science (section spécifique de Frontiers in Materials) depuis 2014.

k) Prix et distinctions

2.2.3. *Interactions avec l'environnement social, économique et culturel de l'équipe MAD*

a) Partenariats avec des acteurs socio-économiques

b) Développement de logiciels de modélisation et de simulation généraux en chimie et en physique moléculaire

- Responsabilité de la partie DFTB de Mon-Nano du code de-Mon (M. Rapacioli, F. Spiegelman, A. Simon, J. Cuny).
- Contribution DFTB/Car-Parinello au package ADF (M. Rapacioli).
- Codes de dynamique non-adiabatiques DIM avec Ehrenfest, sauts de surface ou MFQ (F.X. Gadea, M.-C. Heitz).

c) Participation à la diffusion de la culture scientifique

M. Rapacioli est correspondant communication du laboratoire pour le CNRS.
Réalisation d'une borne interactive de découverte de la chimie quantique

d) Productions et réalisations avec des partenaires non-académiques

Articles de vulgarisation

[1] 'De la Chimie...Jusque dans l'espace', 'Chimie. Regards Croisés de Chercheurs', Le Petit Chimiste Illustré, Collection Petit Illustré, La dépêche du Midi- CNRS Eds, 2011, p. 11 (dans le cadre de l'AIC 2011. Tirage : 10000 exemplaires.

[2] 'Un million d'atomes en chimie quantique', High Performance Computing Magazine, Octobre 2013.

[3] 'Symposium anniversaire Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and the Univers, magazine une année avec le CNRS en Midi-Pyrénées, 2011.

Séminaires et conférences

- Août 2009 Ecole E2Phy, Faculté de Luminy, Marseille (France)
'Les arômes du milieu interstellaire'
- 18/01/2010 Conférence aux « Journées de l'IRSAMC » pour les professeurs du secondaire (organisation : B. Lepetit, IRSAMC, Univ. Toulouse III)
« Physico-chimie Moléculaire et Milieu Interstellaire », A. Simon et M. Rapacioli
- 18/10/2011 Conférence en CPGE, option CPES, Lycée Bellevue, Toulouse
« De la chimie... jusque dans l'espace », A. Simon
- 12/06/2013 Exposés aux enseignants membres de l'UDPPC (Union des Professeurs de Physique et Chimie) en visite à l'IRSAMC (journée académique).
« Application de la modélisation moléculaire à l'astrochimie : de l'infiniment grand à l'infiniment petit », A. Simon

Autres manifestations

- Oct. 2011 TP de modélisation moléculaire, Fête de la Science, Univ. Toulouse III

- 01/06/2012 Participation à la plate-forme « modélisation moléculaire », Fête des 20 ans de l'IRSAMC, Univ. Toulouse III.
- 2012 membre du comité d'organisation de la Célébration des 20 ans de l'IRSAMC, Univ. Toulouse III
- Oct. 2009 Organisation de la Fête de la science pour le LCPQ en collaboration avec le LCAR et le LPT, réception de classes de collégiens et lycéens visitant l'IRSAMC, TP de modélisation moléculaire.
2010/2011/
2012/2013

2.4. Réalisations de l'équipe « Photochimie Théorique et Computationnelle » (Phototec)

Présentation et bref historique

En 2005, le groupe « Chimie et application du LPQ » s'est divisé en deux parties très inégales. Une grande majorité de chercheurs et enseignants-chercheurs de ce groupe a quitté le LPQ pour contribuer à la formation du LPCNO. Ce fut l'occasion pour les membres restant de fonder le groupe des « éléments d&f », constitué alors de Fabienne Alary, Jean-Louis Heully, Colin Marsden et Simon Mathieu. Fabienne Alary et Jean-Louis Heully ont initié une activité photoscience associée à des méthodes basées sur la fonctionnelle de la densité. Le recrutement au CNRS en 2007 de Martial Boggio-Pasqua et l'arrivée en 2009 d'Isabelle Dixon (CNRS) ont renforcé cette thématique. En 2012, le départ à la retraite de Colin Marsden, puis le départ de Georges Trinquier (revenu du LPCNO en 2009 avec sa thématique s'articulant autour de la peptidomimétique) pour le groupe SEM, se sont traduits par un recentrage de nos activités sur la thématique photoscience et un changement de nom pour notre groupe qui s'intitule désormais **Photochimie théorique et computationnelle** (Phototec). L'équipe est constituée actuellement de 3 chercheurs CNRS (1DR et 2CR) et de 2 Enseignant-chercheurs (1Pr et 1MCF).

Dans la période de référence, l'équipe a bénéficié d'une bourse de thèse de l'école doctorale, une bourse de thèse CNRS-Région, d'une bourse du ministère sur thème prioritaire et de deux demi-postes d'ATER. Fabienne Alary a été promue Professeur et Jean-Louis Heully a été promu directeur de recherche. Colin Marsden, Professeur émérite, a quitté le Laboratoire en 2013.

Introduction

Le domaine des photosciences (photochimie, photophysique, photobiologie) est un champ de recherche interdisciplinaire en pleine expansion, en lien notamment avec la technologie (nouvelles énergies, nouveaux composants pour l'électronique) et la santé (photothérapie). Il est important de souligner que la diversité apparente des ramifications thématiques repose en fait sur le même socle de processus fondamentaux : les transferts photoinduits d'électrons et/ou d'énergie dans des structures moléculaires ou macromoléculaires.

D'un point de vue expérimental, les progrès technologiques (lasers en particulier) permettent depuis une dizaine d'années d'explorer ces phénomènes photoinduits ultra rapides dans des systèmes complexes par diverses spectroscopies stationnaires et résolues en temps (échelle femto), progressant dans la compréhension et l'élucidation des mécanismes moléculaires concernés. Cependant, en raison de la complexité et de la multiplicité des processus mis en jeu sur des molécules de telle taille, l'interprétation des données expérimentales reste très difficile. Il existe ainsi une véritable attente de la communauté des photochimistes concernant des questions essentielles (développées ci-dessous), auxquelles la chimie théorique peut contribuer à répondre.

Après photoexcitation de systèmes moléculaires, des transferts d'électron ou d'énergie peuvent se produire à l'état excité, et de multiples scénarii doivent être envisagés pour comprendre toute la complexité des phénomènes mis en jeu. En règle générale, plusieurs processus de désactivation de ces états excités sont concomitants et c'est précisément le devenir de ces états excités qui est crucial. La topologie des surfaces d'énergie potentielle (SEP) des différents états électroniques mis en jeu doit être explorée, une description des profils d'énergie et des croisements de surfaces responsables de processus non adiabatiques très efficaces est nécessaire. On notera aussi que, bien que les expérimentateurs proposent des modèles pour rationaliser leurs résultats, de nombreuses observations expérimentales n'ont pas encore trouvé d'explications physiques satisfaisantes. Enfin, les effets de solvation sont également un point commun entre photochimie, photophysique et photobiologie car leurs effets sur les espèces chargées, en particulier les espèces à transfert de charge, peuvent être tout à fait spectaculaires.

Les méthodes et outils théoriques les plus récents nous permettent désormais d'élucider et de conceptualiser les comportements et le devenir des différentes espèces impliquées dans tous ces processus.

a) Positionnement dans le contexte national et international

Depuis quelques années la communauté des chimistes théoriciens s'est largement investie dans les développements méthodologiques orientés vers l'étude de la structure (état fondamental et états excités) et la réactivité de grosses molécules. Notre communauté commence désormais à disposer d'outils efficaces permettant la description de systèmes de grande taille. Or, l'utilisation de ces méthodes à des applications réalistes reste encore très marginale, peut-être du fait d'une certaine appréhension face à la complexité des systèmes étudiés. Longtemps cantonnée dans une démarche d'explication a posteriori des résultats de l'expérience, la théorie doit pouvoir être un outil prédictif et donc devenir de ce fait un partenaire essentiel de l'expérience.

En dehors du site toulousain, parmi les équipes de théoriciens œuvrant dans la recherche de mécanismes complexes se produisant dans les états excités de complexes de métaux de transition (problématiques appliquées), on peut citer les équipes d'Ursula Röthlisberger (EPFL-Lausanne), de Chantal Daniel (ICS-Strasbourg), de Carlo Adamo (Chimie ParisTech) ou plus récemment de Xavier Assfeld (UHP-Nancy) et de Denis Jacquemin (CEISAM-Nantes). En ce qui concerne la photoréactivité de molécules d'intérêt biologique (e.g., protéines) par des approches QM/MM couplées à des études de dynamique nonadiabatique, on peut également citer les groupes de Todd Martínez (Stanford), Massimo Olivucci (Bowling Green), Marco Garavelli (ENS-Lyon/Bologne) et Mario Barbatti (Mulheim).

En dépit de sa récence, l'équipe « Phototec » a trouvé sa place dans la communauté des photochimistes théoriciens grâce à une utilisation des méthodes de la chimie quantique à la limite de leurs possibilités actuelles aussi bien sur le plan théorique que sur le plan computationnel. Les problématiques originales des expérimentateurs ont forcé les théoriciens à changer d'échelle de taille. Il est désormais possible de caractériser la géométrie et la structure électronique des différents états excités les plus bas générés par l'absorption d'un photon. Nous avons été les premiers capables de proposer un chemin complet de photo-isomérisation multi-étapes pour un complexe de ruthénium sulfoxyde en déterminant tous les états de transitions et les enthalpies libres d'activation, ce qui nous a permis d'avoir accès à des paramètres cinétiques. Ces spécificités permettent d'élargir les champs d'investigation au traitement de problèmes de photoréactivité de grosses molécules, ce qui constitue un enjeu fort.

b) Thématiques de recherche

En dépit des avancées rapides des techniques spectroscopiques, en particulier en femtochimie (Mc Cusker, Chergui), les données expérimentales précises permettant d'attribuer la nature des états impliqués dans les cascades de désactivation sont très rares. La structure électronique, en particulier la détermination précise des états excités, leur densité, leur état de spin sont longtemps restés très difficiles. La réactivité avec d'autres molécules en présence de solvant demeure une thématique ouverte. Or une description détaillée de ces états (géométrie, structure électronique, énergie) est une étape absolument nécessaire à la compréhension des processus décrits plus haut. Des publications récentes mettent en exergue l'importance de certains états inaccessibles optiquement. Ces états non radiatifs, que nous avons été les premiers à caractériser et à optimiser, seraient impliqués dans la plupart des étapes-clefs des processus photophysiques et photochimiques évoqués précédemment.

Les enjeux principaux de nos thématiques de recherche sont les suivants :

- Détermination de la nature et de la structure électronique des états excités les plus bas en énergie.
- Détermination des topologies des surfaces d'énergie potentielle excitée.
- Caractérisation des différentes voies de relaxation (radiatives, non radiatives).
- Identification des degrés de liberté pertinents dans les mécanismes réactionnels.
- Etude de la réactivité des états excités les plus bas : chemins de photoisomérisation, de photoanation, photosolvation, ou photolabilisation (barrières d'activation et états de transition).

c) Points remarquables

Nous avons contribué à compléter la description de la topologie des surfaces d'énergie potentielle des complexes polypyridyl de ruthénium (figure 5). Nous avons été parmi les premiers à mettre en évidence le rôle fondamental joué par les états 3MC en particulier dans les mécanismes de photoisomérisation. En effet les expérimentateurs n'ont pas accès directement à ces états et l'apport de nos études théoriques a été et restera décisif pour montrer que la caractérisation de ces états d'un point de vue structural, thermodynamique et cinétique est indispensable.

- Caractérisation structurale de l'état 3MC .
 - Elle permet à nos collaborateurs de prévoir les sites potentiels de réactivité des complexes de ruthénium et de maîtriser des voies de synthèse originales.
- Caractérisation des voies de désactivation possibles à partir du 3MLCT
 - Description de l'équilibre $^3MLCT \leftrightarrow ^3MC$ grâce à la détermination des états de transition et au calcul des barrières d'énergie d'activation. Nous pouvons ainsi prédire la luminescence à température ambiante et faire le lien avec le temps de vie de l'état excité,
 - Description du destin du 3MLCT qui pourra échanger un électron avec un substrat qui pourra être du TiO_2 , il joue alors le rôle de photosensibilisateur dans les dye-sensitized solar cell (DSSC- dont le fonctionnement est expliqué en annexe). Il est également capable d'oxyder

des bases de l'ADN telle que la guanine et peut être impliqué dans des processus de dégradation de la double hélice

- Discussion sur le devenir de l'état 3MC
 - Nous avons été les premiers à montrer que cet état possède un vaste bassin de configurations et peut croiser facilement la SEP de l'état fondamental ce qui permet d'expliquer la différence de photostabilité de certains complexes en fonction de leur ligand et fait le lien avec la photoréactivité. Pour ce faire, nous avons déterminé avec précision les points de croisements où peut se faire le passage 3MC /fondamental (MECP).

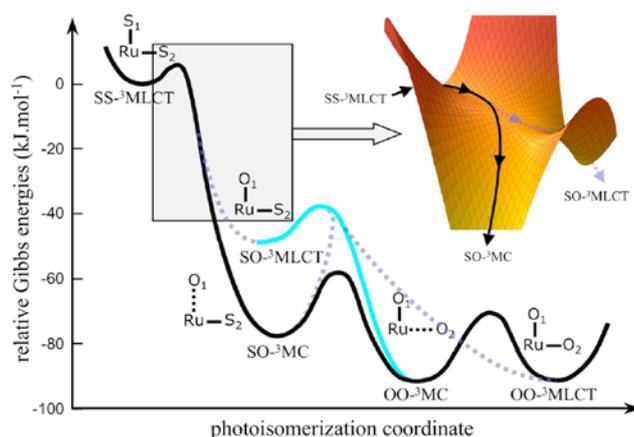


Figure 5: Profil d'énergie libre associé à la double photoisomérisation de ligands sulfoxydes dans un complexe de ruthénium

2.4.1. Production de l'équipe Phototec

L'équipe Phototec est depuis longtemps très impliquée dans la collaboration avec des équipes d'expérimentateurs. Son savoir-faire en fait une équipe souvent sollicitée par les expérimentateurs pour des collaborations. La proximité géographique avec plusieurs de nos collaborateurs permet une interaction forte et dynamique.

Collaborations

- Elucidation de la structure électronique et caractérisation d'états excités de complexes de ruthénium contenant des ligands polypyridyls et des ligands phosphorés. En collaboration avec l'équipe « Hétéroéléments et métaux de transition pour la catalyse et le transfert électronique » d'Alain Igau au LCC
- Optimisation de couples donneur/accepteur pour le photovoltaïque organique. Collaboration avec Kathleen Moineau-Chane (LCC), Elena Bedel-Pereira et Isabelle Seguy (LAAS) et Christina Villeneuve (Laboratoire Laplace).
- Photocommutation dans des complexes de ruthénium à ligands nitrosyle : isomérisation d'enchaînement photoinduite Ru-NO/Ru-ON. En collaboration avec l'équipe « Molécules et composites pour l'optique » d'Isabelle Malfant au LCC.
- Barrière d'énantiomérisation dans des composés atropochiraux. En collaboration avec Remi Chauvin au LCC.
- Assemblages supramoléculaires de complexes de ruthénium visant à mimer les mouvements de molécules biologiques (myosine). En collaboration avec S. Bonnet, Leiden University, Pays-Bas.
- Etude des mécanismes de photoisomérisation dans des complexes photochromes de ruthénium. Jeffrey Rack. Athens University. Ohio. USA.
- Etude photophysique de monocations de HAPs. En collaboration avec Michael Bearpark. Imperial College London. Royaume-Uni.
- Etude de la photoisomérisation de la protéine photoactive jaune (PYP). En collaboration avec Gerrit Groenhof. Université de Jyväskylä. Finlande.
- Etude par dynamique moléculaire de la photosubstitution d'un ligand mte (methyl thio ethanol) par une molécule d'eau dans un complexe polypyridyl de Ruthénium. En collaboration avec Jérôme Cuny, groupe MAD du LCPQ.

Publications

39 articles dans des revues scientifiques internationales à comité de lecture (au 30/06/2014). Soit 1.6/ETPC.an
Ces revues sont pour 50% d'entre elle des revues de chimie (5 Inorg. Chem., 3 J.Am.Chem. Soc., 3 New. J.Chem., 3 Chemistry-A European Journal pour les principales) et 40% des revues de chimie physique (6 J.Phys. Chem., 4 Phys.Chem.Phys.Chem.), les 10% restant étant publiés dans des journaux de physique. 44% d'entre elles sont le fruit de collaborations internationales, 22% résultent de collaborations nationales et le restant (34%) est co-signé par les seuls membres de l'équipe.

2.4.2. Rayonnement et attractivité académiques de l'équipe Phototec

a) Participation à des réseaux scientifiques

- The EPSRC UK National Service for Computational Chemistry Software (NSCCS). Workshop intitulé Computing Molecular Excited States. Contribution orale invitée : CASSCF and CASPT2 study of 2-hydroxypyridine, 28-29 September 2013, Londres, Royaume-Uni.

b) Attractivité

Visiteurs étrangers et post-docs

- Jeffrey Rack, Ohio State University, visiteur (1 semaine) en 2013
- Mohamed Elshakre, Université du Caire, visiteur (1 mois) en 2013
- Ridha ben Said. Université de Monastir, Département de Chimie, Tunisie, visiteur (15 jours) en Juin 2013
- Michael Bearpark, Imperial College London, professeur invité (1 mois) en 2012.
- Olivier Vieuxmaire (stage postdoctoral). Septembre 2011-Septembre 2013. Financement ANR PhosphoRuI
- Gerrit Groenhof, Université de Jyväskylä. professeur invité (1 mois) en 2010

c) Participations à des comités scientifiques de conférences

Comité scientifique de Modelling of biologically-inspired photoactive systems workshop, 30 mars – 1 avril 2011, Marseille, France.

d) Conférences sur invitation

- On the role of extended intersection seams in ultrafast photochemistry. Chemical Reactivity 2014: From accurate theories to simple models, 21-23 Janvier 2014, Bordeaux, France.
- CASSCF and CASPT2 study of 2-hydroxypyridine, NSCCS workshop, 28-29 September 2013, Londres, Royaume-Uni.
- Theoretical mechanistic studies of photochromic systems: the central role of conical intersections. Breaking and making bonds with light (TSRC workshop), 2-6 Juillet 2012, Telluride (Colorado), USA.
- Photophysique de monocations d'hydrocarbures aromatiques polycycliques isolés: contribution théorique, Colloque Spectroscopie et modélisation moléculaire d'assemblages complexes, 28 Septembre 2012, Toulouse, France.
- On the role of extended intersection seams in ultrafast photochemistry. International Meeting on Atomic and Molecular Physics and Chemistry 2011, 5-8 Juillet 2011, Rennes, France.
- The role of extended conical intersection seams in photochromic systems. VIIIth International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering, 3-8 Octobre 2010, Kos, Grèce.
- Photophysique et photochimie de complexes de ruthénium. Que nous apprennent les études théoriques ? 12^{ème} RCTF. Namur. Juillet 2010.

e) Edition de numéros spéciaux de journaux scientifiques ou ouvrages

f) Organisation de manifestations scientifiques

- Journée organisée en l'honneur de Colin Marsden-Septembre 2012
- Journée organisée pour les 20 ans de l'IRSAMC-Juin 2012

- g) Expertises
- L'expertise de l'équipe Phototec se traduit par une activité de revue d'articles scientifiques pour l'ACS (JACS, IC, JPC,...), la RSC (PCCP, NJC, DaltonTrans,...), AIP (JCP), Wiley (JPOC), Springer (TCA), Elsevier (JPPA, CTC, CPL, Biophys. J.), Taylor&Francis (Mol.Phys.).
 - Expert ANR
 - Expertise des appels à projets CALMIP (mésocentre de calcul Midi-Pyrénées), bench GAUSSIAN pour le renouvellement du système de calcul du groupement CALMIP en 2014
 - Expert NEXT.
 - Participation à 4 jurys de thèse.
- h) Participation à des instances universitaires
- Conseil de département de chimie
 - Collège scientifique de chimie de l'université Paul Sabatier
 - Groupe d'avancement Chimie de l'université Paul Sabatier
 - Conseil scientifique de Next et bureau du conseil scientifique de Next
 - Comité de sélection (Perpignan 2009, Nancy 2010, Lyon 2012, Toulouse 2014)
 - Comité de Programmes CALMIP
- i) Contrats
- **Programmes locaux** : IDEX/ Programme transversalité-AO 2013 : DessineMoiOPV- Design, synthesis and set up of molecules for innovative organic photovoltaics. avec Kathleen Moineau-Chane (LCC), Elena Bedel-Pereira et Isabelle Seguy (LAAS) et Christina Villeneuve (Laboratoire Laplace).
 - **Programmes nationaux** : ANR-2010-BLAN-727/ Programme blanc : PhosphoRuIr-Photophysics of phosphorus-ligands ruthenium and iridium complexes : joint experimental and theoretical investigations.
- j) Activités éditoriales
- k) Prix et distinctions

2.3.3. Interactions avec l'environnement social, économique et culturel de l'équipe Phototec

- a) Partenariats avec des acteurs socio-économiques
- Bourse de Thèse CNRS-Région obtenue en 2010 pour le financement d'Adrien Göttle.
- b) Participation à la diffusion de la culture scientifique
- La particularité de l'équipe Phototec est que l'une de ses membres (I. Dixon) est, depuis 5 ans, chargée de mission scientifique auprès du service communication de la DR14 du CNRS, à hauteur de 1 jour par semaine. Dans ce cadre, son activité principale concerne le partenariat avec la Dépêche du Midi, notamment la coordination d'une brochure annuelle dans la série des Petits illustrés. S'appuyant sur les années internationales, ce sont la cristallographie (2014) et prochainement le thème de la lumière (2015) qui seront déclinés. Cette brochure est tirée à 10.000 exemplaires : 5000 sont achetés par le CNRS, sur fonds spécifiquement recherchés, pour être distribués lors des opérations de culture scientifique ainsi qu'à tous les établissements secondaires de l'académie; le reste est mis en vente en kiosque par la Dépêche. Le nombre d'exemplaires vendus (1500 pour la chimie en 2011, 2000 pour l'énergie en 2012, 2500 pour l'Ariège en 2013) nous montre que ce partenariat nous permet de sortir du microcosme universitaire et d'aller vers un public plus large que celui qui vient aux portes ouvertes de laboratoires. Elle participe également activement au soutien / montage / suivi / justification des années internationales (Chimie 2011, Energie 2012, Cristallographie 2014) avec les associations régionales correspondantes, ainsi qu'au comité de rédaction de brochures destinées aux décideurs (rapport scientifique d'activité régional "Une année avec le CNRS en Midi-Pyrénées" 2008-2012). On note aussi la réalisation de quelques logos (LCPQ, IRSAMC, GDR Correl). Parmi les récentes manifestations, les rencontres Chimie & Terroir (Albi, 15-17 mai 2014) organisées

par Chimie et Société ont permis de recevoir 900 scolaires en deux jours puis le grand public le samedi.

- Communication dans la plaquette 2011, une année avec le CNRS en Midi-Pyrénées.
- Communication dans le petit ENERGIE illustré 2012 : « Le photovoltaïque organique : concilier la pluridisciplinarité pour accélérer l'innovation »
- Rédaction d'une nouvelle scientifico-policière, « L'alpha et l'oméga » en binôme avec un auteur de polar. Le recueil de douze nouvelles, intitulé « Laboratoires du noir », a été publié dans le cadre de la Novela (Loubatières, 2012).
- A l'occasion des 20 ans de l'Irsamc (juin 2012): développement d'un site web dédié (<http://borne.irsamc.ups-tlse.fr>) composé d'ateliers interactifs (visualisation de molécules, effet de la température, notions de réactivité chimique, état fondamental/états excités, etc...).

c) Productions et réalisations avec des partenaires non-académiques :

2.5. Réalisations de l'équipe « Systèmes étendus et Magnétisme » (SEM)

Introduction

L'équipe « Système étendu et magnétisme » a été créée en 2005 sur l'initiative de plusieurs membres du laboratoire. Elle avait pour ambition de rassembler des compétences complémentaires dans le domaine du magnétisme et disséminées jusqu'alors dans les trois groupes existants. Elle est actuellement constituée de 6 permanents (1 DR, 1 CR, 1 Pr, 2 MCF et 1 émérite). Par rapport au précédent quadriennal, l'équipe a subi de nombreux changements. Jean-Claude Barthelat qui était émérite nous a malheureusement quittés et Ginette Nicolas est désormais à la retraite. Hélène Bolvin qui était chercheur à l'Institut de Chimie de Strasbourg et Georges Trinquier qui était dans l'équipe Chimie des éléments d et f (actuellement PHOTOTEC) nous ont rejoints et Cyril Martins vient d'être recruté sur un poste de maître de conférences. Cette nouvelle configuration a permis de recentrer certaines de nos activités qui étaient pratiquées sur deux équipes différentes et a donné de nouvelles orientations. Georges Trinquier, avec qui nous collaborions déjà, se trouve mieux intégré dans notre équipe puisque la thématique du magnétisme dans les composés organiques est devenue sa préoccupation principale. La venue d'Hélène Bolvin a permis d'élargir nos activités dans le domaine de l'anisotropie magnétique aux complexes de lanthanides et d'actinides et nous apporte une grande expertise du traitement des effets relativistes dans les éléments lourds. Enfin Cyril Martins fournit de nouvelles compétences en méthodologie (Dynamical Mean Field Theory, fonctions de Green, DFT périodique) et une forte expérience dans le domaine du « magnétisme et transport » qui constitue un des projets que nous souhaitons développer depuis quelques années déjà.

a) Positionnement dans le contexte national et international

Le magnétisme moléculaire ou des matériaux est un domaine de recherche transdisciplinaire qui allie chimie et physique, théorie et expérience. Les travaux expérimentaux pionniers dans ce domaine ont été principalement réalisés en France et en Italie, en particulier grâce aux deux groupes leaders d'Olivier Kahn et de Dante Gatteschi qui ont synthétisé et/ou caractérisé des composés moléculaires et matériaux aux propriétés alors inédites (ferromagnétisme, ferrimagnétisme, transition de spin, aimant moléculaire, etc.). Sur le versant théorique, les premières contributions très marquantes sont issues de physiciens théoriciens et concernaient principalement la proposition de modèles (Heisenberg, t-J, Hubbard, Double échange, Champ cristallin, etc.) permettant de reproduire les propriétés macroscopiques observées. En raison de la difficulté de traiter correctement les corrélations non-dynamiques et dynamiques essentielles à une description fiable de ces systèmes, la chimie théorique est intervenue dans ce champ plus tardivement. Les premiers calculs précis des spectres de basse énergie de composés magnétiques d'intérêt pour la communauté des expérimentateurs ont été réalisés par un membre de l'équipe en collaboration avec une équipe espagnole. La méthode Difference Dedicated Configuration Interaction (DDCI) qui avait permis de les réaliser est internationalement reconnue comme la plus performante pour la détermination de spectres de systèmes magnétiques. Elle a été conçue par un membre de l'équipe et est actuellement implémentée dans le code standard ORCA. L'activité méthodologique de l'équipe SEM se poursuit i) dans le domaine de la conception de nouvelles méthodes pour le traitement de la corrélation, ii) via des études méthodologiques menées conjointement avec des méthodologistes (équipe de Frank Neese pour ORCA, F. Aquilante, développeur de MOLCAS, D. Maynau et N. Ben Amor pour CASDI, N. Ferré, développeur GAUSSIAN) permettant de calibrer et d'améliorer les méthodes actuelles, iii) dans la proposition de techniques de détermination ab initio de grandeurs expérimentales (spectroscopies RPE, XMCD, courbes d'aimantation et de susceptibilité magnétique, etc.). Enfin notre activité méthodologique s'étend aussi au traitement des effets collectifs pour lesquels nous avons réussi à adapter certaines méthodes issues de la chimie théorique à ce domaine initialement réservé aux physiciens théoriciens. Nous avons par ailleurs proposé une procédure multi-échelles permettant d'accéder aux propriétés macroscopiques de matériaux fortement corrélés à partir de l'étude ab initio de fragments immergés suivie de l'extraction de modèles simplifiés puis du traitement des effets collectifs à partir de ces modèles.

Dans l'univers des applications, nous avons fait des avancées notables dans le domaine des aimants moléculaires. Il convient de noter que le traitement théorique de l'anisotropie magnétique à l'origine de cette propriété n'en était qu'à ses balbutiements lorsque nous avons commencé et que plusieurs groupes dans le monde utilisent à présent notre technique. Depuis peu de temps, nous nous intéressons aux composés de lanthanide et d'actinide présentant des propriétés d'aimants moléculaires et ici encore nous espérons contribuer de façon notable à la caractérisation théorique de ces systèmes très prometteurs. Notre travail dans le domaine des polyoxométallates a permis de quantifier pour la première fois les effets du champ électrique sur les propriétés magnétiques de ces objets. Les ions polyoxométallates (POMs) sont des composés dont les propriétés (magnétiques, oxydantes, catalytiques, anti-rétrovirales et anti-tumorales) intéressent une vaste communauté scientifique (physiciens, chimistes, biologistes) et la théorie tient un rôle très important dans la rationalisation

de ces propriétés. Enfin le magnétisme organique est un domaine en pleine expansion. Notre objectif ici est de proposer des composés et matériaux (souvent dérivés du graphène) dont les propriétés seraient semblables à, et aussi variées que, celles des complexes de métaux de transition, voire plus intéressantes (combinant magnétisme et transport) en particulier pour la spintronique.

Les travaux de l'équipe relèvent de la recherche fondamentale et traitent des applications très en amont des réalisations industrielles. Pour autant ils concernent des objets à fort potentiel technologique pour des applications dans les domaines de la spintronique et de l'information quantique ainsi que les nombreuses applications qui utilisent le magnétisme (imagerie médicale, traitement du cancer, stockage d'énergie, etc.). Ils sont effectués en collaboration avec d'excellentes équipes de théoriciens (J. Autschbach, R. Broer, R. Caballol, C. de Graaf, S. Li, F. Neese, J. Poblet, etc...) et de non moins illustres équipes d'expérimentateurs (T. Mallah, V. Pecoraro, E. Coronado, A. L. Barra, W. Wernsdorfer, etc.). L'équipe SEM a une longue expérience dans le domaine du magnétisme : qu'il s'agisse de méthodologie *ab initio*, d'applications à des systèmes très variés ou de méthodes de traitement des effets collectifs, nos contributions ont souvent été pionnières et ont permis de réaliser des avancées notoires. Les invitations nationales et internationales dans des conférences et à dispenser des cours de magnétisme et de méthodologie en témoignent. De même les participations en tant que membres des bureaux du GDR « Magnétisme et Commutation Moléculaire » qui fédère la communauté du magnétisme en France et, localement, du Plan Pluri Formation « Fermions Fortement Corrélés », la coordination locale du COST PoCheMon, les contributions au COST Codex, aux GDR MICO et C'Nano, à divers PICS, PEPS, ANR (coordination), BQR (coordination), etc. montrent notre implication nationale et internationale dans le domaine du magnétisme.

b) Thématiques de recherche

Les thèmes de recherche de l'équipe SEM ont pour objectif l'étude de systèmes présentant des propriétés électroniques remarquables. Qu'ils s'agissent de magnétisme pur, d'anisotropie magnétique, de phénomène de double échange ou encore de transition de spin, les propriétés de ces systèmes, bien que manifestes à l'échelle macroscopique, ont toutes une origine quantique et les systèmes qui les portent sont le siège de fortes corrélations électroniques. En ce sens, bien que très diversifiées les recherches de l'équipe présentent une grande unité thématique. Elles s'articulent principalement autour de trois axes : i) le développement méthodologique pour le traitement simultané des corrélations non-dynamique et dynamique adapté à l'étude de systèmes fortement corrélés, ii) des applications à des systèmes très variés présentant des propriétés magnétiques allant de complexes moléculaires, aux matériaux fortement corrélés, en passant par les matériaux moléculaires et des composés de taille nanoscopique ou mésoscopique tels que les polyoxométallates, iii) le traitement des effets collectifs dans les matériaux corrélés.

Les applications concernent des composés moléculaires organiques et inorganiques, magnétiques purs ou manifestant un phénomène de double échange, des molécules aimants ou présentant une forte anisotropie magnétique (métaux de transitions, lanthanides et actinides), des polyoxométallates, des matériaux et/ou composés moléculaires à transition de spin et des matériaux fortement corrélés (Nickelates, Cuprates, Manganites, dérivés graphéniques, etc.).

c) Points remarquables

Dans le domaine de la méthodologie, plusieurs nouvelles méthodes de traitement de la corrélation ont été conçues.

- i. Parmi elles la plus élégante pour ses propriétés formelles est une méthode multireference coupled cluster qui en comparaison aux méthodes existantes possède un plus vaste champ d'applications. Elle devrait être implémentée dans un logiciel *ab initio* général par Anthony Scemama l'année prochaine.
- ii. Une deuxième méthode qui combine variation et perturbation vient d'être testée. Elle possède la qualité d'être totalement décontractée et donne d'excellents résultats en comparaison aux méthodes comme CASPT2 ou NEVPT2.

Dans le domaine des applications au magnétisme, de nombreux travaux ont été réalisés.

- i. Notre très longue pratique du calcul *ab initio* pour la détermination des interactions de hamiltoniens de spin a été résumée dans un assez long Chemical Review.
- ii. Parmi les contributions marquantes, mentionnons nos travaux concernant l'anisotropie magnétique. Les apports touchent autant à la précision des paramètres RPE extraits qu'à la rationalisation de l'amplitude et de la nature de l'anisotropie (chemical science). Ils ont permis de calibrer la méthode SO-RASSI pour l'obtention précise de ces paramètres, leur détermination inédite pour des complexes à nombre impair d'électron dans un contexte variationnel et l'obtention des axes magnétiques propres de nombreux complexes monométalliques. Ces travaux menés conjointement avec deux équipes de chimistes de synthèse ont récemment conduit à la synthèse et caractérisation (théorique et expérimentale) du complexe mononucléaire présentant l'anisotropie axiale la plus forte observée à ce jour (JACS). Dans le contexte de

- l'étude des complexes binucléaires, nous avons montré que les hamiltoniens modèles usuels n'étaient pas appropriés et avons proposé de nouveaux modèles adaptés. Enfin, nous avons été invités à écrire un feature article à Phys. Chem. Chem. Phys. qui propose une synthèse théorique et des perspectives dans ce domaine.
- iii. La méthode SO-CASPT2 s'est montrée très performante pour le calcul des facteurs g de complexes d'actinide pour lesquels spin-orbite et corrélation dynamique jouent un rôle essentiel. Les complexes de lanthanide et d'actinide présentent des propriétés magnétiques originales dues à leur fort moment magnétique local et une forte anisotropie. Ils sont de plus en plus utilisés pour la conception de nouvelles molécules aimants. La description de ces nouvelles molécules par la méthode SO-CASPT2 apporte un complément essentiel aux données expérimentales pour la compréhension fine des mécanismes microscopiques.
 - iv. Un autre apport marquant concerne les ions polyoxométallates (POMs). Dans ce cadre, en collaboration avec le groupe de E. Coronado de l'Université de Valencia, nous avons mis en évidence la possibilité d'induire un très fort couplage antiferromagnétique entre deux électrons d'un ion polyoxométallate, le V14 par l'application d'un champ électrique (Chem. Comm.). L'importance d'un tel phénomène tient à la possibilité qu'il offrirait de former des portes logiques quantiques. Nos études ont mis en évidence les problèmes que pourrait rencontrer une mise en pratique expérimentale; un article en cours de soumission pointe des modifications chimiques qui pourraient faciliter ces expériences.
 - v. Dans le domaine des systèmes magnétiques organiques, nous avons proposés des architectures moléculaires ainsi que des réseaux mono- et bidimensionnels présentant de l'antiferromagnétisme, du ferromagnétisme, du ferrimagnétisme et des phénomènes de double échange. Nous avons aussi identifié des règles simples permettant d'anticiper les propriétés de ces objets qui pourraient être très utiles aux expérimentateurs chimistes.

2.5.1. Production de l'équipe SEM

L'équipe SEM dispose de 63 publications dans des journaux à comité de lecture sur la période examinée. Nous nous efforçons de publier nos travaux dans des journaux à haut facteur d'impact (Chemical Reviews, Chemical Science, J. Am. Chem. Soc, Angewandte Chemie, etc.). Le nombre de publications par équivalent temps plein et par an est 2,94.

2.5.2. Rayonnement et attractivité académiques de l'équipe SEM

a) Participation à des réseaux scientifiques

2006-2010 Réseau Européen d'excellence MAGMANET.

2007-2011 Plan Pluri Formation (PPF) *Fermions Fortement Corrélés*. (Membre du bureau)

2007- 2011 puis 2012- GDR MCM Magnétisme et commutation moléculaire. Responsable : A. Bousseksou, laboratoire de Chimie de Coordination, (Toulouse), puis J.F. Létard, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux. Membre du bureau.

2007-2010, 2010-2013 : GDR C'Nano Grand Sud-Ouest (X. Bouju CEMES, Toulouse)

2007-2011, COST D26 « Understanding and predicting the electronic, magnetic and structural properties of polyoxométallates », coordinateur local

2008-2012, GDR MICO *Matériaux et interactions en compétition*. Responsable M. B. Lepetit (Institut Néel, Grenoble).

2010- : COST CODECS : CONvergent Distributed Environment for Computational Spectroscopy (V. Barone, Université de Pise, Italie)

2011- : European Institute of Molecular Magnetism (EIMM). Chairman: D. Gatteschi

2012- : COST D26 PoCheMoN : "Polyoxometalate Chemistry for Molecular Nanoscience", coordinateur local.

2012- : Centre franco-sibérien pour la formation et la recherche IdeMat.

LABEX NEXT Gouvernance : Xavier Marie

IDEX des universités et grandes écoles de Toulouse.

b) Attractivité

- Professeur invité Jochen Autschbach de l'université de Buffalo (Etats Unis)
- Post-doctorante Elena Malkin (2011-2012)
- Post-doctorant Dayan Payez Hernandez (2012-2013)
- Nous avons encadré un grand nombre d'étudiants de Master ainsi que quatre étudiants en thèse. Une thèse démarrera en octobre 2014.

c) Participations à des comités scientifiques de conférences

Membre du National Advisory Board de la conférence European Conference of Molecular Magnetism (ECMM)

d) Conférences sur invitation

L'équipe dispose de 16 conférences sur invitation sur la période examinée.

e) Edition de numéros spéciaux de journaux scientifiques ou ouvrages

Un des membres de l'équipe est coéditeur du livre blanc du GDR MCM.

f) Organisation de manifestations scientifiques

- Organisation du Workshop CECAM 2011 (CF-CAM Grand-Sud-Ouest) : Theoretical approaches in molecular magnetism
- Co-organisation des « 20 ans de l'IRSAMC » (2012)
- Coordination de l'organisation des journées scientifiques de l'IRSAMC (2014)
- L'équipe SEM a pris en charge l'organisation de la prochaine Conférence JUJOLS (Mai 2015)

g) Expertises

- Membre du comité national
- Membre de l'AERES
- Evaluations de dossiers de demandes de financement :
- Projet de collaboration entre membres du Labex NEXT
- Projet de collaboration ECOS-SUD (Evaluation-Orientation de la coopération scientifique avec l'Amérique du Sud)
- Membre du CS de NEXT : expertise des Appels d'Offres de recherche et Ecoles/workshops
- Participation à 19 jurys de thèse et de HDR en France, Espagne, Belgique.
- Participation à des comités de sélection :
- Examineurs pour des revues scientifiques à comité de lecture
- Journal of the American Chemical Society, Chemistry a European Journal, American Society Nano, Inorganic Chemistry, Physical Chemistry chemical Physics, Journal of chemical Theory and Computation, Journal of Physical Chemistry, Journal of Physical Chemistry, European Journal of Inorganic Chemistry, Physical Review B, Chemical Physics Letters, Angewandte Chemie, Nature Communications, etc.

h) Participation à des instances universitaires

- Membre élu du comité d'administration de la Faculté de Sciences et d'Ingénierie (FSI)
- Co-animateur de la commission du personnel de la FSI
- Membre du groupe de réflexion sur la destination du « Bâtiment de réussite en Licence »
- Les enseignants chercheurs de l'équipe sont responsables d'unités d'enseignement et contribuent activement à toutes les réunions des conseils de formation pour la conception et la mise en place des habilitations aux niveaux licences (Physique et Chimie, Sciences Naturelles), masters (Physique de la matière, Science Physique et Chimique, Chimie et Enseignement) et agrégation es science physique et chimie option chimie.
- Membre du Conseil Scientifique du Labex NEXT
- Membre du Conseil de l'Ecole Doctorale Sciences de la Matière de Toulouse
- Membre du Conseil de la Fédération IRSAMC

i) Contrats

- Porteur de l'ANR TEMAMA ANR-09-BLAN-0195-01
- Porteur du projet BQR AO1, collaboration avec Jean Pascal Sutter (Laboratoire de Chimie de Coordination LCC, Toulouse)
- Partenaire du projet PEPS, collaboration avec Roland Bastardis et Noémie Barros, Université de Perpignan.
- Porteur du projet ANR –ELECTROSPIN. Le pré-projet a été accepté.

j) Activités éditoriales

Coéditeur du livre Blanc du GDR Magnétisme et Commutation Moléculaire (à paraître)

k) Prix et distinctions

- Deux des membres de l'équipe ont obtenu la prime d'excellence scientifique (PES).
- Jean-Paul Malrieu s'est vu décerné le titre de Docteur Honoris Causa de l'université Rovira i Virgili (Tarragona, Espagne)

2.5.3. Interactions avec l'environnement social, économique et culturel de l'équipe SEM

a) Partenariats avec des acteurs socio-économiques

L'équipe a été active dans des actions de promotion de l'université Toulouse 3 Paul Sabatier et des métiers de la recherche :

- Présentation des parcours universitaires de l'université de Toulouse 3 Paul Sabatier au forum des métiers du lycée Pierre de Fermat (Janvier 2012).
- Présentation du métier de chercheur et enseignement chercheur au forum des métiers du lycée Pierre de Fermat (Janvier 2012).
- Représentant du département de chimie au salon Infosup à deux reprises (2009 et 2010).
- Encadrement de trois stages de découverte d'élèves de 4^{ème} et 3^{ème}.

b) Participation à la diffusion de la culture scientifique

- Parution du livre « La science Gouvernée, essai sur le triangle Sciences, Techniques, Pouvoirs » (Editions Rue des Gestes, 2011), Jean-Paul Malrieu, invité à ce titre à Culture Matin en Juin 2012.
- Conférence invitée à la rencontre « Recherche Scientifique et Démocratie » organisée par le Cercle d'Alembert » de l'Université Paris IX en Mai 2014
- Débat sur « Les Technosciences », avec le Pr Bernadette Bensaude-Vincent, à Toulouse Novembre 2013
- Participation à un atelier pour la fête de la science (tous les ans)
- Exposé pour l'UDPPC (Union Des Professeurs de Physique et de Chimie)
- Partenariat avec une classe de 1e S du lycée Saint Sernin à Toulouse.
- "Pompage optique moléculaire", paru dans le magazine "une année avec le CNRS en Midi-Pyrénées", 2009.

3. Implication de l'unité dans la formation par la recherche

Toutes les équipes ayant une contribution significative à la formation par la recherche, cette rubrique est globale pour l'ensemble du laboratoire.

- Contribution aux écoles doctorales

Le laboratoire a une implication forte dans les écoles doctorales, puisque la direction de l'**Ecole Doctorale N° 482 "Sciences de la Matière"**, de l'Université de Toulouse est assurée depuis 2009 par M. Caffarel. Son conseil compte également un membre du laboratoire.

- Responsabilités pédagogiques en Master

Le laboratoire contribue activement aux parcours de **Chimie Théorique du Master de Chimie** de l'Université Paul Sabatier en assurant les responsabilités du **Master Erasmus Mundus "Theoretical Chemistry and Computational Modelling" TCCM** (porté par le laboratoire pour la France) d'une part et du M1 de Chimie Théorique d'autre part. Au sein de ce parcours, ses membres gèrent également les UE « Remise à Niveau en Chimie Quantique », « Informatique » et « Matériaux et Composés Moléculaires aux propriétés remarquables » en M1 ainsi que l'UE « Méthodologie de la chimie théorique » en M2. Dans ce cadre, ses intervenants ont fortement contribué à la mise en place de l'Enseignement à Distance en master.

Certains de ses membres gèrent l'unité d'enseignement de Master 1 Sciences Physiques et Chimiques Fondamentales (SPCF) intitulée Spectroscopie.

Nous intervenons également pour plusieurs UE dans le Master de Physique de la Matière, ainsi qu'à l'ISAE ou encore à l'ENSIACET.

En 2009 et 2010, nous avons aussi été à l'origine d'un projet de Master Franco-Syrien (UPS-Damas), qui a été quasiment finalisé lors de deux invitations à Damas (en mars 2009 et novembre 2010). Ce projet est évidemment en stand-by à l'heure actuelle.

Le laboratoire mène une politique volontariste d'accueil de stagiaires de master physique et chimie, tant en M1 qu'en M2. La liste ci-dessous montre la grande diversité des sujets proposés aux étudiants. On verra que beaucoup d'entre eux ont poursuivi par une thèse au laboratoire.

Master Physique Fondamentale

- **Barthélémy Pradines** Détermination des paramètres d'anisotropie dans le matériau $NiGa_2S_4$. 2014.
- **Stephen Guilloumy** Recherche sur l'EDM de l'électron dans WC. 2014.
- **Saddam Amri** Etude des propriétés électroniques de polyenes à potentialité supraconductrice. 2014.
- **Thibault Ardhuin** Calcul de spectres optiques : étude de l'interaction électron-trou. 2014.
- **Nicolas Trancart** Calcul de spectres de photoémission : approximations pour la fonction de Green. 2014.
- **Saber Touabi** Calcul de propriétés électriques et magnétiques des molécules. 2013.
- **Lionel Lacombe** Interactions locales et hamiltoniens modèles dans $NiGa_2S_4$. 2013.
- **Thomas Dupleix** Propriétés magnétiques de l'ion polyoxométallates V_{15} . 2013.
- **Armelle Jardin-Blicq** Études MR-CI relativistes sur FeH, vers une compréhension des collisions entre Fe et H dans des atmosphères d'étoiles. 2013.
- **Damien Tristant** Études MR-CI relativistes sur FeH. 2012.
- **Adel Almoukhalalati** The electronic problem of relativistic molecular quantum mechanics: What is the best solution? 2012.
- **Hugo Salvador Vasquez Bullon** Études vers la recherche de l'EDM de l'électron dans HfF^+ . 2011.
- **Wolfgang Steiger** Etude exploratoire pour les approches Monte Carlo quantique: Définition d'un facteur de corrélation électronique dépendant de la densité. Cas de l'atome de cuivre. 2011.
- **Han Li** Distribution des probabilités à n-électrons dans les atomes: Une étude exploratoire en vue de construire des modèles effectifs pour les électrons de cœur. 2011.
- **Jessica Loras** Application de GAS-CC aux problèmes multi-référentiels. 2010.
- **Jessica Loras** L'interaction de Gaunt dans des systèmes atomiques et moléculaires. 2010.
- **Emmanuel Giner** Monte Carlo quantique et renormalisation dans l'espace réel, une approche locale. 2010.
- **Mickaël Hubert** Couplages spin-orbites dans des états électroniques de Cm^{3+} . 2009.
- **Mathias Lopez** Calcul des forces en QMC. 2009.

Master Chimie

- **Benjamin Cahier** *Calculs des paramètres de Zero-Field Splitting dans des complexes monométalliques de cobalt.* 2014.
- **Florian Koproziak** *Origine de l'anisotropie dans des matériaux de Cobalt.* 2014.
- **Y. Garniron** 2014.
- **Julien Racine** *Une liaison magnétique manganèse-manganèse problématique : spin $S=1$ ou $S=3/2$.* 2013.
- **Aafke van Meeteren** *Non-conservation de la parité dans les molécules chirales.* 2012.
- **Damien Serres** 2012.
- **Aafke van Meeteren** *Non-conservation de la parité dans les molécules chirales.* 2011.
- **Tim Krah** 2011.
- **Mathieu Lanza** 2011.
- **Raymond Gruber** 2011.
- **Remi Piau** *Etude théorique de propriétés photophysiques de complexes de ruthénium.* 2009.
- **Cloé Lanthony** *Etude théorique de complexes de ruthénium fonctionnalisés par des groupes phosphorés pour la conversion de l'énergie solaire dans les systèmes photovoltaïques.* 2010.
- **Adrien Göttle** *Etude théorique de propriétés photochimiques de complexes de ruthénium.* 2010.
- **Damien Serres** *Le phénomène de double échange dans les composés organiques.* 2011.
- **Tim Krah** *Etude théorique de dérivés de bleu de Prusse.* 2010.
- **Thibault Terencio** *Comportement du couplage magnétique en fonction de la longueur du ligand pontant.* 2009.
- **Thibault Terencio** *Analyse physique du couplage magnétique : mécanisme généralisé d'Anderson versus polarisation de spin.* 2009.
- **Ondrej Svoboda** *Calculs de propriétés thermodynamiques d'aimants moléculaires à partir de hamiltoniens modèles.* 2008.

Master Erasmus Mundus TCCM

- **Riccardo Alessandri** *Crystal field parameters in mono- and bi-nuclear Lanthanoids complexes.* 2014.
- **José-Manuel Guevara** *Theoretical study of the photophysical properties of $[Ru(Phen)_2 NO Cl]^{2+}$.* 2014.
- **Weibing Zhang** *Etude de molécules de type spiro et chaînes de thiocènes.* 2014.
- **Liadys Mora-Lagares** *Calcul des surfaces de potentiel et du TPS de molécules triatomiques (BeF_2 , XeF_2 , KrF_2 , ...).* 2014.
- **Sebastian Brickel** *Multireference Second-order perturbation theory.* 2014.
- **Benjamin Sanchez Lengeling** *Using CIPSI along with QMC to compute energy differences in organic magnets. Exploration of the use of GPU's in QMC code treating sparse matrix problems.* 2013.
- **Juan Sanz Garcia** *Theoretical study of the photoinduced linkage isomerization mechanism of the $[RuCl(NO)(py)_4]^{2+}$ complex.* 2013.
- **Kathy Chen** *Deactivation pathways of 4-thiouracil and 2,4-dithiouracil.* 2013.
- **Sheryan Khan** *Investigating Ru(II) and Fe(II) cyclometallating complexes.* 2013.
- **Serra Arslan** *Photochemistry of dimers of thiosubstituted pyridine bases.* 2013.
- **Lalita Shaki** *Ab initio calculation of structure and properties of magnetic systems.* 2013.
- **Habiburrahman Zulfikri** *Crystal field parameters in mononuclear Lanthanoids Sandwich complexes.* 2013.
- **Le Hai Ahn** *Propriétés électroniques de nanotubes de carbone.* 2012.
- **Roberto di Remigio** *Relativistic Quantum Chemistry and Polarizable Continuum Model.* 2012.
- **Muammar El Khatib** *Etude théorique de polyacènes.* 2011.
- **Vijay Gopal Chilkuri** *Etude théorique de nanotubes de carbone.* 2011.

- Organisation et participation à des écoles thématiques

Le laboratoire a organisé et participé à plusieurs écoles thématiques dédiées aux étudiants en Master ou début de thèse.

- QCLAMS, CECAM TCCM Winter School on Large Systems, 20-24 janvier 2014, Saint-Lary Soulan, France. T. Leininger et Stefano Evangelisti
- ACTINET Theoretical User Lab (ThUL) School in Actinide Chemistry, en 2012, 2013 et 2014. Trond Saue

- 2009 : ELMTA 09 Ecole de Physico-Chimie théorique, Mittelwihr, France. Intitulé du cours « "Propriétés magnétiques anisotropes des complexes de transition.
 - 2010 : XRQTC Summer School « Chemical and Physical properties of polyoxometalates ». Intitulé du cours : "Magnetic properties of polyoxometalate : an ab initio approach".
 - 2011 : "Magnétisme" Cours à l'école du Réseau Français des chimistes théoricien, Dourdan, France.
 - Réseau Français de Chimie Théorique en 2012. Cours/TP M2 (6h) intitulé Calculs QM/MM dans les états excités.
 - 2012 : Multireference Configuration Interaction method I : the treatment of non-dynamic correlation, Intensive course of the Erasmus Mundus Mater II on Chemistry and Computational Modelling Perugia (Italy)
 - 2012 : Multireference Configuration Interaction method II : the treatment of dynamic correlation, Intensive course of the Erasmus Mundus Mater II on Chemistry and Computational Modelling, Perugia (Italy)
 - 2012 : Cours 22h Many-body problem au laboratoire du Wenjian Liu à l'université centrale de Pékin, Chine
 - 2013 : Multireference Configuration Interaction method I : treatment of non-dynamic correlation, Intensive course of the Erasmus Mundus Mater II on Chemistry and Computational Modelling, Madrid (Spain)
 - 2013 : Multireference Configuration Interaction method II : treatment of dynamic correlation, Intensive course of the Erasmus Mundus Mater II on Chemistry and Computational Modelling, Madrid (Spain)
 - Série de Cours (22 heures) sur la corrélation électronique au sein du LCPQ. Public : étudiants, post doctorants et chercheurs.
 - 2013 : Winter School in Theoretical Chemistry, Helsinki, Finlande. Intitulé du cours: "'Electron Paramagnetic Resonance parameters from Wave Function Theory calculations."
- Diffusion de l'information et de la culture scientifique

Afin de faire connaître les métiers de la recherche, le laboratoire accueille régulièrement depuis 2012 des stagiaires de 3^{ème}.

- Présentation des parcours universitaires de l'université de Toulouse 3 Paul Sabatier au forum des métiers du lycée Pierre de Fermat (Janvier 2012).
- Présentation du métier de chercheur et enseignant-chercheur au forum des métiers du lycée Pierre de Fermat (Janvier 2012).
- Représentants du département de chimie au salon Infosup à deux reprises (2009 et 2010)
- Présence aux journées portes ouvertes de l'Université pour représenter le Département de Chimie
- Encadrement de trois stages de découverte d'élèves de 4^{ème} et 3^{ème}.

4. Stratégie et perspectives scientifiques pour le futur contrat

4.1. Stratégie et perspectives scientifiques pour l'unité

4.1.1. Auto-évaluation

L'évaluation des forces, faiblesses, opportunités et menaces du laboratoire par rapport à sa mission et ses objectifs est résumée dans le Tableau 2.

Les principaux atouts du laboratoire proviennent incontestablement de sa taille et de son équilibre entre chercheurs et enseignants-chercheurs. Ce nombre de permanents, unique en France pour une unité de chimistes théoriciens, apporte une masse critique favorable aux développements méthodologiques et de codes, permettant également de nourrir un certain nombre d'applications à des systèmes originaux et complexes dans les domaines du magnétisme, de la photochimie, des agrégats, des systèmes à corrélation forte, des effets relativistes.

Notons que les opérations de mutation vers notre laboratoire ont concerné les quatre groupes du laboratoire et peuvent, avec le recul, être considérées comme positives tant du point de vue de la recherche que du point de vue humain.

Le dynamisme et l'implication des membres du laboratoire se sont traduits par l'encadrement d'un grand nombre de stagiaires de Master, locaux ou issus du Master Erasmus Mundus, également attirés par la notoriété du laboratoire. L'étendue des thématiques abordées contribue également à ce succès en diversifiant les offres. Nous avons sans doute également bénéficié d'une meilleure lisibilité suite à un resserrement des thématiques dans certaines équipes sur les recommandations de l'AERES lors de la précédente évaluation. Remarquons cependant que ceci se traduit par un coût significatif, que nous intégrons désormais systématiquement dans nos demandes de financement sur appel d'offres.

Les modalités de financement de la recherche publique ont significativement changé ces dernières années. Le laboratoire a su s'adapter à cette évolution. De fait, les opportunités et possibilités de financement propre du laboratoire se sont multipliées au cours du présent contrat notamment par sa participation au Labex NEXT. La montée en puissance de l'IdEx offre également de nouvelles voies de financement dont l'équipe Phototec vient d'ailleurs de bénéficier. Le nombre de réponses aux appels d'offres émanant de l'ANR est satisfaisant grâce aux nombreuses collaborations avec les équipes d'expérimentateurs, toulousains ou non ; citons le LCC, SPCMIB, HFA pour la chimie et l'IRAP, LCAR, LPT, LNCMI ou encore LAPLACE pour la physique. Pour l'habilitation à venir nous devons œuvrer à augmenter notre réponse vis-à-vis des AO européens. Cela devrait aussi permettre d'augmenter notre flux de chercheurs postdoctoraux.

La pyramide des âges met en évidence la présence de jeunes chercheurs et maîtres de conférences au laboratoire. Leur dynamisme et implication au sein des instances du site garantissent la pérennité de la position du laboratoire au sein de l'université pour la prochaine décennie. A noter, que la prochaine vague de départs d'enseignants-chercheurs n'interviendra que dans une dizaine d'années et, compte tenu du très faible nombre de postes universitaires ouverts actuellement (3 EC pour l'ensemble du Pôle Sciences de la Matière prévus en 2015), les possibilités de promotion sont extrêmement faibles avant cette échéance.

Dans le bilan de l'unité, un point faible est l'absence de candidatures à l'Habilitation à Diriger des Recherches des cadres B. Il est évident qu'il faudra remédier à cet état de fait dans la période proche, les possibilités d'encadrement officiel étant amenées à diminuer à terme avec les départs en retraite. Un certain nombre de jeunes collègues sont, au vu de leur activité et production, d'ores et déjà en position de candidater à l'HDR.

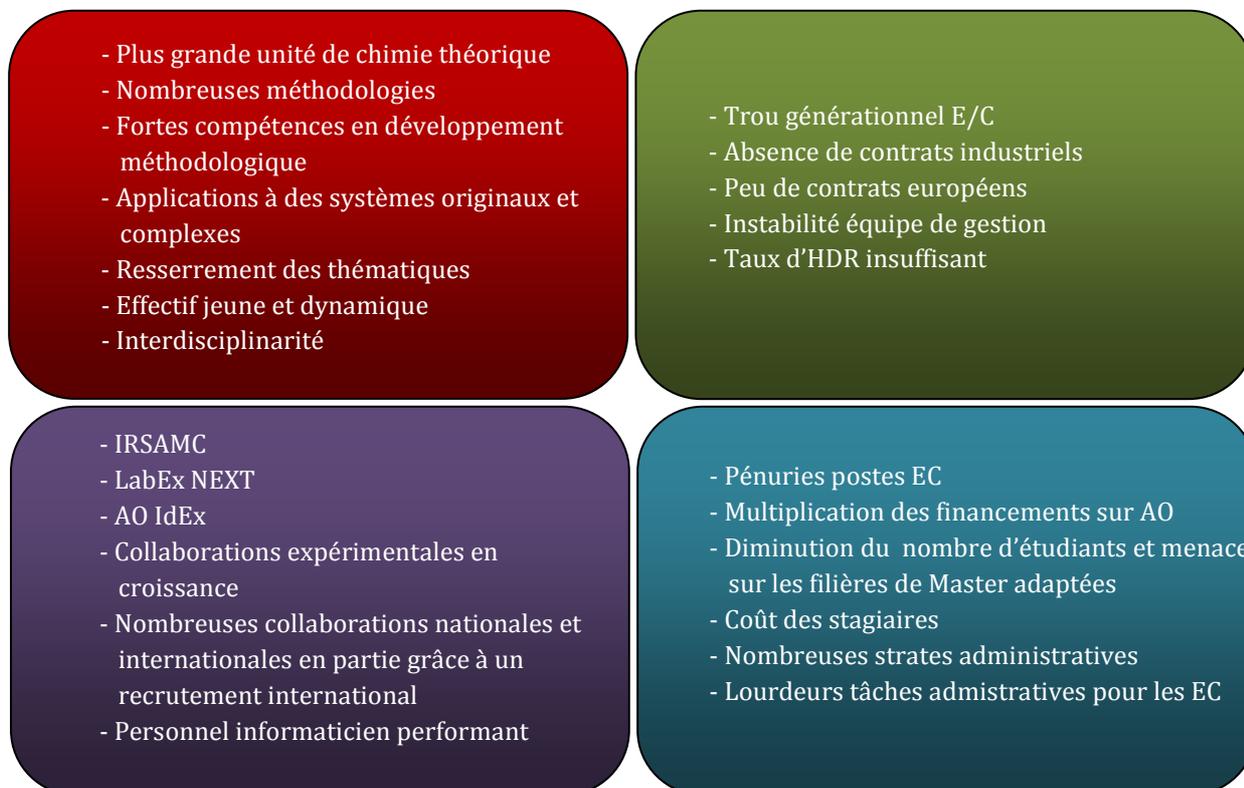


Tableau 2 : Analyse SWOT du laboratoire

Malgré l'afflux récent d'étudiants de Master et de doctorat, nous risquons d'être confrontés, lors du contrat à venir, à une diminution de ce flux. Nous pouvons identifier deux facteurs soutenant ces craintes. D'une part, des sondages informels auprès de nos étudiants révèlent que très peu d'entre eux souhaitent poursuivre en thèse du fait de perspectives d'emploi relativement sombres à ce niveau de qualification, tant en milieu académique qu'industriel. D'autre part, le faible nombre d'étudiants dans nos masters de Physique Fondamentale et Chimie Théorique (portés par des membres du laboratoire et de l'IRSAMC) fait qu'à l'heure actuelle la reconduction de ces parcours avec leurs spécificités est plus qu'incertaine pour la prochaine accréditation. Plus globalement, cela met également en péril le Master Erasmus Mundus TCCM qui partage l'année de M1 avec le Master local. Nous avons cependant un atout pour la négociation qui s'engage : la création et la mise en place d'un parcours de licence à exigence renforcée, *i.e.* parcours spéciaux. Cet enseignement, dans lequel plusieurs membres du laboratoire sont impliqués, vise à offrir une formation pluridisciplinaire à des étudiants fortement intéressés par une orientation professionnelle vers la recherche scientifique dès la sortie du lycée.

Pour conclure cette auto-évaluation, il est important de mentionner que la multiplication des instances et strates administratives ne facilite pas le dialogue avec les tutelles. Nous avons pu apprécier ces difficultés lorsqu'il s'est agi de trouver une solution au renouvellement de notre équipe de gestion, dont la stabilité reste à établir.

4.1.2. Objectifs scientifiques

Nous pensons que le laboratoire doit garder sa vocation, à savoir, le développement d'outils originaux dans la communauté des développeurs et des utilisateurs de chimie théorique. D'un point de vue méthodologique, sa spécificité repose sur les développements *ab-initio*, la construction d'hamiltoniens modèles ou approchés fondée sur les connaissances *ab-initio*. Les compétences du laboratoire dans ces domaines permettent d'appréhender des problèmes combinant la détermination de structure électronique et la simulation pour des systèmes de plus grande taille et/ou plus complexes. Par ailleurs, ces dernières années ont vu l'émergence, dans les quatre équipes, d'activités orientées vers des applications sophistiquées destinées à apporter un éclairage théorique sur des problématiques fondamentales et à impact sociétal potentiel non négligeable.

Cette orientation ne semble pas nécessiter de réorganisation lourde de la structuration actuelle. Les quatre équipes de recherche sont reconduites. L'environnement de recherche toulousain en sciences de la matière (en particulier IRSAMC, NEXT et Fédération de Chimie) est intellectuellement et scientifiquement riche et permet à chacune d'entre elles de nouer et d'entretenir un réseau de collaborateurs au-delà du laboratoire. Bien que le LCPQ n'appartienne pas à la Fédération de Chimie, il collabore avec la quasi-totalité des laboratoires de chimie et poursuivra cette stratégie.

a) Orientations scientifiques et choix stratégiques

A court terme, certaines équipes sont engagées dans la poursuite d'un certain nombre de projets contractualisés tels les contrats ANR, les projets NEXT ou encore transversaux de l'IDEX. On peut notamment citer (voir les détails dans les sections des équipes)

GMO : ANR/DFG MitLow, ANR eEDM, ANR NCPCHEM, ANR QMCHEM, NEXT SPAHN
 MAD : ANR PARCS, ERC NANOCOSMOS, NEXT CIM3
 PTC : ANR PhosPhoRUIR

Plusieurs propositions nouvelles ont été déposées et passées les premiers filtres et dont certaines pourraient être couronnées de succès cette année.

Certaines de ces ANR visent des développements théoriques et fondamentaux et d'autres privilégient la collaboration avec des expérimentateurs.

Les grandes orientations des équipes du laboratoire, résumées ci-dessous, s'inscrivent prioritairement dans trois des axes stratégiques définis par l'Université Paul Sabatier :

Axe 4 : Molécules, matériaux, dispositifs et procédés pour la santé, le vivant et l'environnement
 Axe 5 : Modélisation, simulation numérique, modèles de calcul, calcul intensif
 Axe 7 : Atomes, molécules et nano-objets : du concept à l'expérience

Dans le groupe GMO, on retrouve les thématiques historiques du groupe telles que le développement de méthodes post Hartree-Fock basées sur la fonction d'onde (WFT) à croissance réduite, les formulations

adaptées à la mécanique quantique relativiste. Ces méthodes donneront accès à la spectroscopie de systèmes réels et de spectroscopie haute-résolution pour de petites molécules. De plus, les avancées méthodologiques envisagées pour les approches relativistes permettront également d'adresser des problèmes physiques fondamentaux tels que les implications de la violation de la parité sur la chiralité moléculaire ou encore le moment dipolaire électronique de l'électron. Les méthodes à croissance réduite ont permis de repositionner la place de l'IC par rapport à la DFT. Les voies proposées donneront ainsi accès à de nouveaux champs d'applications telles par exemple les transitions métal-isolant. Les percées récentes en QMC dans l'équipe laissent envisager des perspectives fécondes pour aborder des systèmes à grands nombres d'électrons, et donc également, des molécules d'intérêt biologique. De plus, les algorithmes QMC se prêtent idéalement aux évolutions des architectures HPC. Parallèlement à ces approches de type WFT, de nouvelles directions sont apparues récemment telles que les approches Time Dependant Current Density Functional Theory amenées par le recrutement de Arjan Berger au cours du présent contrat et les méthodes mixtes à séparation de portée DFT/WFT. Le projet proposé par l'équipe a pris en compte le départ prochain de Daniel Maynau, acteur majeur de l'activité de développement de code d'IC. Par ailleurs, un projet original sur l'adsorption de pesticides sur les sols a entraîné une modification partielle des contours de l'équipe.

Dans le groupe MAD, la maturation et la sophistication du formalisme Density Functional Tight Binding (DFTB) sera poursuivie, en particulier les progrès pour les états excités soit dans des approches TDDFTB, soit dans DFTB+IC pour les complexes et agrégats moléculaires. L'état de l'art actuel du logiciel DemonNano développé à Toulouse et couplé aux méthodes de simulations intensives doit maintenant permettre un changement d'échelle avec la possibilité d'aborder des systèmes de l'ordre de quelques milliers d'atomes. Cela ouvre l'accès à un certain nombre de problématiques intéressantes pour les expérimentateurs telles que la dynamique, la thermodynamique et la spectroscopie de systèmes moléculaires d'intérêt astrochimique, la réactivité en solution (y compris de molécules biologiques), le traitement dynamique de la photoréactivité (collaboration MAD-Phototec), et les problématiques molécules-surface ou molécules-grains. C'est dans ce dernier cadre que s'inscrit le projet de Sophie Hoyau et Fabienne Bessac sur l'adsorption de molécules de pesticides sur des argiles du sol, et, qui justifie leur rattachement à 50% dans l'équipe. Les travaux sur la dynamique non-adiabatique des états excités avec des hamiltoniens modèles différents se poursuivront avec l'abord d'agrégats de gaz-rare ionisés plus gros, les agrégats mixtes ainsi que les systèmes impliquant des chromophores. Enfin la collaboration avec le Laplace sur les plasmas froids en condition réelle continuera.

Dans le groupe Phototec, les applications à la photoréactivité et la spectroscopie de complexes de métaux de transition reposent sur des méthodologies multi-configurationnelles du type CASSCF ou CASPT2 d'une part et TDDFT d'autre part. Quatre thématiques sont mises en avant. La première concerne la détermination de la photoréactivité de complexes de métaux de coordination. La photoisomérisation, le photochromisme et la photodissociation de complexes de ruthénium avec divers ligands seront notamment étudiés. Le second thème traite de la photophysique de complexes organométalliques à base de fer afin de valider la substitution du ruthénium par le fer en chimie organométallique. Le troisième thème se propose d'étudier les interactions électroniques aux interfaces pour l'utilisation de matériaux organiques pour la photovoltaïque. Enfin, le dernier thème porte sur les transferts d'énergie électronique intramoléculaire dans les molécules bi-chromophoriques. La plupart de ces sujets impliquent une étroite collaboration avec des équipes d'expérimentateurs au niveau national ou international.

Les travaux du groupe SEM s'inscriront essentiellement dans la continuité des recherches en cours. Il poursuivra d'une part des développements méthodologiques pour le traitement du magnétisme et des effets collectifs. Cela couvre d'une part les approches fonction d'onde (développées en partie au laboratoire dans le groupe GMO) en vue de réduire les erreurs de size-consistence et d'obtenir de meilleures orbitales magnétiques, d'autre part, la DFT, par la formulation d'alternatives rigoureuses pour la correction des contaminations de spin dans les schémas à symétrie brisée (UDFT) et l'extraction des couplages de spin dans les situations non Heisenberg ou double-échange. L'équipe souhaite étendre son activité aux modèles excitoniques pour le traitement des effets collectifs dans les réseaux à gaps de spin ou de charge. Les applications concernent les aimants moléculaires et l'information quantique, les effets d'anisotropie magnétique, la prise en compte des possibilités de contrôle par un champ électrique ou magnétique, les matériaux fortement corrélés et les composés organiques. Le domaine de compétence du groupe s'élargira grâce au recrutement de Cyril Martins, spécialiste des traitements périodiques, de la DMFT et des transitions de spin dans les matériaux fortement corrélés.

D'un point de vue stratégique, il faudra être attentif à l'évolution des architectures des calculateurs (nouvelle génération exascale) qui peut permettre des changements d'échelle et porter certaines méthodologies dont le champ d'application restait jusqu'ici limité. Le développement du parallélisme massif (à l'échelle

exascale) va très probablement nous contraindre à changer de paradigmes algorithmiques. C'est une réflexion que certaines équipes ont commencé à nourrir. Plusieurs voies peuvent être explorées :

- Renforcer les relations avec les centres de calcul
- Organiser des manifestations dédiées à ces sujets
- Cultiver nos liens avec les constructeurs spécialisés
- Mener des actions de formation

b) Moyens nécessaires

Le succès de ces projets repose évidemment sur les compétences des équipes mais aussi sur les moyens disponibles. Si les financements récurrents sont maintenus à leur niveau actuel, et, si les équipes maintiennent leur capacité de réponse aux divers appels d'offre, l'infrastructure computationnelle fournira un cadre favorable à l'aboutissement du projet du laboratoire. Nos moyens de calcul vont être hébergés à la DTSI de l'UPS dans le cadre d'une convention de cinq ans. Il est important qu'à l'issue de cette première période, les conditions d'hébergement restent soutenables pour le laboratoire.

Un nouveau bâtiment qui offrira aux trois laboratoires de l'IRSAMC hébergés au bâtiment 3R1 sur le site de l'UPS des conditions collectives meilleures (salles de réunions, amphithéâtre, cafétéria... en plus de salles d'expérimentation dédiées au LCAR) est livrable en 2018. De plus, la réhabilitation complète du 3R1 a été demandée par l'IRSAMC avec l'accompagnement de l'UPS au nouveau CPER. Si celle-ci aboutit, elle impliquera le regroupement des laboratoires IRSAMC dans l'aile B4 mais ceci n'arrivera probablement pas avant la fin du prochain quinquennal. D'ici là, compte tenu de la croissance du laboratoire (ainsi que celle du LPT) nous souhaitons l'attribution provisoire des locaux occupés actuellement par le Laboratoire de Génie Mécanique qui doit s'installer sur le nouveau site de Montaudran. Cette demande est appuyée par l'IRSAMC.

Du point de vue des ressources humaines, l'activité QMC repose sur un seul permanent. Le laboratoire souhaite que cet axe continue de se développer et estime prioritaire un recrutement sur cette thématique. Par ailleurs, certains cadres du laboratoire sont susceptibles de faire valoir leur droit à la retraite pendant ou à la fin du prochain quinquennal (Fernand Spiegelman, groupe MAD et Jean-Louis Heully, groupe Phototec). Il faudra ici aussi prévoir des recrutements afin de conserver une masse critique suffisante dans les équipes impactées.

4.2. Stratégie et perspectives scientifiques pour l'équipe GMO

Nous donnons ci-dessous les thématiques que nous souhaitons développées pour le prochain contrat.

Méthodes à croissance réduite

Plusieurs thématiques se rassemblent au sein de ce groupe, avec comme point commun -outre le développement méthodologique- l'étude de molécules de grande taille et de systèmes étendus.

L'utilisation d'orbitales locales telles qu'elles ont été développées dans le groupe et qui localisent aussi bien les orbitales occupées que les virtuelles se retrouvent au sein de plusieurs développements méthodologiques en cours ou prévus dans le prochain quinquennal.

L'augmentation de la dimension de la matrice d'IC quand la taille du système augmente provient à la fois de l'explosion du nombre de déterminants excités mais aussi de celle de la taille du CAS quand il y a beaucoup d'orbitales actives. Profitant de la longue expérience du groupe dans le domaine de l'IC, nous proposons ici une alternative plus générale à la méthode DMRG, en fort développement actuellement et particulièrement efficace pour les systèmes essentiellement monodimensionnels.

Un programme d'IC contractée des monoexcités, permettant l'obtention d'une solution MR-SCF dans laquelle une sélection est faite sur les déterminants du CAS est en cours de développement. Cette sélection nécessite l'utilisation d'orbitales locales afin de découper l'espace actif en sous-espaces pertinents. Deux sélections sont faites : à l'intérieur des sous-espaces et entre eux. A l'intérieur de chaque sous-espace, un certain nombre de références sont générées (MR ou complet). Entre sous-espaces, un degré maximal d'excitation est défini. Cette méthode doit permettre l'étude des états excités de systèmes à plusieurs métaux de transition tels que les analogues du bleu de Prusse ou encore des systèmes plus étendus comme les polyacènes ou les peptides.

Par ailleurs, nos travaux récents sur le tenseur de délocalisation (Total Position Spread, TPS) ont montré que nous disposons d'un indicateur de choix pour suivre la délocalisation électronique dans les systèmes fortement corrélés. Les implémentations actuelles se limitent pour l'instant aux approches FCI et CASSCF et ne permettent donc que le traitement de systèmes de taille modeste, sauf à recourir à l'utilisation d'une méthode des incréments. Une autre possibilité consiste à mettre en œuvre le calcul de ce tenseur dans le code MR-SCF ou plus

généralement dans un code MRCI. Des informations complémentaires pourront également être fournies par le TMS (Total Momentum Spread) qui reste à implémenter.

La finalisation de l'ensemble de ces outils ouvrira un champ d'application très vaste. En particulier, nous espérons pouvoir apporter une contribution significative à deux problématiques soulevées par nos collègues expérimentateurs du LNCMI et du LAPLACE. La première concerne la supraconductivité de polyacènes et la seconde l'étude de l'influence de défauts dans des polyènes sur la conductivité des isolants.

Dans le premier cas, il s'agit de comprendre pourquoi seuls les polyacènes impairs de type arm-chair sont supraconducteurs lorsqu'ils sont dopés par des cations alors que leurs homologues de type zig-zag ne présentent pas cette propriété. L'élucidation du mécanisme permettrait de guider la synthèse de nouveaux systèmes supraconducteurs à haute température critique à faible coût comparé à celui des cuprates.

L'objet de la seconde application est la compréhension de l'apparition de conductivité dans les polyènes lorsqu'on remplace certains atomes d'hydrogène par divers groupements chimiques. Ces défauts trouvent leur origine dans les processus industriels de fabrication de matériaux isolant dans les câbles et nuisent au pouvoir conducteur de ceux-ci.

Pour les deux applications, on trouve surtout dans la littérature des approches basées sur les méthodes de type DFT et ce projet, appréhendant les effets de corrélation électronique à partir de la fonction d'onde, permettra une compréhension fine des mécanismes en jeu.

Ces mêmes outils pourront aussi être appliqués aux nano-fîles de graphène auxquelles nous nous sommes intéressés récemment [ACL-GMO-5, ACL-GMO-46].

TDCDFT

Une autre thématique est plus spécifique aux systèmes étendus et implique une méthodologie propre à la théorie de la fonctionnelle de la densité de courant dépendant du temps (TDCDFT). La TDCDFT est une des méthodes *ab initio* les plus efficaces pour décrire la réponse électrique et magnétique des molécules et solides. En ce qui concerne la réponse magnétique il faut résoudre deux problèmes principaux. Le premier problème est lié à l'utilisation des conditions aux limites périodiques (PBC) pour modéliser des systèmes étendus. Dans la limite thermodynamique, l'opérateur de position est en effet mal défini. En outre, en utilisant des conditions aux limites, on élimine artificiellement les effets de la surface. Cela pose des problèmes, sauf si les effets de surface peuvent être reformulés en termes des quantités liées au matériau massif. Nous avons résolu le problème de la polarisation tandis que la partie aimantation est en cours de développement. Le deuxième problème est lié au choix de l'origine. Toute théorie devrait être indépendante du choix de l'origine. Par contre, en utilisant des bases finies, cette indépendance est très difficile à atteindre pour des quantités liées à la réponse magnétique, telle que la magnétisabilité. Nous travaillons au développement d'une méthode TDCDFT qui est indépendante de ce choix pour des bases finies.

La TDCDFT nous permet également de calculer la polarisabilité et la conductivité, définie comme le courant divisé par le champ électrique. De plus, nous pouvons étudier l'influence de la périodicité puisque notre implémentation permet les calculs avec PBC. Cette méthode est donc complémentaire à la méthode TPS développée dans notre groupe.

Une possibilité serait de remplacer l'opérateur monoélectronique x par $\sin(x)$, de façon à respecter les conditions de périodicité (PBC) dans les systèmes infinis. On calcule donc un nouveau tenseur TPS, et aussi une nouvelle polarisabilité. Le TPS ainsi défini reste au plus bi-électronique, contrairement à ce qui est proposé par d'autres formalismes, et donc relativement facile à calculer. Les tests sur les polyènes, dimérisés ou pas, donnent des résultats encourageants.

Une application envisagée est l'étude de nanotubes, pour lesquels il y a énormément de résultats. L'avantage évident par rapport à des calculs sur des fragments est d'éviter les problèmes de troncature des bords, véritable casse-tête dès que l'on considère les nanotubes présentant une hélicité. Sous certaines conditions, certains nanotubes sont métalliques, alors que normalement ce sont des semi-conducteurs. Cette étude pourrait être menée à l'aide de la méthode TDCDFT.

Combinaison de méthodes de type WFT et DFT pour les états excités

Depuis les travaux pionniers de Savin et Stoll sur les méthodes à séparation de portée basées sur une partition de l'opérateur $1/r_{ij}$, et notre première implémentation au niveau sr-DFT/Ir-CI, de très nombreuses études ont été publiées et diverses fonctionnelles ont vu le jour. Des tentatives au niveau TDDFT pour les états excités sont également apparues. Cependant, la partition concerne le seul terme d'échange, la corrélation restant décrite par une fonctionnelle classique.

Après la mise en œuvre du calcul analytique des gradients sr-DFT/Ir-MP2 réalisé durant le précédent contrat [ACL-GMO-87, ACL-GMO-88], nous nous proposons d'achever le développement d'une méthode sr-DFT/Ir-WFT pour les états excités. Comme pour l'état fondamental, on devrait obtenir une dépendance à la base atomique

moindre ce qui permettra d'accéder à des systèmes moléculaires de taille supérieure pour un temps de calcul raisonnable. Le code sera ensuite appliqué à des cas réputés difficiles pour la TDDFT.

Pour cela, nous avons envisagé une combinaison sr-TD-DFT (LDA ou GGA) et lr-LR-CC2. L'approche LR-CC2 de nos collaborateurs de Stuttgart et Regensburg a été choisie dans un premier temps pour des raisons d'efficacité. Basée sur un formalisme local et utilisant les techniques de density-fitting, elle permet de calculer des énergies d'excitation, des forces d'oscillateurs, des moments de transition pour des états singulet et triplet de molécules contenant plus de cent atomes et ce pour plusieurs états simultanément. Par ailleurs, le code CC2 permettant également des calculs CIS, nous obtiendrons comme sous-produit une version sr-TDDFT/lr-CIS.

Relativité : Tests spectroscopiques de la physique fondamentale

Le modèle standard (MS) n'est pas l'ultime théorie de l'univers (manque de Grande Unification, pas d'explication du phénomène de la dissymétrie baryonique dans l'univers, pas d'explication pour des masses des neutrinos, pour donner quelques exemples). Par conséquent, la recherche pour des théories plus complètes est un des plus grands enjeux de la physique contemporaine. Il y a un nombre de propositions, mathématiquement consistantes, mais non confirmées par l'expérience, pour aller au-delà du MS, par exemple des théories Multi-Higgs, Lepton-Flavor Changing, SO(10) Grand Unified Theory, et plusieurs modèles utilisant la super-symétrie, par exemple Minimal Supersymmetric SM. Presque toutes ces théories proposent l'existence d'un minuscule moment dipolaire électrique (EDM) des leptons, en particulier de l'électron. Un tel moment dipolaire électrique entraîne une très petite, mais néanmoins mesurable, interaction dipolaire électrique dans un système atomique ou moléculaire.

Actuellement des expériences, notamment la collaboration ACME (Yale/Harvard), au laboratoire JILA (Boulder, Colorado), et à l'Imperial College, Londres, visent à obtenir une borne supérieure du moment dipolaire électrique de l'électron. Ces expériences ciblent typiquement des états électroniques excités, notamment $^3\Delta_1$, des molécules diatomiques (HfF⁺, ThF⁺, YbF, PbO, et, plus récemment, ThO), mais dépendent des calculs théoriques du champ électrique effectif E_{eff} à la position d'un électron impair dans la molécule. Les développements méthodologiques relativistes de Timo Fleig permettent de calculer, avec une précision sans précédent, E_{eff} pour les états sélectionnés des molécules candidates. Pour le prochaine quinquennat, nous ciblons également de calculer la constante C_S qui décrit l'interaction scalaire-pseudoscalaire entre un électron et un nucléon dans un atome ou dans une molécule et dont une valeur non-nulle implique, comme l'EDM de l'électron, une violation de parité spatiale et du renversement du temps.

Tous ces travaux d'une importance en physique fondamentale vont bénéficier d'une continuation des développements des méthodes déjà introduites. En plus, il est proposé de développer un module pour déterminer les propriétés mentionnées ci-dessus basé sur des fonctions d'onde Coupled-Cluster comme des valeurs moyennes. Ces travaux, ainsi que des études "benchmark" sur d'autres molécules ultra-froides, sont actuellement en cours.

Concernant la méthodologie, les ambitions de Timo Fleig sont dirigées vers une méthodologie rigoureuse, efficace, et générale pour étudier de nombreuses questions physiques qui nécessitent une compréhension profonde des petites molécules diatomiques contenant des éléments lourds. Pendant sa carrière il a développé, ou contribué au développement, des méthodes de corrélation électronique basées sur des quadri-spineurs, dont Relativistic Configuration Interaction (CI), Relativistic Multi-Configuration Self-Consistent-Field (MCSCF), et Relativistic Coupled Cluster (CC). Toutes ces méthodes sont appliquées actuellement par lui-même mais aussi par des autres chercheurs au niveau international aux problèmes de la structure électronique dans des systèmes contenant des éléments lourds.

Propriétés moléculaires relativistes et l'électrodynamique quantique

Un volet de l'activité relativiste concerne les propriétés moléculaires qui sondent la densité électronique à proximité des noyaux et qui sont par conséquent très sensibles aux effets relativistes. Citons le paramètre d'écran et le couplage spin-spin de la spectroscopie RMN ainsi que le déplacement isomérique et le gradient du champ électrique de la spectroscopie Mössbauer. Ces observables se caractérisent par une grande sensibilité de l'environnement chimique des noyaux et permettent d'extraire les états d'oxydation et de spin. Pour le quinquennat à venir, nous allons concentrer nos efforts sur la spectroscopie d'absorption de rayons X, notamment appliquée sur des complexes d'actinides. Ce projet est en collaboration avec un expérimentateur, Tonya Vitova (Karlsruhe), et des théoriciens, notamment Patrick Norman (Linköping) et Paul Bagus (Denton). Le logiciel DIRAC possède déjà plusieurs méthodes qui permettent de simuler la spectroscopie XANES, notamment REW-TDDFT (Restricted Excitation Window Time-Dependent Density Functional Theory), réponse complexe et STEX (Static Exchange Approximation). Par contre, ces méthodes, telles que mises en œuvre dans DIRAC, supposent que l'état fondamental de la molécule est à couche fermée, ce qui n'est souvent pas le cas dans les molécules ciblées. Nous allons par conséquent explorer d'autres approches, notamment une hybride d'IC

(longue-portée) et de la DFT (courte-portée). Pour le calcul des intensités, nous utilisons deux jeux d'orbitales, les orbitales de l'état fondamentale et les orbitales du système après ionisation d'un électron de cœur. Ces deux jeux d'orbitales ne sont pas orthogonaux, ce qui nécessite des techniques spéciales. Les simulations de spectres par des calculs se placent normalement dans l'approximation de dipôle électrique (E1). Par contre, dans le domaine de rayons X, cette approximation n'est pas toujours valable, et par la taille de la molécule, et par des cas où les transitions E1 sont interdites. Nous sommes actuellement en train de développer un code qui tient compte de la totalité de l'interaction onde-matière, et non seulement la contribution E1.

Pour les propriétés moléculaires fortement relativistes, on peut se demander s'il faut également tenir compte des effets de l'électrodynamique quantique (QED), notamment l'auto-énergie de l'électron et la polarisation du vide. Une étude menée par P. Pyykkö et collaborateurs a conclu que les effets QED réduisent les effets relativistes de l'ordre de 1%. Cependant, ces études ont été limitées aux propriétés moléculaires de valence. Une autre étude de Pyykkö et Zhao indique effectivement que pour des paramètres RMN, les effets QED pourraient atteindre la même importance que les effets de solvatation. Nous souhaitons donc lancer une étude sur les effets QED dans les systèmes moléculaires pour explorer cette frontière entre la physique et la chimie.

La théorie électrodynamique quantique est une merveille de la science qui permet des prédictions qui dépassent la précision de l'expérience. La théorie de l'électrodynamique quantique est exprimée comme une théorie de perturbation. Dans ce projet, nous cherchons cependant à développer une autre voie, notamment une approche variationnelle qui permettra par exemple d'effectuer un calcul moléculaire de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec les effets QED inclus. Nous avons déjà développé une théorie variationnelle pour l'inclusion de la polarisation de vide dans les calculs moléculaires. La renormalisation n'est cependant pas incluse dans cette approche, ce qui change complètement la physique. L'inclusion variationnelle de la renormalisation est donc le grand défi pour le quinquennat à venir.

Quantum Monte Carlo

L'objectif principal de l'activité QMC est de contribuer à la résolution des difficultés théoriques et pratiques qui font que les méthodes Monte Carlo quantique (QMC) sont encore très peu utilisées en chimie quantique. Du point de vue théorique, un aspect particulièrement délicat est le contrôle de l'erreur dite des nœuds fixés, et plus précisément son impact lors du calcul des petites différences d'énergie au cœur de la chimie (problème de la compensation des erreurs). Une direction de recherche que nous venons d'ouvrir, et qui sera particulièrement explorée ces prochaines années, est l'utilisation de fonctions d'essai issues de calculs d'Interaction de Configurations (IC). Diverses applications montrent en effet qu'avec ces fonctions l'approximation des nœuds fixés est bien mieux contrôlée qu'avec les fonctions usuelles. Avec ces dernières, une étape préalable d'optimisation des (nombreux) paramètres de la fonction d'onde est généralement nécessaire, un travail délicat à mener à cause de la nature probabiliste des quantités à optimiser (bruit statistique). Cet aspect rend le déploiement des méthodes QMC difficile en pratique. Dans le cas des fonctions d'IC aucune optimisation n'est nécessaire et les simulations QMC peuvent être menées de manière automatique (méthode de type "boîte noire" utilisable par un non-expert). D'autres aspects fondamentaux incluent le calcul efficace des forces, la réduction des fluctuations statistiques pour les observables autres que l'énergie (en particulier, les densités électroniques) et le calcul direct des différences d'énergie. D'un point de vue pratique, l'équipe continuera à développer le code généraliste massivement parallèle QMC=Chem que nous souhaitons mettre prochainement à la disposition de la communauté. Ce code est interfacé à un programme de construction automatique de fonctions d'onde IC que nous développons actuellement (programme "Quantum Package"). Enfin, afin de bien appréhender les enjeux des méthodes QMC en termes d'efficacité et de précision, nous continuerons à réaliser diverses applications pour des systèmes chimiques variés représentatifs des problèmes difficiles à traiter avec les méthodes usuelles (principalement, DFT et post-HF).

Calcul d'observables

Forts du succès impressionnant du calcul des profils de raies pour l'hélium, nous souhaiterions nous intéresser à d'autres raies atomiques qui motivent beaucoup les astrophysiciens et concernent la recherche d'exoplanètes autour de naine blanches. La forte densité d'hélium perturbe fortement les raies atomiques d'éléments comme C, Mg, Mg+,... vestiges d'exoplanètes rocheuses prises dans la zone d'accrétion de l'étoile et nous sommes bien armés pour mener à bien ces calculs.

Concernant les calculs diabatiques, il serait bon de revoir les pseudopotentiels et le CPP utilisés jusqu'à maintenant et de les améliorer afin de gagner en précision du calcul adiabatique initial et de pouvoir concilier qualité du calcul et diabaticité. Cela nous permettra de revisiter l'ensemble des hydrures d'alcalins et des alcalins mixtes avec de bonnes bases. Il serait important aussi de généraliser le code à une origine non centrée sur un des atomes afin d'aborder les molécules mononucléaires. L'approche diabatique pourrait aussi être utilisée dans les composés alcalino-terreux gaz rares ouvrant ainsi la voie à des études en matrices. Enfin, il nous semble intéressant de tester le modèle de Fermi de façon plus générale que ce soit pour les dimères d'alcalins mixtes ou

pour les alcalino-terreux gaz rares où il devrait illuminer de sens physique les résultats obtenus pour les potentiels.

Evolution de l'équipe

L'équipe GMO comprend une grande palette de méthodes de la mécanique quantique moléculaire avec une extension vers les systèmes périodiques depuis l'arrivée d'Arjan Berger. Nous organisons des réunions hebdomadaires avec séminaires et discussions, qui assurent un brassage d'idées et méthodes. Il y a cependant une partie de nos activités, notamment portée par Sophie Hoyau et Fabienne Bessac, qui s'oriente résolument vers des applications. Dans le quinquennat à venir, Hoyau et Bessac vont par conséquent s'impliquer à 50 % dans le groupe MAD, qui correspond peut-être mieux à ce sujet de recherche.

Le prochain quinquennat voit le départ à la retraite (mars 2015) de Daniel Maynau qui est une personne clef dans le développement des méthodes d'IC basées sur les orbitales localisées (avenir de CASDI et d'autres logiciels). Nous avons prévu un rapprochement de Nadia Ben-Amor et Arjan Berger avec les activités de Thierry Leininger et Stefano Evangelisti.

La thématique Monte Carlo quantique est pour l'instant représentée par un seul chercheur permanent appuyé par un ingénieur de recherches. Nous souhaitons dans le quinquennat à venir consolider cette thématique par le recrutement d'un maître de conférences.

La période d'évaluation a vu l'arrivée de deux chercheurs CNRS, Trond Saue et Radovan Bast, sous la thématique relativité, mais aussi, malheureusement, la mise en disposition de ce dernier (pour raisons personnelles, installation à KTH, Stockholm). Si ce départ s'avère permanent, nous souhaitons à terme son remplacement.

4.3. Stratégie et perspectives scientifiques pour l'équipe MAD

La composition équipe MAD (actuellement J. Cuny, F.-X. Gadea, M.-C. Heitz, M. Rapacioli, A. Simon, F. Spiegelman) évoluera avec l'intégration de deux MCF : S. Hoyau (MCF, 50%) et F. Bessac (MCF EIP, 50 %).

L'équipe poursuivra sa thématique de recherche sur la simulation des systèmes moléculaires complexes. Ses atouts sont

- un ensemble de compétences complémentaires issues de la physique moléculaire, la chimie théorique et l'astrochimie, et même de la matière condensée qui en font réellement une équipe interdisciplinaire.
- une synergie pour une partie de l'équipe en tous cas autour du développement de la DFTB, des compétences à la fois pour le problème électronique et les techniques de simulation.
- un intérêt à la fois pour le développement et les applications, avec des opportunités de collaborations facilitées par un contact continu avec des équipes d'expérimentales et des astrophysiciens
- une politique volontariste et une réussite dans les propositions (ANR, CIM3/NEXT, ERC), qui se sont traduites par l'obtention d'un certain nombre de financements de projets ainsi que de nouvelles collaborations, expérience-théorie (IRAP, CEA, IRSAMC, SPCMIB) mais aussi théorie-théorie (LCP, LCAR, CEMES dans le projet CIM3). L'inscription dans des réseaux collaboratifs va structurer l'activité de l'équipe à court et moyen terme, en partie sur les propriétés de complexes et d'agrégats d'intérêt astrophysique / astrochimique et à plus long terme sur d'autres thématiques.
- Un contexte favorable au développement à l'intérieur du LCPQ et notamment l'aide de l'Ingénieur de Recherche en (A. Scemama), ainsi que la possibilité de confronter, tester et valider méthodes approchées aux méthodes *ab initio* WFT ou DFT développées dans les autres équipes. Le contexte scientifique de l'IRSAMC et du Labex NEXT est également stimulant.

On peut qualifier en partie à risque les projets de l'équipe car ils concernent de systèmes sur lesquels nous développons souvent des approches originales que ni les méthodes *ab initio* actuelles, malgré leur progrès, ni les méthodes de champs de force n'explorent aujourd'hui à la même échelle. Plusieurs types de complexité sont traitées, parfois simultanément: complexité électronique, complexité structurale, complexité dynamique / thermodynamique. La capacité de développement méthodologique et logiciel et l'expérience/expertise acquises devraient permettre à l'équipe de mener à bien ses projets. Il restera à une équipe rajeunie à renouveler sa structuration interne en vue du départ en retraite de F. Spiegelman avant la fin du prochain quinquennal et en accroissant le nombre de ses membres officiellement habilités à diriger des thèses. Aude Simon a déposé son

manuscrit et a reçu l'autorisation de présenter son HDR en septembre (en cours d'évaluation par les rapporteurs), Plusieurs membres de l'équipe pourraient/devraient le faire dans un avenir proche.

A moyen et plus long terme, l'équipe pourrait développer de nouvelles orientations autour des molécules d'intérêt biologique, la phase condensée et la réactivité molécule-grain, molécule-surface. L'accueil de F. Bessac et S. Hoyau à 50 % de leur activité dans l'équipe s'inscrit d'ailleurs dans ce sens et prend acte du fait que la plupart des interlocuteurs sur ce sujet se situent dans l'équipe ou des équipes externes avec lesquelles l'équipe MAD collabore.

Un certain nombre de projets sont détaillés ci-dessous.

Etudes des agrégats moléculaires en DFTB (A. Simon, M. Rapacioli, J. Cuny, A. Scemama, F. Spiegelman, L. Oliveira, C. Iftner, K. Korchagina). Agrégats d'intérêt astrophysique et/ou atmosphérique.

La synergie développement/applications au sein code deMonNano mise en place au cours de ce quadriennal est un atout majeur. Nous comptons poursuivre cette synergie dans le cadre des études suivantes :

- Détermination des capacités calorifiques C_v des agrégats d'eau, isolés et adsorbés sur des PAH en appliquant la méthode des histogrammes multiples avec des calculs de densités d'états déterminées aux niveaux MCPT et MDPT (projet de L. Oliveira post doc, court terme). Ces approches seront tout d'abord calibrées sur des agrégats d'eau de petite taille $(H_2O)_x$ ($x=6,8$). Des études portant sur l'influence de l'adsorption de l'agrégat sur des surfaces de PAH sur les valeurs des C_v seront ensuite réalisées. Par la suite, en lien avec les expériences de thermodynamique des agrégats menées dans l'équipe de J. M. L'Hermite (LCAR), des calculs de C_v seront réalisés sur des agrégats d'eau protonés de plus grande taille allant de 20 à 55 molécules d'eau. Ces calculs auront pour objectif d'apporter un éclairage théorique unique sur l'évolution des températures de transition des agrégats d'eau en fonction de leur taille.
- Etude de l'influence des effets nucléaires quantiques sur les changements de phase des agrégats d'eau isolés et adsorbés sur des PAH, en utilisant l'approche des intégrales de chemin. L'objectif sera de déterminer l'influence des effets nucléaires quantiques sur les propriétés que nous avons déjà étudiés dans le cas classique. Le premier système qui sera étudié sera l'hexamère d'eau isolé (système déjà étudié dans la littérature) et adsorbé sur un PAH. Pour pouvoir mener cette étude à bien, il nous sera nécessaire de réaliser deux nouvelles implémentations dans le code deMonNano (court et moyen terme) : (i) coupler l'approche Parallel-Tempering avec la méthode des intégrales de chemin et (ii) implémenter des outils pour simuler des spectres IR prenant en compte le caractère quantique des noyaux. Pour mener à bien le travail envisagé en (i), il faudra ajouter superposer deux couches de parallélisation qui, une fois réalisées, permettront de tirer pleinement partie des super-calculateurs à notre disposition en utilisant simultanément plusieurs centaines de processeurs.
- Détermination de l'influence de l'environnement sur les propriétés structurales, énergétiques, dynamiques et spectrales de systèmes PAH-M ($M=(H_2O)_x, Fe\dots$). Ces études sont effectuées dans le cadre de l'ANR PARCS (2014-2017). Il s'agit dans un premier temps d'appliquer le modèle DFTB/FF, développé pour décrire les interactions molécule-argon, à ces systèmes environnés par une matrice d'argon, puis d'effectuer des simulations MD et d'en extraire les spectres IR anharmonique à température finie afin de décrire l'influence des interactions avec la matrice sur les spectres IR (collab. J. Mascetti, ISM, Bordeaux). Ce travail fait l'objet de la thèse de C. Iftner (2012-2015). Nous déterminerons dans un deuxième temps l'influence de la présence de glace d'eau sur la réactivité des PAH avec l'eau (expériences de J. Mascetti). Les PAH et l'eau seront traités en DFTB, la glace par un champ de force (collab. Equipe PCMT du laboratoire PhLAM, Lille, financement de thèse pour octobre 2014), qu'il faudra interfacer avec la DFTB dans le code deMonNano.
- Etude des agrégats de PAH cations. Ce travail est la continuation de la thèse de Léo Dontot (2010-2014) actuellement en post doc dans le groupe de C. Joblin (ANR commune GASPARIM) qui réalise des expériences sur les agrégats de PAH cations. Une première étude va consister à obtenir les structures des agrégats de pyrène pour des tailles allant jusqu'à la quinzaine d'unités en utilisant la surface DFTB-CI explorée par la méthode PTMC. Une fois ces structures obtenues, nous pourrions calculer des propriétés comme les potentiels d'ionisation ou les spectres d'excitations verticaux qui seront directement comparés aux expériences. (M. Rapacioli, L. Dontot, F. Spiegelman)
- Caractérisation des états excités. Nous souhaitons comprendre le rôle des états excités dans la photoréactivité des PAH avec l'eau/le fer (Elustando et al. Phys. Chem. Earth C 1999, Guennoun et al. PCCP 2011, JPCA 2011) en utilisant la version dépendant du temps de la DFTB (TD-DFTB) dans l'approximation de la réponse linéaire présente dans le code deMonNano. Nous allons dans un premier temps calibrer cette approche en comparant avec des calculs TD-DFT, ainsi qu'avec des méthodes

fonctions d'onde multiréférentielles approchées d'interaction de configuration en orbitales localisées en collaboration avec le groupe GMO (N. Ben Amor, D. Maynaud). A plus long terme, notamment car du développement de code est nécessaire, nous envisageons des études TD-DFTB incluant la dynamique nucléaire.

- Une nouvelle thématique consiste à tenter de modéliser un brin d'ADN dans l'eau en traitant le solvant et l'ADN au niveau DFTB grâce à la récente implémentation en matrices creuses. Ce travail est soumis à l'acceptation d'un projet ANR récemment déposé en collaboration avec N. Tarrat (CEMES) et JM Escudier (LSPCMIB) qui est capable synthétiser des brins d'ADN modifiés. Nous utiliserons la DFTB afin de guider les expérimentateurs en sélectionnant parmi les différentes combinaisons possibles pour les modifications de l'ADN, celles qui sont susceptibles d'augmenter ses capacités catalytiques par rapport à la dégradation de certains enzymes. (M. Rapacioli, A. Scemama)
- Etude de la réactivité du carbonyle en présence d'agrégats d'eau (J. Cuny, F. Spiegelman, K. Korchagina). Dans le milieu interstellaire, le carbonyle est à l'origine de la formation de molécules dites complexes (alcool, aldéhydes, acides carboxyliques) par des réactions d'hydrogénation successives. Ces réactions ayant lieu à la surface de glaces d'eau ou de glaces de carbonyle, il est nécessaire de modéliser ces glaces et leur interaction avec les réactifs mis en jeu pour comprendre les mécanismes réactionnels associés. Nous utiliserons donc des approches de type dynamique moléculaire pour modéliser les glaces et par la suite l'approche métadynamique pour étudier la réactivité du carbonyle sur ces glaces. Ce travail constitue le sujet de thèse de Kseniia Korchagina (2014-2016).
- Nous commençons actuellement un travail de modélisation des collisions d'hydrogène sur des surfaces d'argent, dans le cadre d'une collaboration avec D. Lemoine du LCAR pour expliquer des données expérimentales. La première étape consiste à caractériser la qualité des paramètres DFTB pour l'argent. Nous commencerons par nous attacher à la description de petits agrégats d'argent avec et sans atome d'hydrogène avant de réaliser des dynamiques de collision sur les surfaces d'argent. *L. F. Oliveira actuellement en stage postdoctoral dans notre groupe réalisera un stage postdoctoral dès l'an prochain dans le groupe de D. Lemoine afin de concrétiser ce projet.* (M. Rapacioli, F. Spiegelman, L. Oliveira). Collab. D. Lemoine, LCAR.

Etudes DFT et DFTB de systèmes en phase condensée (J. Cuny, A. Simon, M. Rapacioli, F. Spiegelman)

Dans les années à venir, nous souhaitons développer de nouveaux axes de recherche portant sur l'étude de composés de la phase condensée. Ces études seront orientées selon deux axes :

- Des études principalement réalisées par des approches DFT qui permettront d'approfondir les travaux déjà réalisés sur la modélisation des systèmes aqueux. En particulier, des collaborations avec les membres de l'équipe Phototech portant sur la modélisation par dynamique moléculaire de la réactivité de molécules organo-métalliques en solution aqueuse. De tels travaux ont d'ores et déjà été initiés en collaboration avec Fabienne Alary.
- Pour tirer pleinement parti des développements réalisés autour la DFTB dans notre équipe, des études seront également menées avec cette approche sur des systèmes en phase condensée. Une première étude portera sur le comportement dans des solutions dichlorométhane/méthanol de composés organiques photoluminescents. Des travaux, réalisés en collaboration avec Eric Furet (Sciences Chimiques de Rennes, UMR6226) portant sur la modélisation de verres de chalcogénures par l'approche DFTB est également envisagée.

Simulation à l'échelle atomique de l'étude de l'interaction de pesticides avec la matière minérale du sol. Fabienne Bessac & Sophie Hoyau (50% MAD, 50% GMO)

L'objectif principal du projet est l'étude des propriétés physico-chimiques de pesticides et la compréhension de leurs interactions avec le sol dans le but de faire le lien avec les grandeurs environnementales caractérisant un pesticide et sa nocivité. Des informations sur les propriétés de rétention seront recherchées en calculant les paramètres thermodynamiques et cinétiques de l'adsorption et de la désorption pour pouvoir se comparer à des données expérimentales et prédire à terme le comportement d'un pesticide dans le sol.

Lorsqu'un pesticide est appliqué au champ, la part de substance qui atteint le sol va rencontrer les quatre composants majeurs d'un sol : la partie minérale (ou inorganique), la solution du sol (eau + macromolécules organiques solubles + ions), la partie organique (macromolécules insolubles + bactéries) et la partie gazeuse (en grande partie de l'air).

Les systèmes étudiés auront un degré de complexité croissant : du pesticide en phase gazeuse à celui-ci dans son environnement, i.e., en interaction avec des cations présents dans le sol sur une argile hydratée. La participation de la matière organique aux processus d'adsorption et de désorption sera envisagée à plus long terme.

Les simulations statiques et dynamiques se feront en DFT soit en bases de gaussiennes ou en conditions périodiques en bases d'ondes planes. Ces calculs serviront à calibrer les paramètres décrivant les interactions entre le pesticide, les cations et les atomes de la surface d'argile pour le modèle DFTB. Pour aborder les systèmes les plus complexes, des calculs de dynamique moléculaire ab initio en DFT ou des calculs DFTB seront nécessaires en particulier pour traiter les effets de solvatation par l'eau et chercher les voies d'approche privilégiées du pesticide environné sur la surface en utilisant des méthodes d'exploration de la surface d'énergie comme la métadynamique.

Collaboration avec Magali Benoit et Nathalie Tarrat du CEMES Toulouse. Collaboration avec l'équipe DINA de l'E.I. Purpan INP Toulouse. Collaboration avec les groupes INRA : LBE Narbonne, Toxalim Toulouse et PESSAC Versailles. Collaboration avec le groupe INRA-AgroParisTech : EGC Grignon.

Photodissociation d'agrégats de gaz rares ionisés (F. X. Gadea) Au-delà de la continuation des thématiques que nous avons introduites de longue date dans le laboratoire, les projets vont dans plusieurs directions. Tout d'abord, la parallélisation des codes de Dynamique hémiquantique (Hemiquantal Dynamics with the Full DIM basis, HWD) en bien avancée maintenant, devrait nous permettre d'aborder des agrégats plus gros que ce soit pour la photodissociation ou la fragmentation après ionisation, jusqu'à une vingtaine d'atomes environ. Cela devrait nous permettre de traiter des agrégats beaucoup plus en limitant le traitement explicite à une vingtaine d'atomes et le reste comme un champ de forces, sans transfert de charge possible, dans une logique DIM/MM. Il serait intéressant d'aborder aussi les agrégats mixtes. Là, le défi principal est de diabatiser les calculs des diatomiques puis de généraliser les codes. Une autre avancée importante serait de pouvoir prendre en compte les effets quantiques des noyaux, dont nous avons vu l'importance pour les collisions impliquant les agrégats d'hélium, et les approches d'intégrales de chemin semblent prometteuses et d'un surcoût en temps de calcul pas trop élevé. De nouveaux tests de la méthode MFQ sont en cours notamment sur les collisions pour les gaz rares lourds et devraient aboutir prochainement. De même, la méthode multi échelle qui prend en compte les effets radiatifs aux temps longs va nous permettre de calculer les spectres de luminescence avec les mêmes approches semi classique que pour les spectres d'absorption.

Modélisation des plasmas froids (F. X. Gadéa) : Concernant la modélisation des plasmas froids à visées médicales, le prochain défi majeur consistera à prendre en compte l'interaction avec l'air, donc avec N₂ et/ou O₂.

Fragmentation de molécules et de bases de l'ADN. Nous envisageons d'étudier la fragmentation de molécules de base de l'ADN halogénées, ionisées et excitées vibrationnellement par collision avec des électrons ou des protons, expériences effectuées par un groupe du LCAR. Nous avons soumis un projet LCAR/LCPQ au Labex NEXT incluant le traitement théorique qui pourrait être développé dans une approche TD-DFTB avec une dynamique complète électrons-noyaux. Ce projet a été classé mais non financé et sera resoumis.

Dynamique d'états excités de chromophores sur agrégats de gaz rares (F. Spiegelman).

Le couple chromophore sur agrégat inerte constitue un nano-laboratoire théorique qui permet de faire varier indépendamment le degré d'excitation et la taille des agrégats hôtes, avec de processus de relaxation de l'énergie susceptibles de se diversifier en fonction de ces deux paramètres. Ce sujet se poursuivra par donc par des études plus systématiques des scénarii résultant de conditions initiales/tailles différentes (identification patterns de fragmentation aux petites tailles, processus plus ou moins complexes aux grandes tailles, identification de processus déterministes ou statistiques). Il serait également intéressant, dans le prolongement de la thèse de T. Bouissou, de changer la nature du chromophore, par exemple Ca₂/Ar_n.

Traitement quantique de systèmes complexes (M.-C. Heitz).

Cette activité comportera deux volets distincts. D'une part, l'étude des effets quantiques multidimensionnels dans des processus collisionnels gaz/surface par la méthode Multi Configuration Time Dependent Hartree. Deux applications sont envisagées : l'étude du couplage entre la diffraction et l'excitation rotationnelle lors d'une collision inélastique (par exemple, le système $N_2/W(100)$) et le rôle des phonons dans un processus d'adsorption, dans le cas du système H/graphène (Collaboration avec le LCAR, C. Meier, B. Lepetit).

D'autre part, l'étude des processus photo-induits dans le système Fer-porphyrine-imidazole-carbonyle, modèle pour un site actif de métalloprotéine, sera poursuivie. Il s'agit de parvenir à une description multiréférentielle des états excités de ce système par la méthode CASPT2. Une étape a été franchie grâce à l'utilisation d'une méthode de localisation des orbitales (Collaboration avec N. Ben Amor, groupe GMO) qui a permis de réduire très significativement le nombre d'électrons et d'orbitales à corrélérer. Ceci devrait permettre un traitement équilibré des excitations portées par les orbitales d du métal et celles issues du système π de la porphyrine avec, à terme, le calcul de courbes d'énergie potentielle le long d'une coordonnée de photodissociation.

4.4. Stratégie et perspectives scientifiques pour l'équipe Phototec

Effectifs de l'équipe Phototec

Au cours du prochain contrat quinquennal, l'équipe Phototec s'appuiera sur un effectif prévisionnel de 5 permanents (2CR, 1DR, 1Pr, 1MCF). Les 2 CR prévoient de soutenir leur HDR au cours du futur contrat. Notons ici le départ à la retraite de Jean-Louis Heully prévu au cours de l'année 2017. Une demande de recrutement de chercheur CNRS a déjà été effectuée auprès du conseil de laboratoire pour maintenir les forces de l'équipe à un niveau satisfaisant, lui permettant de s'investir pleinement dans les projets en cours et sans pénaliser les projets futurs.

Stratégie et perspectives scientifiques

L'évolution spectaculaire des techniques expérimentales associée aux développements méthodologiques en chimie quantique et à l'augmentation des ressources informatiques permet de nous engager dans des projets ambitieux en collaboration étroite avec des équipes d'expérimentateurs. Outre ces collaborations avec des équipes d'expérimentateurs nous initiions une collaboration avec Jérôme Cuny de l'équipe MAD pour améliorer la description de la réactivité de nos systèmes. En effet les méthodes de métadynamique proposées par Jérôme Cuny vont nous permettre de décrire à un niveau moléculaire détaillé les réactivités, avec le solvant et d'autres molécules, des complexes sur leur SEP excitée.

Nous pouvons dégager 3 thèmes qui vont constituer nos objectifs de recherche dans les années futures. Le cœur de notre activité s'articulera autour de la compréhension de phénomène intervenant dans les états excités de complexes métalliques ou de molécules organiques.

Thème 1 : Détermination des mécanismes de photo-réactivité de complexes de coordination.

- Etude de la photoisomérisation et de la photolibération de NO sur des complexes de ruthénium à ligand nitrosyle avec l'équipe d'I. Malfant (LCC-Toulouse). Cette étude est renforcée par l'arrivée d'un doctorant financé par une bourse de l'école doctorale.

Suivant la gamme spectrale d'irradiation, ces complexes ont la capacité de subir une photoisomérisation d'enchaînement ($Ru-NO \rightarrow Ru-ON$) ou bien de libérer le ligand NO par photodissociation (voir figure 6).



Figure 6 : Illustration de la photolibération (à gauche) et de la photo-isomérisation (à droite) de NO.

Le premier objectif de ce travail sera d'utiliser les outils de la chimie quantique afin d'élucider le mécanisme de photo-isomérisation dans ce type de complexe. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sera utilisée dans un premier temps afin d'explorer les différentes surfaces d'énergie potentielle mises en jeu dans ce processus. Les ligands du complexe $[RuClNO(py)_4]^{2+}$ étant de petite taille, nous envisagerons également l'utilisation de méthodes ab initio basées sur la fonction d'onde (CASSCF et

méthodes post-CASSCF) afin de confirmer ou d'infirmer les résultats DFT.

Le second objectif de ce travail consistera à comprendre le mécanisme de photolibération de NO. Cela nécessitera d'identifier le ou les états électroniques mis en jeu au cours de ce processus et de déterminer la topologie de la surface d'énergie potentielle impliquée (processus activé ou sans barrière, processus adiabatique ou non adiabatique, influence de la nature des ligands et du solvant). Une fois le mécanisme compris, nous espérons pouvoir proposer de meilleurs candidats en choisissant des ligands qui permettent d'optimiser le rendement de photolibération de NO et de provoquer cette photolibération sous irradiation dans le domaine visible-IR, l'UV étant dommageable pour les cellules.

- Etude du photochromisme de complexes de ruthénium et d'osmium à ligand sulfoxyde, ce projet se fera en collaboration avec J. Rack de l'Université de l'Ohio-Athens.

Les chemins de photoisomérisation des complexes de ruthénium à ligand sulfoxyde (OSO et DMSO) proposés par notre équipe ont ébranlé la communauté des photochimistes expérimentateurs dans leur certitude que seuls des états de nature MLCT étaient impliqués dans ces photoisomérisations. Leur conviction est, entre autres basée, sur l'observation que les complexes d'osmium photoisomérisent. Or une des caractéristiques de ces complexes est la position énergétique des ³MC. Très hauts en énergie, ils seraient très difficiles à peupler, laissant les ³MLCT maîtres de la photoisomérisation. Notre objectif ici sera de proposer un chemin de photoisomérisation de complexes d'osmium synthétisés par l'équipe de Rack et dont la photophysique et photochimie sont bien maîtrisées.

- Etude des mécanismes de photodissociation de complexes de ruthénium. Ce projet se fera en collaboration avec S. Bonnet de l'Université de Leiden (Leiden-Pays-Bas).

Les premiers efforts de recherche sur les complexes polypyridyles de ruthénium portaient essentiellement sur la compréhension et la maîtrise de leur luminescence. L'observation de réactions de photosubstitution, considérées alors comme parasites, a rapidement poussé les expérimentateurs à adopter des stratégies pour limiter celles-ci. Il est ensuite apparu que les réactions de photosubstitution pouvaient présenter un intérêt dans certains domaines d'application. On peut citer par exemple la création de machines moléculaires, la libération photocontrôlée de principes actifs in vivo et la formation de complexes aqua qui présentent une activité anticancéreuse. C'est pourquoi de nombreuses études sur les complexes polypyridyles de ruthénium visent actuellement à contrôler et à améliorer l'efficacité des réactions de photosubstitution.

Les complexes polypyridyles de ruthénium (II) à ligands thioéthers sont particulièrement intéressants pour cette réaction car la liaison Ru-S peut être facilement rompue sous irradiation. Les complexes de ruthénium à ligands terpyridyles et/ou qui possèdent des ligands encombrés présentent également un intérêt pour la photosubstitution. En effet, les contraintes stériques qui existent dans ces complexes (angle de pince des ligands terpyridyles, présence de groupements encombrants) empêchent la coordination optimale des ligands et par conséquent implique une diminution du champ de ligands par rapport aux complexes similaires non contraints. Cette diminution entraîne la stabilisation des états ³MC responsables de la labilité de certaines liaisons métal-ligand après photoexcitation.

Récemment, l'équipe de Sylvestre Bonnet a étudié l'influence de l'encombrement stérique du ligand bidentate spectateur L-L dans la série de complexes [Ru(tpy)(L-L)mte]²⁺ où L-L = bpy (1), biq (2), dcbpy (3) ou dmbpy (4) (bpy = 2,2'-bipyridine; biq = 2,2'-biquinoline, dcbpy = 6,6'-dichloro-2,2'-bipyridine, dmbpy = 6,6'-diméthyl-2,2'-bipyridine) sur la dynamique de l'échange thermique entre les ligands mte (mte : méthylthioéthanol) et aqua dans l'eau et sur la photosubstitution du ligand mte par un ligand aqua. Dans cette étude, la réaction de substitution à l'état fondamental a bien été caractérisée en mettant notamment en évidence que celle-ci s'effectue selon un mécanisme d'échange associatif pour les complexes non encombré 1 ou peu encombré 2 et qu'en revanche, celle-ci s'effectue selon un mécanisme d'échange dissociatif pour les complexes plus encombrés 3 et 4. En revanche, le mécanisme de la réaction de photosubstitution reste inconnu.

C'est la première fois que l'on s'attaque à la description d'une réaction élémentaire avec potentiellement deux réactifs. Nous allons considérer la photosubstitution comme une réaction de dissociation associée à une réaction d'addition. La question qui se pose est de savoir si ces 2 sous-étapes sont séquentielles ou bien concomitantes voire concertées. La première partie de cette étude fait écho à une méthodologie que nous maîtrisons bien : l'accès aux états ³MC. La deuxième partie, modélisation de l'attaque d'une molécule de solvant, est difficile à modéliser convenablement. Nous allons donc faire appel aux compétences de Jérôme Cuny pour modéliser la photoréactivité avec le solvant. Il s'agira entre autre de déterminer si la réactivité se produit à l'état excité (triplet) ou à l'état fondamental (singulet couche fermée), de déterminer par la même occasion les intermédiaires réactifs (complexes pentacoordinés ou complexes hexacoordinés) et de discuter de la nature du mécanisme (associatif ou dissociatif).

Thème 2 : Etude photophysique de complexes organométalliques à base de fer.

- Dans les complexes polypyridines de fer(II) bis(cyclométallés) de type FeN_4C_2 , conçus et étudiés théoriquement dans l'équipe mais inconnus expérimentalement, l'état fondamental est systématiquement à couche fermée car l'état haut spin (quintuplet de nature MC) est très déstabilisé par la force des ligands cyclométallants (voir détails en annexe). C'est le contraire des complexes de type $[\text{FeN}_6]^{2+}$, qui ont des propriétés d'équilibre de spin (singulet-quintuplet) et ne sont pas luminescents, précisément à cause de l'accessibilité des états MC qui se désactivent de manière non radiative. A la suite de ce travail exploratoire risqué sur des complexes organométalliques de fer conçus pour posséder des états MLCT plus bas que les états MC, nous combinerons des ligands cyclométallants avec des ligands non pyridiniques pour identifier d'autres familles de complexes potentiellement prometteurs pour des propriétés photophysiques. La présence de quatre types d'états excités à moins de 2 eV de l'état fondamental (${}^3\text{MLCT}$, ${}^3\text{MC}$, ${}^5\text{MLCT}$, ${}^5\text{MC}$) et d'un état ${}^7\text{MLCT}$ autour de 2.1 eV devrait fortement intéresser les spectroscopistes. Dans ce projet, la chimie théorique vient en amont de l'expérience, pour baliser les propriétés de complexes qui restent à synthétiser.

- Parallèlement à ce travail, une étude a été menée en collaboration avec le groupe de Frédéric Paul (Sciences Chimiques de Rennes) sur des complexes acétylures de fer et de fluorène développés pour l'optoélectronique. Des résultats préliminaires permettent de rationaliser l'absence de luminescence dans ces composés. Cette fois, plus classiquement, la chimie théorique vient après l'expérience, pour contribuer à rationaliser les observations. Le développement de cette collaboration passe par une demande de PICS franco-australien, déposée en mai 2014. Forts des compétences acquises sur divers types de complexes organométalliques du fer, nous espérons pouvoir également conseiller les expérimentateurs sur des futurs complexes à étudier.

Thème 3 : Sélection de couples donneur/ accepteur pour le photovoltaïque organique (OPV).

Ce projet de recherche implique quatre laboratoires et vise à mettre en évidence l'impact des interactions électroniques aux interfaces sur le processus de photoconversion dans les matériaux organiques. Les dispositifs organiques pour la photoconversion sont usuellement composés de l'association de deux matériaux, un donneur d'électrons (D) et un accepteur d'électrons (A), généralement mélangés pour former une hétérojonction (BHJ). La compréhension de la structure électronique de l'interface D/A est donc de l'intérêt général et directement pertinente pour le contrôle et l'optimisation des dispositifs organiques.

L'attrait principal de ce type d'assemblages est basé sur la petite taille, la facilité de synthèse et le faible coût d'obtention des systèmes moléculaires mis en jeu. Ces assemblages sont flexibles et peuvent s'adapter à tout type de support.

L'objectif de nos collaborateurs est de développer de nouveaux couples D/A dépassant l'efficacité actuelle de l'ordre de 7%.

D'un point de vue microscopique, il est maintenant admis que l'origine du transfert électronique dans ces édifices moléculaires repose sur la formation d'un exciton de type exciton de Frenkel. Ici encore, il est très difficile de dégager un schéma incontestable de l'ensemble des processus mis en jeu à un niveau moléculaire.

Notre objectif sera le suivant : mettre au point un protocole de calcul permettant de prédire les caractéristiques que devront posséder les couples D/A pour pouvoir prétendre à une augmentation de l'efficacité de conversion. Les molécules que nous envisageons de traiter sont présentées sur la figure 7.

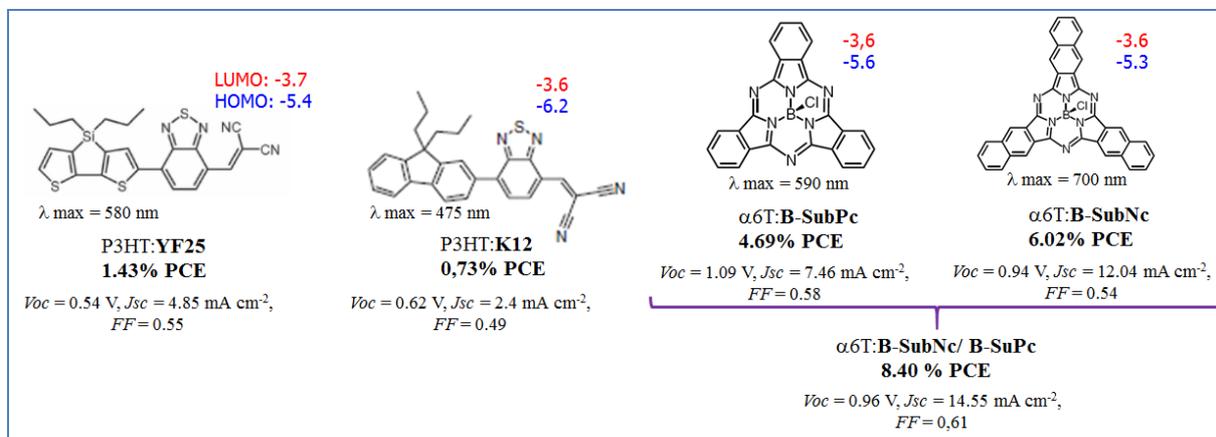


Figure 7 : exemple de donneur et d'accepteur

Thème 4 : Transfert d'énergie intramoléculaire photoinduit.

- Nous nous intéressons au transfert d'énergie électronique intramoléculaire (intra-EET) dans une série de molécules bichromophoriques. Le processus intra-EET peut être décrit comme $D^*-A \rightarrow D-A^*$, où D est le chromophore qui absorbe l'énergie d'excitation et joue le rôle de donneur, et A le chromophore jouant le rôle d'accepteur. La compréhension du mécanisme de transfert d'énergie à l'échelle moléculaire est plutôt limitée et basée sur des théories empiriques telles que les théories de Förster et de Dexter. Le but de cette étude est d'apporter une description basée sur la topologie des surfaces d'énergie potentielle, le couplage entre les états électroniques associés à ces surfaces, et la dynamique non adiabatique mise en jeu. Pour cela, nous allons étudier le système dénoté P44 (figure 8) qui est composé d'un chromophore benzénique (D) et d'un chromophore diacétylène (A) reliés par deux chaînes aliphatiques.

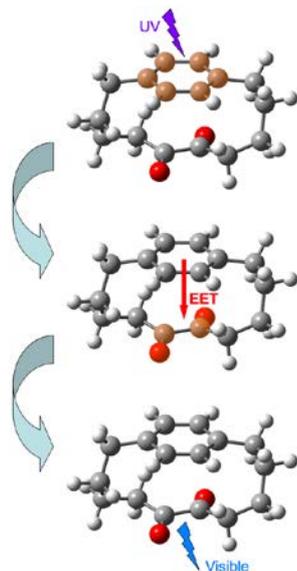


Figure 8 : Illustration du processus intra-EET dans le bichromophore P44.

4.5. Stratégie et perspectives scientifiques pour l'équipe SEM

Les projets de l'équipe « Systèmes étendus et Magnétisme » s'inscrivent pour l'essentiel dans la continuité des travaux en cours. Un projet est en revanche totalement nouveau. Il a fait l'objet d'un dépôt de pré-projet ANR sélectionné.

Méthodologie pour le magnétisme moléculaire et pour le traitement des effets collectifs:

Développements méthodologiques en fonction d'onde:

En ce qui concerne les outils pour l'étude des systèmes magnétiques et des états excités nous voulons en faire reculer les limites d'applicabilité ou les défauts de précision, à savoir :

- 1) tester l'efficacité de la méthode Multi State MRCC récemment proposée, qui nous délivrerait des problèmes de size-consistence de DDCI, qui obèrent le traitement de problèmes à nombre croissant d'électrons actifs.
- 2) développer un traitement d'IC des configurations monoexcitées habillées par leur interaction perturbative avec les configurations doubles et triples. Alternativement habiller perturbativement les mono excitations par leur interaction avec les triples dans la matrice ICSD corrigée des erreurs de size-consistence par la technique (SC)². Le coût de ces méthodes reste en N^6 mais assure un second ordre total des monoexcitations.

Méthodologie en DFT:

- 1) reprendre, en collaboration avec N. Ferré, la question des corrections de contamination de spin dans les techniques Broken-Symmetry DFT. La correction la plus utilisée, dite de Yamaguchi, devient inadéquate quand la valeur moyenne de S_2 pour la solution à $M_s=0$ devient supérieure à 1. Nous avons conçu une stratégie alternative plus rigoureuse, que nous pouvons étendre à l'approche, Projected Single Reference CI, que nous avons récemment proposée et qui souffre de fait des mêmes défauts de contamination de spin que la méthode UDFT.

- 2) Etendre la méthode que nous avons développée pour décomposer les couplages magnétiques à l'extraction d'interactions complexes, comme celles des comportements non-Heisenberg et du double échange. Dans ce dernier cas, la méthode de gel des couches ouvertes implantée dans Gaussian nous permettrait de localiser l'électron (ce qui est actuellement impossible en raison de l'erreur de Self Interaction) et donc de réaliser une extraction complète.

Obtention d'orbitales magnétiques de qualité pour les complexes de métaux de transition:

L'équipe continuera ses recherches développées depuis 2 ans sur l'amélioration du jeu d'OM permettant un traitement précis et moins coûteux du couplage magnétique. Il s'agira d'étendre les travaux réalisés sur des composés organiques aux composés de la chimie inorganique dits « rebelles », i.e. pour lesquels DDCI fournit entre 30% et 50% de la valeur du couplage magnétique. Nous avons en effet mis au point une méthode économe en temps de calcul et bien adaptée à l'évaluation du bas du spectre énergétique de molécules organiques polyradicalaires. Cependant, nos tentatives d'adaptation de cette méthode à des systèmes inorganiques récalcitrants, bien que prometteuses, n'ont pas encore permis d'atteindre la précision espérée. Ce projet se fera en collaboration avec Frank Neese.

Méthodologie pour le traitement des effets collectifs :

Nous souhaitons étendre les traitements excitoniques renormalisés au traitement de gaps de spins ou de charge dans des réseaux 2D. Comme ces méthodes donnent un excellent spectre de basse énergie elles peuvent apporter des compléments d'information pour le calcul des susceptibilités magnétiques à basse température de réseaux de spin à faible gap ou sans gap (en collaboration avec Rosa Caballol en Espagne).

Applications aux systèmes magnétiques : du moléculaire au matériau incluant le traitement des effets collectifs

Aimants moléculaires et quantum bit (qbit) : vers la manipulation par le champ électrique (Pré-projet ELECTRSPIN)

La quantité d'information qui doit être stockée et manipulée dans la vie quotidienne croît de façon exponentielle (internet, multimédia, etc.) depuis les deux dernières décennies. Cela a conduit les scientifiques à imaginer de nouvelles stratégies pour gérer ces données. Une solution possible qui nécessite de penser dans un nouveau paradigme consiste à utiliser des ordinateurs quantiques pour lesquels le bit classique est remplacé par un bit quantique appelé qubit. Dans la perspective de réaliser des opérations logiques utilisant la physique quantique, la manipulation d'un qubit unique et de plusieurs qubits associés est devenue un des thèmes les plus actifs d'une science multidisciplinaire. Les aimants moléculaires (SMMs) qui sont des molécules bistables se présentent comme de bons candidats pour jouer le rôle de qubit. Les systèmes intéressants seront constitués d'un ou de plusieurs centres magnétiques (métaux de transition, lanthanides) couplés entre eux et tels que leur état fondamental sera magnétique et bistable grâce à une forte anisotropie axiale. Les deux niveaux de l'état fondamental seront ainsi assimilés aux états 0 et 1 du bit. Le défi principal dans ce domaine pour les années à venir porte sur les principes de la manipulation du qubit. Comme il est difficile de localiser spatialement un champ magnétique, le recours à un champ électrique apparaît comme une alternative rationnelle. Le principal objectif de ce projet est d'étudier théoriquement et expérimentalement l'effet du champ électrique sur les propriétés d'aimants moléculaires susceptibles de se comporter comme des qubits, dans la perspective à long terme d'en faire les éléments d'un ordinateur quantique. Plusieurs systèmes sont envisagés: i) dans un premier temps, le qubit sera porté par le spin électronique d'un complexe mononucléaire anisotrope, ii) dans un deuxième temps le qubit impliquera un spin nucléaire. En effet, ce dernier étant plus protégé de l'environnement possède des temps de cohérence plus long facilitant sa manipulation. Puisqu'il n'y a pas de couplage direct entre le spin nucléaire et le champ électrique, il sera nécessaire d'utiliser le couplage hyperfin comme commutateur d'un effet électrique en un effet magnétique à l'échelle atomique. En conséquence, les complexes pertinents devraient présenter à la fois des spins nucléaires et électroniques, iii) finalement nous étudierons des qubits doubles obtenus à partir de complexes bi-nucléaires. Dans ces systèmes l'intrication de ces deux qubits passera par le couplage magnétique et le champ électrique sera utilisé pour moduler ce couplage. L'étudiant Benjamin Cahier qui a effectué son stage de master dans notre équipe effectuera sa thèse sur ce sujet en collaboration avec les équipes d'expérimentateurs de T. Mallah et de W. Wernsdorfer.

Nous nous intéresserons d'une part à des complexes mono- et bi-nucléaires de Ni et de Co actuellement synthétisés à Orsay puis à des complexes de lanthanides et d'actinides, tels que le dimère de cérium, le Ce_2CoT_3 pour lequel les structures électroniques et géométriques simples autorisent des calculs corrélés sophistiqués, des complexes de dysprosium et d'holmium synthétisés dans le groupe de T. Mallah ainsi que des dimères

d'uranium actuellement synthétisés dans l'équipe de Marinella Mazzanti au CEA de Grenoble. A notre connaissance, aucune étude de chimie quantique n'a encore décrit de tels systèmes : une analyse méthodologique sera donc nécessaire et nous escomptons une meilleure compréhension des mécanismes régissant les interactions magnétiques isotrope et anisotrope entre deux centres lanthanide ou actinide.

Par ailleurs, nous souhaitons contribuer à l'important développement de la RMN paramagnétique. Le couplage hyperfin est très bien décrit par les méthodes de type DFT, mais cette méthode pose problème pour les propriétés magnétiques électroniques. En effet, ces dernières nécessitent une description multidéterminantale de la fonction d'onde. Jochen Autschbach en partenariat avec notre équipe développe actuellement une méthode de calcul du déplacement chimique paramagnétique fondée sur SO-CASPT2 ; cela nous permettra de décrire le couplage entre le spin nucléaire et le moment magnétique électronique. Des calculs en ce sens ont déjà été amorcés en collaboration avec l'équipe de Claude Berthon du CEA Marcoule sur une série d'ions actinide solvatés.

Etude d'ions polyoxométallates :

Concernant les POM, le groupe SEM a développé des collaborations (Valencia, Tarragona, Versailles) et s'est fortement impliqué dans des réseaux de recherche (PoCheMoN, Idemat). Il compte maintenir son implication et faire fructifier ces investissements. Trois principaux axes se dessinent :

- 1) L'étude de l'effet d'un champ électrique sur les propriétés magnétiques des ions polyoxométallates. Notre but est d'aider à la mise en évidence expérimentale (par le groupe de E. Coronado) de la transition para vers antiferromagnétique que nos calculs ont prédit. D'une part, nous identifierons, parmi les nombreux POM existants, les meilleurs candidats ; d'autre part, nous espérons pouvoir proposer des modifications chimiques pertinentes, i.e. permettant une grande sensibilité du POM aux champs électrique.
- 2) En réponse à la demande d'expérimentateurs de l'Institut Lavoisier (E. Cadot, A. Dolbecq, P. Mialane) qui cherchent à mieux comprendre les propriétés de POM qu'ils synthétisent, nous étudierons des chaînes de POM pour lesquelles les propriétés magnétiques et de conduction électrique sont observées;
- 3) Nous poursuivrons notre collaboration avec le groupe de théoriciens de Tarragona qui, au vu des mécanismes que nous avons identifiés comme étant à l'origine des propriétés magnétiques des POM, a proposé de nouvelles molécules dont la structure permettrait de moduler le couplage magnétique entre électrons délocalisés.

Matériaux fortement corrélés inorganiques: du microscopique au macroscopique

Dans la lignée des travaux que nous menons depuis de nombreuses années sur les matériaux fortement corrélés, nous souhaitons :

- 1) poursuivre une étude récemment amorcée sur le matériau NiGa_2S_4 . Un grand nombre de matériaux de ce type présentent une structure électronique complexe qui leur confère des propriétés particulièrement intéressantes mais qui ne sont pas pleinement élucidées (pnictures de Fer supraconducteurs, réseaux Kagomé de spins $S=1$ ou $S=1/2$). L'apport de la chimie théorique est particulièrement important dans la mesure où elle permet d'évaluer l'intensité des interactions microscopiques à l'œuvre dans ces systèmes (transferts électroniques, couplages magnétiques, termes biquadratiques, ...) et qui sont nécessaires aux physiciens théoriciens. ...). Dans le cas particulier du NiGa_2S_4 , les calculs qui ont été réalisés à ce jour prédisent des valeurs des interactions en contradictions avec les résultats expérimentaux et très différentes entre elles. Nous suspectons que le hamiltonien pressenti n'est pas valable en particulier le terme à trois corps que nous avons extraits il y a quelques années pour des nickelates et qui justifie dans ce précédent cas la plus forte contribution au comportement non Heisenberg de ces systèmes a toujours été négligé dans les hamiltoniens extraits. Nous espérons pouvoir fournir un jeu exhaustif et cohérent d'interactions en extrayant le hamiltonien adéquat. Afin de confronter nos résultats aux observations expérimentales, nous souhaitons modéliser le hamiltonien extrait et étudier les propriétés collectives de ce matériau. Ce dernier travail se fera en collaboration avec D. Poilblanc du laboratoire de Physique Théorique de Toulouse.
- 2) Poursuivre nos travaux sur le double échange, en essayant d'identifier grâce au tenseur de RESTA (qui permet de mesurer la conductivité d'un état) l'état qui sous champ magnétique deviendrait très conducteur. Ces travaux permettraient de rationaliser la propriété de magnéto-résistance colossale.

Composés et matériaux organiques magnétiques :

En ce qui concerne l'étude d'hydrocarbures à propriétés magnétiques, nous voulons d'abord conforter nos prédictions sur les propriétés magnétiques de graphène ouvragé par des trous périodiques cicatrisés, de taille, disposition et distance contrôlées. Nos calculs ont jusqu'ici porté sur une évaluation des couplages magnétiques entre sites porteurs de spins à l'aide de calculs UDFT sur des nano-flocons représentatifs du réseau. Nous voulons asseoir nos prédictions sur des calculs périodiques de même type, en collaboration avec Cyril Martins qui vient de rejoindre notre équipe et qui maîtrise bien cet outil. Ce nouvel arrivant est aussi impliqué dans l'étude de matériaux fortement corrélés de type CrO_2 et de composés moléculaires impliquant l'atome de Fer sur

lesquels nous avons été sollicités par une équipe du LCC et son intégration ne semble devoir poser aucun problème.

Compte tenu de nos acquis récents, nous voudrions en premier lieu aborder grâce à l'expertise de ce dernier les propriétés de transport, et particulièrement les courants polarisés en spin sous champ magnétiques de fragments magnétiques de taille finie. Les électrons magnétiques de ces architectures sont très délocalisés, ce qui devrait faciliter une conduction spin-spécifique. On peut concevoir des molécules où un électron magnétique est très délocalisé, tandis que l'autre, couplé ferromagnétiquement au premier, assurerait une fonction de contrôle.

Nous entendons enfin reprendre la recherche de composés organiques susceptibles de présenter des bistabilités magnétiques ou de charge. Nous avons quelques propositions pour concevoir des architectures combinant ces deux contrastes, entre un état apolaire triplet et un état singulet à fort moment dipolaire, ce qui permettrait un adressage magnétique par le champ électrique.

II. ANNEXES

Annexe 1 : Fiche synthétique de l'unité



Présentation synthétique de l'entité

(dans le cas d'unités subdivisées en équipes internes,
on donnera une présentation synthétique par équipe)

Unité de recherche

Vague A : campagne d'évaluation 2014-2015

(la présentation ne devra pas dépasser un recto-verso)

Titre de l'entité

Intitulé de l'unité :

Laboratoire de Chimie et de Physique Quantiques / UMR5626

Nom du directeur de l'unité ou de l'équipe pour le contrat en cours :

Fernand Spiegelman

Nom du directeur de l'unité ou de l'équipe pour le contrat à venir :

Directeur : Thierry Leininger ; Directrice-Adjointe : Nathalie Guihéry

Effectifs de l'entité (au début du contrat en cours ; préciser si l'entité a été créée au cours de la période d'évaluation).

Entité déjà existante en début de contrat. 14 enseignants-chercheurs ; 15 chercheurs ; 5 techniciens, ingénieurs et autres personnels ; 5 post-docs et 13 doctorants.

Personnels ayant quitté l'entité pendant le contrat en cours (et nombre de mois cumulés passés dans l'entité au cours de cette période).

Personnels statutaires :

Régine Allilaire (gestion BAP J, CDD UPS, 31/12/2011), Gisèle Dedieu (gestion, BAP J, T. UPS, retraite au 02/04/2010), Caroline Silvain (informatique, Bap 2012), Marie Arlat (Gestion, BAP J, 01/09/2013), J.-C. Barthelat (Emérite décédé 2011), Gérard Durand (décédé, 07/2012), C. Teichteil (Eméritat, septembre 2012), C. Marsden (Eméritat, septembre 2013).

R. Bast (CR CNRS, section 4, en disponibilité en Suède depuis 01/06/2013).

Post-Doctorants

Antonio Gamboa (12 mois), Luiz Fernando Oliveira (MAD), Eléna Malkin (SEM), Dayan Paez (SEM), Stanislav Komorovsky (GMO), Olivier Vieuxmaire (PTC), Rémi Piau (ATER-PTC), Thomas Guillon (ATER-PTC).

Doctorants

Corentin Boilleau (SEM), Thomas Bouissou (MAD), Thomas Bouabça (GMO), Sylvain Chabbal (GMO), Leo Dontot (MAD), Adien Gottle (DF/PHOTOTEC), Baptiste Joalland (MAD), Mickael Hubert (GMO), Angélique Pages (GMO), Rémi Piau (DF/PHOTOTEC), Jessica Loras (GMO), Antoine Masson (50% MAD), Goscia Olejniszack (GMO), Renaud Ruamps (SEM), Marco Verdicchio (GMO, 50%), Rémi Maurice (SEM), Benjamin Deguilem (GMO), Stefan Knecht (GMO), David Sulzer (HMO), Wissam Helal (GMO).

Nombre de recrutements réalisés au cours de la période considérée et origine des personnels

Techniciens

Régine Allilaire (gestion, BAP J, CDD UPS, 03/10/2009, précédemment employée à l'UFR PCA), Marie Arlat (gestion Bap J, T UPS, 2011, précédemment T Titulaire à l'Université de Toulouse I), Sylvie Colomar (gestion Bap J, T. CDD UPS, 2013 précédemment sans emploi), Marie Pierre Cochard (gestion BAP J, T CNRS, 2013, précédemment T titulaire à la DR14 du CNRS), David Sanchez (Informatique BAP E, IE UPS, 2013, précédemment T CDD au Rectorat de Montpellier, recruté sur concours externe le 14/10/2013), Benjamin Sanchez-Lengeling (emploi temporaire post M2, IE calcul BAP E, CNRS).

Enseignants

Jérôme Cuny (MCF section 31, UPS, recruté au concours 2012, MAD), Fabienne Bessac (MCF EI Purpan Toulouse, convention de recherche avec le LCPQ, GMO, 01/07/2010, 30 %).

Chercheurs

Aude. Simon (CR CNRS, section 13, mutation depuis l'IRAP, MAD, 01/09/2009), Hélène Bolvin (CR CNRS, section 13, mutation depuis LCQ Strasbourg, SEM, 01/09/2010), Isabelle Dixon (CR CNRS, section 14, mutation depuis LCC Toulouse, 01/01/2011), Trond Saue (DR CNRS, section 13, mutation depuis LCQ Strasbourg, GMO, 01/09/2010), Radovan Bast (CR CNRS, section 4, recruté au concours, 01/10/2011, GMO).

Post-Docs

Antonio Gamboa (12 mois), Luis Fernando Oliveira (MAD), Eléna Malkin (SEM), Dayan Paez (SEM), Stanislav Komorovsky (GMO), Olivier Vieuxmaire (PTC), Rémi Piau (ATER-PTC), Thomas Guillon (ATER-PTC).

Doctorants actuels

T. Applencourt (GMO), E. Giner (GMO), C. Iftner (MAD), K. Korchagina (cotutelle avec la Russie, MAD), A. Shee (GMO, cotutelle 50 %), Tim Krah (codirection, GMO, 50%), M. El Khatib (GMO), V. Gopal-Chilkury (SEM), Nathanel Raimbault (GMO), Malika Denis (GMO), Juan Sanz-Garcia (PHOTOTEC), Adel Almoukhalati (GMO), Oriana Brea (cotutelle, 50%, GMO).

Réalisations et produits de la recherche au cours de la période écoulée (1^{er} janvier 2009 - 30 juin 2014) :

Indiquer les **résultats majeurs** obtenus par l'entité (une à trois lignes par résultat, au maximum 5 résultats majeurs). Ces résultats peuvent correspondre à tout type de production scientifique ou technique (publications, brevets, licences, logiciels...).

- 1) Dans le cadre des activités relativistes, d'une part une nouvelle molécule chirale d'uranium, NUHFI, a été trouvée pour laquelle les calculs prédisent un déplacement du spectre vibrationnel des énantiomères d'un ordre de grandeur plus important que pour les systèmes connus (PCCP, sous presse). D'autre part, la combinaison des études expérimentales (ACME collaboration Yale/Harvard, Science 343 (2014) 269) et

théoriques [ACL-GMO 8] a fourni une nouvelle borne supérieure pour le moment dipolaire électrique de l'électron permettant de contraindre des possibilités pour des théories au-delà du modèle standard.

- 2) Grâce à un nouvel algorithme et à une implémentation efficace du parallélisme massif dans le code QMC=Chem, nous avons effectué une simulation de Monte Carlo quantique sur une partie de peptide amyloïde en interaction avec un atome de cuivre (collaboration P. Faller LCC, Toulouse, ACL-GMO-33). Dans le même objectif, une IC basée sur les orbitales localisées a permis d'étudier l'insertion d'une molécule de H₂ dans un nanotube de carbone [ACL-GMO-43].
- 3) Développement des méthodes de simulation interfacées avec la DFTB dans le code deMonNano : en particulier mise au point d'un algorithme puissant de diagonalisation de matrices creuses, général et permettant le traitement très grands systèmes : application à des de boites de 500000 molécules d'eau par la méthode SCC-DFTB (collaboration LCPQ/MAD-CALMIP avec l'aide d'A. Scemama). Cette démonstration a été lauréate du méso-challenge mené par l'Equipex CALMIP@MESO [ACL-MAD-47].
- 4) Mise en évidence du rôle crucial des ³MC dans les propriétés photophysiques des complexes de ruthenium à la fois lors de la description mécanistique d'un chemin de photo-isomérisation à partir d'un profil d'énergie libre et de la rationalisation de la luminescence de complexes à ligand phosphoré.
- 5) Un travail en collaboration avec des équipes d'expérimentateurs s'est intéressé à un complexe de Ni(II) dont le paramètre de ZFS atteint la valeur remarquable de D=-120 à -180 cm⁻¹. Des calculs ab initio associés à des techniques sophistiquées d'extraction d'information nous ont permis d'obtenir des valeurs en bon accord avec ces observations (-100 à -200 cm⁻¹) et d'expliquer cette valeur inhabituelle.

Bilan quantitatif des publications de l'entité.

Publications ACL internationales : 262

Indiquer les **5 publications majeures** de l'entité

1. Fleig, T.; Nayak, M. K. Electron Electric Dipole Moment and Hyperfine Interaction Constants for ThO. *Journal of Molecular Spectroscopy* **2014**, 300, 16-21.
2. Scemama, A.; Caffarel, M.; Oseret, E.; Jalby, W. Quantum Monte Carlo for large chemical systems: Implementing efficient strategies for petascale platforms and beyond. *Journal of Computational Chemistry* **2013**, 34, 938-951.
3. Anthony Scemama; Nicolas Renon; Mathias Rapacioli, A Sparse Self-Consistent Field Algorithm and Its Parallel Implementation: Application to Density-Functional-Based Tight Binding *J. Chem. Theory Comput.*, 2014, 10, 2344-2354.
4. Göttle, A. J.; Dixon, I. M.; Alary, F.; Heully, J.-L.; Boggio-Pasqua, M. Adiabatic versus nonadiabatic photoisomerization in photochromic ruthenium sulfoxide complexes: a mechanistic picture from density functional theory calculations. *Journal of the American Chemical Society* 2011 (Equipe PTC)
5. Ruamps, R.; Maurice, R.; Batchelor, L. J.; Boggio-Pasqua, M.; Guillot, R.; Barra, A.-L.; Liu, J.; Bendeif, E. E.; Pillet, S.; Hill, S.; Mallah, T.; Guihéry, N. Giant Ising-type Magnetic Anisotropy in Trigonal Bipyramidal Ni(II) Complexes : Experiment and Theory. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135 (8), pp. 3017-3026 (Equipe SEM)

Indiquer **au maximum 5 documents majeurs**

Logiciels: Dirac : <https://diracprogram.org>

Logiciel DeMon Nano : <http://physics.jacobs-university.de/theine/research/deMon>

Logiciel QMC-Chem : <http://qmcchem.ups-tlse.fr>

Contribution au rapport de conjoncture 2014 de la section 13 du Comité National du CNRS (N. Guihéry)

Indiquer **au maximum 5 faits illustrant le rayonnement ou l'attractivité académiques** de l'entité (par exemple : invitations à donner des conférences, organisation de colloques nationaux ou internationaux, réseaux collaboratifs, cofinancements, prix et distinctions...).

1. Invitations à donner des conférences (96 conférences invitées)
2. Organisation de colloques (12 colloques nationaux et internationaux organisés)
3. Création du GDR CORREL
4. Création du noeud CECAM-FR-GSO (cofinancement UPS, CNRS, et CEA Marcoule)
5. Réseaux collaboratifs 9 ANR, 7 sur la période, 2 AO recherche du labex NEXT (CIM3, 1 sélection dans un ERC Européenne)

Indiquer **au maximum 5 faits illustrant les interactions de l'entité avec son environnement socio-économique ou culturel** (par exemple : contrat industriel, collaboration à une exposition majeure, émission audiovisuelle, partenariats avec des institutions culturelles...).

1. Contribution à la communication scientifique, en particulier avec la DR14 de la DR (I. Dixon, chargée de mission, Mathias Rapacioli, correspondant communication).
2. Journées porte -ouvertes de l'IRSAMC à chaque Fête de la Science
3. Contribution à la Novela, salon Infosup
4. Contribution à un numéro spécial de l'Actualité Chimique sur la chimie théorique.
5. Mise au point d'une borne interactive pour la démonstration/ diffusion/vulgarisation de la chimie théorique auprès du grand public.

Indiquer **les principales contributions de l'entité à des actions de formation** (par exemple : conception et coordination de modules de formation en master et en doctorat, accueil et suivi des doctorants, conception d'outils à vocation pédagogique, action de formation continue...).

1. Création/responsabilité du noeud Toulousain du réseau Erasmus Mundus TCCM (C. Marsden puis S. Evangelisti)
2. Parcours M1 de Chimie théorique. Création de l'enseignement à distance en Master Chimie Théorique (T. Leininger, R. Poteau/LPCNO).
3. Responsabilité du noeud Sud Ouest du RFCT (T. Leininger puis R. Poteau/LPCNO)
4. Enseignement en Master de Physique (Timo Fleig)
5. Diverses UE en master de Physique fondamentales (Physique des Agrégats, Méthodes numériques,)
6. Responsabilité de l'UE « Méthodes de la Chimie quantique » en M2 de Chimie.

Le **directeur d'unité/le responsable de l'équipe** peut indiquer ici brièvement **3 points précis** sur lesquels il souhaite obtenir l'expertise du comité.

Executive Summary of the Laboratory

Unité de recherche
Vague A : campagne d'évaluation 2014-2015

Entity Title

Unit/Laboratory Name :

Laboratoire de Chimie et de Physique Quantiques / UMR5626

Name of Laboratory Director for the current contract:

Fernand Spiegelman

Name of the Laboratory Director for the next contract:

Director: Thierry Leininger / Assistant-Director: Nathalie Guihéry

Laboratory staff

Previously existing unit. 14 university teachers staff; 15 research staff; 5 technicians, engineers and others; 5 post-docs and 13 PhD students.

Staff who have left the laboratory during the current contract.

Permanent staff positions 9:

Régine Allilaire (secretary BAP J, CDD UPS, 31/12/2011), Gisèle Dedieu (secretary, BAP J, T. UPS, pensionned 02/04/2010), Caroline Silvain (informatician, Bap E, 2012), Marie Arlat (secretary, BAP J, 01/09/2013), J.-C. Barthelat (Eméritus deceased 2011), Gérard Durand (deceased, 07/2012), C. Teichteil (Eméritus, septembre 2012), C. Marsden (Eméritus, september 2013).

R. Bast (CR CNRS, section 4, disponibilité position in Sweden since 01/06/2013).

Post-Doctoral positions 8

Antonio Gamboa (12 months, MAD), Eléna Malkin (SEM), Dayan Paez (SEM), Stanislav Komorovsky (12 months, GMO), Olivier Vieuxmaire (14 months, PTC), Rémi Piau (12 months, ATER-PTC), Thomas Guillon (12 months, ATER-PTC).

PhD positions

Corentin Boilleau (SEM), Thomas Bouissou (MAD), Thomas Bouabça (GMO), Sylvain Chabbal(GMO), Leo Dontot (MAD), Adien Gottle (DF/PHOTOTEC), Baptiste Joalland (MAD), Mickael Hubert (GMO), Angélique Pages (GMO), Rémi Piau (DF/PHOTOTEC), Jessica Loras (GMO), Antoine Masson (50% MAD), Goscia Olejniszack (GMO), Renaud Ruamps (SEM), Marco Verdicchio (GMO, 50%), Rémi Maurice (SEM), Benjamin Deguilem (GMO), Stefan Knecht (GMO), David Sulzer (HMO), Wissam Helal (GMO).

Number and origin of new staff hired during the current period**Technicians**

Régine Allilaire (secretary, BAP J, CDD UPS, 03/10/2009, from UFR PCA), Marie Arlat (secretary Bap J, T UPS, 2011, from Université de Toulouse I), Sylvie Colomar (secretary Bap J, T. CDD UPS, 2013 previously unemployed), Marie Pierre Cochard (secretary, a BAP J, T CNRS, 2013, from local CNRS administration DR14), David Sanchez (Informatician BAP E, IE UPS, 2013, from Rectorat of Montpellier, Univesrity Paul Sabatier selection, 14/11/2014), Benjamin Sanchez-Lengeling (temporary staff, computational engineer BAP E, CNRS).

Permanent Teaching/Research staff

Jérôme Cuny (Assistant Professor, section 31, UPS, 2012, MAD), Fabienne Bessac (MCF EI Purpan Toulouse, Research Agreement with LCPQ, GMO, 01/07/2010, 30 %).

Permanent Research staff

Aude Simon (CR CNRS, section 13, mutation from l'IRAP, MAD, 01/09/2009), Hélène Bolvin (CR CNRS, section 13, mutation from LCQ Strasbourg, SEM, 01/09/2010), Isabelle Dixon (CR CNRS, section 14, mutation from LCC Toulouse, 01/01/2011), Trond Saue (DR CNRS, section 13, mutation from LCQ Strasbourg, GMO, 01/09/2010), Radovan Bast (CR CNRS, section 4, national CNRS selection, 01/10/2011, GMO).

Post-Doctoral positions

Antonio Gamboa (12 months, MAD), Luis Fernando Oliveira (18 months, MAD), Eléna Malkin (12 months, SEM), Dayan Paez (12 months, SEM), Stanislav Komorovsky (12 months, GMO), Olivier Vieuxmaire (24 months, PTC), Rémi Piau (12 months, ATER-PTC), Thomas Guillon (12 months, ATER-PTC).

Current PhD students

T. Applencourt (GMO), E. Giner (GMO), C. Iftner (MAD), K. Korchagina (cotutelle with Russia, MAD), A. Shee (GMO, cotutelle with India), Tim Krah (codirection, GMO, 50%), M. El Khatib (GMO), V. Gopal-Chilkury (SEM), Nathanel Raimbault (GMO), Malika Denis (GMO), Juan Sanz-Garcia (PHOTOTEC), Adel Almoukhalati (GMO), Oriana Brea (cotutelle, 50%, GMO).

Major achievements and research production during the period (1^{er} janvier 2009 - 30 juin 2014) /5 Major results

1-Recently, in collaboration with Peter Schwerdtfeger (Auckland), we found a chiral uranium molecule, NUHFI, for which our calculations predict a shift one order of magnitude larger than for the previous candidates [PCCP (2014), in press, ANR NP-CHEM]. The combination of experimental (ACME collaboration Yale/Harvard, Science 343 (2014) 269) and theoretical results provide an upper bound of the electric dipole moment of the electron, $|de| < 9.7 \times 10^{-29}$ e.cm, which imposes constraints for theories beyond the standard model, especially those based on super-symmetry (GMO group).

2- Thanks to a new algorithm and efficient implementation of massive parallelism in the QMC=Chem code, we could achieve a Quantum Monte Carlo simulation on a fragment of amyloid peptide in interaction with a copper atom (collaboration P. Faller LCC, Toulouse). With similar scope, a localized molecular orbital scheme was able to investigate the insertion of a H₂ molecule in a carbon nanotube (GMO group).

3- Development of large scale simulation methods interfaced with DFTB in the deMonNano package: implementation of a powerful diagonalisation algorithm for sparse matrices, of general application and opening the way to the treatment

of very large systems like boxes with 300000 water molecules with the SCC-DFTB method (collaboration LCPQ/MAD-CALMIP with the help of A. Scemama). This demonstration was rewarded at the meso-challenge in the context of Equipex CALMIP@MESO (MAD group).

4-Demonstration of the crucial role of 3MC onto the photophysical properties of ruthenium complexes, obtained from both mechanistic description of a photoisomerization pathway from free energy profile and interpretation of the luminescence of photosensitizer-ligand complexes (PTMC group).

5-A collaborative work with experimentalists was carried on Ni(II) for which the ZFS parameters has a remarkable value in the range $D = -120$ à -180 cm^{-1} . Ab initio calculations, combined with sophisticated techniques to extract information, yielded values in good agreement with the observations (-100 à -200 cm^{-1}). This work could assess the origin for such a value. In a trigonal complex, orbital degeneracy would induce a first order energy splitting of $M_s = \pm 1$ and $M_s = 0$ d levels with a magnitude of 600 cm^{-1} . The Jahn-Teller distortion which lowers the symmetry of the complex and reduces the first order SO interactions is however not large enough to cancel the ZFS (SEM group).

Quantitative summary of publications

Publications in peer-reviewed international journals: 262

Invited Conferences 96

Major Publications:

1. GMO team: Fleig, T.; Nayak, M. K. Electron Electric Dipole Moment and Hyperfine Interaction Constants for ThO. *Journal of Molecular Spectroscopy* **2014**, 300, 16-21.
2. Scemama, A.; Caffarel, M.; Oseret, E.; Jalby, W. Quantum Monte Carlo for large chemical systems: Implementing efficient strategies for petascale platforms and beyond. *Journal of Computational Chemistry* **2013**, 34, 938–951 (GMO group)
3. Anthony Scemama; Nicolas Renon; Mathias Rapacioli, A Sparse Self-Consistent Field Algorithm and Its Parallel Implementation: Application to Density-Functional-Based Tight Binding *J. Chem. Theory Comput.*, 2014, 10, 2344–2354 (MAD group).
4. Göttle, A. J.; Dixon, I. M.; Alary, F.; Heully, J.-L.; Boggio-Pasqua, M. Adiabatic versus nonadiabatic photoisomerization in photochromic ruthenium sulfoxide complexes: a mechanistic picture from density functional theory calculations. *Journal of the American Chemical Society* 2011 (PTC group)
5. Equipe SEM Renaud Ruamps; Rémi Maurice; L.J. Batchelor; Martial Boggio-Pasqua; Régis Guillot; Anne-Laure Barra; J. Liu; E.E. Bendeif; Sébastien Pillet; S. Hill; Talal Mallah; Nathalie Guihéry Giant Ising-type Magnetic Anisotropy in Trigonal Bipyramidal Ni(II) Complexes : Experiment and Theory. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135 (8), pp. 3017-3026 (SEM group)

Indicate at maximum 5 major documents (except publications) produced by the Laboratory (for example : expertise, softwares, corpus, protocole, licences).

Quantum chemistry software

Dirac: <https://diracprogram.org>

DeMon Nano : <http://physics.jacobs-university.de/theine/research/deMon>

QMC-Chem: <http://qmcchem.ups-tlse.fr>

Contribution to 2014 CNRS prospective report (Rapport de conjoncture 2014) for national committee section 13 (N. Guihéry).

Indicate at maximum 5 actions emphasizing the attractivity of the Laboratory. (for example : conferences invitations, organisation of national or international scientific events, meetings, workshops, , collaborative networks, co-financing actions, rewards and distinctions...).

1. Invited conferences (96)
2. Organisation of meetings, schools and workshops (12 national and international events organised by members of the Laboratory)

3. Creation of National Research group GDR CORREL
4. Creation of CECAM-FR-GSO node (convention UPS, CNRS, and CEA Marcoule)
5. Collaborative networks 9 ANR, 7 in the current period, 2 Research proposals financed by Labex NEXT (CIM3, 1 sélection within an ERC/Synergy network)

Indicate at maximum 5 actions emphasizing the relationship of the Laboratory with the societal or economical environment (for instance: industrial contracts, contribution to a major exhibition, media, partnerships with cultural institutions...).

1. Isabelle Dixon is in charge of the pannel for scientific communication at local CNRS headquarters DR14. Mathias Rapacioli is LCPQ's correspondent for communication).
2. Open Lab days at IRSAMC during National Science celebration, every year.
3. Contribution to Novela (Toulouse culture and Science celebration), salon Infosup
4. Contribution to a special issue of 'Actualité Chimique focussing theoretical chemistry.
5. Construction of an interactive platform for demonstration and diffusion of theoretical chemistry to non-specialist public audience

Principal contribution to teaching at Master and Doctorate levels

1. Creation and responsibility of the unique French Erasmus Mundus Master TCCM node (C. Marsden then S. Evangelisti)
2. Creation of the e-learning master course in Theoretical Chemistry (T. Leininger, R. Poteau/LPCNO).
3. Responsibility of the South-West node of RFCT (T. Leininger puis R. Poteau/LPCNO)
4. Teaching at the master level in physics
5. Various responsibilities at master 2 level in fundamental physics (cluster physics, numerical methods, relativistic quantum mechanics) and chemistry (quantum chemistry methods) (Timo Fleig and Marie-Catherine Heitz).

Présentation synthétique de l'entité

(dans le cas d'unités subdivisées en équipes internes,
on donnera une présentation synthétique par équipe)

Unité de recherche

Vague A : campagne d'évaluation 2014-2015

(la présentation ne devra pas dépasser un recto-verso)

Titre de l'entité

Intitulé de l'unité : Méthodes et Outils de la Chimie Quantique (GMO)

Nom du directeur de l'unité ou de l'équipe pour le contrat en cours : Trond SAUE

Nom du directeur de l'unité ou de l'équipe pour le contrat à venir : Trond SAUE

Effectifs de l'entité (au début du contrat en cours ; préciser si l'entité a été créée au cours de la période d'évaluation).

5 enseignants-chercheurs ; 3,5 chercheurs ; 0,5 techniciens, ingénieurs et autres personnels ; 6 post-docs et doctorants.

Personnels ayant quitté l'entité pendant le contrat en cours (et nombre de mois cumulés passés dans l'entité au cours de cette période).

2 statutaires (64 mois) ; 9 doctorants (114 mois) ; 2 post-docs (48 mois).

Nombre de recrutements réalisés au cours de la période considérée et origine des personnels

Trond Saue (DR CNRS, section 13, mutation depuis LCQ Strasbourg, GMO, 01/09/2010), Radovan Bast (CR CNRS, section 4, recruté au concours, 01/10/2011, GMO).

Réalisations et produits de la recherche au cours de la période écoulée (1^{er} janvier 2009 - 30 juin 2014) :

- 1) Dans le cadre des activités relativistes, d'une part une nouvelle molécule chirale d'uranium, NUHFI, a été trouvée pour laquelle les calculs prédisent un déplacement du spectre vibrationnel des énantiomères d'un ordre de grandeur plus important que pour les systèmes connus (PCCP, sous presse). D'autre part, la combinaison des études expérimentales (ACME collaboration Yale/Harvard, Science 343 (2014) 269) et théoriques [ACL-GMO 8] a fourni une nouvelle borne supérieure pour le moment dipolaire électrique de l'électron permettant de contraindre des possibilités pour des théories au-delà du modèle standard.
- 2) Grâce à un nouvel algorithme et à une implémentation efficace du parallélisme massif dans le code QMC=Chem, nous avons effectué une simulation de Monte Carlo quantique sur une partie de peptide amyloïde en interaction avec un atome de cuivre (collaboration P. Faller LCC, Toulouse, ACL-GMO-33). Dans le même objectif, une IC basée sur les orbitales localisées a permis d'étudier l'insertion d'une molécule de H₂ dans un nanotube de carbone [ACL-GMO-43].

Bilan quantitatif des publications de l'entité.

Publications ACL internationales : 116, chapitres d'ouvrages : 10

Indiquer les **5 publications majeures** de l'entité (avec leur titre et en soulignant, dans le cas de publications communes, le nom du ou des membre(s) de l'entité).

1. Fleig, T.; Nayak, M. K. Electron Electric Dipole Moment and Hyperfine Interaction Constants for ThO. *Journal of Molecular Spectroscopy* **2014**, 300, 16-21.
2. Scemama, A.; Caffarel, M.; Oseret, E.; Jalby, W. Quantum Monte Carlo for large chemical systems: Implementing efficient strategies for petascale platforms and beyond. *Journal of Computational Chemistry* **2013**, 34, 938-951.
3. Michael Wormit, Małgorzata Olejniczak, Anna-Lena Deppenmeier, Anastasia Borschevsky, Trond Saue and Peter Schwerdtfeger, Strong enhancement of parity violation effects in chiral uranium compounds, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 17043.
4. Chang, C.; Calzado, C. J.; Ben Amor, N.; Sánchez-Marín, J.; Maynau, D. Multi-scale multireference configuration interaction calculations for large systems using localized orbitals: Partition in zones. *Journal of Chemical Physics* **2012**, 137, 104102/1-104102/12.
5. Bendazzoli, G. L.; El Khatib, M.; Evangelisti, S.; Leininger, T. The total Position Spread in mixed-valence compounds: A study on the H4+ model system, *Journal of Computational Chemistry* **2014**, 35, 802-808.

Indiquer **au maximum 5 documents majeurs** (autres que les publications) produits par l'entité (par exemple : rapport d'expertise, logiciel, corpus, protocole, brevet en licence d'exploitation...).

- 1) Logiciels: Dirac : <https://diracprogram.org>
- 2) Logiciel QMC-Chem : <http://qmcchem.ups-tlse.fr>

Indiquer **au maximum 5 faits illustrant le rayonnement ou l'attractivité académiques** de l'entité (par exemple : invitations à donner des conférences, organisation de colloques nationaux ou internationaux, réseaux collaboratifs, cofinancements, prix et distinctions...).

1. Invitations à donner des conférences (46 conférences invitées)
2. Organisation de colloques (4 colloques nationaux et internationaux organisés)
3. Création du GDR CORREL
4. Réseaux collaboratifs 4 ANR, 1 AO recherche du labex NEXT

Indiquer **au maximum 5 faits illustrant les interactions de l'entité avec son environnement socio-économique ou culturel** (par exemple : contrat industriel, collaboration à une exposition majeure, émission audiovisuelle, partenariats avec des institutions culturelles...).

- 1) Conférence grand-public devant les ouvriers de l'usine de fabrication des supercalculateurs BULL à Angers, le 7 Mars 2011
- 2) Mise en place et organisation de manifestations scientifiques « Universités en ville » faisant intervenir des enseignants chercheurs ou chercheurs de deux universités toulousaines. 11-12 février et 17 février 2009, Capitole, Toulouse. 2-7 mars 2009

Indiquer **les principales contributions de l'entité à des actions de formation** (par exemple : conception et coordination de modules de formation en master et en doctorat, accueil et suivi des doctorants, conception d'outils à vocation pédagogique, action de formation continue...).

1. Création/responsabilité du noeud Toulousain du réseau Erasmus Mundus TCCM (C. Marsden puis S. Evangelisti)
2. Parcours M1 de Chimie théorique. Création de l'enseignement à distance en Master Chimie Théorique (T. Leininger, R. Poteau/LPCNO).
3. Responsabilité du noeud Sud Ouest du RFCT (T. Leininger puis R. Poteau/LPCNO)
4. Enseignement en Master de Physique (Timo Fleig)



Présentation synthétique de l'entité

(dans le cas d'unités subdivisées en équipes internes,
on donnera une présentation synthétique par équipe)

Unité de recherche

Vague A : campagne d'évaluation 2014-2015

(la présentation ne devra pas dépasser un recto-verso)

Titre de l'entité

Intitulé de l'équipe : Modélisation, Agrégats et Dynamique (MAD)

Nom du responsable d'équipe pour le contrat en cours : Fernand Spiegelman

Nom du responsable de l'équipe pour le contrat à venir : Fernand Spiegelman

Effectifs de l'entité (au début du contrat en cours ; préciser si l'entité a été créée au cours de la période d'évaluation).

Entité déjà existante en début de contrat. 1 enseignants-chercheurs ; 4 chercheurs ; 1 doctorant.

Personnels ayant quitté l'entité pendant le contrat en cours (et nombre de mois cumulés passés dans l'entité au cours de cette période).

Personnels statutaires : Gérard Durand, décédé en juillet 2012.

Post-Doctorants : Antonio Gamboa (12 mois), Luis Fernando Oliveira (MAD)

Doctorants : Thomas Bouissou, Leo Dontot, Baptiste Joalland, Antoine Masson (50%).

Nombre de recrutements réalisés au cours de la période considérée et origine des personnels

Enseignants : Jérôme Cuny (MCF section 31, UPS, recruté au concours 2012).

Chercheurs : Aude. Simon (CR CNRS, section 13, mutation depuis l'IRAP, MAD, 01/09/2009).

Post-Docs : Antonio Gamboa (12 mois), Luis Fernando Oliveira (18 mois).

Doctorants actuels : C. Iftner (MAD), K. Korchagina (cotutelle avec la Russie, MAD).

Réalisations et produits de la recherche au cours de la période écoulée (1^{er} janvier 2009 - 30 juin 2014) :

- 1) Développement de la méthode DFTB dans le code deMonNano : traitement de très grands systèmes : application à des de boîtes de 500000 molécules d'eau (collaboration LCPQ/MAD-CALMIP avec l'aide d'A. Scemama, démonstration lauréate du méso-challenge mené par l'Equipex CALMIP@MESO [ACL-MAD-47])
- 2) Mise au point d'un modèle DFTB-Force field pour la spectroscopie et la dynamique moléculaire en matrice

inerte [ACL-MAD-3]

3) Développement d'algorithmes de dynamique non adiabatique [ACL-MAD-45]. Relaxation de l'énergie dans les agrégats et systèmes complexes [ACL-MAD-12, ACL-MAD-14].

4) Calculs des propriétés de transport dans des plasmas d'hélium d'intérêt médicaux.[ACL-MAD-7,ACL-MAD-8].

Bilan quantitatif des publications de l'entité.

Publications ACL internationales : 50

Indiquer les **5 publications majeures** de l'entité

A. Scemama; N. Renaon; M. Rapacioli, A Sparse Self-Consistent Field Algorithm and Its Parallel Implementation: Application to Density-Functional-Based Tight Binding *J. Chem. Theory Comput.*, **2014**, 10, 2344–2354.

Iftner, C.; Simon, A.; Korchagina, K.; Rapacioli, M.; Spiegelman, F. A density functional tight binding/force field approach to the interaction of molecules with rare gas clusters: Application to (C₆H₆)⁺⁰Ar_n clusters. *Journal of Chemical Physics* **2014**, 140, 034301.

Janeček, I.; Janča, T.; Naar, P.; Kalus, R.; Gadéa, F. X. Multiscale approach combining nonadiabatic dynamics with long-time radiative and non-radiative decay: dissociative ionization of heavy rare-gas tetramers revisited. *Journal of Chemical Physics* **2013**, 138, 044303–044314.

Chicheportiche, A.; Benhenni, M.; Yousfi, M.; Lepetit, B.; Kalus, R.; Gadéa, F. X. Ion collision cross sections and transport coefficients extended to intermediate energies and reduced electric fields for He²⁺ ions colliding with He. *Physical Review E* **2013**, 88, 043104

Heitz, M.-C.; Teixidor, L.; Nguyen-Thi, V.-O.; Spiegelman, F. Relaxation dynamics of photoexcited calcium deposited on argon clusters: theoretical simulation of time-resolved photoelectron spectra. *Journal of Physical Chemistry A* **2010**, 114, 3287–96.

Indiquer **au maximum 5 documents majeurs**

Logiciel DeMon Nano : <http://physics.jacobs-university.de/theine/research/deMon>

Indiquer **au maximum 5 faits illustrant le rayonnement ou l'attractivité académiques** de l'entité (par exemple : invitations à donner des conférences, organisation de colloques nationaux ou internationaux, réseaux collaboratifs, cofinancements, prix et distinctions...).

Invitations à donner des conférences (33 conférences invitées)

Organisation de colloques (3 colloques nationaux du GDR EMIE, un symposium international PAH and the Universe et un workshop CECAM-FR-GSO)

Création et direction du noeud CECAM-FR-GSO

Réseaux collaboratifs : 5 ANR (NUCLEA, DYNAMIX, GASPARIM, PARCS, DRAGS), 1 AO du labex NEXT (CIM3, contribution théorique à l'ERC NANOCOSMOS, GDR EMIE)

Indiquer **au maximum 5 faits illustrant les interactions de l'entité avec son environnement socio-économique ou culturel** (par exemple : contrat industriel, collaboration à une exposition majeure, émission audiovisuelle, partenariats avec des institutions culturelles...).

Contribution à la communication scientifique : Mathias Rapacioli est correspondant communication.

Journées portes-ouvertes de l'IRSAMC à chaque Fête de la Science

Contribution à la Novela, salon Infosup

Mise au point d'une borne interactive pour la démonstration/diffusion/vulgarisation de la chimie théorique auprès du grand public.

Indiquer **les principales contributions de l'entité à des actions de formation** (par exemple : conception et coordination de modules de formation en master et en doctorat, accueil et suivi des doctorants, conception d'outils à vocation pédagogique, action de formation continue...).

Responsabilité de l'UE « Méthodes de la Chimie quantique » en M2 de Chimie.

Présentation synthétique de l'entité

(dans le cas d'unités subdivisées en équipes internes,
on donnera une présentation synthétique par équipe)

Unité de recherche

Vague A : campagne d'évaluation 2014-2015

(la présentation ne devra pas dépasser un recto-verso)

Titre de l'entité

Intitulé de l'Equipe :

Photochimie Théorique et Computationnelle (Phototec)

Nom du directeur de l'unité ou de l'équipe pour le contrat en cours :

Fabienne Alary

Nom du directeur de l'unité ou de l'équipe pour le contrat à venir :

Fabienne Alary

Effectifs de l'entité (au début du contrat en cours ; préciser si l'entité a été créée au cours de la période d'évaluation).

Equipe déjà existante sous l'intitulé « Chimie des éléments d&f » en début de contrat. 3 enseignants-chercheurs ; 4 chercheurs ; 1 doctorant.

Personnels ayant quitté l'entité pendant le contrat en cours (et nombre de mois cumulés passés dans l'entité au cours de cette période).

Personnels statutaires : Colin Marsden (52 mois), Georges Trinquier (60 mois).

Post-Doctorants : Olivier Vieuxmaire (24 mois), Rémi Piau (12 mois), Thomas Guillon (12 mois).

Doctorants : Adrien Göttle (40 mois), Rémi Piau (33 mois).

Nombre de recrutements réalisés au cours de la période considérée et origine des personnels

Personnels statutaires : Isabelle Dixon (CR1 CNRS, stage puis mutation en provenance du LCC-CNRS UPR 8241 ; 63 mois).

Post-Doctorants : Olivier Vieuxmaire, Rémi Piau (ATER), Thomas Guillon (ATER).

Doctorants actuels : Juan Sanz-Garcia.

Réalisations et produits de la recherche au cours de la période écoulée (1^{er} janvier 2009 - 30 juin 2014) :

- 1) Mise en évidence du rôle crucial des états électroniques ³MC dans les propriétés photophysiques des complexes de ruthénium à la fois lors de la description mécanistique d'un chemin de photo-isomérisation à partir d'un profil d'énergie libre et de la rationalisation de la luminescence de complexes à ligand phosphoré.

- 2) Compréhension du rôle prépondérant des effets d'environnement sur les processus de photo-isomérisations du chromophore de la protéine photoactive jaune (PYP).

Bilan quantitatif des publications de l'entité.

35 publications dans des revues internationales à comité de lecture

Indiquer les **5 publications majeures** de l'entité

6. Boggio-Pasqua, M.; Robb, M. A.; Groenhof, G. Hydrogen bonding controls excited-state decay of the photoactive yellow protein chromophore. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13580–13581.
7. Heully, J.-L.; Alary, F.; Boggio-Pasqua, M. Spin-orbit effects on the photophysical properties of Ru(bpy)₃²⁺. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 184308.
8. Göttle, A. J.; Dixon, I. M.; Alary, F.; Heully, J.-L.; Boggio-Pasqua, M. Adiabatic versus nonadiabatic photoisomerization in photochromic ruthenium sulfoxide complexes: a mechanistic picture from density functional theory calculations. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9172–9174.
9. Dixon, I. M.; Alary, F.; Boggio-Pasqua, M.; Heully, J.-L. The (N₄C₂)²⁻ donor set as promising motif for bis(tridentate) iron(II) photoactive compounds. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 13369–13374.
10. Lebon, E.; Sylvain, R.; Piau, R. E.; Lanthony, C.; Pilmé, J.; Sutra, P.; Boggio-Pasqua, M.; Heully, J.-L.; Alary, F.; Juris, A.; Igau, A. Phosphoryl group as a strong σ -donor anionic phosphine-type ligand: A combined experimental and theoretical study on long-lived room temperature luminescence of the [Ru(tpy)(bpy)(Ph₂PO)]⁺ complex. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 1946–1948.

Indiquer **au maximum 5 faits illustrant le rayonnement ou l'attractivité académiques** de l'entité (par exemple : invitations à donner des conférences, organisation de colloques nationaux ou internationaux, réseaux collaboratifs, cofinancements, prix et distinctions...).

5. Invitations à donner des conférences (7 conférences invitées)
6. Réseaux collaboratifs 1 ANR, 1 AO recherche du labex NEXT.
7. Professeurs invités (visite de 5 professeurs dans l'équipe)

Indiquer **au maximum 5 faits illustrant les interactions de l'entité avec son environnement socio-économique ou culturel** (par exemple : contrat industriel, collaboration à une exposition majeure, émission audiovisuelle, partenariats avec des institutions culturelles...).

1. Contribution à la communication scientifique, en particulier avec la DR14 du CNRS : I. Dixon, chargée de mission à hauteur de 1 jour par semaine
2. Journées portes ouvertes de l'IRSAMC à chaque Fête de la Science
3. Mise au point d'une borne interactive pour la démonstration/ diffusion/vulgarisation de la chimie théorique auprès du grand public. http://borne.irsamc.ups-tlse.fr/20_IRSAMC/accueil.html

Indiquer **les principales contributions de l'entité à des actions de formation** (par exemple : conception et coordination de modules de formation en master et en doctorat, accueil et suivi des doctorants, conception d'outils à vocation pédagogique, action de formation continue...).

5. Création du nœud Toulousain du réseau Erasmus Mundus TCCM (C. Marsden)
6. Création des Parcours spéciaux de l'Université Paul Sabatier (C. Marsden, J.-M. Brotto, A. Legrand)
7. Responsabilité des Parcours spéciaux en L1 et L2 Chimie (F. Alary)

Annexe 1 : Fiche synthétique de l'unité



Présentation synthétique de l'entité

(dans le cas d'unités subdivisées en équipes internes,
on donnera une présentation synthétique par équipe)

Unité de recherche

Vague A : campagne d'évaluation 2014-2015

(la présentation ne devra pas dépasser un recto-verso)

Titre de l'entité

Intitulé de l'unité : Systèmes étendus et magnétisme (SEM)

Nom du directeur de l'équipe pour le contrat en cours : Nathalie Guihéry

Nom du directeur de l'équipe pour le contrat à venir : Nathalie Guihéry

Effectifs de l'entité (au début du contrat en cours ; préciser si l'entité a été créée au cours de la période d'évaluation).

Entité déjà existante en début de contrat. 3 enseignants-chercheurs ; 1 chercheur ; 2 doctorants.

Personnels ayant quitté l'entité pendant le contrat en cours (et nombre de mois cumulés passés dans l'entité au cours de cette période).

Personnels statutaires : J.-C. Barthelat (Emérite décédé 2011).

Doctorants Corentin Boilleau, Rémi Maurice, Renaud Ruamps

Nombre de recrutements réalisés au cours de la période considérée et origine des personnels

Chercheurs Hélène Bolvin (CR CNRS, section 13, mutation depuis LCQ Strasbourg, 01/09/2010), George Trinquier (DR CNRS, section 13, changement de groupe, 01/09/2013).

Post-Docs Eléna Malkin, Dayan Paez

Doctorants actuels V. Gopal-Chilkury

Réalisations et produits de la recherche au cours de la période écoulée (1^{er} janvier 2009 - 30 juin 2014) :

Indiquer les **résultats majeurs** obtenus par l'entité (une à trois lignes par résultat, au maximum 5 résultats majeurs). Ces résultats peuvent correspondre à tout type de production scientifique ou technique (publications, brevets, licences, logiciels...).

Un travail en collaboration avec des équipes d'expérimentateurs s'est intéressé à un complexe de Ni(II) dont le paramètre de ZFS atteint la valeur remarquable de $D = -120$ à -180 cm⁻¹. Des calculs ab initio associés à des techniques sophistiquées d'extraction d'information nous ont permis d'obtenir des valeurs en bon accord avec ces observations (-100 à -200 cm⁻¹) et d'expliquer cette valeur inhabituelle.

Bilan quantitatif des publications de l'entité.

Publications ACL internationales : 63

Indiquer les **5 publications majeures** de l'entité

1. Ruamps, R.; Maurice, R.; Batchelor, L. J.; Boggio-Pasqua, M.; Guillot, R.; Barra, A.-L.; Liu, J.; Bendeif, E. E.; Pillet, S.; Hill, S.; Mallah, T.; Guihéry, N. Giant Ising-type Magnetic Anisotropy in Trigonal Bipyramidal Ni(II) Complexes : Experiment and Theory. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135 (8), pp. 3017-3026
2. Campbell, V. E.; Bolvin, H.; Rivière, E.; Guillot, R.; Wernsdorfer, W.; Mallah, T. Structural and electronic dependence of the single-molecule-magnet behavior of dysprosium(III) complexes. *Inorganic Chemistry* **2014**, 53, 2598–2605.
3. Malrieu, J.-P.; Caballol, R.; Calzado, C. J.; De Graaf, C.; Guihéry, N. Magnetic Interactions in Molecules and Highly Correlated Materials: Physical Content, Analytical Derivation, and Rigorous Extraction of Magnetic Hamiltonians. *Chemical Reviews* **2014**, 114, 429–492.
4. Coulaud, E.; Malrieu, J.-P.; Guihéry, N.; Ferré, N. Additive Decomposition of the Physical Components of the Magnetic Coupling from Broken Symmetry Density Functional Theory Calculations. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2013**, 9, 3429–3436.
5. Chilkuri, V. G.; Trinquier, G.; Ben Amor, N.; Malrieu, J.-P.; Guihéry, N. In Search of Organic Compounds Presenting a Double Exchange Phenomenon. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2013**, 9, 4805–4815.

Indiquer **au maximum 5 documents majeurs**

Contribution au rapport de conjoncture 2014 de la section 13 (N. Guihéry).

Indiquer **au maximum 5 faits illustrant le rayonnement ou l'attractivité académiques** de l'entité (par exemple : invitations à donner des conférences, organisation de colloques nationaux ou internationaux, réseaux collaboratifs, cofinancements, prix et distinctions...).

1. Invitations à donner des conférences (16 conférences invitées)
2. Organisation de colloques (1 colloque international)
3. 1 ANR et 1 PEPS

Indiquer **au maximum 5 faits illustrant les interactions de l'entité avec son environnement socio-économique ou culturel** (par exemple : contrat industriel, collaboration à une exposition majeure, émission audiovisuelle, partenariats avec des institutions culturelles...).

1. Contribution à la Novela, salon Infosup
2. Contribution à un numéro spécial de l'Actualité Chimique sur la chimie théorique.
3. Parution du livre La science gouvernée, JP Malrieu, invitation à Culture Matin en 2012.
4. Intervention au cercle d'Alembert à Paris 9.
5. Partenariat avec une 1^{ère} S du lycée Saint-Sernin de Toulouse

Indiquer **les principales contributions de l'entité à des actions de formation** (par exemple : conception et coordination de modules de formation en master et en doctorat, accueil et suivi des doctorants, conception d'outils à vocation pédagogique, action de formation continue...).

1. Enseignement au Master Erasmus TCCM
2. Enseignement en Master de Physique et Chimie

Annexe 2 :
contractuelle

Lettre de mission

Une copie de la lettre de mission adressée au directeur d'unité de recherche en début de contrat, si elle existe, sera jointe au dossier.

Annexe 3 : Équipements, plateformes

En plus des centres de calcul régionaux (CALMIP) et nationaux (IDRIS, CINES), les équipes du laboratoire ont à leur disposition un ensemble de clusters dont les spécificités techniques les prédisposent à certains types de calcul. Nous disposons ainsi de plus de 800 cœurs de calcul.

Ces clusters sont administrés par David Sanchez aidé par Eric Colledani. Anthony Scemama a aussi fortement contribué à l'optimisation des systèmes de calcul.

Cluster LPQSV6 :

Ce cluster accueille des calculs qui ont besoin de beaucoup de mémoire vive, pas beaucoup de cœurs et des accès disques rapides. Le système Lustre a été ajouté peu de temps après la mise en production de ce cluster, ce qui a amené un espace disque plus volumineux et des accès en lecture/écriture beaucoup plus rapides. Les logiciels utilisés principalement sont la chaîne de calcul du laboratoire CASDI/CASDILOC et Molcas. Ce cluster est constitué de serveurs hétérogènes de marque Dell et Hewlett-Packard, que ce soit du point de vue processeurs, quantité de mémoire vive et espace disque.

Master :	HP xw4550 Workstation	
Nœuds :	Dell PowerEdge T610	16 cœurs
	Dell PowerEdge R910	64 cœurs
	Dell PowerEdge R710	24 cœurs
	HP Proliant DL180 G6	16 cœurs
	HP Proliant DL180 G6	12 cœurs
	2 * Dell PowerEdge R900	16 cœurs
	6 * Dell PowerEdge 2900	8 cœurs
	Dell PowerEdge T610	8 cœurs
	4 * Dell PowerEdge R620	8 cœurs soit un total de 252 cœurs.
Lustre :	HP Proliant DL160 G6	système de gestion de fichiers
	2 * HP Proliant DL180 G6	gestion des disques durs

Cluster LPQSV3 :

Ce cluster accueille des calculs très parallèles. Les logiciels utilisés principalement sont Nwchem, ORCA et QMC.

Master :	Dell PowerEdge T610
Noeuds :	6* Dell PowerEdge R815 24 cœurs soit un total de 144 cœurs.

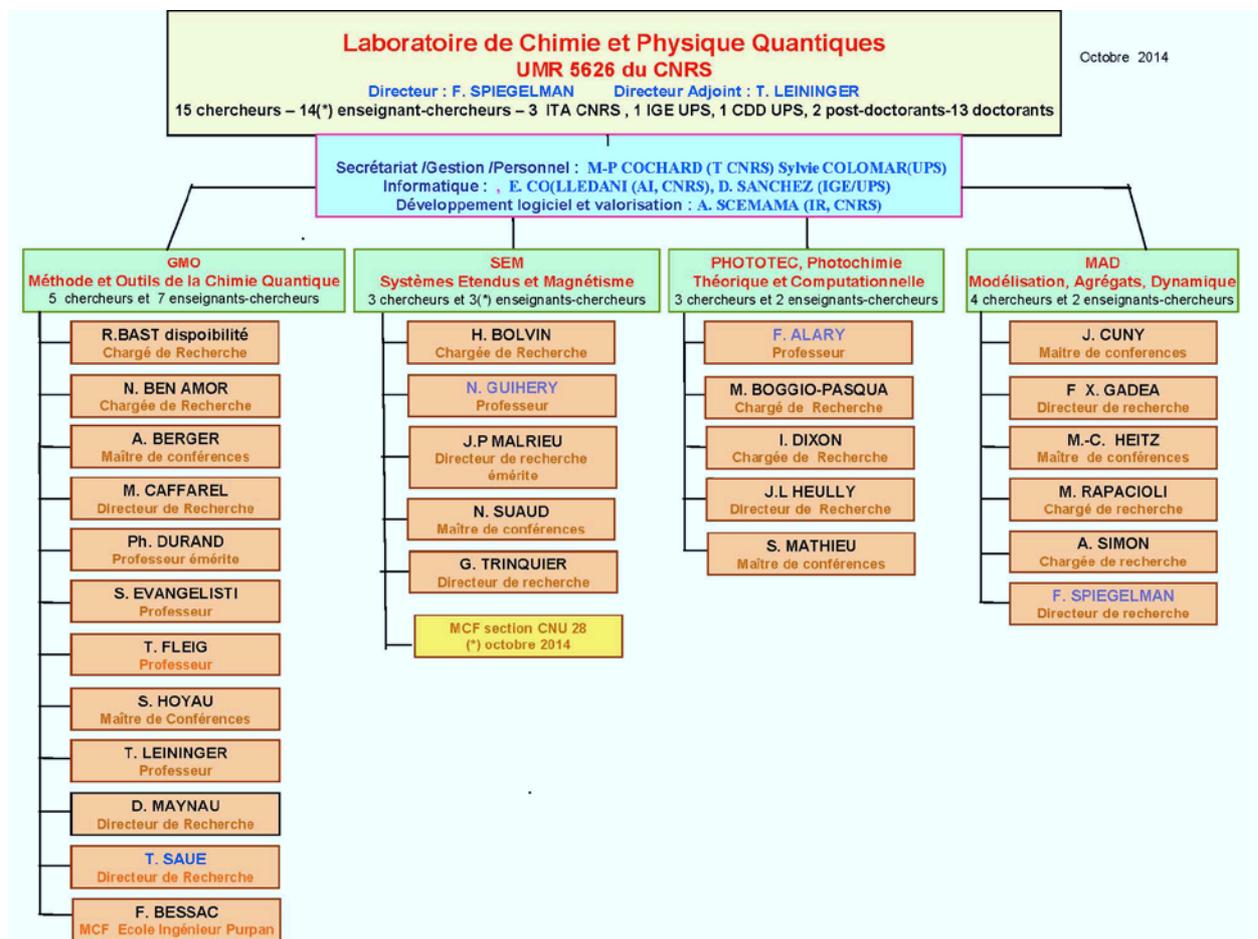
Cluster LPQSV7:

Ce cluster de calculs n'a pas de spécificités en termes de nombre de cœurs ou de mémoire vive. Il accueille tous types de calculs standards.

Master :	Dell PowerEdge 1900
Nœuds :	14 * Dell PowerEdge R620 de 32 cœurs soit un total de 448 cœurs.

Annexe 4 : Organigramme fonctionnel

Une présentation schématique du mode d'organisation de l'unité de recherche sera jointe au dossier.



Annexe 5 : Règlement intérieur

Le laboratoire n'a pas de règlement intérieur spécifique. Il applique ceux du CNRS et de l'Université Paul Sabatier.

Annexe 6 : Liste des réalisations et produits de la recherche

Cette liste sera répartie selon les trois rubriques indiquées dans le dossier : 1) la production scientifique ; 2) les indices de rayonnement et d'attractivité académiques ; 3) les produits destinés à des acteurs du monde social, économique et culturel.

On classera les réalisations selon la subdivision en équipes internes ou en thèmes, si l'unité de recherche est organisée de cette manière. Les produits communs à plusieurs équipes internes seront regroupés dans une rubrique spécifique.

Dans le cas de publications cosignées par plusieurs personnes, les noms des membres de l'unité de recherche, de l'équipe interne ou du thème seront soulignés dans la liste des co-auteurs.

Pour les personnels recrutés au cours des cinq dernières années, les produits réalisés dans leur unité de recherche d'origine seront mentionnés dans une liste séparée.

A6.1. Production commune de l'unité

A6.1.1. Articles dans des revues internationales et nationales à comité de lecture

Nous donnons ici la liste des publications dans des journaux d'audience internationale à comité de lecture comportant des membres appartenant à deux équipes au moins. Les communications relevant de travaux inter-équipes sont données dans les rubriques propres à chaque équipe.

On trouve ci-dessous des collaborations GMO-SEM, PTC-SEM, PTC-GMO, MAD-GMO.

2013

- (ACL-1) Chilkuri, V. G.; Trinquier, G.; Ben Amor, N.; Malrieu, J.-P.; Guihéry, N. In Search of Organic Compounds Presenting a Double Exchange Phenomenon. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2013**, *9*, 4805–4815.
- (ACL-2) Ruamps, R.; Maurice, R.; Batchelor, L. J.; Boggio-Pasqua, M.; Guillot, R.; Barra, A.-L.; Liu, J.; Bendeif, E. E.; Pillet, S.; Hill, S.; Mallah, T.; Guihéry, N. Giant Ising-type Magnetic Anisotropy in Trigonal Bipyramidal Ni(II) Complexes : Experiment and Theory. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 3017–3026.

2012

- (ACL-3) Krah, T.; Suaud, N.; Zanchet, A.; Robert, V.; Ben Amor, N. Vacancy-Induced Deformation in a CoFe Prussian Blue Analogue - A Theoretical Investigation. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2012**, *2012*, 5777–5783.
- (ACL-4) Malrieu, J.-P.; Trinquier, G. A recipe for geometry optimization of diradicalar singlet states from broken-symmetry calculations. *Journal of Physical Chemistry A* **2012**, *116*, 8226–37.
- (ACL-5) Maynaud, D.; Bolvin, H.; Van Den Heuvel, W.; Bénard, M.; Rohmer, M.-M.; Ben Amor, N. Ferromagnetic coupling induced by spin-orbit coupling in dipyrindylamide linear trinuclear Cu-Pd-Cu and Cu-Pt-Cu complexes. *Comptes Rendus Chimie* **2012**, *15*, 170–175.
- (ACL-6) Tabookht, Z.; López, X.; De Graaf, C.; Guihéry, N.; Suaud, N.; Ben Amor, N. Rationalization of the behavior of M₂(CH₃CS₂)₄I (M = Ni, Pt) chains at room temperature from periodic density functional theory and ab initio cluster calculations. *Journal of Computational Chemistry* **2012**, *33*, 1748–61.

2011

- (ACL-7) Hoyau, S.; Maynaud, D.; Malrieu, J.-P. A regionally contracted multireference configuration interaction method: general theory and results of an incremental version. *Journal of Chemical Physics* **2011**, *134*, 054125/1–054125/12.
- (ACL-8) Rota, J.-B.; Knecht, S.; Fleig, T.; Ganyushin, D.; Saue, T.; Neese, F.; Bolvin, H. Zero field splitting of the

chalcogen diatomics using relativistic correlated wave-function methods. *Journal of Chemical Physics* **2011**, *135*, 114106.

- (ACL-9) Térencio, T.; Bastardis, R.; Suaud, N.; Maynau, D.; Bonvoisin, J.; Malrieu, J.-P.; Calzado, C. J.; Guihéry, N. Physical analysis of the through-ligand long-distance magnetic coupling: spin-polarization versus Anderson mechanism. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 12314–12320.
- (ACL-10) Trinquier, G.; Suaud, N.; Guihéry, N.; Malrieu, J.-P. Designing magnetic organic lattices from high-spin polycyclic units. *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 3020–36.

2010

- (ACL-11) Alary, F.; Heully, J.-L.; Scemama, A.; Garreau-de Bonneval, B.; Chane-Ching, K. I.; Caffarel, M. Structural and optical properties of a neutral Nickel bisdithiolene complex: density functional versus ab initio methods. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling* **2010**, *126*, 243–255.
- (ACL-12) Caffarel, M.; Malrieu, J.-P.; Poteau, R.; Ramirez-Solis, A. Jean-Pierre Daudey, a scientific itinerary. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling* **2010**, *126*, 99–108.
- (ACL-13) Gomes, A. S. P.; Visscher, L.; Bolvin, H.; Saue, T.; Knecht, S.; Fleig, T.; Eliav, E. The electronic structure of the triiodide ion from relativistic correlated calculations: a comparison of different methodologies. *Journal of Chemical Physics* **2010**, *133*, 064305.
- (ACL-14) Joalland, B.; Rapacioli, M.; Simon, A.; Joblin, C.; Marsden, C. J.; Spiegelman, F. Molecular Dynamics Simulations of Anharmonic Infrared Spectra of [SiPAH]⁺ π -Complexes. *Journal of Physical Chemistry A* **2010**, *114*, 5846–5854.
- (ACL-15) Monari, A.; Maynau, D.; Malrieu, J.-P. Determination of spin Hamiltonians from projected single reference configuration interaction calculations. I. Spin 1/2 systems. *Journal of Chemical Physics* **2010**, *133*, 044106/1–044106/11.
- (ACL-16) Trinquier, G.; Suaud, N.; Malrieu, J.-P. Theoretical design of high-spin polycyclic hydrocarbons. *Chemistry - A European Journal* **2010**, *16*, 8762–72.

2009

- (ACL-17) Heully, J.-L.; Malrieu, J.-P. Exploiting the flexibility of intermediate effective Hamiltonians. *Chemical Physics* **2009**, *356*, 76–85.
- (ACL-18) Joalland, B.; Simon, A.; Marsden, C. J.; Joblin, C. Signature of [SiPAH]⁺ π -complexes in the interstellar medium. *Astronomy and Astrophysics* **2009**, *494*, 969 – 976.

A6.2. Equipe GMO

A6.2.1. Production de l'équipe GMO

A6.2.1.1. Articles dans des revues internationales et nationales à comité de lecture

2014

- (ACL-GMO-1) Bendazzoli, G. L.; El Khatib, M.; Evangelisti, S.; Leininger, T. The total Position Spread in mixed-valence compounds: A study on the H₄⁺ model system, *Journal of Computational Chemistry* **2014**, *35*, 802-808.
- (ACL-GMO-2) Calzado, C. J.; Evangelisti, S. Exchange interactions in [2 × 2] Cu(II) grids: on the reliability of the fitting spin models. *Dalton Transactions* **2014**, *43*, 2988–2996.
- (ACL-GMO-3) Chaieb, M.; Habli, H.; Mejrissi, L.; Oujia, B.; Gadéa, F. X. Ab initio spectroscopic study for the NaRb molecule in ground and excited states. *International Journal of Quantum Chemistry* **2014**, *114*, 731–747.
- (ACL-GMO-4) El Khatib, M.; Leininger, T.; Bendazzoli, G. L.; Evangelisti, S. Computing the Position-Spread tensor in the CAS-SCF formalism. *Chemical Physics Letters* **2014**, *591*, 58–63.
- (ACL-GMO-5) El Khatib, M.; Evangelisti, S.; Leininger, T.; Bendazzoli, G. L. Partly saturated polyacene structures: a theoretical study. *Journal of Molecular Modeling*, **2014**, in press. DOI 10.1007/s00894-014-2284-7.
- (ACL-GMO-6) El Khatib, M.; Bendazzoli, G. L.; Evangelisti, S.; Helal, W.; Leininger, T.; Tenti, L.; Angeli, C. Beryllium dimer: a bond based on non-dynamical correlation. *Journal of Physical Chemistry A*. in press. DOI 10.1021/jp503145u.
- (ACL-GMO-7) Gao, B.; Ringholm, M.; Bast, R.; Ruud, K.; Thorvaldsen, A. J.; Jaszunski, M. Analytic Density Functional Theory Calculations of Pure Vibrational Hyperpolarizabilities: The First Dipole Hyperpolarizability of Retinal and Related Molecules. *Journal of Physical Chemistry A* **2014**, *118*, 748–756.
- (ACL-GMO-8) Fleig, T.; Nayak, M. K. Electron Electric Dipole Moment and Hyperfine Interaction Constants for ThO. *Journal of Molecular Spectroscopy* **2014**, *300*, 16-21.
- (ACL-GMO-9) Hedegård, E. D.; Stefan, K.; Ulf, R.; Jacob, K.; Saue, T. Theoretical 57Fe Mössbauer spectroscopy: isomer shifts of [Fe]-hydrogenase intermediates. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16*, 4853.
- (ACL-GMO-10) Krah, T.; Ben Amor, N.; Maynau, D.; Berger, J. A.; Robert, V. A rational reduction of CI expansions: combining localized molecular orbitals and selected charge excitations. *Journal of Molecular Modeling* **2014**, *20*, 2240.
- (ACL-GMO-11) Krah, T.; Ben Amor, N.; Robert, V. Switching magnetic interactions in the NiFe Prussian Blue Analogue: an ab initio inspection. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16*, 9509–9514.
- (ACL-GMO-12) Rossi, E.; Evangelisti, S.; Lagana, A.; Monari, A.; Rampino, S.; Verdicchio, M.; Baldrige, K. K.; Bendazzoli, G. L.; Borini, S.; Cimiraglia, R.; Angeli, C.; Kallay, P.; Lüthi, H. P.; Ruud, K.; Sánchez-Marín, J.; Scemama, A.; Szalay, P. G.; Tajti, A. Code interoperability and standard data formats in quantum chemistry and quantum dynamics: The Q5/D5Cost data model. *Journal of Computational Chemistry* **2014**, *35*, 611–621.

2013

- (ACL-GMO-13) Abdessalem, K.; Mejrissi, L.; Issaoui, N.; Oujia, B.; Gadéa, F. X. One and Two-Electron Investigation of Electronic Structure for Ba+Xe and BaXe van der Waals Molecules in a Pseudopotential Approach. *Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117*, 8925–8938.
- (ACL-GMO-14) Allard, N. F.; Deguilhem, B.; Monari, A.; Gadéa, F. X.; Kielkopf, J. F. Blue satellites on He lines due to He-He collisions. *Astronomy and Astrophysics* **2013**, *559*, A70 (8 P.).
- (ACL-GMO-15) Angeli, C.; Bendazzoli, G. L.; Evangelisti, S. The localization tensor for the H₂ molecule: Closed formulae for the Heitler-London and related wavefunctions and comparison with full configuration interaction. *Journal of Chemical Physics* **2013**, *138*, 054314/1–054314/9.

- (ACL-GMO-16) Bandeira, N. A. G.; Maynau, D.; Robert, V.; Le Guennic, B. Do π - π stacking interactions really play a role in the magnetic coupling mechanisms of $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-CH}_3\text{COO})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_{n+}$ (L = heterocyclic base, n = 0, 2) complexes? An ab initio inspection. *Inorganic Chemistry* **2013**, *52*, 7980–7986.
- (ACL-GMO-17) Bessac, F.; Hoyau, S. Pesticide interaction with environmentally important cations: A theoretical study of atrazine in interaction with two Ca^{2+} cations. *Computational and Theoretical Chemistry* **2013**, *1022*, 6–13.
- (ACL-GMO-18) Brea, O.; El Khatib, M.; Angeli, C.; Bendazzoli, Gian, L.; Evangelisti, S.; Leininger, T. The behavior of the Position-Spread Tensor in Diatomic Systems. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2013**, *5*, 43 P.
- (ACL-GMO-19) Chaudret, R.; Gresh, N.; Cisneros, A.; Scemama, A.; Piquemal, J.-P. Further refinements of next-generation force fields – Nonempirical localization of off-centered points in molecules. *Canadian Journal of Chemistry* **2013**, *91*, 804–810.
- (ACL-GMO-20) Dardouri, R.; Habli, H.; Oujia, B.; Gadéa, F. X. Ab Initio Diabatic energies and dipole moments of the electronic states of RbLi molecule. *Journal of Computational Chemistry* **2013**, *34*, 2091–2099.
- (ACL-GMO-21) Durand, P.; Paidarová, I. Extracting complex resonance energies from real calculations. *Journal of Physics B* **2013**, *46*, 075001 (6P.).
- (ACL-GMO-22) Fleig, T.; Nayak, M. K. Electron electric-dipole-moment interaction constant for HfF^+ from relativistic correlated all-electron theory. *Physical Review A* **2013**, *88*, 032514 (6 pages).
- (ACL-GMO-23) Giner, E.; Bendazzoli, G. L.; Evangelisti, S.; Monari, A. Full-configuration-interaction study of the metal-insulator transition in model systems: Peierls dimerization in H n rings and chains. *Journal of Chemical Physics* **2013**, *138*, 074315/1–074315/8.
- (ACL-GMO-24) Giner, E.; Scemama, A.; Caffarel, M. Using perturbatively selected configuration interaction in quantum Monte Carlo calculations. *Canadian Journal of Chemistry* **2013**, *91*, 879–885.
- (ACL-GMO-25) Helal, W.; Evangelisti, S.; Leininger, T.; Monari, A. A FCI benchmark on beryllium dimer: The lowest singlet and triplet states. *Chemical Physics Letters* **2013**, *568*, 49–54.
- (ACL-GMO-26) Hubert, M.; Jeppe, O.; Loras, I.; Fleig, T. General active space commutator-based coupled cluster theory of general excitation rank for electronically excited states: Implementation and application to ScH. *Journal of Chemical Physics* **2013**, *139*, 194106.
- (ACL-GMO-27) Iliáš, M.; Jensen, H. J. A.; Bast, R.; Saue, T. Gauge origin independent calculations of molecular magnetisabilities in relativistic four-component theory. *Molecular Physics* **2013**, *111*, 1373–1381.
- (ACL-GMO-28) Khemiri, N.; Dardouri, R.; Oujia, B.; Gadéa, F. X. Ab Initio Investigation of Electronic Properties of the Magnesium Hydride Molecular Ion. *Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117*, 8915–8924.
- (ACL-GMO-29) Lagana, A.; Rossi, E.; Evangelisti, S. Cooperative modelling and design on the computing grid: data, flux and knowledge interoperability. *Journal of Molecular Modeling* **2013**, *19*, 215–4222.
- (ACL-GMO-30) Mejrissi, L.; Habli, H.; Ghalla, H.; Oujia, B.; Gadéa, F. X. Adiabatic ab Initio Study of the BaH^+ Ion Including High Energy Excited States. *Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117*, 5503–5517.
- (ACL-GMO-31) Pathak, S.; Bast, R.; Ruud, K. Multiconfigurational Self-Consistent Field Calculations of the Magnetically Induced Current Density Using Gauge-Including Atomic Orbitals. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2013**, *9*, 2189–2198.
- (ACL-GMO-32) Saleh, N.; Zrig, S.; Roisnel, T.; Guy, L.; Bast, R.; Saue, T.; Darquié, B.; Crassous, J. A chiral rhenium complex with predicted high parity violation effects: synthesis, stereochemical characterization by VCD spectroscopy and quantum chemical calculations. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15*, 10952–10959.
- (ACL-GMO-33) Scemama, A.; Caffarel, M.; Oseret, E.; Jalby, W. Quantum Monte Carlo for large chemical systems: Implementing efficient strategies for petascale platforms and beyond. *Journal of Computational Chemistry* **2013**, *34*, 938–951.

- (ACL-GMO-34) Sen, S.; Shee, A.; Mukherjee, D. A study of the ionisation and excitation energies of core electrons using a unitary group adapted state universal approach. *Molecular Physics* **2013**, *111*, 2625–2639.
- (ACL-GMO-35) Shee, A.; Sen, S.; Mukherjee, D. Exploration of Various Aspects of UGA-SUMRCC: Size Extensivity, Possible Use of Sufficiency Conditions, and an Extension for Direct Determination of Energy Differences. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2013**, *9*, 2573–2590.
- (ACL-GMO-36) Toulouse, J.; Rebolini, E.; Gould, T.; Dobson, J. F.; Seal, P.; Angyán, J. G. Assessment of range-separated time-dependent density-functional theory for calculating C6 dispersion coefficients. *Journal of Chemical Physics* **2013**, *138*, 194106.
- (ACL-GMO-37) Verdicchio, M.; Bendazzoli, G. L.; Evangelisti, S.; Leininger, T. Surprising electronic structure of the BeH-dimer: a full-configuration-interaction study. *Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117*, 192–199.
- 2012**
- (ACL-GMO-38) Allard, N. F.; Monari, A.; Deguilhem, B.; Gadéa, F. X. Comparative Study of Emission Spectra of He(3S)-He(2P) at 706 and 728 nm Due to the Triplet and Singlet Transitions. *Journal of Physics: Conference Series* **2012**, *397*, 012035/1–012035/3.
- (ACL-GMO-39) Belyaev, A. K.; Barklem, P. S.; Gadéa, F. X.; Vlasov, D. V. Low-Energy Inelastic Na + H Collisions. *Journal of Physics: Conference Series* **2012**, *388*, 092001.
- (ACL-GMO-40) Bendazzoli, G. L.; Evangelisti, S.; Monari, A. Asymptotic analysis of the localization spread and polarizability of 1-D noninteracting electrons. *International Journal of Quantum Chemistry* **2012**, *112*, 653–664.
- (ACL-GMO-41) Berger, J. A.; Reining, L.; Sottile, F. Efficient calculation of the polarizability: a simplified effective-energy technique. *European Physical Journal B* **2012**, *85*, 326.
- (ACL-GMO-42) Berger, J. A.; Reining, L.; Sottile, F. Efficient GW calculations for SnO₂, ZnO, and rubrene: The effective-energy technique. *Physical Review B* **2012**, *85*, 085126.
- (ACL-GMO-43) Chang, C.; Calzado, C. J.; Ben Amor, N.; Sánchez-Marín, J.; Maynau, D. Multi-scale multireference configuration interaction calculations for large systems using localized orbitals: Partition in zones. *Journal of Chemical Physics* **2012**, *137*, 104102/1–104102/12.
- (ACL-GMO-44) Dardouri, R.; Habli, H.; Oujia, B.; Gadéa, F. X. Theoretical study of the electronic structure of KLi molecule: Adiabatic and diabatic potential energy curves and dipole moments. *Chemical Physics* **2012**, *399*, 65–79.
- (ACL-GMO-45) Dardouri, R.; Issa, K.; Oujia, B.; Gadéa, F. X. Theoretical study of the electronic structure of LiX and NaX (X = Rb, Cs) molecules. *International Journal of Quantum Chemistry* **2012**, *112*, 2724–2734.
- (ACL-GMO-46) El Khatib, M.; Evangelisti, S.; Leininger, T.; Bendazzoli, G. L. A theoretical study of closed polyacene structures. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14*, 15666–76.
- (ACL-GMO-47) Fleig, T. Invited review: Relativistic wave-function based electron correlation methods. *Chemical Physics* **2012**, *395*, 2–15.
- (ACL-GMO-48) Hubert, M.; Sørensen, L. K.; Olsen, J.; Fleig, T. Excitation energies from relativistic coupled-cluster theory of general excitation rank: Initial implementation and application to the silicon atom and to the molecules XH (X = As, Sb, Bi). *Physical Review A* **2012**, *86*, 012503 [16 pages].
- (ACL-GMO-49) Jendoubi, I.; Berriche, H.; Ben Ouada, H.; Gadéa, F. X. Structural and spectroscopic study of the LiRb molecule beyond the Born-Oppenheimer approximation. *Journal of Physical Chemistry A* **2012**, *116*, 2945–60.
- (ACL-GMO-50) Knecht, S.; Saue, T. Nuclear size effects in rotational spectra: A tale with a twist. *Chemical Physics* **2012**, *401*, 103–112
- (ACL-GMO-51) Kullie, O.; Saue, T. Range-separated density functional theory: A 4-component relativistic study of the rare gas dimers He₂, Ne₂, Ar₂, Kr₂, Xe₂, Rn₂ and Uuo₂. *Chemical Physics* **2012**, *395*, 54.

- (ACL-GMO-52) Olejniczak, M.; Bast, R.; Saue, T.; Pecul, M. A simple scheme for magnetic balance in four-component relativistic Kohn-Sham calculations of nuclear magnetic resonance shielding constants in a Gaussian basis. *Journal of Chemical Physics* **2012**, *136*, 014108.
- (ACL-GMO-53) Rampino, S.; Monari, A.; Rossi, E.; Evangelisti, S.; Lagana, A. A priori modeling of chemical reactions on computational grid platforms: Workflows and data models. *Chemical Physics* **2012**, *39*, 192–198.
- (ACL-GMO-54) Sulzer, D.; Norman, P.; Saue, T. Atomic C 6 dispersion coefficients: a four-component relativistic Kohn-Sham study. *Molecular Physics* **2012**, *110*, 2535–2541.
- (ACL-GMO-55) Tecmer, P.; Bast, R.; Ruud, K.; Visscher, L. Charge-Transfer Excitations in Uranyl Tetrachloride ([UO₂Cl₄]²⁻): How Reliable are Electronic Spectra from Relativistic Time-Dependent Density Functional Theory? *Journal of Physical Chemistry A* **2012**, *116*, 7397–7404.
- (ACL-GMO-56) Veis, L.; Višňák, J.; Fleig, T.; Knecht, S.; Saue, T.; Visscher, L.; Pittner, J. Relativistic quantum chemistry on quantum computers. *Physical Review A* **2012**, *85*, 030304.
- (ACL-GMO-57) Verdicchio, M.; Evangelisti, S.; Leininger, T.; Monari, A. On the triplet ground state of tetrahedral X₄ clusters (X = Li, Na, K, Cu). *Journal of Chemical Physics* **2012**, *136*, 094301–094307.

2011

- (ACL-GMO-58) Amaro-Estrada, J. I.; Scemama, A.; Caffarel, M.; Ramirez-Solis, A. On the stability of Be₃: A benchmark complete active space self-consistent field + averaged quadratic coupled cluster study. *Journal of Chemical Physics* **2011**, *135*, 104311/1–104311/7.
- (ACL-GMO-59) Assaraf, R.; Caffarel, M.; Kollias, C. Chaotic versus Nonchaotic Stochastic Dynamics in Monte Carlo Simulations: A Route for Accurate Energy Differences in N-Body Systems. *Physical Review Letters* **2011**, *106*, 150601/1–150601/4.
- (ACL-GMO-60) Barklem, P. S.; Belyaev, A. K.; Guitou, M.; Feautrier, N.; Gadéa, F. X.; Spielfiedel, A. On inelastic hydrogen atom collisions in stellar atmospheres. *Astronomy and Astrophysics* **2011**, *530*, A94.
- (ACL-GMO-61) Badri Z.; Pathak, S.; Fliegl, H.; Rashidi-Ranjbar, P.; Bast, R.; Marek, R.; Foroutan-Nejad, C.; Ruud, K. All-Metal Aromaticity: Revisiting the Ring Current Model among Transition Metal Clusters. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2013**, *9*, 4789–4796.
- (ACL-GMO-62) Bast, R.; Koers, A.; Gomes, A. S. P.; Iliáš, M.; Visscher, L.; Schwerdtfeger, P.; Saue, T. Analysis of parity violation in chiral molecules. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 864–76.
- (ACL-GMO-63) Ben Amor, N.; Bessac, F.; Hoyau, S.; Maynau, D. Direct selected multireference configuration interaction calculations for large systems using localized orbitals. *Journal of Chemical Physics* **2011**, *35*, 014101/1–014101/14.
- (ACL-GMO-64) Bendazzoli, G. L.; Evangelisti, S.; Monari, A. Full-configuration-interaction study of the metal-insulator transition in a model system: Hn linear chains n=4, 6,..., 16. *International Journal of Quantum Chemistry* **2011**, *111*, 3416–3423.
- (ACL-GMO-65) Bessac, F.; Hoyau, S. Pesticide interaction with environmentally important cations: A theoretical study of atrazine. *Computational and Theoretical Chemistry* **2011**, *966*, 284–298.
- (ACL-GMO-66) Braïda, B.; Toulouse, J.; Caffarel, M.; Umrigar, C. J. Quantum Monte Carlo with Jastrow-valence-bond wave functions. *Journal of Chemical Physics* **2011**, *134*, 084108.
- (ACL-GMO-67) Calzado, C. J.; Maynau, D. Evaluation of magnetic terms in Cu₄O₄ cubane-like systems from selected configuration interaction calculations: a case study of polynuclear transition-metal systems. *Journal of Chemical Physics* **2011**, *135*, 194704/1–194704/10.
- (ACL-GMO-68) Calzado, C. J.; Monari, A.; Evangelisti, S. Heisenberg behavior of some carbon-beryllium compounds: How well truncated-CI approaches work. *Journal of Computational Chemistry* **2011**, *32*, 315–324.
- (ACL-GMO-69) Costuas, K.; Cador, O.; Justaud, F.; Le Stang, S.; Paul, F.; Monari, A.; Evangelisti, S.; Toupet, L.; Lapinte, C.;

Halet, J.-F. 3,5-Bis(ethynyl)pyridine and 2,6-bis(ethynyl)pyridine spanning two Fe(Cp*)(dppe) units: role of the nitrogen atom on the electronic and magnetic couplings. *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 12601–22.

- (ACL-GMO-70) De La Lande, A.; Salahub, D. R.; Maddaluno, J.; Scemama, A.; Pilmé, J.; Parisel, O.; Gérard, H.; Caffarel, M.; Piquemal, J.-P. Spin-driven activation of dioxygen in various metalloenzymes and their inspired models. *Journal of Computational Chemistry* **2011**, *32*, 1178–1182.
- (ACL-GMO-71) Durand, P.; Paidarová, I. Towards a unified formulation of dynamics and thermodynamics. I. From microscopic to macroscopic time scales. *International Journal of Quantum Chemistry* **2011**, *111*, 225–236.
- (ACL-GMO-72) Gaied, W.; Habli, H.; Oujia, B.; Gadéa, F. X. Theoretical study of the MgAr molecule and its ion Mg+Ar: potential energy curves and spectroscopic constants. *European Physical Journal D* **2011**, *62*, 371–378.
- (ACL-GMO-73) Habli, H.; Dardouri, R.; Oujia, B.; Gadéa, F. X. Ab initio adiabatic and diabatic energies and dipole moments of the CaH⁺ molecular ion. *Journal of Physical Chemistry A* **2011**, *115*, 14045–53.
- (ACL-GMO-74) Habli, H.; Ghalla, H.; Oujia, B.; Gadéa, F. X. Ab initio study of spectroscopic properties of the calcium hydride molecular ion. *European Physical Journal D* **2011**, *64*, 5–19.
- (ACL-GMO-75) Paidarová, I.; Durand, P. Towards a unified formulation of dynamics and thermodynamics II. Dissipative processes and entropy production. *International Journal of Quantum Chemistry* **2011**, *111*, 237–244.
- (ACL-GMO-76) Saue, T. Relativistic Hamiltonians for Chemistry : A Primer. *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 3077–3094.
- (ACL-GMO-77) Knecht, S.; Fux, S.; Van Meer, R.; Visscher, L.; Reiher, M.; Saue, T. Mössbauer spectroscopy for heavy elements: a relativistic benchmark study of mercury. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling* **2011**, *129*, 631–650
- (ACL-GMO-78) Scemama, A.; Caffarel, M.; Chaudret, R.; Piquemal, J.-P. Electron Pair Localization Function (EPLF) for Density Functional Theory and ab Initio Wave Function-Based Methods: A New Tool for Chemical Interpretation. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2011**, *7*, 618–624.
- (ACL-GMO-79) Sørensen, L. K.; Olsen, J.; Fleig, T. Two- and four-component relativistic generalized-active-space coupled cluster method: Implementation and application to BiH. *Journal of Chemical Physics* **2011**, *134*, 214102.
- (ACL-GMO-80) Sulzer, D.; Olejniczak, M.; Bast, R.; Saue, T. 4-Component relativistic magnetically induced current density using London atomic orbitals. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 20682–9.
- (ACL-GMO-81) Verdicchio, M.; Evangelisti, S.; Leininger, T.; Sánchez-Marín, J.; Monari, A. Coupled-Cluster study of “no-pair” bonding in the tetrahedral Cu₄ cluster. *Chemical Physics Letters* **2011**, *503*, 215–219.

2010

- (ACL-GMO-82) Barklem, P. S.; Belyaev, A. K.; Dickinson, A. D.; Gadéa, F. X. Inelastic Na+H collision data for non-LTE applications in stellar atmospheres. *Astronomy and Astrophysics* **2010**, *519*, 20.
- (ACL-GMO-83) Belyaev, A. K.; Barklem, P. S.; Dickinson, A. S.; Gadéa, F. X. Cross sections for low-energy inelastic H + Na collisions. *Physical Review A* **2010**, *81*, 32706–32717.
- (ACL-GMO-84) Bendazzoli, G. L.; Evangelisti, S.; Monari, A.; Resta, R. Kohn’s localization in the insulating state: One-dimensional lattices, crystalline versus disordered. *Journal of Chemical Physics* **2010**, *133*, 064703/1–064703/7.
- (ACL-GMO-85) Bouabça, T.; Braidia, B.; Caffarel, M. Multi-Jastrow trial wavefunctions for electronic structure calculations with quantum Monte Carlo. *Journal of Chemical Physics* **2010**, *133*, 044111/1–044111/18.
- (ACL-GMO-86) Caffarel, M.; Scemama, A.; Ramírez-Solís, A. The lithium-thiophene interaction: a critical study using highly correlated electronic structure approaches of quantum chemistry. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling* **2010**, *126*, 275–287.

- (ACL-GMO-87) Chabbal, S.; Jacquemin, D.; Adamo, C.; Stoll, H.; Leininger, T. Communication: Bond length alternation of conjugated oligomers: Another step on the fifth rung of Perdew's ladder of functional. *Journal of Chemical Physics* **2010**, *133*, 151104/1–151104/4.
- (ACL-GMO-88) Chabbal, S.; Stoll, H.; Werner, H.-J.; Leininger, T. Analytic gradients for the combined sr-DFT/lr-MP2 method: application to weakly bound systems. *Molecular Physics* **2010**, *108*, 3373–3382.
- (ACL-GMO-89) Durand, P.; Paidarová, I. A non-linear dissipative model of magnetism. *Europhysics Letters* **2010**, *89*, 67004.
- (ACL-GMO-90) Ercolessi, E.; Evangelisti, S.; Ravanini, F. Exact entanglement entropy of the XYZ model and its sine-Gordon limit. *Physics Letters A* **2010**, *374*, 2101–2105.
- (ACL-GMO-91) Evangelisti, S.; Bendazzoli, G. L.; Monari, A. Electron localizability and polarizability in tight-binding graphene nanostructures. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling* **2010**, *126*, 257–263.
- (ACL-GMO-92) Evangelisti, S.; Monari, A.; Leininger, T.; Bendazzoli, G. L. Beryllium chains interacting with Graphene Nanoislands: From anti-ferromagnetic to ferromagnetic ground state. *Chemical Physics Letters* **2010**, *496*, 306–309.
- (ACL-GMO-93) Knecht, S.; Jensen, H. J. A.; Fleig, T. Large-scale parallel configuration interaction. II. Two- and four-component double-group general active space implementation with application to BiH. *Journal of Chemical Physics* **2010**, *132*, 014108.
- (ACL-GMO-94) Knecht, S.; Sørensen, L. K.; Jensen, H. J. A.; Fleig, T.; Marian, C. M. Accurate calculations of the ground state and low-lying excited states of the (RbBa)⁺ molecular ion: a proposed system for ultracold reactive collisions. *Journal of Physics B* **2010**, *43*, 055101.
- (ACL-GMO-95) Mabrouk, N.; Berriche, H.; Ben Ouada, H.; Gadéa, F. X. Theoretical study of the LiCs molecule: adiabatic and diabatic potential energy and dipole moment. *Journal of Physical Chemistry A* **2010**, *114*, 6657–68.
- (ACL-GMO-96) Monari, A.; Evangelisti, S.; Leininger, T. Charge transfer and mixed-valence behavior in phthalocyanine-dimer cations. *Journal of Chemical Physics* **2010**, *133*, 124301/1–124301/8.
- (ACL-GMO-97) Monari, A.; Pitarch-Ruiz, J.; Bendazzoli, G. L.; Evangelisti, S.; Sanchez-Marin, J. High-spin states in tetrahedral X₄ clusters (X = H, Li, Na, K). *International Journal of Quantum Chemistry* **2010**, *110*, 874–884.
- (ACL-GMO-98) Sørensen, L. K.; Fleig, T.; Olsen, S. A Relativistic Four- and Two-component Generalized-active-space Coupled Cluster Method. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2010**, *224*, 671–680.
- 2009**
- (ACL-GMO-99) Allard, N. F.; Deguilhem, B.; Gadéa, F. X.; Bonifaci, N.; Denat, A. Analysis of the He(3³S)-(2³P) line profile obtained in dense helium plasma. *Europhysics Letters* **2009**, *88*, 53002.
- (ACL-GMO-100) Ben Amor, N.; Daniel, C. Spin-orbit ab initio investigation of the UV photoinduced bond cleavage in iodotrimethylstannane. *Canadian Journal of Chemistry* **2009**, *87*, 1006–1012.
- (ACL-GMO-101) Bendazzoli, G. L.; Monari, A.; Evangelisti, S. A numerical method for computing dispersion constants. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling* **2009**, *123*, 265–272.
- (ACL-GMO-102) Bouabça, T.; Ben Amor, N.; Maynaud, D.; Caffarel, M. A study of the fixed-node error in quantum Monte Carlo calculations of electronic transitions: the case of the singlet n→π* (CO) transition of the acrolein. *Journal of Chemical Physics* **2009**, *130*, 114107/1–114107/8.
- (ACL-GMO-103) Deguilhem, B.; Leininger, T.; Gadéa, F. X.; Dickinson, A. S. Photoassociation of He₂ revisited. *Journal of Physics B* **2009**, *42*, 015102/1–015102/9.
- (ACL-GMO-104) Escure, C.; Leininger, T.; Lepetit, B. Ab initio study of methyl-bromide photodissociation in the A band. *Journal of Chemical Physics* **2009**, *130*, 244305/1–244305/10.

- (ACL-GMO-105) Escure, C.; Leininger, T.; Lepetit, B. Ab initio study of valence and Rydberg states of CH₃Br. *Journal of Chemical Physics* **2009**, *130*, 244306/1–244306/8
- (ACL-GMO-106) Escure, C.; Leininger, T.; Lepetit, B. Product vibrational distributions in CH₃Br photodissociation. *Chemical Physics Letters* **2009**, *480*, 62–66.
- (ACL-GMO-107) Helal, W.; Evangelisti, S.; Leininger, T.; Maynau, D. Ab-initio multireference study of an organic mixed-valence Spiro molecular system. *Journal of Computational Chemistry* **2009**, *30*, 83–92.
- (ACL-GMO-108) Helal, W.; Monari, A.; Evangelisti, S.; Leininger, T. Electronic bistability in linear beryllium chains. *Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113*, 5240–5245.
- (ACL-GMO-109) Le Guennic, B.; Ben Amor, N.; Maynau, D.; Robert, V. Addressing Through-H Magnetic Interactions: A Comprehensive ab Initio Analysis of This Efficient Coupler. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2009**, *5*, 1506–1510.
- (ACL-GMO-110) Monari, A.; Bendazzoli, G. L.; Evangelisti, S. Theoretical Study of BeN Linear Chains: Optimized Geometries and Harmonic Frequencies. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2009**, *5*, 1266–1273.
- (ACL-GMO-111) Pastore, M.; Helal, W.; Angeli, C.; Evangelisti, S.; Leininger, T.; Cimiraglia, R. Application of a “charge-averaged” second order multireference perturbation theory strategy to the study of a model Mixed-Valence compound. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2009**, *896*, 12–17.
- (ACL-GMO-112) Pastore, M.; Monari, A.; Angeli, C.; Bendazzoli, G. L.; Cimiraglia, R.; Evangelisti, S. A theoretical study of BeN linear chains: Variational and perturbative approaches. *Journal of Chemical Physics* **2009**, *131*, 034309/1–034309/12.
- (ACL-GMO-113) Pastore, M.; Monari, A.; Evangelisti, S.; Leininger, T. Mixed valence character of anionic linear beryllium chains: a CAS-SCF and MR-CI study. *Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113*, 14706–10.
- (ACL-GMO-114) Scemama, A.; Caffarel, M.; Ramírez-Solís, A. Bond breaking and bond making in tetraoxygen: analysis of the O₂(X³Σ_g⁻)+O₂(X³Σ_g⁻)→O₄ reaction using the electron pair localization function. *Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113*, 9014–21.
- (ACL-GMO-115) Sorensen, S. L.; Knecht, S.; Fleig, T.; Marian, C. M. Four-Component Relativistic Coupled Cluster and Configuration Interaction Calculations on the Ground and Excited States of the RbYb Molecule. *Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113*, 12607–12614.
- (ACL-GMO-116) Vetere, V.; Monari, A.; Scemama, A.; Bendazzoli, G. L.; Evangelisti, S. A theoretical study of linear beryllium chains: full configuration interaction. *Journal of Chemical Physics* **2009**, *130*, 024301.

(OUV) Ouvrages et chapitres d'ouvrages

- (OUV-GMO-1) Martinez, M.; Caffarel, M. L'esthétique quantique: un regard croisé Arts et Sciences. In *Science, Fables and Chimeras: Cultural Encounters*; Murillo, L. R.-C. ; P., Ed.; Cambridge Scholars Publishing, **2013**; pp. 257–268.
- (OUV-GMO-2) Scemama, A.; Caffarel, M.; Oseret, E.; Jalby, W. QMC=Chem: A Quantum Monte Carlo Program for Large-Scale Simulations in Chemistry at the Petascale Level and beyond. In *High Performance Computing for Computational Science - VECPAR 2012*; Lecture Notes in Computer Science; Springer, **2013**; pp. 118–127.
- (OUV-GMO-3) M. Caffarel "Quantum Monte Carlo Methods in Chemistry" Encyclopedia of Applied and Computational Mathematics, Ed. Bjorn Engquist, Springer, (2012).
- (OUV-GMO-4) Jendoubi, I.; Berriche, H.; Ben Ouada, H.; Gadéa, F. X. Radial Coupling and Adiabatic Correction for the LiRb Molecule. In *Advances in the Theory of Quantum Systems in Chemistry and Physics*; Progress in Theoretical Chemistry and Physics; Springer, **2012**; Vol. 22, pp. 405–430.
- (OUV-GMO-5) Monari, A.; Scemama, A.; Caffarel, M. Large-Scale Quantum Monte Carlo Electronic Structure Calculations

on the EGEE Grid. In *Remote Instrumentation for eScience and Related Aspects*; Springer, **2012**; pp. 195–207.

- (OUV-GMO-6) Monari, A.; Evangelisti, S. Finite-Size Effects in Graphene Nanostructures. In *Physics and Applications of Graphene - Theory*; Mikhailov, S., Ed.; Nanotechnology and Nanomaterials; InTech, **2011**; Chapter 14., 17 p.
- (OUV-GMO-7) Paidarová, I.; Paidar, V.; Durand, P. A Simple Model of Dissipative Processes in Ferroelastics. In *Solid State Phenomena*; Bréchet, Y.; Soisson, F.; Finel, A.; Deschamps, A.; Clouet, E., Eds.; Scientific.Net Materials Science & Technology, **2011**; pp. 1189–1194.
- (OUV-GMO-8) Toulouse, J.; Caffarel, M.; Reinhardt, P.; Hoggan, P. E.; Umrigar, C. J. Quantum Monte Carlo calculations of electronic excitation energies: the case of the singlet n to pi* (CO) transition in acrolein. In *Advances in the Theory of Quantum Systems in Chemistry and Physics*; Hoggan, P. E.; Brandas, E. J.; Delgado-Barrio, G.; Piecuch, P.; Maruani, J., Eds.; Progress in Theoretical Chemistry and Physics; Springer, **2011**; p. 345.
- (OUV-GMO-9) Paidarová, I.; Durand, P. Unstable States: From Quantum Mechanics to Statistical Physics. In *Unstable States in the Continuous Spectra, Part I: Analysis, Concepts, Methods, and Results*; Nicolaides, C. A.; Brändas, E., Eds.; Advances in Quantum Chemistry; Elsevier, **2010**; pp. 1–49.
- (OUV-GMO-10) Timo Fleig: *Relativistic String-Based Electron Correlation Methods*
In: [Relativistic Methods for Chemists](#), Barysz, Maria; Ishikawa, Yasuyuki (Eds.)
Series: Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics, **Vol. 10** (2010) 407-449

(VUL) Articles de vulgarisation

- (VUL-GMO-1) Leininger, T.; Toulouse, J. Relever le défi de la résolution de l'équation de Schrödinger. *L'Actualité Chimique* **2014**, 382-383, 13–21.
- (VUL-GMO-2) Caffarel, M.; Scemama, A. Simulations en chimie : l'approche Monte-Carlo quantique. *HPC magazine* **2013**, P. 44.
- (VUL-GMO-3) Caffarel, M.; Scemama, A. Les supercalculateurs décryptent la chimie du vivant. *La Recherche* **2012**, 24–25.

A6.2.1.2. Communications dans des conférences internationales ou nationales

1. **Arjan Berger**, *The exact solution of the many-body problem in one point: insights in approximate Green's function approaches*, communication orale, APS March meeting, 3 – 7 mars 2014, Denver, Etats-Unis
2. **T. Leininger**, H. Stoll and M. Schütz. *Excited states in a range-separated sr-DFT / lr-CC2 framework*. 15th International Conference on Density Functional Theory and its Applications, 9-13 September 2013, Durham, UK. Affiche.
3. **Arjan Berger**, *The magnetization of periodic solids from time-dependent current-DFT*, communication orale, DPG Frühjahrstagung, 10 – 15 mars 2013, Regensburg, Allemagne
4. **Arjan Berger**, *The magnetization of periodic solids from time-dependent current-DFT*, communication orale, APS March meeting, 18 – 22 mars 2013 Baltimore, Etats-Unis
5. **Muammar El Khatib**, *O. Brea, C. Angeli, S. Evangelisti, T. Leininger, G. L. Bendazzoli, On the total position spread tensor*. 9th European Conference on Computational Chemistry EUCO-CC9 – 1-5 September 2013, Sopron, Hungary. Comm. Orale.
6. **Nadia Ben Amor**, *Interactions de configurations multiréférentielles : vers le Linear Scaling*, communication orale, XXXIX Congreso Internacional de Químicos Teóricos de Expresión Latina, Granada, Espagne, juillet 2013

7. **Arjan Berger**, *Efficient GW calculations for SnO₂, ZnO and rubrene: the effective-energy technique*, communication orale, International conference of advanced materials modeling, 11 – 16 juin 2012, Nantes, France
8. **M. El Khatib, S. Evangelisti, G.L. Bendazzoli, T. Leininger**, *A Theoretical Study of Closed Polyacene Structures* 8th Symposium on Theoretical Chemistry, 23-27 septembre 2012, Karlsruhe Institute of Technology, Karlsruhe, Allemagne.. Affiche.
9. **Michel Caffarel**, Anthony Scemama, Emmanuel Oseret, and William Jalb, *QMC=Chem: a quantum Monte Carlo program for large-scale simulations in chemistry at the petascale level and beyond*, 10th International Meeting on High-Performance Computing for Computational Science (VECPAR 2012) 17-20 July 2012, Kobe (Japan). Communication
10. **M. El Khatib, S. Evangelisti, G.L. Bendazzoli, T. Leininger**, *A Theoretical Study of Closed Polyacene Structures*. 8th Congress on Electronic Structure: Principles and Applications (ESPA), 26–29 juin 2012, Barcelona, Espagne. Affiche.
11. **V.G. Chilkuri, T. Leininger, S. Evangelisti, A. Monari**, *On the Interaction of Beryllium atoms with Graphene Nanostructures*. 8th Congress on Electronic Structure: Principles and Applications (ESPA), 26–29 juin 2012, Barcelona, Espagne. Affiche.
12. N. F. Allard, A. Monari, **B. Deguilhem et Xavier Gadea**, *Comparative emission spectra of He(3S)-He(2S) at 706 and 728 nm due to the triplet and singlet transitions*, XXI International Conference on Spectral Line Shapes (ICSLS 2012), St Peterbourg, Russie 3 – 9 juin 2012
13. **Michel Caffarel**, *Large-scale quantum Monte Carlo simulations for amyloid peptides*, CECAM Workshop "Anchoring simulations to experiments: challenges for understanding and treating Alzheimer's disease". May 21, 2012 to May 23, 2012, Paris France. Communication orale
14. **Arjan Berger**, *Efficient GW calculations for SnO₂, ZnO and rubrene: the effective-energy technique*, communication orale, International Symposium and Workshop on Electron Correlations and Materials Properties of Compounds and Alloys, 7 – 13 juillet 2013, Porto Heli, Grèce
15. **M. Verdicchio, S. Evangelisti, G.L. Bendazzoli, T. Leininger**, *Surprising Electronic structure of the BeH₂ dimer*. 8th Congress on Electronic Structure: Principles and Applications (ESPA), 26–29 juin 2012, Barcelona, Espagne. Affiche.
16. **Michel Caffarel**, *New QM/MM opportunities for in silico macromolecular photochemistry* CECAM Workshop, February 28, 2012 to March 2, 2012 Lyon France. Communication orale
17. Ninth Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC) 2011. 17-22 July 2011, Santiago de Compostela, Spain. Communication orale de 20mn *Recent Advances in Computing forces with QMC* **M.Caffarel**, A. Pagès, and A. Scemama
18. **Michel Caffarel**, *Quantum Monte Carlo in Theoretical Chemistry: Where Are We Now?* XXXVI^{ème} Congrès des Chimistes Théoriciens d'Expression Latine (CHITEL 2010) Anglet, France. Septembre 19-24 2010. Communication orale
19. **Stefano Evangelisti**, *Beryllium Chains on Graphene Nanoislands*, 8-th European Conference in Computational Chemistry (EUCC8), Lund (Sweden), August 2010
20. 12^{ème} Rencontre des Chimistes Théoriciens Francophones, 4-8 juillet 2010, Namur, Belgique. **T. Leininger et S. Chabbal**, *Optimisation de géométrie dans le cas srDFT/Ir-MP2*. Affiche.
21. **S. Chabbal, T. Leininger**, *Analytic Gradients for the sr-DFT/Ir-MP2 method*. First Principles Quantum Chemistry, an international conference in honour of Hans-Joachim Werner's 60th birthday, 14-17 avril 2010, Bad Herrenalb, Allemagne. Affiche.

22. **Stefano Evangelisti**, *Edge States and Singlet-Triplet Degeneracy in Linear Atomic Chains*, Molecular Properties '09 (ICQC 2009 Satellite Symposium) Oslo (Norvège), June 2009

A6.2.1.3. Conférences invitées dans des conférences internationales et nationales

1. **Trond Saue**, *Simulating L_3 XANES spectra of actinide compounds*, orateur invité, Promoting Female Excellence in Theoretical and Computational Chemistry II, June 13 - 16 2014, Oslo, Norvège
2. **Timo Fleig**, *Exploring Fundamental Physics, The Electric Dipole Moment of the Electron*, International Symposium in honor of Christel Marian, Düsseldorf, Germany, June 20 2014
3. **Trond Saue**, *Theoretical Mössbauer spectroscopy of heavy elements*, American Chemical Society Spring Meeting, Dallas, March 16 - 20 2014
4. **Timo Fleig**, *Theoretical Contribution to a New Upper Bound on the Electron EDM*, International Conference on Flavor Physics and Mass Generation, NTU, Singapore, February 2014
5. **Trond Saue**, *Nuclear size effects in rotational spectra --- a tale with a twist*, Recent Advances in Correlation Problems (RACP-2013), Calcutta, Inde, 20 - 22 décembre 2013
6. **Daniel Maynau**, *Configuration Interaction (CI) for large systems using localised orbitals*, SIMPS2013 -- Theoretical Chemistry for Periodic Systems: Systematically Improvable Electronic-Structure Methods", Axles-Thermes, 2013
7. **Stefano Evangelisti**, *Finite-size effects in Graphene Nanostructures*, 9th European Conference on Computational Chemistry (CC9), Sopron (Hungary), September 2013
8. **Timo Fleig**, *Recent Developments in Relativistic Many-Body Methods and Their Application to Problems in Fundamental Physics*, Central European Symposium on Theoretical Chemistry, Znojmo, Czech Republic, September 2013
9. **Trond Saue**, *The relativistic correlation problem*, The VIIIth Congress of the International Society of Chemical Physics (ISTCP-VIII), Budapest, Hongrie, 25-31 août 2013
10. **Xavier Gadea**, *An effective diabatisation method allowing for vibronic effects evaluation*,
11. **Trond Saue**, *Relativistic simulations of Mössbauer spectroscopy*, International Conference on Theoretical and High Performance Computational Chemistry 2013 (ICT-HPCC13), Dalian, Chine, 21-25 juillet 2013
12. **Arjan Berger**, *Polarization and Magnetization for Periodic Solids from Time-Dependent Current-DFT* conférence invitée aux « 13th International Conference Computational and mathematical methods in Science and Engineering », 24 - 27 juin 2013,, Almeria (Espagne)
13. **Trond Saue**, *The relativistic two-electron atom*, Very Accurate and Large Computations and Applications 2013, Fevik, Norvège, 9 - 12 juin 2013
14. **Timo Fleig**, *Rigorous Relativistic Methods for Addressing P- and T-Nonconservation in Heavy-Element Molecules*, 68th OSU International Symposium on Molecular Spectroscopy: Spectroscopy Tests of Fundamental Physics, Columbus, Ohio, U.S.A., June 2013
15. **Michel Caffarel**, *Curie, un an après*, 21 mai 2013, TGCC, Bruyères-le-Châtel Titre: "Simulations petascales sur CURIE pour la biochimie "
16. **Trond Saue**, *Exploring the limits of the no-pair approximation* , Numerical challenges in relativistic quantum mechanics ", Paris, 19 avril 2013

17. **Timo Fleig**, *Rigorous Relativistic Methods for Addressing P- and T-Nonconservation in Heavy-Element Molecules*, CP Violation In Elementary Particles and Composite Systems (PCPV 2013), Mahabaleshwar, Maharashtra, India, February 2013
18. **Arjan Berger**, *Time-dependent current-density-functional theory for extended systems*, conférence invitée aux « Theory days on current-density functional theory », 28 – 30 novembre 2012, Toulouse, France
19. **Trond Saue**, *Relativistic calculation of NMR shielding constants using simple magnetic balance* ", Tenth International Conference on Relativistic Effects In Heavy-Elements (REHE 2012), Corrientes, Argentine, 12 - 16 septembre 2012
20. **Timo Fleig**, *Recent Progress on the Development of Relativistic Four-Component Electron Correlation Methods and their Applications in Spectroscopy and Fundamental Physics*, International Conference on Relativistic Effects in Heavy Elements (REHE-2012), Corrientes, Argentina, September 2012
21. **Nadia Ben Amor**, *Interactions de configurations multiréférentielles : vers le Linear Scaling*, conférence invitée aux «4ème journées internationales de Modélisation Quantique et de Nanomatériaux », Tunis, septembre 2012.
22. **Trond Saue**, *Parity violation in chiral molecules*, Theory and Applications of Computational Chemistry (TACC-2012), Pavie, Italie, 2 - 7 septembre 2012
23. **Timo Fleig**, *Relativistic Four-Component Electron Correlation Methods. Development and Applications in Spectroscopy and Fundamental Physics*, 48th Symposium of Theoretical Chemistry, Karlsruhe, Germany, September 2012
24. **Michel Caffarel** and Anthony Scemama, *Quantum Monte Carlo Simulations in Chemistry at the Petascale level and beyond*, Intel Leadership conference on HPC for Life Sciences, May 31-June 1 2012 Bruxelles Conférence orale
25. **Michel Caffarel**: *Méthodes Monte Carlo quantique en Chimie* Conférence invitée nationale: Journées Modélisation à Paris (Université Paris 6 et Chimie ParisTech), 14 et 15 juin 2012.
26. **Trond Saue**, *A heavy-metal talk: U2 revisited* , Electronic Structure Theory for Strongly Correlated Systems, Palerme, Italie, 30 mai - 1 juin 2012
27. **Timo Fleig**, *Special Relativity and Electron Correlation: Still a Major Challenge*, Electronic Structure Theory of Strongly Correlated Systems, Sicily, Italy, May 2012
28. **Timo Fleig**, *Recent Progress on Relativistic General Excitation Rank Electron Correlation Methods* , Recent Advances in Many-Electron Theories (RAMET) II, Puri, India, December
29. **Trond Saue**, *Hunting parity violation in chiral molecules*, plenary speaker, 24th Austin Symposium Of Molecular Structure and Dynamics, Dallas, Etats-Unis, 4 - 6 mars 2012
30. **Trond Saue**, *Parity violation in chiral molecules*, XXXVII Congress of Theoretical Chemists of Latin Expression (QUITEL 2011), Cancun, Mexique 4-9/12/2011
31. **Stefano Evangelisti**, *Electron correlation methods and linear scaling algorithms*, 3-rd Franco-Chinese Meeting, Colle-sur-Loup (France), October 2011
32. **Stefano Evangelisti**, *Finite-size effects in Graphene Nanostructures*, WATOC 2011 Conference, Santiago de Compostela (Spain), July 2011
33. **Trond Saue**, *Mössbauer Spectroscopy for Heavy Elements: A 4-Component Relativistic Study*, Seventh Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics (ISTCP-VII), Waseda University, Tokyo, Japon, 2-8 septembre 2011

34. **Trond Saue**, *4-Component Relativistic Calculations of the Magnetically Induced Current Density in Aromatic Systems* ", 47th Symposium for Theoretical Chemistry, Campus Sursee, Sursee - Suisse, 24 août 2011
35. **Trond Saue**, *Complex Response in a 4-component relativistic framework* ", invited lecture speaker, 2011 World Congress of World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC 2011), Saint-Jacques-de-Compostelle, Espagne, 18 juillet 2011
36. **Trond Saue**, *Four-component relativistic long-range-MP2-short-range-DFT* , European Seminar on Computational Methods in Quantum Chemistry - 2011 (ESCMQC-11), Oscarsborg Fortress, Drøbak, Norway, June 16 - 19 2011
37. **Trond Saue**, *An extreme case of picture change in relativistic molecular calculations* ", Pacificchem 2010, Honolulu, Etats-Unis, 15 - 20 décembre 2010
38. **Trond Saue**, *A heavy-metal talk: U2 revisited* ", REHE-2010 (Exact Relativistic Methods for Electronic Structure and Magnetic Property Calculations), Beijing, Chine, le 25 - 29 septembre 2010.
39. **Trond Saue**, *Polarizabilities at real and imaginary frequencies in a relativistic framework*, Nordic-China Symposium on Molecular Bio- and Nanoscience, Hefei, Chine, le 20-25 septembre 2010
40. **Timo Fleig**, *Linear-Response Relativistic Coupled Cluster: A Jacobian for General-Order Energy Calculations*, International Conference on Relativistic Quantum Chemistry (REHE-2010), Beijing, China, September 2010
41. **Michel Caffarel**, *A new type of trial wavefunction for electronic structure calculations with QMC* Quantum Monte Carlo in the Apuan Alps V, International workshop, Vallico Sotto, 25th July-1st August 2009.
42. **Michel Caffarel**, A. Pagès, and A. Scemama. *Recent Advances in Computing forces with QMC* , Ninth Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC) 2011. 17-22 July 2011, Santiago de Compostela, Spain. Communication orale
43. **Michel Caffarel**, *Toward systematic improvement of the Fixed-Node approximation in diffusion Monte Carlo methods*, Institut Henri Poincaré June 24, 2013: MINI-WORKSHOP "Mathematical and numerical challenges in quantum chemist" Organizers: Claude Le Bris (ENPC, Paris), Christian Lubich (Tuebingen),
44. **Michel Caffarel**, *Stochastic Approaches for Electronic Structure Theory*, Conference EVOLVE 2013: A Bridge between Probability, Set-Oriented Numerics, and Evolutionary Computation. 11-13 July 2013, Leiden, Netherlands. 1-hour Key Note Invited Conference
45. **Michel Caffarel**, *Quantum Monte Carlo for Peptides and Metal Ions*, Symposium invité international, Journée thématique « hors série » de l'Equipe Chimie Biologique du LCC. "Computational and experimental chemistry of metal ions and peptides linked to amyloids in Alzheimer disease". présentation , 30 septembre 2013, LCC Toulouse
46. **Michel Caffarel**, *Zero-Variance techniques for Monte Carlo algorithms*. Conférence invitée (50mn) à "Talking Across Fields Toulouse, March 24th-28th 2014 Institut de Mathématiques de Toulouse, UPS.

A6.2.1.4. Séminaires et workshops

1. **Arjan Berger**, *Electric and Magnetic Response in BAND* conférence invitée aux « ADF developer workshop », 17 - 21 février 2014, Amsterdam (Pays-Bas)
2. **Trond Saue**, *Relativistic simulations of Mössbauer spectra*, séminaire sur invitation, L'Institut royal de technologie, Stockholm, Suède, 6 février 2014
3. **Anthony Scemama**, *Millions of atoms in DFTB*, 23/1/2014 CECAM Workshop on two-dimensional inorganic materials, EPFL, Lausanne (Switzerland)

4. **Trond Saue**, *Towards variational QED*, séminaire sur invitation, Université de Göteborg, groupe de physique atomique (Ingvar Lindgren), Göteborg, Suède, 26 novembre 2013
5. **Trond Saue**, *Relativistic simulations of Mössbauer spectra*, séminaire sur invitation, Université Comenius de Bratislava, Slovaquie, 7 novembre 2013
6. **Michel Caffarel**, *Méthodes stochastiques pour le problème à N-corps quantique*, Institut de Mathématiques de Bordeaux et INRIA, Bordeaux, 3 Octobre 2013.
7. **Anthony Scemama**, *Un million d'atomes en chimie quantique*, 20/9/2013 Journée Mésochallenges Equip@Meso, IHP, Paris
8. Tutorial CECAM Ile de France July 16, 2013 - July 19, 2013 Title: "Atomistic and molecular simulations on massively parallel architectures" Location : Chimie ParisTech, Paris, France. 5 interventions le 18 Juillet, journée consacrée à notre code QMC=Chem **Michel Caffarel**
9. **Anthony Scemama**, *Software optimization for petaflops/s scale Quantum Monte Carlo simulations*, 4/12/2012 Maison de la simulation, Saclay
10. **Anthony Scemama**, *Implémentation de simulations QMC massivement parallèles pour la chimie: Du laboratoire aux calculateurs pétaflopiques en passant par les mésocentres*, 18/10/2012 Journée scientifique Equip@Meso, Strasbourg
11. **Timo Fleig**, *Relativistic Four-Component Electron Correlation Methods. Development and Applications in Spectroscopy and Fundamental Physics*, Vrije Universiteit Amsterdam, The Netherlands, October 2012, Lecture.
12. **Trond Saue**, *Parity violation in chiral molecules*, séminaire sur invitation " Scrocco Colloquia ", Universita di Pisa, 21 septembre 2012
13. **Trond Saue**, *Molecular Relativistic Quantum Chemistry - Part II*, séminaire sur invitation, University of North Texas, Denton, Etats-Unis, 27 juillet 2012
14. **Trond Saue**, *Molecular Relativistic Quantum Chemistry - Part I*, séminaire sur invitation, University of North Texas, Denton, Etats-Unis, 26 juillet 2012
15. **Trond Saue**, *Bonding and Bending in Heavy Water*, séminaire sur invitation, University of North Texas, Denton, Etats-Unis, 25 juillet 2012
16. **Anthony Scemama**, *Quantum Monte Carlo simulations in chemistry at the petascale level and beyond*, 28/06/2012 Forum Teratec, Ecole Polytechnique, Palaiseau
17. **Arjan Berger**, "Des calculs de bandes interdites avec une méthode GW performante : the effective-energy technique", séminaire IRSAMC, 6 février 2012, Toulouse
18. **Trond Saue**, *Theoretical f-element chemistry: case studies*, séminaire sur invitation, University of North Texas, Denton, Etats-Unis, 12 juillet 2012
19. **Anthony Scemama**, *Quantum Monte Carlo simulations for Alzheimer's disease on the Curie machine : Efficient strategies for extreme parallelism on petascale platforms and beyond*, 19/06/2012 International Supercomputing Conference, Intel Theater, Hamburg (Germany)
20. **Anthony Scemama**, *Interprétation des liaisons chimiques à partir de fonction d'ondes de grande précision*, 15/06/2012 Laboratoire de Chimie de Coordination, Toulouse
21. **Trond Saue**, *Parity violation in chiral molecules*, séminaire sur invitation, Warsaw University, Pologne, 11 juin 2012

22. **Michel Caffarel**, *Méthodes Monte Carlo quantique en Chimie*, Journées Modélisation à Paris (Université Paris 6 et Chimie ParisTech), 14 et 15 juin 2012. Communication orale invitée
23. **T. Saue**, *Molecular Relativistic Quantum Chemistry: From 4-component methods to IOTC; Overview on program package*, Workshop on Theoretical Chemistry: Relativistic Quantum Chemistry, Mariapfarr, Autriche, 14. 2. - 17. 2. 2012
24. **Trond Saue**, *Chimie au coeur des atomes*, séminaire sur invitation, Université Rennes, le 4 octobre 2011.
25. **Trond Saue**, *4-component relativistic density functional studies of magnetically induced currents in aromatic systems*, séminaire sur invitation, Department of Chemistry, University of Helsinki, le 21 juin 2011
26. **Nadia Ben Amor**, "Interactions de configurations multiréférentielles : vers le Linear Scaling", Laboratoire de Chimie Quantique de Strasbourg, septembre 2011
27. **Daniel Maynau**, *Interaction de configuration contractée en orbitales localisées et pour des espaces de référence actifs non complets.*, Rencontre PICS Franco-italien (Développement et applications de méthodes), Ferrara (Italie), juin 2011.
28. **Nadia Ben Amor**, *Interaction de Configurations Multiréférentielle: vers le Linear Scaling*, Rencontre PICS Franco-italien (Développement et applications de méthodes), Ferrara (Italie), juin 2011.
29. **Stefano Evangelisti**, *Edge States in Short Carbon Nanotubes*, Rencontre PICS Franco-italien (Développement et applications de méthodes), Ferrara (Italie), juin 2011.
30. **Michel Caffarel** and Anthony Scemama, *Simulations probabilistes massivement parallèles pour la chimie: En route vers l'Exascale*, Laboratoire CEA-DAM (invitation de Bernard Amadon), Arpajon, 27 avril 2011
31. **Anthony Scemama**, *QMC=Chem, a massively parallel Quantum Monte Carlo program*, 27/04/2011 CEA, Bruyères-le-Chatel
32. **Michel Caffarel** and Anthony Scemama, *Simulations probabilistes massivement parallèles pour la chimie: En route vers l'Exascale*, Laboratoire Exascale Computing Research, Université Saint Quentin en Yvelines, 26 avril 2011
33. **Trond Saue**, *Relativistic MP2-srDFT*, ANR Wademecom Workshop, Paris, le 13 avril 2011
34. **Michel Caffarel**, *Les approches Monte Carlo quantique: Une alternative possible aux méthodes DFT et Post-HF?*, Laboratoire CRM2, Nancy, 8 avril 2011
35. **Thierry Leininger**. *Gradients in mixed short-range DFT/long-range WFT methods*, International Wademecom Workshop, 13-14 avril 2011, Laboratoire de Chimie Théorique, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France.
36. **T. Saue**: "Mössbauer spectroscopy for the heavy elements: a relativistic benchmark study of mercury ", Workshop on Modern Methods in Quantum Chemistry, Mariapfarr, Autriche 27/2 - 3/3 2011.
37. **Michel Caffarel**, *Méthodes quantitatives pour la structure électronique en chimie. Les approches Monte Carlo quantique : une alternative possible aux méthodes DFT et post-Hartree-Fock?*, Laboratoire LCC Toulouse, 25 Février 2011
38. **Nadia Ben Amor**, "Las interacciones de configuraciones troncadadas y la localización", Universitat Rovira i Virgili, Tarragone (Espagne), novembre 2010
39. **T. Saue**: *Parity Violation in Molecules*, conférence sur invitation, 7th Workshop of Computational Chemistry and Molecular Spectroscopy, Punta del Tralca, Chili, le 19 - 22 octobre 2010
40. **Trond Saue**, *Magnetism in a relativistic perspective*, EuromagNET II Quantum Chemistry in Strong Magnetic Field, Toulouse, le 13 - 14 septembre 2010
41. **Trond Saue**, *An extreme case of picture change in a relativistic calculations*, séminaire sur invitation, Centre for Theoretical and Computational Chemistry(CTCC), université de Tromsø, Tromsø, Norvège, le 25/08/2010

42. **Thierry Leininger**, *Gradients in mixed short-range DFT/long-range WFT methods: Application to weakly bound systems and conjugated oligomers*, CECAM International Workshop on *van der Waals forces in DFT, RPA and beyond*, 28 juin – 2 juillet 2010, Lausanne, Suisse. Conférence invitée.
43. **Anthony Scemama**, *Localizing electron pairs with the Electron Pair Localization Function*, 26/06/2010 20 Years ELF, Paris
44. **Michel Caffarel**, *Multi-Jastrow wavefunctions in Quantum Monte Carlo*, CECAM Workshop Quantum Monte Carlo meets Quantum Chemistry: new approaches for electron correlation, June 15 - June 18 2010, CECAM-USI Lugano, Switzerland
45. **Thierry Leininger**, *sr-DFT/lr-Ab-Initio Methods*, 2nd Chinese-French Workshop on Theoretical Chemistry (CFWTC), 21-26 mai 2010, Normal University, Beijing, Chine. Conférence invitée.
46. **Stefano Evangelisti**, *Edge States and Singlet-Triplet Degeneracy in Linear Atomic Chains*, DeciQ meeting, COST ACTION CM0702, Trieste (Italy), April 2010
47. **Stefano Evangelisti**, *The Q5Cost and D5Cost Libraries: A Grid Application*, DeciQ meeting, COST ACTION D37, Uppsala (Suède), April 2010
48. **Daniel Maynau**, *Optimisation d'un grand nombre d'orbitales: gCAS*, Rencontre PICS Franco-italien (Développement et applications de méthodes), Toulouse, février 2010.
49. **Nadia Ben Amor**, *Sélection d'excitations dans les interactions de configurations : comment réduire la dépendance au nombre de particules ?* Rencontre PICS Franco-italien (Développement et applications de méthodes), Toulouse, février 2010.
50. **Stefano Evangelisti**, COST in Chemistry Meeting D37, Prague (Tchec Republic), April 2009, *The Q5Cost format and the quantities needed in dynamics*

A6.2.1.5. Production de logiciels

1. Participation au logiciel DIRAC : Timo Fleig, Radovan Bast, Trond Saue
2. Participation au logiciel QMC=Chem (Quantum Monte Carlo for Chemistry) : Michel Caffarel, A. Scemama
3. IRPF90 : Fortran pre-processor helping the development of large scientific codes in Fortran. A. Scemama
4. EZFIO : The Easy Fortran I/O library generator. A. Scemama
5. EPLF : Computes the Electron Pair Localization Function (EPLF) for a given wave function. A. Scemama
6. The Quantum Package : A set of libraries and tools to easily write quantum chemistry programs.. A. Scemama
7. Participation au logiciel Q5Cost : Library for a common file format for Quantum Chemistry : A. Scemama
8. Participation au logiciel deMon Nano : DFTB branch of deMon
9. CASDI : Programme d'interaction de configurations (CI) multiréférentielle tronquée aux simples et doubles. S'y trouve également la méthode Difference Dedicated CI (DDCI) ainsi que la correction de size-consistence (SC)2. Daniel Maynau, N. Ben Amor et JV Pitarch de Valence.
10. DoLo, Lewis : Programmes permettant de localiser les orbitales *a priori*. Daniel Maynau.
11. EXSCI/CASDILOC : Programme d'interaction de configurations multiréférentielle tronquée aux simples et doubles excitations sélectionnées. Cette sélection est rendue possible par l'utilisation d'orbitales locales. L'habillage Class Dressing y est implémenté. Daniel Maynau, N. Ben Amor.

12. GCAS : Programme de génération d'orbitales actives dans les cas où un CASSCF est difficile pour des raisons de taille ou d'inadéquation des orbitales d'essai à celles de l'état qu'on cherche à décrire. Daniel Maynau.
13. RECCI : Programme d'Interactions de Configuration Régionales Contractées. Une série de calculs d'interaction de configurations de taille réduite (fragments et paires de fragments) est réalisée. Sophie Hoyau, Daniel Maynau et Jean-Paul Malrieu.
14. ADF : Programme de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Contributeur : Arjan Berger
15. Abinit : Programme de la théorie de la fonctionnelle de la densité et de la théorie des perturbations à plusieurs corps, notamment la GW. Contributeur : Arjan Berger
16. DP : Programme de la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps Contributeur : Arjan Berger
17. EXC : Programme qui résout l'équation de Bethe-Salpeter. Contributeur : Arjan Berger

A6.2.2. Informations scientifiques complémentaires de l'équipe GMO

Les méthodes d'Interaction de Configurations : méthodologie

Après avoir été pionnières dans la prise en compte de la corrélation électronique, les méthodes d'IC sont maintenant minoritaires dans les calculs de chimie quantique, pour de simples raisons de coût. Elles n'en sont pas moins irremplaçables dès que la fonction d'onde possède un caractère fortement multi-référentiel, soit pour des calculs d'états excités non décrits par des excitations simples, soit dans des molécules comportant de nombreuses couches ouvertes comme des systèmes magnétiques par exemple. De plus, elles présentent le grand avantage de fournir la fonction d'onde.

Deux phénomènes sont responsables de l'augmentation vertigineuse de la dimension de la matrice d'IC quand la taille du système augmente : l'explosion du nombre de simples et doubles excitations et celle de la taille du CAS.

Dans le premier cas, une solution est de limiter le nombre de simples et doubles excitations en ne gardant que les déterminants correspondant à des excitations localement proches (sélection d'excitations, code *exsci/casdiloc*), ce qui ne peut se faire qu'en utilisant des orbitales localisées. Cette sélection d'excitations sert à tronquer la liste de *déterminants* et d'*intégrales* et se fait par l'application de différents seuils. Par la suite, le code a été adapté pour pouvoir utiliser des seuils différents selon les régions du système moléculaire. En plus d'ouvrir le champ d'applications des méthodes d'IC à des systèmes de grande taille, ces techniques en font également un précieux outil d'analyse.

Une approche complémentaire (RECCI) consiste à diviser la molécule en fragments en leur attribuant les orbitales locales sur un critère spatial. Une série de "petits" calculs sur les fragments et les paires de fragments, impliquant le même espace actif et un nombre limité de simples et doubles excitations, permet d'obtenir une approximation de l'énergie totale par une méthode incrémentielle. Notons que cette méthode est par conception parallèle.

Tous les développements précédents ne peuvent rien contre l'explosion de la taille du CAS quand il y a beaucoup d'orbitales actives. Le développement d'une méthode d'IC contractée des monoexcités, permettant l'obtention d'une solution MR-SCF dans laquelle une sélection est faite sur les déterminants du CAS s'est donc avérée nécessaire. Ce programme est en cours d'écriture.

Les développements méthodologiques sont faits en partie en collaboration avec C. Chang et J. Sanchez-Marin de Valence, C. Angeli de Ferrara ainsi que T. Krah et V. Robert de Strasbourg.

Les méthodes d'Interaction de Configurations : applications

Dans l'activité du groupe méthodes et outils, un aspect indissociable du développement de méthodes et de codes est le volet des applications.

Les méthodes MRCI en orbitales localisées, avec ou sans sélection d'excitations ont été testées et utilisées lors d'études couvrant plusieurs champs d'applications tels que :

1. la spectroscopie

- a) Dans un contexte astrophysique, il s'agit de déterminer le spectre des états excités du complexe $[\text{FeC}_6\text{H}_6]^+$ en utilisant des méthodes *ab initio* multiréférentielles permettant de décrire la corrélation

électronique telles que CASPT2 et MR-ICSD et de calibrer sur ce système la méthode MR-ICSD en sélection d'excitations afin de permettre l'étude du coronène $C_{24}H_{12}$, hydrocarbure aromatique polycyclique interstellaire 'modèle' usuellement étudié. Dans le cas du coronène, l'utilisation des orbitales locales permet de réduire l'espace actif aux orbitales localisées près de la zone d'approche du fer. De plus, l'utilisation de zones séparant les systèmes σ et π permettra de réduire encore l'étude afin de ne conserver que l'essentiel.

- b) Spectroscopie de molécules d'intérêt biologique (N-acetyl-phenylalaninyl-amide)
- c) Des complexes entre un pesticide (l'atrazine) et des ions métalliques ont également été étudiés pour valider les méthodes (application des seuils). Cette étude s'effectue en parallèle de calculs périodiques sur ces systèmes en interaction avec une argile de type montmorillonite (en collaboration avec l'équipe DINA de l'école d'ingénieurs de Purpan, Toulouse et N. Tarrat, M. Benoit du CEMES).

2. les propriétés magnétiques

- a) l'étude de l'interaction magnétique à travers des liaisons hydrogène dans un complexe binucléaire de cuivre ou encore celles de complexes trinucéaires hétérométalliques (CuPtCu et CuPdCu) avec des ligands polypyridilamides pour lesquels l'étude MRCI est complétée par la prise en compte du couplage spin orbite pour l'étude du *Zero Field Splitting*.
- b) Magnétisme et transfert électronique dans des polyoxométallates réduits (Mo_6-xW_x), avec Nicolas Suaud (LCPQ)
- c) Evaluation des couplages magnétiques dans les cubanes de type Cu_4O_4 et dans les grilles de type Cu(II) [3x3], avec Carmen Calzado (Séville)
- d) Rôle des interactions de type π - π stacking dans les mécanismes de couplage magnétique, V. Robert (Strasbourg), B. Le Guennic (Rennes).

Collaborations

Ces applications sur des systèmes de grande taille correspondent à des projets de recherche développés au sein du laboratoire (groupes SEM et MAD) mais également en collaboration avec V. Robert, M. Bénard, à Strasbourg; B. Le Guennic, à Rennes; C. Calzado, à Séville; N. Tarrat, M. Benoit du CEMES; V. Brenner au CEA Saclay. Des collaborations locales se sont également mises en place : N. Tarrat, M. Benoit du CEMES ; C. Lepetit et R. Chauvin du LCC.

Théorie des perturbations à plusieurs corps et théorie de la fonctionnelle de la densité

La méthode GW est une méthode très puissante pour calculer les énergies d'enlèvement et d'addition d'électron pour des systèmes étendus comme les solides, afin d'obtenir les bandes interdites et des structures de bandes précises. Le problème des calculs GW est la lente convergence des résultats par rapport au nombre d'états vides qu'il faut inclure dans le calcul de la self-energy et dans le calcul de la polarisabilité. Nous avons récemment résolu ce problème en reformulant les expressions pour la self-energy et la polarisabilité en utilisant seulement les états occupés. Cette méthode que nous avons appelée la technique de l'énergie effective (EET) amène à des accélérations importantes pour les calculs GW. Nous développons aussi des méthodes DFT efficaces pour la description des propriétés magnétiques en utilisant la densité du courant comme quantité principale.

Le tenseur de délocalisation dans un contexte moléculaire

Le tenseur de délocalisation a été introduit dans le cadre de la théorie de l'état isolant proposé par Kohn² il y a cinquante ans. Dans cet article fondateur, il montra que, plus important même que la présence d'un gap, c'est bien le caractère local de la fonction d'onde du système qui caractérise la nature isolante de celui-ci. Plus tard, Resta et ses collaborateurs³ ont rationalisé cette localisation à l'aide du tenseur de localisation (LT) Λ , défini comme le cumulatif du second moment de la position par électron, $\Lambda = 1/N(\langle R^2 \rangle - \langle R \rangle^2)$. Ce tenseur tend vers une valeur finie pour des systèmes isolants et diverge pour les conducteurs. Cet indicateur, très utilisé pour les systèmes étendus et périodiques, n'était qu'anecdotique dans un contexte moléculaire.

Le développement de méthodes corrélées locales et leurs applications étant des activités fortes du groupe GMO, nous nous sommes intéressés aux apports potentiels du tenseur de localisation et de la grandeur globale non rapportée au nombre d'électrons (Total Position Spread tensor ou TPS). Nous avons ainsi implémenté le calcul du TPS dans le code FCI Neptunus [ACL-GMO-18] ainsi que dans le module CASSCF de Molpro [ACL-GMO-4]. Dans un cadre moléculaire, le TPS présente l'avantage d'être consistant de taille, ce qui n'est évidemment pas le

² W. Kohn, *Phys. Rev.* **133** A171 (1964).

³ R. Resta et S. Sorella, *Phys. Rev. Lett.* **82** 370 (1999) ; R. Resta, *Phys. Rev. Lett.* **95** 196805 (2005) ; R. Resta, *Eur. Phys. J. B* **79** 121 (2011).

cas pour le LT. Ce travail de développement nous a ensuite permis d'étudier divers systèmes et d'établir une cartographie du comportement du TPS en fonction de la nature de la liaison. Pour des systèmes diatomiques, le TPS croît fortement dans la région de la liaison covalente avant de tendre vers la valeur asymptotique, somme des valeurs atomiques, comme le montre par exemple la figure dans le cas de N_2 (voir Figure A.1). Ce comportement général dû au mélange des configurations ioniques et neutres de la fonction d'onde a pu être rationalisé pour le système modèle H_2 [ACL-GMO-15].

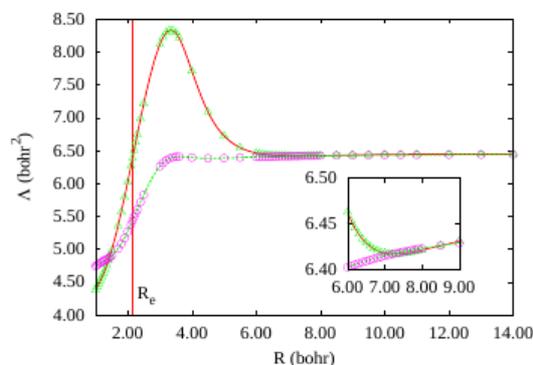


Figure A.1 : TPS longitudinal pour la molécule N_2

Pour les systèmes très faiblement liés tels les dimères de gaz rares, plus que le faible puits de potentiel, la forte variation du TPS permet ainsi de caractériser sans ambiguïté la présence d'une liaison au sein de la molécule. De même, pour les systèmes ioniques (LiF) ou les systèmes à valence mixte, le TPS est un indicateur de choix pour caractériser les croisements évités comme le montre la figure A.2 ci-dessous.

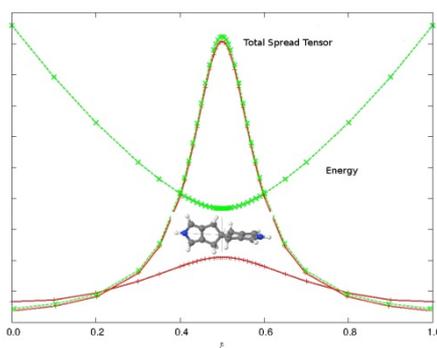


Figure A.2 : Courbe d'énergie potentielle et TPS pour un système à valence-mixte

Ce travail de développement est aussi au cœur du projet ANR/DFG MitLow en collaboration avec l'équipe de Beate Paulus à Berlin et Antonio Monari à Nancy visant à comprendre la transition métal-isolant dans des systèmes à basses dimensionnalités (chaînes, anneaux, ...). La méthodologie retenue repose sur une évaluation du TPS à l'aide des différentes méthodes utilisées dans nos groupes : CAS-SCF, FCI (Toulouse, Nancy), méthode des incréments (Berlin). Il devient ainsi possible de suivre la croissance des systèmes en partant de la molécule unique jusqu'à un nombre de monomères conséquent, et obtenir par extrapolation des informations sur les propriétés et le comportement d'un système macroscopique.

Méthodologie relativiste

L'activité de développement dans le domaine relativiste est concentrée autour du logiciel DIRAC pour les calculs moléculaires relativistes. Pendant la période d'évaluation, la thématique de la relativité, portée par Timo Fleig depuis 2008, a été renforcée par l'arrivée de Trond Saue (octobre 2010) et Radovan Bast (septembre 2011, actuellement en mise à disposition), deux des quatre auteurs principaux du logiciel.

Sans aucun doute, Dirac est aujourd'hui le programme permettant de réaliser des calculs moléculaires relativistes à quatre ou deux composantes ayant le plus grand nombre de fonctionnalités, proposant des méthodes standard basées sur une fonction d'onde (e.g. HF, MP2, MCSCF, CC, CI), mais également la méthode DFT. Un point particulièrement fort est le grand nombre de propriétés moléculaires (comme la (hyper)polarisabilité, la magnétisabilité et les paramètres RMN) accessibles.

Un volet du développement à Toulouse concerne des calculs précis de la structure électronique et des propriétés des atomes et petites molécules utilisant le Generalized Active Space (GAS) Configuration Interaction (CI) et le GAS Coupled Cluster (CC). Les développements majeurs dans la période 2009-2014 sont :

1. *Symétrie linéaire* : La symétrie linéaire a été mise en œuvre dans les modules GASCI et MCSCF relativiste par Stefan Knecht en collaboration avec Trond Saue et Timo Fleig. Elle a rendu les applications aux molécules linéaires et aussi aux atomes très efficaces et puissantes.
2. *GASCC relativiste pour des états électroniques excités (basé sur les développements IC)* : Dans une première démarche nous avons effectué l'implémentation de la Jacobienne du CC. Le nouveau code a été appliqué aux hydrides des éléments pnictogène où certains états excités nécessitent un traitement à la fois de la corrélation dynamique et des effets dus au couplage spin-orbite d'ordre élevé [ACL-GMO-47]. Ensuite, pour améliorer l'efficacité du nouveau code GASCC, l'évaluation de la Jacobienne du CC a été modifiée en utilisant un développement Baker-Campbell-Hausdorff (BCH). Cette nouvelle implémentation permet la prise en compte d'une vingtaine (ou bien plus) d'électrons corrélés. Une application initiale a été complétée sur la molécule SchH [ACL-GMO-26]. Mickaël Hubert a néanmoins complété une version relativiste de ce code en collaboration avec Timo Fleig et Lasse Sørensen, qui est actuellement appliquée aux molécules " ultrafroides ", notamment KRb [pas encore publié].
3. *Valeurs moyennes au niveau CC relativiste* : Une collaboration sur les calculs relativistes corrélés des propriétés moléculaires a été initiée avec Debashis Mukherjee (Indian Association for the Cultivation of Science, Kolkata), grand spécialiste mondialement reconnu de la corrélation électronique, dans le cadre du Centre Franco-Indien pour la Promotion de la Recherche Avancée (CEFIPRA). Ce projet finance la thèse de M. Avijit Shee qui dans un premier temps met en œuvre le calcul des valeurs moyennes au niveau CC relativiste.

Tests spectroscopiques de la physique fondamentale

Un volet d'applications dans le domaine relativiste concerne des tests spectroscopiques de la physique fondamentale. Trond Saue coordonne le projet ANR NCP-CHEM, dont l'objectif global est d'obtenir la première observation de *la non-conservation de la parité (NCP) dans les systèmes moléculaires chiraux*, en détectant une différence de fréquence dans le spectre vibrationnel de molécules droites et gauches. Les partenaires principaux sont Jeanne Crassous (UMR6226 Rennes 1), Benoît Darquié (UMR7538 Paris 13), Pierre Asselin (UMR7075 Paris 6), Thérèse Huet (UMR7538 Lille 1). Nous avons proposé une expérience de spectroscopie laser à très haute résolution basée sur l'observation de franges de Ramsey à deux photons sans effet Doppler sur jet moléculaire supersonique, pour laquelle nous espérons une résolution de quelques dixièmes de Hz sur une mesure de fréquence différentielle. Un protocole basé sur des calculs DFT relativistes et à deux composantes a été développé pour le criblage des molécules candidates que nous espérons pouvoir valider par le développement des valeurs moyennes au niveau CC relativiste. Le verrou principal scientifique et technique est la nature extrêmement faible de l'effet. En 2002, le partenaire LPL (UMR7538 CNRS Paris 13) a tenté d'observer cette signature dans le spectre vibrationnel de la molécule CHFClBr et a atteint une sensibilité de quelques Hz, ce qui correspond à une résolution de l'ordre de 10^{-14} . Par contre, les calculs menés par plusieurs groupes de chimie théorique, y compris Toulouse, ont démontré que, pour cette molécule, le déplacement NCP est de l'ordre de 1 mHz, donc trois ordres de grandeur plus petit. Notre tactique pour lever ce verrou est à la fois d'améliorer la résolution de l'expérience et de chercher des molécules avec un effet NCP plus prononcé. La présence d'atomes lourds sert de mécanisme d'amplification de l'effet NCP, mais nécessite des approches théoriques relativistes pour son simulation. Pour des complexes chiraux de rhénium, nos calculs prédisent un déplacement NCP à l'ordre d'un Hz. Ce complexes ont été synthétisés par notre partenaire à Rennes, mais s'avèrent malheureusement insuffisamment stables pour les mises en jet moléculaire. Tout récemment, en collaboration avec Peter Schwerdtfeger (Auckland, Nouvelle-Zélande), nous avons identifié une molécule chirale d'uranium pour laquelle l'effet NCP s'élève à 20 Hz, un record mondial. Une expérience couronnée de succès aurait un impact majeur en physique, chimie et biologie, puisqu'elle permettrait de tester l'interaction faible à basse énergie, éclairerait sur la stabilité et la dynamique d'une molécule chirale, fournirait la condition « sine qua non » pour établir un lien entre l'interaction faible et la biochiralité.

Timo Fleig coordonne le projet ANR eEDM, dont l'objectif est de fournir une borne supérieure d'un éventuel moment dipolaire électrique de l'électron (eEDM). L'existence d'un eEDM implique la violation de deux symétries fondamentales, la parité et le temps, et indique une physique au-delà du modèle standard de l'univers. La détermination d'une borne supérieure d_e de l'eEDM

$$d_e = \frac{DE_t}{E_{eff}}$$

nécessite à la fois des calculs de structure électronique et des déterminations expérimentales, du champ électrique effectif, E_{eff} , et une énergie de transition, DE_e , respectivement. Pour y arriver, Timo Fleig, en collaboration avec Malaya K. Nayak (Bhabha Atomic Research Centre, Mumbai, Inde) a élargi le module de propriétés du code GASCI. En printemps 2014 ces travaux ont permis de contribuer à une nouvelle borne supérieure pour l'EDM de l'électron, basés sur une étude de la molécule ThO [ACL-GMO-22, ACL-GMO-8] (voir Figure A.3).

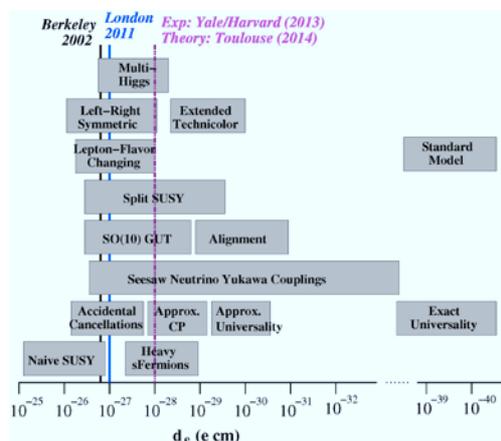


Figure A.3 : Bornes du moment dipolaire de l'e-

Propriétés moléculaires relativistes

Un deuxième volet d'applications concerne la simulation des spectroscopies qui sondent la densité électronique à proximité des noyaux lourds. Un projet, initié en collaboration avec Lucas Visscher (Amsterdam) et Markus Reiher (Zürich) concerne le calcul de la densité électronique dans le volume nucléaire, proportionnelle au déplacement isomérique de la spectroscopie Mössbauer. Nos calculs ont permis de discriminer entre intermédiaires proposés du co-facteur de la protéine [Fe]-hydrogenase. Notre analyse démontre que ces différences, détectées par l'expérience, sont dues au recouvrement de l'orbitale 3s du fer et les ligands.

Monte Carlo quantique

Les lignes de recherche principales développées ces cinq dernières années sous la thématique Monte Carlo quantique peuvent être résumées ainsi:

(1) *Développements de meilleures fonctions d'onde d'essai* Le développement de meilleures fonctions d'onde est un des enjeux majeurs des approches QMC. En effet, bien que ces méthodes soient potentiellement exactes, en pratique il est impératif de stabiliser les algorithmes au prix de l'introduction de l'approximation dite des nœuds fixés. Cette approximation permet des calculs d'énergies totales de grande qualité mais est encore insuffisante pour garantir l'obtention de différences d'énergie avec la précision requise (ce sont ces dernières quantités qui intéressent la chimie). Des applications variées illustrent que les compensations d'erreur dues aux nœuds approchés sont délicates à contrôler. Pour faire court, être capable de construire des fonctions d'onde d'essai possédant des nœuds de qualité contrôlée est un point fondamental. Nous avons exploré différents types de fonctions d'onde d'essai. A. Fonction d'onde multi-Jastrow. Nous avons introduit [ACL-GMO-85] une nouvelle forme de fonction d'onde d'essai contenant des facteurs de Jastrow locaux attachés aux orbitales moléculaires. L'idée est de décrire les effets de corrélation électronique, non pas globalement, mais localement en fonction de la région d'espace concernée. Cette approche donne de bons résultats mais est, en pratique, difficile à mettre en œuvre : un grand nombre de paramètres doivent être optimisés dans un contexte Monte Carlo et imposer des nœuds de qualité constante le long des surfaces d'énergie potentielle est délicat. B. Fonction d'onde Jastrow Valence-Bond [ACL-GMO-66]. Nous avons exploré l'utilisation de fonctions d'onde de type Valence-Bond (VB) couplées à des facteurs de Jastrow au niveau Variational Monte Carlo (VMC) et Fixed-Node Diffusion Monte Carlo (FN-DMC). Malgré de bons résultats sur plusieurs molécules diatomiques, il est difficile de déterminer et contrôler l'origine physique des différentes contributions à la corrélation électronique. C. Fonction d'onde de type IC sélectionnée [ACL-GMO-24]. Il s'agit de construire des fonctions d'onde d'essai de type interaction de configuration. Cette idée est développée dans le cadre du travail de thèse d'Emmanuel Giner. L'avantage principal est la possibilité de construire de manière simple et automatique des fonctions d'onde prêtes à être utilisées en QMC (pas d'optimisation préalable). Afin de contourner le problème de la croissance exponentielle

du nombre de déterminants, nous avons proposé de sélectionner perturbativement les déterminants entrant dans l'IC (approche CIPSI). Nous avons réalisé des calculs QMC avec plus d'une centaine de milliers de déterminants pour des molécules contenant jusqu'à une cinquantaine d'électrons et de plusieurs milliers de déterminants pour les systèmes les plus gros (jusqu'à 400 électrons). Notre résultat principal est que nous obtenons avec ces fonctions d'onde un bien meilleur contrôle de l'approximation des nœuds fixés que dans les approches QMC usuelles.

(2) *Calcul des forces, des différences d'énergie et des densités électroniques* Nous avons proposé une nouvelle méthode de calcul des différences d'énergie basée sur le développement de processus stochastiques corrélés et sur la non-propagation du chaos [ACL-GMO-59]. Dans le cadre de la thèse de Thomas Applencourt, nous travaillons également sur le développement de nouvelles approches pour le calcul des forces et des densités électroniques basées sur le principe de Zero-Variance Zero-Bias (ZVZB) introduit dans l'équipe il y a quelques années.

(3) *Application à des systèmes réalistes de la chimie* Afin de bien appréhender les enjeux des méthodes QMC en termes d'efficacité et de précision, il est important de les appliquer à une variété de systèmes chimiques. Nos applications récentes incluent le calcul de barrières de dissociation pour des espèces polyoxygénées [ACL-GMO-115], le calcul de l'excitation $n \rightarrow \pi^*$ dans l'acroléine, [ACL-GMO-101, OUV-GMO-8], l'interaction thiophène-lithium, [ACL-GMO-84] la densité de spin et le gap énergétique de la molécule CuCl_2 le calcul de différences d'énergie de petits peptide amyloïdes.

(4) *Développement d'un code généraliste et massivement parallèle (code "QMC=Chem"), interfacé à un code de calcul de fonctions d'onde multi-déterminantales de type Interaction de Configuration (code "Quantum Package"* Nous avons développé une version généraliste de notre code QMC=Chem (OUV-GMO-5, OUV-GMO-2] qui a les propriétés suivantes: i.) facile à développer (IRPF90: a programming environment for HPC A. Scemama) ii) permettant de traiter les gros systèmes moléculaires avec un scaling $O(N^{2-3})$ [ACL-GMO-31] iii.) massivement parallèle [OUV-GMO-5, OUV-GMO-2] Grâce à ce code nous avons pu réaliser des applications critiques sur plus de 80 000 cœurs de calcul (simulations petascale, projet PRACE) sur des gros systèmes de type peptides amyloïdes. Très récemment nous avons également développé un code général de calcul de fonctions d'onde de type IC [point (1.C) précédent] permettant une utilisation automatisée de type "boîte noire" de notre code QMC=Chem.

Calcul ab initio d'observables moléculaires

Cette thématique vise à développer des comparaisons directes d'observables calculées ab initio, à des résultats expérimentaux comme des sections efficaces de collision, longueur de diffusion, spectroscopie, profils de raies, durées radiatives et non radiatives,... Grace au développement d'approches diabatiques performantes et moyennant un traitement adéquat des couplages, nous avons pu considérer de nombreux effets non adiabatiques et accéder souvent à des comparaisons directes avec l'expérience.

1) *Collisions et profils de raies et photoassociation.* Nous avons produit des calculs extrêmement précis des potentiels d'interaction de l'hélium métastable, et comme sous-produit nous avons aussi calculé avec une bonne précision un grand nombre d'états de He_2 en dessous de la limite ionique mais aussi au-dessus. Cela nous a permis de revisiter la photoassociation des métastables vers les états $n=2$ [ACL-GMO-103]. Nous avons aussi produit des calculs entièrement ab initio des profils de raies pour les transitions atomiques triplet à 706 nm [ACL-GMO-99] et singulet à 728 nm [ACL-GMO-38] perturbées par collision avec He. Elles présentent une forte asymétrie vers le bleu et un accord remarquable avec l'expérience dans des décharges corona a été obtenu [ACL-GMO-99]. Les satellites bleus de ces raies et leur forte asymétrie ont des conséquences intéressantes en astrophysique et, de plus, leur sensibilité aux conditions de température et de pression pourrait en faire un outil de diagnostic pour les plasmas [ACL-GMO-14]. Les calculs diabatiques effectués précédemment pour NaH nous ont permis de confronter cette approche à une méthode directe de calcul des couplages nonadiabatiques et les résultats sur les sections efficaces de collisions inélastiques valident globalement l'approche diabatique [ACL-GMO-83]. Cette étude a été ensuite étendue à un ensemble de collisions inélastiques intéressant les astrophysiciens [ACL-GMO-82]. Nous avons aussi montré pour les collisions inélastiques Na+H et Li+H qu'un modèle de type Landau-Zenner donnait de bien meilleurs résultats que celui de Darwin et pourrait permettre d'améliorer les analyses d'abondances stellaires [ACL-GMO-60].

2) *Systèmes à 1 ou 2 électrons actifs.* Nous avons poursuivi les études adiabatiques et diabatiques pour les systèmes diatomiques à peu d'électrons actifs en étendant l'étude à un grand nombre d'états excités,

typiquement jusqu'à la ou les limites ioniques et sur un grande plage de distances interatomiques. Pour les alcalins mixtes, des études adiabatiques et diabatiques au-delà de l'approximation de Born Oppenheimer ont été menées pour LiCs [ACL-GMO-95], LiRb [OUV-GMO-4, ACL-GMO-49, ACL-GMO-20], LiK [ACL-GMO-44], LiX et NaX (X=Rb, Cs) [ACL-GMO-45] et NaRb [ACL-GMO-3]. Ces systèmes présentent des états excités avec de multiples puits, souvent dues aux croisements évités avec les formes ioniques, et donc une spectroscopie particulièrement intéressante. Pour certains de ces systèmes nous avons pu estimer le couplage radial et les corrections adiabatiques ainsi que les durée de vie radiatives et non radiatives de quelques états. Pour les hydrides d'alcalino-terreux, nous avons élargi les études précédentes aux ions contenant des alcalino-terreux comme CaH⁺ [ACL-GMO-73, ACL-GMO-74], MgH⁺ [ACL-GMO-28] et BaH⁺ [ACL-GMO-30]. Le bas du spectre est dominé par les formes X⁺H, mais ici aussi de nombreux états excités présentent de multiples puits dus aux formes à transfert de charge XH⁺ et même X²⁺H⁻. Nous avons effectué pour CaH⁺ une comparaison entre les approches CPP avec un seul rayon de coupure ou avec des rayons l-dépendants et mis en évidence le mauvais comportement asymptotique de cette dernière approche [ACL-GMO-74]. Toujours pour CaH⁺, une tentative de diabatisation a été réalisée [ACL-GMO-73]. Finalement, pour les alcalino-terreux avec gaz rares, motivés par les expériences en matrices de gaz rares, nous avons étendu notre approche à l'étude des diatomiques neutres MgAr [ACL-GMO-72] et BaXe [ACL-GMO-13] et leurs ions Mg⁺Ar [ACL-GMO-72] et Ba⁺Xe [ACL-GMO-13].

A6.3. Equipe MAD

A6.3.1. Production de l'équipe MAD

A6.3.1.1. Articles dans des revues internationales et nationales à comité de lecture

2014

- (ACL-MAD-1) Chicheportiche, A.; Lepetit, B.; Gadéa, F. X.; Benhenni, M.; Yousfi, M.; Kalus, R. Ab initio Transport Coefficients of Ar⁺ Ions in Ar for Cold Plasma Jet Modeling. *Physical Review* **2014**, *89*, 063102.
- (ACL-MAD-2) Hassanali, Ali, A.; Cuny, J.; Verdolino, V.; Parrinello, M. Aqueous solutions: state of the art in ab initio molecular dynamics. *Philosophical Transactions A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2014**, *372*, 20120482.
- (ACL-MAD-3) Iftner, C.; Simon, A.; Korchagina, K.; Rapacioli, M.; Spiegelman, F. A density functional tight binding/force field approach to the interaction of molecules with rare gas clusters: Application to (C₆H₆)⁺/0Ar_n clusters. *Journal of Chemical Physics* **2014**, *140*, 034301.
- (ACL-MAD-4) Scemama, A.; Renon, N.; Rapacioli, M. A Sparse Self-Consistent Field Algorithm and Its Parallel Implementation: Application to Density-Functional-Based Tight Binding. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2014**, *ASAP*, 11 P.

2013

- (ACL-MAD-5) Allard, N. F.; Nakayama, A.; Spiegelman, F.; Kielkopf, J. F.; Stienkemeier, F. Absorption spectra of Na atoms in dense He. *European Physical Journal D* **2013**, *67*, 52/1–52/8.
- (ACL-MAD-6) Ceriotti, M.; Cuny, J.; Parrinello, M.; Manolopoulos, E. Nuclear quantum effects and hydrogen bond fluctuations in water. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2013**, *110*, 15591–15596.
- (ACL-MAD-7) Chicheportiche, A.; Benhenni, M.; Yousfi, M.; Lepetit, B.; Kalus, R.; Gadéa, F. X. Ion collision cross sections and transport coefficients extended to intermediate energies and reduced electric fields for He²⁺ ions colliding with He. *Physical Review E* **2013**, *88*, 043104.
- (ACL-MAD-8) Chicheportiche, A.; Lepetit, B.; Benhenni, M.; Gadéa, F. X.; Yousfi, M. Comparative study of collision cross-sections and ion transport coefficients from several He⁺/He interaction potentials. *Journal of Physics B* **2013**, *46*, 065201.
- (ACL-MAD-9) Gamboa, A.; Rapacioli, M.; Spiegelman, F. Automatic Differentiation of the Energy within Self-consistent Tight-Binding Methods. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2013**, *9*, 3900–3907.
- (ACL-MAD-10) Guillaume, S. M.; Annunziata, L.; Del Rosal, I.; Iftner, C.; Maron, L.; Roesky, P. W.; Schmid, M. Ring-opening polymerization of racemic β-butyrolactone promoted by rare earth trisborohydride complexes towards a PHB-diol: an experimental and DFT study. *Polymer Chemistry* **2013**, *4*, 3077–3087.
- (ACL-MAD-11) Hassanali, A.; Giberti, F.; Cuny, J.; Kühne, T. D.; Parrinello, M. Proton transfer through the water gossamer. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2013**, *110*, 13723–8.
- (ACL-MAD-12) Janeček, I.; Janča, T.; Naar, P.; Kalus, R.; Gadéa, F. X. Multiscale approach combining nonadiabatic dynamics with long-time radiative and non-radiative decay: dissociative ionization of heavy rare-gas tetramers revisited. *Journal of Chemical Physics* **2013**, *138*, 044303–044314.
- (ACL-MAD-13) Kalus, R.; Karlický, F.; Lepetit, B.; Paidarová, I.; Gadéa, F. X. Photoabsorption spectrum of helium trimer cation-Theoretical modeling. *Journal of Chemical Physics* **2013**, *139*, 204310.
- (ACL-MAD-14) Plata, J. J.; Heitz, M.-C.; Spiegelman, F. Effect of structure and size on the excited states dynamics of CaAr_n clusters. *European Physical Journal D* **2013**, *67*, 17–26.
- (ACL-MAD-15) Scholz, R.; Luschtinetz, R.; Seifert, G.; Jägeler-Hoheisel, T.; Körner, C.; Leo, K.; Rapacioli, M. Quantifying charge transfer energies at donor-acceptor interfaces in small-molecule solar cells with constrained DFTB and spectroscopic methods. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2013**, *25*, 473201.
- (ACL-MAD-16) Simon, A.; Spiegelman, F. Conformational dynamics and finite-temperature infrared spectra of the water octamer adsorbed on coronene. *Computational and Theoretical Chemistry* **2013**, *1021*, 54–61.

- (ACL-MAD-17) Simon, A.; Spiegelman, F. Water clusters adsorbed on polycyclic aromatic hydrocarbons: Energetics and conformational dynamics. *Journal of Chemical Physics* **2013**, *138*, 194309–194323.
- (ACL-MAD-18) Tran, V. T.; Iftner, C.; Hendrickx, M. F. A. A New Interpretation of the Photoelectron Spectra of CrC₂. *Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117*, 5613–5619.
- (ACL-MAD-19) Tran, V. T.; Iftner, C.; Hendrickx, M. F. A. Quantum chemical study of the electronic structures of MnC₂^{-/0} clusters and interpretation of the anion photoelectron spectra. *Chemical Physics Letters* **2013**, *575*, 46–53.

2012

- (ACL-MAD-20) Allard, N. F.; Alekseev, V. A.; Spiegelman, F. Study of absorption on the wings of sodium resonance line perturbed by molecular hydrogen. *Journal of Physics: Conference Series* **2012**, *397*, 012039/1–012039/5.
- (ACL-MAD-21) Allard, N. F.; Kielkopf, J.; Spiegelman, F.; Tinetti, G.; Beaulieu, J. P. Collisional line profiles of sodium perturbed by H₂ from the optical to the infrared spectral range. *EAS Publications Series* **2012**, *58*, 239–242.
- (ACL-MAD-22) Allard, N. F.; Kielkopf, J. F.; Spiegelman, F.; Tinetti, G.; Beaulieu, J. P. Theoretical and laboratory spectra of sodium perturbed by molecular hydrogen. *Astronomy and Astrophysics* **2012**, *543*, A159/1–A159/7.
- (ACL-MAD-23) Allard, N. F.; Nakayama, A.; Spiegelman, F.; Kielkopf, J. F.; Stienkemeier, F. Absorption spectra of NaHe from white dwarfs to helium clusters. *Journal of Physics: Conference Series* **2012**, *397*, 012067/1–012067/6.
- (ACL-MAD-24) Ben Salem, F.; Ben Bel Haj Rhouma, M.; Spiegelman, F.; Mestdagh, J.-M.; Hochlaf, M. Theoretical investigations of the electronic states of NaXe: A comparative study. *Journal of Chemical Physics* **2012**, *137*, 224310.
- (ACL-MAD-25) Calvo, F.; Pahl, E.; Schwerdtfeger, P.; Spiegelman, F. Diatomics-in-Molecules Modeling of Many-Body Effects on the Structure and Thermodynamics of Mercury Clusters. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2012**, *8*, 639–648.
- (ACL-MAD-26) Janeček, I.; Janča, T.; Naar, P.; Renard, F.; Kalus, R.; Gadéa, F. X. Multiscale non-adiabatic dynamics with radiative decay, case study on the post-ionization fragmentation of rare-gas tetramers. *Europhysics Letters* **2012**, *98*, 33001.
- (ACL-MAD-27) Kalus, R.; Stachon, M.; Gadéa, F. X. On the competition between linear and perpendicular isomers in photodynamics of cationic argon trimers. *Journal of Chemical Physics* **2012**, *137*, 234308–234319.
- (ACL-MAD-28) Rapacioli, M.; Simon, A.; Dontot, L.; Spiegelman, F. Extensions of DFTB to investigate molecular complexes and clusters. *Physica status solidi (b)* **2012**, *249*, 245–258.
- (ACL-MAD-29) Simon, A.; Rapacioli, M.; Mascetti, J.; Spiegelman, F. Vibrational spectroscopy and molecular dynamics of water monomers and dimers adsorbed on polycyclic aromatic hydrocarbons. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14*, 6771–6786.

2011

- (ACL-MAD-30) Iftner, C.; Bonnet, F.; Nief, F.; Visseaux, M.; Maron, L. Mechanistic Insights of the Initiation Process of the Ring-Opening Polymerization of epsilon-Caprolactone by Divalent Sm(BH₄)₂THF₂ with DFT: Concerted or Oxidative Reaction? *Organometallics* **2011**, *30*, 4482–4485.
- (ACL-MAD-31) Karlický, F.; Lepetit, B.; Kalus, R.; Gadéa, F. X. Vibrational spectrum of Ar₃⁺ and relative importance of linear and perpendicular isomers in its photodissociation. *Journal of Chemical Physics* **2011**, *134*, 084305–084311.
- (ACL-MAD-32) Rapacioli, M.; Spiegelman, F.; Joalland, B.; Simon, A.; Mirtschink, A.; Joblin, C.; Montillaud, J.; Berné, O.; Talbi, D. PAH-related Very Small Grains in photodissociation regions: implications from molecular simulations. *EAS Publications Series* **2011**, *46*, 223–234.
- (ACL-MAD-33) Rapacioli, M.; Spiegelman, F.; Scemama, A.; Mirtschink, A. Modeling Charge Resonance in Cationic Molecular Clusters: Combining DFT-Tight Binding with Configuration Interaction. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2011**, *7*, 44–55.
- (ACL-MAD-34) Simon, A.; Rapacioli, M.; Lanza, M.; Joalland, B.; Spiegelman, F. Molecular dynamics simulations on

[FePAH]⁺ π -complexes of astrophysical interest: anharmonic infrared spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 3359–3374.

- (ACL-MAD-35) Simon, A.; Rapacioli, M.; Spiegelman, F.; Joblin, C. [FePAH]⁺ complexes and [Fe_xPAH_y]⁺ clusters in the interstellar medium: stability and spectroscopy. *EAS Publications Series* **2011**, *46*, 441–446.

2010

- (ACL-MAD-36) Bouissou, T.; Durand, G.; Heitz, M.-C.; Spiegelman, F. A comprehensive theoretical investigation of the electronic states of Ca₂ up to the Ca(4s² ¹S)+Ca(4s5p ¹P) dissociation limit. *Journal of Chemical Physics* **2010**, *133*, 164317–164332.
- (ACL-MAD-37) Calvo F.; Douady, J.; Spiegelman, F. Accurate evaporation rates of pure and doped water clusters in vacuum: A statistico-dynamical approach. *Journal of Chemical Physics* **2010**, *132*, 024305.
- (ACL-MAD-38) Heitz, M.-C.; Teixidor, L.; Nguyen-Thi, V.-O.; Spiegelman, F. Relaxation dynamics of photoexcited calcium deposited on argon clusters: theoretical simulation of time-resolved photoelectron spectra. *Journal of Physical Chemistry A* **2010**, *114*, 3287–96.
- (ACL-MAD-39) Masson, A.; Poisson, L.; Gaveau, M.-A.; Soep, B.; Mestdagh, J.-M.; Mazet, V.; Spiegelman, F. Dynamics of highly excited barium atoms deposited on large argon clusters. I. General trends. *Journal of Chemical Physics* **2010**, *133*, 054307 (13 pages).
- (ACL-MAD-40) Pukowiecová, P.; Gadéa, F. X.; Kalus, R. Photodissociation dynamics of ionic argon pentamer. *Journal of Chemical Physics* **2010**, *133*, 214302–214316.
- (ACL-MAD-41) Simon, A.; Joblin, C. The Computed Infrared Spectra of a Variety of [FePAH]⁺ Complexes: Mid- and Far-Infrared Features. *Astrophysical Journal* **2010**, *712*, 69–77.

2009

- (ACL-MAD-42) Douady, J.; Calvo, F.; Spiegelman, F. Effect of an ionic impurity on the caloric curves of water clusters. *European Physical Journal D* **2009**, *52*, 47–50.
- (ACL-MAD-43) Gaveau, M.-A.; Mestdagh, J.-M.; Bouissou, T.; Durand, G.; Heitz, M.-C.; Spiegelman, F. Evidence for a non-Rydberg molecular doubly excited state of Ca₂. *Chemical Physics Letters* **2009**, *467*, 260–264.
- (ACL-MAD-44) Hrivňák, D.; Kalus, R.; Gadéa, F. X. Photodissociation dynamics of rare-gas ionic trimers. *Physical Review A* **2009**, *79*, 013424–013433.
- (ACL-MAD-45) Janecek, I.; Cintavá, S.; Hrivňák, D.; Kalus, R.; Fárnik, M.; Gadéa, F. X. Postionization fragmentation of rare-gas trimers revisited with new theoretical approaches. *Journal of Chemical Physics* **2009**, *131*, 114306–114315.
- (ACL-MAD-46) Mestdagh, J.-M.; De Pujo, P.; Soep, B.; Spiegelman, F. Ab-initio calculation of the ground and excited states of MgH using a pseudopotential approach. *Chemical Physics Letters* **2009**, *471*, 22–28.
- (ACL-MAD-47) Milko, P.; Kalus, R.; Paidarová, I.; Hrušák, J.; Gadéa, F. X. Ab initio excited states calculations of Kr₃⁺, probing semi-empirical modelling. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling* **2009**, *124*, 169–178.
- (ACL-MAD-48) Rapacioli, M.; Spiegelman, F. Modelling singly ionized coronene clusters. *European Physical Journal D* **2009**, *52*, 55–58.
- (ACL-MAD-49) Rapacioli, M.; Spiegelman, F.; Talbi, D.; Mineva, T.; Goursot, A.; Heine, T.; Seifert, G. Correction for dispersion and coulombic interactions in molecular clusters with density-functional derived methods: Application to polycyclic aromatic hydrocarbon. *Journal of Chemical Physics* **2009**, *130*, 244304–10.
- (ACL-MAD-50) Simon, A.; Joblin, C. Photodissociation of [Fe_x(C₂₄H₁₂)_y]⁺ complexes in the PIRENEA setup: iron-polycyclic aromatic hydrocarbon clusters as candidates for very small interstellar grains. *Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113*, 4878–88.

(OUV) Ouvrage et chapitre d'ouvrage

- (OUV-MAD-1) Spiegelman, F.; Rapacioli, M.; Simon, A. Perspectives from Quantum Chemistry for molecules and nanograins with astrophysical Interest. In *Chemistry in Astrophysical Media, AstrOHP 2010*; EPJ Web of

Conferences; EDP Sciences, **2012**; Vol. 18, p. 06003.

(VUL) Articles de vulgarisation, Posters

- (VUL-MAD-1) Montillaud, J.; Joblin, C.; Toublanc, D.; Simon, A.; Parneix, P. Can PAH clusters survive in PDRs? **2011**. IAU Symposium 280, Poster 57, Session 1. The Molecular Universe, Posters from the proceedings of *the 280th Symposium of the International Astronomical Union* held in Toledo, Spain, May 30-June 3, 2011, #263. - Poster57

A6.3.1.2. Communications dans des conférences internationales ou nationales

Communications orales internationales

1. A. Simon, F. Spiegelman; Conformational dynamics and finite-temperature IR spectra of $(\text{H}_2\text{O})_m\text{PAH}$ complexes In IMAMPC 2013 (International Meeting on Atomic and Molecular Physics), Lille, France (2-7 juillet 2013).
2. C. Iftner, A. Simon, K. Korchagina, M. Rapacioli, F. Spiegelman; Theoretical studies of $\text{C}_6\text{H}_6^{+/0}$ in Ar matrices : model, benchmark and energetics' In IMAMPC 2013 (International Meeting on Atomic and Molecular Physics), Lille, France (2-7 juillet 2013).
3. A. Simon, M. Rapacioli, F. Spiegelman, C. Iftner, X.Korchagina Examples of DFTB applications to molecular complexes with implementations in the deMon-Nano code In 2013 deMon developers meeting ('deMon workshop'), Toulouse, France (24-26 juin 2013).
4. D. L. Kokkin, A. Simon, C. Marshall, A. Bonnamy, **C. Joblin**, A Novel Approach to the Detection and Characterization of PAH Cations and PAH-Photoproducts In 68th OSU International meeting on Molecular Spectroscopy, Ohio, USA (17-21 juin 2013).
5. **Joblin, C.**; Kokkin, D.; Bonnamy, A.; Toublanc, D.; Rapacioli, M.; Simon, A.; Dontot, L.; Gamboa, A.; Spiegelman, F.; Parneix, P.; Pino, T.; Pirali, O.; Feraud, G.; Friha, H.; Falvo, C.; Brechignac, P.; Garcia, G.; Nahon, L.; Mulas, G. Investigating Electronic Properties of Ionized PAH Clusters. In 67th International Symposium on Molecular Spectroscopy; Ohio State University, États-Unis, (18-22 juin 2012).
6. Kokkin, D. L.; Marshall, C.; Bonnamy, A.; **Joblin, C.**; Simon, A. a New Approach to Investigate PAH Derived Cations as DIB Carriers. In 67th International Symposium on Molecular Spectroscopy; Ohio State University, États-Unis, (18-22 juin 2012).
7. A. Simon, B. Joalland, J. Mascetti, M. Rapacioli, F. Spiegelman. IR anharmonic spectra of $[\text{PAH-X}_n]$ clusters ($\text{X}=\text{Si}^+, \text{Fe}^+, \text{H}_2\text{O}$) from BOMD simulations In AMOC international workshop, Marne-La-Vallée, France (18-21 avril 2012).
8. A. Simon, M. Rapacioli, F. Spiegelman Infrared spectroscopy of $[\text{Fe}_x\text{PAH}_y]^+$ complexes of astrophysical interest: static and dynamic approaches', 36^{ème} CHITEL, Anglet, France (19-24 septembre 2010).

Communications orales nationales

9. A. Simon, M. Rapacioli, F. Spiegelman; 'Vibrational spectroscopy and molecular dynamics of $[\text{PAH-X}_n]$ complexes ($\text{X}=\text{Si}^+, \text{Fe}^+, \text{H}_2\text{O}$)', 13^{èmes} rencontres des chimistes théoriciens francophones (RCTF), Marseille, France (2-5 juillet 2012).
10. A. Maatouk, A. Ben Houria, N. Jaidane, M. Hochlaf, **N. Ben Amor, A. Simon, F. Spiegelman**, 'Etudes de la structure électronique de FeC_2 , Réunion Inaugurale du GDR 3314 CORREL, Toulouse, France (30 nov. - 2 déc. 2011).
11. **B. Joalland, A. Simon, C. Marsden, M. Rapacioli, F. Spiegelman, C. Joblin**. 'Spectroscopie de complexes $[\text{Si-PAH}]^+$ d'intérêt astrophysique : approches statique et dynamique', Journées francophones des jeunes physico-chimistes, Ambleteuse, France (oct. 2009).

12. M. Rapacioli, L. Dontot, F. Spiegelman, A. Simon, L. Oliveira, A. Scemama, J. Cuny, K. Korchagina, C. Iftner, N. Suaud, la méthode Density Functional based Tight Binding : développements et applications aux agrégats moléculaire,, Réunion thématique liaisons fortes du GDR ModMat, Marseille, 1-3 Avril 2014.
13. M. Rapacioli, A. Simon, F. Spiegelman, Theoretical approaches to investigate molecular clusters, Workshop AST Molecules et Grains : du laboratoire a l'Univers, Toulouse, France, 25 avril 2013.
14. R. Kalus, F. X. Gadea et al. : "10th Central European Symposium on Theoretical Chemistry", 25-28 Septembre 2011Torun, Pologne. titre"On the role of radiative decay in the post-excitation dynamics of ionic rare gas clusters".
15. M. Rapacioli, F. Spiegelman, Modélisation d'agrégats moléculaires ionisés, Réunion plénière du GDR 2758 "Agrégat", Paris, 23-25 novembre 2009.
16. M. Rapacioli, Density Functional based Tight Binding, Atelier du GDR 2758 "Agrégat" : méthodes théoriques pour les systèmes moléculaires complexes, Paris, 26-27 novembre, 2009.
17. J. Cuny, A. A. Hassanali, M. Ceriotti, M. Deschamps, M. Parrinello Mise en évidence et caractérisation des effets quantiques nucléaires en phase condensée, GDR CoDFT 2013, Guidel Plages (France), 21-24 mai 2013.
18. L. Dontot, F. Spiegelman, M. Rapacioli, Finite Temperature Properties of Ionized PAH Clusters, Vèmes Journées Dynamique du Sud-Ouest (JDSO), Perpignan, 4-5 juin 2013.
19. L. Dontot, F. Spiegelman, M. Rapacioli Finite Temperature Properties of Ionized PAH Clusters, GDR CoDFT 2013, Guidel Plages (France), 21-24 mai 2013.
20. L. Dontot, F. Spiegelman, M. Rapacioli Modélisation d'agrégats moléculaires ionisés: structures, thermodynamique et spectroscopie du $(C_{16}H_{10})_n$, Journées de spectroscopie moléculaires, Metz (France), 3-6 juillet 2012.
21. R. Kalus, F. X. Gadea et al. "CESTC 20, 12, Central European Symposium on Theoretical Chemistry" "Multiscale approach for radiative and non-adiabatic effects in the dynamics of rare gas ionic clusters".

Affiches

22. C. Iftner, A. Simon, X. Korchagina, M. Rapacioli, F. Spiegelman ; 'Theoretical studies of $(H_2O)_mPAH^{+/-0}$ in Argon matrices : model and benchmark', 2013 deMon developers meeting ('deMon workshop'), Toulouse, France 2013.
23. Luiz F. L. Oliveira, M. Rapacioli, A. Simon, J. Cuny, F. Spiegelman; 'Classical molecular dynamics simulations of water clusters on top of circumcoronene' 2013 deMon developers meeting ('deMon workshop'), Toulouse, France 2013.
24. M. Rapacioli, A. Simon, F. Spiegelman, L. Dontot, A. Gamboa, H. Silva. 'Molecular Dynamics and IR spectroscopy of molecular complexes and clusters with the Density Functional based Tight Binding method', PIMD spring school organized within the CECAM network, Toulouse, France (4-8 juin 2012).
25. A. Simon, B. Joalland, M. Rapacioli, F. Spiegelman. 'Atoms (Si, Fe) and Clusters $((H_2O)_n)$ on the Surface of a PAHs: MD Simulations'WATOC 2011 : 9th Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists, Santiago de Compostela, Spain (17-22 Juillet 2011).
26. A. Simon, M. Rapacioli, F. Spiegelman 'Molecular dynamics simulations on $[FePAH]^+$ complexes of astrophysical interest: anharmonic infrared spectroscopy' Ecole d'été de chimie quantique (Sostrup Summerschool), Himmelbergen, Danemark (4-16 juillet 2010).
27. C. Chang, A. B. C. Patzer, Y. Hannachi, J. Mascetti, A. Simon, C. Joblin, B. Joalland, F. Spiegelman 'A computational study of small cyclic neutral and cationic iron containing hydrocarbons' Symposium 'PAHs and the Universe', Toulouse, France (Juin 2010).
28. B. Joalland, M. Rapacioli, A. Simon, C. Joblin, C. Marsden, F. Spiegelman 'Thermodynamics and IR spectroscopy of $[SiPAH]^+$ π -complexes of astrophysical interest' Symposium 'PAHs and the Universe', Toulouse, France (Juin 2010).
29. J. Cuny, A. A. Hassanali, M. Ceriotti, M. Deschamps, M. Parrinello Evidence and Characterisation of Nuclear Quantum Effects in Condensed Matter, CPMD 2013, Leipzig (Allemagne), (2-6 septembre 2013).

30. L. Dontot, F. Spiegelman, M. Rapacioli, A. Simon, A. Gamboa, Structural, dynamical and spectroscopic properties of complexes and molecular clusters with the Density Functional based Tight Binding, ISSPIC XVI, Leuven (Belgique), 8-13 juillet 2012.
31. A. Simon, M. Rapacioli, C. Iftner, L. Dontot, K. Korchagina, F. Spiegelman. 'Water clusters, bare and adsorbed on PAHs : finite-temperature molecular dynamics with DFTB electronic structure' Ecole des Houches 'Les poussières, de la troposphère au milieu interstellaire', les Houches, France (23-28 mars 2014).
32. J. Mascetti, A. Simon, C. Toubin ; 'PARCS : Polycyclic Aromatic Hydrocarbons reactivity in Cryogenic Solids' Ecole des Houches 'Les poussières, de la troposphère au milieu interstellaire', les Houches, France (23-28 mars 2014).
33. J. Mascetti, A. Simon, C. Toubin ; 'PARCS : Polycyclic Aromatic Hydrocarbons reactivity in Cryogenic Solids', Réunion plénière du GDR 3533 EMIE (Edifices Moléculaires Isolés et Environnés), Ecully, France (6-9 octobre 2013).
34. M. Rapacioli, L. Dontot, A. Scemama, F. Spiegelman, L. Oliveira, A. Simon, C. Iftner, J. Cuny ; 'Développements récents de la méthode Density Functional based Tight Binding pour traiter les agrégats moléculaires', Réunion plénière du GDR 3533 EMIE (Edifices Moléculaires Isolés et Environnés), Ecully, France (6-9 octobre 2013).
35. C. Iftner, A. Simon, X. Korchagina, M. Rapacioli, F. Spiegelman 'Theoretical studies of $(\text{H}_2\text{O})_m\text{PAH}^{+/0}$ in Argon matrices : model and benchmark', V^{èmes} Journées Dynamique du Sud-Ouest (JDSO), Perpignan, (4-5 juin 2013).
36. B. Joalland, A. Simon, C. Marsden, C. Joblin, M. Rapacioli, F. Spiegelman 'Spectroscopie IR de complexes π [Si-PAH]⁺ d'intérêt astrophysique : description des effets anharmoniques par la dynamique moléculaire' Réunion plénière du GDR 2758 'Thermodynamique, Fragmentation et Agrégation de systèmes moléculaires complexes isolés', Paris, France (Novembre 2009).
37. Montillaud, J.; Joblin, C.; Toublanc, D.; Simon, A.; Parneix, P. Can PAH clusters survive in PDRs? 2011. IAU Symposium 280, Poster 57, Session 1. The Molecular Universe, Posters from the proceedings of the 280th Symposium of the International Astronomical Union held in Toledo, Spain, May 30-June 3, 2011.
38. L. Dontot, F. Spiegelman, M. Rapacioli, A. Simon, A. Gamboa, Dynamics and spectroscopy of aromatic complexes and clusters : size and temperature evolution of IR and electronic spectra, PCMI 2012, Paris (France), 19-21 Novembre 2012.
39. F. Spiegelman, L. Dontot, M. Rapacioli, A. Simon, A. Gamboa, J. Mascetti, Dynamics and spectroscopy of aromatic complexes and clusters : temperature evolution of IR and electronic spectra, GDR EMIE 2012, Cabourg (France), 15-17 octobre 2012.
40. L. Dontot, F. Spiegelman, M. Rapacioli, A. Simon, Modélisation d'agrégats de PAH ionisés, GDR Agrégation, Fragmentation et Thermodynamique, Mittelwahr (France), 21-24 juin 2011.

A6.3.1.3. Conférences invitées dans des conférences internationales et nationales

1. F. Spiegelman, Les méthodes Diatomics-In-Molecules, Atelier thématique du GDR " Agrégation, Fragmentation Thermodynamique ", Paris, décembre 2009.
2. F. Spiegelman et M.-C. Heitz, Non-adiabatic molecular dynamics simulations of atomic and molecular chromophores on nert clusters, International Symposium on Atomic Cluster Collisions (ISACC) Ann Arbour Michigan USA, juillet 2009.
3. A. Simon, B. Joalland, M. Rapacioli, F. Spiegelman et C. Joblin 'Spectroscopie de complexes [X-PAH]⁺ (X=Si, Fe) d'intérêt astrophysique : approches statique (DFT) et dynamique (DFTB)', Réunion plénière du GDR 2758 'Thermodynamique, Fragmentation et Agrégation de systèmes moléculaires complexes isolés', Paris, France 2009..
4. F. Spiegelman and M. Rapacioli, XV^{ème} Conférence des Chimistes Theoriciens d'Expression Latine CHITEL, San Andres, Colombie, septembre 2010.

5. **A. Simon, M. Rapacioli, F. Spiegelman, C. Joblin** ; '[FePAH]⁺ complexes and [Fe_xPAH_y]⁺ clusters in the interstellar medium: stability and spectroscopy', Symposium 'PAHs and the Universe', Toulouse, France (31 mai – 4 juin 2010).
6. **M. Rapacioli, A. Mirtschink et F. Spiegelman**, Modelling molecular clusters with an approximated DFT scheme, 10th European Conference on Atoms Molecules and Photons, Salamanca (Espagne), 4-9 juillet 2010.
7. **M. Rapacioli, F. Spiegelman, D. Talbi, A. Mirtschink** Modelling neutral and ionized molecular clusters with an approximated DFT scheme, Fourth Humboldt Conference on Computational Chemistry, Varna (Bulgarie), 12-15 juillet, 2010.
8. **M. Rapacioli**, PAH evolution in molecular clouds, , PAHs and the Universe, Toulouse, 31 mai -4 juin 2010.
9. **F. Spiegelman, M. Rapacioli and A. Simon**, Modeling structural, spectroscopical and dynamical properties of PAH clusters and complexes with astrophysical interest, Leiden novembre, CECAM workshop, Challenges in Modelling the Reaction Chemistry of Interstellar Dust, 19-23 septembre 2011.
10. **F. Spiegelman, M. Rapacioli, A. Simon**, Theoretical modelling of molecular clusters and complexes with astrophysical interest Atelier Thématique du GDR ARCHES, Alénia, 3-6 octobre 2011.
11. **M. Rapacioli, F. Spiegelman, A. Simon, L. Dontot, A. Mirtschink, A. Scemama**, Modeling molecules and clusters with the Density Functional based Tight Binding, , Theoretical molecular dynamics with surfaces and PAHs, réunion du GDR ARCHE 2998, Toulouse, 26 mai 2011.
12. **F. Spiegelman, M. Rapacioli et Aude Simon**, Theoretical modelling of molecular clusters and complexes with astrophysical interest Atelier Thématique du GDR ARCHES, Alénia, 3-6 octobre 2011, F. Spiegelman.
13. **A. Simon, B. Joalland, M. Rapacioli, F. Spiegelman** 'MD Simulations of Atoms (Si, Fe) and Clusters ((H₂O)_n) adsorbed on a PAH Surface', IV^{èmes} Journées de Dynamique du Sud-Ouest, Pau, France (7-8 juin 2011).
14. **F. Spiegelman**, Cours à l'école thématique " Spectroscopie Moléculaire " du Réseau Français de Chimie Théorique, Méthodes de calcul de la structure électronique : Fonctions d'ondes, DFT et TD-DFT, décembre 2011.
15. **M. Rapacioli, L. Dontot, F. Spiegelman, A. Simon, A. Mirtschink, A. Scemama** Modeling ionised molecular clusters with the constrained density functional based tight binding, XI. deMon Developers Annual Workshop, Bremen, Allemagne, 1-3 juillet, 2011
16. **M. Rapacioli, L. Dontot, F. Spiegelman, A. Simon, A. Gamboa, A. Scemama**, Modeling molecular complexes and clusters with the density functional based tight binding, IV Congreso de Físicoquímica Teórica y Computacional, 26-28 Novembre 2012, Caracas (Venezuela).
17. **F. Spiegelman**, Modeling structural, spectroscopic and dynamical properties of PAH complex clusters, Banyuls, meeting ANR internationale DRAGS, 9-10 juin 2012.
18. **A. Simon, M. Rapacioli, J. Mascetti, F. Spiegelman** 'Dynamique et spectroscopie IR d' agrégats d'eau adsorbées sur des molécules carbonées (PAH): propriétés conformationnelles, mobilité et isomérisation', Atelier du GDR 3533 EMIE « Température : Contrôle et Réactivité » Cabourg, France (15-17 octobre 2012).
19. **A. Gamboa, M. Rapacioli and F. Spiegelman**, "Analytical derivation at all orders of the DFTNenergy', X Demons developers Workshop, Beijing (september 2012).
20. **F. Spiegelman, M. Rapacioli and A. Simon**, Modélisation et dynamique de complexes et d'agrégats de molécules polyaromatiques, Montréal, Congrès de l'ACFAS 2012.
21. **F. Spiegelman, M.A. Simon, M. Rapacioli, J. Cuny and L. Dontot**, Simulating structural and dynamical properties of PAH-based molecules and complexes using Density Functional Tight Binding methods, ISACC 2013, Wuhan, Chine, 19-24 juillet 2013.
22. **F. Spiegelman** et M. Rapacioli, Délocalisation de charge et excitation dans les agrégats de PAH. NEXT days, journées du Labex NEXT, Le Barcares, juin 2013.
23. **M. Rapacioli, A. Simon, N. Suaud, F. Spiegelman, L. Oliveira, B. Joalland, L. Dontot, A. Scemama, C. Iftner, J. Cuny, C. Joblin**, Very small grains and PAH clusters, The Molecular Physics of Interstellar PAHs, Leiden (Pays-Bas) 29 Juillet- 2 Aout 2013.

24. **L. Dontot, M. Rapacioli, F. Spiegelman**, Finite Temperature Properties of Ionized PAH Clusters, deMon Workshop 2013, Toulouse (France), 24-26 juin 2013.
25. **C. Iftner, A. Simon, K. Korchagina, M. Rapacioli, F. Spiegelman**, 'Etude théorique du benzène, neutre et cationique, dans des matrices d'argon : modèle, calibration et thermodynamique', Réunion plénière du GDR 3533 EMIE (Edifices Moléculaires Isolés et Environnés), Ecully, France (6-9 octobre 2013).
26. **J. Cuny**, New Molecular Dynamics Approaches to Model Activated Processes and Nuclear Quantum Effects: Implementation in the deMon-nano Code, deMon Workshop 2013, Toulouse (France), 24-26 juin 2013.
27. **M. Rapacioli, A. Simon, L. Dontot, J. Cuny, A. Scemama, L. F. Oliveira, K. Korchagina, C. Iftner, A. Gamboa and F. Spiegelman**, Extensions of DFTB to treat long-range interactions, 14th deMon developers workshop, Los Cabos, Mexico (27-30 Avril 2014).
28. **L. F. Oliveira, M. Rapacioli, J. Cuny, A. Simon and F. Spiegelman**, Investigation of atomic and molecular cluster with DFTB: Energetics and thermodynamics, 14th deMon developers workshop, Los Cabos, Mexico (27-30 Avril 2014).
29. **M. Rapacioli, L. Dontot, F. Spiegelman, A. Simon, L. F. Oliveira, A. Scemama, A. Mirtshink, K. Korchagina, C. Iftner**, Empirical Treatment of Intermolecular Interaction, CECAM workshop : Two-dimensional inorganic materials, Lausanne, Suisse, 20-23 Janvier 2014
30. **M. Rapacioli**, Modeling molecular clusters with an approximated DFT scheme, , International Workshop on Advanced Materials, Toulouse, 03-08 octobre 2010
31. **J. Cuny, F. Spiegelman, A. Scemama, M. Rapacioli, A. Simon, L. Dontot, L. Oliveira, K. Korchagina** Développements et utilisation de la méthode Density Functional based Tight-Binding pour la simulation moléculaire, 82e Congrès de l'Acfas, Montréal (Canada), 12-16 Mai 2014..
32. **F. Spiegelman, M. Rapacioli, J. Cuny, A. Simon, L. Dontot, C. Iftner, K. Korchagina**, RCTF2014, conférence plénière de la Rencontre des Chimistes Théoriciens français, Modélisation et simulation avec la méthode Density Functional Tight Binding, Paris, juillet 2014.
33. **F. Spiegelman**, JSM-PAMO 2014. Excited states and electronic calculations : introduction and the state of the art, Reims, juillet 2014.

A6.3.2. Informations scientifiques complémentaires de l'équipe MAD

Développements méthodologiques autour de la DFTB (Density Functional based Tight Binding)

La DFTB est une approche liaisons fortes dérivée de la DFT. Le problème électronique est résolu en diagonalisant itérativement un hamiltonien jusqu'à l'obtention d'une solution auto-cohérente. Les éléments de la matrice hamiltonienne sont exprimés dans une base non orthogonale et paramétrés à partir de calculs DFT. Cette approche permet une description quantique explicite des systèmes atomiques et moléculaires avec un temps de calcul bien plus court que les approches *ab initio* (DFT incluse). Elle est ainsi adaptée à l'étude de gros systèmes ainsi qu'à l'exploration extensive de surfaces d'énergie potentielle (dynamique moléculaire, Monte Carlo). Une partie des activités de l'équipe MAD consiste à réaliser des développements méthodologiques de cette approche et à les appliquer aux agrégats atomiques et moléculaires.

Méthode MFQ pour la dynamique et la relaxation des états excités

La méthode de dynamique nonadiabatique HWD (champ moyen Ehrenfest avec un hamiltonien DIM) largement utilisée précédemment se heurtant à des limites importantes notamment pour l'étude de fragmentations séquentielles abondantes après l'ionisation des agrégats neutres, nous avons voulu remédier au problème principal, celui des charges fractionnaires sur les fragments. Nous avons donc proposé la méthode MFQ où une décohérence périodique oblige la fonction d'onde à repartir sur un état adiabatique. Cette méthode qui se veut un nouveau compromis entre propagation diabatique (HWD) et adiabatique avec sauts de surface (TSH), a été mise en œuvre pour la fragmentation après ionisation des trimères de gaz rares Ar, Kr et Xe où, expérimentalement, les fragments dimères dominent pour Ar alors que pour Kr et Xe, il n'y a quasiment que des

fragments monomères. Et, pour la première fois, une approche théorique a pu rendre compte de ces résultats expérimentaux, marquant un succès encourageant pour la méthode MFQ [ACL-MAD-45].

Traitement multi-échelle des processus radiatifs aux temps longs

Nous nous sommes confrontés dans la dynamique à l'apparition d'espèces (trimères) métastables qui pouvaient se désexciter radiativement avec des temps bien plus longs. Cela nous a conduits à proposer une méthode multi-échelles traitant à la fois les processus non-radiatifs (nonadiabatiques) aux temps courts et les processus radiatifs aux temps longs. Son application à la fragmentation de tétramères de Kr et Xe a donné des résultats très intéressants pour Kr et acceptables pour Xe. Nous avons ensuite généralisé cette approche multi-échelles en considérant la compétition aux temps longs entre désexcitation et ainsi amélioré les résultats pour Kr. La méthode MFQ a aussi été testée avec succès sur la photodissociation des pentamères Ar₅⁺ où de nombreux résultats expérimentaux existent. Il importait de vérifier qu'elle donnait de bons résultats là où la méthode HWD marchait aussi assez bien [ACL-MAD-40, ACL-MAD-26, ACL-MAD-12].

Développements dans le programme deMonNano

Les développements de la DFTB sont réalisés dans le contexte de la suite de programmes de DFT « deMon ». deMonNano est le code dans lequel la DFTB avait été introduite par le groupe de T. Heine et G. Seifert, dans lequel M. Rapacioli avait effectué son post-doc de 2005 à 2007. Au cours de ce quadriennal, la visibilité du groupe MAD au sein de cette communauté a été renforcée par l'organisation du « XIII deMon's developer's workshop » et par le transfert de la gestion du code deMonNano au LCPQ. Plusieurs développements importants ont été apportés.

- DFTB avec contrainte et interaction de configuration

La DFT (et donc la DFTB) souffre d'un problème d'auto-interaction qui empêche le traitement correct de la résonance de charge dans des agrégats moléculaires chargés. Pour résoudre ce problème, nous avons précédemment adapté l'approche DFT avec contrainte combinée avec une petite interaction de configuration développée par le groupe de Van Voohris pour la DFT aux approximations de la DFTB. Cette approche permet de prendre en compte explicitement la nature multi-configurationnelle de la fonction d'onde. Un premier développement a consisté à dériver et implémenter les gradients analytiques pour cette approche. Cela implique la résolution des équations 'coupled perturbed' pour la DFTB avec contrainte, ce qui est assez lourd en DFTB mais reste acceptable alors que le temps de calcul serait prohibitif en DFT. Un second développement a consisté à agrandir l'espace d'IC considéré afin de prendre en compte les excitations locales et décrire ainsi les résonances d'excitations entre différentes unités au niveau de l'IC. Plusieurs approximations ont été nécessaires afin de calculer les éléments de la matrice d'IC associés à ces nouveaux états. Nous avons validé cette nouvelle approche en réalisant des calculs ab initio CASPT2 pour les dimères cationiques de benzène et de pyrène [ACL-MAD-33, ACL-MAD-28].

- Approche matrices creuses pour la DFTB

Même si la DFTB est une approche bien plus rapide que la DFT, le traitement des systèmes de plusieurs dizaines de milliers d'atomes reste difficile, d'une part car le temps de calcul devient prohibitif et d'autre part car les matrices ne tiennent plus en mémoire. Nous avons développé une approche en matrices creuses de la DFTB dont l'efficacité repose sur (i) un découpage topologique du système avec l'approche mathématique des K-means, (ii) l'utilisation d'orbitales moléculaires locales, (iii) une diagonalisation incomplète à chaque cycle d'auto-cohérence mais correcte au final (il s'agit en fait de diluer la diagonalisation sur plusieurs cycles d'auto-cohérence), (iv) l'utilisation de routines réalisant un produit de matrices creuses efficace développées dans le contexte des études QMC du groupe GMO. Nous avons été sélectionnés et primés dans le cadre d'un projet méso-challenge du CALMIP nous permettant de converger un calcul quantique sur un système d'1,5 millions d'atomes. Notons que l'accélération des temps de calcul est tout aussi significative pour des tailles plus petites, qui présentent plus d'intérêt pour les chimistes (1000-100 000 atomes) et que notre approche peut être contrôlée, l'erreur associée restant toujours inférieure à celle de la convergence SCF [ACL-MAD-4].

- **Combinaison de la DFTB avec un champ de force pour décrire l'environnement matriciel**

Afin de décrire la perturbation des propriétés d'un système par une matrice d'Argon, nous avons développé un modèle couplant la DFTB pour décrire le système actif et une approche champ de force pour décrire la matrice d'Argon. Dans ce modèle, le couplage entre la matrice et les atomes traités en DFTB se fait par un schéma proche de la théorie des perturbations dégénérées, avec l'ajout de la contribution de la polarisation des atomes d'argon. La forme de ces perturbations a été obtenue à partir de calculs ab initio (CCSD(T)) pour des paires d'atomes Ar-X (X=atomes du système actif). Nous avons validé cette approche sur la base de comparaisons pour des petits agrégats constitués d'une molécule (PAH ou eau) et de 1 à 20 atomes d'Argon des potentiels d'ionisation et énergies de liaison que nous avons obtenu en DFT et CCSD(T) [ACL-MAD-3].

- **Dérivées analytiques d'ordre élevé en DFTB**

Ce travail a consisté à calculer les dérivées de l'énergie d'ordre élevé en DFTB par rapport à une perturbation. Si la perturbation correspond à un déplacement des atomes, les dérivées permettent d'avoir une bonne approximation de la surface locale qui peut être utilisée pour obtenir des effets anharmoniques quantique (ZPE, spectroscopie). Si la perturbation est un champ électromagnétique, on a alors accès aux hyperpolarisabilités moléculaires. L'originalité de notre implémentation est de pouvoir accéder en principe à n'importe quel ordre, si les ressources informatiques sont suffisantes, sans nécessiter de nouvelle programmation. Nous avons montré que même lorsqu'un calcul DFT de ces dérivées est nécessaire, notre approche est utile pour identifier les dérivées pouvant être négligées dans le calcul DFT [ACL-MAD-9].

- **Spectres infrarouges (IR) à température finie**

Nous avons implémenté le calcul des spectres IR par transformée de fourrier de la fonction d'autocorrélation du dipôle moléculaire. Cette méthode permet d'extraire les spectres IR à partir de simulations de dynamique moléculaire. Ils sont par essence anharmoniques et permettent de décrire les effets de température sur les positions et les formes des bandes IR, ce qui est indispensable par exemple pour comparer les spectres calculés d'espèces d'intérêt astrophysique aux spectres d'émission IR du milieu interstellaire, les espèces étant photoexcitées par les photons UV et donc ayant une énergie interne non négligeable [ACL-MAD-14, ACL-MAD-34, ACL-MAD-28, ACL-MAD-16, ACL-MAD-17].

- **Simulations avec échantillonnage accéléré**

La DFTB permet de traiter des systèmes de taille conséquente dans des laps de temps relativement courts, il est donc intéressant de pouvoir la coupler à des approches annexes de type dynamique moléculaire (MD) ou Monte Carlo (MC) pour pouvoir accéder à des propriétés thermodynamiques pour lesquelles la prise en compte des fluctuations thermiques est indispensable. Cependant, ces explorations (MC et MD) souffrent de nombreux points faibles, essentiellement dus au manque d'ergodicité des simulations dans les gammes de temps accessibles. Cette limitation peut être contournée grâce à l'utilisation de méthodes dites d'«échantillonnage accéléré» qui permettent d'accélérer drastiquement l'exploration des surfaces d'énergie libre des systèmes étudiés. Nous nous sommes ainsi attachés à implémenter dans le code deMonNano une version synchrone de l'approche parallel-tempering (PT). Cette approche consiste à simuler plusieurs répliques d'un même système chimique à différentes températures. A intervalles réguliers, des échanges de température sont réalisées entre les répliques. Ces échanges sont réalisés de manière à conserver pour chaque température une distribution thermodynamique à l'équilibre. Nous avons introduit les approches MDPT et MCPT avec une implémentation parallèle codée en langage Open-MPI. Ceci nous permet de simuler en parallèle des dizaines de température et de tirer parti des super-calculateurs à notre disposition.

Nous avons également implémenté dans le code deMonNano l'approche métadynamique. Cette dernière consiste à biaiser les simulations de dynamique moléculaire en appliquant au système un potentiel dépendant du temps et des zones de la surface d'énergie libre visité. Ce potentiel a pour effet de pousser le système vers des configurations non explorées et donc de passer des barrières d'énergie potentielle impossibles à franchir par des simulations non-biaisées. Cette approche est extrêmement bien adaptée pour l'étude de réactions chimiques, de changements de conformation ou de mécanismes de changement de phase dans l'état solide.

- Calcul de capacités calorifiques

A partir d'une exploration MCPT ou MDPT, on dispose des énergies potentielles des points visités aux différentes températures de simulation. Il est alors possible de calculer les courbes de capacités calorifiques soit directement à partir de valeurs moyennes, soit en utilisant la méthode des histogrammes multiples. Cette dernière permet de tirer parti des redondances des régions visitées par des simulations réalisées aux différentes températures et d'obtenir une courbe continue de la capacité calorifique y compris aux températures non simulées. Nous avons implémenté cette approche dans deMonNano.

- Approches des intégrales de chemin et prise en compte du caractère quantique des noyaux

Dans la plupart des simulations de dynamique moléculaire, les noyaux sont traités comme des particules classiques, c'est à dire qu'ils obéissent aux équations du mouvement de la mécanique classique. Cette approximation est valable dans de très nombreux cas mais atteint ses limites pour des éléments légers, le cas le plus problématique étant celui de l'atome d'hydrogène. Pour cet élément, il est souvent nécessaire de revenir à une description quantique du noyau. Pour cela, l'une des approches les plus efficaces et les moins coûteuses en temps de calcul est celle des intégrales de chemin. Etant donné les systèmes qui intéressent le groupe MAD, notamment les agrégats de molécules d'eau, nous avons implémenté l'approche PI dans le code deMonNano. Cette implémentation a été réalisée en utilisant un programme codé en Python par Michele Ceriotti que nous avons interfacé avec deMonNano.

Etudes des agrégats moléculaires en DFTB

Nous avons appliqué l'approche SCC-DFTB et ses extensions à des agrégats moléculaires d'intérêt astrophysique et atmosphérique, notamment les agrégats d'eau et les dérivés des hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH). Les PAH ont suscité un grand intérêt dans la communauté astrophysique depuis qu'ils ont été proposés comme les porteurs des bandes aromatiques infrarouges, un ensemble discret de bandes d'émission dans l'infrarouge (IR) moyen observées dans de nombreuses régions du milieu interstellaire (MIS).

- Complexes Fe/Si-PAH

Les abondances en Fe et Si dans la phase gazeuse du MIS ne sont pas comprises. Une proposition est qu'ils pourraient s'adsorber sur des surfaces carbonées, en particulier des PAH. Ce contexte astrophysique a motivé nos études sur les complexes $[\text{PAH-M}]^+$ ($M=\text{Fe, Si}$). La description de l'état fondamental de ces complexes en DFTB a nécessité une adaptation de l'hamiltonien. Des études de dynamique moléculaire (DM) en vol dans l'état fondamental ont été effectuées avec une analyse de l'évolution structurale dynamique. Les spectres IR à température finie ont été extraits par le calcul de la fonction d'autocorrélation du dipôle [ACL-MAD-50, ACL-MAD-41, ACL-MAD-4, ACL-MAD-34, ACL-MAD-28].

- Agrégats de PAH

Au cours du précédent quadriennal nous avons mené des études afin de caractériser les propriétés (spectrales, structurales, thermodynamiques) des agrégats de PAH neutres. Les développements associés à l'approche DFTB-CI nous ont permis d'étudier les agrégats chargés. Nous nous sommes dans un premier temps intéressés aux piles de coronène, comme système modèle. Nous avons pu étudier les effets de la relaxation géométrique mettant en évidence une concentration de la charge sur un nombre limité d'unités situées au centre de la pile. Nous avons montré que le potentiel d'ionisation de ces piles tend vers une limite au-delà de 7-8 unités. Enfin, le calcul des états excités a mis en évidence l'apparition d'une bande d'états à résonance de charge. Au-delà des piles, nous avons recherché les structures de petits agrégats de pyrène (3-4 unités) pour lesquelles nous avons pu calculer les spectres électroniques [ACL-MAD-48, ACL-MAD-49, ACL-MAD-33, ACL-MAD-28].

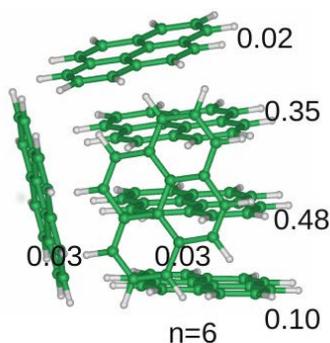


Figure A.4 : Structure et charges de l'hexamère du cation pyrène

Ces études bénéficient de l'environnement scientifique toulousain où l'astrophysique est développée, notamment de notre collaboration de longue date avec l'IRAP (équipe astrochimie expérimentale de C. Joblin). D'ailleurs, en marge de ces études, des calculs TD-DFT sont effectués en lien avec les expériences de photodissociation et de spectroscopie UV-visible de cations moléculaires dérivés des PAH effectuées dans le piège à ions PIRENEA (Simon et al. JPCA 2009, Proceeding Kokkin et al. 2014)[ACL-MAD-50].

- Agrégats d'eau isolés et adsorbés sur des PAH

A la suite des travaux utilisant des champs de forces polarisables pour décrire la thermodynamique et l'évaporation unimoléculaire d'agrégats d'eau, nous avons exploré les possibilités de la DFTB, dans la perspective d'être capable d'étudier la réactivité et l'interaction avec d'autres systèmes. Nous avons donc considéré des agrégats d'eau isolés et adsorbés sur des PAH. Ces travaux sont effectués en collaboration avec l'équipe expérimentale de J. Mascetti (ISM, Bordeaux) qui mène des expériences de photoréactivité des PAH avec des atomes (Fe) et de petites molécules (NH₃, H₂O) en environnement cryogénique. Nous avons montré que des améliorations de la DFTB réalisés au sein du groupe et développé initialement pour description des agrégats de PAH neutres (correction de type CM3 des charges atomiques et introduction d'un terme de dispersion), permettent une description satisfaisante des agrégats d'eau et des interactions H₂O-PAH. Des études similaires à celles effectuées pour [PAH-M]⁺ (M=Fe, Si) ont été menées pour de petits agrégats d'eau (H₂O)_x (x=1-8) adsorbés sur du coronène (C₂₄H₁₂) [ACL-MAD-28, ACL-MAD29, ACL-MAD-16, ACL-MAD-17].

Notons enfin que de façon plus ponctuelle, nous avons pu utiliser l'approche DFTB-CI pour calculer des états excités à transfert de charge dans le cadre de la recherche de composés organiques pour des cellules photovoltaïques [ACL-MAD-15].

- Modélisation DFT des systèmes aqueux et de phénomènes de transfert de proton

Avec le recrutement en Novembre 2012 d'un nouveau maître de conférences, Jérôme Cuny, l'équipe MAD a étendu son domaine d'expertise à la modélisation DFT de systèmes aqueux et en particulier aux mécanismes de transfert de proton dans ces milieux. Ainsi, poursuivant des travaux initiés par J. Cuny entre 2010 et 2012 dans le groupe de M. Parrinello, des études de dynamique moléculaire ont été menées pour rationaliser l'influence des effets quantiques nucléaires sur différentes propriétés de l'eau liquide. Nous avons ainsi montré que la prise en compte de ces effets conduit à une forte délocalisation des protons qui est associée à un réarrangement de la structure électronique autour de ces protons. Nous avons ainsi pu mettre en évidence que les propriétés RMN ¹H de l'eau liquide sont extrêmement sensibles à ces délocalisations et donc au fort caractère quantique des noyaux d'hydrogène. Dans un deuxième travail, nous avons revisité à l'aide des outils de la dynamique moléculaire les mécanismes de transfert de proton dans l'eau. En particulier, nous nous sommes penchés sur les relations qu'il existe entre la capacité d'un proton à subir des transferts concertés successifs et la structure locale du réseau de liaisons hydrogènes. Cette approche est générale et utilisable, a priori, pour caractériser divers types de transferts de protons en milieu liquide [ACL-MAD-11].

Dynamique d'agrégats de gaz rares**- Agrégats de gaz rares ioniques.**

Nous avons poursuivi et élargi la thématique sur la simulation réaliste des gaz rares ioniques et leur dynamique complexe. Cette thématique, initiée de longue date dans le laboratoire, a donc été développée dans plusieurs voies: une analyse approfondie des surfaces DIM sur les trimères, les développements méthodologiques sur la dynamique nonadiabatique et la prise en compte de phénomènes radiatifs et non radiatifs à plusieurs échelles de temps, une ouverture vers la modélisation de plasmas froids d'Hélium ayant des applications médicales intéressantes, et aussi un effort important d'amélioration du code et de réécriture pour la parallélisation.

- Photodissociation de trimères de gaz rares : benchmark des modèles DIM(F.-X. Gadea)

Une étude expérimentale sur la photodissociation de Ar_3^+ conduisant à des conclusions en contradiction avec notre connaissance de ce système nous a incités à reconsidérer et approfondir le problème des isomères possibles. Nous avons effectué des calculs quantiques pour les niveaux vibrationnels de Ar_3^+ et ainsi estimer l'importance des isomères linéaires et perpendiculaires en fonction de l'énergie interne et montrer que les résultats expérimentaux précédents étaient tout à fait compatibles avec une structure linéaire et avec nos analyses et résultats antérieures. Cette compétition entre isomères linéaires (cœur Ar_3^+) et perpendiculaires (cœur Ar_2^+) a été aussi reconsidérée afin de permettre la comparaison directe avec les figures de Dalitz expérimentales. Cette étude nous a permis de revisiter la thermodynamique de ces agrégats, leurs spectre d'absorption, les distributions en énergie cinétique des fragments et leur abondances et de clairement montrer que dans cette expérience, les agrégats étaient plutôt chauds et correspondaient à un mélange de structures plutôt déformées mais dont les parents linéaires dominaient. Le spectre de photoabsorption de He_3^+ a aussi été étudié en détail avec plusieurs modèles DIM incluant des effets à 3 corps. Nous avons montré que les effets quantiques vibrationnels doivent être pris en compte et peuvent l'être par une approche en modes normaux ou par des effets de température en approche canonique semiclassical et que le spectre UV est plus sensible aux approximations théoriques que le spectre visible. Le calcul *ab initio* des états excités de Kr_3^+ pour de nombreux points nous a permis de valider le modèle DIM pour les agrégats de Krypton. La photodissociation des trimères de Ar, Kr et Xe a été revisitée du visible à l'UV et l'effet du couplage spin-orbite mis clairement en évidence même pour Ar. Des effets intéressants ont été montrés, notamment concernant la température initiale des agrégats en lien avec les voies de dissociation directes ou indirectes et les temps de fragmentations [ACL-MAD-44, ACL-MAD-45, ACL-MAD-47, ACL-MAD-40, ACL-MAD-31, ACL-MAD-26, ACL-MAD-27, ACL-MAD-12, ACL-MAD-13].

- Modélisation de plasmas froids d'hélium (F.-X. Gadea)

Il s'agit d'une collaboration LCPQ/LCAR/LAPLACE. L'équipe de Yousfi et al. Au LAPLACE a été capable de produire des plasmas froids d'Hélium présentant des applications médicales très intéressantes ont fait appel à nous afin de modéliser ces plasmas. Nous avons en particulier produit des calculs *ab initio* des coefficients de transport des ions He^+ dans He et des ions He_2^+ dans He. Dans le premier cas des calculs entièrement quantiques des sections efficaces de collisions élastiques et inélastiques ont pu être menés à bien pour plusieurs potentiels *ab initio*. Il est remarquable que la mobilité s'avère être une observable assez sensible et capable de discriminer entre les divers potentiels ceux qui conduisent à un accord avec l'expérience (voir figure A.5). Pour le cas des dimères de He, dans les calculs de collisions nous avons utilisé la méthode MFQ ainsi que des approximations de type IOSA pour les calculs quantiques, et la détermination d'un facteur de correction quantique nous a permis de conclure à la présence de dimères ioniques initialement excités vibrationnellement dans les expériences donnant la mobilité et de produire des mobilités à fort champs électrique. Des calculs similaires sont en cours pour Ar^+ dans Ar et Ar_2^+ dans Ar en vue de modéliser les plasmas froids d'argon [ACL-MAD-7, ACL-MAD-8, ACL-MAD-1].

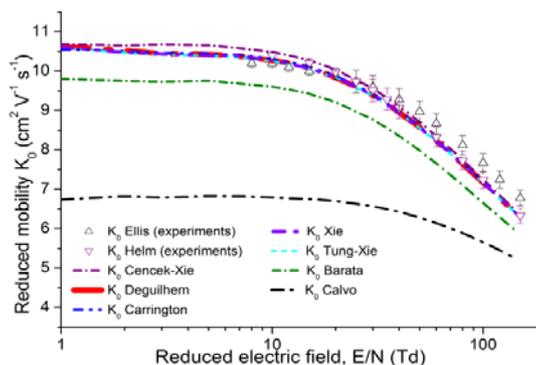
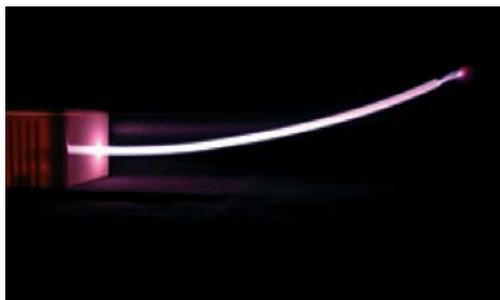


Figure A.5 : à gauche, jet de plasma d'hélium (comm. Laplace) et, à droite, calcul des mobilités réduites des ions du plasma en fonction du champ électrique

Dynamique non diabatique de chromophores sur agrégats de gaz rares (M.-C.-Heitz, F. Spiegelman)

Dans la thèse de Thomas Bouissou qui avait commencé dans le quadriennal précédent, nous avons élaboré un modèle DIM pour décrire les états électroniques comprenant de CaAr_n incluant les états corrélés à Ca ($4s^2$, $4s3d$, $(4s4p)$) ainsi d'ailleurs que ceux de Ca_2 paramétrés à partir de calculs ab initio des dimères CaAr et Ca_2 . Nous avons en particulier mené pour CaAr_{55} des calculs de dynamique non-adiabatique avec la méthode de saut de surface. Avec un stagiaire Erasmus J. Plata, nous avons poursuivi l'étude de l'influence de la taille, de la géométrie et du site d'absorption de Ca (adsorbé ou substitué) et nous avons démontré que la dynamique du mouvement de vibration de Ca^* vis à vis de l'argon ainsi que sa signature grâce au spectre de photo-électrons résolu en temps (voir figure A.6) restait robuste et qu'il était donc possible de l'observer expérimentalement. Plus récemment, Antoine Masson en codirection entre le CEA Saclay et le LCPQ pour la partie théorique, nous avons abordé un système présentant une double complexité, électronique et vibrationnelle, le système BaAr_n ($n=250$), dans lequel le baryum peut être expérimentalement excité dans des états Rydberg au voisinage de l'excitation atomique $6s9p$. Un modèle DIM impliquant environ 160 états électroniques excités a été construit et nous avons été capables de décrire par une dynamique explicite utilisant les techniques MFQ pour étudier la relaxation d'états Rydberg. Nous avons mis en évidence une dynamique très riche, la pénétration du baryum à l'intérieur de l'agrégat, puis des cascades de désexcitation électroniques accompagné d'un chauffage vibrationnel de l'agrégat et d'une perte d'énergie électronique, et enfin le retour du baryum à la surface dans des états électroniques bas ($6s6p$ et $6s5d$). La théorie permet d'interpréter nombre d'aspects des expériences pompe-sonde de spectroscopie photoélectronique menées dans l'équipe de J.-M. Mestdagh au LFP/CEA Saclay (article sous presse dans Phys. Rev. Lett.) [ACL-MAD-14, ACL-MAD-38, ACL-MAD-39].

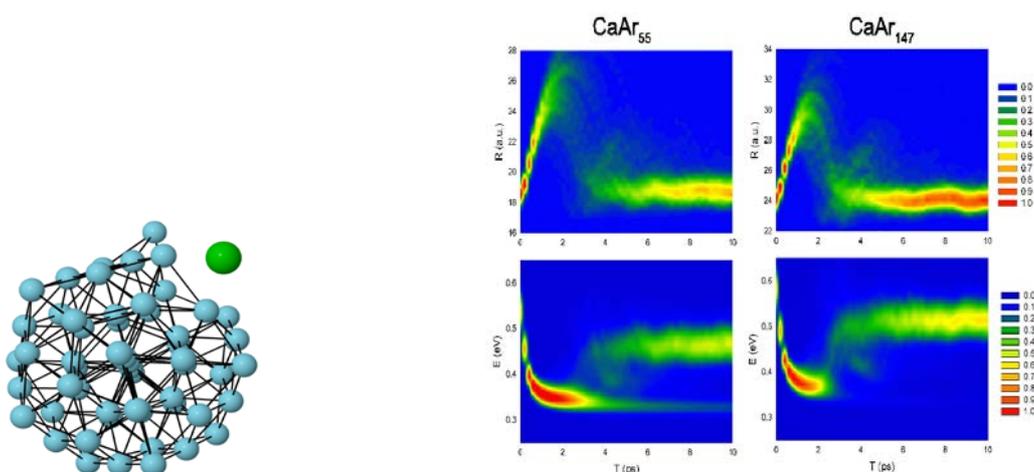


Figure A.6 : spectre d'énergie des photoélectrons résolu en temps (en haut) et évolution temporelle de la distance Ca-Agrégat (en bas)

A6.4. Equipe Phototec

A6.4.1. Production de l'équipe Phototec

A6.4.1.1. Articles dans des revues internationales et nationales à comité de lecture

2014

- (ACL-PCT-1) Boggio-Pasqua, M.; Groenhof, G. On the use of reduced active space in CASSCF calculations. *Computational and Theoretical Chemistry* **2014**, ASAP.
- (ACL-PCT-2) García, J. S.; Lepetit, C.; Canac, Y.; Chauvin, R.; Boggio-Pasqua, M. Enantiomerization Pathway and Atropochiral Stability of the BINAP Ligand: A Density Functional Theory Study. *Chemistry - An Asian Journal* **2014**, 9, 462-465.
- (ACL-PCT-3) Göttle, A. J.; Alary, F.; Dixon, I. M.; Heully, J.-L.; Boggio-Pasqua, M. Unravelling the S → O Linkage Photoisomerization Mechanisms in cis- and trans-[Ru(bpy)₂(DMSO)₂]²⁺ Using Density Functional Theory. *Inorganic Chemistry* **2014**, ASAP.
- (ACL-PCT-4) Hernandez-Maldonado, D.; Ramos, B.; Villeneuve-Faure, C.; Bedel-Pereira, E.; Séguy, I.; Sournia-Saquet, A.; Alary, F.; Heully, J.-L.; Moineau-Chane-Ching, K.I. Chain ordering of regioregular polythiophene films through blending with a nickel bisdithiolene complex. *Applied Physics Letters* **2014**, 104, 103302.
- (ACL-PCT-5) Knoch, F.; Morozov, D.; Boggio-Pasqua, M.; Groenhof, G. Steering the excited state dynamics of a photoactive yellow protein chromophore analogue with external electric fields. *Computational and Theoretical Chemistry* **2014**, ASAP.
- (ACL-PCT-6) Lebon, E.; Sylvain, R.; Piau, R. E.; Lanthony, C.; Pilmé, J.; Sutra, P.; Boggio-Pasqua, M.; Heully, J.-L.; Alary, E.; Juris, A.; Igau, A. Phosphoryl Group as a Strong σ-Donor Anionic Phosphine-Type Ligand: A Combined Experimental and Theoretical Study on Long-Lived Room Temperature Luminescence of the [Ru(tpy)(bpy)(Ph₂PO)]⁺ Complex. *Inorganic Chemistry* **2014**, 53, 1946-1948.
- (ACL-PCT-7) Poisson, L.; Nandi, D.; Soep, B.; Hochlaf, M.; Boggio-Pasqua, M.; Mestdagh, J.-M. A roaming wavepacket in the dynamics of electronically excited 2-hydroxypyridine. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, 16, 581-7.

2013

- (ACL-PCT-8) Dixon, I. M.; Alary, F.; Boggio-Pasqua, M.; Heully, J.-L. The (N₄C₂)²⁻ Donor Set as Promising Motif for Bis(tridentate) Iron(II) Photoactive Compounds. *Inorganic Chemistry* **2013**, 52, 13369-13374.
- (ACL-PCT-9) Quémét, A.; Vitorge, P.; Cimas, A.; Liu, S.; Salpin, J.-Y.; Marsden, C. J.; Brennetot, R.; Tortajada, J.; Gagliardi, L.; Spezia, R.; Gageot, M.-P.; Brennetot, R. Reactivity of Lanthanoid Mono-Cations with Ammonia : a Combined Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and Computational Investigation. *International Journal of Mass Spectrometry* **2013**, 334, 27-37.
- (ACL-PCT-10) Vieuxmaire; Piau, R. E.; Alary, F.; Heully, J.-L.; Sutra, P.; Igau, A.; Boggio-Pasqua, M. Theoretical Investigation of Phosphinidene Oxide Polypyridine Ruthenium(II) Complexes: Toward the Design of a New Class of Photochromic Compounds. *Journal of Physical Chemistry A* **2013**, 117, 12821-30.

2012

- (ACL-PCT-11) Boggio-Pasqua, M.; Burmeister, C. F.; Robb, M. A.; Groenhof, G. Photochemical reactions in biological systems: probing the effect of the environment by means of hybrid quantum chemistry/molecular mechanics simulations. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, 14, 7912-28.
- (ACL-PCT-12) Bui, T.-T.; Vuong, M. H.; Garreau-De Bonneval, B.; Alary, F.; Jacob, K.; Duhayon, C.; Sournia-Saquet, A.; Moineau-Chane-Ching, K. I. Synthesis, X-ray crystal structures, optical properties and modelling data of neutral bis(1,2-dithiolene) nickel complexes of the "non-cyclic SR" family. *New Journal of Chemistry* **2012**, 36, 2033-2041.
- (ACL-PCT-13) Lebon, E.; Bastin, S.; Sutra, P.; Vendier, L.; Piau, R. E.; Dixon, I. M.; Boggio-Pasqua, M.; Alary, F.; Heully, J.-L.; Igau, A.; Juris, A. Can a functionalized phosphine ligand promote room temperature luminescence of

the [Ru(bpy)(tpy)]²⁺ core? *Chemical Communications* **2012**, 48, 741–3.

- (ACL-PCT-14) Mathieu, S.; Trinquier, G. The -BF-NH- link as a peptide-bond surrogate. *Journal of Physical Chemistry B* **2012**, 116, 8863–72.
- (ACL-PCT-15) Piau, R. E.; Guillon, T.; Lebon, E.; Perrot, N.; Alary, F.; Boggio-Pasqua, M.; Heully, J.-L.; Juris, A.; Sutra, P.; Igau, A. Photophysical and electrochemical properties of polypyridine imine ruthenium(II) complexes: a comparative experimental and theoretical study. *New Journal of Chemistry* **2012**, 36, 2484–2492.
- (ACL-PCT-16) Quémet, A.; Brennetot, R.; Salpin, J.-Y.; Cimas, A.; Marsden, C. J.; Tortajada, J.; Vitorge, P. How can f-block monocations behave as d-block transition metals? *European Journal of Inorganic Chemistry* **2012**, 3551–3555.
- (ACL-PCT-17) Thibault, F.; Vieuxmaire, O.; Sizun, T.; Busseray-Honvault, B. An ab initio potential energy surface for the C₂H₂-N₂ system. *Molecular Physics* **2012**, 110, 2761–2771.

2011

- (ACL-PCT-18) Abdellah, I.; Boggio-Pasqua, M.; Canac, Y.; Lepetit, C.; Duhayon, C.; Chauvin, R. Towards the limit of atropochiral stability: H-MIOP, an N-heterocyclic carbene precursor and cationic analogue of the H-MOP ligand. *Chemistry - A European Journal* **2011**, 17, 5110–5.
- (ACL-PCT-19) Boggio-Pasqua, M.; Groenhof, G. Controlling the Photoreactivity of the Photoactive Yellow Protein Chromophore by Substituting at the p-Coumaric Acid Group. *Journal of Physical Chemistry B* **2011**, 115, 7021–7028.
- (ACL-PCT-20) Göttle, A. J.; Dixon, I. M.; Alary, F.; Heully, J.-L.; Boggio-Pasqua, M. Adiabatic versus nonadiabatic photoisomerization in photochromic ruthenium sulfoxide complexes: a mechanistic picture from density functional theory calculations. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133, 9172–4.
- (ACL-PCT-21) Pereira, C. C. L.; Marsden, C. J.; Marçalo, J.; Gibson, J. K. Actinide sulfides in the gas phase: experimental and theoretical studies of the thermochemistry of AnS (An = Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am and Cm). *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, 13, 12940–12958.

2010

- (ACL-PCT-22) Dixon, I. M.; Alary, F.; Heully, J.-L. Electronic peculiarities of the excited states of [RuN5C]⁺ vs. [RuN6]²⁺ polypyridine complexes: insight from theory. *Dalton Transactions* **2010**, 39, 10959–66.
- (ACL-PCT-23) Dixon, I. M.; Rapenne, G. Bridging the gap: making the link in mechanically interlocked chiral molecules. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, 49, 8792–4.
- (ACL-PCT-24) Garreau-de Bonneval, B.; Moineau-Chane-Ching, K. I.; Alary, F.; Bui, T.-T.; Valade, L. Neutral d8 metal bis-dithiolene complexes: Synthesis, electronic properties and applications. *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, 254, 1457–1467.
- (ACL-PCT-25) Guillon, T.; Boggio-Pasqua, M.; Alary, F.; Heully, J.-L.; Lebon, E.; Sutra, P.; Igau, A. Theoretical investigation on the photophysical properties of model ruthenium complexes with diazabutadiene ligands [Ru(bpy)(3-x)(dab)(x)]²⁺ (x = 1-3). *Inorganic Chemistry* **2010**, 49, 8862–72.
- (ACL-PCT-26) Tokmachev, A. M.; Boggio-Pasqua, M.; Mendive-Tapia, D.; Bearpark, M. J.; Robb, M. A. Fluorescence of the perylene radical cation and an inaccessible D(0)/D(1) conical intersection: An MMVB, RASSCF, and TD-DFT computational study. *Journal of Chemical Physics* **2010**, 132, 044306.

2009

- (ACL-PCT-27) Boggio-Pasqua, M.; Robb, Michael, A.; Groenhof, G. Hydrogen bonding controls excited-state decay of the photoactive yellow protein chromophore. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, 13580–1.
- (ACL-PCT-28) Boggio-Pasqua, M.; Vicendo, P.; Oubal, M.; Alary, F.; Heully, J.-L. Ligand Selection in Ru-II Complexes for Direct One-Electron Photooxidation of Guanine: A Combined Computational and Experimental Study. *Chemistry - A European Journal* **2009**, 15, 2759–2762.
- (ACL-PCT-29) Heully, J.-L.; Alary, F.; Boggio-Pasqua, M. Spin-orbit effects on the photophysical properties of Ru(bpy)₃²⁺. *Journal of Chemical Physics* **2009**, 131, 184308.

- (ACL-PCT-30) Mathieu, S.; Trinquier, G. Appraising the relative strengths of C-H***O=C and N-H***O=C interactions from cis-N-methylacetamide multimers. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11*, 8183–90.
- (ACL-PCT-31) Trinquier, G.; Poteau, R.; Maron, L.; Chaudret, B. Theoretical proposal for an organometallic route to cis-peptides. *New Journal of Chemistry* **2009**, *33*, 1833–1836.
- (ACL-PCT-32) Wang, X.; Andrews, L.; Marsden, C. J. Infrared Spectra and Density Functional Calculations of the SUO₂ Molecule. *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 6888–6895.
- (ACL-PCT-33) Zachariasse, K. A.; Druzhinin, S. I.; Galievsky, V. A.; Kovalenko, S.; Senyushkina, T. A.; Mayer, P.; Noltemeyer, M.; Boggio-Pasqua, M.; Robb, M. A. Counterintuitive absence of an excited-state intramolecular charge transfer reaction with 2,4,6-tricyanoanilines. Experimental and computational results. *Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113*, 2693–710.

(OUV) Ouvrages et chapitres d'ouvrages

- (OUV-1) Groenhof, G.; Boggio-Pasqua, M.; Schäfer, L. V.; Robb, M. A. Computer Simulations of Photobiological Processes: The Effect of the Protein Environment. In *Combining Quantum Mechanics and Molecular Mechanics. Some Recent Progresses in QM/MM Methods*; Sabin, J. R.; Brändas, E., Eds.; Advances in Quantum Chemistry; Elsevier, **2010**; pp. 181–212.
- (OUV-2) Groenhof, G.; Schäfer, L. V.; Boggio-Pasqua, M.; Robb, M. A. Excited State Dynamics in Biomolecules. In *Handbook of Molecular Biophysics : Methods and Applications*; Bohr, H. G., Ed.; Wiley, **2009**; pp. 93–134.
- (OUV-3) Vitorge, P.; Siboulet, B.; Marsden, C. J.; Vercoute, T. The Use of Models to Understand the Aqueous Chemistry of Uranium. In *Uranium: Compounds, Isotopes and Applications*; Wolfe, G. H., Ed.; Nova publishers, **2009**; pp. 241–285.

A6.4.1.2. Communications dans des conférences internationales ou nationales

Orales

1. US₂²⁺ is not thio-uranyl, WATOC, 17-22 juillet 2011. Santiago de Compostella, Espagne.
2. On the role of extended intersection seams in ultrafast photochemistry. Chemical Reactivity 2014: From accurate theories to simple models, 21-23 Janvier 2014, Bordeaux, France.
3. Phosphorus ligands make the difference ! Combined experimental and theoretical study on long lived room temperature luminescence of ruthenium complexes. ICP Juillet 2013. Louvain, Belgique.
4. Linkage photoisomerization of sulfoxide ligands in ruthenium polypyridyl sulfoxide complexes : an insight from theory. XXXIX Chittel 2013- Grenade, Espagne.
5. DFT study of the excited states of Fe (II) and Ru(II) polypyridine complexes : what a difference carbons make ! Gecom-Concoord, 26-31 mai 2013, Cap d'Agde (France).
6. Photophysique de monocations d'hydrocarbures aromatiques polycycliques isolés: contribution théorique, Colloque Spectroscopie et modélisation moléculaire d'assemblages complexes, 28 September 2012, Toulouse, France.
7. Calculs DFT et simulation des spectres d'émission résolus en vibration pour la rationalisation des effets de la protonation sur les propriétés photophysiques des complexes [Ru(bpy)₂(CN)₂] et [Ru(bpy)(CN)₄]²⁻. XIII RCTF, 1-5 juillet 2012, Marseille, France.
8. A mechanistic picture of the photoisomerization in photochromic ruthenium sulfoxide complexes Excited states and non-adiabatic processes in complex systems. Theoretical approaches. (WATOC 2011 Satellite meeting), 25–27 Juillet 2011, Sant Feliu de Guíxols (Gironne), Espagne
9. On the role of extended intersection seams in ultrafast photochemistry International Meeting on Atomic and Molecular Physics and Chemistry 2011, 5–8 Juillet 2011, Rennes, France
10. The role of extended conical intersection seams in photochromic systems VIIIth International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering, 3–8 Octobre 2010, Kos, Grèce
11. The role of hydrogen bonds in the ultrafast non-radiative decay of the photoactive yellow protein chromophore XXIIIrd IUPAC symposium on photochemistry, 11–16 Juillet 2010, Ferrare, Italie
12. Etude théorique de la photophysique et de la photoréactivité de complexes de Ruthénium. Journées de Printemps du GFP2P. Nancy. Mai 2009.
13. Can stable molecular compounds of Th(V) and Pa(VI) exist? Very Heavy Metals 2009, Canet Plage, France.

Par affiche

1. DFT study of the excited states of Ru(II) polypyridine complexes : what a difference a carbons make !, F.Alary, M.Boggio-Pasqua, J-L. Heully. Dalton Discussion 13 : Inorganic Photophysics and Photochemistry-Fundamentals and application. 10-12 septembre 2013. University of Sheffield, UK.
2. Linkage photoisomerization in ruthenium polypyridyl sulfoxide complexes : an insight from theory. A.Gottle, M.Boggio-Pasqua, F.Alary, I. Dixon, J-L. Heully, XXIV IUPAC, 15-20 Juillet 2012 ; Coimbra, Portugal.
3. An overview of theoretical Ru(II) polypyridine photochemistry. F.Alary, M.Boggio-Pasqua, I. Dixon, A. Gottle, J-L. Heully, E.Piau, O.Vieuxmaire. XXIV IUPAC, 15-20 Juillet 2012 ; Coimbra, Portugal.
4. Un aperçu des propriétés électroniques et photophysiques de complexes polypyridyles de ruthénium. XIIIe RCTF, 1-5 juillet 2012-Marseille, France.
5. Etude par DFT de la photoisomérisation de liaison des ligands sulfoxides dans les complexes polypyridines sulfoxides de ruthénium. A.Gottle, I. Dixon, F.Alary, J-L. Heully, M.Boggio-Pasqua. XIIIe RCTF, 1-5 juillet 2012-Marseille, France.
6. Theoretical study of photophysical properties of ruthenium complexes bearing phosphorus ligand. R.Piau, F. Alary, J-L Heully, M. Boggio-Pasqua, A.Igau, P. Sutra. 19th International Symposium on the Photochemistry and photophysics of coordination Compounds. 3-7 July 2011. Strasbourg. France.
7. DFT study of the excited states of Ru(II) polypyridine complexes : what a difference a carbons make ! I. Dixon, F.Alary, M.Boggio-Pasqua, J-L. Heully. 19th International Symposium on the Photochemistry and photophysics of coordination Compounds. 3-7 July 2011. Strasbourg. France
8. Photoisomerization of photoactive yellow protein chromophores in water”, Modelling of biologically-inspired photoactive systems workshop, 30 mars – 1 avril 2011, Marseille, France.
9. Etude théorique des mécanismes électroniques microscopiques impliqués dans la transition de spin photo-induite de composés à effet LIESST. Corentin Boilleau, Nicolas Suaud, Fabienne Alary, Nathalie Guihéry. 36 ième Chittel, Anglet. Septembre 2010.
10. [Etude théorique de propriétés photophysiques de complexes de ruthénium à ligands phosphorés. Rémi Piau, Fabienne Alary, Jean-Louis Heully, Martial Boggio-Pasqua, Alain Igau, Pierre Sutra. 36 ième Chittel, Anglet. Septembre 2010.
11. [RuN6]2+ vs [RuN5C]+ : A case study on the influence of a carbanionic ligand on the triplet excited states. 36 ième Chittel, Anglet. Septembre 2010. Photophysique et photochimie de complexes de Ruthénium. Que nous apprennent les études théoriques ? F.Alary, M.Boggio-Pasqua, A.Gottle, J-L. Heully, R.Piau. 36 ième Chittel, Anglet. Septembre 2010.
12. Etude théorique des mécanismes électroniques microscopiques impliqués dans la transition de spin photo-induite de composés à effet LIESST. Corentin Boilleau, Nicolas Suaud, Fabienne Alary, Nathalie Guihéry. 12 ième RCTF. Namur. Juillet 2010.
13. Etude théorique de propriétés photophysiques de complexes de ruthénium à ligands phosphorés. Rémi Piau, Fabienne Alary, Jean-Louis Heully, Martial Boggio-Pasqua, Alain Igau, Pierre Sutra. 12 ième RCTF. Namur. Juillet 2010.
14. Exploring Actinide Thermochemistry by DFT. C. J. Marsden Molecular Quantum Mechanics, 24-29 May 2010, Berkeley, Etats Unis
15. Photostability of polycyclic aromatic hydrocarbons in the interstellar medium”, PAHs and the Universe symposium, 31 mai – 4 juin 2010, Toulouse, France.
16. Use of acyclic alpha-diimine ligands to tune the photophysical properties of Ru(II) Polypyridyl complexes. Thomas Guillon, Martial Boggio-Pasqua, Fabienne Alary, Jean-Louis Heully, Pierre Sutra, Alain Igau. FishPhoton – Marseille, 2009.
17. Ligand selection in Ru(II) complexes for direct one-electron photooxidation of guanine, Martial Boggio-Pasqua, Fabienne Alary, Jean-Louis Heully, Patricia Vicendo. ICP – Tolède, 2009.
18. Use of acyclic alpha-diimine ligands to tune the photophysical properties of Ru(II) Polypyridyl complexes. Thomas Guillon, Martial Boggio-Pasqua, Fabienne Alary, Jean-Louis Heully, Pierre Sutra, Alain Igau. ICP – Tolède, 2009.

A6.4.1.3. Conférences invitées dans des conférences internationales et nationales

- Photophysique et photochimie de complexes de ruthénium. Que nous apprennent les études théoriques ? 12^{ème} RCTF. Namur. Juillet 2010.
- The role of extended conical intersection seams in photochromic systems. VIIIth International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering, 3-8 Octobre 2010, Kos, Grèce.

A6.4.1.4. Directions d'ouvrages ou de revues

A6.4.1.5. Ouvrages ou chapitres de vulgarisation

A6.4.1.6. Séminaires et workshops

1. CASSCF and CASPT2 study of 2-hydroxypyridine, NSCCS workshop, 28-29 September 2013, Londres, Royaume-Uni.
2. Theoretical mechanistic studies of photochromic systems : the central role of conical intersections
3. Breaking and making bonds with light (TSRC workshop), 2-6 Juillet 2012, Telluride (Colorado), USA
4. Photophysique et photochimie de complexes de ruthénium ». Université Louis Pasteur –Strasbourg-Avril 2011.
5. Rôle des liaisons hydrogène sur la désactivation non-radiative ultra-rapide du chromophore de la protéine jaune photo-active, séminaire invité, Ecole Normale Supérieure de Paris, 18 novembre 2011, Paris, France.
6. Rôle des liaisons hydrogène sur la désactivation non-radiative ultra-rapide du chromophore de la protéine jaune photo-active, séminaire invité, Laboratoire de Chimie Physique, 15 avril 2011, Orsay, France.
7. Le rôle des liaisons hydrogène dans la désactivation non-radiative du chromophore de la protéine jaune photo-active, séminaire, Journées Expérience – Théorie, 4 décembre 2009, Toulouse, France.
8. Etat Photoréactifs et photooxydation de la guanine par des complexes de ruthénium ». Troisième journée Théorie-Expérience. Université Paul Sabatier. Toulouse. Décembre 2009.
9. Photochimie ultra-rapide: modélisation moléculaire mécanistique”, séminaire invité, Laboratoire des IMRCP, 31 mars 2009, Toulouse, France.
10. Photophysique et photochimie de complexes polypyridyl de Ruthénium à ligand phosphoré et soufré : Rôle crucial des 3MC. Décembre 2012. Université de Nancy. France.

A6.4.2. Informations scientifiques complémentaires de l'équipe Phototec

Photophysique, photochimie et photoréactivité de complexes de Ruthénium impliqués dans les processus de conversion de l'énergie solaire.

• Contexte et objectifs

En 2008, notre équipe a été sollicitée par l'équipe " Hétéroéléments et Métaux de Transition pour la Catalyse et le Transfert Électronique" dirigée par Alain Igau au Laboratoire de Chimie de Coordination (UPR 8241). Cette collaboration a été soutenue par une ANR (programme blanc) pour 4 ans (2010-2014) et nous a permis de recruter un postdoctorant pendant 2 ans.

Leurs thèmes de recherche sont multiples, mais certains d'entre eux ont retenu plus particulièrement notre attention. Ils désirent concevoir des complexes de ruthénium capables de jouer le rôle de photosensibilisateurs dans des cellules de type Dye Sensitised Solar Cells (DSSC). La figure A.7 montre un schéma de fonctionnement ainsi que les différentes étapes permettant de décrire la génération d'un courant électrique dans ce type de cellule. Dans ces cellules les complexes de ruthénium (dye) à l'état excité, ont pour fonction d'injecter leurs électrons dans la bande de conduction d'un semi-conducteur, en général le TiO_2 . Même s'il est difficile de faire une description microscopique des mécanismes mis en jeu dans le fonctionnement de ces cellules, on peut dégager quelques caractéristiques que doivent posséder les complexes métalliques appelés à jouer leur rôle de photosensibilisateur :

â absorption de photons dans la gamme d'énergie du visible du spectre électromagnétique,

â l'état excité du complexe de type MLCT doit posséder une SOMO haute en énergie pour assurer l'étape d'injection de l'électron dans la bande de conduction du semi-conducteur. En langage orbitalaire, cette propriété peut se traduire par une faible affinité électronique du complexe à l'état fondamental. Il convient de souligner que la discussion reste ouverte sur la nature de l'état qui injecte leur électron. S'agit-il des états singulets ou des états triplets de ces complexes ?

â La forme oxydée du complexe doit pouvoir être réduite par un électrolyte (en général le couple I^3/I^-) facilement pour régénérer le complexe qui pourra alors subir un autre cycle. Le complexe doit donc posséder une HOMO haute en énergie ou encore un faible potentiel d'ionisation.

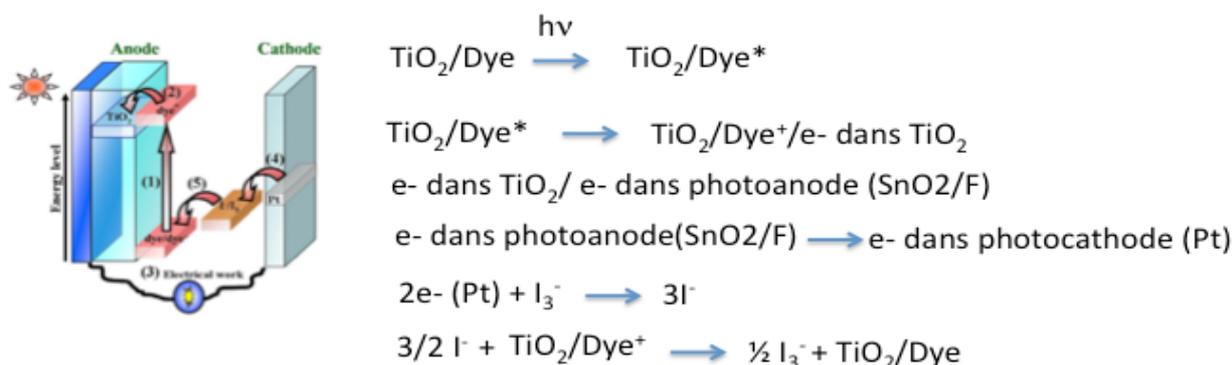


Figure A.7: Schéma de fonctionnement d'une DSSC

Avant d'avoir l'ambition de concevoir des complexes de ruthénium idéaux pour assurer la fonction de dye dans les DSSC, il nous est apparu nécessaire d'améliorer la compréhension des propriétés électroniques de ces complexes de coordination. C'est une étape fondamentale essentielle au design et à l'utilisation de tels composés dans les dispositifs électroniques « intelligents ». Notre stratégie consiste à mettre au point des complexes exempts des défauts déjà identifiés (état à transfert de charge de trop courte durée de vie, présence d'états parasites diminuant la population des états à transfert de charge). Pour ce faire, il faut clairement identifier les états à transfert de charge de type « metal-to-ligand » ($^3\text{MLCT}$) des complexes différemment substitués, leurs voies de relaxation vers l'état fondamental, ainsi que les voies de dépopulation de ces états $^3\text{MLCT}$ via un état triplet « metal-centered » (^3MC). Les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité ont été utilisées pour déterminer les structures électroniques des états fondamentaux et des premiers états excités. Cette collaboration nous a paru idéale dans la mesure où l'équipe d'Alain Igau a accumulé des données photophysiques sur un grand nombre de complexes à ligands azotés et ligands phosphorés et d'autre part s'est montrée partante pour synthétiser des complexes nous permettant de rationaliser l'effet des ligands.

• Principaux résultats

Chemin d'énergie libre associée à l'équilibre $^3\text{MLCT} \leftrightarrow ^3\text{MC}$ et barrière d'activation

- Phosphorescence inattendue de complexe de ruthénium à ligand phosphoré.

En 1983, T.J. Meyer avait, sur la base des écarts d'énergie $^3\text{MLCT}/^3\text{MC}$, prédit que les complexes de ruthénium à ligand phosphoré ne seraient pas ou très faiblement luminescents à température ambiante. Ces ligands ont donc été abandonnés. En conséquence, aucune étude systématique de complexes de ruthénium à propriétés photophysiques possédant des ligands phosphorés n'avait été entreprise avant nos travaux communs.

Nos travaux préliminaires à ce projet sur les complexes de type phosphinoamidines $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{R}_2\text{P}-\text{N}=\text{C}(\text{H})-\text{NiPr}_2)](\text{PF}_6)_2$ [ACL-PTC-13] avaient démontré qu'il était possible d'utiliser des ligands phosphorés pour obtenir de la luminescence à température ambiante. Dans un deuxième temps, nous avons publié dans *Inorganic Chemistry* une étude basée sur le complexe incorporant le ligand anionique phosphoryle $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{PPh}_2(\text{O}))](\text{PF}_6)$ dont le temps de vie de luminescence ($\approx 50\text{ns}$) est parmi les plus élevés enregistrés à ce jour avec ce fragment métallique. Les calculs théoriques ont permis de révéler qu'il est insuffisant de ne considérer que les positions énergétiques relatives des états triplets ^3MC (état non-émissif) et $^3\text{MLCT}$ (état émissif) pour rationaliser l'existence ou l'absence de la luminescence des complexes de métaux de transition. La détermination du profil d'énergie libre associé au passage $^3\text{MLCT} \rightleftharpoons ^3\text{MC}$ permet de décrire la compétition qui existe entre l'émission de lumière liée à la désexcitation de l'état $^3\text{MLCT}$ et la population de l'état ^3MC qui se désactive de façon non radiative. Pour la première fois nous avons démontré que l'effet d'un ligand organophosphoré peut-être tel que (i) le niveau énergétique de l'état $^3\text{MLCT}$ si situé maintenant plus bas que celui centré sur le métal ^3MC ; et que (ii) la valeur de la barrière d'activation dans le sens direct indique que l'équilibre est très déplacé vers l'état $^3\text{MLCT}$ (figure A.8) ; ces deux paramètres thermodynamique et cinétique se conjugent pour favoriser la luminescence du complexe phosphoryle $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{PPh}_2(\text{O}))](\text{PF}_6)$.

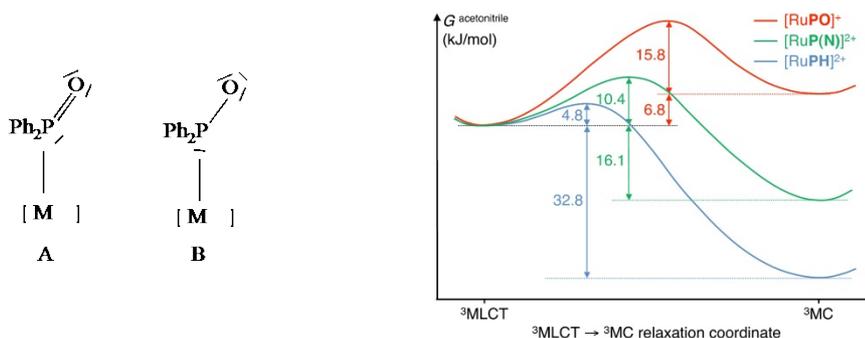


Figure A.8 : Profil d'enthalpie libre de la relaxation ${}^3\text{MLCT} \rightarrow {}^3\text{MC}$ en fonction de la coordonnée de réaction, calculé dans l'acétonitrile à 298,15 K pour les complexes $[\text{RuPO}]^+$, $[\text{RuP}(\text{N})]^{2+}$, et $[\text{RuPH}]^{2+}$ avec $[\text{Ru}] = \text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})$, $\text{PO} = \text{Ph}_2\text{P}=\text{O}$, $\text{P}(\text{N}) = \text{Ph}_2\text{P}-\text{N}=\text{C}(\text{H})\text{N}^i\text{Pr}_2$ et $\text{PH} = \text{Ph}_2\text{PH}$.

Une fois de plus les résultats obtenus par les calculs théoriques avancés permettent de mieux comprendre les mécanismes qui conduisent à l'observation expérimentale de la luminescence à température ambiante. Les premiers résultats, qu'ils émanent de nos collaborateurs expérimentateurs ou qu'ils soient issus de nos calculs sont particulièrement importants puisqu'ils permettent de commencer à établir des critères pour concevoir des ligands organophosphorés en vue de préparer des complexes luminescents à température ambiante.

Il est important de relever qu'au cours de ces travaux nous avons discuté de la nature chimique du ligand phosphoryl qui était considéré par la communauté des chimistes de coordination comme un ligand X. La structure de coordination alors communément admise pour représenter la coordination d'un fragment phosphoryle $\text{R}_2\text{P}=\text{O}$ à un fragment métallique $[\text{M}]$ est représentée en A (comme un oxyde de phosphore). Les analyses NBO et ELF ont permis de proposer un schéma de coordination de type ligand L anionique, représentée par la forme B, pour décrire la nature électronique du fragment phosphoryle lié au fragment métallique ruthénium polypyridyles.

• Tentative de rationalisation des effets des ligands sur les écarts d'énergie ${}^3\text{MLCT}/{}^3\text{MC}$.

Dans l'espoir de contribuer à l'effort de rationalisation de l'influence de ligands polypyridyles sur les propriétés redox et photophysiques de ces complexes de métaux de transition, nous avons entrepris l'étude des facteurs permettant d'augmenter l'écart d'énergie ${}^3\text{MLCT}/{}^3\text{MC}$. Dans la littérature deux facteurs sont classiquement invoqués pour satisfaire à ce critère :

â Diminuer l'énergie des états MLCT en diminuant le gap HOMO/LUMO

â Augmenter l'énergie des états MC en augmentant le gap HOMO/orbitales $d\sigma^*$ (orbitales plus connues sous le nom d'orbitales e_g dans la symétrie octaédrique).

Pour satisfaire au premier critère nous avons entrepris une étude de l'effet de substitution des ligands 2,2'-bipyridyl (bpy) par des ligands α -diimine acyclique ($\text{HN}=\text{CH}-\text{CH}=\text{NH}$), ligands fortement π -accepteurs. Cette étude porte sur le spectre d'absorption ainsi que sur la topologie des surfaces d'énergie potentielle des états triplets les plus bas énergétiquement, états impliqués dans les propriétés de luminescence de ces complexes. Nous avons montré la très forte stabilisation de l'état ${}^3\text{MLCT}$ provoquée par la présence de ces ligands α -diimine acyclique. Ce ligand a donc parfaitement joué son rôle, même un peu trop puisque la luminescence s'effectue désormais dans l'Infra-Rouge, ce qui les exclut d'application pour le photovoltaïque. Le ligand α -diimine est le plus petit ligand que nous ayons coordonné au ruthénium, ce fut pour nous l'occasion de tester notre méthode de calcul basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité en comparant nos résultats avec des calculs ab-initio. Les gaps d'énergie calculés par la fonctionnelle B3LYP s'intègrent parfaitement dans l'ensemble des valeurs calculées par des méthodes ab-initio que nous avons testées. L'accord observé avec les calculs CASPT2 et CIPT2 est particulièrement rassurant et encourageant. La prise en compte de la corrélation dynamique s'avère absolument nécessaire au risque d'inverser la position des états MLCT et MC.

Pour satisfaire au second critère, augmenter l'énergie des états MC, nous avons choisi d'étudier des complexes possédant des ligands σ donneur. Notre intérêt s'est porté sur des complexes ($[\text{RuN}_5\text{C}]^+$) où le complexe de ruthénium est coordonné à un carbone (figure A.9) formellement anionique (ligand cyclométallant).

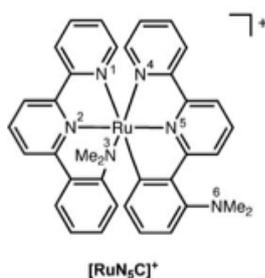


Figure A.9 : Structure du complexe $[\text{RuN}_5\text{C}]^+$

Notre étude a montré que l'introduction d'un ligand X perturbait considérablement le spectre d'orbitales moléculaires du bloc d. Certaines caractéristiques pourraient être intéressantes en vue d'une utilisation dans les DSSC : la HOMO voit son énergie augmenter, l'absorption est déplacée dans la gamme de l'infra-rouge et pour finir aucun état MC n'a pu être caractérisé comme minimum sur la surface d'énergie potentielle excitée.

Photoisomérisation et photochromisme de complexe de Ruthénium

- Photoisomérisation de complexe de ruthénium à ligand bidentate

Les complexes de ruthénium à ligand sulfoxydes se sont avérés être des cibles privilégiées pour tester nos hypothèses sur l'implication des ^3MC dans des processus de photoréactivité tels que photoisomérisation ou photosubstitution. Soulignons dès maintenant que les données expérimentales associées à ces mécanismes étaient nombreuses et que les mécanismes proposés alors excluaient la participation d'états centrés sur le métal. Les complexes polypyridines de ruthénium incluant un ligand sulfoxyde revêtent un intérêt particulier car ces composés sont à la fois photochromiques et électrochromiques : ils peuvent subir une isomérisation intramoléculaire du groupe sulfoxyde de la forme Ru-S vers la forme Ru-O, soit par irradiation lumineuse, soit par oxydation formelle. Nous avons entrepris l'étude du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{OSO})]^+$ (bpy = 2,2'-bipyridine ; OSO = 2-methylsulfinyl-benzoate ; figure A.10) pour lequel les expérimentateurs ont observé une photoisomérisation particulièrement rapide (~ 150 ps) et efficace ($\Phi_{\text{S} \rightarrow \text{O}} = 0,45$ dans le méthanol) suggérant un processus non-adiabatique via une intersection conique.

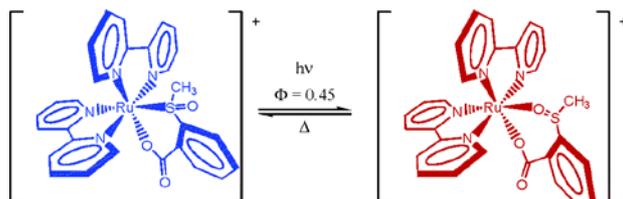


Figure A.10 : Schématisation de la photo-isomérisation du ligand OSO.

Lors de cette étude théorique, le processus de photoisomérisation adiabatique se produisant sur la surface d'énergie potentielle associée à l'état excité triplet le plus bas énergétiquement a été caractérisé. Il s'agit d'un processus multi-étapes mettant en jeu des états $^3\text{MLCT}$ et ^3MC . Le processus non-adiabatique a lui été étudié via la recherche de points de croisement entre l'état triplet le plus bas et l'état singulet fondamental. Les deux mécanismes sont représentés schématiquement sur la figure A.11. Les points importants à noter sont les suivants : i) les états ^3MC jouent un rôle crucial dans le processus adiabatique : en effet le passage sur la surface triplet de l'isomère Ru-S vers l'isomère Ru-O ne peut se faire que via population d'états ^3MC pour lesquels la décoordination du soufre et de l'oxygène sont favorables énergétiquement. L'étape critique mettant en jeu la rotation du groupe sulfoxyde pour passer de la forme Ru-S vers Ru-O se produit via un état de transition de

nature 3MC et de coordination η^2 ($SO-MC-TS$); *ii*) les états 3MC jouent un rôle crucial également dans le processus non-adiabatique: les voies de passage de l'état triplet vers l'état fondamental (croisements intersystème) ont toutes été identifiées dans la région des états 3MC ; *iii*) le processus non-adiabatique est cinétiquement plus favorable que le processus adiabatique: les barrières d'accès aux points de croisement triplet/singulet depuis les minima respectifs sont plus basses que les barrières à franchir qui passent par les états de transition (en particulier en ce qui concerne la formation de l'isomère Ru-O dans l'état 3MLCT). Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux qui montrent qu'il n'y a pas formation de l'isomère Ru-O dans l'état 3MLCT et qui privilégient donc le mécanisme non-adiabatique. Ces résultats originaux représentent à nos yeux une avancée importante dans ce domaine. Jusque-là, le mécanisme de photoisomérisation restait obscur et l'intervention d'états électroniques de nature 3MC n'était pas anticipée par les expérimentateurs. Cette contribution théorique devrait donc avoir un impact important pour la communauté scientifique s'intéressant aux complexes métalliques photoisomérisables.

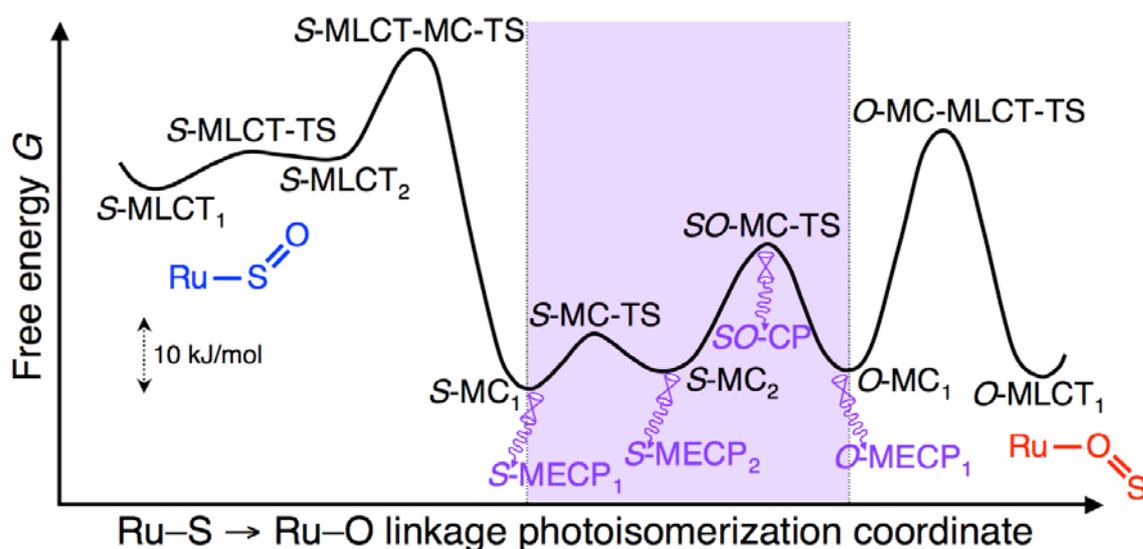


Figure A.11: Profil schématique d'énergie pour la photoisomérisation Ru-S → Ru-O dans le complexe $[Ru(bpy)_2(OSO)]^+$. La zone ombrée correspond à la région des états 3MC et les doubles cônes représentent les points de croisement avec l'état fondamental permettant un retour non-radiatif vers celui-ci (croisements intersystème).

- **Double photoisomérisation de complexe de ruthénium à ligand monodentate**

Suite à cette première étude, notre intérêt s'est porté sur la double photoisomérisation du complexe $[Ru(bpy)_2(DMSO)_2]^{2+}$ (DMSO = diméthylesulfoxyde). Le but est d'explorer le mécanisme de photoisomérisation des deux ligands DMSO dans le composé *cis* par absorption d'un ou deux photons. L'étude de la photoisomérisation du complexe *trans* n'est pas exposée ici, elle est détaillée dans l'article à paraître dans *Inorganic Chemistry* (voir figure A.12).

La PES de l'état triplet de plus basse énergie a été explorée pour déterminer les structures (minima et états de transition) susceptibles d'être impliquées dans la photoisomérisation de ce complexe. Ceci a permis d'identifier un chemin réactionnel qui permet l'isomérisation adiabatique SS → OO de l'isomère *cis*. Ensuite, nous avons cherché s'il existe des MECP accessibles à partir de ces chemins pour savoir si des désactivations non radiatives peuvent avoir lieu pendant l'isomérisation adiabatique des isomères *cis*.

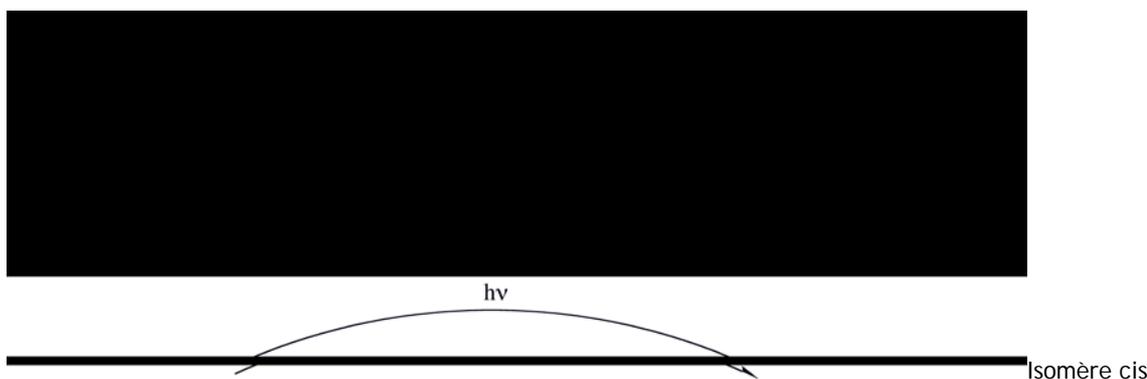


Figure A.12 : Schématisation des étapes de photoisomérisation du complexe *cis* $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{DMSO})_2]^{2+}$.

La figure A.13 résume les informations importantes qui caractérisent le chemin réactionnel obtenu pour l'isomère *cis*. L'irradiation de l'isomère SS le plus stable donne lieu au peuplement d'états $\text{SS-}^3\text{MLCT}$ excités qui, après relaxation vers l'état excité triplet de plus basse énergie, mènent au peuplement d'un état $\text{SS-}^3\text{MLCT}$. La relaxation adiabatique de cet état entraîne l'isomérisation du premier ligand DMSO et le peuplement d'un état $\text{SO-}^3\text{MC}$. L'énergie d'activation de Gibbs de cette étape est faible ($\Delta G^\ddagger=4,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Ensuite, l'isomérisation du deuxième ligand DMSO a lieu, ce qui entraîne le peuplement d'un état $\text{OO-}^3\text{MC}$ ($\Delta G^\ddagger=19,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Enfin, la dernière étape du chemin réactionnel est le raccourcissement de la liaison Ru-O_2 , ce qui aboutit au peuplement d'un état $\text{OO-}^3\text{MLCT}$ ($\Delta G^\ddagger=21,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Dans le chemin réactionnel qui vient d'être décrit, l'isomérisation des ligands DMSO s'effectue séquentiellement.

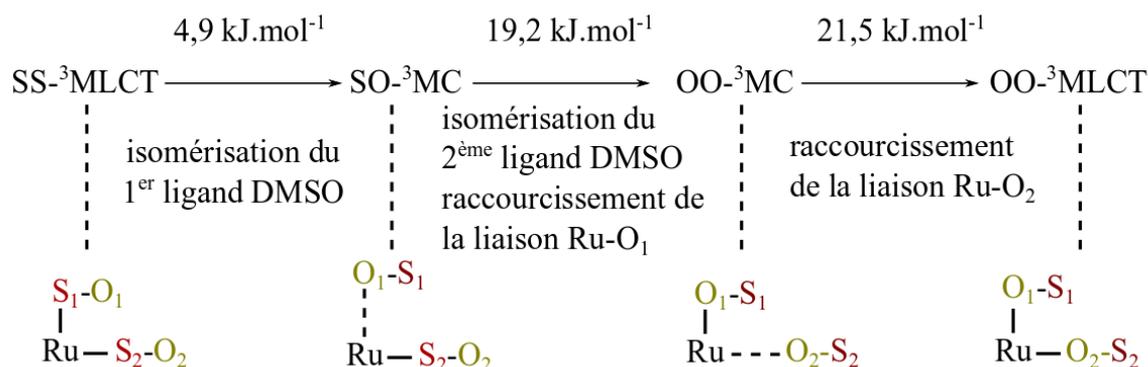


Figure A.13 : Représentation schématique du chemin réactionnel qui permet l'isomérisation adiabatique $\text{SS} \rightarrow \text{OO}$ de l'isomère *cis* sur la SEP de l'état excité triplet de plus basse énergie. Les minima, les principaux changements structuraux qui caractérisent le passage d'un minima à un autre et les énergies d'activation de Gibbs calculées dans le DMSO ($\omega\text{B97XD/BS2}$) sont également spécifiés.

Deux MECP accessibles à partir du chemin réactionnel présenté précédemment ont été localisés. Chacun de ces MECP est respectivement proche des minima $\text{SO-}^3\text{MC}$ et $\text{OO-}^3\text{MC}$. Le tableau 1 donne les énergies d'activation qui permettent d'atteindre ces MECP à partir de ces minima.

énergies d'activation	
$\text{SO-}^3\text{MC} \rightarrow \text{SO-MECP}$	20,0
$\text{OO-}^3\text{MC} \rightarrow \text{OO-MECP}$	3,6

Tableau A.1 : Energie d'activation dans le DMSO des processus non-adiabatiques.

L'énergie d'activation qui caractérise la relaxation adiabatique de l'état $\text{SO-}^3\text{MC}$ ($\text{SO-}^3\text{MC} \rightarrow \text{OO-}^3\text{MC}$: $\Delta G^\ddagger=19,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et celle qui permet d'atteindre le MECP à partir de cet état ($\text{SO-}^3\text{MC} \rightarrow \text{SO-MECP}$: $\Delta E^\ddagger=20,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$) sont toutes deux relativement faibles. Par conséquent, la désactivation non radiative de l'état excité et l'isomérisation adiabatique du deuxième ligand DMSO peuvent toutes deux avoir lieu à partir de l'état $\text{SO-}^3\text{MC}$. Ce résultat montre que l'isomérisation $\text{SS} \rightarrow \text{OO}$ de l'isomère *cis* peut être effectuée selon deux mécanismes différents. Dans le cas où la désactivation non radiative de l'état excité a lieu à partir de l'état $\text{SO-}^3\text{MC}$, un deuxième photon est requis pour isomériser le deuxième ligand DMSO, ce qui entraîne un mécanisme à deux photons pour lequel un photon est requis pour isomériser chaque ligand DMSO. Dans le cas où l'isomérisation du deuxième ligand DMSO a lieu directement à partir de l'état $\text{SO-}^3\text{MC}$, les deux ligands DMSO sont isomérisés avec

un seul photon. L'énergie d'activation qui caractérise la relaxation adiabatique de l'état OO^3MC ($OO^3MC \rightarrow OO^3MLCT$: $\Delta G^\ddagger=21,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et celle qui permet d'atteindre le MECP à partir de cet état ($OO^3MC \rightarrow OO-MECP$: $\Delta E^\ddagger=3,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$) sont également relativement faibles. La désactivation non radiative de l'état excité à partir de l'état OO^3MC ainsi que le peuplement de l'état OO^3MLCT émissif peuvent donc tous deux avoir lieu. Cependant, le fait que l'énergie d'activation associée à la désactivation non radiative soit particulièrement faible montre que ce processus est le plus favorable.

Le fer comme substitut crédible au ruthénium pour des applications en photophysique ?

Les complexes de fer(II) $[FeN_6]^{2+}$ sont connus pour exister en équilibre entre deux états de spin : un état bas spin de configuration électronique $(d_\pi)^6(d_\sigma^*)^0$, et un état haut spin de configuration électronique $(d_\pi)^4(d_\sigma^*)^2$ qui est un quintuplet centré sur le métal (5MC). Ces complexes absorbent fortement dans le visible mais ne sont pas luminescents, précisément à cause de l'accessibilité des états MC qui se désactivent de manière non radiative (c'est-à-dire qui croisent la surface d'énergie potentielle de l'état fondamental moyennant des distorsions géométriques raisonnables). Comparé au ruthénium, le fer est si abondant et peu toxique qu'il serait parfait pour des applications en luminescence si l'on savait comment s'affranchir de ses propriétés magnétiques intrinsèques. Nous avons donc initié un travail exploratoire sur des complexes de fer conçus pour posséder des états MLCT plus bas que les états MC. Pour cela, nous avons employé une stratégie bien connue en chimie du ruthénium, mais inédite en chimie du fer : nous avons utilisé des ligands cyclométallants pour leur fort caractère sigma-donneur. Une série de 7 complexes a été étudiée, du type N_6 , N_5C ou N_4C_2 , envisageant tous les isomères. Nous avons ainsi pu identifier deux complexes très prometteurs car possédant une distribution d'états excités appropriée pour restaurer des propriétés de luminescence (figure A.14). Au-delà de cet objectif, il est intéressant de voir que la chimie théorique se place également en amont de l'expérience, pour concevoir des molécules possédant des propriétés données.

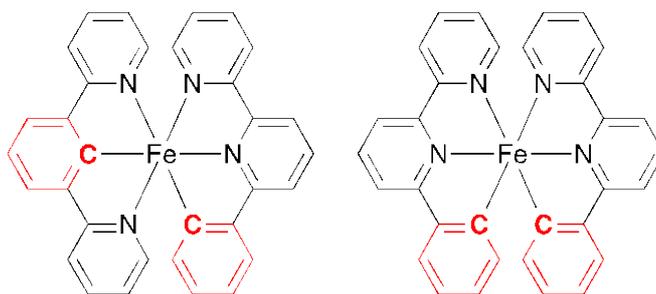


Figure A.14 : les deux complexes bis(cyclométallés) de fer(II) les plus prometteurs.

Optimisation de couples donneur/accepteur pour le photovoltaïque organique (OPV).

Dans le but de trouver des couples donneur/accepteur efficaces pour des systèmes OPV, nous avons étudié la structure électronique de complexes de Nickel-bisdithiolate (Ni-Bdt) pour jauger de leur capacité à jouer le rôle de donneur. En effet ces composés ont des propriétés remarquables : forte absorption dans le rouge et pourtant quoique couche fermée dans leur état fondamental il présente une forte tendance à la biradicalité, propriété mise en évidence par nos calculs. Nous avons montré lors de notre étude qu'une description correcte de ces composés nécessite un traitement ab-initio (CAS+PT2). Evidemment ce résultat est décevant car nous aurions préféré pouvoir utiliser la DFT, moins chronophage et plus facile à mettre en œuvre, pour le traitement des couples donneur-accepteur. Ce problème devrait être évité pour les nouvelles familles de couples D/A envisagés et présentées dans la section « perspectives ».

Etude de protéines photoisomérisables.

Depuis plusieurs années, l'équipe s'intéresse aux processus photochimiques dans des molécules d'intérêt biologique. La méthodologie utilise une approche combinant calculs *ab initio* sur la partie active du système (chromophore isolé) et simulations dynamiques s'appuyant sur des calculs QM/MM (mécanique quantique / mécanique classique) sur le système complet dans son environnement. Au cours de ces dernières années, les travaux dans ce domaine se sont concentrés sur l'étude de la protéine jaune photo-active (PYP), connue pour être le photorécepteur de la bactérie *Halorhodospira halophila*. L'étude du mécanisme de photoisomérisation *trans-cis* d'un chromophore analogue pCK⁻ (figure A.11) de cette protéine après excitation électronique en solution aqueuse a permis de montrer le rôle crucial des liaisons hydrogène entre les molécules de solvant et le chromophore. Notamment, ces liaisons hydrogène permettent de stabiliser électrostatiquement l'état électronique excité du chromophore et facilite ainsi les transitions non-radiatives vers l'état fondamental. Cette étude nous a permis également de réinterpréter le mécanisme de photoisomérisation du chromophore natif au sein de la protéine. Par ailleurs, une étude du chromophore pCA²⁻ (figure A.15), précurseur de celui de la protéine native, a permis de montrer l'influence des effets de substitution sur le chromophore. Le principal résultat est schématisé sur la figure A.15. Pour le chromophore pCK⁻, deux chemins de relaxation distincts ont été identifiés : i) le chemin majoritaire mettant en jeu une rotation autour de la simple liaison adjacente au groupe phénolate (chemin dénoté SB) ; ii) le chemin minoritaire impliquant une rotation de la double liaison responsable de l'isomérisation *trans-cis* (chemin dénoté DB). Le premier processus est sans barrière alors que le deuxième est un processus activé. Pour le chromophore pCA²⁻, seul le chemin DB persiste. Ceci est dû au changement de nature des états excités mis en jeu dans les deux chromophores. Notamment, l'état à transfert de charge impliqué dans la rotation autour de la simple liaison dans pCK⁻ est fortement déstabilisé dans pCA²⁻ par la présence d'une charge ponctuelle sur la partie carboxylate. Par conséquent, le chemin SB est supprimé dans pCA²⁻. Ainsi, nous avons pu rendre compte des résultats expérimentaux qui montraient une durée de vie de l'état excité plus longue dans pCA²⁻ (seul le chemin activé persiste) ainsi qu'un rendement quantique d'isomérisation *trans-cis* plus élevé que dans pCK⁻ (suppression du

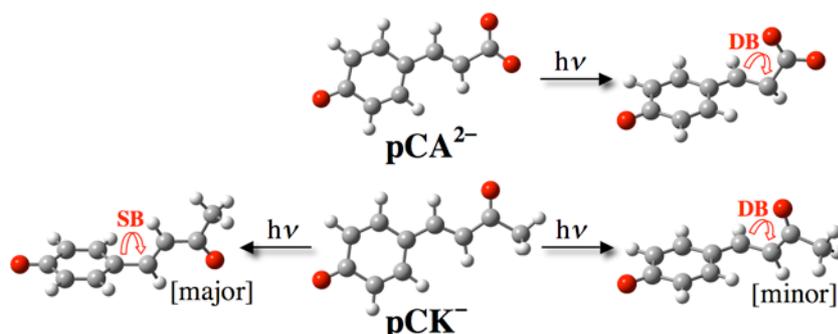


Figure A.15 : schéma représentant les chemins de relaxation dans les chromophores pCK⁻ et pCA²⁻.

Après avoir étudié le chromophore pCK⁻ dans un environnement aqueux, nous avons récemment étudié l'effet d'un champ électrostatique externe sur le processus de photoisomérisation de ce chromophore (figure A.16). Les simulations de dynamique non-adiabatique ont permis de montrer qu'en ajustant la direction et

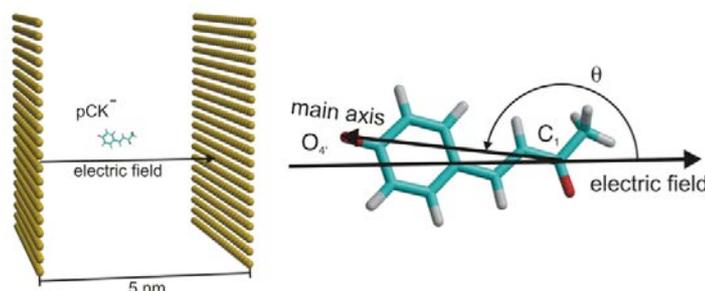


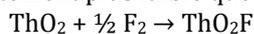
Figure A.16 : schéma représentant le chromophore pCK⁻ dans un champ électrique créé par un condensateur.

l'intensité du champ, il était possible de contrôler la sélectivité (chemin SB ou chemin DB) et l'efficacité du processus. Ceci est rendu possible par la nature de l'état excité du chromophore pCK⁻, les distributions de charge sur ce chromophore étant très différentes suivant le chemin (SB ou DB) d'isomérisation suivi.

L'activité chimie des métaux lourds de Colin Marsden a pris fin lors de son départ à la retraite. Les compétences associées aux traitements de la Chimie des éléments f se sont déplacées vers le groupe GMO et le groupe SEM. L'activité de Colin Marsden au sein de l'équipe des éléments d&f s'est articulée autour de 4 points principaux :

- la possible existence de composés thermodynamiquement stables de Th(V) et de Pa(VI) ;

A partir du constat que l'énergie d'ionisation de ThO₂ moléculaire n'est que de l'ordre de 10 eV, donc nettement plus faible que l'énergie de deuxième ionisation de Mg, nous avons étudié les réactions de type



Cette réaction dégage de l'ordre de 300 kJ/mol, et dans le produit, Th serait dans l'état d'oxydation V ; malheureusement, la densité de spin se trouve sur les atomes d'oxygène et non sur le Th. Il en est de même pour les composés analogues contenant du Pa, tels que PaO₂F₂.

- les différences entre les oxydes et les sulfures d'actinides ;

En collaboration avec L. Andrews (Virginie), nous avons étudié les composés USO₂ et US₂O. Le premier a été détecté, piégé en matrice de gaz inerte, à partir de son spectre IR.

En collaboration avec J. Gibson (Berkeley) et J. Marçalo (Lisbonne), nous avons étudié la série des sulfures AcS, ThS, PaS, US, NpS, PaS, AmS et CmS, pour lesquels très peu de données expérimentales sont disponibles. Nous les avons comparés avec les oxydes et avons essayé d'établir la participation des orbitales f sur l'actinide dans les liaisons.

- la qualité des calculs effectués par DFT sur la thermochimie des actinides ;

La plupart des données moléculaires disponibles concernent des monoxydes et des dioxydes. Nos travaux ont montré que la DFT, à condition d'utiliser une fonctionnelle hybride, fait presque aussi bien que des méthodes beaucoup plus coûteuses (CCSD(T) avec de grandes bases). Notons toutefois que comme on aurait sans doute pu l'anticiper, les effets du couplage spin-orbite sont loin d'être négligeables.

- le comportement de certains cations de lanthanides.

En collaboration avec P. Vitorge (Evry), nous avons entrepris l'étude du comportement de certains cations des lanthanides en particulier leur réactivité avec l'ammoniac et la nature des liaisons multiples que ces éléments peuvent créer avec N.

Pour finir, le comportement statique et dynamique des PAH dans lesquels un atome de silicium remplace un atome de carbone a fait l'objet de la thèse de B. Joalland (collaboration avec le groupe MAD du LCPQ et avec C. Joblin (IRAP, Toulouse). Ces travaux sont détaillés dans l'annexe proposée par le groupe MAD.

Suite au départ dans le groupe SEM de Georges Trinquier, l'activité peptidomimétique est devenue une activité marginale de notre groupe. Néanmoins certains résultats méritent d'être soulignés.

Dans le but d'estimer la force relative des liaisons hydrogène N-H...O=C et C-H...O=C, nous avons considéré les dimères et les trimères du N-méthylacétamide cis. Les résultats de calculs DFT montrent que la différence d'énergie entre ces deux types d'interactions est d'environ 5 kcal/mol. L'examen de plusieurs critères conduit à estimer que l'interaction C-H...O=C est cinq fois plus faible que l'interaction N-H...O=C.

Dans le cadre des stratégies biomimétiques, nous avons proposé un nouveau peptidomimétique résultant de la modification de la liaison amide par substitution du groupe carbonyle C=O par une liaison BF. Les effets d'une telle modification chimique sont étudiés via des calculs comparatifs sur le diméthyl-fluoro-aminoborane H₃C-BF-NH-CH₃ et le N-méthylacétamide H₃C-CO-NH-CH₃, le modèle le plus simple de la liaison peptidique. Avec très peu de différence de taille, de structure électronique et de rigidité de la plaque, les deux composés présentent toutefois des distinctions importantes en ce qui concerne la polarité et les énergies d'association. Bien que capables d'un haut niveau d'organisation, les chaînes en unités fluoro-aminoboranes montrent globalement moins de structuration et plus de plasticité que leurs homologues peptidiques.

A6.5. Equipe SEM

A6.5.1. Production de l'équipe SEM

A6.5.1.1. Articles dans des revues internationales et nationales à comité de lecture

2014

- (ACL-SEM-1) Campbell, V. E.; Bolvin, H.; Rivière, E.; Guillot, R.; Wernsdorfer, W.; Mallah, T. Structural and electronic dependence of the single-molecule-magnet behavior of dysprosium(III) complexes. *Inorganic Chemistry* **2014**, *53*, 2598–2605.
- (ACL-SEM-2) Gendron, F.; Paez Hernandez, V.; Notter, F. P.; Pritchard, B.; Bolvin, H.; Autschbach, J. Magnetic properties and electronic structure of neptunyl(VI) complexes: Wavefunctions, orbitals, and crystal-field models. *Chemistry European Journal* **2014**, *20*, DOI: 10.1002/chem.201305039h
- (ACL-SEM-3) Malrieu, J.-P.; Caballol, R.; Calzado, C. J.; De Graaf, C.; Guihéry, N. Magnetic Interactions in Molecules and Highly Correlated Materials: Physical Content, Analytical Derivation, and Rigorous Extraction of Magnetic Hamiltonians. *Chemical Reviews* **2014**, *114*, 429–492.
- (ACL-SEM-4) Marzouk, A.; Bolvin, H.; Reinhardt, P.; Manceron, L.; Perchard, J. P.; Tremblay, B.; Alikhani, M. E. A Combined Experimental and Theoretical Study of the $Ti_2 + N_2O$ Reaction. *Journal of Physical Chemistry A* **2014**, *118*, 561–72.
- (ACL-SEM-5) Paez Hernandez, D.; Bolvin, H. Magnetic properties of a fourfold degenerate state: Np^{4+} ion diluted in Cs_2ZrCl_6 crystal, *Journal of Electronic Spectroscopy and Related Phenomena* **2014**, *194*, 74.
- (ACL-SEM-6) Ruamps, R.; Maurice, R.; De Graaf, C.; Guihéry, N. Interplay between Local Anisotropies in Binuclear Complexes. *Inorganic Chemistry* **2014**, *9*, 4508–4516.
- (ACL-SEM-7) Suaud, N.; Ruamps, R.; Malrieu, J.-P.; Guihéry, N. Singly Occupied MOs in Mono- and Diradical Conjugated Hydrocarbons: Comparison between Variational Single-Reference, π -Fully Correlated and Hückel Descriptions. *Journal of Physical Chemistry A* **2014**, *9* P.

2013

- (ACL-SEM-8) Angeli, C.; Cimiraglia, R.; Malrieu, J.-P. Non-orthogonal and orthogonal valence bond wavefunctions in the hydrogen molecule: the diabatic view. *Molecular Physics* **2013**, *111*, 1069–1077.
- (ACL-SEM-9) Antunes, M. A.; Santos, I. C.; Bolvin, H.; Pereira, L. C. J.; Mazzanti, M.; Marçalo, J.; Almeida, M. Crystal structure diversity in the bis[hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borate]iodouranium(III) complex: from neutral to cationic forms. *Dalton Transactions* **2013**, *42*, 8861–8867.
- (ACL-SEM-10) Cardona-Serra, S.; Clemente-Juan, Juan, M.; Gaita-Ariño, A.; Suaud, N.; Svoboda, O.; Coronado, E. Modelling electric field control of the spin state in the mixed-valence polyoxometalate $[GeV_{14}O_{40}]^{8-}$. *Chemical Communications* **2013**, *49*, 9621–9623.
- (ACL-SEM-11) Coulaud, E.; Malrieu, J.-P.; Guihéry, N.; Ferré, N. Additive Decomposition of the Physical Components of the Magnetic Coupling from Broken Symmetry Density Functional Theory Calculations. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2013**, *9*, 3429–3436.
- (ACL-SEM-12) Malrieu, J.-P. Proposal of multi-root multi-reference coupled cluster formalisms. *Molecular Physics* **2013**, *111*, 2451–2462.
- (ACL-SEM-13) Malrieu, J.-P.; Angeli, C. The Møller-Plesset perturbation revisited: origin of high-order divergences. *Molecular Physics* **2013**, *111*, 1092–1099.
- (ACL-SEM-14) Maurice, R.; Graaf, C. D.; Guihéry, N. Theoretical determination of spin Hamiltonians with isotropic and anisotropic magnetic interactions in transition metal and lanthanide complexes. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15*, 18784–804.
- (ACL-SEM-15) Ruamps, R.; Batchelor, L. J.; Maurice, R.; Gogoi, N.; Jiménez-Lozano, P.; Guihéry, N.; De Graaf, C.; Barra, A.-L.; Sutter, J.-P.; Mallah, T. Origin of the Magnetic Anisotropy in Ni(II) and Co(II) Heptacoordinate Complexes. *Chemistry - A European Journal* **2013**, *19*, 950–956.

2012

- (ACL-SEM-16) Boilleau, C.; Suaud, N.; Guihéry, N. Ab initio study of the influence of structural parameters on the potential energy surfaces of spin-crossover Fe(II) model compounds. *Journal of Chemical Physics* **2012**, *137*, 224304/1–224304/9.
- (ACL-SEM-17) Bolvin, H.; Wagner, F. R. Case of a strong antiferromagnetic exchange coupling induced by spin polarization of a Mn-Mn partial single bond. *Inorganic Chemistry* **2012**, *51*, 7112–8.
- (ACL-SEM-18) Costes, J.-P.; Maurice, R.; Vendier, L. Pentacoordinate NiII Complexes: Preparation, Magnetic Measurements, and Ab Initio Calculations of the Magnetic Anisotropy Terms. *Chemistry - A European Journal* **2012**, *18*, 4031–4040.
- (ACL-SEM-19) Coulaud, E.; Guihéry, N.; Malrieu, J.-P.; Hagebaum-Reignier, D.; Siri, D.; Ferré, N. Analysis of the physical contributions to magnetic couplings in broken symmetry density functional theory approach. *Journal of Chemical Physics* **2012**, *137*, 114106.
- (ACL-SEM-20) Coutinho, J. T.; Antunes, M. A.; Pereira, L. C. J.; Bolvin, H.; Marçalo, J.; Mazzanti, M.; Almeida, M. Single-ion magnet behaviour in [U(Tp(Me₂))₂I]. *Dalton Transactions* **2012**, *41*, 13568–71.
- (ACL-SEM-21) Kepenekian, M.; Robert, V.; Boilleau, C.; Malrieu, J.-P. A bottom-up valence bond derivation of excitation energies in 1D-like delocalized systems. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14*, 1381–1388.
- (ACL-SEM-22) Malrieu, J.-P. Single reference Coupled Cluster treatment of nearly degenerate problems: Cohesive energy of antiferromagnetic lattices of spin 1 centers. *Chemical Physics* **2012**, *401*, 130–135.
- (ACL-SEM-23) Malrieu, J.-P.; Zhang, H.; Ma, J. Is the dynamical polarization a significant part of the contribution of the triples to the correlation energy? *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling* **2012**, *131*, 1–7.
- (ACL-SEM-24) Pradipto, A.-M.; Maurice, R.; Guihéry, N.; De Graaf, C.; Broer, R. First-principles study of magnetic interactions in cupric oxide. *Physical Review B* **2012**, *85*, 014409/1–014409/7.
- (ACL-SEM-25) Suaud, N.; Ruamps, R.; Guihéry, N.; Malrieu, J.-P. A Strategy to Determine Appropriate Active Orbitals and Accurate Magnetic Couplings in Organic Magnetic Systems. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2012**, *8*, 4127–4137.
- (ACL-SEM-26) Zhang, H.; Malrieu, J.-P.; Ma, H.; Ma, J. Implementation of renormalized excitonic method at ab initio level. *Journal of Computational Chemistry* **2012**, *33*, 34–43.

2011

- (ACL-SEM-27) Batchelor, L. J.; Sangalli, M.; Guillot, R.; Guihéry, N.; Maurice, R.; Tuna, F.; Mallah, T. Pentanuclear cyanide-bridged complexes based on highly anisotropic Co(II) seven-coordinate building blocks: synthesis, structure, and magnetic behavior. *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 12045–52.
- (ACL-SEM-28) Magnani, N.; Apostolidis, C.; Morgenstern, A.; Colineau, E.; Griveau, J.-C.; Bolvin, H.; Walter, O.; Caciuffo, R. Magnetic memory effect in a transuranic mononuclear complex. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 1696–8.
- (ACL-SEM-29) Maurice, R.; Sivalingam, K.; Ganyushin, D.; Guihéry, N.; De Graaf, C.; Neese, F. Theoretical determination of the zero-field splitting in copper acetate monohydrate. *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 6229–36.
- (ACL-SEM-30) Maurice, R.; Vendier, L.; Costes, J.-P. Magnetic Anisotropy in NiII-YIII Binuclear Complexes: On the Importance of Both the First Coordination Sphere of the NiII Ion and the YIII Ion Belonging to the Second Coordination Sphere. *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 11075–11081.
- (ACL-SEM-31) Qu, Z.; Zhang, S.; Liu, C.; Malrieu, J.-P. Communication: A dramatic transition from nonferromagnet to ferromagnet in finite fused-azulene chain. *Journal of Chemical Physics* **2011**, *134*, 021101/1–021101/4.

2010

- (ACL-SEM-32) Boilleau, C.; Suaud, N.; Bastardis, R.; Guihéry, N.; Malrieu, J.-P. Possible use of DFT approaches for the determination of double exchange interactions. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation,*

and Modeling **2010**, 126, 231–241..

- (ACL-SEM-33) Calzado, C. J.; Angeli, C.; Caballol, R.; Malrieu, J.-P. Extending the active space in multireference configuration interaction calculations of magnetic coupling constants. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling* **2010**, 126, 185–196.
- (ACL-SEM-34) Chauvin, R.; Lepetit, C.; Fowler, P. W.; Malrieu, J.-P. The chemical roots of the matching polynomial. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, 12, 5295–5306.
- (ACL-SEM-35) Malrieu, J.-P.; Zhang, H.; Ma, J. Ability of a coupled electron pair approximation to treat single bond breakings. *Chemical Physics Letters* **2010**, 493, 179–184.
- (ACL-SEM-36) Maurice, R.; De Graaf, C.; Guihéry, N. Magnetic anisotropy in binuclear complexes in the weak-exchange limit: From the multispin to the giant-spin Hamiltonian. *Physical Review B* **2010**, 81, 214427/1–214427/9.
- (ACL-SEM-37) Maurice, R.; De Graaf, C.; Guihéry, N. Magnetostructural relations from a combined ab initio and ligand field analysis for the nonintuitive zero-field splitting in Mn(III) complexes. *Journal of Chemical Physics* **2010**, 133, 084307/1–084307/12.
- (ACL-SEM-38) Maurice, R.; Guihéry, N.; Bastardis, R.; De Graaf, C. Rigorous Extraction of the Anisotropic Multispin Hamiltonian in Bimetallic Complexes from the Exact Electronic Hamiltonian. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2010**, 6, 55–65.
- (ACL-SEM-39) Maurice, R.; Pradipto, A.-M.; Guihéry, N.; Broer, R.; De Graaf, C. Antisymmetric Magnetic Interactions in Oxo-Bridged Copper(II) Bimetallic Systems. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2010**, 6, 3092–3101.
- (ACL-SEM-40) Zhang, H.; Malrieu, J.-P.; Reinhardt, P.; Ma, J. Improved version of a local contracted configuration interaction of singles and doubles with partial inclusion of triples and quadruples. *Journal of Chemical Physics* **2010**, 132, 034108/1–034108/13.

2009

- (ACL-SEM-41) Bousseksou, A.; Hauser, A.; Malrieu, J.-P. Introduction to papers dedicated to the 3rd International Symposium on Molecular Materials (MOLMAT). *New Journal of Chemistry* **2009**, 33, 1175–1176.
- (ACL-SEM-42) Calzado, C. J.; Angeli, C.; Taratiel, D.; Caballol, R.; Malrieu, J.-P. Analysis of the magnetic coupling in binuclear systems. III. The role of the ligand to metal charge transfer excitations revisited. *Journal of Chemical Physics* **2009**, 131, 044327/1–044327/14.
- (ACL-SEM-43) Grellier, M.; Ayed, T.; Barthelat, J.-C.; Albinati, A.; Mason, S.; Vendier, L.; Coppel, Y.; Sabo-Etienne, S. Versatile Coordination of 2-Pyridinetetramethylsilazane at Ruthenium: Ru(II) vs Ru(IV) As Evidenced by NMR, X-ray, Neutron, and DFT Studies. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, 7633–7640.
- (ACL-SEM-44) Maurice, R.; Bastardis, R.; De Graaf, C.; Suaud, N.; Mallah, T.; Guihéry, N. Universal Theoretical Approach to Extract Anisotropic Spin Hamiltonians. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2009**, 5, 2977–2984.
- (ACL-SEM-45) Suaud, N.; Bonnet, M.-L.; Boilleau, C.; Labèguerie, P.; Guihéry, N. Light-induced excited spin state trapping: ab initio study of the physics at the molecular level. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, 715–22.
- (ACL-SEM-46) Suaud, N.; Masaro, Y.; Coronado, E.; Clemente-Juan, J.; Guihéry, N. Origin of the Paramagnetic Properties of the Mixed-Valence Polyoxometalate [GeV₁₄O₄₀]⁸⁻ Reduced by Two Electrons: Wave Function Theory and Model Hamiltonian Calculations. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, 5109–5114.

(COM) : Articles de colloque, colloques, communications dans des conférences internationales ou nationales

- (COM-1) Coronado, E.; Cardona-Serra, S.; Clemente-Juan, J.; Pinilla-Cienfuegos, E.; Suaud, N. Polyoxometalates in molecular spintronics. In *International Chemical Congress of Pacific Basin Societies*; Honolulu, HI, États-

Unis, 2010.

- (COM-2) Gaita-Arino, A.; Cardona-Serra, S.; Clemente-Juan, J.; Pinilla-Cienfuegos, E.; Suaud, N.; Palacios, J. J. Magnetic polyoxometalates in molecular electronics. In *International Chemical Congress of Pacific Basin Societies*; Honolulu, HI, États-Unis, 2010.

A6.5.1.2. Communications dans des conférences internationales ou nationales

1. *Magnetic Properties of POM*, Jujols-IV, Zeegse (Pays-Bas), mai 2009.(NG)
2. *Can we understand magnetic anisotropy in mono- and bi-metallic complexes with symmetry, tensorial calculus and effective Hamiltonian theory?*, workshop Jujols-IV, Zeegse, Pays-Bas, Mai 2009. (RM)
3. *[Co(L)₂]⁻ where L=benzene-1,2-dithiolate: is the ligand innocent or not?*, Jujols IV, Zeegse, Pays-Bas, mai 2009.(HB)
4. *Magnetic Properties of POM*, Jujols IV, Zeegse, Pays-Bas, mai 2009. (NS)
5. *Physics of the d-d transitions in a LIESST compound and connection between the T(LIESST) and structural factors*, Jujols IV, Zeegse, Pays-Bas, mai 2009. (CB)
6. *Extraction of anisotropic spin Hamiltonian from the effective Hamiltonian theory and correlated ab initio calculations* Satellite de l'ECMM (European Congress of Molecular Magnetism), Wroclaw, Pologne, Octobre 2009 (NG)
7. *Extraction of double-exchange interactions from DFT calculations: Utopy?* International Project on Scientific Cooperation - Developments and applications of ab initio quantum chemistry, Toulouse, mars 2010. (CB)
8. *Magnetic Properties of POM*, Jujols V, Horta de Sant Joan, Espagne, novembre 2010.(NS)
9. *Theoretical treatment of magnetic anisotropy in mononuclear transition metal complexes*, Jujols V, Horta de Sant Joan, Espagne, novembre 2010. (RR)
10. *The canting angle between local spins: myth or reality?*, workshop Jujols-V, la Horta de San Joan, Espagne, novembre 2010; (RM)
11. *Spin polarization versus spin delocalization*, Jujols V, Horta de Sant Joan, Espagne, novembre 2010.(JPM)
12. *Calculation of zero-field splittings in the dichalcogen series using wave function theory*, Jujols V, Horta de Sant Joan, novembre 2010.(HB)
13. *Magnetic properties of sandwich complexes of lanthanides and actinides* STC2011 (47th Symposium for Theoretical Chemistry) Sursee, Suisse, août 2011.(HB)
14. *Magnetic properties of lanthanide sandwich complexes*. Jujols VI, Sevilla, Espagne, janvier 2012.(HB)
15. *Magnetic coupling in open-shell polycyclic hydrocarbons*, Jujols VI, Séville, Espagne, janvier 2012.(NS)
16. *Possible strategies to improve the magnetic orbitals description*, Jujols VI, Séville, Espagne, janvier 2012.(JPM)
17. *Theoretical treatment of magnetic anisotropy in binuclear transition metal complexes* Jujols VI, Séville, Espagne, janvier 2012. (RR)
18. *Magnetic coupling in open-shell polycyclic hydrocarbons*, Jujols VI, Séville, Espagne, janvier 2012. (NS)
19. *Geometry optimization of spin decontaminated Singlet states from UDFT calculations*, Conference in honor of Ria Broer, Groningen (The Netherlands) August 30th - September 1st 2012.(JPM)
20. *How to build appropriate magnetic orbitals for accurate evaluation of magnetic couplings?* Conference in honor of Ria Broer, Groningen (The Netherlands) August 30th - September 1st 2012.(NG)
21. *Theoretical Study of Magnetic Properties of Reduced Polyoxometalates*, ICC40, Valencia (Espagne), septembre 2012.(NS)
22. *How many spins can be aligned by a single hole?* Theoretical Chemistry in Spain told by women, January 30th-31st 2013 Tarragona, Spain (NG)
23. *Double exchange phenomenon in organic molecules*, EUCO-CC9, 5 septembre 2013, Sopron, Hongrie (VC)
24. *On the Fermi Hole*, Jujols VII, Mulheim, Allemagne, Janvier 2014 (JPM)

A6.5.1.3. Conférences invitées dans des conférences internationales et nationales

1. *Determination of magnetic interactions in extended magnetic systems*, THETIS, Pisa, Italy 18th-20th February 2009. (NG)
2. *New computational strategies for the study of excitation energies*, THETIS, Pisa, Italy 18th-20th February 2009. (JPM)
3. *Electronic g-tensors of actinide compounds*, THETIS, Pisa, Italy 18th-20th February 2009.(HB)

4. *Magnetic interactions in conjugated diradicals International Symposium on Novel Aromatic Compound (ISNA-13) Satellite meeting Diradicals and Multiradicals: Theory and Experiment*, Namur, Belgique, Juillet 2009 (NG)
5. *Origin of the Magnetic Properties of 2-electron reduced POM*, Polyoxometalate Symposium, Bremen (Allemagne), juillet 2009.(NS)
6. *Accurate calculation of the Zero Field Splitting parameters in transition metal complexes* Congrès de Chimie Théorique d'expression latine CHITEL 2010 Anglet, France, Septembre 2010 (NG)
7. *Combining high spin organic units to generate ferromagnetic, antiferromagnetic and ferrimagnetic systems (WATOC) satellite meeting: Theoretical modeling of materials*, Barcelone, Espagne, Juillet 2011 (NG).
8. *Renormalized interactions for the treatment of extended systems* Satellite Symposium on highly correlated systems of the WATOC Conference, La Coruna, Espagne, Juillet 2011 (JPM)
9. *Theoretical description of anisotropy in mono- and bi-nuclear transition metal complexes* World Association of Theoretical and computational chemists (WATOC), Santiago de Compostela, Espagne, Juillet 2011.(NG)
10. *Scale changes in Quantum Chemistry* Sannibel Symposium, Février 2012 (JPM)
11. *Valence Bond reading of CASSCF and Post-CASSCF wave functions*, Valence Bond Symposium Paris, Juillet 2012. (JPM)
12. *Magnetic anisotropy in mono and bi-nuclear transition metal compounds: Combining wave function based calculations and the effective Hamiltonian theory*, 48th Symposium on Theoretical Chemistry STC, September 23th-27th 2012 Karlsruhe (Germany) (NG)
13. *Magnetic properties of Polyoxometalate ions*, Frontiers in Metal Oxide Cluster Science 2012 (FMOCS), Lanzarote (Espagne), novembre 2012. (NS)
14. *Magnetic Properties of POM*, 1st European Conference on Polyoxometalate Chemistry for Molecular Nanoscience (PoCheMon 2013), Ténérife (Espagne), mai 2013. (NS).
15. *Synergy and Destructive Interferences Between Local Anisotropies in Binuclear Complexes: New Insights from Theory* 2nd International Conference in Bimetallic Complexes 2013, 23th-25th September 2013, Karlsruhe, Germany (NG)
16. *Magnetic properties of heavy elements using WFT methods. ACS Meeting, Dallas, Etats-Unis, mars 2014.* (HB)

A6.5.1.4. Directions d'ouvrages ou de revues

A6.5.1.5. Ouvrages ou chapitres de vulgarisation

A6.5.1.6. Séminaires et workshops

1. *Can we understand magnetic anisotropy in mono- and bi-metallic complexes with symmetry, tensorial calculus and effective Hamiltonian theory?*, Tarragona, Espagne, avril 2009 (RM)
2. *Propriétés magnétiques de POM*, Réunion GDR Mico, Aspet, octobre 2009. (NS)
3. *Chimie inorganique relativiste*, Toulouse, France, novembre 2009 (RM)
4. *Couplage magnétique entre 2 électrons induit par un champ électrique dans un ion polyoxométallate*, Réunion GDR MCM, Dourdan, décembre 2009. (NS)
5. *TDDFT study of LIESST compounds ground state absorption spectra: Is there a general photo-induced transition mechanism?* Réunion GDR MCM, Dourdan, décembre 2009. (CB)
6. *Anisotropie magnétique dans la limite de l'échange faible: de l'Hamiltonien multispin à l'Hamiltonien de spin géant*, annual meeting of the french network on molecular magnetism and commutation, Dourdan, France, December 2009 ; (RM)
7. *Calculation of zero-field splittings in the dichalcogen series using wave function theory.* Mariapfarr Workshop, Mariapfarr, Autriche, mars 2010.(HB)
8. *Etude des mécanismes microscopiques des transitions de composés à effet LIESST*, Séminaire au CRISMAT, Caen, avril 2010 (NS)
9. *New treatments of the excited states of large molecules* 2nd French-chinese workshop, Beijing, Avril 2010 (JPM)
10. *Relativistic inorganic chemistry*, Tarragona, Espagne, mai 2010 (RM)
11. *Bond length effect in the spectrochemical series. Magnetic coupling and metal-metal bond.* Workshop "20 years ELF", Paris, juin 2010.(HB)
12. *Calculation of zero-field splittings in the dichalcogen series using wave function theory.* Workshop Jujols V, Horta de Sant Joan, novembre 2010.(HB)

13. *Extraction of model Hamiltonians from the effective Hamiltonian theory: applications to molecular magnetism* atelier "Magnétisme" du GDR DFT, ENS Lyon, Novembre 2010 (NG)
14. *Hysteresis in two sandwich compounds: lanthanide vs actinide*. Mariapfarr Workshop, Mariapfarr, Autriche, mars 2011.(HB)
15. *Correlation structure-properties in spin-crossover compounds*. CFCAM-GSO workshop - Density Functional Theory (DFT) and Wave Function Theory (WFT) for molecular magnetism, Toulouse, juin 2011. (CB)
16. *Revisiting the zero-field splitting in copper acetate monohydrate*, CFCAM-GSO workshop - Density Functional Theory (DFT) and Wave Function Theory (WFT) for molecular magnetism, Toulouse, juin 2011. (RM)
17. *Etat présent des Méthodes de fonctions d'onde corrélées*, Réunion GDR Corrélation Toulouse, Novembre 2011. (JPM)
18. *Magnetism lanthanide-based metallocrowns : a theoretical approach* Symposium en l'honneur de Vincent Pecoraro, Orsay, novembre 2012 (HB)
19. *Magnetism of 4f and 5f elements: a theoretical approach*. GDR MCM2, Dourdan, décembre 2012.(HB)
20. *Origin of the Magnetic Properties of POM*, Workshop IDEMAT, Centre Franco-Sibérien de Formation et de Recherche, Rennes (France), juin 2013.(NS)
21. *EPR parameters for actinide compounds from WFT methods*. Workshop Euract-NMR, Karlsruhe, Allemagne, juillet 2013.(HB)
22. *Theoretical study of the magnetic properties of POMs*, Joint Working Group Meeting 2013, Aveiro, Portugal, 12-14 septembre 2013.(NS)
23. *Une méthode Multi-Etats Multi-Référence Coupled Cluster*, Réunion GDR Corrélation, Paris, Novembre 2013 (JPM)
24. *Double exchange phenomenon : How many spin can a single hole align ?*, GDR MCM, 10 décembre 2013, Dourdan, France (VC)
25. *Calculation of EPR parameters: a didactic presentation* Jujols VII workshop, Mülheim an der Ruhr, janvier 2014 (HB).
26. *Calculation of EPR parameters by WFT pNMR workshop*, Mariapfarr, Autriche, février 2014. (HB)
27. *Magnetic properties of the triple decker of cerocene* Mariapfarr workshop 2014, Mariapfarr, Autriche, février 2014. (HB)
28. *Theoretical description of magnetic anisotropy in mono and bi-nuclear complexes, Excited states for small molecules to more complex systems*, CFCAM Discussion meeting, Marne-la-Vallée, France, avril 2014 (NG)
29. *Spectroscopy of magnetic systems: questions raised by a CASPT2 user*, Excited states for small molecules to more complex systems, CFCAM Discussion meeting, Marne-la-Vallée, France, avril 2014 (NS)
30. *Chimie quantique et propriétés magnétiques*, Journées de l'IRSAMC, Aspet, France, juin 2014 (NS)

A6.5.2. Informations scientifiques complémentaires de l'équipe SEM

L'équipe « Systèmes étendus et magnétisme » s'intéresse aux composés et matériaux aux propriétés électroniques remarquables, telles que le magnétisme (ferro-, antiferro, ferri, anisotropie magnétique), le phénomène de double échange, la transition de spin, etc. Ces propriétés se rencontrent dans des systèmes dits fortement corrélés -- fortement multi-référenciels-- et dont le spectre de basse énergie est quasi-dégénéré. Afin de reproduire ces écarts énergétiques très faibles (allant de quelques dixièmes à quelques centaines de cm^{-1} selon la propriété étudiée), Il est nécessaire d'utiliser des méthodes sophistiquées qui prennent en compte les effets des corrélations non-dynamique et dynamique ainsi que, dans certains cas, des effets relativistes (couplage spin-orbite). La **précision** est l'une des préoccupations fondamentales de notre discipline dans le domaine du magnétisme. En outre, l'évolution du domaine nous invitant à décrire des systèmes toujours plus complexes (la complexité se décline de différentes façons : taille, interactions faibles, compétitions entre différentes interactions, cohabitation de populations électroniques localisées et délocalisées, etc.), les dimensions **méthodologiques** tiennent une place importante dans nos activités.

Etant donnée la complexité intrinsèque des systèmes magnétiques, leurs caractérisations expérimentales de même que la modélisation de leurs propriétés par les physiciens théoriciens se font au moyen de hamiltoniens plus simples que le hamiltonien électronique exact, appelés **hamiltoniens modèles**. Ces modèles comportent des opérateurs (de sauts, d'échange de spin, de spin à 3 ou 4 corps) et des interactions qui ne sont pas directement des observables. Une des fonctions de la chimie théorique ici consiste à valider ou invalider les différents modèles et à quantifier les interactions correspondantes. Cette pratique conduit à la rationalisation des propriétés, c'est-à-dire, dans le contexte qui nous occupe, à l'élucidation de leur origine microscopique. La dimension « de production de **qualitatif** » est donc elle aussi au cœur de nos préoccupations.

Enfin, lorsque ces systèmes sont de taille trop importante pour être entièrement traités au moyen du hamiltonien électronique exact, une stratégie multi-échelles doit être mise en œuvre afin de prendre en compte l'environnement (traité de façon non explicite) et les **effets collectifs** lorsqu'il s'agit de solide. Ces derniers,

nécessaires à la compréhension des propriétés dans le cas de matériaux fortement corrélés, sont en général approchés i) soit par la résolution du hamiltonien modèle approprié pour des systèmes de tailles finies suivie d'extrapolations, ii) soit par des approches de types théorie du groupe de renormalisation dans l'espace réel avec interactions effectives (RSRG-EI).

Afin de couvrir l'ensemble de ces champs, les activités de recherche de l'équipe se déclinent selon trois axes qui sont, la méthodologie de la corrélation, des applications variées conduisant à l'extraction de modèle et à leur rationalisation et le traitement des effets collectifs et/ou d'environnement. Le descriptif de nos activités est exposé selon un plan qui suit cette partition.

I. Méthodologie pour le magnétisme :

En ce qui concerne les développements méthodologiques, nos efforts ont porté sur les traitements de type fonction d'onde et de type Density Functional Theory (DFT), dans le but d'en reculer les limites d'utilisation. Nous avons par ailleurs réalisé certaines études méthodologiques permettant de calibrer la méthode Spin-Orbit State Interaction (SO-SI) afin d'obtenir des paramètres du tenseur \mathbf{D} d'éclatement en champ nul (ZFS) et des matrices \mathbf{g} en accord avec les valeurs délivrées par la spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE). Enfin des méthodes d'extraction de ces paramètres ont été mises au point.

Vers des systèmes étendus et de plus grands espaces actifs :

La méthode Difference Dedicated Configuration Interaction (DDCI) est repérée comme la plus fiable pour le traitement des systèmes magnétiques de taille moyenne. Elle a été implantée par F. Neese dans sa chaîne de programmes ORCA et est désormais employée par un très grand nombre d'utilisateurs. Pour étendre le domaine d'application de cette méthode, l'usage d'orbitales localisées, construites et exploitées par le Groupe Méthodes et Outils (GMO), apporte un gain en temps et capacités de calcul considérable. Avec certains membres du GMO, nous avons proposé une méthode dite Regionally Contracted CI, basée sur des découpages de fragments, l'usage des vecteurs contractés dans l'espace complémentaire et une révision de la composante CAS de la fonction d'onde, qui permet de traiter des systèmes de grande taille et pour lesquels l'espace actif à considérer est lui aussi important (principal goulot d'étranglement des méthodes actuelles). Dans la même perspective d'étendre nos approches à des systèmes plus grands et plus complexes, nous avons proposé une technique dite Projected Single Reference CI (avec A. Monari), qui effectue une série de calculs de type DDCI sur une seule référence, permettant d'obtenir les énergies diagonales du Hamiltonien de Heisenberg (Ising), qui suffisent à déterminer celui-ci entièrement. Les résultats préliminaires sont prometteurs mais sont affectés par un problème de non-orthogonalité des solutions, encore à corriger.

Des méthodes cohérentes en taille multiréférencielles :

La méthode DDCI n'est pas exempte d'une erreur de cohérence en taille (size-consistence), qui croît avec le nombre d'électrons du CAS, et la conception d'une méthode délivrée de ce défaut reste un Graal pour les méthodologues. Les versions actuelles des approches MRCC sont spécifiques à un seul état (state-spécifique), donc non pertinentes pour notre propos, et peu performantes. Nous avons conçu une méthode multi-état MRCC, assez simple, dont nous attendons beaucoup. Nous avons aussi, avec le doctorant E. Giner, du groupe GMO, repris et transformé une proposition de méthode MRPT2 en base de déterminants, totalement décontractée et size-consistente. Son Hamiltonien d'ordre zéro est biélectronique pour tous les électrons (actifs et inactifs) prévenant ainsi les problèmes d'états intrus, et elle garantit que la fonction perturbée est fonction propre de S^2 . Les premiers tests sont très prometteurs.

Orbitales magnétiques de meilleure qualité :

Nous savions que les orbitales magnétiques avec lesquelles nous abordions le problème du couplage magnétique, fournies par un calcul CASSCF minimal i.e. restreint aux électrons magnétiques dans ces orbitales, étaient trop localisées sur les ions métalliques. Cette localisation excessive est manifeste par comparaison aux orbitales naturelles issues d'un calcul corrélé. Le défaut concerne les radicaux eux-mêmes, les densités de spin et sûrement d'autres propriétés locales. Il affecte dramatiquement les radicaux et poly-radicaux organiques, pour lesquels il était jusqu'alors nécessaire de réaliser des calculs d'ordre zéro CASSCF étendu, i.e. incluant l'ensemble des électrons π du système, suivi d'un calcul corrélé dynamiquement. Nous avons développé une méthode itérative d'optimisation des orbitales magnétiques qui leur donne l'extension spatiale adéquate et permet de se restreindre à un espace actif minimal pour le calcul de la corrélation dynamique.

Utilisation de la DFT pour le magnétisme :

En ce qui concerne les calculs DFT, signalons deux apports i) une technique de recherche de la géométrie d'équilibre des états bas spin après décontamination de spin des solutions à symétrie brisée. La géométrie de l'état bas spin fortement multiréférenciel peut s'avérer très différente de celle de la solution à symétrie brisée qu'utilise actuellement la communauté pour le calcul des spectres verticaux de systèmes magnétiques, effet qui

souvent affecte de façon dramatique les énergies de transition dans les systèmes organiques, ii) une technique de décomposition des diverses contributions physiques au couplage magnétique par la méthode Broken-Symmetry DFT. Alors que ces décompositions sont relativement évidentes à partir de méthodes basées sur la fonction d'onde, elles n'avaient jusqu'alors jamais été réalisées à partir de solution DFT. Ce travail a été rendu possible grâce à des techniques de gel/dégel successifs implantées dans le code Gaussian par Nicolas Ferré (Marseille).

La méthode SO-SI pour la propriété d'anisotropie magnétique et l'extraction de paramètres d'anisotropie :

Dans une étude méthodologique comparative, nous avons validé l'approche SO-SI pour le calcul de l'éclatement en champ nul de l'état fondamental de diatomiques en comparaison à des méthodes quatre composantes telles que Fock-Space Coupled Cluster, pour les chalcogènes jusqu'à la cinquième période. Nous avons aussi étudié les conditions optimales (bases, nombre d'états introduits dans le calcul spin-orbite, qualités des orbitales magnétiques, taille de l'espace actif, etc.) du calcul de ces paramètres dans plusieurs complexes de métaux de transition. [Zero field splitting of the chalcogen diatomics using relativistic correlated wave-function methods [ACL-SEM-8].

En ce qui concerne l'extraction de ces paramètres, nous avons proposé une nouvelle méthode qui exploite les énergies et fonctions d'onde ab initio pour déterminer au moyen de la théorie des hamiltoniens effectifs, les matrices des hamiltoniens modèles de spin anisotropes. Cette technique qui étend la détermination des paramètres du ZFS aux systèmes à spin demi-entier et permet de valider/invalider le modèle testé est actuellement utilisée par plusieurs groupes dans le monde (M. Atanasov et F. Neese en Allemagne, C. de Graaf en Espagne, R. Broer aux Pays Bas...).

Dans un autre travail nous avons développé une nouvelle méthode d'extraction des facteurs g qui est désormais implémentée dans MOLCAS. Cette méthode utilise :

$$g_{xx} = 2\Re \langle \bar{\Psi} | L_x + 2S_x | \Psi \rangle, g_{yy} = 2\Im \langle \bar{\Psi} | L_x + 2S_x | \Psi \rangle \text{ et } g_{zz} = 2 \langle \Psi | L_x + 2S_x | \Psi \rangle$$

et sa fiabilité pour décrire les actinides a été démontrée sur un ensemble de petits systèmes symétriques et de configuration électronique simple pour lesquels nous disposons de valeurs expérimentales extraites de spectroscopie RPE.

II. Applications aux systèmes magnétiques:

Les aimants moléculaires : description théorique de l'anisotropie magnétique

Les aimants moléculaires sont des molécules qui possèdent un état fondamental à haut spin dégénéré et tel que les deux sous niveaux de cet état ont une aimantation différente. L'origine de la propriété est relativiste et elle survient pour des systèmes de « relativement basse » symétrie. Par exemple dans le cas d'un complexe de spin (ou pseudo-spin) entier S, cela se traduit par l'obtention d'un état fondamental tel que les deux sous niveaux dégénérés et de plus basse énergie sont $+M_{S_{\max}}$ et $-M_{S_{\max}}$. De tels systèmes ont la caractéristique de présenter une courbe d'hystérésis montrant une plage de bistabilité à basse température particulièrement intéressante pour le stockage d'information et la conception d'un bit quantique (dans l'optique de la réalisation d'ordinateurs quantiques). Afin de quantifier l'anisotropie magnétique deux paramètres (issus du tenseur d'anisotropie D) qui rendent compte de l'écart énergétique entre les composantes M_S résultant de l'éclatement en champ nul (Zero Field Splitting ZFS) sont nécessaires : le paramètre axial D (qui doit être négatif et élevé afin que la barrière énergétique entre les deux sous niveaux soit grande) et le paramètre rhombique E (qui rend compte du couplage entre les différentes composantes et doit donc être nul dans un complexe optimal). La réponse à un champ magnétique externe est elle-aussi anisotrope. Pour la décrire, il convient d'évaluer aussi les composantes de la matrice g du terme Zeeman. Le travail décrit ci-après a en partie été réalisé par trois étudiants en thèse (Rémi Maurice, Renaud Ruamps et Vijay Gopal Chilkuri), deux personnes en stage post-doctoral (Elena Malkina et Dayan Paez Hernandez) et plusieurs étudiants en master.

Complexes mononucléaires :

Dans une série de travaux concernant des complexes mono-nucléaires (un seul métal de transition, lanthanide ou actinide) nous nous sommes attachés à i) reproduire les valeurs expérimentales des deux paramètres du ZFS et extraire les axes ou plans de facile et difficile aimantation, ii) rationaliser la nature et l'amplitude de l'anisotropie magnétique (tenseur D et matrice g) afin de guider les expérimentateurs dans leur choix de ligands susceptibles d'améliorer cette propriété.

De nombreux complexes synthétisés par les équipes de T. Mallah et J.P Sutter ont été étudiés. Les paramètres de ZFS obtenus sont en excellent accord avec les valeurs expérimentales issues de spectroscopie RPE et les rationalisations que nous avons proposées ont permis d'optimiser les ligands afin d'obtenir des anisotropies très

fortes et de proposer l'un des deux seuls complexes de métaux de transition présentant un comportement d'aimant connus à ce jour.

Un des grands défis dans le domaine de l'anisotropie magnétique concerne l'obtention d'aimants moléculaires à haute température de blocage (pour faciliter les applications) et possédant un petit nombre de centres magnétiques (pour des raisons de stabilité chimique). Cette température est liée aux deux paramètres de ZFS. Deux stratégies sont actuellement poursuivies afin d'augmenter la valeur de l'anisotropie axiale. La première consiste à obtenir un effet spin-orbite du premier ordre. C'est en suivant cette stratégie que nous avons, en collaboration avec l'équipe de T. Mallah, proposé le complexe de métal de transition qui possède la plus forte valeur de D observée à ce jour. L'idée ici est de contraindre le système à posséder un état électronique dégénéré (ou quasi-dégénéré) tel que les deux sous états sont fortement couplés par le spin orbite. La levée de dégénérescence qui en découle est si forte que D approche les 200 cm^{-1} . Bien sûr dans un tel cas, le système subit un effet Jahn-Teller qui rentre en compétition avec les effets du spin-orbite. Un de nos travaux réalisé en collaboration avec l'équipe PHOTOTEC a consisté à étudier la compétition entre les deux phénomènes et à proposer un modèle qui en rende compte.

La deuxième stratégie consiste à utiliser des complexes de lanthanides ou d'actinides pour lesquels les effets spin-orbite sont plus importants. Ces complexes présentent une configuration électronique $4f^n$ ou $5f^n$. Le caractère très interne des orbitales f leur confère des propriétés très différentes de celle des complexes de métaux de transition; en particulier, le moment magnétique possède une forte contribution orbitale responsable de leur forte anisotropie.

Grâce à notre méthode d'extraction de g présentée dans la partie méthodologique, nous avons pu rationaliser l'amplitude et la nature de l'anisotropie des complexes octaédriques AnX_6^{q-} de configuration $5f^1$ où An est un actinide et X un halogène. Puis, nous nous sommes intéressés au neptunyle NpO_2^{+2} avec des ligands équatoriaux nitrates et chlorures. Dans ce cas, nous avons aussi calculé les facteurs g des états excités ("Optical and magnetic properties of the $5f^1 AnX_6^{q-}$ series: a theoretical study.", F.P. Notter, H. Bolvin J. Chem. Phys. 130, 184310 (2009)). Récemment, l'uranyle, le neptunyle et le plutonyle ont été étudiés avec des ligands acétate, chloro et carbonate [ACL-SEM-2]. Ces deux dernières études ont été effectuées en collaboration avec Jochen Autschbach de l'Université de Buffalo. Enfin, notre intérêt s'est porté sur le système $NpCl_6^{-3}$ de configuration $5f^3$ particulièrement intéressant car son état fondamental est quadruplement dégénéré [ACL-SEM-5]. Dans tous les cas, les résultats sont en bon accord avec les valeurs expérimentales et nous avons pu proposer des rationalisations des propriétés observées.

Par ailleurs, nous nous sommes intéressés à des systèmes plus complexes, en collaboration avec des équipes d'expérimentateurs; le neptunocène $Np(cot)_2$ qui présente une hystérésis, avec Roberto Caciuffo [ACL-SEM-28], des complexes de U(III) qui présentent un comportement de molécules aimants, avec l'équipe de Manuel Almeida à Lisbonne [ACL-SEM-20] et [ACL-SEM-20], deux complexes de dysprosium avec l'équipe de Tallal Mallah à Orsay [ACL-SEM-1]. Avec les équipes de Vincent Pecoraro de l'Université de Michigan et de Talal Mallal, nous avons étudié une série de complexes $Ln(picHA)_{16}Zn_{16}$:selon la nature du lanthanide, le moment magnétique peut être axial ou planaire. Pour tous ces composés, nous avons calculé la courbe de susceptibilité magnétique qui est en bon accord avec la courbe expérimentale. Nos calculs permettent de déterminer la nature de l'état fondamental, l'orientation de l'aimantation et les énergies des états excités.

Les propriétés magnétiques des complexes de lanthanides et d'actinides sont déterminées par la levée de dégénérescence du terme de l'ion libre sous l'effet des ligands et sont très bien modélisées dans le cadre de la théorie du champ des ligands; nous avons dernièrement analysé les différentes contributions physiques participant aux paramètres de champ cristallin afin de pouvoir analyser ceux qui déterminent la nature de l'état fondamental.

Complexes polynucléaires :

La plupart des aimants moléculaires comportant des métaux de transition sont polynucléaires. Dans une série de travaux nous avons étudié des complexes bi-nucléaires afin de déterminer les paramètres qui déterminent l'anisotropie du complexe à plusieurs centres anisotropes, en s'attachant à quantifier les effets d'interférence entre les anisotropies locales et les interactions isotropes et anisotropes entre les différents centres. Ces travaux nous ont conduits à invalider les deux modèles existants (usuellement employés par les spectroscopistes pour caractériser ces complexes) et à proposer des modèles alternatifs. Ce travail de décomposition de l'anisotropie magnétique en ces différentes contributions illustre par ailleurs l'importance des travaux théoriques pour ces systèmes. Seules les analyses du spectre et des fonctions d'onde des différents états impliqués permettent de comprendre l'origine et la nature des anisotropies observées. Cet effort de rationalisation nous a permis de mettre en évidence l'impact des structures géométriques autour des différents centres et celui de leurs orientations relatives sur la nature de l'anisotropie globale. Un tel travail reste à faire pour les complexes de lanthanide et d'actinide.

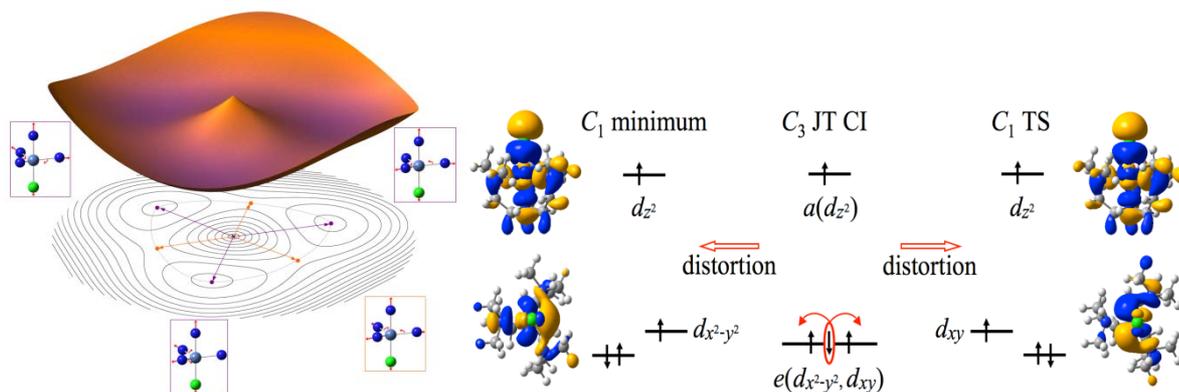


Figure A.17 : surface de potentiel du complexe de complexe $\text{Ni}(\text{Me}_6\text{tren})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$ présentant une très forte anisotropie axiale. A droite les deux configurations fortement couplées par le spin-orbite et dont l'effet Jahn Teller lève la dégénérescence.

Les complexes à transition de spin à effet Light Induced Excited Spin State Trapping (LIESST) :

Les complexes à transition de spin présentent eux aussi un phénomène de bistabilité entre deux états (bas spin et haut spin) qui intéresse une vaste communauté de chercheurs pour le stockage d'information et l'information quantique. Une thèse a été soutenue en 2011 par C. Boilleau sur ce sujet. Elle portait sur l'étude théorique des mécanismes responsables de l'effet LIESST. Plusieurs aspects de ce phénomène qui se caractérise par une transition de spin induite par un rayonnement électromagnétique (effet LIESST) ont été étudiés. Au cours d'un travail réalisé sur des systèmes modèles, nous avons mis en évidence le rôle de différents paramètres structuraux sur les barrières de potentiels entre états impliqués. Nous avons à cette occasion retrouvé théoriquement une relation établie expérimentalement entre $T(\text{LIESST})$ et $T_{1/2}$, deux températures caractéristiques de ce type de composés. Enfin, une étude CASPT2 en cours porte sur le spectre d'absorption de l'état fondamental et la précision que l'on peut attendre de calculs TD-DFT (collaboration avec l'équipe PHOTOTEC). Elle a par ailleurs mis en évidence un très fort mélange Singulet-Triplet de l'état vers lequel se fait principalement l'absorption, un résultat qui pourrait permettre d'expliquer l'étonnante rapidité de la transition LIESST.

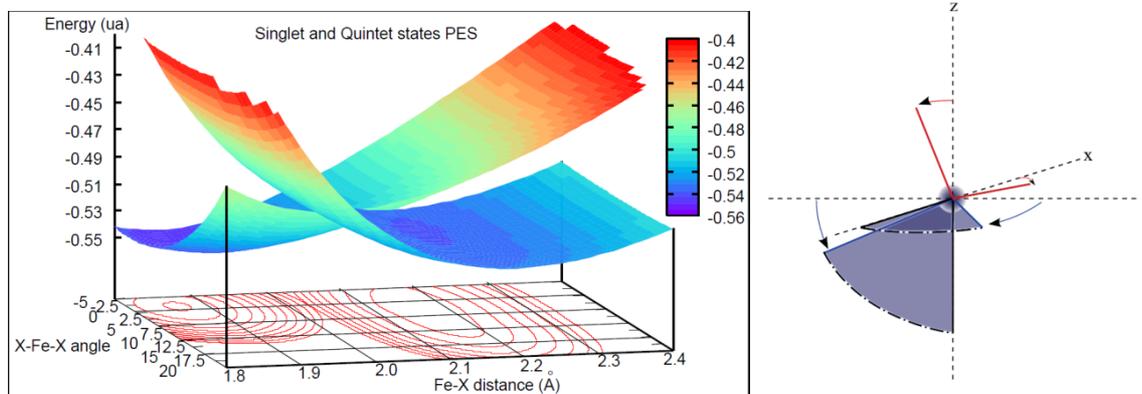


Figure A.18 : Surface de potentiel d'un composé modèle à effet LIESST en fonction des principales déformations observées au cours de la transition: élongation de la sphère de coordination et variation des angles entre le métal et les ligands (schématisée à droite).

Les ions polyoxométallates :

Les ions polyoxométallates (POMs) sont des composés dont les propriétés (magnétiques, oxydantes, catalytiques, anti-rétrovirales et anti-tumorales) intéressent une vaste communauté scientifique (physiciens, chimistes, biologistes). A partir de 'briques élémentaires' (MO_6 , $M=\text{W}$, Mo , V essentiellement), les expérimentateurs savent façonner d'étonnantes architectures nanoscopiques et mésoscopiques comptant de quelques (6-10) centres métalliques à plusieurs centaines, incluant éventuellement des éléments paramagnétiques. Les propriétés magnétiques issues des interactions entre les électrons délocalisés et ceux des sites paramagnétiques, sont particulièrement attractives dans le domaine de l'électronique moléculaire (stockage d'information) et de l'informatique quantique. De plus, le caractère oxydant des POMs permet de les associer à des entités conductrices, supraconductrices, photosensibles, etc., dans le but d'obtenir des composés multifonctionnels. Les études menées par le groupe portent sur l'origine microscopique des propriétés magnétiques de ces composés. Des méthodes explicitement corrélés appliquées à des fragments de POM

(immergés dans un bain apte à reproduire les effets du reste du composé sur le fragment) permettent un calcul précis de l'énergie et des fonctions d'onde des états de basse énergie. Il est ensuite possible, par des techniques de hamiltoniens effectifs, d'accéder à l'intensité des interactions microscopiques dominantes. Enfin, des hamiltoniens modèles basés sur ces interactions permettent non seulement de reproduire les propriétés du composé en entier, mais encore de comprendre le rôle joué par chacune des interactions. Un tel travail a été mené sur plusieurs polyoxométallates modèles et réels et a permis de rationaliser leurs propriétés. Enfin, mentionnons que très récemment l'étude de l'impact du champ électrique sur le couplage entre deux électrons du POM a permis de proposer un système particulièrement intéressant pour l'électronique moléculaire (porte logique). Dans ce cadre, le groupe SEM entretient d'étroites collaborations avec des expérimentateurs et des théoriciens, tant nationales (E. Cadot, Université de Versailles) qu'internationales (E. Coronado, Université de Valencia, J. Poblet, Université de Tarragona, Espagne).



Figure A.19 : exemple de POM : à gauche le Keggin M_{12} , à droite le Keplerate M_{72}

Magnétismes dans les composés et matériaux organiques :

Regardant le *magnétisme de composés organiques*, nous avons concentré nos efforts sur les hydrocarbures conjugués, terrain des premiers pas de la chimie quantique, présentant des propriétés collectives, et matériaux abondants. Nous avons d'abord montré qu'on peut concevoir des hydrocarbures aux cycles benzéniques accolés présentant un état fondamental de haute multiplicité de spin. En saturant certains carbones judicieusement choisis sur la base des règles d'Ovchinnikov, on peut obtenir un rapport élevé du nombre d'électrons non appariés sur le nombre de carbones conjugués. Les calculs UDFT concordent avec les calculs *ab initio* quant aux énergies de transition. Nous basant sur les mêmes règles, et en confirmant le bien fondé par des calculs UDFT, nous avons proposé les logiques qui gouvernent le signe (ferro ou antiferromagnétique) du couplage entre de telles unités par un pont conjugué, en fonction de la parité de la longueur de ce pont et de la « couleur » des atomes auxquels il est amarré. Nous avons ainsi proposé des architectures fortement ferro- ou ferrimagnétiques périodisables. Nous sommes en train d'étendre ces recherches en direction de réseaux taillés dans le graphène.

Dans ces systèmes l'aromaticité joue un rôle clé. Nous avons d'abord tenté d'identifier la contribution liée à la circulation cyclique des électrons, d'abord dans la méthode de Hückel avec R. Chauvin et collaborateurs (LCC Toulouse), puis dans des calculs *ab initio* avec C. Angeli (Italie), par une analyse de type VB des résultats CASSCF. Les conclusions concordent et éclairent le débat sur le rôle respectif des électrons π et σ dans la géométrie du benzène, la contribution proprement cyclique des électrons

à l'égalité des longueurs de liaisons. L'aromaticité est une contribution si forte qu'elle peut imposer des états fondamentaux polyradicalaires dans des structures sur lesquelles on pourrait réaliser un parfait appariement des électrons en paires de Lewis, au prix d'une quinonisation d'un certain nombre de cycles. Nous avons proposé des structures qui pourraient être vues comme à couches fermées mais qui ont jusqu'à 6 électrons célibataires. Nous avons pu produire aussi des architectures polycycliques monoradicalaires dans lesquelles l'électron célibataire est équiréparti sur un très grand nombre d'atomes. En ionisant ces systèmes on peut obtenir une distribution de charge très étalée sur un large disque.

En collaboration avec N. Ben Amor de l'équipe GMO, nous avons montré que le double échange, responsable du phénomène de magnéto-résistance colossale dans les manganites, peut intervenir dans les hydrocarbures conjugués poly-radicalaires et identifié un mécanisme original de double échange différant de celui des systèmes de la chimie de coordination. L'ionisation d'une architecture diradicalaire, de 2 spins $\frac{1}{2}$ couplés antiferromagnétiquement, peut engendrer un quadruplet, donc aligner 3 spins. De même nous avons montré que l'ionisation de deux unités de spins $5/2$ couplées antiferromagnétiquement résulte dans l'alignement de 9 spins (decuplet fondamental).

Toutes ces explorations pointent une fois de plus l'originalité des systèmes conjugués, où les effets quantiques sont structurés par la délocalisation, et plus collectifs qu'en chimie de coordination. Nous sommes persuadés qu'ils représentent des candidats exceptionnels pour une spintronique du futur.

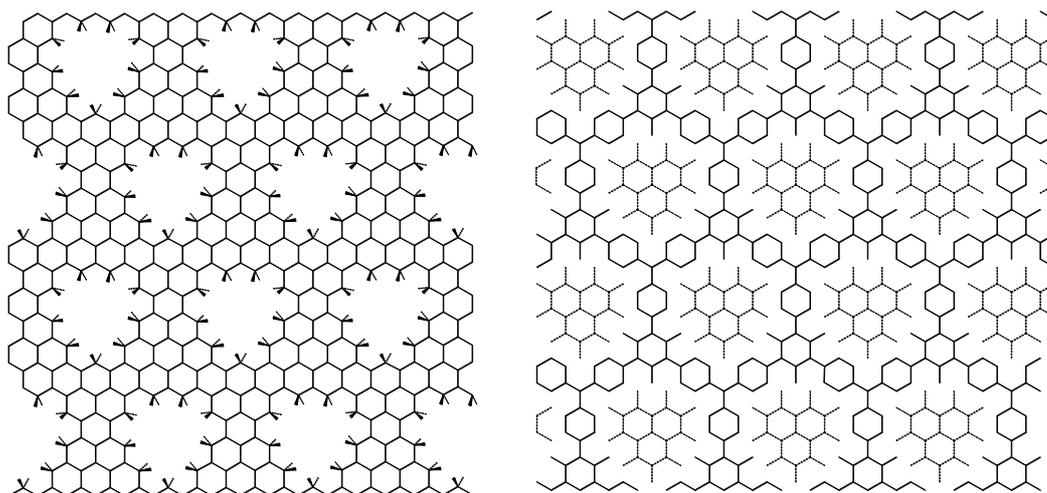


Figure A.20 : exemple d'architectures ferrimagnétiques obtenues en réalisant des trous « cicatrisés » dans un réseau de graphène.

Un autre thème en cours concerne le possible *stockage de charges et d'énergie*. Nous avons conçu des blocs moléculaires conjugués auto-complémentaires porteurs de charges, + ou -, qu'il est possible de lier entre eux par des liaisons hydrogènes, suffisamment fortes pour compenser la répulsion entre charges de même signe. Nous avons montré qu'on pouvait produire des fils à deux brins (type ADN) dont chaque unité porte une charge, et qui restent stables. Un calcul montre que l'énergie ainsi stockée par gramme de matière, et libérable par ouverture de la « fermeture éclair » entre les deux brins, est très élevée. Comme il est possible de concevoir aussi bien des « zips » de charges - que de charges +, leur rencontre libérerait encore plus d'énergie.

III. Traitement des effets collectifs :

Dans les polyoxométallates ou molécules de grande taille ou encore matériaux ioniques, le calcul *ab initio* est réalisé sur des fragments immergés dans un bain de charges et de pseudopotentiels (AIMP) qui reproduit les effets électrostatiques et d'exclusion liés à l'environnement. Le champ des charges environnantes (Madelung) joue un rôle crucial sur les énergies monoélectroniques et conditionnent en particulier les écarts énergétiques entre les orbitales magnétiques et les autres orbitales (occupées et virtuelles). Cette prise en compte des effets d'environnement ne suffit pas à elle seule à expliquer les propriétés collectives dans les matériaux corrélés et des stratégies doivent être mises en place afin d'introduire les effets collectifs. Le hamiltonien exact est évidemment délaissé ici au profit de hamiltoniens modèles, seuls susceptibles d'être appliqués à un grand nombre de sites magnétiques. Là encore nos contributions relèvent de la méthodologie et des applications.

Dans une approche diagonalisation exacte de systèmes de taille variables :

Les effets de magnétorésistance colossales se rencontrent dans les matériaux dopés qui présentent deux populations électroniques : des électrons sont fortement localisés sur les centres magnétiques et responsables des propriétés magnétiques, d'autres sont délocalisés sur plusieurs centres et sont responsables du transport. Le phénomène de magnétorésistance colossale se traduit par une chute brutale et de plusieurs ordres de grandeurs de la résistance du matériau en présence d'un champ magnétique externe. L'objet de la thèse de Vijay Gopal Chilkuri est de modéliser ce phénomène sur des systèmes monodimensionnel de taille variable, pour différentes valeurs relatives des paramètres du modèle de double échange et plusieurs dopages. Notre objectif jusqu'alors a été d'identifier les valeurs de dopage permettant une aimantation totale du matériau et de déterminer les interactions entre les îles aimantées. Dans le futur nous souhaitons identifier l'état excité stabilisé par le champ magnétique serait responsable de la conduction (voir projet). Ce travail est en cours de réalisation.

Dans une philosophie RSRG :

Notre intérêt pour les *systèmes périodiques* nous a conduits par le passé à des propositions originales, en particulier l'introduction d'interactions effectives dans le Groupe de Renormalisation dans l'Espace réel (RSRG-EI), qui en améliore spectaculairement les performances. La même recherche d'interactions effectives, ou

renormalisées, nous a inspiré une Méthode Excitonique Renormalisée (REM), appropriée quand l'état fondamental est monoréférenciel. Il a été programmé et testé avec succès sur de petits polymères par un étudiant (HJ Zhang) de Nanjing (Collaboration avec Jing Ma, Chine). Ce groupe en continue d'ailleurs l'exploitation. Pour notre part nous l'avons utilisé dans l'étude du gap de charge de réseaux 1D ou quasi 1D traité par un hamiltonien de Hubbard en collaboration avec M. Képénékian (Rennes) et V. Robert (Strasbourg). On a vu apparaître un gap de charge pour un rapport critique des paramètres t/U dans certains réseaux. Toujours sur les systèmes infinis nous avons montré sur des réseaux de spins 1, qu'une correction de la méthode Coupled Cluster simple référence, qui tient en compte de la non additivité des énergies d'excitations multiples permet d'obtenir des énergies raisonnables sans introduire des opérateurs d'excitations multiples.

Annexe 7 : Liste des contrats

Groupe GMO**Projet ANR/DFG Chemistry_11***MITLOW [Metal Insulator Transition for Low Dimensionality Systems]*

Durée : 36 mois (07/2012-07/2015)

Partenaires :

S. EVANGELISTI (coordinateur), T. LEININGER, N. BEN AMOR LCPQ UMR 5626 UPS
 B. PAULUS, D. Andrae FU Berlin,
 A. MONARI SRSMC, Nancy Université de Lorraine
 Aide allouée (Toulouse) : **156 000 €** (3 ans de thèse, nœuds de calcul, frais de mission)

Projet Collaboratif NEXT AO 2013*SPAHN [Superconducting metal-intercalated Poly-Aromatic HydrocarboN]*

Durée : 24 mois (03/2014-03/2016)

Partenaires :

S. EVANGELISTI, T. LEININGER LCPQ UMR 5626 UPS
 B. VIGNOLLE (Coordinateur) LNCMI, Toulouse
 A. GOURDON CEMES, Toulouse
 Aide allouée (Toulouse) : **12 000 €** (nœuds de calcul, frais de mission)

Projet ANR BLAN07-1_186138*WADEMECOM [Wave function and Density functional Methods COMbined]*

Durée: 48 mois (2008-2011)

Partenaires:

Janos ANGYAN (coordinateur) LCM3B UMR 7036 CNRS – Université Henri Poincaré
 Andreas SAVIN UMR 7616 CNRS – Université Pierre et Marie Curie
 Trond SAUE 1) Institut de Chimie de Strasbourg, UMR 7177 CNRS et ULP
 2) LCPQ, UMR 5626 CNRS et UPS

Aide allouée (Strasbourg/Toulouse) : **136 275 €** (20 mois de postdoc, nœuds de calcul, frais de mission...)**Projet ANR 2010-BLAN-724-1 :***NCPCHEM [Non-conservation of parity in molecular systems]*

Durée: 48 mois (20/12/2010 – 19/12/2014)

Partenaires:

Trond SAUE (coordinateur) LCPQ, UMR 5626 CNRS et UPS
 Jeanne CRASSOUS Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226 CNRS et U. de Rennes I
 Benoit DARQUIÉ Laboratoire de Physique des Lasers, UMR 7538 CNRS – U. Paris13
 Pierre ASSELIN Laboratoire de Dynamique, Interactions et Réactivité, UMR 7075 CNRS
 Université Pierre et Marie Curie – Paris VI
 Thérèse HUET Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules
 UMR 8523 CNRS – Université de Lille

Aide allouée (Toulouse) : **114 482 €** (24 mois de postdoc, nœuds de calcul, frais de mission...)**Projet CEFIPRA no 4705-3 :***Correlated studies of response properties of open-shell molecules in the relativistic framework*

Durée: 36 mois à partir de 01/05/2012

Partenaires :

Debashis MUKHERJEE, Paul ANKAN Indian Association for the Cultivation of Science, Kolkata, Inde
 Trond SAUE, Timo FLEIG LCPQ, UMR 5626 CNRS et Université de Toulouse III
 Aide allouée (Toulouse): **3 ans de thèse** (Avijit Shee), missions

Projet ANR 2011 BLANC BS08 004 01 :*QMC=Chem [QMC=Chem : Methodes Monte Carlo quantique pour la Chimie]*

Durée : 48 mois (01/10/2011 – 30/09/2015)

Partenaires :

Michel CAFFAREL (coordinateur) LCPQ, UMR 5626 CNRS et Université de Toulouse III

Antonia MONARI
 Alejandro Ramirez Solis
 Aide allouée (Toulouse) : **194 926 €** (36 mois thèse, 18 mois de postdoc, frais de mission)

Groupe MAD, LCPQ
 SRSMC, Nancy Université de Lorraine
 Université de Cuernavaca, Mexique

2012 PRACE Awarded project -Partnership for Advanced Computing in Europe,
Petascale quantum Monte Carlo simulations for the chemistry of Alzheimer's disease
 4th Regular Call April 2012.

Partenaires :

Michel CAFFAREL (Coordinateur), Anthony SCEMAMA,	LCPQ
Angélique PAGES, Emmanuel GINER	
William JALBY	Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, France
Emmanuel OSERET	UVSQ
Peter FALLER, Christelle HUREAU	LCC, Toulouse, France
Giovanni LA PENNA	National Research Council, Italy

Aide allouée: **25 millions d'heures CPU** sur CURIE machine (GENCI-TGCC-CEA, France)

Contrat de collaboration de recherche: CNRS (DR 14) et l'Université Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines
Analyse et optimisation du code de simulation QMC=Chem
 Contrat signé le 01/09/2011

Partenaires :

Michel CAFFAREL	LCPQ
W.JALBY	Laboratoire "Exascale Computing Research" (UVSQ-CEA-GENCI-INTEL)

Mission interdisciplinaire du CNRS, "Physique Théorique et ses Interfaces" PEPS 2012

Coordinations du Cu(II) aux peptides amyloides-beta: Une étude combinant expériences et simulations théoriques

Mai 2012

Partenaires :

Michel CAFFAREL	LCPQ
P. FALLER	LCC, Toulouse

Aide allouée : **8000 €** pour un projet exploratoire

Projet de recherche labellisé 2012 UPS Pôle SDM

Différence de coordination du Cu(II) aux peptides amyloides-beta de l'homme et de la souris: tester l'adéquation entre expériences et simulations théoriques

Avril 2012

Michel CAFFAREL LCPQ

Aide allouée : **6000 €** (achats de peptides).

Groupe MAD

ANR08-BLANC

NUCLEA [Nucleation]

Jan 2008 – Jan 2010

Partenaires :

Jean-Marc L'HERMITE (Coordinateur)	LCAR
Florent CALVO, Fernand SPIEGELMAN	LCPQ

ANR10-BLANC0501-01

GASPARIM [GAS-phase PAH Research for the Interstellar Medium]

Jan 2011 – Jan 2014

Partenaires :

Christine JOBLIN (Coordinateur)	CESR
	LCPQ

ISMO

FP7 "Research Infrastructures -INFRA-2008-1.2.2 -Scientific Data Infrastructures*VAMDC [Virtual Atomic and Molecular Data Centre]*

Jul 2008-Jan 2013

Partenaires :

M.-L Dubernet (Coordinateur)	CESR
	LCPQ + autres

ANR-09-BLANC*DYNAMIX [Dynamics in Excited State]*

Jan 2009 – Déc 2010

Partenaires :

Chris MEIER	LCAR
Marie-Catherine HEITZ	LCPQ

ANR-12-BLANC*DRAGS [Dynamics and Reactions of Hydrogen Atoms with Gold and Silver Surfaces]*

Jan 2012 – Déc 2015

Partenaires :

Didier LEMOINE	LCAR
Dominique TEILLET-BILLY	ISMO, Paris
Fernand SPIEGELMAN	LCPQ
Alec WODTKE	Université de Göttingen
John TULLY	Université de Yale

ANR-13-BS08-0005-02*PARCS [Polycyclic Aromatic hydrocarbon Reactivity in Cryogenic Solids]*

Jan 2014 – Jan 2017

Partenaires :

Joëlle MASCETTI	ISM, Bordeaux
Aude SIMON	LCPQ
	PhLAM, Lille

ERC Synergy Grant 2013*NanoCosmos*

2015-2020

J. Cernicharo, J. A. Martin-Cago
C. Joblin (PI)

CSIC (Esp.)
IRAP
LCPQ
autres

Projet du LABEX NEXT*CIM3 [Collaborative Initiative for Molecular and Material Modeling]*

Sept 2012-Sept2015

Partenaires :

M. RAPACIOLI (Coordinateur)	LCPQ
	LCAR, Toulouse
	CEMES, Toulouse

Aide allouée : **40 k€ + 18 mois de post-doc****Groupe Phototec****IDEX/ Programme transversalité-AO 2013***DessineMoiOPV- Design, synthesis and set up of molecules for innovative organic photovoltaics.*Vague A : campagne d'évaluation 2014-2015
Janvier 2014

Partenaires :

Fabienne ALARY	LCPQ
Kathleen MOINEAU-CHANE	LCC
Elena BEDEL-PEREIRA et Isabelle SEGUY	LAAS
Christina VILLENEUVE	Laboratoire Laplace

ANR-2010-BLAN-727

PhosphoRuIr-Photophysics of phosphorus-ligands ruthenium and iridium complexes: joint experimental and theoretical investigations

2010-2014

Partenaires :

Fabienne ALARY	LCPQ
Alain IGAU (coordinateur)	LCC, Toulouse

Groupe SEM

Projet ANR-09-BLAN-0195-01

TEMAMA

Durée : 60 mois (07/2012-07/2015)

Partenaires :

N. GUIHERY (coordinateur), J.P. MALRIEU, N. SUAUD	LCPQ UMR 5626 UPS
H. BOLVIN	LCQ, Strasbourg, puis LCPQ
T. MALLAH	ICMMO, Orsay
A.L. BARRA	ILL, Grenoble

Aide allouée (Toulouse/Strasbourg) : **174 000/ 114 000 €** (3 ans de thèse, 2 ans de post-doctorat, nœuds de calcul, frais de mission)

Projet BQR A01

TEMAMA

Durée : 60 mois (07/2012-07/2015)

Partenaires :

H. BOLVIN, N. GUIHERY, N. SUAUD	LCPQ UMR 5626 UPS
J.P. SUTTER	LCC, Toulouse

Aide allouée (LCPQ) : **6 000 €** (nœuds de calcul)

Projet PEPS

TEMAMA

Durée : 60 mois (07/2012-07/2015)

Partenaires :

N. GUIHERY, N. SUAUD	LCPQ UMR 5626 UPS
N. BARROS, R. BASTARDIS	Université de Perpignan

Aide allouée (LCPQ) : **2 000 €** (missions)

Annexe 8 : Document unique d'évaluation des risques - DUER (lorsqu'il existe)

Locaux	Dangers ou facteurs de risques identifiés	Description des risques Modalités d'exposition aux dangers	Nombre de personnes exposées	Moyens de prévention et de protection existants	Correct	À améliorer	À redéfinir ou à mettre en place	Moyens de protection et de prévention à mettre en place	Remarque
Bât. 3R1b4 - 202	Appareils électriques: ordinateur, moniteur.	Travail sur ordinateur: mauvaise posture, fatigue visuelle	1 à 2	Rappel de la position à adopter devant un ordinateur et des nécessités des pauses. Poste de travail ergonomique	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Amélioration du poste de travail et des conditions d'éclairage e de luminosité.	Bureau
Bât. 3R1b4 - 203	idem	idem	1 à 2	idem	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	idem	Bureau
Bât. 3R1b4 - 204	idem	idem	1 à 2	idem	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	idem	Bureau
Bât. 3R1b4 - 205	idem	idem	1 à 2	idem	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	idem	Bureau
Bât. 3R1b4 - 206	idem	idem	1 à 2	idem	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	idem	Bureau
Bât. 3R1b4 - 208	idem	idem	1 à 2	idem	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	idem	Bureau
Bât. 3R1b4 - 210	idem	idem	1 à 2	idem	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	idem	Bureau
Bât. 3R1b4 - 207			1 à 10		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		Salle de réunion
Bât. 3R1b4 - 212	Appareils électriques : four micro-ondes, réfrigérateur, fontaine à eau, broyeur de grains de café, machine à café professionnelle. Point d'eau	Risques de brûlures avec la machine à café qui produit de la vapeur d'eau et de l'eau bouillantes.	Les personnels des laboratoires de l'IRSMAC: LCAR, LCPQ et LPT.		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		Salle de confinement conformément au PPMS
Bât. 3R1b4 - 209	appareils électriques: ordinateur, moniteur.	Travail sur ordinateur: mauvaise posture, fatigue visuelle	1 à 2	Rappel de la position à adopter devant un ordinateur et des nécessités des pauses. Poste de travail ergonomique	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Amélioration du poste de travail et des conditions d'éclairage e de luminosité.	Salle courrier et imprimantes.
Bât. 3R1b4 - 211	idem	idem	1 à 2	idem	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	idem	Bureau
Bât. 3R1b4 - 216	idem	idem	1 à 2	idem	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	idem	Bureau
Bât. 3R1b4 -	idem	idem	1 à 2	idem	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	idem	Bureau

213									
Bât. 3R1b4 - 218	idem	idem	1 à 2	idem	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	idem	Bureau
Bât. 3R1b4 - 215	Serveurs informatiques, climatiseur	Risques de fuites d'eau provenant des climatiseurs. Risque de température élevée si panne de climatiseur. Risque d'électrisation.		Entretien régulier des climatiseurs (Contrat de maintenance). Sonde thermique avec remontée d'alertes en cas de température trop importante. Habilitation électrique effectuée. Contrôle du réseau électrique par le STI.	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		Salle informatique
Bât. 3R1b4 - 220	idem	Travail sur ordinateur: mauvaise posture, fatigue visuelle	1 à 2	Rappel de la position à adopter devant un ordinateur et des nécessités des pauses. Poste de travail ergonomique	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		Bureau
Bât. 3R1b4 - 217	idem	idem	1 à 2	idem	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Amélioration du poste de travail et des conditions d'éclairage e de luminosité.	Bureau
Bât. 3R1b4 - 222	idem	idem	1 à 2	idem	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	idem	Bureau
Bât. 3R1b4 - 219	idem	idem	1 à 2	idem	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	idem	Bureau
Bât. 3R1b4 - 224	idem	idem	1 à 2	idem	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	idem	Bureau
Bât. 3R1b4 - 221	idem	idem	1 à 2	idem	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	idem	Bureau
Bât. 3R1b4 - 226	idem	idem	1 à 2	idem	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	idem	Bureau
Bât. 3R1b4 - 228	idem	idem	1 à 2	idem	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	idem	Bureau
Bât. 3R1b4 - 223	idem	idem	1 à 2	idem	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	idem	Bureau
Bât. 3R1b4 - 230	idem	idem	1 à 2	idem	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	idem	Bureau
Bât. 3R1b4 - 225	idem	idem	1 à 2	idem	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	idem	Bureau
Bât. 3R1b4 - 232	idem	idem	1 à 2	idem	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	idem	Bureau
Bât. 3R1b4 - 229	idem	idem	1 à 2	idem	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	idem	Bureau
Bât. 3R1b3 - 238	idem	idem	1 à 2	idem	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	idem	Bureau

Bât. 3R1b3 - 233	idem	idem	1 à 2	idem	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	idem	Bureau
Bât. 3R1b3 - 237	idem	idem	1 à 2	idem	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	idem	Bureau
Bât. 3R1b3 - 239	idem	idem	1 à 10	idem	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	idem	Salle d'enseignement
Bât. 3R1b3 - 242	idem	idem	1 à 2	idem	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	idem	Bureau
Bât. 3R1b3 - 241	idem	idem	1 à 2	idem	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	idem	Bureau
Bât. 3R1b3 - 244	idem	idem	1 à 2	idem	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	idem	Bureau
Bât 3R1b4 - sous-sol 19	Serveurs informatiques, climatiseur	Risques de fuites d'eau provenant des climatiseurs. Risque de température élevée si panne de climatiseur. Risque d'électrisation.		Entretien régulier des climatiseurs (Contrat de maintenance). Sonde thermique avec remontée d'alertes en cas de température trop importante. Habilitation électrique effectuée. Contrôle du réseau électrique par le STI.	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		Salle informatique. Regroupement des salles informatiques de l'IRSAMC en cours
Bât 3R1b4 - sous-sol 22	Serveurs informatiques, climatiseur	Risques de fuites d'eau provenant des climatiseurs. Risque de température élevée si panne de climatiseur. Risque d'électrisation.		Entretien régulier des climatiseurs (Contrat de maintenance). Sonde thermique avec remontée d'alertes en cas de température trop importante. Habilitation électrique effectuée. Contrôle du réseau électrique par le STI.	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		Salle informatique. Regroupement des salles informatiques de l'IRSAMC en cours

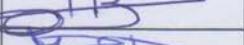
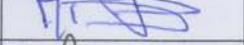
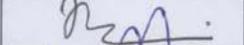
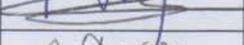
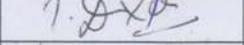
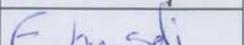
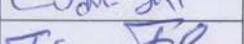
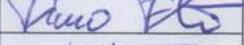
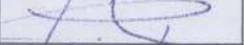
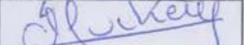
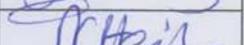
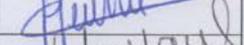
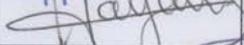
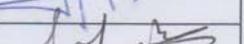
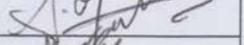
Eric Colledani est le correspondant unique CHSCT pour le CNRS et l'UPS.

Les consignes et numéros d'urgence sont affichés sur les portes palières suivant la signalisation IRSAMC.

Nous avons deux personnels titulaires du Brevet de Sauveteur Secouriste du Travail (Sophie Hoyau et Nicolas Suaud).

Annexe 9 : Liste des personnels

Liste des personnels (chercheurs, enseignants-chercheurs et assimilés) de l'unité présents au 30 juin 2014 et qui le seront toujours au 1er janvier 2016.

ALARY	Fabienne	
BEN AMOR	Nadia	
BERGER	Arjan	
BESSAC	Fabienne	
BOGGIO-PASQUA	Martial	
BOLVIN	Hélène	
CAFFAREL	Michel	
CUNY	Jérôme	
DIXON	Isabelle	
DURAND	Philippe	
EVANGELISTI	Stefano	
FLEIG	Timo	
GADEA	Florent Xavier	
GUIHERY	Nathalie	
HEITZ	Marie-Catherine	
HEULLY	Jean-Louis	
HOYAU	Sophie	
LEININGER	Thierry	
MALRIEU	Jean-Paul	
MATHIEU	Simon	
RAPACIOLI	Mathias	
SAUE	Trond	
SIMON	Aude	
SPIEGELMAN	Fernand	
SUAUD	Nicolas	
TRINQUIER	Georges	

Liste des personnels (ingénieurs, techniciens et assimilés) de l'unité présents au 30 juin 2014 et qui le seront toujours au 1er janvier 2016.

COLLEDANI	Eric	
SANCHEZ	David	
SCEMAMA	Anthony	