

Dynamique ab initio semi-classique et spectroscopie vibrationnelle.

La spectroscopie vibrationnelle est toujours l'un des principaux outils de caractérisation des composés moléculaires. Dans ce domaine, la prédiction théorique de signatures vibrationnelles est un outil puissant, contribuant à rationaliser voire attribuer les spectres. La dynamique moléculaire ab initio, qui couple une description classique du mouvement nucléaire à une description quantique de la structure électronique, a montré ces dernières années son efficacité pour la spectroscopie vibrationnelle en intégrant une partie des effets d'anharmonicité. Dans certains cas, son efficacité demeure très relative et la quantification du mouvement nucléaire apparaît alors comme nécessaire. Nous illustrerons ici comment la qualité des résultats issus de simulations de dynamique moléculaire ab initio peut nettement être améliorée au moyen de trajectoires semi-classiques. Le problème de "fuite" d'énergie de point-zéro sera discuté et une alternative à la détermination de spectres vibrationnels obtenus à partir de longues trajectoires sera présentée.

Christophe Raynaud