

Réactivité en milieu atmosphérique et analyse Monte Carlo quantique de la localisation électronique

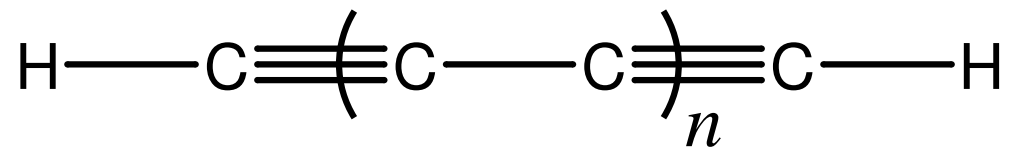
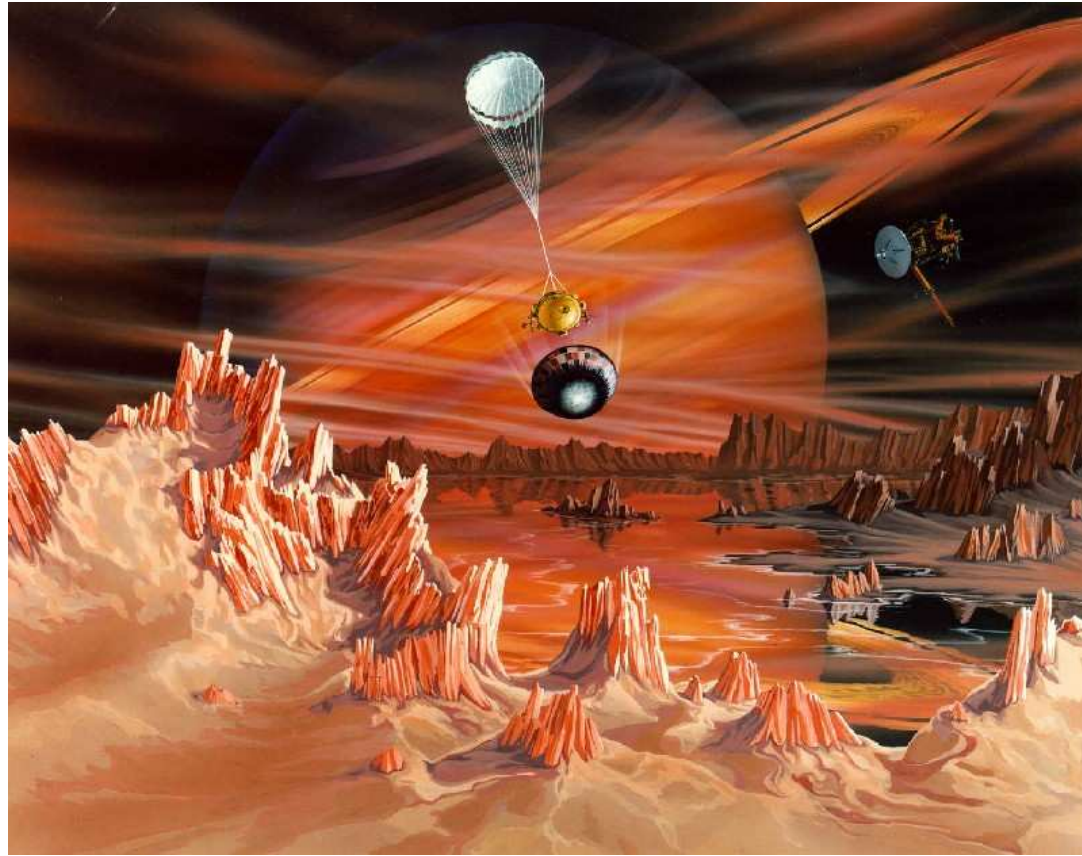
Anthony Scemama

`scemama@lct.jussieu.fr`

Laboratoire de Chimie Théorique

Objectif

Molécules de l'atmosphère de Titan :



Plan de l'exposé

- Polyynes

Plan de l'exposé

- Polyynes
 - Structure

Plan de l'exposé

- Polyynes
 - Structure
 - Spectroscopie

Plan de l'exposé

- Polyynes
 - Structure
 - Spectroscopie
 - Réactions de cyclisation

Plan de l'exposé

- Polyynes
 - Structure
 - Spectroscopie
 - Réactions de cyclisation
- Méthodes de localisation

Plan de l'exposé

- Polyynes
 - Structure
 - Spectroscopie
 - Réactions de cyclisation
- Méthodes de localisation
 - Distributions de probabilités

Plan de l'exposé

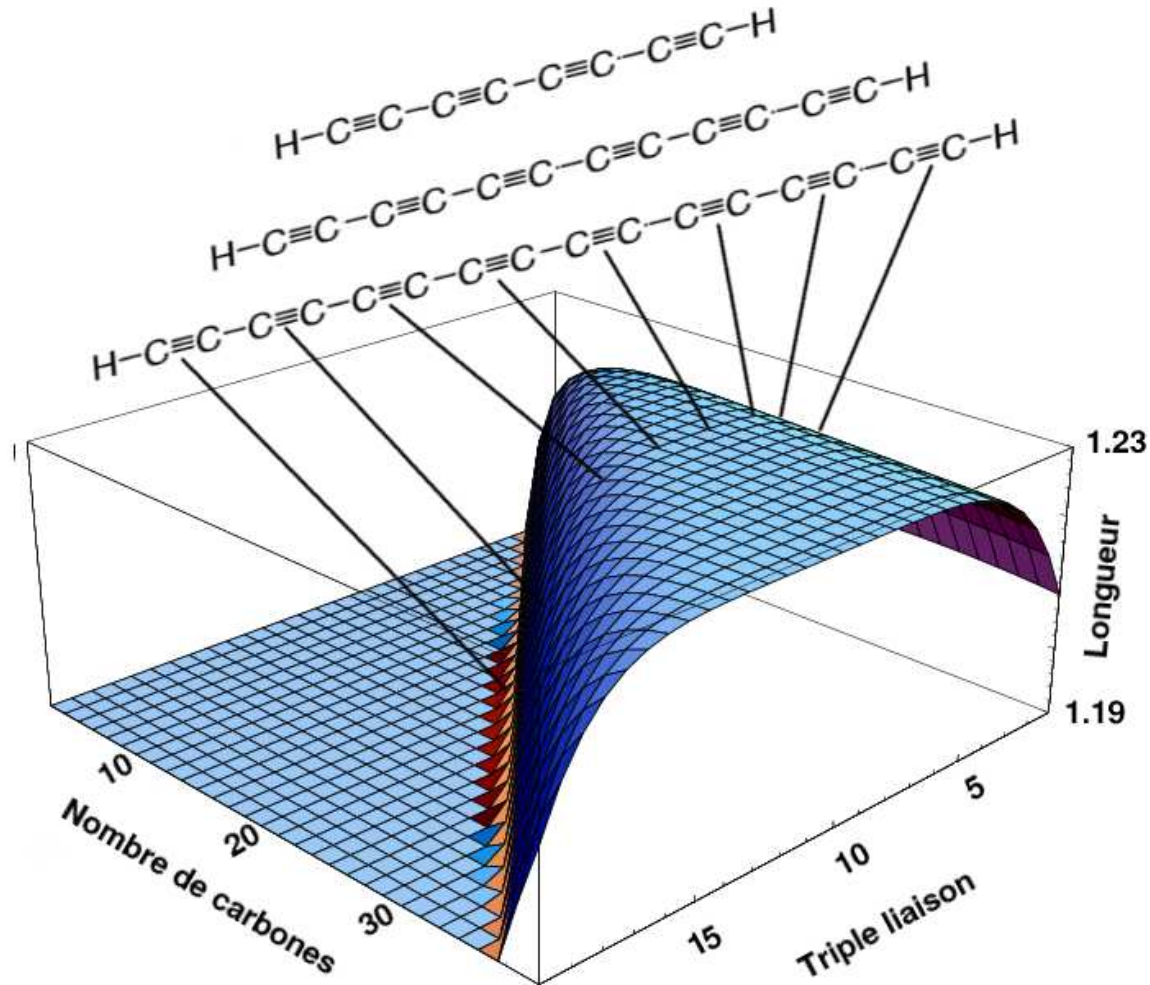
- Polyynes
 - Structure
 - Spectroscopie
 - Réactions de cyclisation
- Méthodes de localisation
 - Distributions de probabilités
 - Fonction de localisation de paires électroniques

Plan de l'exposé

- Polyynes
 - Structure
 - Spectroscopie
 - Réactions de cyclisation
- Méthodes de localisation
 - Distributions de probabilités
 - Fonction de localisation de paires électroniques
- Application des méthodes de localisation au produit de cyclisation d'un polyyne

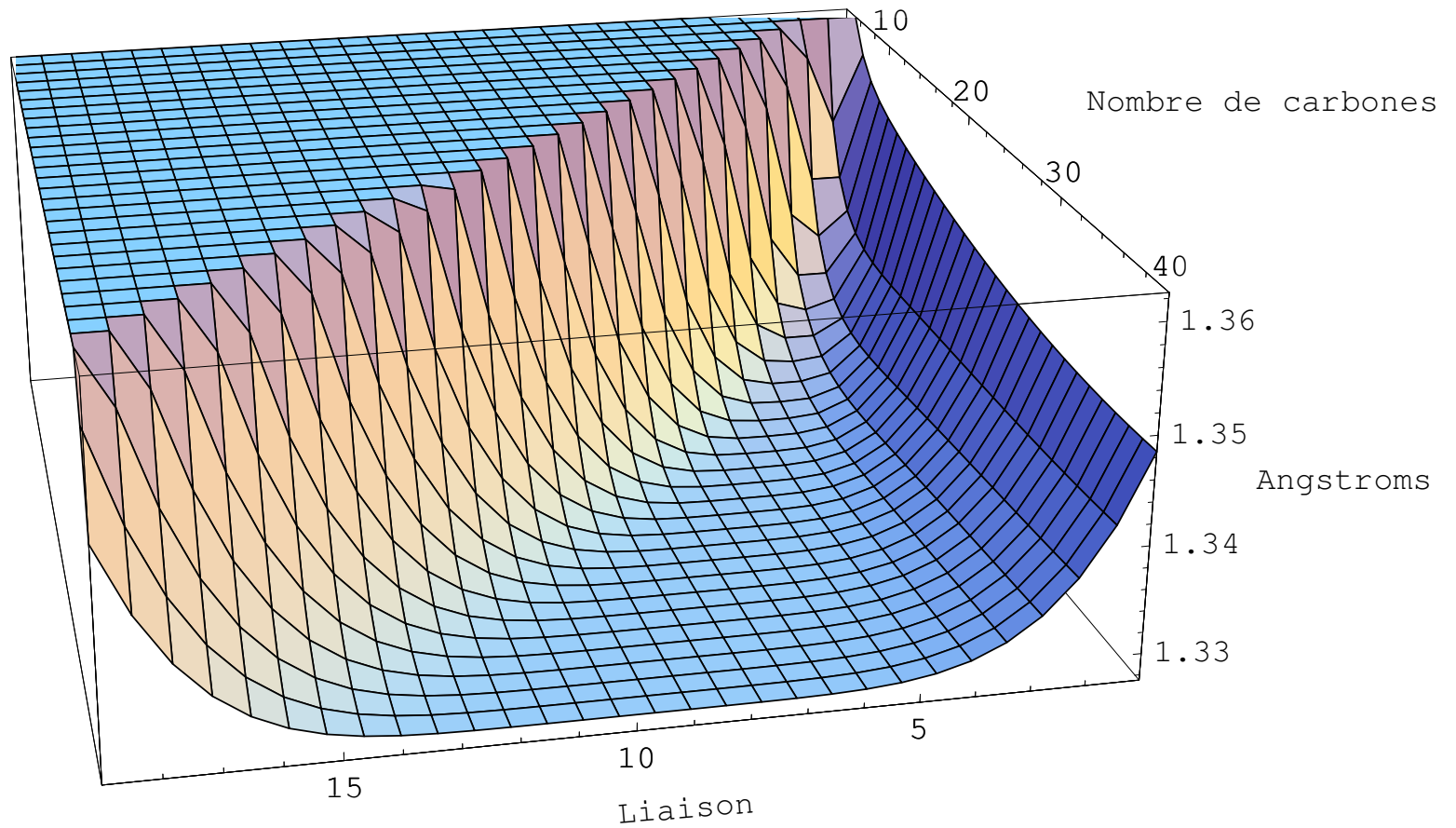
Structure des polyynes

- Longueurs des triples liaisons



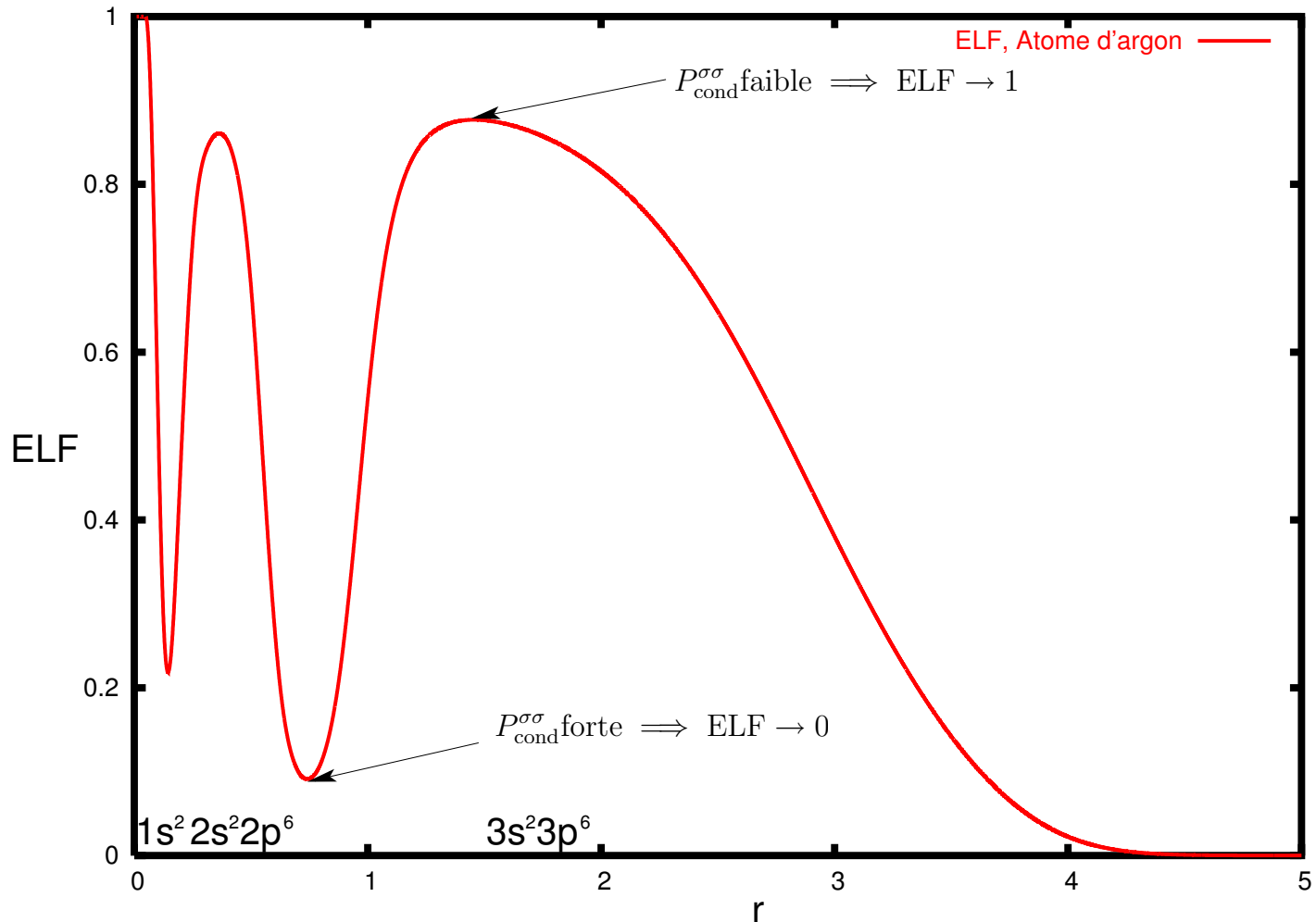
Structure des polyynes

- Longueurs des simples liaisons



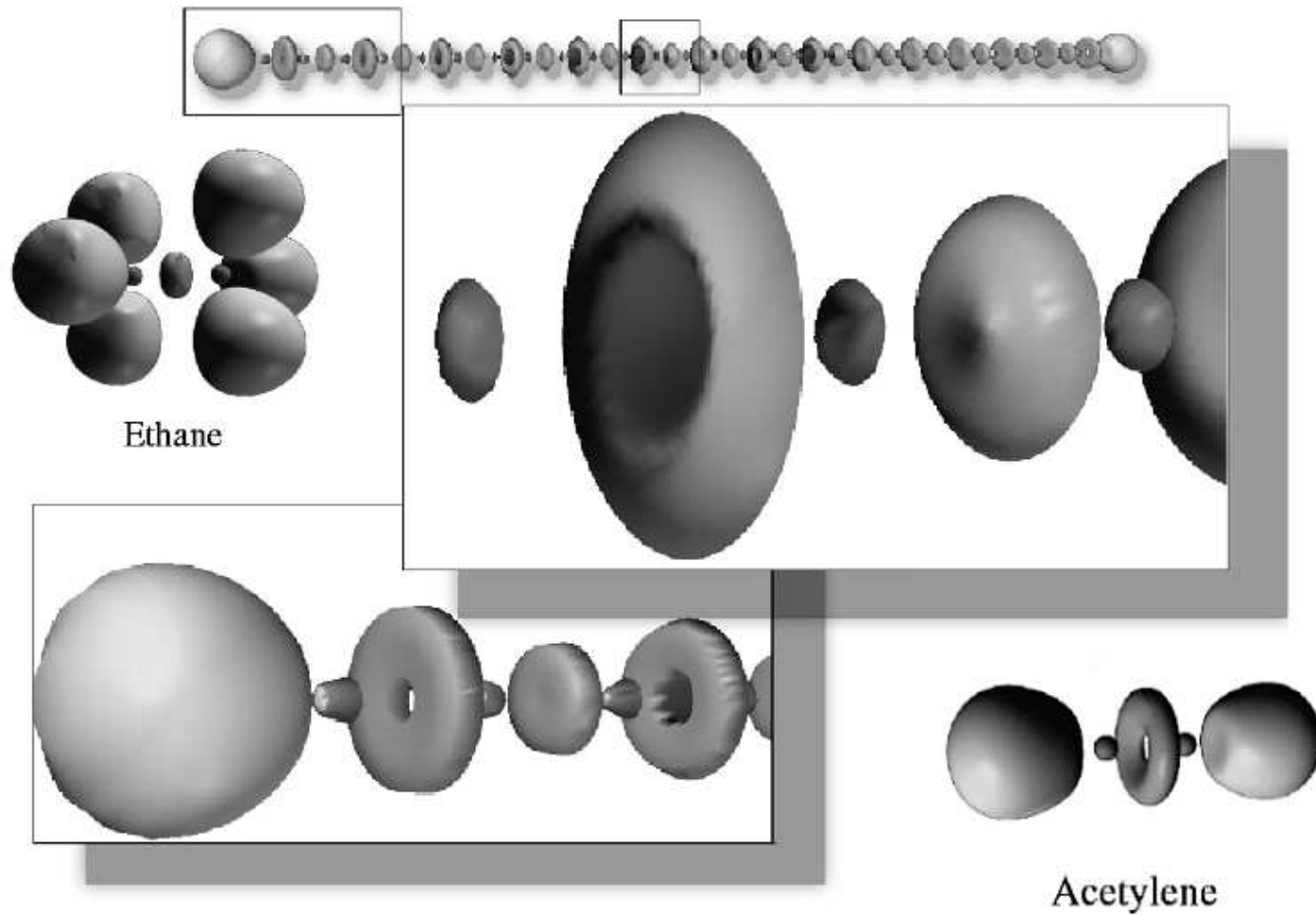
Exemple de ELF

- Exemple : L'atome d'argon



Structure des polyynes

- Alternance simple/triple liaison

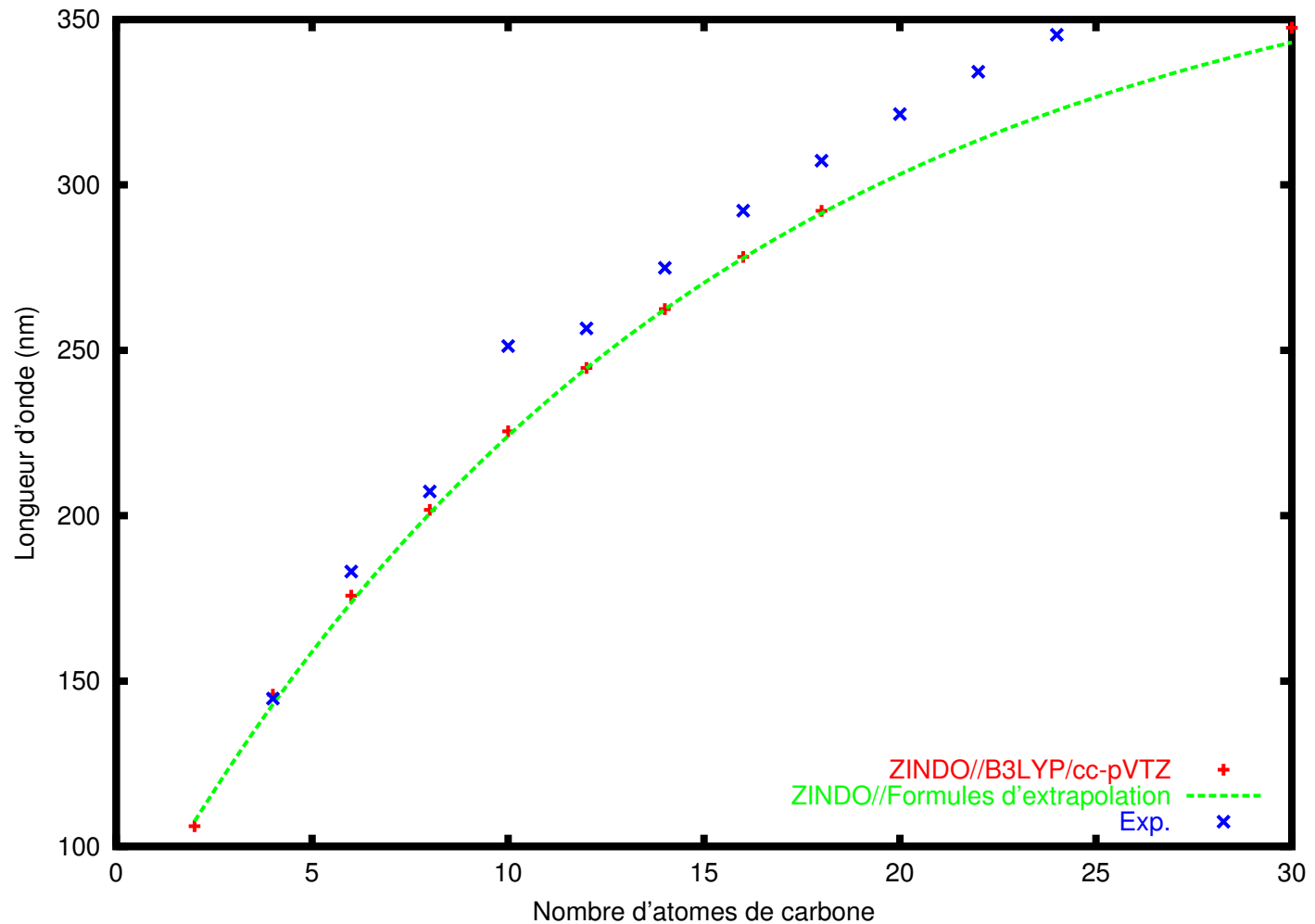


Plan de l'exposé

- Polyynes
 - Structure
 - Spectroscopie

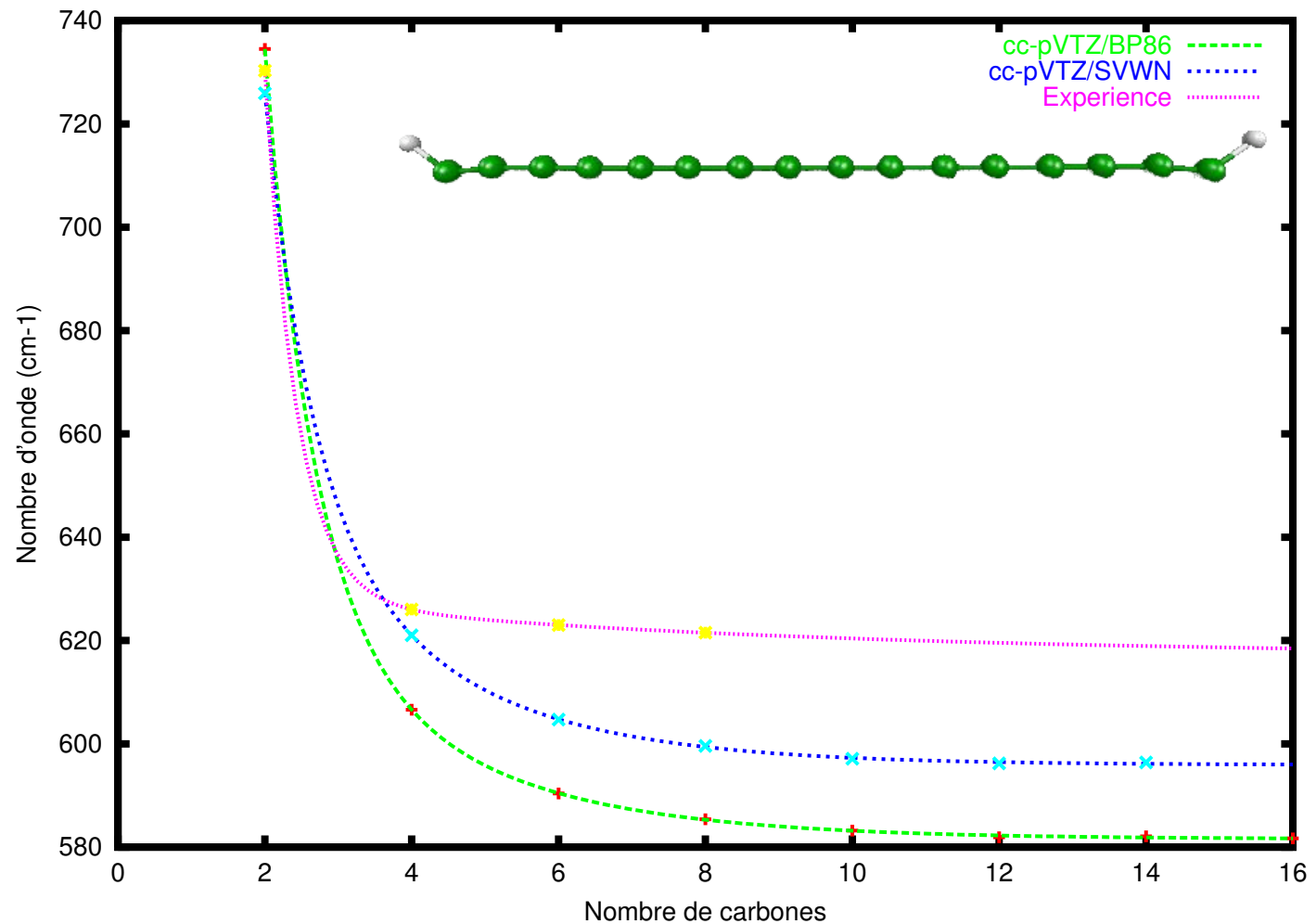
Transitions électroniques

● Géométries calculées/extrapolées



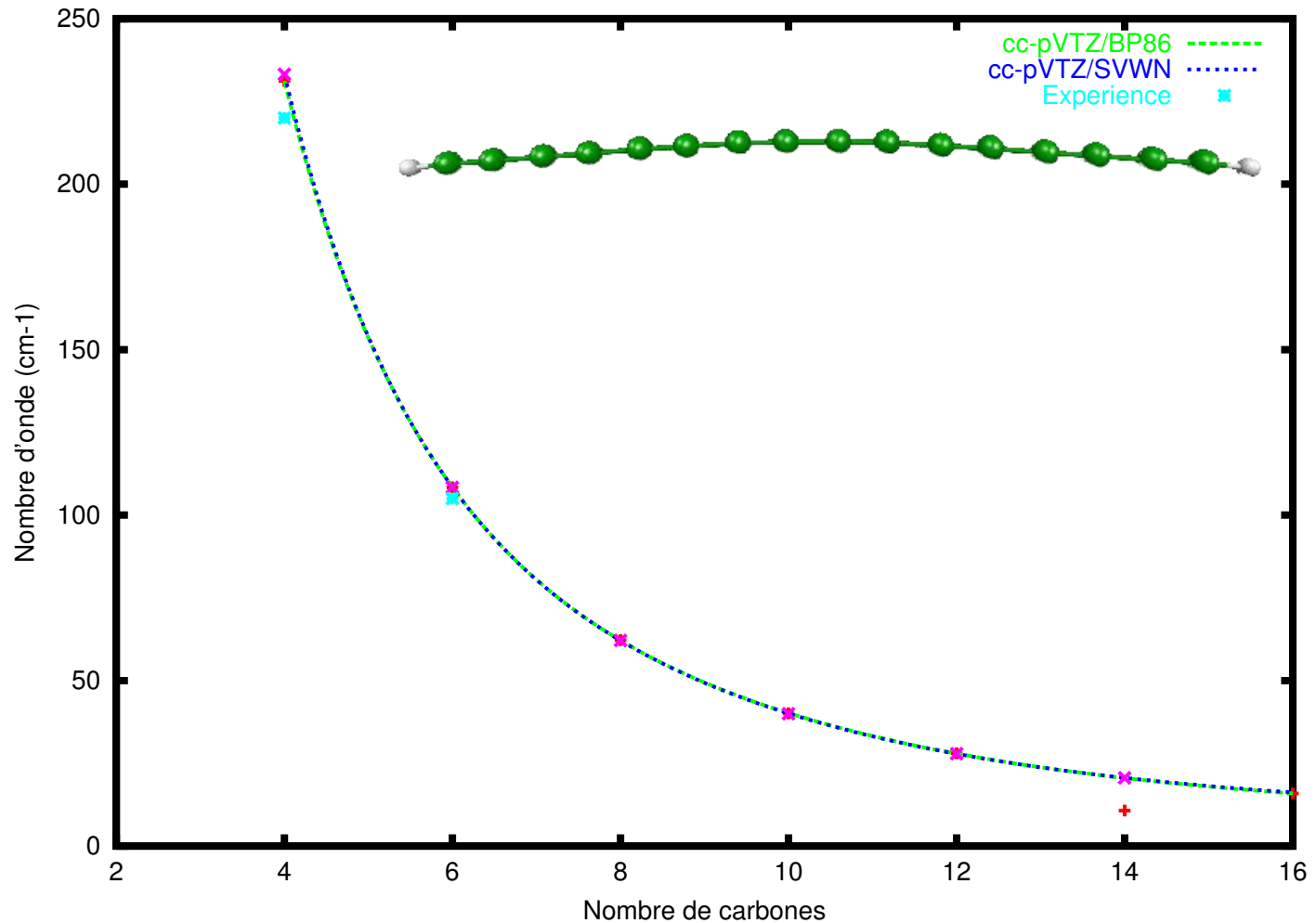
Modes normaux de vibration

● Mode de courbure Π_u C – C – H



Modes normaux de vibration

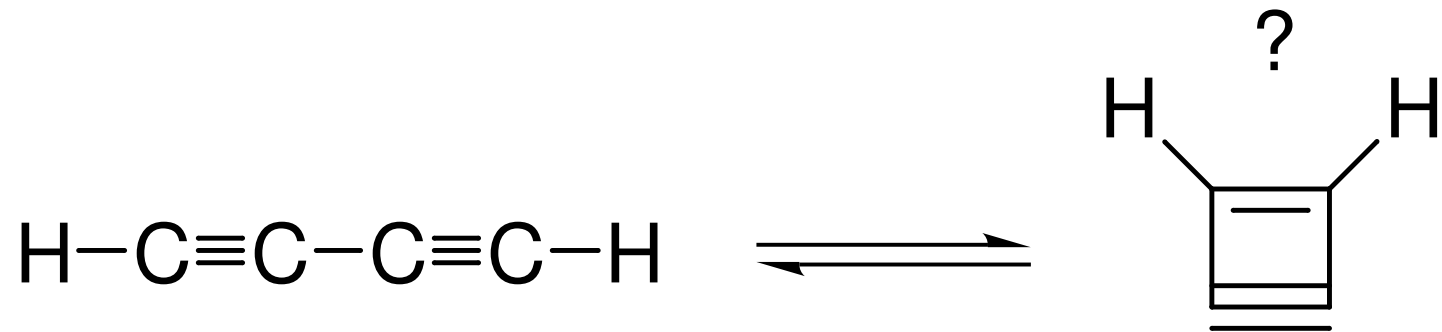
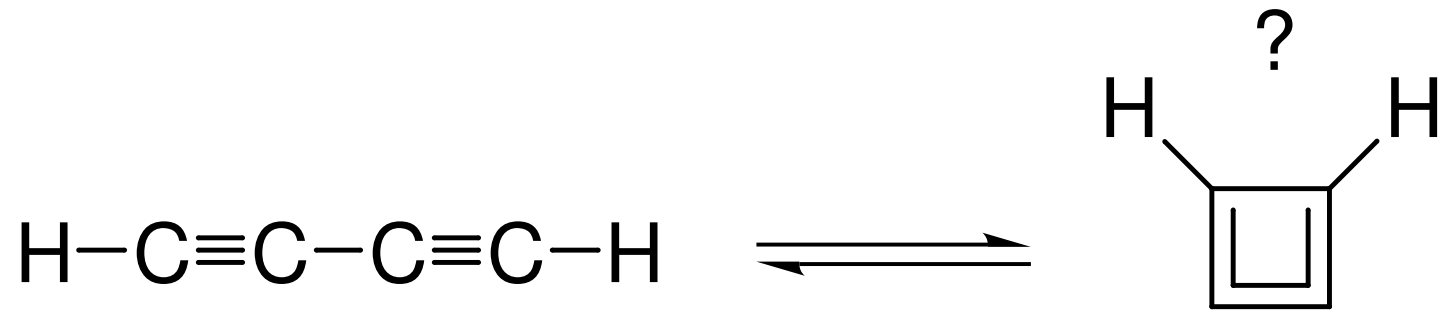
- Mode de courbure Π_u de toute la chaine



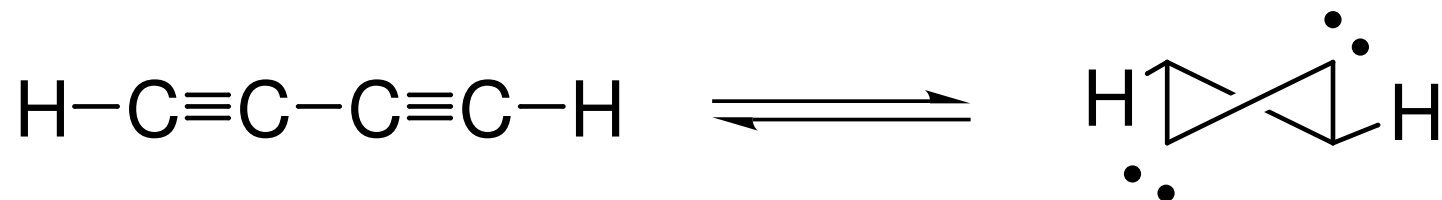
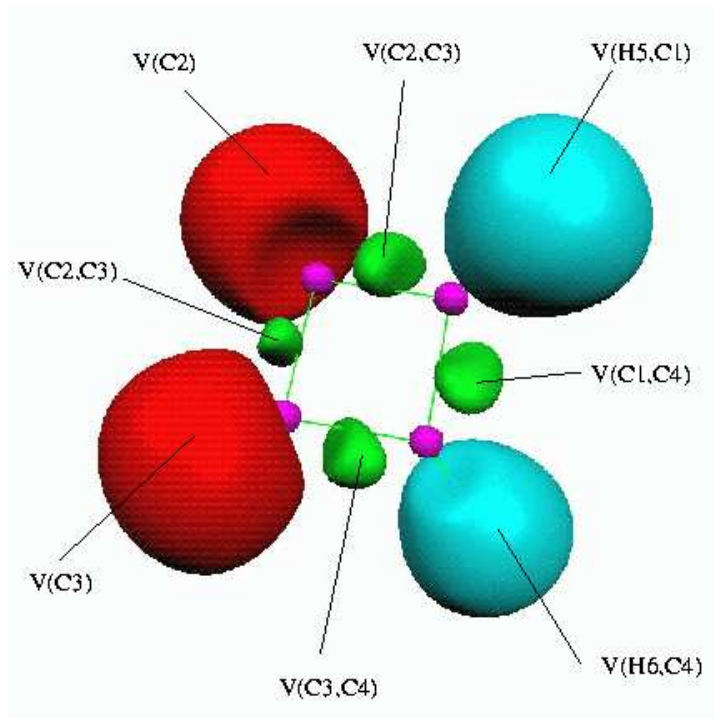
Plan de l'exposé

- Polyynes
 - Structure
 - Spectroscopie
 - Réactions de cyclisation

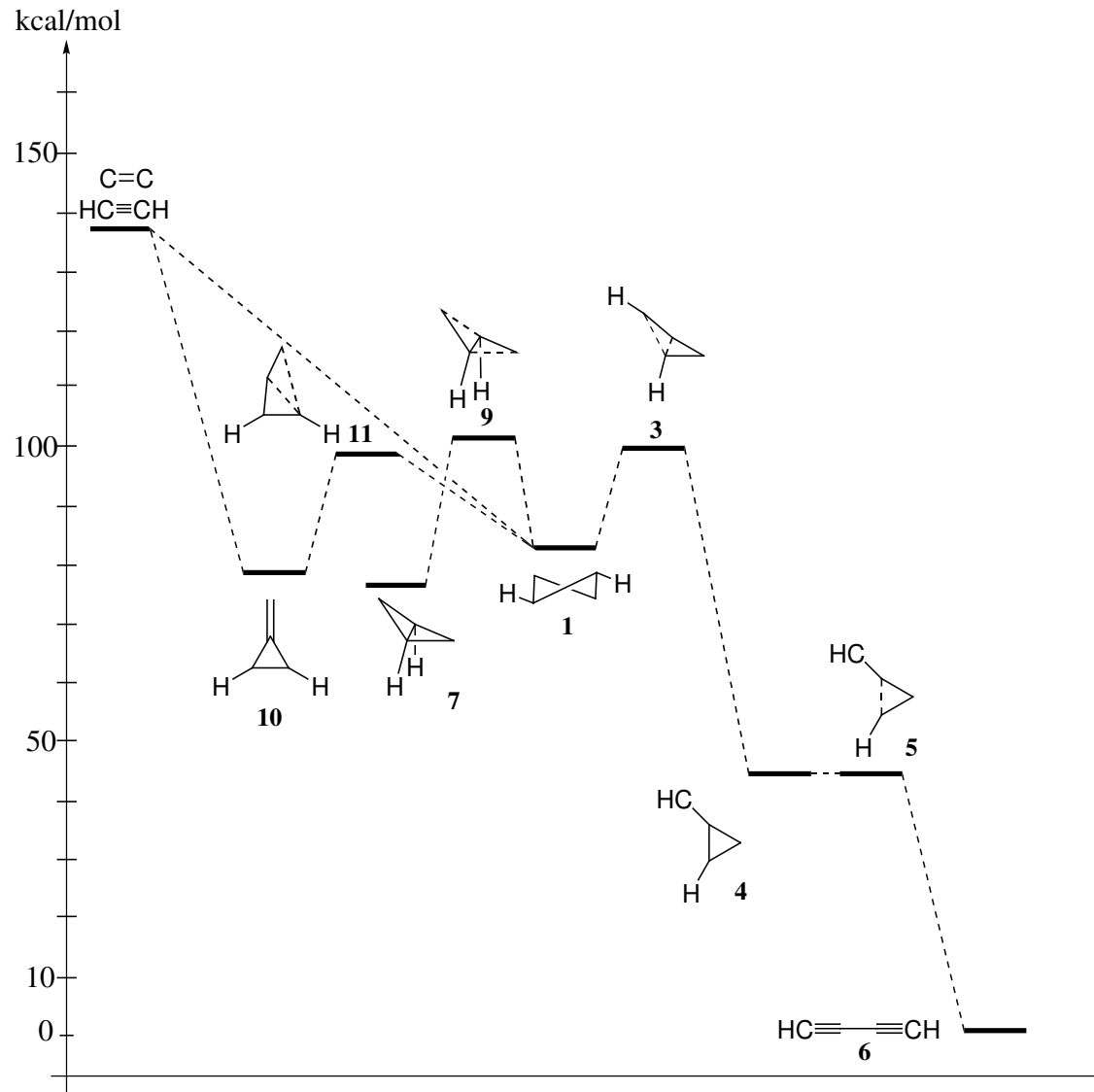
Cyclisation du diacétylène C_4H_2



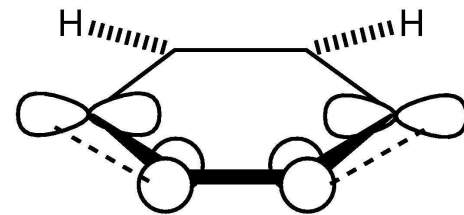
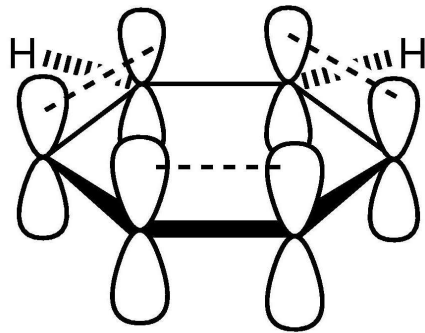
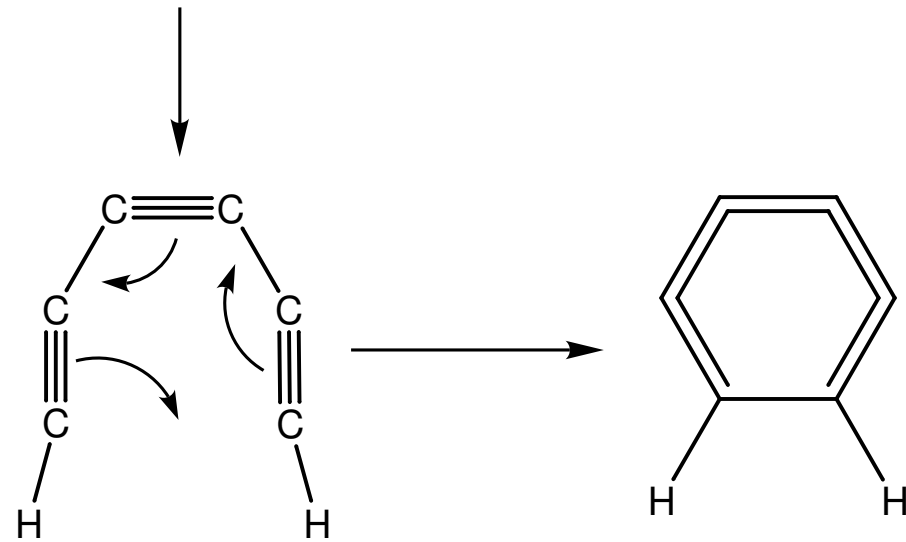
Cyclisation du diacétylène C_4H_2



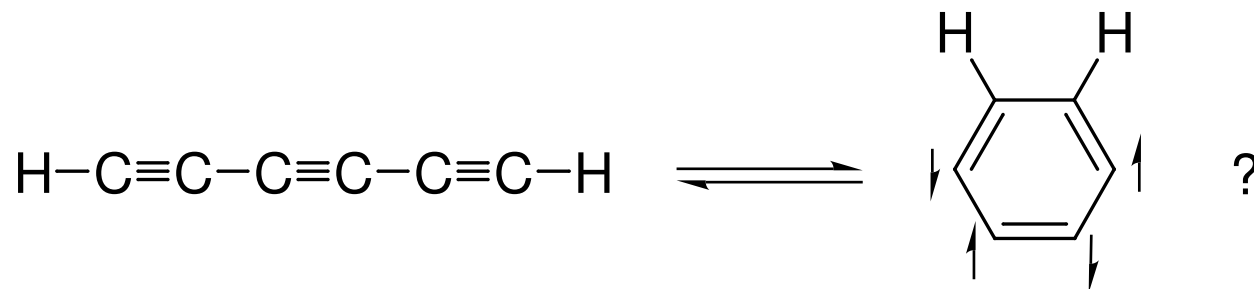
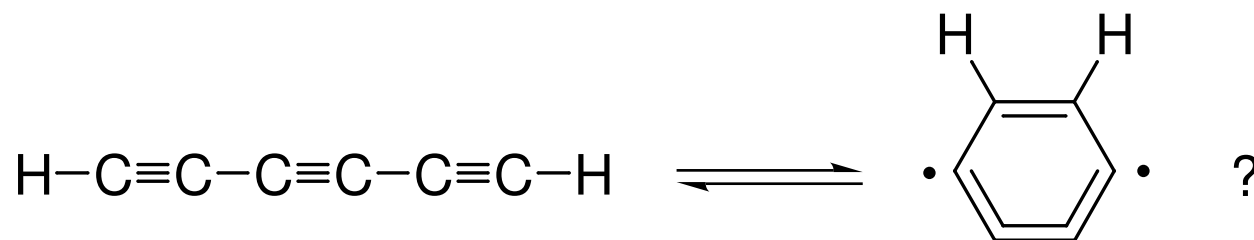
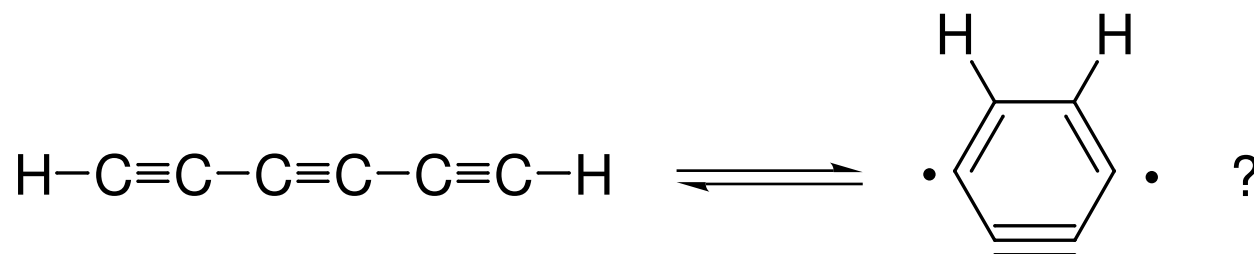
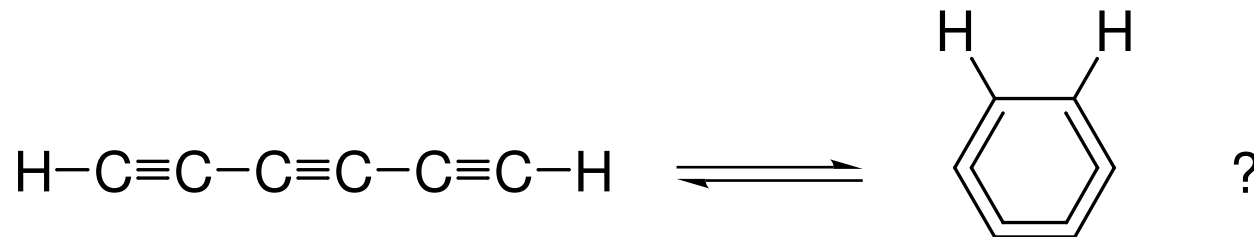
Réactivité de C_4H_2



Cyclisation du triacétylène C_6H_2



Cyclisation du triacétylène C_6H_2



Cyclisation du triacétylène C_6H_2

- Désaccord entre les méthodes *ab initio*

Cyclisation du triacétylène C_6H_2

- Désaccord entre les méthodes *ab initio*
- Molécule inconnue expérimentalement

Cyclisation du triacétylène C_6H_2

- Désaccord entre les méthodes *ab initio*
- Molécule inconnue expérimentalement
- Utilisation de méthodes QMC (Monte Carlo Quantique) pour obtenir des fonctions d'onde de grande qualité

Cyclisation du triacétylène C_6H_2

- Désaccord entre les méthodes *ab initio*
- Molécule inconnue expérimentalement
- Utilisation de méthodes QMC (Monte Carlo Quantique) pour obtenir des fonctions d'onde de grande qualité
- Développement de méthodes de localisation électronique pour les fonctions d'onde QMC

Plan de l'exposé

- Polyynes
 - Structure
 - Spectroscopie
 - Réactions de cyclisation
- Méthodes de localisation
 - Distributions de probabilités

Rappels sur les méthodes QMC

- Fonction d'essai : $\Psi_T * J$, déterminant de Slater enrichi par un facteur de Jastrow pour décrire la corrélation

Rappels sur les méthodes QMC

- Fonction d'essai : $\Psi_T * J$, déterminant de Slater enrichi par un facteur de Jastrow pour décrire la corrélation
- Algorithme de Metropolis pour échantillonner la densité

Rappels sur les méthodes QMC

- Fonction d'essai : $\Psi_T * J$, déterminant de Slater enrichi par un facteur de Jastrow pour décrire la corrélation
- Algorithme de Metropolis pour échantillonner la densité
- Marcheur : Vecteur $\mathbf{R} = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n\}$, coordonnées des électrons

Développement de méthodes de localisation

- Dynamique des électrons \implies grand nombre de configurations indépendantes ($\sim 10^6$)

Développement de méthodes de localisation

- Dynamique des électrons \implies grand nombre de configurations indépendantes ($\sim 10^6$)
- Calcul de moyennes de quantités instantanées :

Développement de méthodes de localisation

- Dynamique des électrons \implies grand nombre de configurations indépendantes ($\sim 10^6$)
- Calcul de moyennes de quantités instantanées :
 - Probabilités $P(\nu)$ de trouver ν électrons dans un volume Ω et $N - \nu$ hors du volume :

Développement de méthodes de localisation

- Dynamique des électrons \implies grand nombre de configurations indépendantes ($\sim 10^6$)
- Calcul de moyennes de quantités instantanées :
 - Probabilités $P(\nu)$ de trouver ν électrons dans un volume Ω et $N - \nu$ hors du volume :
 - Recherche du volume tel que $P(\nu)$ est maximal

Exemples d'applications – P(1)

- État excité singulet de l'atome d'Hélium $1s^1 2s^1$

Application à H_2 (4 Å)

- RHF
 - Visualisation de la simulation
 - Recherche du volume qui maximise P(1)
- UHF
 - Visualisation de la simulation
 - Recherche du volume qui maximise P(1)

Plan de l'exposé

- Polyynes
 - Structure
 - Spectroscopie
 - Réactions de cyclisation
- Méthodes de localisation
 - Distributions de probabilités
 - Fonction de localisation de paires électroniques

Développement de méthodes de localisation

- Dynamique des électrons \implies grand nombre de configurations indépendantes ($\sim 10^6$)
- Calcul de moyennes de quantités instantanées :
 - Probabilités $P(\nu)$ de trouver ν électrons dans un volume Ω et $N - \nu$ hors du volume :
 - Recherche du volume tel que $P(\nu)$ est maximal

EPLF

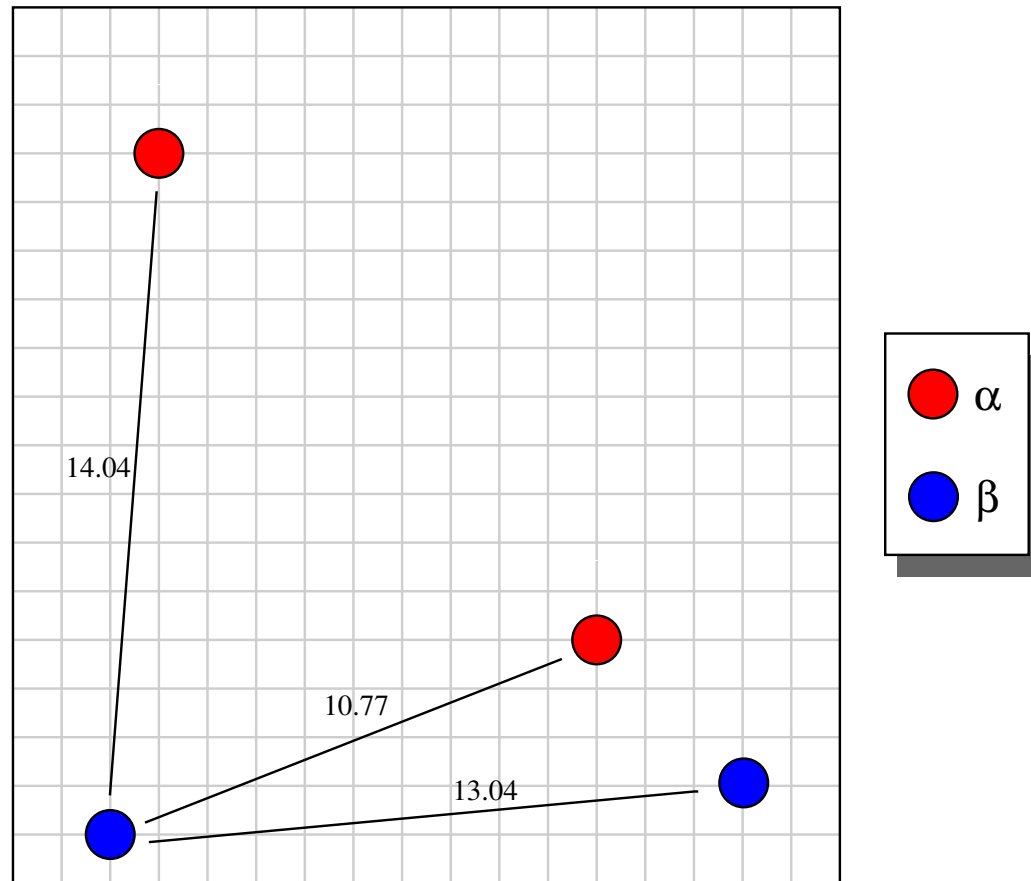
- Dynamique des électrons \implies grand nombre de configurations indépendantes ($\sim 10^6$)
- Fonction de localisation de paires électroniques (EPLF) :
 - Représentation de l'espace en une grille 3D.

EPLF

- Dynamique des électrons \implies grand nombre de configurations indépendantes ($\sim 10^6$)
- Fonction de localisation de paires électroniques (EPLF) :
 - Représentation de l'espace en une grille 3D.
 - En chaque point p de la grille on calcule, pour les configurations où un électron est en p :

$$(8) \quad \text{EPLF}(\mathbf{r}) = \frac{\langle\langle d_{\sigma\sigma}(\mathbf{r}) \rangle\rangle - \langle\langle d_{\sigma\bar{\sigma}}(\mathbf{r}) \rangle\rangle}{\langle\langle d_{\sigma\sigma}(\mathbf{r}) \rangle\rangle + \langle\langle d_{\sigma\bar{\sigma}}(\mathbf{r}) \rangle\rangle}$$

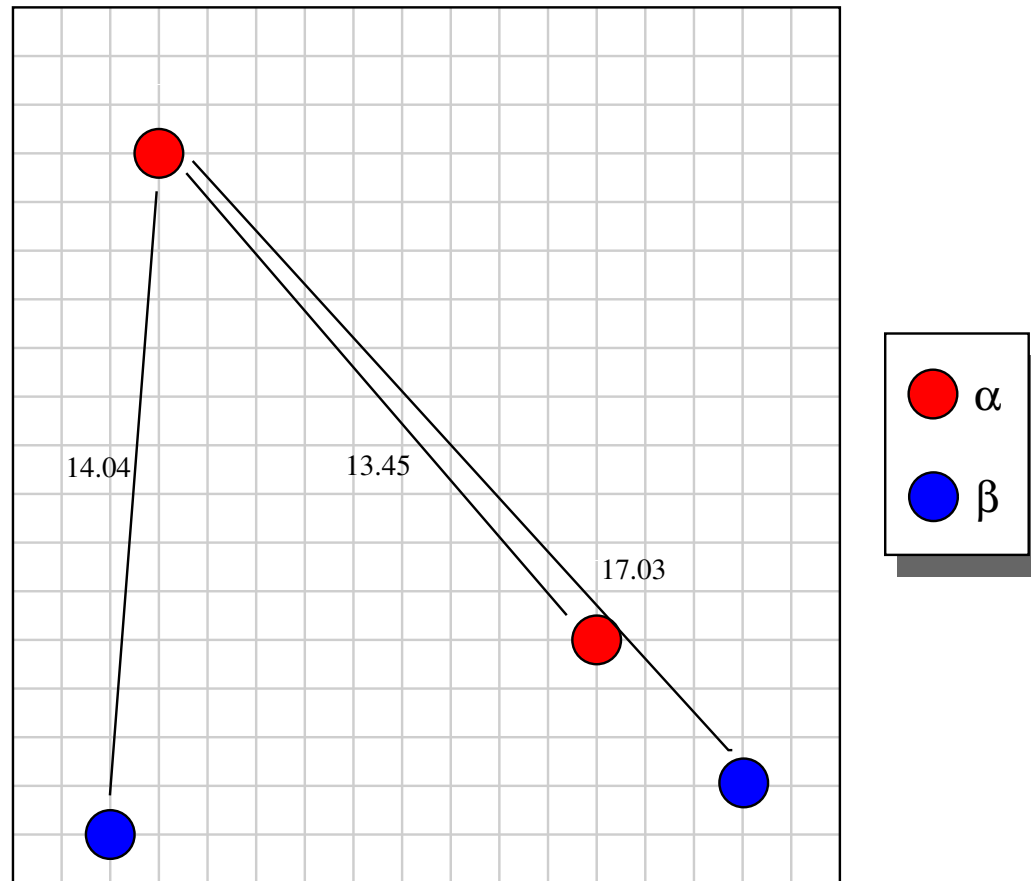
EPLF



$$d_{\sigma\sigma}(\mathbf{r}) = 13.04$$
$$d_{\sigma\bar{\sigma}}(\mathbf{r}) = 10.77$$

$$\text{EPLF} = \frac{\langle\langle d_{\sigma\sigma}(\mathbf{r}) \rangle\rangle - \langle\langle d_{\sigma\bar{\sigma}}(\mathbf{r}) \rangle\rangle}{\langle\langle d_{\sigma\sigma}(\mathbf{r}) \rangle\rangle + \langle\langle d_{\sigma\bar{\sigma}}(\mathbf{r}) \rangle\rangle} = 0.09$$

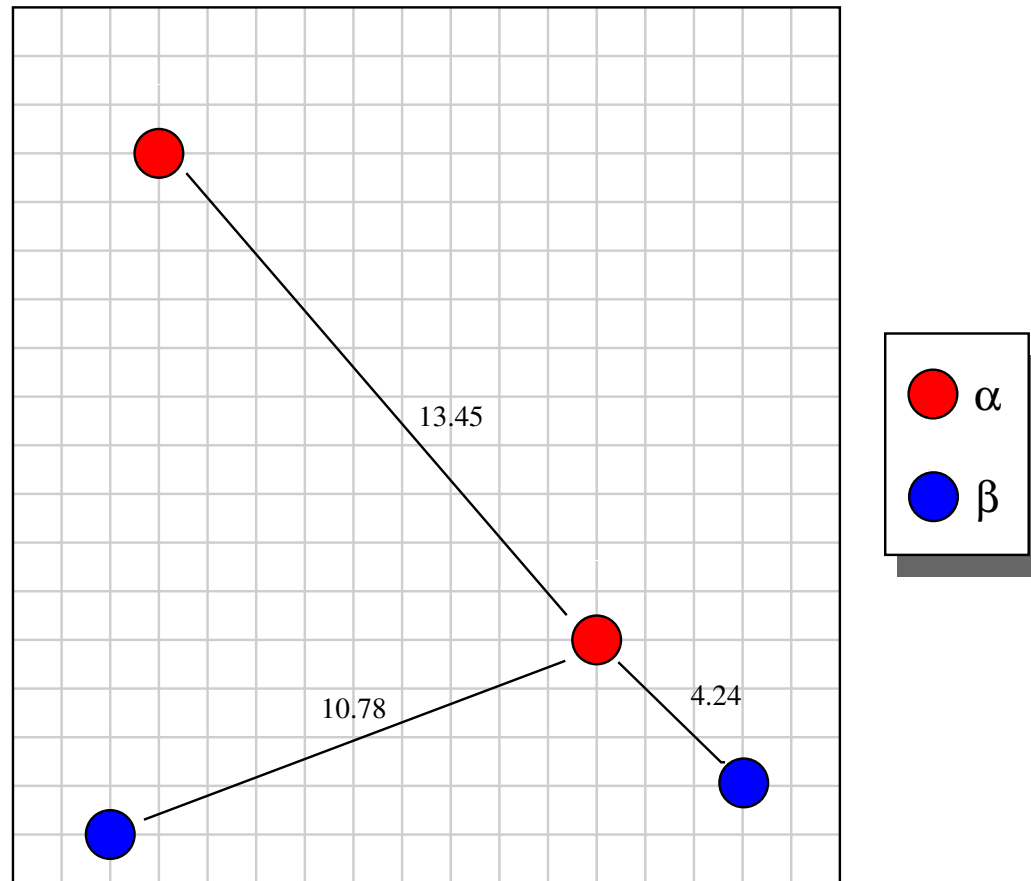
EPLF



$$d_{\sigma\sigma}(\mathbf{r}) = 13.45$$
$$d_{\sigma\bar{\sigma}}(\mathbf{r}) = 14.04$$

$$\text{EPLF} = \frac{\langle\langle d_{\sigma\sigma}(\mathbf{r}) \rangle\rangle - \langle\langle d_{\sigma\bar{\sigma}}(\mathbf{r}) \rangle\rangle}{\langle\langle d_{\sigma\sigma}(\mathbf{r}) \rangle\rangle + \langle\langle d_{\sigma\bar{\sigma}}(\mathbf{r}) \rangle\rangle} = -0.12$$

EPLF

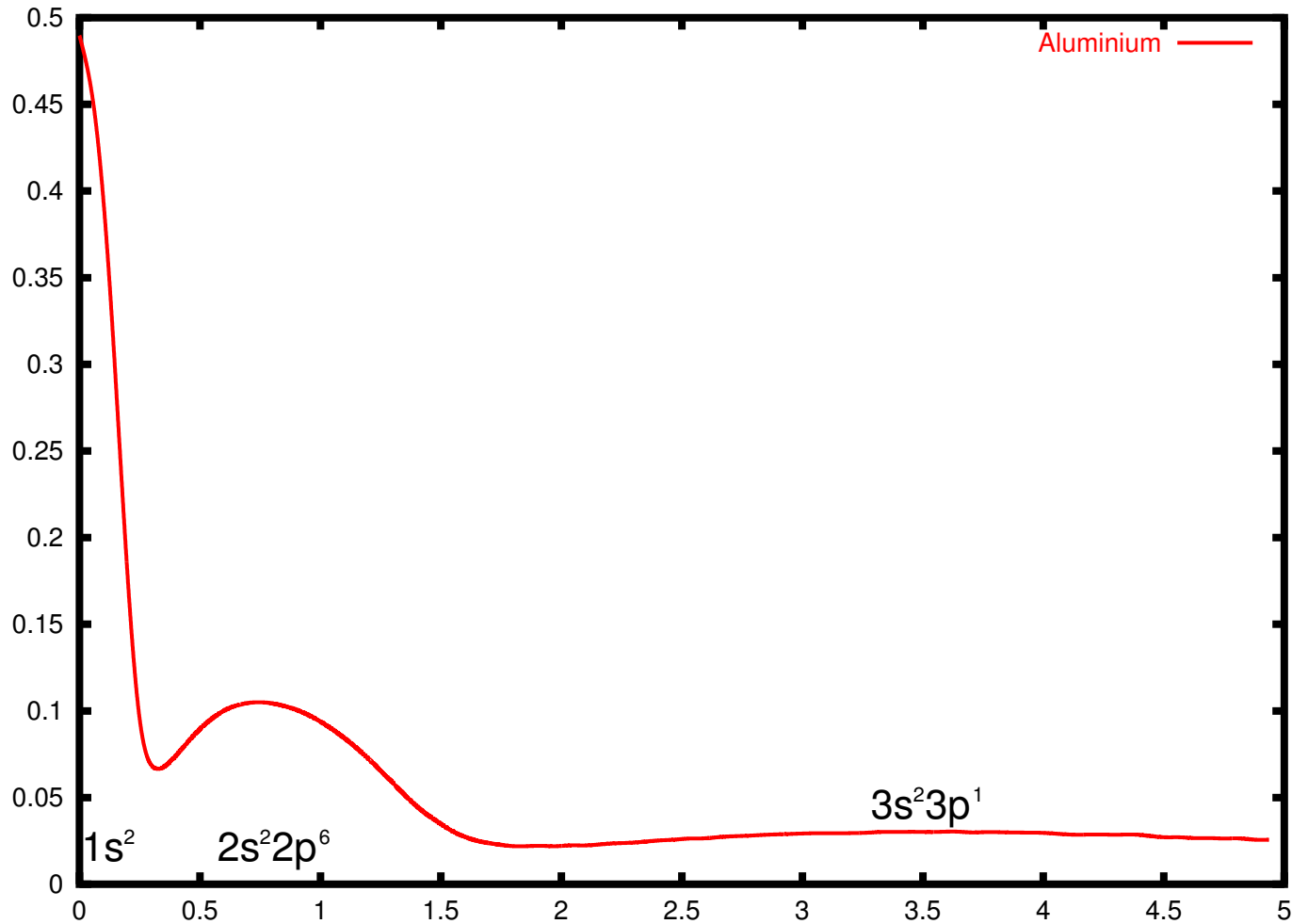


$$d_{\sigma\sigma}(\mathbf{r}) = 13.45$$
$$d_{\sigma\bar{\sigma}}(\mathbf{r}) = 4.24$$

$$\text{EPLF} = \frac{\langle\langle d_{\sigma\sigma}(\mathbf{r}) \rangle\rangle - \langle\langle d_{\sigma\bar{\sigma}}(\mathbf{r}) \rangle\rangle}{\langle\langle d_{\sigma\sigma}(\mathbf{r}) \rangle\rangle + \langle\langle d_{\sigma\bar{\sigma}}(\mathbf{r}) \rangle\rangle} = 0.52$$

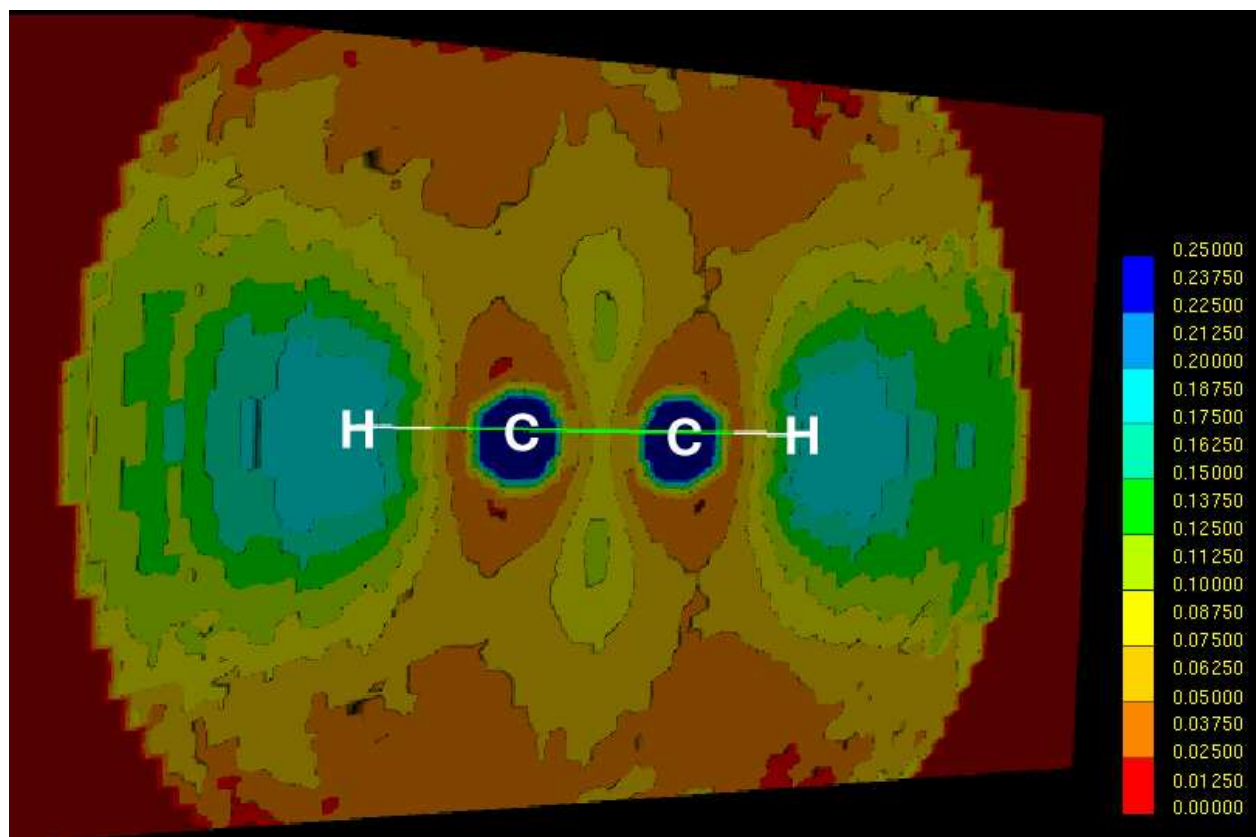
Exemples d'applications

● Atome d'aluminium \implies Structure de couche



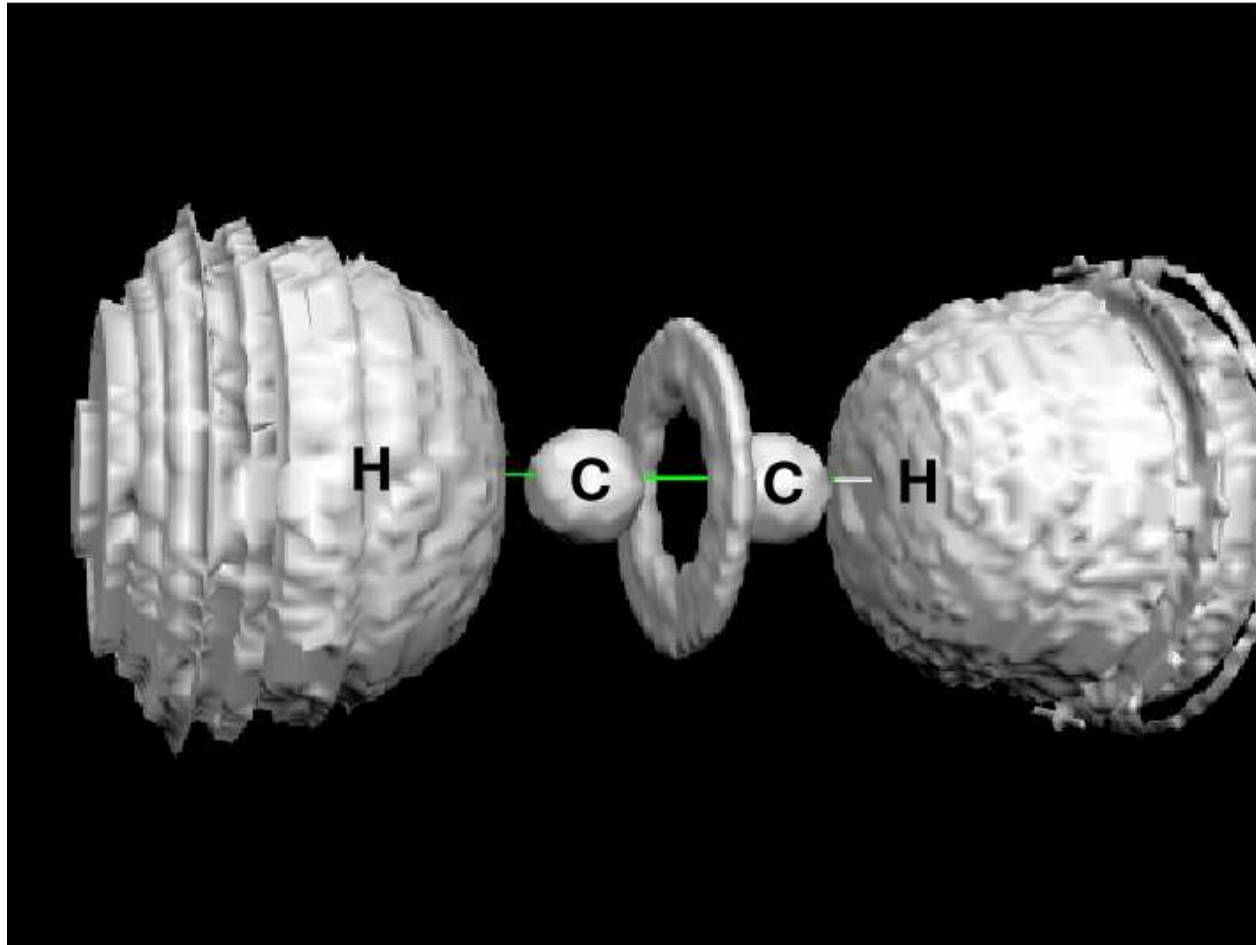
Exemples d'applications

- Acétylène C_2H_2



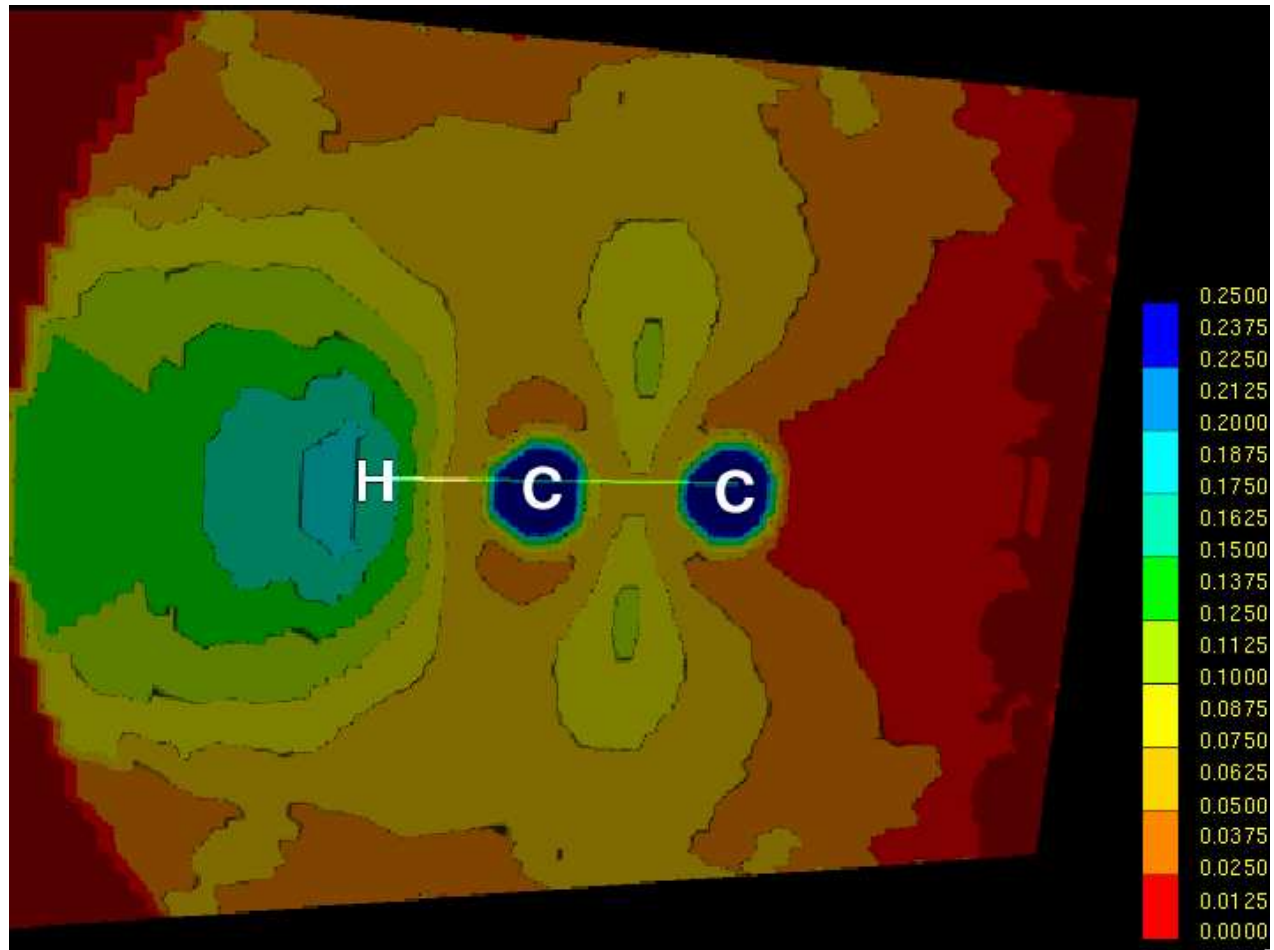
Exemples d'applications

- Acétylène C_2H_2



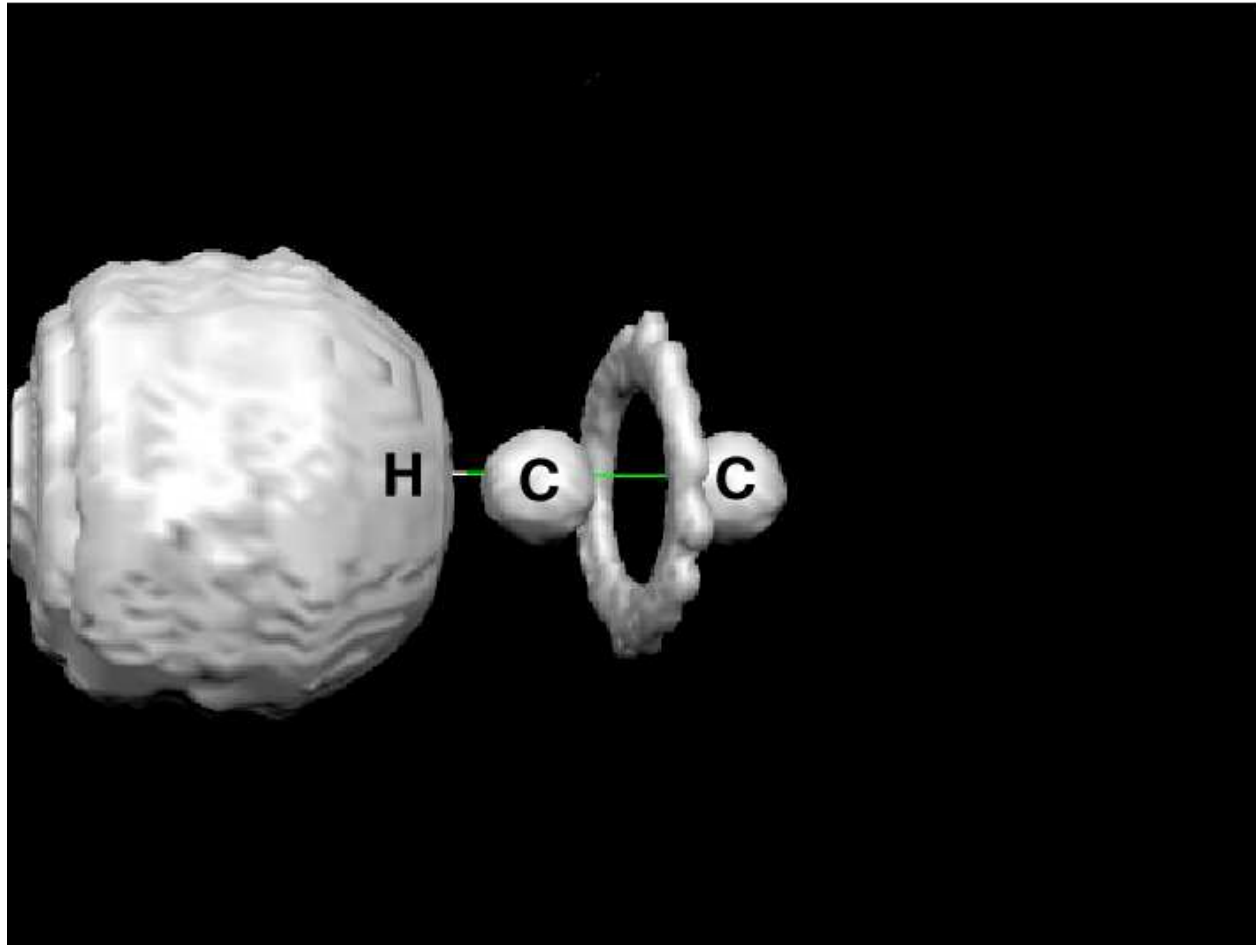
Exemples d'applications

- Radical C_2H^\bullet



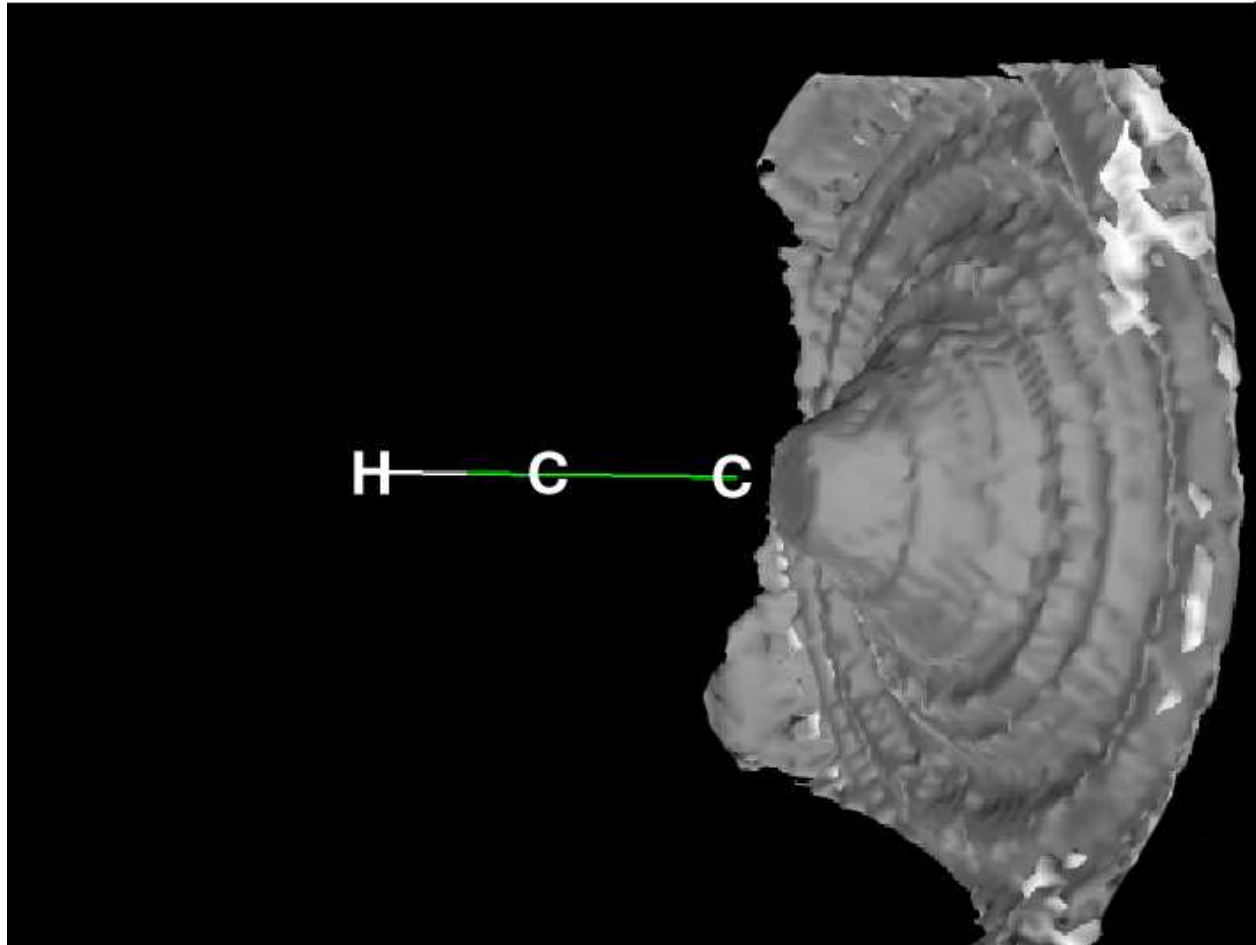
Exemples d'applications

- Radical C_2H^\bullet



Exemples d'applications

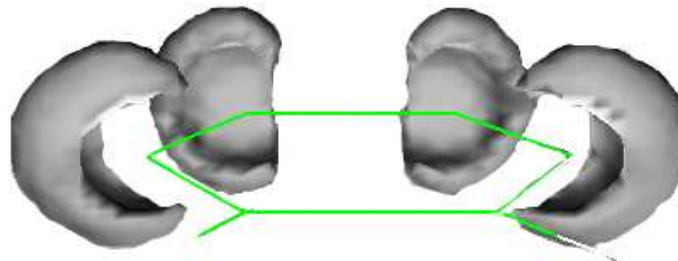
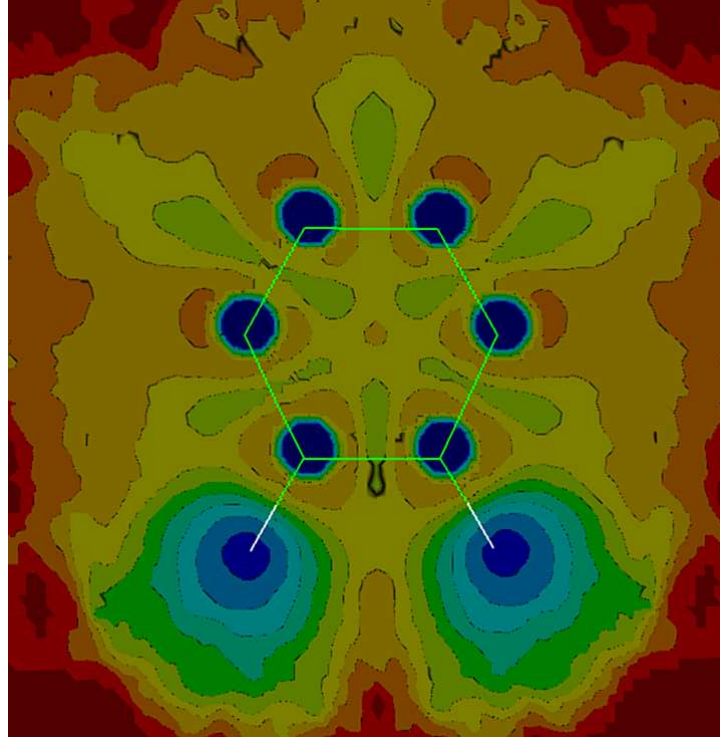
- Radical C_2H^\bullet



Plan de l'exposé

- Polyynes
 - Structure
 - Spectroscopie
 - Réactions de cyclisation
- Méthodes de localisation
 - Distributions de probabilités
 - Fonction de localisation de paires électroniques
- Application des méthodes de localisation au produit de cyclisation d'un polyynes

Application à C_6H_2



Application à C_6H_2

- Probabilité de trouver 1 électron près d'un carbone

Application à C_6H_2

- Probabilité de trouver 1 électron près d'un carbone
- Probabilité de trouver 2 électrons $\alpha\beta$

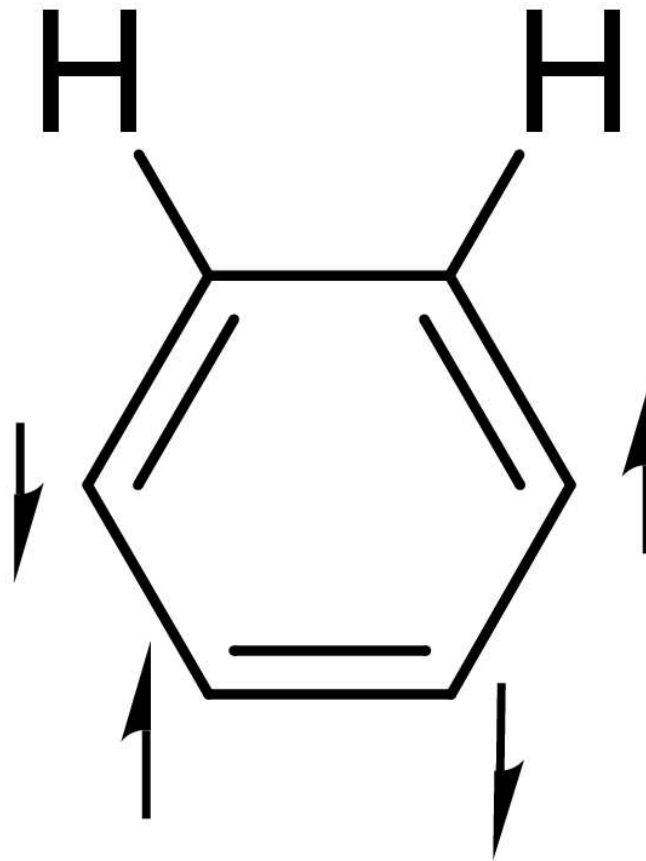
Application à C_6H_2

- Probabilité de trouver 1 électron près d'un carbone
- Probabilité de trouver 2 électrons $\alpha\beta$
- Probabilité de trouver 3 électrons $\alpha\beta\alpha$

Application à C_6H_2

- Probabilité de trouver 1 électron près d'un carbone
- Probabilité de trouver 2 électrons $\alpha\beta$
- Probabilité de trouver 3 électrons $\alpha\beta\alpha$
- Probabilité de trouver 2 électrons $\alpha\beta$ dans la réunion de plusieurs volumes

Structure de C_6H_2



Résumé

Polyynes

- Extrapolation des longueurs de liaison
- Alternance simple/triple liaison

Spectroscopie

- Prédiction en UV
- Détermination d'un mode de vibration approprié pour l'identification

Résumé

Cyclisation

- C_4H_2
 - Structure \implies dicarbène
 - Réactions de formation et d'isomérisation
- C_6H_2
 - Système π analogue au benzène
 - 4 électrons célibataires faiblement couplés

Perspectives

Méthodes de localisation

- Précision du calcul QMC
- Visualisation de propriétés moléculaires issues de fonctions d'ondes fortement corrélées
- Méthodes de localisation basées sur l'échantillonnage, donc utilisables pour toutes les fonctions d'onde (HF, DFT, MCSCF, VMC, DMC, bases d'ondes planes)
- Grand nombre d'applications futures
 - États excités de molécules biologiques
 - Complexe carotène-porphyrine (Lester *et al.*)

Remerciements

- Patrick Chaquin

Remerciements

- Patrick Chaquin
- Michel Caffarel

Remerciements

- Patrick Chaquin
- Michel Caffarel
- Andreas Savin