



HAL
open science

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

Anthony Scemama

► **To cite this version:**

Anthony Scemama. Réactivité en milieu atmosphérique et analyse Monte Carlo quantique de la localisation électronique. Autre. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2004. Français. NNT : . tel-00518025

HAL Id: tel-00518025

<https://theses.hal.science/tel-00518025>

Submitted on 16 Sep 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

École Doctorale de Chimie Physique et Analytique de Paris Centre

présentée par Anthony SCEMAMA

pour l'obtention du grade de **DOCTEUR**
DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

SPÉCIALITÉ : Chimie Informatique et Théorique

RÉACTIVITÉ EN MILIEU ATMOSPHERIQUE ET
ANALYSE MONTE CARLO QUANTIQUE
DE LA LOCALISATION ÉLECTRONIQUE

Soutenue le :2004

Après avis de :

MM. Claudia FILIPPI..... **Rapporteurs**
Yves ELLINGER.....

Devant la commission d'examen constituée de :

MM. Alfred MAQUET..... **Président**
Yves ELLINGER..... **Rapporteur**
Patrick CHAQUIN..... **Directeur de Thèse**
Michel CAFFAREL..... **Examineurs**
Yves BÉNILAN.....
Gilles OHANESSIAN.....

Remerciements

En premier lieu, je remercie Messieurs Alain Sevin et Bernard Silvi de m'avoir accueilli dans leur laboratoire.

Je voudrais remercier vivement ceux qui m'ont guidé et soutenu tout au long de ces trois années, principalement Monsieur Patrick Chaquin qui a dirigé ma thèse, mais aussi Messieurs Michel Caffarel et Andreas Savin pour leurs réelles disponibilités dans les discussions scientifiques.

Je tiens à adresser ma gratitude à tous les membres du laboratoire de chimie théorique, et l'équipe du L.I.S.A avec laquelle nous avons collaboré, Yves Bénilan, Véronique Vuitton et Marie-Claire Gazeau.

Enfin, je voudrais remercier particulièrement Julien Pilmé, Héroïse Haag, Benoît Braida et Jean-Philip Piquemal qui m'ont aidé à corriger le manuscrit.

Table des matières

1	Méthodes	8
1.1	La méthode Hartree-Fock	9
1.1.1	Formulation de l'approche	9
1.1.2	L'approche Hartree-Fock	10
1.1.3	Les équations de Roothaan	11
1.2	Théorie des perturbations	13
1.2.1	Méthode générale	13
1.2.2	Théorie de Møller-Plesset	15
1.3	Théorie de la fonctionnelle de la densité	16
1.4	Méthodes Monte Carlo quantique	17
1.4.1	Fondements statistiques	18
1.4.2	L'algorithme de Metropolis	20
1.4.3	Monte Carlo Variationnel (VMC)	21
1.4.4	L'optimisation de la fonction d'onde par la minimisation de la variance	23
1.4.5	Diffusion Monte Carlo (DMC)	25
1.4.6	Méthode Pure Diffusion Monte Carlo (PDMC)	28
1.4.7	Méthode Stochastic Reconfiguration Monte Carlo (SRMC)	30
1.4.8	Estimateurs approchés de la densité exacte	30
1.5	Méthodes de régularisation	31
1.5.1	Filtre "moyenne mobile"	32
1.5.2	Filtre gaussien	33
1.5.3	Filtre médian	34
1.6	Fonction de localisation électronique (ELF)	34

1.6.1	Définition	35
1.6.2	Analyse topologique d'une fonction	37
1.6.3	Notations et interprétations	38
2	Propriétés des polyynes	39
2.1	Méthodes de calcul	41
2.2	Longueurs de liaison et alternance $C\equiv C / C-C$	42
2.2.1	Étude des longueurs de liaison	42
2.2.2	Étude topologique des liaisons $C-C$	46
2.3	Prédictions de données spectroscopiques	51
2.3.1	Moments dipolaires et constantes rotationnelles	51
2.3.2	Fréquences de vibration	51
2.3.3	Absorption en spectroscopie ultraviolette	58
2.4	Conclusion	65
3	Forme cyclique du butadiyne	67
3.1	Méthodes de calcul	68
3.2	Structure des cycles à quatre chaînons	68
3.2.1	Analyse topologique de la fonction ELF pour le singulet et le triplet	71
3.3	Réactivité	73
3.3.1	Ouverture du dicarbène singulet en butadiyne	73
3.3.2	Isomérisation en dicarbène bicyclique	73
3.3.3	Isomérisation en cyclopropénylidène	75
3.3.4	Formations possibles de C_4H_2 cyclique	76
3.4	Conclusion	76
4	Localisation des électrons en QMC	77
4.1	Détails des calculs	78
4.2	Fonction de localisation de paires	79
4.2.1	Définition	79
4.2.2	Détails des calculs	81
4.2.3	Exemples, comparaison avec l'ELF	81
4.2.4	Application au difluor	89

4.3	Distributions de probabilités	96
4.3.1	Algorithme de recherche du volume	99
4.3.2	Quelques applications	101
4.3.3	F_2	107
4.4	Conclusion	110
5	Forme cyclique de l'hexatriyne	112
5.1	Géométries d'équilibre	113
5.2	Structure électronique	113
5.2.1	Analyse ELF	115
5.2.2	Analyses QMC	117
5.2.3	Analyse des probabilités	119
5.3	Conclusion	123

Introduction générale

À l'origine, ce travail de thèse avait une vocation principalement applicative. Nous devons fournir des résultats théoriques aux expérimentateurs du Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques de l'Université Paris XII (LISA) pour les aider dans les identifications spectroscopiques de l'atmosphère de Titan. En effet les expériences sont difficiles à réaliser sur Terre à cause de la très grande réactivité des molécules mises en jeu. Puis nous nous sommes intéressés à des problèmes plus théoriques concernant la nature des liaisons chimiques (phénomène d'alternance simple/triple liaison dans les polyynes, monocyanopolyynes et dicyanopolyynes).

La présence de composés cycliques dans les atmosphères simulées par le LISA a orienté notre travail vers une étude systématique de produits de cyclisation des polyynes. Nous avons commencé par étudier la structure électronique de la molécule C_4H_2 cyclique, ainsi que les réactions hypothétiques de formation à partir de molécules de l'atmosphère de Titan et des réactions d'isomérisation.

Par la suite, nous avons essayé d'étendre notre étude à l'homologue supérieur C_6H_2 , mais malheureusement nous nous sommes retrouvés dans une impasse. Dans la mesure où les méthodes classiques ne nous permettaient pas d'identifier clairement l'état fondamental, l'équipe Monte Carlo quantique du laboratoire, nous a proposé l'utilisation des méthodes QMC pour répondre à nos questions. Les calculs QMC nous ont permis d'obtenir des fonctions d'onde décrivant correctement le système, cependant nous n'avions pas d'outil adapté à leur visualisation et l'interprétation de ces résultats s'avérait difficile. C'est pourquoi nous avons entrepris le développement d'une méthode permettant de décrire l'appariement électronique (EPLF). Parallèlement, A. Savin nous a proposé un travail complémentaire sur les méthodes de distributions de probabilités avec les fonctions d'onde QMC. Finale-

ment ces deux méthodes ont été testées sur de petits modèles (atomes, hydrure de lithium, difluor, *etc.*...), puis appliquées au problème de la structure électronique de la forme cyclique de C_6H_2 .

Chapitre 1

Méthodes

Un des objectifs majeurs de la mécanique quantique appliquée aux calculs moléculaires est la résolution de l'équation de Schrödinger non-relativiste et indépendante du temps. Toutes les méthodes que nous présentons ici sont basées sur l'approximation de Born-Oppenheimer : la vitesse des noyaux est très inférieure à celle des électrons, donc on peut considérer que les noyaux sont fixés au cours du calcul des observables électroniques et de l'optimisation de la fonction d'onde. Les coordonnées nucléaires \mathbf{R} apparaissent comme des paramètres et les coordonnées électroniques \mathbf{r} sont les variables de l'équation de Schrödinger électronique

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (1.1)$$

où \hat{H} est l'opérateur hamiltonien en unités atomiques

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.2)$$

La répulsion noyau-noyau est ajoutée comme un terme classique constant à la fin du calcul, et n'intervient pas dans l'opérateur hamiltonien électronique.

Dans ce chapitre, nous présenterons la méthode Hartree-Fock, qui est le plus souvent une étape inévitable pour les calculs moléculaires. Puis nous introduirons quelques notions sur la théorie des perturbation post-Hartree-Fock et sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, deux approches permettant de réduire l'approximation Hartree-Fock. Enfin, nous présenterons en détail les méthodes Monte Carlo quantique qui sont des méthodes moins répandues, donnant des résultats de grande précision pour les énergies totales.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée aux méthodes utilisées pour le traitement des données issues de la fonction d'onde. Nous présentons d'abord les méthodes de régularisation qui seront utilisées pour réduire l'effet du bruit statistique sur les données Monte Carlo quantique. Nous présentons ensuite la fonction de localisation électronique de Becke et Edgecombe[1] qui est une fonction permettant de déterminer les régions de l'espace où les électrons sont localisés.

1.1 La méthode Hartree-Fock

1.1.1 Formulation de l'approche

Le problème principal des calculs de structures électroniques est l'interaction électron-électron qui dépend de r_{ij} dans l'équation (1.2). Dans un premiers temps, on effectue le calcul de la fonction d'onde $\Psi^{(0)}$, qui est une estimation de la fonction d'onde Ψ où le potentiel électron-électron est négligé. $\Psi^{(0)}$ est solution de l'équation de Schrödinger (1.1) où l'opérateur hamiltonien est simplifié

$$\begin{aligned}\widehat{H} &= \sum_{i=1}^n \widehat{h}_i \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{iI}}\end{aligned}\quad (1.3)$$

\widehat{h}_i est appelé *hamiltonien de cœur* pour l'électron i . Cette équation à n électrons peut être séparée en n équations à un électron. On peut alors exprimer $\Psi^{(0)}$ comme un produit de fonctions monoélectroniques (orbitales) sous la forme $\Psi_a^{(0)}(\mathbf{r}_i; \mathbf{R})$ que l'on notera $\Psi_a^{(0)}(i)$ afin d'alléger les notations

$$\Psi^{(0)} = \Psi_1^{(0)}(1) \Psi_2^{(0)}(2) \dots \Psi_n^{(0)}(n) \quad (1.4)$$

On a donc

$$\widehat{h}_i \Psi_a^{(0)}(i) = E_a^{(0)} \Psi_a^{(0)}(i) \quad (1.5)$$

où $E_a^{(0)}$ est l'énergie d'un électron dans l'orbitale a dans ce modèle d'électrons indépendants.

Une *spin-orbitale* $\Phi_a(\mathbf{x}_i; \mathbf{R})$, notée $\Phi_a(i)$, est le produit d'une orbitale avec une fonction de spin. La fonction d'onde est alors écrite comme le déterminant de

Slater suivant afin de tenir compte de l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\Psi^{(0)}(\mathbf{x}; \mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(1) & \Phi_2(1) & \dots & \Phi_n(1) \\ \Phi_1(2) & \Phi_2(2) & \dots & \Phi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_1(n) & \Phi_2(n) & \dots & \Phi_n(n) \end{vmatrix} \quad (1.6)$$

Les Φ_a sont orthonormées et l'indice a indique maintenant l'état de spin et d'espace.

1.1.2 L'approche Hartree-Fock

Si l'on veut bien décrire la structure électronique, les répulsions électron-électron ne doivent pas être négligées. La méthode Hartree-Fock (HF) en tient compte : chaque électron se déplace dans le champ moyen des autres électrons et des noyaux. Les spin-orbitales qui donnent la fonction d'onde optimale sont trouvées en minimisant le rapport de Rayleigh

$$E = \frac{\int \Psi^*(\mathbf{x}; \mathbf{R}) \hat{H} \Psi(\mathbf{x}; \mathbf{R}) \, d\mathbf{x}}{\int \Psi^*(\mathbf{x}; \mathbf{R}) \Psi(\mathbf{x}; \mathbf{R}) \, d\mathbf{x}} \quad (1.7)$$

avec comme contrainte l'orthonormalisation des spin-orbitales.

L'application de cette procédure amène aux équations de Hartree-Fock pour les spin-orbitales :

$$\hat{f}_1 \Phi_a(\mathbf{x}_1) = \epsilon_a \Phi_a(\mathbf{x}_1) \quad (1.8)$$

où ϵ_a est l'énergie de la spinorbitale Φ_a et \hat{f}_1 est l'opérateur de Fock pour l'électron 1 :

$$\hat{f}_1 = \hat{h}_1 + \sum_u \hat{J}_u(1) - \hat{K}_u(1) \quad (1.9)$$

\hat{h}_1 est l'hamiltonien de cœur (équation (1.3)) de l'électron 1, la somme est effectuée sur toutes les spin-orbitales ($1 \leq a \leq n$) et $\hat{J}_u(1)$ et $\hat{K}_u(1)$ sont respectivement les opérateurs de Coulomb et d'échange :

$$\hat{J}_u(1) \Phi_a(\mathbf{x}_1) = \left(\int \Phi_u^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_u(\mathbf{x}_2) \, d\mathbf{x}_2 \right) \Phi_a(\mathbf{x}_1) \quad (1.10)$$

$$\hat{K}_u(1) \Phi_a(\mathbf{x}_1) = \left(\int \Phi_u^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_a(\mathbf{x}_2) \, d\mathbf{x}_2 \right) \Phi_u(\mathbf{x}_1) \quad (1.11)$$

L'opérateur de Coulomb prend en compte la répulsion coulombienne entre les électrons, et l'opérateur d'échange représente la modification l'énergie due aux effets de corrélation de spin. On voit bien que l'équation (1.9) décrit l'énergie potentielle de l'électron 1 dans le champ moyen des $n - 1$ autres électrons.

Puisque dans l'équation (1.8) toutes les spin-orbitales sont nécessaires, les solutions sont trouvées par un processus itératif que l'on appelle *méthode du champ autocohérent* (SCF). Un ensemble de spin-orbitales d'essai est utilisé pour construire l'opérateur de Fock, puis les équations de Hartree-Fock sont résolues afin d'obtenir de nouvelles spin-orbitales. On réitère ce processus jusqu'à ce qu'un critère de convergence soit satisfait. En pratique, on peut utiliser d'autres algorithmes pour minimiser l'énergie par rapport aux coefficients, tels que des méthodes de gradient conjugué ou de simplexe.

1.1.3 Les équations de Roothaan

On se place dans le modèle des systèmes à couches fermées (RHF). Les spin-orbitales α et β ont les mêmes fonctions d'espace. On peut alors exprimer l'opérateur de Fock avec les fonctions d'espace :

$$\hat{f}_1 = \hat{h}_1 + \sum_u 2\hat{J}_u(1) - \hat{K}_u(1) \quad (1.12)$$

et les opérateurs de Coulomb et d'échange sont également définis par rapport aux fonctions d'espace. Puis on introduit un ensemble de M fonctions de base θ_j , et l'on exprime chaque fonction d'espace Ψ_i comme une combinaison linéaire des fonctions de base :

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^M c_{ji}\theta_j(\mathbf{r}) \quad (1.13)$$

où les coefficients c_{ji} sont encore inconnus. À partir d'un ensemble de M fonctions de base, on peut obtenir M fonctions d'espace linéairement indépendantes, et le problème du calcul de la fonction d'onde devient la recherche des coefficients c_{ij} .

En introduisant l'expression (1.13) dans l'équation (1.8), on obtient :

$$\hat{f}_1 \sum_{j=1}^M c_{ja}\theta_j(\mathbf{r}_1) = \epsilon_a \sum_{j=1}^M c_{ja}\theta_j(\mathbf{r}_1) \quad (1.14)$$

La multiplication par $\theta_i^*(\mathbf{r}_1)$ et l'intégration sur $d\mathbf{r}_1$ donne :

$$\sum_{j=1}^M c_{ja} \int \theta_i^*(\mathbf{r}_1) \widehat{f}_1 \theta_j(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = \epsilon_a \sum_{j=1}^M c_{ja} \int \theta_i^*(\mathbf{r}_1) \theta_j(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (1.15)$$

ou, avec la notation de Dirac,

$$\sum_{j=1}^M c_{ja} \langle i | \widehat{f}_1 | j \rangle = \epsilon_a \sum_{j=1}^M c_{ja} \langle i | j \rangle \quad (1.16)$$

On introduit alors la matrice de recouvrement \mathbf{S} dont les éléments sont $S_{ij} = \langle i | j \rangle$, et la matrice de Fock \mathbf{F} :

$$F_{ij} = \langle i | \widehat{f}_1 | j \rangle \quad (1.17)$$

L'équation (1.16) devient alors

$$\sum_{j=1}^M F_{ij} c_{ja} = \epsilon_a \sum_{j=1}^M S_{ij} c_{ja} \quad (1.18)$$

On appelle *équations de Roothaan* l'ensemble de ces M équations, qui peut être exprimé sous la forme d'une expression matricielle :

$$\mathbf{F}\mathbf{c} = \mathbf{S}\mathbf{c}\epsilon \quad (1.19)$$

Ces équations ont une solution non-triviale si l'équation séculaire est satisfaite :

$$\det |\mathbf{F} - \epsilon_a \mathbf{S}| = 0 \quad (1.20)$$

Les éléments de la matrice de Fock sont :

$$\begin{aligned} F_{ij} &= \langle i | \widehat{h}_1 | j \rangle + 2 \sum_u \int \theta_i^*(\mathbf{r}_1) \Psi_u^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \theta_j(\mathbf{r}_1) \Psi_u(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &\quad - \sum_u \int \theta_i^*(\mathbf{r}_1) \Psi_u^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_u(\mathbf{r}_1) \theta_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \end{aligned} \quad (1.21)$$

Le premier terme est une intégrale monoélectronique que l'on notera h_{ij} . Les deux autres termes sont des intégrales biélectroniques, que l'on peut exprimer avec la notation suivante :

$$\langle ij | kl \rangle = \int \theta_i^*(\mathbf{r}_1) \theta_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \theta_k(\mathbf{r}_1) \theta_l(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

On peut développer l'équation (1.21) à l'aide de la relation (1.13) :

$$\begin{aligned} F_{ij} &= h_{ij} + 2 \sum_u \sum_l \sum_m c_{lu}^* c_{mu} \langle il|jm \rangle - \sum_u \sum_l \sum_m c_{lu}^* c_{mu} \langle il|mj \rangle \\ &= h_{ij} + \sum_u \sum_l \sum_m c_{lu}^* c_{mu} (2\langle il|jm \rangle - \langle il|mj \rangle) \end{aligned} \quad (1.22)$$

Cette equation est couramment exprimée en fonction de la matrice de densité \mathbf{P}

$$F_{ij} = h_{ij} + \sum_l \sum_m P_{lm} (2\langle il|jm \rangle - \langle il|mj \rangle) \quad (1.23)$$

où les éléments de la matrice de densité P_{lm} représentent la densité électronique totale dans la région de recouvrement de θ_l et θ_m .

1.2 Théorie des perturbations

1.2.1 Méthode générale

Dans l'approche de Rayleigh-Schrödinger, l'opérateur hamiltonien \hat{H} est séparé en un opérateur hamiltonien de départ $\hat{H}^{(0)}$ et un opérateur de perturbation noté \hat{V} :

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{V} \quad (1.24)$$

Si l'on peut calculer les valeurs propres et les vecteurs propres exacts de $\hat{H}^{(0)}$, et si le spectre de $\hat{H}^{(0)}$ n'est pas trop différent de celui de \hat{H} , on considère l'équation

$$\hat{H}(\lambda) = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{V} \quad (1.25)$$

L'équation de Schrödinger avec cet opérateur hamiltonien est

$$\hat{H}(\lambda)|\Psi_0(\lambda)\rangle = E_0(\lambda)|\Psi_0(\lambda)\rangle \quad (1.26)$$

Les solutions exactes de $\hat{H}(\lambda)$ sont développées en séries de Taylor

$$\begin{aligned} |\Psi_0(\lambda)\rangle &= |\Phi_0^{(0)}\rangle + \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n |\Phi_0^{(n)}\rangle \\ E_0(\lambda) &= E_0^{(0)} + \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n E_0^{(n)} \end{aligned} \quad (1.27)$$

En insérant ces développements dans l'équation de Schrödinger et avec $\lambda = 0$, on se place dans le cas d'un calcul sans perturbation,

$$\widehat{H}^{(0)}|\Phi_0^{(0)}\rangle = E^{(0)}|\Phi_0^{(0)}\rangle \quad (1.28)$$

que l'on sait résoudre. Notre but est maintenant d'obtenir les expressions pour les corrections de perturbation $E_0^{(n)}$ et $\Phi_0^{(n)}$. On introduit la condition de normalisation intermédiaire :

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0^{(0)} | \Phi_0^{(n)} \rangle &= 0 \quad n > 0 \\ \langle \Phi_0^{(0)} | \Phi_0^{(0)} \rangle &= 1 \end{aligned} \quad (1.29)$$

$$(1.30)$$

afin que $\langle \Phi_0^{(0)} | \Psi_0(\lambda) \rangle = 1$. La plus basse valeur propre $E_0(\lambda)$ de $\widehat{H}(\lambda)$ satisfait la relation

$$E_0(\lambda) - E_0^{(0)} = \lambda \langle \Phi_0^{(0)} | \widehat{V} | \Psi_0(\lambda) \rangle \quad (1.31)$$

on trouve donc la relation de récurrence pour l'énergie de l'ordre n :

$$E_0^{(n)} = \langle \Phi_0^{(0)} | \widehat{V} | \Phi_0^{(n-1)} \rangle \quad n > 0 \quad (1.32)$$

avec comme cas particulier la contribution du premier ordre qui est

$$E_0^{(0)} = \langle \Phi_0^{(0)} | \widehat{H}^{(0)} | \Phi_0^{(0)} \rangle \quad (1.33)$$

En utilisant une base de fonctions propres de $\widehat{H}^{(0)}$, on introduit le rapport suivant :

$$R = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{|\Phi_i^{(0)}\rangle \langle \Phi_i^{(0)}|}{E_0^{(0)} - E_i^{(0)}} \quad (1.34)$$

qui est l'inverse de $E_0^{(0)} - \widehat{H}^{(0)}$ en supposant que $\Phi_0^{(0)}$ n'est pas dégénérée. En divisant l'équation (1.32) par $E_0^{(0)} - \widehat{H}^{(0)}$,

$$\begin{aligned} |\Phi_0^{(n)}\rangle &= \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{E_0^{(0)} - E_i^{(0)}} |\Phi_i^{(0)}\rangle \langle \Phi_i^{(0)} | \widehat{V} | \Phi_0^{(n-1)}\rangle \\ &\quad - \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{k=0}^n \frac{E_0^{(k)}}{E_0^{(0)} - E_i^{(0)}} |\Phi_i^{(0)}\rangle \langle \Phi_i^{(0)} | \Phi_0^{(n-k)}\rangle \\ &= R \widehat{V} |\Phi_0^{(n-1)}\rangle - \sum_{k=0}^n R |\Phi_0^{(n-k)}\rangle \end{aligned} \quad (1.35)$$

La correction de premier ordre sur la fonction d'onde est alors :

$$|\Phi_0^{(1)}\rangle = R\widehat{V}|\Phi_0^{(0)}\rangle \quad (1.36)$$

La correction de deuxième ordre sur l'énergie est :

$$\begin{aligned} E_0^{(2)} &= \langle \Phi_0^{(0)} | \widehat{V} | \Phi_0^{(1)} \rangle \\ E_0^{(2)} &= \langle \Phi_0^{(0)} | \widehat{V} R \widehat{V} | \Phi_0^{(0)} \rangle \end{aligned} \quad (1.37)$$

et sur la fonction d'onde :

$$\begin{aligned} |\Phi_0^{(2)}\rangle &= R\widehat{V}|\Phi_0^{(1)}\rangle - E_0^{(1)}R|\Phi_0^{(1)}\rangle \\ &= R\widehat{V}R\widehat{V}|\Phi_0^{(0)}\rangle - \langle \Phi_0^{(0)} | \widehat{V} | \Phi_0^{(0)} \rangle R^2\widehat{V}|\Phi_0^{(0)}\rangle \end{aligned} \quad (1.38)$$

1.2.2 Théorie de Møller-Plesset

Dans la théorie de Møller et Plesset[2], la méthode de Rayleigh-Schrödinger est appliquée à l'opérateur hamiltonien de Hartree-Fock dans le but de traiter la corrélation électronique par perturbation. On introduit les opérateurs suivants dans l'équation (1.24).

$$\begin{aligned} \widehat{H}^{(0)} &= \sum_i \widehat{f}_i \\ &= \sum_i h(i) + \sum_i v^{\text{HF}}(i) \end{aligned} \quad (1.39)$$

$$\begin{aligned} \widehat{V} &= \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} - \widehat{V}^{\text{HF}} \\ &= \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i v^{\text{HF}}(i) \end{aligned} \quad (1.40)$$

La fonction d'onde Hartree-Fock $\Psi_0 = \Phi_0^{(0)}$ est fonction propre de $\widehat{H}^{(0)}$.

$$\widehat{H}^{(0)}|\Psi_0\rangle = E_0^{(0)}|\Psi_0\rangle \quad (1.41)$$

$$E_0^{(0)} = \sum_i \epsilon_i \quad (1.42)$$

$$\begin{aligned} E_0^{(1)} &= \langle \Phi_0^{(0)} | \widehat{V} | \Phi_0^{(0)} \rangle \\ &= \langle \Phi_0^{(0)} | \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} | \Phi_0^{(0)} \rangle - \langle \Phi_0^{(0)} | \sum_i v^{\text{HF}}(i) | \Phi_0^{(0)} \rangle \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i \sum_j \langle ij || ij \rangle \end{aligned} \quad (1.43)$$

La somme de l'énergie d'ordre 0 et de l'énergie d'ordre 1 est l'énergie Hartree-Fock

$$E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \langle ij || ij \rangle \quad (1.44)$$

La première correction apparaît donc à l'ordre 2 :

$$E_0^{(2)} = \sum_{i=1}^n \frac{\langle \Phi_0^{(0)} | \widehat{V} | \Phi_0^{(i)} \rangle^2}{E_0^{(0)} - E_0^{(i)}} \quad (1.45)$$

Les $\Phi_0^{(i)}$ ne sont pas des simples excitations à cause du théorème de Brillouin puisque les spin-orbitales sont des fonctions propres de l'opérateur de Fock. On a donc

$$E_0^{(2)} = \sum_i^{n_{\text{occ}}} \sum_{j>i}^{n_{\text{occ}}} \sum_r^{n_{\text{virt}}} \sum_{s>r}^{n_{\text{virt}}} \frac{\langle ij || rs \rangle^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} \quad (1.46)$$

1.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité

L'idée directrice de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est que l'énergie d'un système d'électrons peut être écrite en terme de la densité de probabilité électronique à un électron, ρ . Pour un système de n électrons, $\rho(\mathbf{r})$ correspond à la densité électronique au point de l'espace \mathbf{r} . L'énergie électronique, $E[\rho]$, est une *fonctionnelle* de la densité électronique car à chaque fonction $\rho(\mathbf{r})$ est associée une seule énergie.

Le théorème d'Hohenberg-Kohn[3] ne donne pas la forme de la fonctionnelle, mais confirme l'existence de celle-ci. C'est le formalisme de Kohn-Sham[4] qui est utilisé dans ce but en utilisant des équations monoélectroniques. L'énergie d'un système peut être écrite de la façon suivante :

$$\begin{aligned} E[\rho] = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_{\text{occ}}} \int \Psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \Psi_i(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} - \sum_{I=1}^N \int \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} \rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \\ & + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \, d\mathbf{r} \, d\mathbf{r}' + E_{\text{XC}}[\rho] \end{aligned} \quad (1.47)$$

où les fonctions d'espace Ψ_i sont les orbitales Kohn-Sham (KS), solutions des équations données par la suite. La densité de charge exacte de l'état fondamental est donnée par :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{n_{\text{occ}}} |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.48)$$

Le premier terme de l'équation (1.47) est l'énergie cinétique des électrons. Le second terme est l'attraction électron-noyau et le troisième terme représente l'interaction coulombienne entre la distribution totale des charges en \mathbf{r} et \mathbf{r}' . Le dernier terme est un terme d'échange-corrélation qui est aussi une fonctionnelle de la densité, et qui prend en compte les interactions électron-électron non-classiques. La forme analytique de cette fonctionnelle n'est pas connue et nous devons donc utiliser des approximations.

Les orbitales KS sont obtenues par la résolution des équations de Kohn-Sham en appliquant un principe variationnel à l'énergie $E[\rho]$. Ces équations se présentent sous la forme suivante :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (1.49)$$

où les ϵ_i sont les énergies des orbitales KS, et V_{XC} est le potentiel d'échange-corrélation qui est la dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation :

$$V_{\text{XC}}[\rho] = \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho]}{\delta \rho} \quad (1.50)$$

Les équations KS sont résolues par la méthode du champ autocohérent (SCF). On donne une densité d'essai, comme la somme des densités atomiques par exemple, afin d'obtenir des orbitales KS de départ. Puis ces orbitales sont utilisées pour calculer une meilleure densité, jusqu'à ce que l'énergie totale ait convergé.

1.4 Méthodes Monte Carlo quantique

Il est d'usage de faire remonter à Fermi, en 1945, la possibilité théorique d'utiliser des méthodes stochastiques pour résoudre l'équation de Schrödinger. Cependant, d'un point de vue pratique ce n'est qu'en 1975 que fut publié par Anderson[5] le premier calcul pour une molécule (H_3^+) effectué à l'aide de marches aléatoires. Au cours des dernières années, les méthodes QMC se sont beaucoup développées. De nombreuses applications ont été présentées ; elles incluent entre autres la détermination de chemins réactionnels en chimie organique[6, 7], l'étude de clusters à grand nombre d'atomes[8, 9], la détermination de conformations de surfaces[10, 11, 12] *etc.* . . . La précision obtenue sur les énergies totales est impressionnante ; elle est d'une qualité au moins comparable et souvent meilleure que

celle obtenue avec les méthodes traditionnelles de grande précision (CCSD(T), CAS-PT2). La taille des systèmes traitables est également supérieure à celle des méthodes classiques. Par exemple, très récemment, en utilisant des méthodes de types $O(N)$ pour le QMC, le groupe de Livermore a été capable de simuler des agrégats mixtes Si-H contenant jusqu'à 984 électrons avec une précision remarquable[13].

Il est important de souligner que malgré ces succès, les méthodes QMC restent encore peu utilisées. Un certain nombre de raisons pratiques en sont à l'origine : absence de code généraliste, optimisation "à la main" de la fonction d'onde, volume de calcul assez important... Cependant, deux raisons plus fondamentales sont probablement d'une part l'absence actuelle de procédures d'optimisation de géométrie générale et efficace, et d'autre part la difficulté de calculer de manière contrôlée les différences d'énergie.

Le terme *Monte Carlo quantique* englobe plusieurs méthodes. La plus simple des ces méthodes est la méthode *Monte Carlo Variationnel* (VMC) décrite dans le premier paragraphe. Elle consiste à utiliser une méthode stochastique d'intégration pour évaluer les valeurs moyennes des observables d'une fonction d'essai. L'inconvénient de cette méthode, comme toute les méthodes variationnelles reposant sur le choix d'une fonction d'essai particulière, est que la précision du résultat dépend de la qualité de la fonction d'essai. Puis, nous discuterons les méthodes *Diffusion Monte Carlo* (DMC), où cet inconvénient est presque totalement éliminé (structure nodale approchée) par une technique de projection qui extrait la composante de l'état fondamental de la fonction d'essai.

Toutes les méthodes présentées ont l'avantage qu'aucune intégrale ne doit être calculée. Ceci permet d'utiliser des formes de fonction d'onde dont l'intégrale n'a pas à être connue. On peut donc se servir de bases d'orbitales de Slater et prendre en compte la corrélation avec un facteur de Jastrow de la forme $e^{-\alpha r_{ij}}$, ce qui est extrêmement difficile avec les méthodes post-Hartree-Fock analytiques.

1.4.1 Fondements statistiques

On définit un vecteur \mathbf{R} à $3N$ dimensions par

$$\mathbf{R} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (1.51)$$

où \mathbf{r}_i est le vecteur position de l'électron i dans l'espace usuel à trois dimensions. La densité de probabilité de trouver les électrons dans la configuration \mathbf{R} est notée $P(\mathbf{R})$, où

$$\begin{cases} P(\mathbf{R}) \geq 0 \\ \int P(\mathbf{R}) \, d\mathbf{R} = 1 \end{cases} \quad (1.52)$$

Soit $\{\mathbf{R}_m : m = 1, M\}$ un ensemble de configurations indépendantes (ou *mar-
cheurs*), distribuées selon la distribution de probabilité $P(\mathbf{R})$. On définit une nouvelle variable aléatoire Z_f par

$$Z_f = \frac{1}{M} \sum_i f(\mathbf{R}_i) \quad (1.53)$$

où $f(\mathbf{R})$ est une fonction avec une moyenne μ_f et une variance σ_f^2 définies par

$$\mu_f = \int f(\mathbf{R}) P(\mathbf{R}) \, d\mathbf{R} \quad (1.54)$$

$$\sigma_f^2 = \int [f(\mathbf{R}) - \mu_f]^2 P(\mathbf{R}) \, d\mathbf{R} \quad (1.55)$$

D'après le théorème de la limite-centrale, pour un nombre M assez grand de configurations indépendantes, la variable aléatoire Z_f est distribuée selon la loi normale avec une moyenne μ_f et un écart type σ_f/\sqrt{M} . Ceci implique que quelque soit $P(\mathbf{R})$ (intégrable), la moyenne d'une grande quantité de mesures d'une fonction de \mathbf{R} est un bon estimateur de la valeur moyenne de cette fonction par rapport à $P(\mathbf{R})$. De plus, l'erreur sur la moyenne décroît en $1/\sqrt{M}$, indépendamment de la dimension de l'intégrale. Ces idées peuvent être appliquées à l'évaluation d'intégrales du type

$$I = \int g(\mathbf{R}) \, d\mathbf{R} \quad (1.56)$$

On introduit d'abord une densité de probabilité de référence $P(\mathbf{R})$, vérifiant les contraintes (1.52). On peut alors réécrire l'intégrale I sous la forme

$$I = \int f(\mathbf{R}) P(\mathbf{R}) \, d\mathbf{R} \quad (1.57)$$

où $f(\mathbf{R}) = g(\mathbf{R})/P(\mathbf{R})$. La valeur de I peut être obtenue en engendrant une infinité de configurations indépendantes à partir de la distribution $P(\mathbf{R})$, et en calculant la moyenne de l'échantillon :

$$I = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M f(\mathbf{R}_m) \quad (1.58)$$

En pratique, l'estimation de I est obtenue à partir d'un très grand nombre de configurations tirées au hasard selon $P(\mathbf{R})$:

$$I_M = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M f(\mathbf{R}_m) \quad (1.59)$$

La variance de l'estimateur I_M de l'intégrale est

$$\frac{\sigma_f^2}{M} = \frac{1}{M(M-1)} \sum_{m=1}^M \left[f(\mathbf{R}_m) - \frac{1}{M} \sum_{n=1}^M f(\mathbf{R}_n) \right]^2, \quad (1.60)$$

ce qui correspond à une estimation de l'intégrale I donnée par $I_M \pm \sigma_f/\sqrt{M}$.

Un choix judicieux de la densité de probabilité de référence $P(\mathbf{R})$ peut considérablement réduire la variance pour un échantillon de taille fixée. Sans entrer dans les détails, il est clair qu'un bon choix apparaissant proche de l'optimal correspond à

$$P(\mathbf{R}) = \frac{|g(\mathbf{R})|}{\int |g(\mathbf{R})| d\mathbf{R}} \quad (1.61)$$

La démarche qui consiste à choisir judicieusement la probabilité de référence, et donc à augmenter de manière très significative l'efficacité des simulations, est connue dans la littérature sous le terme de *méthode d'échantillonnage selon l'importance*[14].

1.4.2 L'algorithme de Metropolis

L'algorithme de Metropolis est un algorithme général permettant d'échantillonner n'importe quelle fonction positive et intégrable.

Cet algorithme engendre, pour M marcheurs, une séquence de points \mathbf{R}_m en déplaçant chaque marcheur m selon les règles suivantes :

1. Le marcheur est placé à la position $\mathbf{R}_{m,0}$
2. On effectue un mouvement vers une nouvelle position \mathbf{R}'_m , choisie à partir d'une fonction de densité de probabilité $T(\mathbf{R}_m \rightarrow \mathbf{R}'_m)$. Après ce mouvement, la probabilité que le marcheur initialement en \mathbf{R}_m se trouve dans l'élément de volume $d\mathbf{R}'_m$ est $T(\mathbf{R}_m \rightarrow \mathbf{R}'_m) d\mathbf{R}'_m$.
3. Ce mouvement est accepté avec une probabilité $A(\mathbf{R}_m \rightarrow \mathbf{R}'_m)$ définie par

$$A(\mathbf{R}_m \rightarrow \mathbf{R}'_m) = \min \left(1, \frac{T(\mathbf{R}'_m \rightarrow \mathbf{R}_m)P(\mathbf{R}'_m)}{T(\mathbf{R}_m \rightarrow \mathbf{R}'_m)P(\mathbf{R}_m)} \right) \quad (1.62)$$

Si le point \mathbf{R}'_m est accepté, il devient le point suivant de la marche aléatoire.

Si le point est refusé, le point suivant de la marche est \mathbf{R}_m (le marcheur reste à la même position).

4. On retourne à l'étape (2)

Les premiers points engendrés par cet algorithme dépendent trop du choix du point de départ. Une longueur de trajectoire d est nécessaire pour que la position \mathbf{R}_d soit décorrélée de la position \mathbf{R}_0 . Au bout d'un certain temps, la distribution des marcheurs arrive à un état d'équilibre où le nombre de marcheurs dans un élément de volume $d\mathbf{R}$ est égal à $n(\mathbf{R}) d\mathbf{R}$. Puisque la probabilité que le marcheur m en \mathbf{R} soit déplacé en $d\mathbf{R}'$ est $A(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}')T(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}') d\mathbf{R}'$, le nombre moyen de marcheurs se déplaçant de $d\mathbf{R}$ à $d\mathbf{R}'$ en un pas est

$$A(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}')T(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}') d\mathbf{R}' d\mathbf{R} = A(\mathbf{R}' \rightarrow \mathbf{R})T(\mathbf{R}' \rightarrow \mathbf{R}) d\mathbf{R} d\mathbf{R}' \quad (1.63)$$

et la distribution d'équilibre satisfait la relation

$$\frac{n(\mathbf{R})}{n(\mathbf{R}')} = \frac{A(\mathbf{R}' \rightarrow \mathbf{R})T(\mathbf{R}' \rightarrow \mathbf{R})}{A(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}')T(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}')} \quad (1.64)$$

Puisque que le rapport des probabilités d'acceptation issues de l'algorithme de Metropolis est

$$\frac{A(\mathbf{R}' \rightarrow \mathbf{R})}{A(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}')} = \frac{T(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}')P(\mathbf{R})}{T(\mathbf{R}' \rightarrow \mathbf{R})P(\mathbf{R}')} \quad (1.65)$$

on a

$$\frac{n(\mathbf{R})}{n(\mathbf{R}')} = \frac{P(\mathbf{R})}{P(\mathbf{R}')} \quad (1.66)$$

La densité d'équilibre des marcheurs $n(\mathbf{R})$ est donc proportionnelle à $P(\mathbf{R})$, et la probabilité de trouver un marcheur en $d\mathbf{R}$ est $P(\mathbf{R}) d\mathbf{R}$.

1.4.3 Monte Carlo Variationnel (VMC)

On dispose d'une fonction d'onde d'essai Ψ_T qui est une bonne approximation de la fonction d'onde exacte de l'état fondamental, par exemple une fonction d'onde Hartree-Fock.

La valeur moyenne de l'opérateur hamiltonien \hat{H} appliqué à la fonction d'essai Ψ_T donne une limite supérieure de l'énergie de l'état fondamental :

$$E_v = \frac{\int \Psi_T^*(\mathbf{R}) \hat{H} \Psi_T(\mathbf{R}) d\mathbf{R}}{\int \Psi_T^*(\mathbf{R}) \Psi_T(\mathbf{R}) d\mathbf{R}} \geq E_0 \quad (1.67)$$

Cette valeur est calculée en utilisant l'algorithme de Metropolis, à l'aide de l'équation suivante :

$$E_v = \frac{\int |\Psi_T(\mathbf{R})|^2 E_L(\mathbf{R}) d\mathbf{R}}{\int |\Psi_T(\mathbf{R})|^2 d\mathbf{R}} \equiv \langle E_L(\mathbf{R}) \rangle_{\Psi_T^2} \quad (1.68)$$

où E_L est l'énergie locale, définie par

$$E_L(\mathbf{R}) = \frac{\hat{H}\Psi_T(\mathbf{R})}{\Psi_T(\mathbf{R})} \quad (1.69)$$

L'énergie locale a la propriété d'être constante lorsque Ψ_T est une fonction propre de \hat{H} . Cette propriété nous permet de dire que pour une fonction propre de \hat{H} , on peut obtenir exactement son énergie ou, en d'autres termes, la variance de l'énergie locale est nulle. C'est ce que l'on appelle le *Principe de Zéro Variance*.

L'algorithme de Metropolis est utilisé pour échantillonner un ensemble de points $\{\mathbf{R}_m : m = 1, M\}$ sur la densité de probabilité de l'espace des configurations $P(\mathbf{R})$, tel que

$$P(\mathbf{R}) = \frac{|\Psi_T(\mathbf{R})|^2}{\int |\Psi_T(\mathbf{R})|^2 d\mathbf{R}} \quad (1.70)$$

À chaque pas de la marche aléatoire l'énergie locale $E_L(\mathbf{R})$ est calculée, et l'énergie moyenne est accumulée :

$$E_v = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M E_L(\mathbf{R}) \quad (1.71)$$

En pratique les déplacements effectués ont une composante déterministe et une composante aléatoire. La composante déterministe (terme de *drift*) permet de diriger la marche aléatoire vers les zones de forte densité, ce qui accélère la convergence par rapport à une simulation de Monte Carlo directe. La partie aléatoire est échantillonné à l'aide d'une fonction gaussienne centrée sur la configuration courante, et dont la largeur est choisie de telle façon que la probabilité d'acceptation soit voisine de 50%, ou telle que la constante de diffusion de la marche aléatoire soit maximale.

1.4.4 L'optimisation de la fonction d'onde par la minimisation de la variance

La variance de l'énergie locale, définie par

$$\sigma^2[\Psi_T] = \int [\hat{H}\Psi_T(\mathbf{R})]^2 d\mathbf{R} - \left[\int \Psi_T(\mathbf{R})\hat{H}\Psi_T(\mathbf{R}) dR \right]^2 \quad (1.72)$$

est un estimateur de la qualité de la fonction d'onde. Plus la fonction d'onde est loin d'un état propre, plus la variance de l'énergie locale est grande. Donc, pour la fonction d'onde exacte la variance est nulle.

Dans les calculs utilisant les méthodes traditionnelles (Hartree-Fock, DFT, . . .), optimiser la fonction d'onde consiste à faire varier des paramètres (coefficients des orbitales moléculaires, poids des configurations, . . .) dans le but de minimiser l'énergie totale du système. Avec les méthodes QMC, on peut considérer la variance de l'énergie locale comme un estimateur de la qualité de la fonction d'onde. Donc l'optimisation des paramètres variationnels peut se faire en réduisant le plus possible la variance de l'énergie locale vers sa limite inférieure, zéro.

Nature de la fonction d'onde d'essai

Dans les calculs qui suivent, nous avons utilisé des fonctions d'onde Hartree-Fock sur des bases de fonctions gaussiennes, calculées à l'aide du programme GAMESS[15]. À ces fonctions d'essai, on affecte un *facteur de Jastrow* qui prend en compte la corrélation :

$$\Psi_T = D_\alpha D_\beta e^J \quad (1.73)$$

D_α et D_β sont les déterminants de Slater de la fonction Hartree-Fock, et e^J est le facteur de Jastrow. Une forme minimale typique pour le facteur de Jastrow est la suivante :

$$J = \sum_i^{N_{\text{elec}}} \sum_{j>i}^{N_{\text{elec}}} C(r_{ij}) - \sum_i^{N_{\text{elec}}} \sum_M^{N_{\text{nucl}}} P_M(r_{iM}) \quad (1.74)$$

$C(r_{ij})$ est le terme de cusp électron-électron :

$$C(r_{ij}) = a_\sigma \frac{r_{ij}}{1 + b_\sigma r_{ij}} \quad (1.75)$$

Le couple (a_σ, b_σ) prend la valeur $(a_{\uparrow\uparrow}, b_{\uparrow\uparrow})$ si les électrons i et j sont de même spin ($\alpha\alpha$ ou $\beta\beta$), sinon il prend la valeur $(a_{\uparrow\downarrow}, b_{\uparrow\downarrow})$ si les électrons i et j sont de spins opposés ($\alpha\beta$ ou $\beta\alpha$). P_{im} est le terme de pénétration électron-noyau qui permet essentiellement de corriger la densité $\rho(\mathbf{r})$:

$$P_M(r_{im}) = p_M r_{iM} \quad (1.76)$$

Nous avons également considéré des formes plus sophistiquées incluant des développements systématiques en puissances de r_{ij} et de r_{iM} , ainsi que des termes à trois corps couplant r_{ij} et r_{iM} . Nous n'entrerons pas ici dans les détails[16].

Ainsi, les paramètres variationnels sont les coefficients des orbitales moléculaires, et les paramètres du facteur de Jastrow. En pratique, les coefficients des orbitales moléculaires ne sont pas optimisés, à cause de leur nombre important (contrôle du calcul plus délicat).

On dispose d'un nombre constant de marcheurs obtenus d'après l'échantillonnage de la densité résultant de la fonction d'essai, c'est-à-dire de la fonction d'onde Hartree-Fock : les paramètres du facteur de Jastrow (cusp et pénétration) sont tous nuls. Au cours de l'optimisation, on ne déplace pas les marcheurs. Le calcul de l'énergie et de la variance est toujours effectué sur le même jeu de marcheurs. On utilise un optimiseur de type gradient conjugué ou simplexe pour minimiser la variance en faisant varier les paramètres du facteur de Jastrow. Lorsque le minimiseur a convergé, les paramètres obtenus sont ceux qui minimisent la variance pour un jeu de configurations qui échantillonne bien la densité de la fonction d'essai, mais moins bien celle de la fonction optimisée. Il est donc nécessaire de réaliser une simulation avec la nouvelle fonction d'onde, puis de l'optimiser à nouveau, jusqu'à ce que la variance et l'énergie ne varient plus. Cette méthode, dite de *l'échantillonnage corrélé*[17] ou *Monte Carlo différentiel*, nous permet d'une part de réduire énormément le temps de calcul en évitant de refaire une simulation pour chaque calcul de l'énergie, et d'autre part, grâce à la corrélation entre les marcheurs, la différence $\langle E_L^{(\Psi_i)} \rangle - \langle E_L^{(\Psi_j)} \rangle$ a une variance plus faible que si les énergies étaient calculées à partir de deux jeux de marcheurs indépendants, ce qui guide mieux les paramètres vers le minimum de la variance.

Au préalable, nous avons ajouté des fonctions de Slater à l'ensemble des fonctions base, initialement constitué de fonctions gaussiennes (base *mixte* STO et

GTO). Les orbitales moléculaires (OM) $1s$ de cœur autour de chaque atome sont décomposées sur la base STO de Koga *et al*[18], et les autres OM sont exprimées sur la base GTO. En effet, les fonctions gaussiennes n'ont pas de cusp en leur centre, donc toute la région proche des noyaux est très mal décrite par celles-ci. Ce choix de fonctions nous a permis de réduire la variance d'un facteur 5 avant de commencer l'optimisation du facteur de Jastrow.

1.4.5 Diffusion Monte Carlo (DMC)

Dans cette partie, nous présentons la méthode DMC avec nœuds fixés. Cette méthode est la méthode de référence pour effectuer des calculs au-delà de la méthode variationnelle (VMC). Elle permet d'éliminer presque entièrement la dépendance des calculs d'énergie par rapport à la fonction d'essai, l'erreur résiduelle étant uniquement due à sa structure nodale approchée.

Méthode de projection

On commence par écrire l'équation de Schrödinger en temps imaginaire

$$-\frac{\partial\Phi(\mathbf{R},t)}{\partial t} = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{R}) - E_T \right] \Phi(\mathbf{R},t) \quad (1.77)$$

où $V(\mathbf{R})$ est l'énergie potentielle de la molécule et E_T est une estimation de l'énergie de l'état fondamental. En exprimant la fonction d'onde $\Phi(\mathbf{R},t)$ sur une base complète de fonctions propres de l'opérateur hamiltonien,

$$\Phi(\mathbf{R},t) = \sum_i c_i(t)\Phi_i(\mathbf{R}) \quad (1.78)$$

avec

$$c_i(t) = \langle \Phi_i(\mathbf{R}) | \Phi(\mathbf{R},0) \rangle e^{-t(E_i - E_T)} \quad (1.79)$$

on a :

$$\Phi(\mathbf{R},t) = \sum_i c_i e^{-(E_i - E_T)t} \Phi_i(\mathbf{R}) \quad (1.80)$$

où E_i sont les valeurs propres correspondant aux états propres $\Phi_i(\mathbf{R})$.

Pour un temps imaginaire t suffisamment long, parmi les termes avec un coefficient c_i non-nul, seul celui de plus basse énergie subsiste, tous les autres termes

tendent vers zéro. La solution asymptotique de l'équation (1.77) est

$$\Phi(\mathbf{R}, t) = c_0 e^{-(E_0 - E_T)t} \Phi_0(\mathbf{R}) \quad (1.81)$$

Si E_T est ajusté comme la valeur de l'énergie exacte de l'état fondamental, la solution asymptotique est l'état fondamental exact. En revanche, si la fonction d'onde d'essai est orthogonale à $\Phi_0(\mathbf{R})$, on a $c_0 = 0$, et la solution asymptotique devient l'état excité de plus basse énergie avec un coefficient c_i non-nul.

Interprétation en terme de diffusion/branchement

On peut réécrire l'équation (1.77) comme

$$\frac{\partial \Phi(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 \Phi(\mathbf{R}, t) - [V(\mathbf{R}) - E_T] \Phi(\mathbf{R}, t) \quad (1.82)$$

Le premier terme de cette équation peut être assimilé à une équation de diffusion dans l'espace des $3N$ coordonnées où $\Phi(\mathbf{R}, t)$ joue le rôle de la densité de particules qui diffusent, et le facteur $D = 1/2$ devant l'opérateur laplacien correspond au coefficient de diffusion. Une telle équation peut être facilement simulée avec une marche aléatoire des particules dans l'espace des configurations. Le second terme ressemble, quant à lui, à une équation de vitesse décrivant un processus de mort et de naissance d'individus dans une population. Ainsi, l'équation (1.82) peut être simulée par la combinaison d'un processus de diffusion et d'un processus de branchement, dans lequel le nombre de particules diffusant augmente ou diminue de façon à réduire la densité de probabilité dans les régions où $V(\mathbf{R})$ est grand et à l'augmenter dans les zones d'énergie potentielle favorable.

L'approximation des nœuds fixés

Pour que l'interprétation en terme de diffusion reste valide, il faut que $\Phi(\mathbf{R}, t)$, qui représente une densité de particules dans l'équation (1.82), reste d'un signe constant (choisi positif) dans tout l'espace. Cette méthode paraît donc restreinte aux systèmes bosoniques dont la fonction d'onde fondamentale n'admet pas de zéros (*nœuds*). Compte tenu du caractère antisymétrique de la fonction d'onde des fermions, la fonction d'onde est nécessairement négative dans certaines régions de l'espace à $3N$ dimensions. La méthode des nœuds fixés consiste à séparer la

simulation des régions positives et négatives de la fonction d'essai et à interdire la diffusion à travers une hypersurface nodale.

On fait une approximation, appelée *approximation des nœuds fixes* (Fixed-Node DMC), qui consiste à effectuer la simulation DMC en utilisant les nœuds de la fonction d'essai. Cette approximation nous donne la meilleure énergie possible pour l'hypersurface nodale de la fonction d'essai. On peut donc voir la méthode FN-DMC comme une méthode variationnelle qui donne la valeur exacte de l'énergie si l'hypersurface nodale est exacte. Dans la majorité des cas, l'hypersurface nodale de la fonction d'essai (\sim Hartree-Fock) est peu différente celle de la fonction exacte, donc les énergies obtenues sont très proches des valeurs exactes.

Reformulation avec la fonction de Green

L'équation de Schrödinger en temps imaginaire est la suivante :

$$-\frac{\partial}{\partial t}\Phi(\mathbf{R}, t) = (\hat{H} - E_T)\Phi(\mathbf{R}, t) \quad (1.83)$$

où t est une variable réelle qui mesure la propagation en temps imaginaire. On cherche une solution de l'équation de Schrödinger sous forme intégrale :

$$\Phi(\mathbf{R}, t + \tau) = \int G(\mathbf{R}' \rightarrow \mathbf{R}, \tau)\Phi(\mathbf{R}', t) d\mathbf{R}' \quad (1.84)$$

où $G(\mathbf{R}' \rightarrow \mathbf{R}, \tau)$ est une fonction de Green. L'équation à résoudre est donc

$$-\frac{\partial}{\partial t}G(\mathbf{R}' \rightarrow \mathbf{R}, t) = (\hat{H} - E_T)G(\mathbf{R}' \rightarrow \mathbf{R}, t) \quad (1.85)$$

et l'on trouve

$$G(\mathbf{R}' \rightarrow \mathbf{R}, \tau) = e^{-\tau\hat{H}} = \sum_i |\Phi_i\rangle e^{-\tau E_i} \langle \Phi_i| \quad (1.86)$$

$\{\Phi_i\}$ et $\{E_i\}$ dénotent les ensembles complets des fonctions propres et des valeurs propres de \hat{H} .

Lorsque $\tau \rightarrow \infty$, l'opérateur $e^{-\tau(\hat{H}-E_T)}$ projette l'état fondamental $|\Phi_0\rangle$ qui a un recouvrement non-nul avec la fonction d'onde d'essai choisie.

$$\begin{aligned} \lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle \mathbf{R} | e^{-\tau(\hat{H}-E_T)} | \Phi(\mathbf{R}, 0) \rangle &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \int G(\mathbf{R}' \rightarrow \mathbf{R}, \tau) \Phi(\mathbf{R}, 0)(\mathbf{R}') d\mathbf{R}' \\ &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \sum_i |\Phi_i(\mathbf{R})\rangle e^{-\tau(E_i-E_T)} \langle \Phi_i | \Phi(\mathbf{R}, 0) \rangle \\ &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \Phi_0(\mathbf{R}) e^{-\tau(E_0-E_T)} \langle \Phi_0 | \Phi(\mathbf{R}, 0) \rangle \quad (1.87) \end{aligned}$$

En ajustant E_T égal à E_0 , on rend constant le facteur exponentiel et on fait disparaître les termes supérieurs, car leur énergie est supérieure à E_0 .

Considérons l'hamiltonien complet qui inclut les termes d'énergie cinétique et potentielle. Lorsque les particules interagissent, dans la majorité des cas on ne connaît pas l'expression exacte de la fonction de Green, et il faut avoir recours à des approximations, comme la formule de Trotter-Suzuki[19, 20, 21] :

$$e^{-\tau(\hat{A}+\hat{B})} = e^{-\tau\hat{B}/2}e^{-\tau\hat{A}}e^{-\tau\hat{B}/2} + \mathcal{O}[\tau^3] \quad (1.88)$$

Si l'on écrit $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$, on a :

$$\begin{aligned} G(\mathbf{R}' \rightarrow \mathbf{R}, \tau) &= \langle \mathbf{R} | e^{-\tau(\hat{T}+\hat{V}-E_T)} | \mathbf{R}' \rangle \\ &\approx e^{-\tau(\hat{V}-E_T)/2} \langle \mathbf{R} | e^{-\tau\hat{T}} | \mathbf{R}' \rangle e^{-\tau(\hat{V}-E_T)/2} \end{aligned} \quad (1.89)$$

Lorsque τ est petit, on a :

$$G(\mathbf{R}' \rightarrow \mathbf{R}, t) \approx (2\pi\tau)^{-3N/2} e^{-\frac{1}{2\tau}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')^2} e^{-\frac{\tau}{2}(V(\mathbf{R})+V(\mathbf{R}')-2E_T)} \quad (1.90)$$

où l'erreur est proportionnelle à τ^3 . Le facteur

$$P = e^{-\frac{\tau}{2}[V(\mathbf{R})+V(\mathbf{R}')-2E_T]} \quad (1.91)$$

agit comme une renormalisation de la fonction de Green en fonction du temps. On utilise l'algorithme de branchement *mort/naissance* où P détermine le nombre de marcheurs qui survivent jusqu'au pas suivant[22] selon la règle suivante : le nombre de marcheurs au pas suivant est $M = E[P + \eta]$ où E est la partie entière et η un nombre aléatoire entre 0 et 1.

D'après l'équation (1.91), on remarque que les marcheurs vont être multipliés dans les régions d'énergie potentielle favorable, et qu'ils vont disparaître dans les régions d'énergie potentielle défavorable. L'énergie de référence E_T détermine la renormalisation asymptotique et contrôle donc la population totale des marcheurs.

1.4.6 Méthode Pure Diffusion Monte Carlo (PDMC)

Dans cette méthode, le processus de mort/naissance est remplacé par une fonction de poids associés aux marcheurs[23, 24]. La marche aléatoire est effectuée sans branchement, et donc avec une population de marcheurs constante.

En partant de l'équation (1.84), avec une distribution $\Phi(\mathbf{R}, 0)$ échantillonnée à partir de Ψ^2 , la première itération nous donne :

$$\begin{aligned}\Phi(\mathbf{R}', \delta\tau) &= \int G(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}', \delta\tau) \Phi(\mathbf{R}, 0) \, d\mathbf{R} \\ &= \int G_{\text{diff}}(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}', \delta\tau) G_B(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}', \delta\tau) \Psi^2(\mathbf{R}) \, d\mathbf{R}\end{aligned}\quad (1.92)$$

En itérant cette équation n fois, on visite les états intermédiaires $\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{n-1}$. La distribution finale est donnée en fonction des états intermédiaires :

$$\begin{aligned}\Phi(\mathbf{R}_n, n\delta\tau) &= \int G_{\text{diff}}(\mathbf{R}_{n-1} \rightarrow \mathbf{R}_n, \delta\tau) G_B(\mathbf{R}_{n-1} \rightarrow \mathbf{R}_n, \delta\tau) \, d\mathbf{R}_{n-1} \\ &\times \int G_{\text{diff}}(\mathbf{R}_{n-2} \rightarrow \mathbf{R}_{n-1}, \delta\tau) G_B(\mathbf{R}_{n-2} \rightarrow \mathbf{R}_{n-1}, \delta\tau) \, d\mathbf{R}_{n-2} \times \dots \\ &\times \int G_{\text{diff}}(\mathbf{R}_0 \rightarrow \mathbf{R}_1, \delta\tau) G_B(\mathbf{R}_0 \rightarrow \mathbf{R}_1, \delta\tau) \Psi^2(\mathbf{R}_0) \, d\mathbf{R}_0\end{aligned}\quad (1.93)$$

Si l'on définit $w(\mathbf{R}_i)$ comme la valeur du branchement de la fonction de Green par rapport au pas précédent

$$w(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_{i-1}) = G_B(\mathbf{R}_{i-1} \rightarrow \mathbf{R}_i, \delta\tau) \quad (1.94)$$

on peut réécrire l'équation (1.93) :

$$\begin{aligned}\Phi(\mathbf{R}_n, n\delta\tau) &= \int G_{\text{diff}}(\mathbf{R}_{n-1} \rightarrow \mathbf{R}_n, \delta\tau) \dots \int G_{\text{diff}}(\mathbf{R}_0 \rightarrow \mathbf{R}_1, \delta\tau) \\ &\times \left[\prod_{i=1}^n w(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_{i-1}) \right] \Psi^2(\mathbf{R}_0) \, d\mathbf{R}_{n-1} \, d\mathbf{R}_{n-2} \dots \, d\mathbf{R}_0\end{aligned}\quad (1.95)$$

Ainsi, on remarque dans l'équation précédente que le poids à associer à chaque marcheur est le poids cumulatif $W(\mathbf{R}_0 \dots \mathbf{R}_n)$ des poids de branchements, défini par

$$W(\mathbf{R}_0, \dots, \mathbf{R}_n) = \prod_{i=1}^n w(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_{i-1}) \quad (1.96)$$

On peut noter que la marche aléatoire effectuée entre \mathbf{R}_0 et \mathbf{R}_n est réalisée par un algorithme VMC propagé par G_{diff} , qui génère donc la distribution Ψ^2 . En revanche, on calcule les observables en utilisant les poids :

$$E_{0,\text{PDMC}} = \frac{\int \Psi^2(\mathbf{R}_0) W(\mathbf{R}_0, \dots, \mathbf{R}_n) E_L(\mathbf{R}_0) \, d\mathbf{R}_0}{\int \Psi^2(\mathbf{R}_0) W(\mathbf{R}_0, \dots, \mathbf{R}_n) \, d\mathbf{R}_0} \quad (1.97)$$

$$= \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{\sum_{l=1}^M E_L(\mathbf{R}_{l,0}) W(\mathbf{R}_{l,0}, \dots, \mathbf{R}_{l,n})}{\sum_{l=1}^M W(\mathbf{R}_{l,0}, \dots, \mathbf{R}_{l,n})} \quad (1.98)$$

1.4.7 Méthode Stochastic Reconfiguration Monte Carlo (SRMC)

Dans la méthode PDMC, le fait de remplacer le branchement par des poids possède quelques inconvénients pour les longues simulations. Les poids cumulatifs de certains marcheurs peuvent devenir extrêmement grands, et d'autres peuvent s'annuler. On peut atteindre la limite où la valeur de l'énergie est dominée par un seul marcheur à cause de l'hétérogénéité des poids. Hetherington[25] a proposé une solution pour éviter la divergence de la méthode PDMC. On introduit la notion de poids global

$$\Omega(\mathbf{R}_i) = \frac{1}{M} \sum_{l=1}^M w(\mathbf{R}_{l,i}) \quad (1.99)$$

qui est un poids associé à la population totale des M marcheurs en fonction de leurs poids individuels. On peut réexprimer les poids des marcheurs en fonction du poids global

$$w(\mathbf{R}_{l,i}) = \tilde{w}(\mathbf{R}_{1,i}, \dots, \mathbf{R}_{M,i}) \Omega(\mathbf{R}_i) \quad (1.100)$$

$$\tilde{w}(\mathbf{R}_{1,i}, \dots, \mathbf{R}_{M,i}) = \frac{w(\mathbf{R}_{l,i})}{\Omega(\mathbf{R}_i)} \quad (1.101)$$

Ainsi, le poids global est un poids associé à tous les marcheurs. Pour prendre en compte le nouveau poids $\tilde{w}(\mathbf{R}_{l,i})$, une étape de *reconfiguration* est nécessaire : à chaque pas, la population des M marcheurs est reconfigurée en sélectionnant avec une probabilité proportionnelle à $\tilde{w}(\mathbf{R}_{l,i})$ le même nombre M de marcheurs.

Récemment, Calandra-Buonaura et Sorella[26], et Assaraf *et al*[27] ont apporté une modification au modèle d'Hetherington dans le but de limiter les fluctuations des poids. En minimisant nombre de reconfigurations, l'efficacité de la simulation est augmentée de manière significative.

1.4.8 Estimateurs approchés de la densité exacte

La valeur d'un estimateur d'une observable A , obtenue à partir de la densité de la fonction d'onde exacte Φ_0 , est donnée par :

$$A_p = \frac{\langle \Phi_0 | A | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle} \quad (1.102)$$

Cet estimateur est appelé *estimateur pur*, par opposition à l'*estimateur mixte* obtenu à partir d'un calcul DMC :

$$A_m = \frac{\langle \Phi_0 | A | \Psi_T \rangle}{\langle \Phi_0 | \Psi_T \rangle} \quad (1.103)$$

On définit également l'*estimateur variationnel* obtenu par le calcul VMC :

$$A_v = \frac{\langle \Psi_T | A | \Psi_T \rangle}{\langle \Psi_T | \Psi_T \rangle} \quad (1.104)$$

L'estimateur mixte et l'estimateur variationnel sont des approximations de l'estimateur pur. Toutefois, il est possible de combiner ces deux estimateurs pour obtenir une meilleure approximation de l'estimateur pur. Començons par écrire l'égalité suivante :

$$\langle \Phi_0 - \Psi_T | A | \Phi_0 - \Psi_T \rangle = \langle \Phi_0 | A | \Phi_0 \rangle - 2\langle \Phi_0 | A | \Psi_T \rangle + \langle \Psi_T | A | \Psi_T \rangle \quad (1.105)$$

On choisit la fonction d'onde d'essai Ψ_T telle que $\langle \Psi_T | \Psi_T \rangle = 1$, et on cherche la fonction d'onde exacte Φ_0 telle que $\langle \Phi_0 | \Psi_T \rangle = 1$ (pas de perte de généralité).

$$\langle \Phi_0 - \Psi_T | A | \Phi_0 - \Psi_T \rangle = \langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle A_p - 2A_m + A_v \quad (1.106)$$

Par ailleurs,

$$\langle \Phi_0 - \Psi_T | \Phi_0 - \Psi_T \rangle = \langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle - 2\langle \Phi_0 | \Psi_T \rangle + \langle \Psi_T | \Psi_T \rangle \quad (1.107)$$

$$= \langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle - 1 \quad (1.108)$$

Donc $\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle = 1 + O[(\Phi_0 - \Psi)^2]$. Ainsi, on obtient

$$\langle \Phi_0 - \Psi_T | A | \Phi_0 - \Psi_T \rangle = \frac{\langle \Phi_0 | A | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle} - 2\frac{\langle \Phi_0 | A | \Psi_T \rangle}{\langle \Phi_0 | \Psi_T \rangle} + \frac{\langle \Psi_T | A | \Psi_T \rangle}{\langle \Psi_T | \Psi_T \rangle} \quad (1.109)$$

$$= O[(\Phi_0 - \Psi)^2] \quad (1.110)$$

On trouve une valeur de l'estimateur pur, approchée au deuxième ordre

$$A_p = 2A_m - A_v + O[(\Phi_0 - \Psi)^2] \quad (1.111)$$

1.5 Méthodes de régularisation

Les simulations QMC engendrent l'apparition de bruit statistique dans les données. Dans le cadre du développement d'une méthode d'analyse de la densité

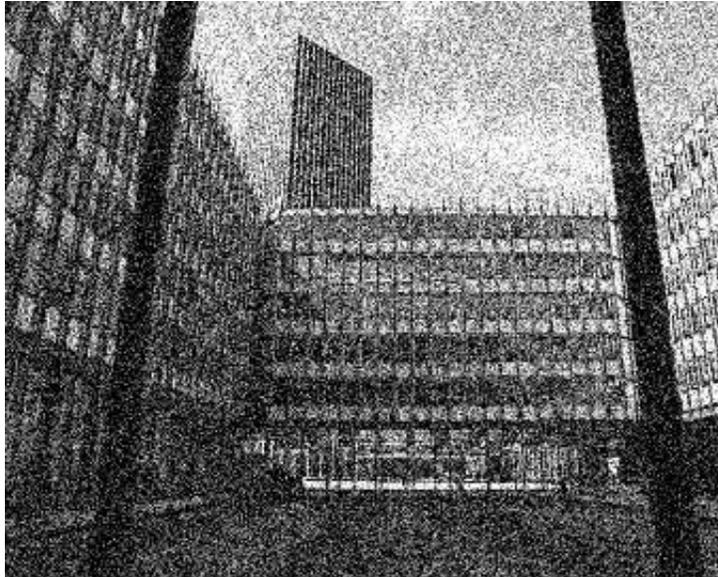


Fig. 1.1 — *Image d'origine.*

issue des calculs Monte Carlo quantique présentée au chapitre 4, nous avons dû faire appel aux algorithmes présentés dans ce paragraphe.

Trois opérateurs de réduction du bruit, appelés *filtres* sont présentés : les filtres “*moyenne mobile*” et *gaussien* qui sont des opérateurs linéaires, et le filtre médian. On note $u_0(x, y, z)$ les valeurs de la fonction bruitée et $u(x, y, z)$ les valeurs de la fonction régularisée. L'image présentée sur la figure 1.1 est une image bruitée, à laquelle nous appliquerons chacun des filtres à titre d'exemple.

1.5.1 Filtre “moyenne mobile”

Pour chaque valeur de $u_0(x, y, z)$, $u(x, y, z)$ est la moyenne des valeurs de u_0 dans une fenêtre taille $(2l + 1) \times (2m + 1) \times (2n + 1)$:

$$u(x, y, z) = \frac{1}{(2l + 1)(2m + 1)(2n + 1)} \sum_{x'=x-l}^{x+l} \sum_{y'=y-m}^{y+m} \sum_{z'=z-n}^{z+n} u_0(x', y', z') \quad (1.112)$$

Ce filtre a pour effet d'atténuer les hautes fréquences, c'est-à-dire les brusques transitions. On peut montrer que dans le cas d'échantillons indépendants tirés selon la distribution normale, ce filtre diminue la variance de la distribution. Son inconvénient majeur est la perte de résolution.

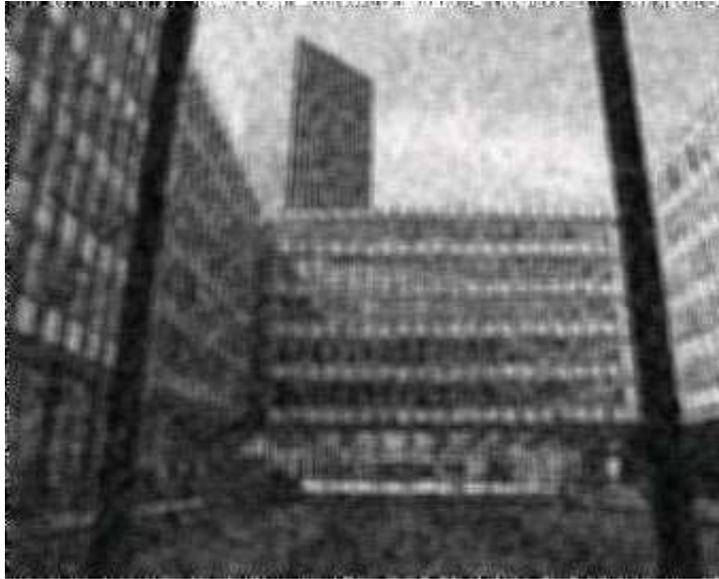


Fig. 1.2 — Application du filtre “moyenne mobile” sur l’image 1.1.

1.5.2 Filtre gaussien

Le filtre gaussien est une amélioration du filtre “moyenne mobile”, mais son traitement est beaucoup plus fastidieux, car on applique à la fonction $u_0(x, y, z)$ l’opérateur gaussien à trois dimensions

$$G(x, y, z) = \frac{1}{(\sigma\sqrt{2\pi})^3} e^{-\frac{(x^2+y^2+z^2)}{2\sigma^2}} \quad (1.113)$$

En pratique, afin que le temps de calcul ne varie pas en $O(N^3)$ mais en $O(3N)$, on utilise la propriété que l’opérateur est séparable :

$$G(x, y, z) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{y^2}{2\sigma^2}} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{z^2}{2\sigma^2}} = G(x)G(y)G(z) \quad (1.114)$$

L’application du filtre se traduit donc par

$$u(x, y, z) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(z) \int_{-\infty}^{+\infty} G(y) \int_{-\infty}^{+\infty} G(x) u_0(x, y, z) dx dy dz \quad (1.115)$$

Ce filtre est bien meilleur que le filtre “moyenne mobile”, car il est optimal au regard de la minimisation du produit d’incertitude ΔU défini comme le produit de la variance spectrale Ω^2 par la variance spatiale X^2 . On effectue donc la régularisation la plus efficace en affectant le moins possible la résolution.



Fig. 1.3 — Application du filtre gaussien sur l'image 1.1.

1.5.3 Filtre médian

Pour chaque valeur de $u_0(x, y, z)$, $u(x, y, z)$ est la médiane des valeurs de u_0 dans une fenêtre taille $(2l + 1) \times (2m + 1) \times (2n + 1)$, c'est-à-dire la valeur v pour laquelle on a autant de valeurs supérieures à v que de valeurs inférieures ou égales à v .

Par rapport au filtre “moyenne mobile”, ce filtre atténue moins le bruit, mais il altère de façon moindre les zones de fort gradient. Cet effet se remarque bien sur la figure 1.4 entre le barreau de la fenêtre et le nuage, où le contraste est très fort. De plus, les valeurs $u(x, y, z)$ appartiennent à l'ensemble des valeurs initiales $u_0(x, y, z)$, ce qui nous permet d'utiliser ce filtre pour régulariser des grilles booléennes. Ce filtre est à appliquer lorsque le bruit est de nature impulsionnelle.

1.6 Fonction de localisation électronique (ELF)

La fonction de localisation électronique (ELF), introduite par Becke et Edgecombe[1], a été construite pour quantifier la localisation électronique dans l'espace à trois dimensions. Par souci de commodité, ELF est construite de façon à prendre des valeurs dans l'intervalle $[0, 1]$. La limite supérieure, $ELF=1$, correspond à une

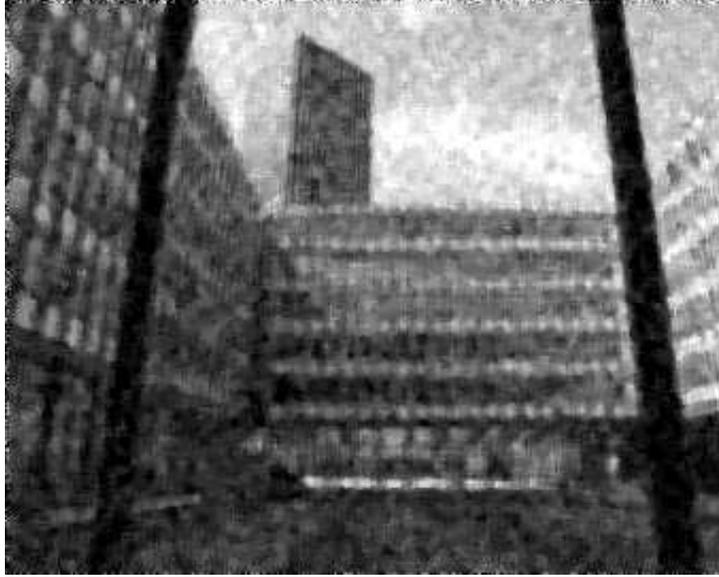


Fig. 1.4 — Application du filtre médian sur l'image 1.1.

localisation parfaite, la valeur $ELF=0,5$ correspond à une localisation identique à celle du gaz uniforme d'électrons, et les faibles valeurs d'ELF correspondent à la délocalisation.

1.6.1 Définition

Dans le cadre d'une fonction d'onde décrite par un déterminant Hartree-Fock, la densité de probabilité de trouver deux électrons de même spin σ à la position $\mathbf{1}$ et à la position $\mathbf{2}$ dans un système à plusieurs électrons est donnée par

$$P_2^{\sigma\sigma}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \rho_\sigma(\mathbf{1})\rho_\sigma(\mathbf{2}) - |\rho_1^\sigma(\mathbf{1}, \mathbf{2})|^2 \quad (1.116)$$

$P_2^{\sigma\sigma}(\mathbf{1}, \mathbf{2})$ est appelée la *probabilité de paires d'électrons de même spin*, et $\rho_1^\sigma(\mathbf{1}, \mathbf{2})$ est la matrice de densité à une particule de spin σ pour un déterminant Hartree-Fock :

$$\rho_1^\sigma(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} \psi_i^*(\mathbf{1})\psi_i(\mathbf{2}) \quad (1.117)$$

où N_σ est le nombre de spin-orbitales σ . Si un électron de spin σ est localisé avec certitude au point de référence $\mathbf{1}$, la probabilité conditionnelle de trouver un

électron de même spin en $\mathbf{2}$ est donnée par

$$P_{\text{cond}}^{\sigma\sigma}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \frac{P_2^{\sigma\sigma}(\mathbf{1}, \mathbf{2})}{\rho_\sigma(\mathbf{1})} = \rho_\sigma(\mathbf{2}) - \frac{|\rho_1^\sigma(\mathbf{1}, \mathbf{2})|^2}{\rho_\sigma(\mathbf{1})} \quad (1.118)$$

D'après les propriétés suivantes de la matrice de densité à une particule

$$\int |\rho_1^\sigma(\mathbf{1}, \mathbf{2})|^2 d\mathbf{2} = \rho_1^\sigma(\mathbf{1}, \mathbf{1}) = \rho_\sigma(\mathbf{1}) \quad (1.119)$$

on peut déduire que deux électrons de même spin ne peuvent pas avoir la même position (répulsion de Pauli, deux fermions ne peuvent occuper le même état) :

$$P_{\text{cond}}^{\sigma\sigma}(\mathbf{1}, \mathbf{1}) = 0 \quad (1.120)$$

Becke et Edgecombe ont proposé de moyenner la probabilité conditionnelle de paire sur une sphère de rayon s petit, centrée sur \mathbf{r} . En effectuant le développement limité de Taylor, on obtient une expression qui dépend de la densité de spin ρ_σ et de la densité d'énergie cinétique t :

$$P_{\text{cond}}^{\sigma\sigma}(\mathbf{r}, s) = \frac{1}{3} \left[t(\mathbf{r}) - \frac{1}{4} \frac{|\nabla \rho_\sigma(\mathbf{r})|^2}{\rho_\sigma(\mathbf{r})} \right] s^2 + \dots \quad (1.121)$$

avec

$$t(\mathbf{r}) = \sum_i^{N_\sigma} |\nabla \psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.122)$$

Plus la probabilité de trouver un autre électron de même spin près du centre de la sphère est petite, plus les électrons sont localisés. La localisation électronique est donc proportionnelle à l'expression

$$D_\sigma = \sum_i^{N_\sigma} |\nabla \psi_i|^2 - \frac{1}{4} \frac{|\nabla \rho_\sigma|^2}{\rho_\sigma} \quad (1.123)$$

qui est toujours positive et qui tend vers zéro dans les régions où une seule spin-orbitale σ prédomine. On définit la fonction ELF de manière à ce qu'elle soit bornée par 0 et 1, et qu'elle croisse avec la localisation électronique

$$\text{ELF} = \frac{1}{1 + \left(\frac{D_\sigma}{D_\sigma^0} \right)^2} \quad (1.124)$$

où D_σ^0 correspond à la valeur de D_σ dans un gaz uniforme d'électrons sans interaction, où la densité de spin est égale à la valeur locale : $\rho_\sigma(\mathbf{r})$

$$D_\sigma^0 = \frac{3}{5} (6\pi^2)^{2/3} \rho_\sigma^{5/3} \quad (1.125)$$

Au-delà des modèles de particules indépendantes et des fonctions d'onde décrites par un seul déterminant, la fonction ELF n'est pas bien définie. En effet, plusieurs propositions de ELF et de son interprétation ont été présentées dans la littérature[28, 29]. Toutefois, ces interprétations sont toujours équivalentes pour un système à un seul déterminant et à couches complètes.

1.6.2 Analyse topologique d'une fonction

L'analyse topologique est une méthode qui permet de partitionner un espace en se basant sur des critères mathématiques. Toute fonction qui représente un champ scalaire et dérivable peut être étudiée par une analyse topologique.

L'analyse topologique de la fonction ELF dans l'espace à trois dimensions est pratiquée par son champ de gradient. Ce champ est caractérisé par des *points critiques* où la norme du gradient est nulle, représentant les maxima et minima locaux et les points selles de la fonction ELF. La classification des points critiques se fait en calculant la matrice hessienne de l'ELF associée en ces points :

$$H(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2}{\partial x^2} & \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2}{\partial y^2} & \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2}{\partial z^2} \end{pmatrix} \quad (1.126)$$

La diagonalisation de cette matrice donne les valeurs propres h_{xx} , h_{yy} et h_{zz} , qui nous permettent de caractériser les points critiques par leur *rang* r (le nombre de valeurs propres non-nulles de la matrice hessienne) et par leur *signature* s ($\sum h_{ii}/|h_{ii}|$). Il existe donc quatre types de points critiques : les *attracteurs* $(r, s) = (3, -3)$, les *repousseurs* $(r, s) = (3, 3)$ et les *points selles* $(r, s) = (3, -1)$ ou $(r, s) = (3, 1)$.

En un point, si l'on suit le chemin proposé par la direction du gradient, on arrive forcément à un attracteur ou à un point selle (limite ω). La *variété stable* d'un point critique est le volume composé de tous les points pour lesquels il est la limite ω . Dans le cas d'un attracteur, cet ensemble est appelé *bassin*. La variété stable d'un point selle est une surface de flux nul, c'est-à-dire une surface où la composante du gradient perpendiculaire à la surface est nulle. On appelle ces surfaces *séparatrices*, car elles délimitent les bassins.

Cette analyse très générale est utilisée entre autres dans la théorie des atomes

dans les molécules (AIM[30]) où les atomes sont associés à des bassins de la densité électronique¹. On trouve aussi ce type d'analyse dans la théorie de l'état de transition où l'on place les produits et les réactifs dans les bassins de la fonction énergie potentielle, et les états de transition sont représentés par les séparatrices.

1.6.3 Notations et interprétations

Les bassins de l'ELF sont caractérisés par leur *ordre synaptique*[31]. L'ordre synaptique d'un bassin de valence est défini par le nombre de bassins de cœur auxquels il est connecté, c'est-à-dire le nombre de bassins de cœur avec lesquels il a une séparatrice commune. Un bassin monosynaptique, c'est-à-dire ne touchant que le cœur de l'atome X , est noté $V(X)$. Un bassin disynaptique touchant les cœurs des atomes X et Y est noté $V(X, Y)$. Les bassins de cœur sont notés $C(X)$. Les bassins monosynaptiques sont généralement interprétés comme des paires libres, et les bassins polysynaptiques sont interprétés comme des liaisons. On peut intégrer la densité électronique dans les bassins pour connaître le nombre d'électrons dans les bassins de la fonction ELF.

¹Les atomes sont associés des bassins d'une fonction approchée de la densité électronique, continue et continûment dérivable en tout point, contrairement à la densité aux noyaux.

Chapitre 2

Propriétés des polyynes

- V. Vuitton, A. Scemama, M.-C. Gazeau, P. Chaquin, Y. Bénilan; *IR and UV spectroscopic data for polyynes : predictions for long carbon chain compounds in Titan's atmosphere*; *Adv. Space. Res.* ; **27(2)** ; 283-288, (2001).
- A. Scemama A., P. Chaquin, M.-C. Gazeau and Y. Bnilan; *Theoretical Study of the Structure and Properties of Polyynes, monocyano and dicyanopolyynes*; *Predictions for long chain Compounds* ; *J Phys. Chem. A* ; **106(15)** ; 3828-3837, (2002).
- A. Scemama , P. Chaquin, M.-C. Gazeau, Y. Bénilan; *Semi-empirical calculation of electronic absorption wavelengths of polyynes, monocyano-and dicyanopolyynes. Predictions for long chain compounds and carbon allotrope carbyne*; *Chem. Phys. Lett.* ; **361(5-6)** ; 520-524, (2002).

L'atmosphère de Titan attire l'attention de nombreuses équipes de recherche car ce satellite géant de Saturne a de nombreux points communs avec la Terre. Tout d'abord, Titan possède une atmosphère dont le composé majoritaire est le diazote, ensuite la pression à la surface est de 1,5 bar et enfin sa surface est recouverte en partie par un océan. La principale différence avec la Terre est sa très basse température (93K), et le second composé majoritaire n'est pas l'oxygène mais le méthane.

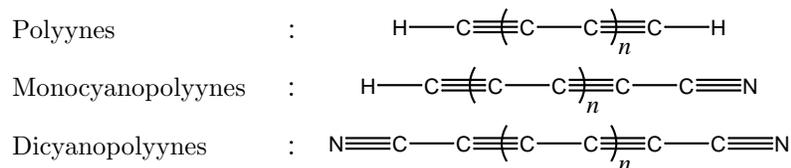


Fig. 2.1 — Représentation des polyynes, monocyanopolyynes et dicyanopolyynes

Dans la stratosphère, le gradient de température augmente avec la hauteur. Dans cette région, beaucoup de réactions se produisent, induites par la photochimie du méthane qui forme en premier lieu l'éthane puis l'éthylène qui est rapidement dissocié en acétylène. Suite à la présence de diazote, on trouve également le cyanure d'hydrogène HCN et l'éthane se condense en particules qui tombent à la surface où la température est telle que l'éthane devrait se trouver en phase liquide et se mélanger au méthane et au diazote pour former un océan. L'acétylène est le précurseur d'autres composés, notamment C_3H_4 , C_3H_8 , et la famille de molécules de formule brute $C_{2n}H_2$ qui sont appelées *polyynes* (figure 2.1) dont C_4H_2 est le plus abondant. De même le cyanure d'hydrogène donne naissance à une série de composés, les *cyanopolyynes* de formule brute $HC_{2n+1}N$. Ce sont ces polymères qui donnent la couleur orangée de Titan vue de la Terre[32].

Les hydrocarbures complexes de l'atmosphère de Titan ont d'abord été détectés par spectroscopie infrarouge depuis la Terre par Gillet[33] en 1975, puis par la sonde du projet *Voyager* qui a fourni des spectres infrarouges et ultraviolets. Ensuite, le spectromètre interféromètre IRIS (InfraRed Interferometer Spectrometer) a permis d'identifier d'autres composés. Enfin, dans les années 90, beaucoup de détections de composés par la sonde du projet *Voyager* ont été confirmées par l'ISO (Infrared Space Observatory)[34].

Actuellement, une sonde est en chemin dans le cadre de la mission *Cassini-Huygens*. Cette sonde pourra nous faire parvenir des spectres de masse, ainsi que des spectres infrarouges à haute résolution grâce au CIRS (Composite Infrared Spectrometer) afin d'améliorer notre connaissance de la composition de l'atmosphère de Titan.

Mis à part les premiers termes (petites valeurs de n), les polyynes $C_{2n}H_2$, cyanopolyynes $HC_{2n+1}N$ et dicyanopolyynes $C_{2n}N_2$ sont des molécules très réactives dans les conditions terrestres ; ceci rend leur étude expérimentale difficile. Cependant, certains composés ont été isolés à très basse température en matrice de néon ou d'argon[35]. Grâce à leur moment dipolaire, les monocyanopolyynes ont pu être détecté par spectroscopie de micro-ondes dans les années 70[36, 37, 38, 39]. Ceci n'est pas possible pour les deux autres familles qui, pour des raisons de symétrie, ont un moment dipolaire nul. La présence de ces composés dans l'atmosphère de Titan est cependant très probable, puisque les radicaux HC_n et NC_n ont été ob-

servés[40, 41, 42, 43]. Le spectromètre IRIS a montré la présence du diacétylène et du cyanodiacétylène[44, 45, 46]. Le dicyanoacétylène a également été identifié en phase condensée[47]. Notons également que certains termes supérieurs ont été découverts par l'ISO hors du système solaire[48].

Afin de tirer profit des données, de grands travaux ont été entrepris au LISA (Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques) avec lequel nous avons collaboré dans le but d'améliorer le modèle cinétique décrivant les réactions de formation des polyynes dans l'atmosphère de Titan[49, 50]. Certaines expériences de simulation d'atmosphère leur ont permis de prédire la formation des polyynes, monocyano- et dicyanopolyynes[51, 52], et de les caractériser par spectroscopie infrarouge (IR) et ultraviolette (UV). Cependant, seuls les spectres de chaînes relativement courtes comme HC_3N , C_4H_2 , C_6H_2 et C_4N_2 [53, 54, 55, 56] sont disponibles. Puis nous nous sommes intéressés à un problème d'intérêt plus théorique : les polyynes de longueur infinie conservent-ils l'alternance simple/triple liaison ?

Dans ce chapitre, les paramètres géométriques, constantes rotationnelles, moments dipolaires, fréquences harmoniques et transitions électroniques seront commentés pour les molécules suivantes : C_{2n}H_2 ($n=1-8$, notée série **1**), HC_{2n+1}N ($n=1-6$, notée série **2**), et C_{2n}N_2 ($n=1-7$, notée série **3**). Pour certaines données, des formules d'extrapolation seront proposées dans le but de prévoir des propriétés pour une grande valeur de n . Ainsi, notre objectif est de caractériser les propriétés physiques qui nous permettront d'identifier les longues chaînes par spectroscopie.

2.1 Méthodes de calcul

Toutes les géométries des molécules ont été optimisées en utilisant le programme *Gaussian98*[57]. La corrélation électronique a été introduite dans les calculs en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), combinée avec la base triple ζ de Dunning (cc-pVTZ)[58]. Suite à des calculs exploratoires avec les fonctionnelles B3LYP[59, 60], SVWN[61, 62], B3PW91[59, 63] et BP86[64, 65], nous avons remarqué que les paramètres géométriques les plus proches des paramètres expérimentaux étaient obtenus avec la fonctionnelle B3LYP, tandis que les fréquences harmoniques étaient meilleures avec les fonctionnelles BP86 et SVWN. Quelques calculs ont été effectués avec la théorie de perturbation de Møller-

Plesset au deuxième ordre MP2[2] avec la même base pour certaines molécules. Les résultats de ces calculs n'étant pas significativement meilleurs que ceux de la DFT et les temps de calcul étant plus longs, seuls les résultats DFT sont reportés. Les prédictions de transitions électroniques ont été effectuées avec la méthode semi-empirique ZINDO[66] qui consiste en une interaction de configurations avec un hamiltonien paramétré pour obtenir des transitions électroniques correspondant aux spectres ultraviolet-visible dans le vide.

2.2 Longueurs de liaison et alternance $C\equiv C$ / $C-C$

2.2.1 Étude des longueurs de liaison

Les paramètres géométriques optimisés au niveau B3LYP/cc-pVTZ et les valeurs expérimentales correspondantes sont exposés dans les tableaux 2.1, 2.2, et 2.3. Les longueurs de liaison calculées diffèrent généralement des valeurs expérimentales de 0,01 Å avec une erreur maximale de 0,012 Å.

Liaisons en bout de chaîne

Dans les séries **1** et **2**, la liaison C–H est de longueur quasi-constante. Dans la série des polyynes, cette longueur varie de 1,0612 Å pour C_4H_2 à 1,0615 Å pour $C_{18}H_2$. Dans la série des monocyanopolyynes, cette valeur décroît de 1,0624 Å pour HC_3N à 1,0618 Å pour $HC_{13}N$. En utilisant des formules de régression, on trouve une valeur asymptotique commune de 1,0618 Å.

Dans les séries **2** et **3**, la liaison $C\equiv N$ s'allonge de 1,153 Å pour $NCCN$ et 1,146 Å pour HCN à une valeur commune de 1,159 Å pour $C_{14}N_2$ et $HC_{15}N$. Cette liaison est plus sensible à la conjugaison que la liaison C–H et atteint plus rapidement la valeur asymptotique évaluée à 1,1591 Å.

Alternance des longueurs de liaison C–C

L'alternance de liaisons simples et triples est de moins en moins marquée lorsque la chaîne devient de plus en plus longue, surtout au centre de la molécule.

Par exemple, la liaison C–C centrale de C_4H_2 est plus courte que la liaison double de l'éthylène (1,3333 Å au même niveau de calcul).

Le problème de l'alternance de liaison dans les polyynes a déjà été étudié dans précédemment avec la méthode Hückel étendue[72], puis avec des méthodes *ab-initio*[73, 74, 75]. Ces études ont conclu que l'alternance persiste dans les longues chaînes, et ont mené à un indice d'alternance, défini comme la différence de longueur des liaisons simples et triples dans un polyyne dont la géométrie est optimisée sous la contrainte que toutes les simples liaisons et toutes les triples liaisons sont de même longueur. Pour une chaîne infinie, la différence de longueur ne tend pas vers zéro, mais vers une valeur comprise entre 0,17 et 0,089 Å selon la méthode de calcul[76, 77]. De récents calculs MP2 périodiques[78] donnent des valeurs de 0,092 et 0,057 Å avec les bases 4-31G et 6-31G**. Un calcul périodique effectué au laboratoire par A. Markowits avec le programme VASP nous a donné une longueur de liaison C–C dans un cumulène infini (C_∞) de 1,274 Å. Dans un polyyne infini, si toutes les distances C–C deviennent égales, elles doivent tendre vers cette valeur. Toutefois cette convergence paraît très lente : dans le plus long terme de la série **1**, $C_{18}H_2$, les triples liaisons restent plus courtes que 1,23 Å et les simples liaisons restent plus longues que 1,33 Å.

Afin d'obtenir des longueurs de liaison raisonnables sans avoir à optimiser la géométrie à un niveau de calcul important, des formules d'extrapolation ont été trouvées, où $d(x, y)$ est la longueur de liaison, x l'indice de la liaison et y est le nombre total d'atomes de carbone dans la chaîne.

Les longueurs des premières et secondes liaisons $C\equiv C$ en partant du bout de la chaîne, ainsi que la liaison centrale ont été ajustées en fonction de y , afin d'obtenir les valeurs extrapolées pour $C_{40}H_2$ qui sont nécessaires pour avoir les bonnes valeurs asymptotiques de la surface. Puis, pour chaque polyyne C_yH_2 et $C_{40}H_2$, la longueur de la triple liaison et fonction de x a été ajustée sur la fonction

$$d(x) = d_0 + a |x - x_0|^b$$

chaque paramètre d_0 , a , x_0 et b a été ajusté en fonction de y . Nous avons alors les surfaces qui ont pour équation

$$d(x, y) = d_0(y) + a(y) |x - x_0(y)|^{b(y)} \quad (2.1)$$

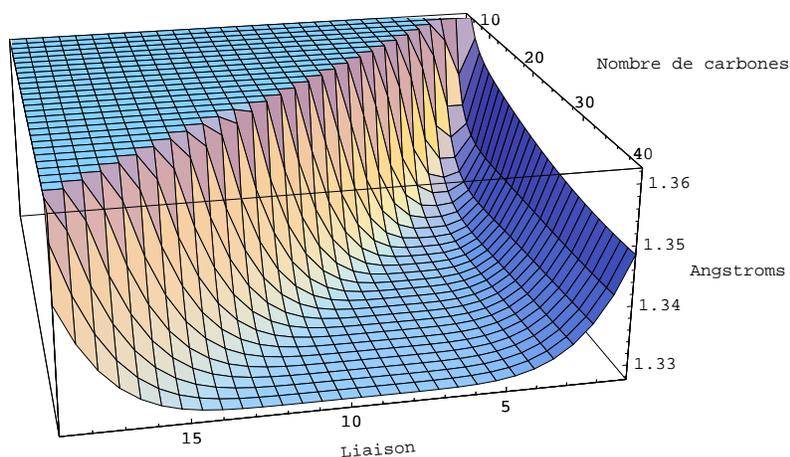


Fig. 2.2 — Longueurs des simples liaisons C–C dans les polyynes.

Les paramètres pour les triples liaisons de HC_yH sont

$$\begin{cases} d_0(y) = 1.2289 - 0.06294e^{-0.2318y} \\ a(y) = -0.1041e^{-0.3613y} \\ x_0(y) = 0.5 + 0.25y \\ b(y) = 1.7 + 0.1y \end{cases} \quad (2.2)$$

La même méthode a été appliquée pour les simples liaisons, et on trouve les paramètres suivants

$$\begin{cases} d_0(y) = 1.3290 + 0.1096e^{-0.2401y} \\ a(y) = 0.2169e^{-0.3634y} \\ x_0(y) = 0.25y \\ b(y) = 1.6 + 0.098y \end{cases} \quad (2.3)$$

On peut remarquer que les valeurs asymptotiques pour les longueurs des simples et des triples liaisons, respectivement 1,229 Å et 1,329 Å témoignent d'une alternance de longueur de liaison de 0,1 Å. Ainsi, la DFT ne semble pas sous-estimer l'alternance de liaison dans les polyynes.

De la même manière, des formules d'ajustement pour les longueurs de liaison

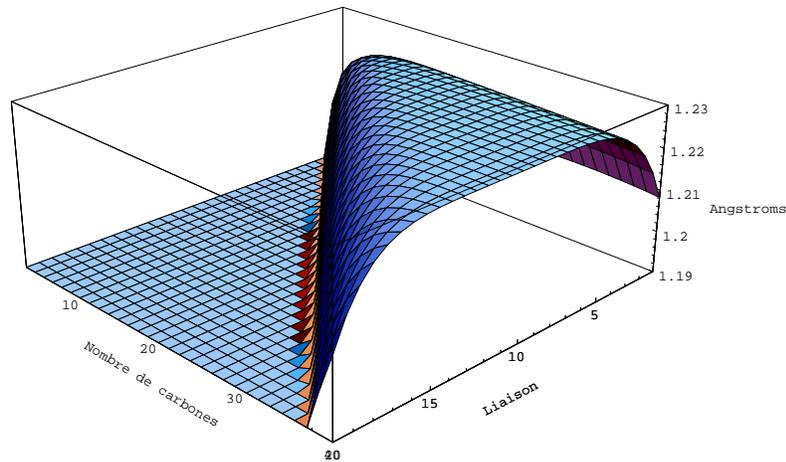


Fig. 2.3 — Longueurs des triples liaisons $C\equiv C$ dans les polyynes.

de la série **3** ont été trouvées pour les triples liaisons :

$$\begin{cases} d_0(y) = 1.2281 - 0.1112e^{-0.2947y} \\ a(y) = -0.1159e^{-0.3614y} \\ x_0(y) = 0.25y \\ b(y) = 1.6 + 0.1y \end{cases} \quad (2.4)$$

et pour les simples liaisons :

$$\begin{cases} d_0(y) = 1.3295 + 0.1442e^{-0.3071y} \\ a(y) = 0.2685e^{-0.4301y} \\ x_0(y) = 0.5 + 0.25y \\ b(y) = 2.0 + 0.115y \end{cases} \quad (2.5)$$

Ces résultats sont résumés graphiquement sur les figures 2.2 et 2.3, où l'indice x de la liaison est sur l'axe de la largeur, la longueur de la liaison d est en hauteur et le nombre total d'atomes de carbone de la chaîne y est sur l'axe représenté en profondeur. Par exemple, dans le polyyne $C_{40}H_2$, les trois triples liaisons les plus au bord de la chaîne ont des longueurs entre 1,190 et 1,230 Å, tandis que les quatorze triples liaisons centrales ont des longueurs comprises entre 1,230 et 1,235 Å.

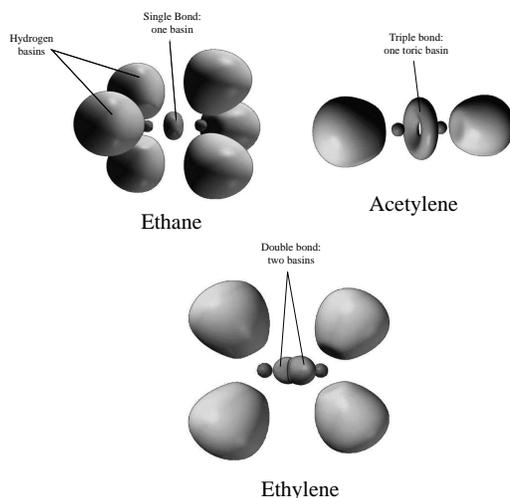


Fig. 2.4 — Isosurface $ELF=0.85$ de l'acétylène.

2.2.2 Étude topologique des liaisons C–C

La différence qualitative des liaisons simples et triples est mise en évidence par l'étude topologique de la fonction de localisation électronique (ELF) de Becke et Edgecombe[1].

Les bassins de l'ELF pour les triples liaisons sont toriques car les trois attracteurs sont dégénérés sur un cercle perpendiculaire à la liaison, et dont le centre appartient à la droite passant par les deux noyaux. Ce type de bassin est illustré par la figure 2.4, où l'on peut observer le bassin correspondant à la triple liaison de l'acétylène. Dans le cas des simples liaisons, l'attracteur est situé sur la droite qui joint les deux noyaux. Le bassin de liaison n'est donc pas torique.

La fonction ELF a été calculée pour le polyynes $C_{30}H_2$ à l'aide de programme ToPMoD[79], à partir d'une fonction d'onde B3LYP développée sur une base 6-31G**. L'isosurface $ELF=0.85$ est représentée sur la figure 2.5. On remarque une alternance de bassins toriques et de bassins non-toriques. Cette alternance est bien marquée aux extrémités de la chaîne, et moins marquée au centre. L'intégration de la densité dans les bassins donne des populations de 2,2–2,3 électrons dans les bassins C–C, et des populations de 5,0–5,45 électrons dans les bassins $C\equiv C$.

La forme des bassins, et leur population confirment qu'il existe bien une alternance de liaisons simples et triples. Cet effet est probablement dû aux atomes

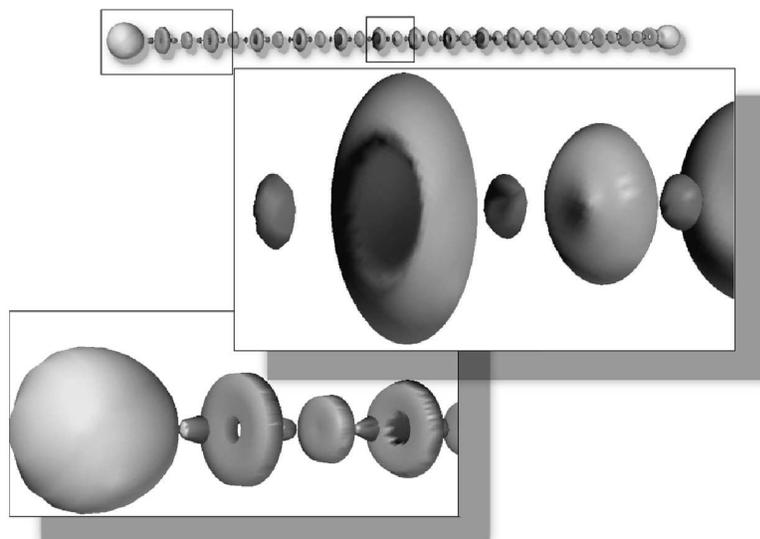


Fig. 2.5 — Isosurface $ELF=0.85$ de $C_{30}H_2$. Le centre de la chaîne et une extrémité ont été agrandis.

d'hydrogène aux extrémités de la chaîne qui imposent aux premières liaisons d'être triples. Cet effet se propage le long de la chaîne sans être perturbé puisqu'il y a un nombre pair d'atomes de carbone.

En revanche, dans les chaînes à nombre impair de carbones ($C_{2n+1}H_2$), la situation est très différente et l'analyse topologique est bien plus complexe. La forme des bassins n'est plus caractéristique et il est beaucoup plus difficile de trancher entre une liaison double ou triple. Pour les cumulènes (C_n), toutes les liaisons C–C sont des doubles liaisons et les populations sont toutes équivalentes. Les atomes de carbone aux extrémités sont des carbènes. Dans les cas des radicaux polyynes pairs avec un seul atome d'hydrogène ($C_{2n}H$), du côté de l'hydrogène on a la topologie du polyne correspondant et du côté du carbène on a la topologie du cumulène. Les liaisons centrales nous rappellent celles des polyynes impairs où il est difficile de connaître la nature des liaisons.

y	2[67]	4[68]	6	8	10	12	14	16	18	30
C–H	1,062	1,061	1,061	1,061	1,061	1,062	1,062	1,062	1,062	1,062
	<i>1,059</i>	<i>1,062</i>								
C≡C	1,196	1,204	1,207	1,208	1,208	1,208	1,208	1,208	1,208	1,209
	<i>1,209</i>	<i>1,206</i>								
C–C		1,364	1,355	1,352	1,351	1,350	1,350	1,349	1,349	1,349
		<i>1,380</i>								
C≡C			1,215	1,219	1,220	1,221	1,221	1,221	1,221	1,222
C–C				1,343	1,340	1,338	1,337	1,336	1,336	1,336
C≡C					1,223	1,225	1,226	1,226	1,226	1,227
C–C						1,335	1,333	1,332	1,332	1,331
C≡C							1,227	1,228	1,228	1,229
C–C								1,331	1,330	1,328
C≡C									1,229	1,230
C–C										1,327
C≡C										1,231
C–C										1,326
C≡C										1,231
C–C										1,326
C≡C										1,231

Tab. 2.1 — Longueurs de liaison (\AA) dans la série $\mathbf{1}$ C_yH_2 (B3LYP/cc-pVTZ). Les valeurs expérimentales sont données en italique.

y	1[69]	3[69]	5[69]	7	9	11	13
C–H	1,065	1,062	1,062	1,062	1,062	1,062	1,062
		<i>1,058</i>	<i>1,056</i>				
C≡C		1,201	1,205	1,207	1,208	1,208	1,208
		<i>1,205</i>	<i>1,2087</i>				
C–C		1,368	1,360	1,358	1,357	1,349	1,349
		<i>1,378</i>	<i>1,3623</i>				
C≡C			1,212	1,215	1,217	1,220	1,221
			<i>1,2223</i>				
C–C			1,355	1,351	1,350	1,338	1,337
			<i>1,3636</i>				
C≡C				1,217	1,219	1,224	1,225
C–C				1,344	1,341	1,335	1,333
C≡C					1,222	1,223	1,226
C–C					1,339	1,339	1,333
C≡C						1,217	1,224
C–C						1,357	1,338
C≡C							1,218
C–C							1,356
C≡N	1,146	1,155	1,158	1,159	1,159	1,159	1,159
		<i>1,159</i>	<i>1,1606</i>				

Tab. 2.2 — Longueurs de liaison (Å) dans la série $\mathbf{2} HC_yN$ (B3LYP/cc-pVTZ). Les valeurs expérimentales sont données en italique.

y	2[70]	4[71]	6	8	10	12	14	16
C≡N	1,153	1,156	1,158	1,158	1,159	1,159	1,159	1,159
	<i>1,154</i>	<i>1.161</i>						
C–C	1,375	1,362	1,359	1,358	1,357	1,357	1,357	1,356
	<i>1,389</i>	<i>1.367</i>						
C≡C		1,208	1,213	1,215	1,216	1,217	1,217	1,218
		<i>1,198</i>						
C–C			1,346	1,342	1,340	1,339	1,338	1,338
C≡C				1,220	1,222	1,223	1,224	1,224
C–C					1,336	1,334	1,333	1,332
C≡C						1,225	1,226	1,227
C–C							1,331	1,330
C≡C								1,227

Tab. 2.3 — Longueurs de liaison (\AA) dans la série **3** C_yN_2 (B3LYP/cc-pVTZ). Les valeurs expérimentales sont données en italique.

2.3 Prédications de données spectroscopiques

2.3.1 Moments dipolaires et constantes rotationnelles

Les moments dipolaires et les constantes rotationnelles des monocyanopolynes sont reportés dans les tableaux 2.4 et 2.5, calculés aux niveaux BP86, SVWN, B3LYP et MP2, ainsi que les valeurs expérimentales. Les résultats B3LYP présentés sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. Les moments dipolaires sont toutefois de plus en plus surestimés à mesure que la chaîne s’allonge : l’erreur croît de 3% pour HC₃N à 6% pour HC₉N. Dans tous les cas, les résultats de la DFT sont de meilleure qualité que les résultats MP2.

Les moments dipolaires calculés (μ_c) varient de manière quasi-linéaire, mais un ajustement plus précis nous conduit au développement suivant en fonction de y , le nombre d’atomes de carbone de la chaîne, en fonction de la méthode de calcul :

$$\mu_c(y) = 2.4607 + 18.6213(1 - e^{-0.02426y}) \quad (\text{BP86}) \quad (2.6)$$

$$\mu_c(y) = 2.5142 + 9.5001(1 - e^{-0.04941y}) \quad (\text{B3LYP}) \quad (2.7)$$

	BP86	SVWN	B3LYP	MP2	Exp.[39]
HCN	2,909	2,971	2,980	3,261	
HC ₃ N	3,762	3,829	3,821	4,182	3,72
HC ₅ N	4,592	4,677	4,578	4,946	4,53
HC ₇ N	5,371	5,477	5,267		5,0
HC ₉ N	6,112	6,239	5,980		5,6
HC ₁₁ N	6,819		6,489		
HC ₁₃ N	7,499	7,654	7,005		

Tab. 2.4 — Moments dipolaires (Debye) de la série 2.

2.3.2 Fréquences de vibration

Les fréquences harmoniques ont été calculées au niveau BP86, SVWN et B3LYP, avec la base cc-pVTZ. Les intensités doivent être considérées avec précaution. En

	BP86	SVWN	B3LYP	MP2	Exp.[39]
HCN	44,0454	44,5574	44,9722	43,6526	
HC ₃ N	4,5366	4,6031	4,5944	4,1821	4,5491
HC ₅ N	1,3289	1,3484	1,3434	1,3196	1,3313
HC ₇ N	0,5633	0,5714	0,5690		0,5640
HC ₉ N	0,2902	0,2944	0,2931		0,2905
HC ₁₁ N	0,1689		0,1706		0,1693
HC ₁₃ N	0,1069		0,1079		

Tab. 2.5 — Constantes rotationnelles (GHz) de la série **2**.

effet, il a déjà été remarqué[80] que les intensités issues de calculs DFT sont difficilement comparables avec les résultats expérimentaux. On peut tirer de ces données uniquement des tendances le long d'une série.

Dans ce paragraphe, nous ne discuterons que des fréquences permises en spectroscopie infrarouge. Pour certains modes particuliers, des équations de régression de la forme

$$\omega(y) = \omega_{\infty} + ae^{-b \cdot y} + ce^{-d \cdot y} \quad (2.8)$$

sont proposées. Celles-ci permettent de prévoir les fréquences pour des chaînes plus longues que celles qui ont été étudiées.

Vibrations d'étirement de la liaison C–H

Dans la série **1** des polyynes, deux modes d'étirement de la liaison C–H sont observés. L'un est symétrique (Σ_g), interdit en spectroscopie infrarouge (IR), et l'autre est antisymétrique (Σ_u), permis en IR. Le couplage entre les deux vibreurs est faible dans C₄H₂ (3392,3 et 3393,7 cm⁻¹), et négligeable dans les termes supérieurs avec des fréquences différant de moins de 1 cm⁻¹.

Dans la série monocyano **2**, un seul mode vibration est présent. Sa fréquence calculée reste constante à 3386 cm⁻¹, de HC₅N à HC₁₁N.

Un aspect intéressant de ce type de vibration dans la série **1** ou dans la série **3** est l'accroissement quasi-linéaire de l'intensité en fonction de la longueur de

	BP86	SVWN	B3LYP
C_2H_2	35.128858	35.386689	35.755400
C_4H_2	4.381131	4.438296	4.431634
C_6H_2	1.322409	1.340697	1.335939
C_8H_2	0.565407	0.573383	0.570967
$C_{10}H_2$	0.292228	0.296362	0.295020
$C_{12}H_2$	0.170281	0.172693	0.171885
$C_{14}H_2$	0.107795	0.109323	0.108802
$C_{16}H_2$	0.072511	0.073183	0.050297
$C_{18}H_2$		0.051565	

Tab. 2.6 — Constantes rotationnelles de $C_{2n}H_2$, BP86/cc-pVTZ, SVWN/cc-pVTZ, et B3LYP/cc-pVTZ (GHz)

	BP86	SVWN	B3LYP
C_2N_2	4.693336	4.771406	4.759710
C_4N_2	1.334004	1.334004	1.349308
C_6N_2	0.560739	0.569148	0.566583
C_8N_2	0.288132	0.292382	0.291000
$C_{10}N_2$	0.167564	0.170008	0.169187
$C_{12}N_2$	0.106031	0.107567	0.107040
$C_{14}N_2$	0.071341	0.072369	0.072012
$C_{16}N_2$	0.051018	0.050765	

Tab. 2.7 — Constantes rotationnelles de $C_{2n}N_2$, BP86/cc-pVTZ, SVWN/cc-pVTZ, et B3LYP/cc-pVTZ (GHz)

	C_yH_2	HC_yN
BP86	$I(y) = -140,8446 + 60,7488y$	$I(y) = 8,3871 + 23,3329y$
SVWN	$I(y) = -19,3471 + 60,7488y$	$I(y) = 22,8730 + 27,1720y$
B3LYP	$I(y) = 17,5305 + 35,4320y$	$I(y) = 39,503 + 21,7209y$

Tab. 2.8 — *Formules d'extrapolation pour les intensités du mode d'étirement de la liaison C–H dans les polyynes et dans les cyanopolyynes (km/mol).*

la chaîne. Par exemple, l'intensité de ce mode de vibration est environ dix fois supérieur dans $C_{16}H_2$ à sa valeur dans C_2H_2 . Les formules d'extrapolation du tableau 2.8 ont pu être établies.

La forte intensité de ce mode dans les longues molécules est probablement liée aux propriétés de polarisabilité des polyynes[81] : l'étirement de la liaison C–H induit un changement de charge de ces atomes qui est propagé tout au long de la chaîne, ce qui induit une forte variation du moment dipolaire moléculaire. Un calcul modèle a été effectué au niveau BP86/6-31G** sur HC_7N , indiquant qu'un étirement de 0,1 Å de la liaison C–H engendre les charges de Mülliken suivantes :

H	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	N
-0,04	0,04	0,04	-0,01	-0,04	-0,03	0,04	0,01	-0,01

et une variation totale du moment dipolaire de -0,17 Debye.

On remarque que la pente de la droite d'intensité en fonction du nombre d'atomes de carbone de la chaîne dans les polyynes (mouvement de deux atomes d'hydrogène) est environ deux fois plus importante que la pente de la droite correspondant aux cyanopolyynes (mouvement d'un seul atome d'hydrogène).

Vibrations de déformation de la liaison C–H

Les polyynes possèdent deux modes de vibration $C\equiv C-H$ de symétries Π_u et Π_g . Le mode Π_u est intéressant pour les expérimentateurs, parce qu'il est facilement observé dans les spectres d'émission des atmosphères planétaires[44, 45, 46, 47, 34] en raison de son intensité et de sa position dans le spectre.

La fréquence correspondant à ce mode de vibration décroît avec la longueur de la chaîne, de 734 cm^{-1} dans C_2H_2 à $581,7\text{ cm}^{-1}$ dans $C_{16}H_2$ (BP86) vers une valeur

	ω_∞	a	b	c	d
BP86	581,6	107,9	0,4207	$2,271 \times 10^3$	1,530
SVWN	595,9	138,8	0,4613	$1,774 \times 10^3$	1,583
B3LYP	651,6	346,7	0,786	$6,551 \times 10^3$	2,500
Expérience	617	10290	2,304	$1,413 \times 10^1$	0,1437

Tab. 2.9 — Coefficients de régression et exposants dans l'équation (2.8) pour la vibration de déformation harmonique $C\equiv C-H \Pi_u$ de $C_{2n}H_2$

asymptotique estimée à 581,6 (BP86), 595,9 (SVWN), et 651,6 cm^{-1} (B3LYP), et ce mode possède une absorption quasi-constante le long de la série. Ces résultats ne sont pas surprenants : le mouvement de vibration implique essentiellement le déplacement des atomes d'hydrogène à chaque extrémité de la molécule, perpendiculairement à la chaîne, et la fréquence et l'intensité sont donc indépendantes de la longueur de la chaîne, sauf pour les premiers termes. On peut remarquer que les fréquences des deux modes Π_u et Π_g sont égales pour C_8H_2 et les chaînes plus longues, indiquant que leur couplage est négligeable. On peut donc se demander quelle est la résolution nécessaire pour caractériser les polyynes avec ce mode de vibration. Les fréquences entre $C_{14}H_2$ et $C_{16}H_2$ ne diffèrent que de 0,5 cm^{-1} au niveau BP86. La formule d'extrapolation correspondante (tableau 2.9) prédit que la valeur pour $C_{16}H_2$ est seulement 0,1 cm^{-1} au-dessus de la valeur asymptotique. Ce mode de vibration ne peut donc pas être utilisé pour caractériser facilement les termes supérieurs à $C_{16}H_2$. En fait, il apparaîtrait d'après les valeurs expérimentales que la valeur asymptotique, qui a pour valeur 617,0 cm^{-1} , est atteinte plus rapidement.

Dans la série des monocyanopolyynes, un seul des modes de déformation est présent, de symétrie Π et permis en IR. Son intensité est environ deux fois plus faible que celle de la série **1**, en accord avec le fait que la variation du moment dipolaire de la molécule pendant le mouvement doit être deux fois plus faible que le mouvement dans la série **1**. La fréquence de vibration suit la même tendance que précédemment (tableau 2.10), décroissant de 723 cm^{-1} dans HCN à 594 cm^{-1} dans $HC_{13}N$ (BP86), et de 729 cm^{-1} à 614 cm^{-1} dans HC_9N (SVWN) vers les limites respectives de 591,2 cm^{-1} et 609,0 cm^{-1} . La convergence vers ces valeurs

	ω_∞	a	b	c	d
BP86	591,2	97,49	0,7842	117,5	0,2895
SVWN	609,0	13,94	0,3379	58,35	0,9913
B3LYP	658,7	71,66	0,2559	0,8813	0,6092

Tab. 2.10 — Coefficients de régression et exposants dans l'équation (2.8) pour la vibration de déformation harmonique $C\equiv C-H \Pi_u$ de $HC_{2n-1}N$

asymptotiques paraît plus lente que dans la série **1**, puisqu'une différence de 3 cm^{-1} est observée entre $HC_{11}N$ et $HC_{13}N$. Les coefficients de régression sont donnés dans le tableau 2.10.

Modes de vibration de la liaison $C\equiv N$

La situation est différente par rapport aux liaisons $C-H$. Les vibreurs simples (étirement de la liaison $C\equiv N$ et déformation de l'angle $C-C\equiv N$) ont des fréquences très proches des vibreurs carbonés correspondants dans le squelette, et sont donc fortement couplés avec eux.

Dans la série **2**, la vibration d'étirement $C\equiv N$ apparaît comme une bande intense à 2273 cm^{-1} dans HC_3N , et 2251 cm^{-1} dans HC_5N , mais elle est séparée par couplage en plusieurs bandes d'intensités semblables dans les termes supérieurs : trois bandes pour HC_7N , cinq pour HC_9N et six pour $HC_{13}N$.

À cause de la plus haute symétrie, la situation est plus claire dans la série **3** des dicyanopolyynes. De C_4N_2 à $C_{10}N_2$, une seule bande de haute fréquence apparaît, correspondant au mode Π_u de l'étirement antisymétrique des deux liaisons $C\equiv N$. En d'autres termes, un couplage plus fort avec les vibreurs $C\equiv C$ entraîne plusieurs bandes de fortes intensités.

Dans les séries **2** et **3**, la déformation $C-C\equiv N$ est toujours très couplée avec les déformations $C-C\equiv C$, et celle-ci n'est donc pas clairement caractérisée.

Une remarque peut être faite concernant les vibrations d'étirement des triples liaisons $C\equiv C$. Une molécule qui contient un nombre n de triples liaisons engendre n fréquences dans la région des 2000 cm^{-1} . Si n est pair, il y a $n/2$ modes Σ_u permis en spectroscopie IR et $n/2$ modes Σ_g permis en spectroscopie Raman. Si

n est impair, il y a une triple liaison centrale, et on observe $(n - 1)/2$ modes permis en spectroscopie IR et $(n + 1)/2$ modes permis en spectroscopie Raman. La même remarque peut être faite pour les vibreurs C–C, mais elle présente moins d'intérêt, car certaines vibrations peuvent être difficilement distinguées des modes de déformations.

Modes de basse fréquence

On peut constater que dans les plus longues de ces molécules, il apparaît des mouvements de déformation de très basses fréquences, usuellement associés à des mouvements moléculaires liant deux conformères. La plus basse fréquence de chaque molécule (Π_u dans les séries **1** et **3**, et Π dans la série **2**), consiste en la courbure de toute la molécule, avec une vibration en phase de tous les angles entre les liaisons. Ce mode de vibration est permis en spectroscopie IR, même si son intensité est relativement faible et décroît le long de la série. Trois remarques peuvent être faites :

- Pour les molécules les plus longues parmi celles qui ont été étudiées, ces fréquences chutent à moins de 20 cm^{-1} ($15,9 \text{ cm}^{-1}$ pour C_{16}H_2 et $12,5 \text{ cm}^{-1}$ pour C_{16}N_2), hors de la région de l'infrarouge, et appartiennent donc au domaine de la spectroscopie de micro-ondes. On pourra donc détecter ces molécules, quel que soit leur moment dipolaire permanent.
- La fréquence associée à ce mode converge vers une limite asymptotique plus lentement que l'autre fréquence caractéristique discutée précédemment. Par exemple, elle diffère d'environ 5 cm^{-1} entre C_{14}H_2 et C_{16}H_2 . Puisque l'anharmonicité est considérée comme négligeable, on peut attendre, pour les termes supérieurs, un bon accord entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées. Tant que ces fréquences peuvent être mesurées, elles apparaissent comme les plus précises pour la caractérisation des longs polyynes.
- La plus basse de ces fréquences est associée à une très faible température vibrationnelle. Elle est, par exemple, de 23 K pour la vibration de $15,9 \text{ cm}^{-1}$ de C_{16}H_2 . Il en résulte que plusieurs niveaux vibrationnels sont peuplés, même à 100 K, dans l'atmosphère de Titan. Une conséquence possible est que ces molécules peuvent avoir une structure aléatoire assez différente de la linéarité, qui doit être considérée lorsqu'on calcule les forces d'oscillateurs

y	BP86		SVWN		B3LYP		Expérience
	ω	I	ω	I	ω	I	ω
4	231,2	6,9	233,2	8,2	239,1	7,5696	220
6	108,4	4,0	108,4	4,0	111,8	4,0659	105
8	62,2	2,3	62,1	2,4	63,9	2,2415	
10	40,1	1,5	40,0	1,6	41,2	1,4093	
12	28,0	1,0	27,9	1,1	28,8	0,9600	
14	10,7	0,7	20,6	0,8	21,2	0,6995	
16	15,9	0,6					

Tab. 2.11 — Nombres d'onde harmoniques ω (cm^{-1}) et intensités I (km/mol) des modes de vibration de $C_{2n}H_2$ de basse fréquence Π_u , BP86/cc-pVTZ.

y	BP86		SVWN		B3LYP		Expérience
	ω	I	ω	I	ω	I	ω
3	522,3	3,1	544,4685	6,3709	537,8	6,9	499
5	268,8	6,5	279,3321	7,3129	272,5	7,6	
7	162,7	5,5	168,6663	6,1559	163,0	6,0	
9	107,5	3,9	111,0291	4,1515	107,5	4,2	
11	75,9	2,8	78,2770	2,9580			
13	56,3	2,1	57,9656	2,1879			

Tab. 2.12 — Nombres d'onde harmoniques ω (cm^{-1}) et intensités I (km/mol) des modes de vibration de $HC_{2n-1}N$ de basse fréquence Π_u , BP86/cc-pVTZ.

des transitions électroniques.

2.3.3 Absorption en spectroscopie ultraviolette

La spectroscopie ultraviolette (UV) est une méthode utilisée en astrophysique pour détecter des molécules de l'espace depuis la Terre. En effet, lorsqu'une planète ou un satellite passe entre la Terre et le Soleil, on peut décomposer la lumière émise par le Soleil qui a été absorbée par l'atmosphère de la planète ob-

y	BP86		SVWN		B3LYP		Expérience
	ω	I	ω	I	ω	I	ω
2	242,1	18,8	244,9	20,6	253,3537	21,2	233,1
4	110,1	9,2	110,0	9,8	113,8573	10,3	107
6	62,5	5,3	62,2	5,5	64,2963	5,8	62
8	40,2	3,4	39,9	3,6	41,2213	3,7	
10	27,9	2,4	27,8	2,5	28,6607	2,6	
12	20,5	1,8	20,4	1,9	21,0578	1,9	
14	15,8	1,4	15,6	1,5	16,1523	1,5	
16	12,5	1,2	12,4	1,2	12,7692	1,2	

Tab. 2.13 — Nombres d'onde harmoniques ω (cm^{-1}) et intensités I (km/mol) des modes de vibration de $C_{2n}N_2$ de basse fréquence Π_u , BP86/cc-pVTZ.

	ω_∞	a	b	c	d
BP86	7,838	$2,926 \times 10^2$	$2,245 \times 10^{-1}$	$1,884 \times 10^3$	$7,238 \times 10^{-1}$
SVWN	9,149	$3,331 \times 10^2$	$2,409 \times 10^{-1}$	$2,116 \times 10^3$	$7,707 \times 10^{-1}$
B3LYP	8,516	$3,056 \times 10^2$	$2,277 \times 10^{-1}$	$1,950 \times 10^3$	$7,239 \times 10^{-1}$

Tab. 2.14 — Coefficients de régression et exposants dans l'équation (2.8) pour la vibration de basse fréquence Π_u de $C_{2n}H_2$

	ω_∞	a	b	c	d
BP86	$2,440 \times 10^1$	$6,752 \times 10^2$	$2,349 \times 10^{-1}$	$1,614 \times 10^3$	$7,619 \times 10^{-1}$
SVWN	$3,781 \times 10^1$	$8,916 \times 10^2$	$2,840 \times 10^{-1}$	$1,864 \times 10^3$	$9,152 \times 10^{-1}$
B3LYP	$2,579 \times 10^1$	$7,241 \times 10^2$	$2,395 \times 10^{-1}$	$1,713 \times 10^3$	$7,786 \times 10^{-1}$

Tab. 2.15 — Coefficients de régression et exposants dans l'équation (2.8) pour la vibration de basse fréquence Π_u de $HC_{2n-1}N$

	ω_∞	a	b	c	d
BP86	6,950	$5,106 \times 10^2$	$7,294 \times 10^{-1}$	$1,794 \times 10^2$	$2,161 \times 10^{-1}$
SVWN	5,684	$5,118 \times 10^2$	$6,516 \times 10^{-1}$	$1,474 \times 10^2$	$1,932 \times 10^{-1}$
B3LYP	6,944	$5,506 \times 10^2$	$7,296 \times 10^{-1}$	$1,817 \times 10^2$	$2,140 \times 10^{-1}$

Tab. 2.16 — Coefficients de régression et exposants dans l'équation (2.8) pour la vibration de basse fréquence Π_u de $C_{2n}N_2$

servée. Ainsi, des prédictions théoriques de bandes d'absorption UV pour les polyynes peuvent aider les observateurs de Titan à les identifier dans l'atmosphère, et même à estimer leurs concentrations grâce à une transition permise ${}^1\Sigma_u^+ \leftarrow {}^1\Sigma_g^+$ de basse énergie.

L'utilisation de la méthode ZINDO pour calculer les énergies des transitions électroniques verticales est justifiée par les arguments suivants :

- les spectres expérimentaux montrent une composante $0 \leftarrow 0$ importante pour la transition ${}^1\Sigma_u^+ \leftarrow {}^1\Sigma_g^+$
- le très faible temps de calcul des méthodes semi-empiriques nous a permis de calculer des transitions pour de longues chaînes (de C_2H_2 à $C_{40}H_2$).

Les longueurs de liaison pour les composés étudiés ont été obtenues à partir des formules d'extrapolation déterminées précédemment.

Monocyanopolyynes

Les longueurs d'onde calculées et expérimentales, ainsi que les forces d'oscillateur sont données dans le tableau 2.17. Puisqu'il était difficile d'obtenir des formules d'extrapolation de bonne qualité pour les longueurs de liaison de cette série de molécules à cause du groupe de symétrie $C_{\infty v}$, seuls sont présentés les résultats de HCN à $HC_{13}N$. De plus, en raison de la forte toxicité et de la forte réactivité de ces molécules, très peu de données expérimentales sont disponibles, mais celles-ci sont en bon accord avec les valeurs calculées. Une formule d'extrapolation pour la longueur d'onde est proposée

$$\lambda(HC_yN) = 95,167 + 320,532(1 - e^{-0,058y}) \quad (2.9)$$

	λ_{calc}	f_{calc}	λ_{exp}
HCN	113,93	0,0334	112
HC ₃ N	145,27	1,1129	144,9
HC ₅ N	175,45	2,3144	—
HC ₇ N	202,61	3,3196	—
HC ₉ N	226,14	4,3364	—
HC ₁₁ N	246,56	5,3908	—
HC ₁₃ N	264,37	6,4641	—

Tab. 2.17 — Longueurs d'onde (nm) et forces d'oscillateur calculées avec la méthode ZINDO des transitions $^1\Sigma^+ \leftarrow ^1\Sigma^+$ dans la série HC_{2n-1}N, et valeurs expérimentales en phase gazeuse[70, 82].

Celle-ci atteint une limite lorsque y tend vers l'infini, évaluée à 416 nm. La force d'oscillateur varie selon la fonction suivante

$$f(\text{HC}_y\text{N}) = 2,26315 + 0,41820y - 2,8349e^{-0,06064y} \quad (2.10)$$

qui devient rapidement linéaire lorsque y augmente.

Polyynes et dicyanopolyynes

Les valeurs calculées et mesurées sont reportées dans les tableaux 2.18 et 2.19 respectivement pour les polyynes et pour les dicyanopolyynes. Deux séries de valeurs calculées sont présentées, correspondant aux deux méthodes de détermination des longueurs de liaison (figures 2.6 et 2.7).

D'après les résultats, on constate que les valeurs des longueurs d'onde à partir des géométries calculées et extrapolées sont très proches, puisqu'elles ne diffèrent que de 2 nm entre C₂ et C₁₈, et de 6 nm pour C₃₀H₂. Cet écart est toujours inférieur en énergie à 1000 cm⁻¹, ce qui justifie la confiance que l'on peut avoir en nos formules d'extrapolation. En comparant les résultats théoriques avec les valeurs expérimentales, il est nécessaire de tenir compte des états physiques des échantillons. Les spectres des polyynes entre C₂H₂ et C₈H₂ ont été mesurés en phase gazeuse et les polyynes entre C₁₂H₂ et C₂₄H₂ ont été obtenus en matrice de néon. Pour tous les composés, les valeurs des transitions ont été surestimées

	$\lambda_{\text{calc}}^{\text{a}}$	$f_{\text{calc}}^{\text{a}}$	$\lambda_{\text{calc}}^{\text{b}}$	$f_{\text{calc}}^{\text{b}}$	λ_{exp}
C ₂ H ₂	106,11	0,9572	105,63	0,9466	—
C ₄ H ₂	145,86	2,1436	145,00	2,0976	144,6
C ₆ H ₂	175,81	3,4448	174,75	3,3860	183,1
C ₈ H ₂	201,73	4,6417	200,72	4,5897	207,3
C ₁₀ H ₂	225,50	5,7458	223,73	5,7125	251,3
C ₁₂ H ₂	244,64	6,7776	244,10	6,7575	256,6
C ₁₄ H ₂	262,48	7,7546	262,05	7,7384	274,9
C ₁₆ H ₂	278,24	8,6878	277,75	8,6680	292,2
C ₁₈ H ₂	292,18	9,5909	291,42	9,5604	307,3
C ₂₀ H ₂	—	—	303,27	10,4272	321,4
C ₂₂ H ₂	—	—	313,55	11,2772	334,2
C ₂₄ H ₂	—	—	322,47	12,1169	345,4
C ₂₆ H ₂	—	—	330,23	12,9510	—
C ₂₈ H ₂	—	—	336,99	13,7817	—
C ₃₀ H ₂	347,55	14,7146	342,91	14,6103	—
C ₃₂ H ₂	—	—	348,12	15,4386	—
C ₃₄ H ₂	—	—	352,71	16,2662	—
C ₃₆ H ₂	—	—	356,78	17,0932	—
C ₃₈ H ₂	—	—	360,41	17,9200	—
C ₄₀ H ₂	—	—	363,64	18,7458	—

Tab. 2.18 — Longueurs d'onde (nm) et forces d'oscillateur calculées avec la méthode ZINDO pour les transitions ${}^1\Sigma_u^+(z) \leftarrow {}^1\Sigma_g^+(z)$ dans la série HC_{2n}H, et valeurs expérimentales dans les conditions suivantes : $n = 2 \rightarrow 4$: phase gazeuse[83], $n = 5$: solution[83], $n = 6 \rightarrow 12$: matrice de néon[35].
^a géométries B3LYP/cc-pVTZ, ^b géométries extrapolées.

	$\lambda_{\text{calc}}^{\text{a}}$	$f_{\text{calc}}^{\text{a}}$	$\lambda_{\text{calc}}^{\text{b}}$	$f_{\text{calc}}^{\text{b}}$	λ_{exp}
C ₂ N ₂	136,99	0,7480	137,22	0,6423	—
C ₄ N ₂	162,66	2,6352	160,75	2,4846	—
C ₆ N ₂	189,68	4,0674	187,68	3,9354	—
C ₈ N ₂	214,35	5,2216	212,85	5,1357	232
C ₁₀ N ₂	236,22	6,2624	235,30	6,2180	259
C ₁₂ N ₂	255,55	7,2418	254,99	7,2198	282
C ₁₄ N ₂	272,54	8,1776	272,08	8,1609	303
C ₁₆ N ₂	287,50	9,0854	286,82	9,0595	322
C ₁₈ N ₂	—	—	299,49	9,9307	339
C ₂₀ N ₂	—	—	310,38	10,7860	—
C ₂₂ N ₂	—	—	319,74	11,6322	—
C ₂₄ N ₂	—	—	327,83	12,4763	—
C ₂₆ N ₂	—	—	334,82	13,3190	—
C ₂₈ N ₂	—	—	340,91	14,1626	—
C ₃₀ N ₂	352,24	15,1285	346,23	15,0064	—
C ₃₂ N ₂	—	—	350,91	15,8524	—
C ₃₄ N ₂	—	—	355,03	16,6987	—
C ₃₆ N ₂	—	—	358,68	17,5441	—
C ₃₈ N ₂	—	—	361,92	18,3902	—
C ₄₀ N ₂	—	—	364,83	19,2344	—

Tab. 2.19 — Longueurs d'onde (nm) et forces d'oscillateur calculées avec la méthode ZINDO des transitions ${}^1\Sigma_u^+(z) \leftarrow {}^1\Sigma_g^+(z)$ dans la série $NC_{2n}N$, et valeurs expérimentales dans l'acétonitrile[74]

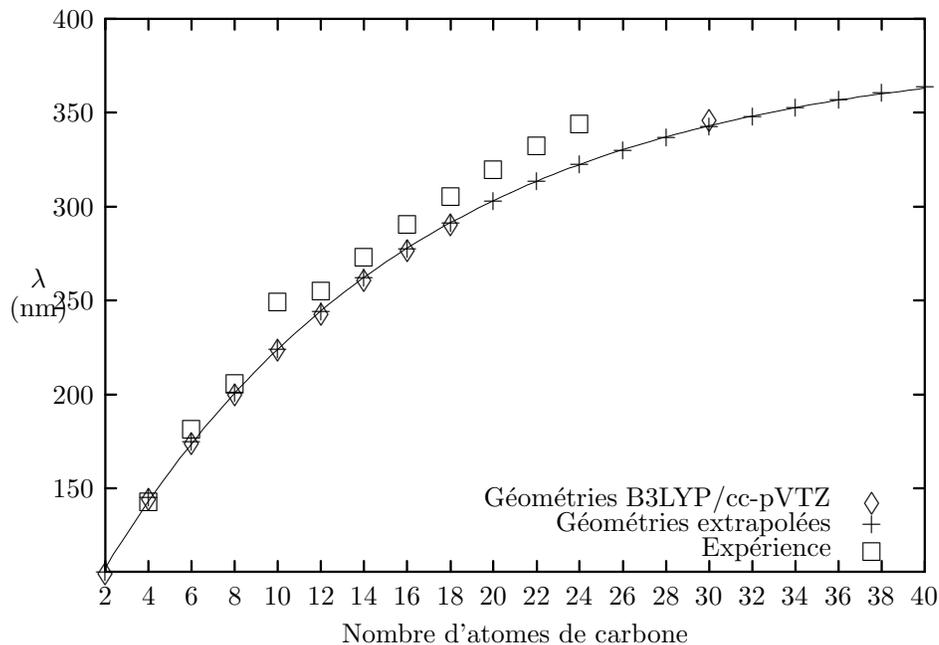


Fig. 2.6 — Longueur d'onde (nm) en fonction du nombre d'atomes de carbone de la chaîne dans la série HC_yH .

d'environ 1000 cm^{-1} . Cette différence est toutefois assez faible et devrait devenir encore plus faible après une correction d'énergie de point zéro (ZPE) entre l'état fondamental et l'état excité. De plus grandes différences entre les valeurs mesurées et calculées sont en partie dues aux conditions expérimentales. En effet, le spectre de $C_{10}H_2$ a été mesuré dans le méthanol et les spectres des dicyanopolyynes ont été mesurés dans l'acétonitrile. Dans ces derniers, on note une erreur pratiquement constante autour de 4000 cm^{-1} , qui est malheureusement trop importante pour identifier une molécule dans l'espace. Les formules d'extrapolation suivantes sont proposées

$$\lambda(HC_yH) = 66,9848 + 316,561(1 - e^{-0,058y}) \quad (2.11)$$

$$\lambda(HC_yN) = 96,0384 + 290,163(1 - e^{-0,066160y}) \quad (2.12)$$

Comme dans la série des monocanopolyynes, les forces d'oscillateur tendent vers une asymptote linéaire lorsque le nombre d'atomes de carbone augmente

$$f(HC_yH) = 2,20467 + 0,41355y - 3,0823e^{-0,16048y} \quad (2.13)$$

$$f(NC_yN) = 2,32163 + 0,42284y - 2,8349e^{-0,25667y} \quad (2.14)$$

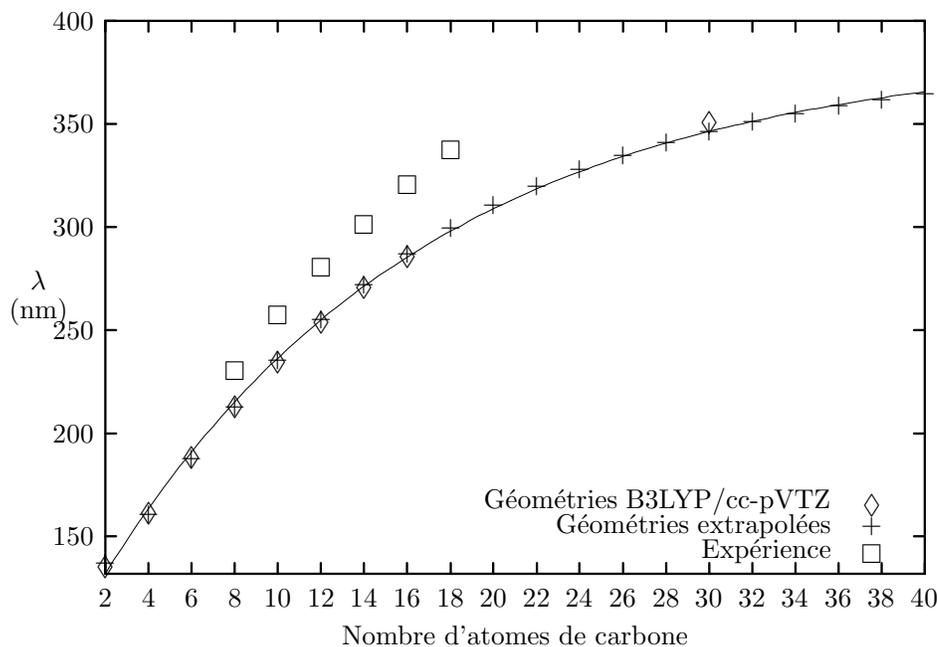


Fig. 2.7 — Longueur d'onde (nm) en fonction du nombre d'atomes de carbone de la chaîne dans la série NC_yN .

2.4 Conclusion

Les calculs DFT de polyynes, monocyanopolyynes et dicyanopolyynes nous ont permis d'obtenir les paramètres géométriques et les fréquences de vibration harmoniques pour des molécules ayant jusqu'à seize atomes de carbone. La caractérisation par spectroscopie infrarouge des plus longues de ces molécules paraît difficile dans un environnement naturel, comme dans les atmosphères planétaires ou le milieu interstellaire. Dans ce but, le mode de vibration le plus approprié est un mode de déformation de la molécule, qui a malheureusement une faible intensité.

Des formules d'extrapolation pour le calcul des longueurs de liaison, en prenant en compte l'effet de bord, indiquent qu'une alternance de liaisons simples et triples reste marquée dans des molécules aussi longues que $C_{40}H_2$. Ces formules donnent des paramètres géométriques de bonne qualité, c'est pourquoi elles ont été utilisées pour le calcul des transitions électroniques, et témoignent d'un excellent accord avec les données expérimentales.

Enfin, pour les polyynes ayant un nombre infini d'atomes de carbone l'alternance de liaisons simples et triples est conservée, ainsi que l'écart entre l'orbitale la plus haute occupée et la plus basse vacante, ce qui nous indique que les polyynes infinis sont isolants.

Chapitre 3

Forme cyclique du butadiyne

- P. Chaquin, A. Scemama ; *Electrocyclization product of butadiyne : structure, stability and possible formations* ; *Chem. Phys. Lett.* ; soumis

Des cycles tendus du butadiyne ont été récemment considérés comme des molécules intermédiaires au cours de la topomérisation de C_4H_2 par pyrolyse[84]. On peut supposer que ces cycles se forment dans les atmosphères soumises à de fortes radiations, comme celle de Titan où la présence d'acétylène, de C_2 et de polyynes est connue[32].

Une étude théorique du produit d'électrocyclisation du butadiyne et quelques réactions d'isomérisation de ce composé sont présentées dans ce chapitre. Très peu de résultats sont disponibles dans la littérature sur les espèces impliquées dans ces réactions. Un cyclobutatriène plan a été récemment décrit[84] aux niveaux B3LYP et MP4 avec une haute énergie : 145-160 kcal/mol au-dessus de l'énergie du butadiyne. Les mêmes auteurs ont étudié la transformation du butadiyne en trialène cyclique comme un chemin dans la réaction d'échange d'atomes de carbone dans le butadiyne. Des calculs récents sur le tétrahédron[85] ont montré qu'un isomère dicarbène bicyclique singulet, le bis-bicyclo(1,1,0)-cyclobutylidène (**7**), était plus stable de 94 kcal/mol.

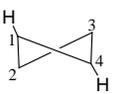
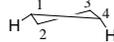
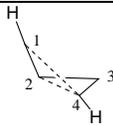
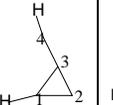
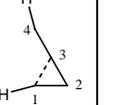
3.1 Méthodes de calcul

Toutes les structures ont été optimisées aux niveaux MP2 et B3LYP avec la base triple- ζ cc-pVTZ de Dunning. Tous les points stationnaires ont été vérifiés par une analyse vibrationnelle. Puis un calcul sur la géométrie optimisée a été effectué au niveau CCSD(T) avec la même base. Les énergies reportées sont corrigées par la différence d'énergie de point zéro (ZPE) calculée à partir de l'analyse vibrationnelle effectuée au niveau MP2. Le programme *Gaussian98* a été utilisé pour ces calculs. L'analyse topologique de la fonction de localisation électronique (ELF) a été effectuée avec le programme TopMod et la visualisation des isosurface a été réalisée avec le programme Molekel[86].

3.2 Structure des cycles à quatre chaînons

Les structures singulet (**1**) et triplet (**2**), qui résultent formellement d'une cyclisation du butadiyne (**6**), ont été trouvées comme des minima de la surface d'énergie potentielle de C_4H_2 . Les points stationnaires sont représentés dans le tableau 3.1.

La molécule singulet (**1**), de symétrie C_2 , se situe 75,2 kcal/mol au-dessus du butadiyne. Ce produit de cyclisation n'est pas, comme on pourrait l'attendre, le cyclobut-1,2,3-triène mais un cyclobutène dicarbène d'après les arguments suivants. Les deux orbitales moléculaires les plus hautes occupées sont les combinaisons linéaires en phase et en opposition de phase des orbitales hybrides sp des carbones. La forte répulsion de l'interaction de ces quatre électrons est responsable de la torsion du cycle vers une symétrie C_2 , environ 45 kcal/mol au-dessous de la forme plane contrainte (**8**). Un angle dièdre $C_4C_1C_2C_3$ de 40° induit une fermeture des angles du cycle : les angles $C_1C_2C_4$ et $C_2C_1C_3$ sont de $80,5^\circ$, ce qui est inférieur à la valeur de l'angle HCH du carbène CH_2 singulet (97°). Un calcul modèle de l'acétylène avec des angles HCC de $80,5^\circ$ (B3LYP/cc-pVTZ) montre que la conformation stable est de symétrie C_2 avec un angle dièdre de 90° , et que la structure plane est située 48,5 kcal/mol au-dessus de la forme C_2 . La présence des paires libres est confirmée par l'analyse topologique de la fonction ELF du paragraphe suivant. De plus, les déplacements chimiques en RMN calculés au niveau B3LYP/cc-pVTZ des carbones C_2 et C_3 sont de 217 ppm. Cette valeur est proche

	 1		 2		 3		 4		 5	
	MP2	B3LYP	CAS(6,8)	B3LYP	MP2	MP2	MP2	MP2	MP2	
C ₁ C ₂	1.417	1.423	1.416	1.479	1.362	1.275	1.262			
C ₂ C ₃	1.500	1.481	1.443	1.390	1.594	1.507	1.474			
C ₃ C ₄	1.417	1.423	1.467	1.405	1.283	1.226	1.228			
C ₄ C ₁	1.408	1.392	1.415	1.440	1.679	2.714	2.810			
C ₁ H ₅	1.077	1.079	1.076	1.088	1.082	1.071	1.071			
C ₄ H ₆	1.077	1.079	1.071	1.075	1.071	1.062	1.061			
C ₁ C ₂ C ₃	80.54	81.18	86.34	68.35	68.88	72.35	79.93			
C ₂ C ₃ C ₄	80.54	81.18	88.43	109.69	113.89	172.16	176.27			
C ₃ C ₄ C ₁	83.81	84.41	85.44	69.08	67.72	22.78	24.36			
C ₄ C ₁ C ₂	83.81	84.41	91.59	103.08	104.87	77.03	71.98			
H ₅ C ₁ C ₂	136.42	136.47	131.37	122.17	124.07	172.62	175.05			
H ₆ C ₄ C ₃	136.42	136.47	131.78	139.19	149.60	177.37	176.44			
C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	-39.95	-38.13	-21.10	-24.72	-19.64	180.00	180.00			
H ₅ C ₁ C ₄ H ₆	-80.57	-71.37	-12.90	-14.82	-82.67	0.00	0.00			

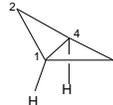
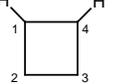
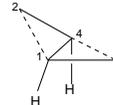
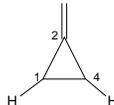
	 6		 7		 8		 9		 10	
	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP	
C ₁ C ₂	1.220	1.204	1.438	1.434	1.471	1.314	1.328	1.490	1.481	
C ₂ C ₃	1.369	1.364	2.111	2.119	1.588	2.173	2.075	1.289	1.287	
C ₃ C ₄	1.220	1.204	1.438	1.434	1.471	1.314	1.328	2.710	2.700	
C ₄ C ₁	3.808	3.772	1.640	1.637	1.372	1.557	1.551	1.290	1.282	
C ₁ H ₅	1.062	1.061	1.078	1.080	1.093	1.075	1.074	1.072	1.073	
C ₄ H ₆	1.062	1.061	1.078	1.080	1.093	1.075	1.074	1.072	1.073	
C ₁ C ₂ C ₃	180.00	180.00	42.77	42.36	85.78	58.51	60.12	154.34	154.36	
C ₂ C ₃ C ₄	180.00	180.00	42.77	42.36	85.78	58.51	60.12	13.77	13.73	
C ₃ C ₄ C ₁	180.00	180.00	55.23	55.19	94.22	80.38	78.16	76.23	76.27	
C ₄ C ₁ C ₂	180.00	180.00	55.23	55.19	94.22	80.38	78.16	64.34	64.36	
H ₅ C ₁ C ₂	180.00	180.00	132.54	132.08	132.58	145.92	147.53	140.54	141.59	
H ₆ C ₄ C ₃	180.00	180.00	132.54	132.08	132.58	145.92	147.53	128.65	129.69	
C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	0.00	0.00	114.17	115.76	0.0	73.17	72.15	180.0	180.0	
H ₅ C ₁ C ₄ H ₆	0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	68.85	63.91	0.0	0.0	

Fig. 3.1 — Paramètres géométriques des points stationnaires de la surface d'énergie potentielle de C₄H₂. Les valeurs sont données en Angström pour les longueurs de liaison et en degrés pour les angles et les dièdres.

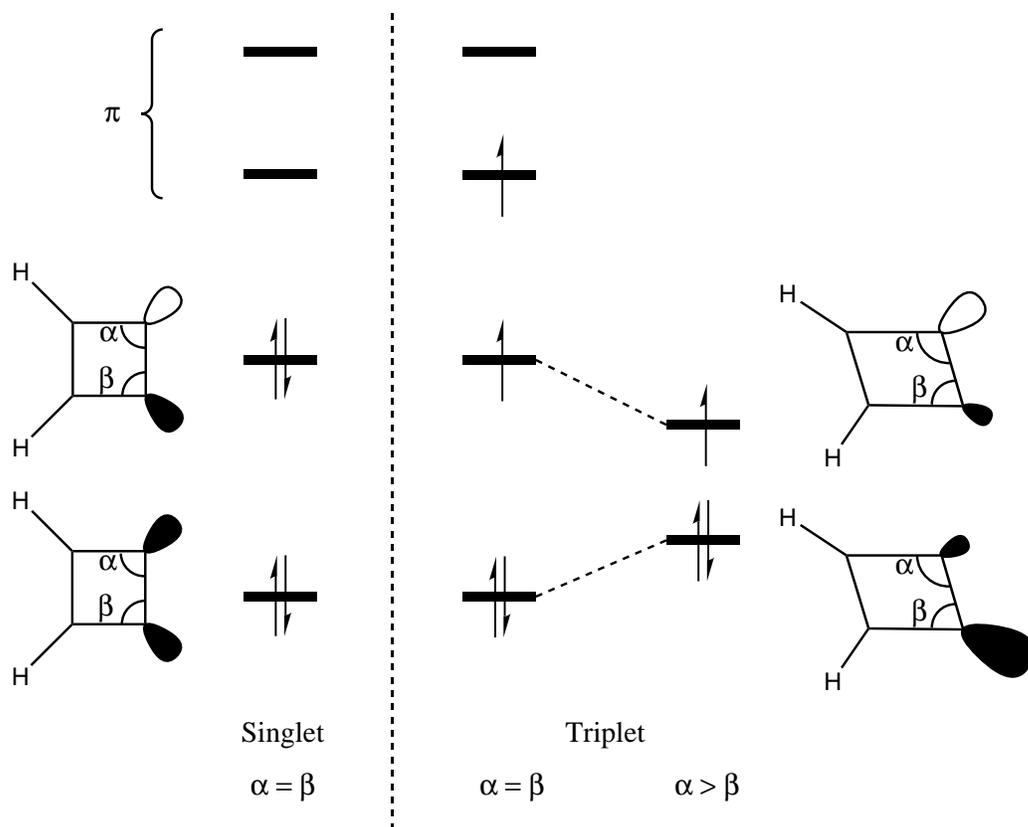


Fig. 3.2 — *Interprétation des orbitales moléculaires de la distorsion du triplet (2) par rapport au singulet (1).*

des valeurs reportées par Wiberg *et al*[87] pour les carbènes substitués.

Un singulet plan C_{2v} (8) a été caractérisé 44,9 kcal/mol au-dessus du singulet fondamental (1) et 120,1 kcal/mol au-dessus du butadiyne (6). Ce composé correspond à un point selle de la surface d'énergie potentielle où la fréquence imaginaire ($\nu = 879i \text{ cm}^{-1}$) est associée à un vecteur de transition $C_{2v} \rightarrow C_2$. L'augmentation de la répulsion des paires libres entre les carbones entraîne l'allongement de la liaison C_2C_3 à 1,58Å. Un point stationnaire d'ordre zéro a déjà été caractérisé[84] 145 kcal/mol au-dessus du butadiyne, et 70 kcal/mol au-dessus du singulet (1).

La géométrie optimisée du triplet cyclique (2) est présentée dans le tableau 3.1, calculée au niveau CAS(6,8)/cc-pVTZ. La figure 3.2 montre que par rapport au singulet, cet état consiste en une transition électronique de la paire libre en opposition de phase vers une orbitale π . Il en résulte que la répulsion des orbitales moléculaires non-liantes des carbènes s'annule quasiment, et que le cycle devient

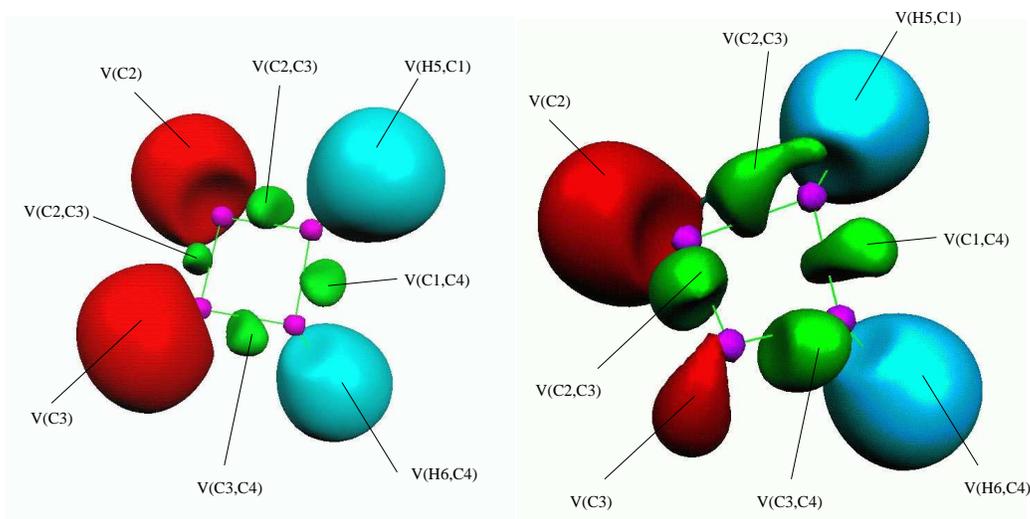


Fig. 3.3 — *isosurface ELF= 0.8 du singulet (1) et du triplet (2).*

presque plan. Le système est légèrement tordu avec un angle $C_1C_2C_3$ ($86,3^\circ$) plus petit que $C_2C_3C_4$ ($88,4^\circ$), et le carbène triplet est localisé sur le carbone C_2 . L'angle α tend à augmenter, loin de sa valeur d'équilibre pour un carbène triplet (131° pour CH_2), tandis que le carbène singulet est moins tendu (101° pour CH_2). Cette distorsion est artificiellement exaltée par les méthodes monodéterminantales comme Hartree-Fock ou la DFT. L'écart singulet-triplet a donc été calculé au niveau CAS(6,8)-MP2/cc-pVTZ, et indique que la molécule est très contrainte avec une énergie 70,8 kcal/mol au-dessus du singulet.

3.2.1 Analyse topologique de la fonction ELF pour le singulet et le triplet

L'analyse topologique de la fonction ELF a été effectuée à partir des orbitales naturelles des fonctions d'onde CAS(6,8)/cc-pVTZ. La figure 3.3 représente l'isosurface $ELF=0.8$ du singulet (1) et du triplet (2), et le tableau 3.1 indique les populations des bassins.

La présence de bassins $V(C_2)$ et $V(C_3)$ nous confirme que le singulet (1) est bien un dicarbène. La population de $V(C_2, C_3)$ est inférieure à 2 électrons, ce qui est caractéristique des liaisons simples affaiblies. De plus, la liaison π entre les atomes C_1 et C_2 est fortement délocalisée dans les bassins $V(C_1, C_2)$ et $V(C_3, C_4)$.

Singulet	Population	σ^2	Triplet	Population	σ^2
C(C ₁)	2,05	0,27	C(C ₁)	2,03	0,25
C(C ₂)	2,03	0,24	C(C ₂)	2,04	0,26
C(C ₃)	2,03	0,24	C(C ₃)	2,04	0,26
C(C ₄)	2,05	0,27	C(C ₄)	2,03	0,25
V(H ₅ ,C ₁)	2,21	0,68	V(H ₅ ,C ₁)	2,18	0,65
V(H ₆ ,C ₄)	2,21	0,68	V(H ₆ ,C ₄)	2,18	0,65
V(C ₁ ,C ₂)	2,35	1,26	V(C ₁ ,C ₂)	2,54	1,27
V(C ₁ ,C ₄)	2,57	1,32	V(C ₁ ,C ₄)	2,51	1,24
V(C ₂ ,C ₃)	1,52	0,96	V(C ₂ ,C ₃)	2,20	1,12
V(C ₃ ,C ₄)	2,35	1,26	V(C ₃ ,C ₄)	2,46	1,21
V(C ₂)	2,32	0,94	V(C ₂)	2,13	0,85
V(C ₃)	2,32	0,94	V(C ₃)	1,64	0,83

Tab. 3.1 — Populations et variance des bassins de la fonction ELF calculées pour les composés (1) et (2).

Lorsque la molécule est dans l'état triplet (**2**), un des deux carbènes ressemble à un carbène triplet, tandis que l'autre ressemble à un carbène singulet : la population de $V(C_3)$ est réduite à 1,6 électrons alors que la population de $V(C_2)$ reste supérieure à 2 électrons. La densité de spin intégrée dans les bassins atomiques issus de la méthode AIM[30] nous montre que les électrons célibataires sont localisés sur les atomes C_1 et C_3 . Dans cet état, une importante délocalisation apparaît entre tous les bassins $V(C,C)$. La différence de population dans les bassins de valence entre le singulet (**1**) et le triplet (**2**) est en accord avec l'analyse des orbitales moléculaires de la figure 3.2.

3.3 Réactivité

3.3.1 Ouverture du dicarbène singulet en butadiyne

Cette réaction est l'analogie de la réaction d'ouverture du cyclobutène en butadiène, qui est thermiquement permise de manière concertée en préservant l'axe C_2 au cours de la réaction. Sur le chemin de la surface d'énergie potentielle reliant **1** et **6**, il existe un point stationnaire d'ordre 2 à 30,6 kcal/mol (B3LYP/cc-pVTZ) au-dessus de **1**, avec deux fréquences imaginaires à $609i$ cm^{-1} et $345i$ cm^{-1} , au lieu de l'état de transition attendu. Un chemin moins coûteux en énergie (figure 3.4) implique un état de transition **3**, 19,8 kcal/mol au-dessus de **1**. Au niveau MP2, on trouve un composé intermédiaire possédant un cycle à trois chaînons **4**. Néanmoins, son ouverture en butadiyne ne nécessite que 0,2 kcal/mol, après la correction d'énergie de point zéro, pour atteindre l'état de transition **5**. D'autre part, la structure **4** n'est pas un minimum de la surface d'énergie potentielle B3LYP/cc-pVTZ, donc si l'intermédiaire **4** existe, il doit avoir une durée de vie très courte.

3.3.2 Isomérisation en dicarbène bicyclique

La rupture de la liaison C_2-C_3 , qui est la plus longue et donc très certainement la plus faible dans **1**, donne le dicarbène bicyclique **7**. Ce composé a été récemment étudié théoriquement, et il se trouve légèrement au-dessous de **1** (7,3 kcal/mol). L'isomérisation $\mathbf{1} \rightleftharpoons \mathbf{7}$ se produit par une réaction concertée, permise selon les règles de Woodward-Hoffmann, et en préservant la symétrie C_2 . Cette réaction nécessite

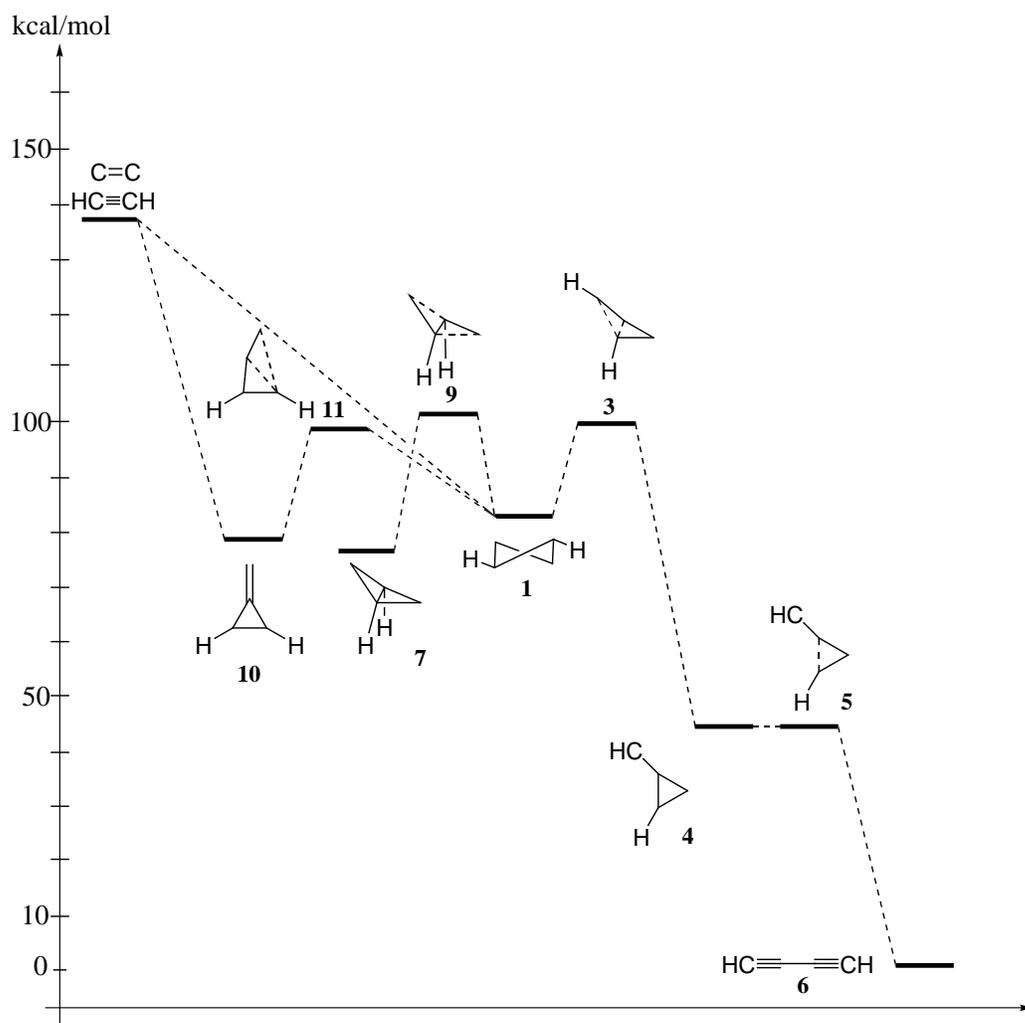


Fig. 3.4 — Chemins réactionnels pour l'isomérisation et la formation de (1) (CCSD(T)/cc-pVTZ - ZPE).

une activation de 19,4 kcal/mol, voisine de l'énergie nécessaire pour ouvrir **1** en butadiyne.

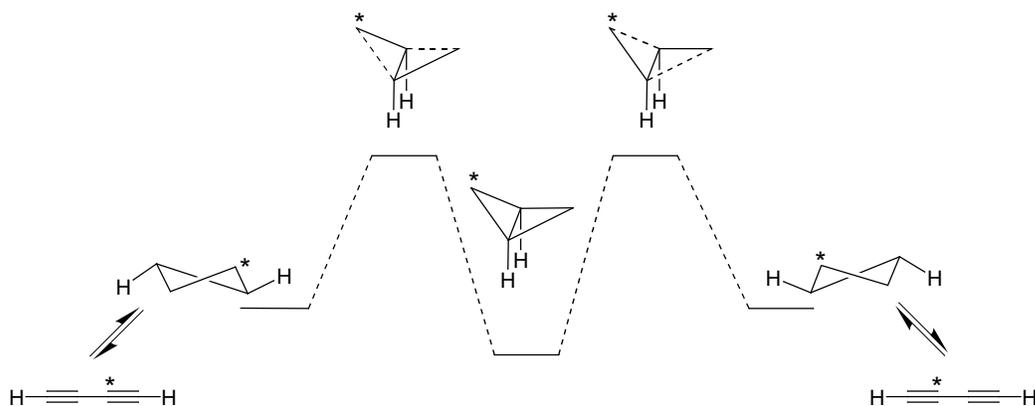


Fig. 3.5 — Échange des carbones C_2 et C_3 dans le butadiyne.

Le schéma de réaction proposé dans la figure 3.5 est un chemin différent de celui proposé par Mabry et Johnson[84] pour l'échange des carbones C_2 et C_3 du butadiyne, qui ne nécessite pas la haute énergie d'activation de l'intermédiaire tétraédrique. Néanmoins, l'état de transition **9** a une énergie supérieure à celle du butadiyne de 94 kcal/mol. Ce mécanisme est donc moins facile que celui proposé par ces auteurs, impliquant un intermédiaire trialène, et dans lequel l'état de transition le plus haut en énergie est seulement 69 kcal/mol au-dessus du butadiyne.

3.3.3 Isomérisation en cyclopropénylidène

Le cycle à trois chaînons **10** est formé par une réaction sigmatropique concertée, rompant et formant simultanément les liaisons C_1-C_2 et C_2-C_4 . Cette réaction apparaît comme la réaction d'ouverture de **1** la plus facile, puisque l'état de transition connectant **1** et **10** se trouve 8,1 kcal/mol au-dessus de **1**. La séquence $\mathbf{1} \rightleftharpoons \mathbf{6} \rightleftharpoons \mathbf{10}$ a été explorée par Mabry *et al*[84] comme un chemin réactionnel d'échange des atomes C_2 et C_3 dans le butadiyne. Ce mécanisme a été éliminé par ces auteurs, parce qu'ils ne considéraient que la structure butatriène de **1**, 70 kcal/mol au-dessus de **1**. D'après nos calculs, ce mécanisme devient plus probable : il nécessite 94 kcal/mol depuis le butadiyne, la même activation que celle du chemin réactionnel du paragraphe précédent.

3.3.4 Formations possibles de C_4H_2 cyclique

D'après la figure 3.4 on peut voir que la cyclisation directe du butadiyne en **1** nécessite 95 kcal/mol. Puisque C_4H_2 absorbe fortement le rayonnement ultraviolet à 144,6 nm[83], ce qui correspond à 130 kcal/mol, la réaction peut être envisagée par un processus thermique ou photochimique.

Un autre mécanisme peut former **1** dans les atmosphères riches en carbone. Des explorations de la surface d'énergie potentielle de C_2H_2 et de C_2 montrent que l'addition de C_2 sur C_2H_2 peut donner sans barrière d'énergie le composé **1** ou le composé **10**. Ceux-ci sont très proches l'un de l'autre en énergie (3,4 kcal/mol), et peuvent s'interconvertir par l'état de transition **11**.

3.4 Conclusion

Le produit d'électrocyclisation du butadiyne **1** n'est pas un cyclobuta-1,2,3-triène, mais un dicarbène singulet, le triplet étant beaucoup plus haut en énergie. Malgré la tension de cycle, cette molécule semble assez stable puisque des énergies d'activation de 8 à 20 kcal/mol sont nécessaires pour ouvrir le cycle, par trois clivages compétitifs. Tout d'abord, la rupture de la liaison HC-CH donne le cyclobutadiyne par un chemin asymétrique. Puis la rupture C-C résulte en la formation du bis-bicyclo(1,1,0)-cyclobutylidène **7**, qui pourrait être impliqué dans la réaction d'échange des atomes C_2 et C_3 dans le butadiyne. Enfin, la rupture de la liaison HC-C engendre la formation du cyclopropénylidène **10** avec une faible énergie d'activation.

La formation du composé **1** à partir du butadiyne nécessite une énergie d'activation de 94 kcal/mol, mais ce composé pourrait se former sans activation depuis la cycloaddition de C_2 et C_2H_2 .

Chapitre 4

Localisation des électrons en QMC

- A. Scemama, P. Chaquin, M. Caffarel ; *Electron Pair Localization Function (EPLF) : a practical tool to visualize electron localization in molecules from quantum Monte Carlo data* ; *J. Chem. Phys.* ; soumis

Lors de l'étude de la forme cyclique de C_4H_2 , le dicarbène singulet a été mis en évidence par l'analyse des orbitales moléculaires, complétée par l'analyse topologique de la fonction ELF. Dans l'homologue supérieur, C_6H_2 , l'analyse ELF est beaucoup moins claire car l'état fondamental n'est pas toujours bien décrit par les méthodes monodéterminantales. Nous nous sommes donc tournés vers les méthodes Monte Carlo quantique (QMC).

Les méthodes QMC sont connues pour permettre le calcul d'énergies avec une grande précision[10, 11, 12, 8, 9], ou des densités électroniques de qualité afin d'approximer le potentiel d'échange-corrélation[88], mais les méthodes QMC manquent actuellement d'outils de visualisation et d'interprétation de la fonction d'onde. En revanche, avec les méthodes traditionnelles, plusieurs approches ont été développées pour analyser et visualiser la distribution des électrons comme l'étude des déformations de la densité[89], l'analyse topologique de la densité électronique et de son laplacien[30], la structure topographique du champ électrostatique[90], et également la fonction de localisation électronique (ELF)[1].

Nous proposons dans ce chapitre deux méthodes d'analyse des données pro-

duites lors des simulations QMC. L'une décrit l'appariement des électrons et l'autre est basée sur les distributions de probabilités à n -corps ($n = 1, N_{\text{electrons}}$) dans des volumes de l'espace usuel.

4.1 Détails des calculs

Fonctions d'essai

Pour chacun des systèmes étudiés dans ce chapitre, la fonction d'onde Hartree-Fock a été calculée pour la géométrie d'équilibre obtenue par la fonctionnelle B3LYP avec le programme GAMESS[15], avec une base dérivée de la base double- ζ de Dunning[58] cc-pVDZ. Dans le but de réduire les grandes fluctuations statistiques associées à une mauvaise description de la fonction d'onde aux noyaux (le *cusp* électron-noyau exact ne peut pas être reproduit avec des bases finies de fonctions gaussiennes), les orbitales moléculaires de cœur ont été remplacées par les orbitales de cœur des atomes décrites par des fonctions de Slater, et optimisées par Koga *et al*[91].

Simulations QMC

Les densités relatives aux fonctions Hartree-Fock ont été échantillonnées par des simulations Monte Carlo Variationnel (VMC) et sont notées *HF-VMC*. Pour le difluor, la fonction d'essai a été améliorée en introduisant un facteur de Jastrow explicitement corrélé. La densité correspondant à cette fonction d'onde a été échantillonnée par VMC, notée *Jast-VMC*, et également par Fixed-Node Diffusion Monte Carlo, notée *FN-DMC*. Pour chaque molécule considérée, une simulation typique inclut un ensemble de 800 marcheurs indépendants et un nombre de pas Monte Carlo par marcheur variant entre 10 000 et 100 000. Au cours de la simulation, la symétrie des molécules est prise en compte en appliquant des opérations de symétrie sur les configurations.

4.2 Fonction de localisation de paires électroniques

Nous proposons ici une nouvelle fonction de localisation. Le choix de sa forme est guidé par les remarques suivantes. Tout d'abord, nous avons choisi de conserver certaines caractéristiques de la fonction ELF : la fonction proposée est locale, bornée et facile à calculer. Puis nous nous sommes concentrés sur la localisation de *paires* d'électrons, puisqu'elles jouent un rôle essentiel dans l'interprétation de la structure chimique et de la réactivité (modèle VSEPR, schéma de Lewis). Le choix de méthodes Monte Carlo quantique comme base pour le calcul de cette nouvelle fonction de localisation est motivé par plusieurs aspects de ces méthodes : l'incorporation de la quasi-totalité de la corrélation dynamique et non-dynamique, et le fait que toute fonction d'onde (Hartree-Fock, Valence Bond, MCSCF, ...) peut être échantillonnée par les méthodes QMC à tous les niveaux de calcul (VMC, FN-DMC). Plusieurs fonctions de localisation satisfaisant ces conditions auraient pu être choisies. Nous avons trouvé que la fonction proposée est particulièrement simple et efficace pour nos applications.

4.2.1 Définition

Introduisons d'abord deux quantités locales $d_{\sigma\sigma}(\mathbf{r})$ et $d_{\sigma\bar{\sigma}}(\mathbf{r})$ définies par

$$d_{\sigma\sigma}(\mathbf{r}) = \left\langle \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \min_{j; \sigma_j = \sigma_i} |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \right\rangle \right\rangle \quad (4.1)$$

$$d_{\sigma\bar{\sigma}}(\mathbf{r}) = \left\langle \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \min_{j; \sigma_j \neq \sigma_i} |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \right\rangle \right\rangle \quad (4.2)$$

$$(4.3)$$

où $\{\mathbf{r}_k\}_{k=1,N}$ sont les positions des N électrons pour une configuration donnée, σ_i est le spin de l'électron i (α ou β), et $\langle\langle \dots \rangle\rangle$ est la moyenne stochastique sur les configurations Monte Carlo. Comme on peut le voir d'après les définitions, $d_{\sigma\sigma}(\mathbf{r})$ (respectivement $d_{\sigma\bar{\sigma}}(\mathbf{r})$) est la distance moyenne entre un électron positionné en \mathbf{r} et l'électron de même spin (respectivement de spin opposé) le plus proche. Nous proposons de définir la *fonction de localisation de paires électroniques* (EPLF)

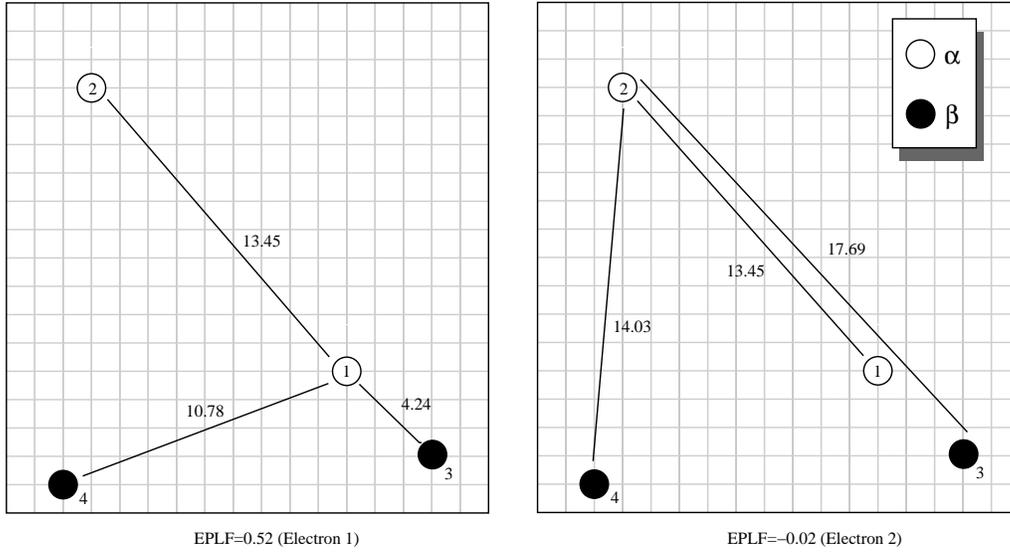


Fig. 4.1 — Illustration de l'EPLF pour une configuration. À gauche, l'EPLF est calculée pour le volume élémentaire contenant l'électron **1** : $d_{\sigma\sigma}(\mathbf{r}_1) = 13,45$, $d_{\sigma\bar{\sigma}}(\mathbf{r}_1) = 4,24$, $EPLF(\mathbf{r}_1) = (13,45 - 4,24)/(13,45 + 4,24) = 0,52$. À droite, l'EPLF est calculée pour le volume élémentaire contenant l'électron **2** : $d_{\sigma\sigma}(\mathbf{r}_2) = 13,45$, $d_{\sigma\bar{\sigma}}(\mathbf{r}_2) = 14,03$, $EPLF(\mathbf{r}_2) = (14,03 - 13,45)/(14,03 + 13,45) = -0,02$.

comme suit :

$$EPLF(\mathbf{r}) = \frac{d_{\sigma\sigma}(\mathbf{r}) - d_{\sigma\bar{\sigma}}(\mathbf{r})}{d_{\sigma\sigma}(\mathbf{r}) + d_{\sigma\bar{\sigma}}(\mathbf{r})} \quad (4.4)$$

La figure 4.1 illustre la construction de l'EPLF dans le cas d'une seule configuration et quatre électrons dans un espace à deux dimensions.

Par définition, l'EPLF prend des valeurs dans l'intervalle $[-1, 1]$, pour donner un indicateur local de l'appariement. Dans les régions de l'espace où les électrons ne sont pas appariés, les distances entre électrons de spins opposés et électrons de même spin sont comparables, $d_{\sigma\bar{\sigma}} \approx d_{\sigma\sigma}$, donc l'EPLF tend vers zéro. Lorsque les électrons de spins opposés sont appariés, on a $d_{\sigma\bar{\sigma}} \ll d_{\sigma\sigma}$ donc l'EPLF tend vers 1. Enfin, lorsque les électrons de même spin sont appariés, on a $d_{\sigma\bar{\sigma}} \ll d_{\sigma\sigma}$ donc l'EPLF tend vers -1 . Dans les zones où la densité électronique est nulle, l'EPLF est définie comme nulle car il ne peut évidemment pas y avoir d'appariement. On peut remarquer que l'EPLF nécessite qu'il y ait au moins une paire d'électrons

de même spin et une paire d'électrons de spins opposés pour être définie. On peut également remarquer que la définition de l'EPLF est particulièrement bien adaptée aux méthodes QMC. L'équation (4.4) peut être utilisée avec toutes les densités stationnaires construites par les méthodes QMC.

4.2.2 Détails des calculs

L'espace continu à trois dimensions est représenté en utilisant une grille de 80 points dans une dimension pour les atomes, une grille de 80×80 points dans deux dimensions pour les molécules diatomiques, et une grille de $80 \times 80 \times 80$ points dans trois dimensions pour les autres systèmes. L'EPLF est calculée de la manière suivante : pour chaque configuration Monte Carlo engendrée on parcourt les positions des électrons, on détermine les volumes élémentaires auxquels ils appartiennent, et on calcule les distances minimales qui apparaissent dans la définition de l'EPLF. Le bruit dans l'EPLF dû au caractère statistique des simulations a été réduit grâce à l'utilisation du filtre médian. En effet, par opposition au filtre gaussien, ce filtre ne déplace pas les maxima et les minima. Ce critère était déterminant pour le choix du filtre, car les contours doivent être préservés dans une fonction de localisation.

Dans le but de comparer les résultats de la fonction de localisation de paires (EPLF) avec ceux de la fonction ELF, des fonctions d'onde Hartree-Fock et B3LYP ont été préparées avec le programme Gaussian98[57], étendues sur la base cc-pVDZ de Dunning, et avec la même géométrie que celle utilisée dans les calculs QMC. À partir de ces fonctions d'onde, la fonction ELF a été calculée avec le programme ToPMoD[79] développé au laboratoire.

4.2.3 Exemples, comparaison avec l'ELF

Les exemples suivants ont été choisis pour illustrer l'EPLF dans plusieurs situations élémentaires. Des comparaisons systématiques avec l'ELF sont présentées. Dans le premier ensemble d'exemples, contenant deux atomes et trois molécules, les fonctions ELF et EPLF tracées ont été obtenues au niveau Hartree-Fock. Deux exemples d'atomes de gaz rares sont présentés pour montrer comment la structure de couches est retrouvée avec l'EPLF, la molécule d'hydrure de lithium est choisie comme molécule à caractère fortement ionique, la molécule de diazote illustre une

triple liaison fortement covalente avec des paires libres et le radical CH_3 illustre un cas où un électron célibataire est présent. Pour finir, nous présenterons une étude plus détaillée de la molécule de difluor, un système où les prédictions de la topologie de l'ELF et de l'EPLF sont qualitativement différentes.

Les atomes de gaz rares

Dans les figures 4.2 et 4.3 nous présentons l'application de l'EPLF aux atomes de néon et d'argon. La partie supérieure de ces figures montre les distributions de densité radiale, proportionnelles à $r^2\rho(r)$.

Pour l'atome de néon, la densité est calculée par VMC avec une fonction d'onde Hartree-Fock ou avec une fonction d'onde corrélée. Dans ce dernier cas, la quantité d'énergie de corrélation prise en compte est voisine de 85%. Comme on peut le voir sur la figure 4.2, la corrélation électronique perturbe très peu la densité radiale et ne change pas la forme de la courbe. La structure de couches (deux couches correspondant aux nombres quantiques principaux $n = 1$ et $n = 2$) est clairement apparente. La position du minimum entre les couches est autour de $r \sim 0,30$ u.a. et les deux maxima sont localisés à $r \sim 0,12$ u.a. ($n = 1$) et $r \sim 0,60$ u.a. ($n = 2$). Pour l'atome d'argon, on voit aussi sans ambiguïté la structure de couches constituée de trois couches ($n = 1, 2, 3$). Les position des maxima sont $r \sim 0,05$ u.a. ($n = 1$), $r \sim 0,31$ u.a. ($n = 2$) et $r \sim 1,2$ u.a. ($n = 3$), les deux minima étant à $r \sim 0,12$ u.a. ($n = 1 - 2$) et $r \sim 0,80$ u.a. ($n = 2 - 3$).

La structure de couches est correctement reproduite avec l'ELF. Pour le néon, deux couches sont concentrées en $r = 0,00$ u.a. ($n = 1$) et $r \sim 0,80$ u.a. ($n = 2$), et le minimum entre les deux couches est en $r \sim 0,30$ u.a. Ces valeurs sont assez proches de des valeurs obtenues à partir de la densité radiale. Pour l'argon, les valeurs correspondantes sont $r = 0,00$ u.a. ($n = 1$), $r \sim 0,35$ u.a. ($n = 2$) et $r \sim 1,45$ u.a. ($n = 3$) pour les maxima, et $r \sim 0,015$ u.a. ($n = 1 - 2$) et $r \sim 0,75$ u.a. ($n = 2 - 3$) pour les minima. Ici aussi, les valeurs données par l'ELF sont proches de celles obtenues avec la densité radiale. Les valeurs des maxima de l'ELF correspondant à chaque couche ne sont pas très différentes, et toutes sont proches de 1,0 (1,0 et 0,86 pour le néon et 1,0, 0,87 et 0,88 pour l'argon). On peut interpréter ce résultat en disant que les électrons sont très localisés dans les régions où la densité de charge est importante.

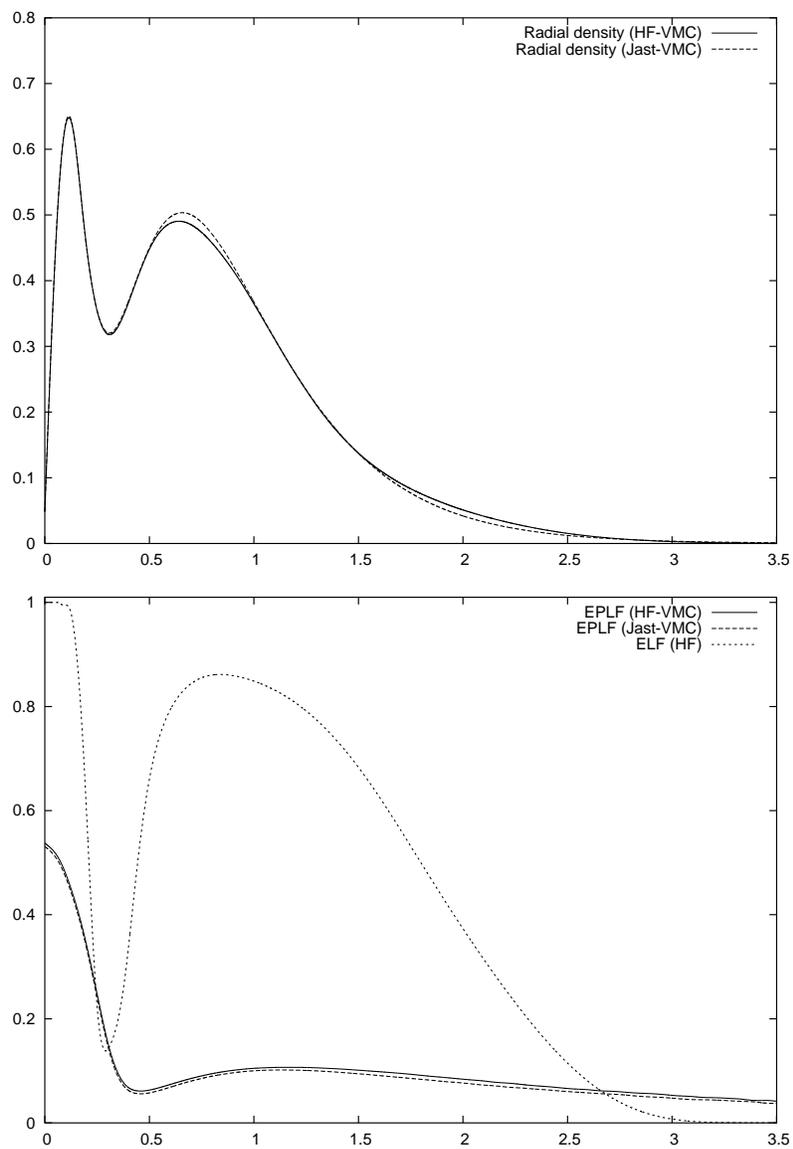


Fig. 4.2 — *Densité radiale, ELF et EPLF pour l'atome de néon en fonction de la distance au noyau pour une fonction d'onde Hartree-Fock (trait plein) ou corrélée (trait discontinu).*

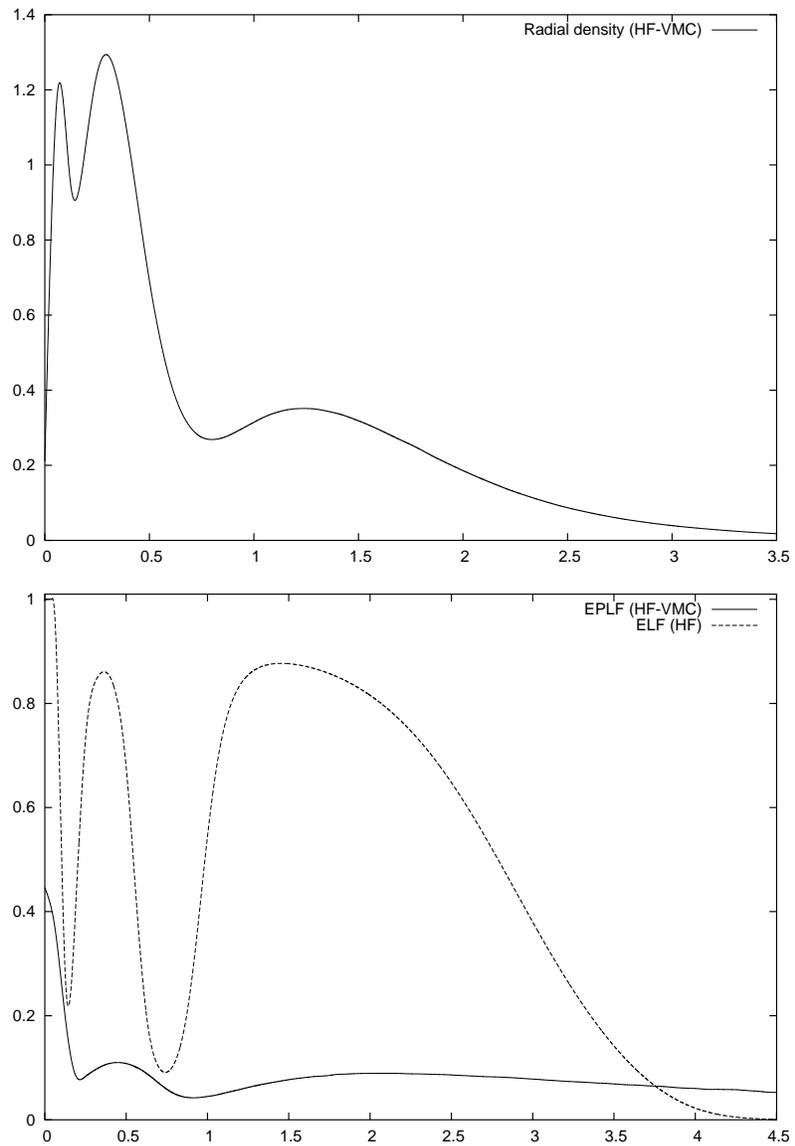


Fig. 4.3 — *Densité radiale, ELF et EPLF pour l'atome d'argon en fonction de la distance au noyau pour une fonction d'onde Hartree-Fock.*

L'EPLF a un aspect qualitativement différent. Tout comme l'ELF, l'EPLF reflète la structure de couches atomiques avec deux et trois maxima pour les atomes de néon et d'argon. On a, pour les électrons $1s$ de la couche de cœur, un pic assez élevé et étroit centré à l'origine. Le domaine recouvert par ce pic est semblable à ce que l'on obtient avec l'ELF ou la densité radiale.

La grande valeur de l'EPLF près du noyau peut être interprétée de la façon suivante : près du noyau, il y a deux électrons de spins opposés occupant la couche $n = 1$, et pour chacun de ces électrons, l'électron de même spin le plus proche est nécessairement dans la couche $n = 2$. On a donc $d_{\sigma\sigma} \gg d_{\bar{\sigma}\sigma}$, et donc une valeur importante de l'EPLF. En utilisant cet argument, on peut calculer une estimation de la valeur de l'EPLF. En tenant compte du fait que les électrons se repoussent et tendent donc à minimiser leur répulsion on peut prendre $d_{\sigma\sigma}$ égal à la distance maximale entre deux électrons positionnés sur deux sphères correspondant aux couches $n = 1$ et $n = 2$ et $d_{\bar{\sigma}\sigma}$ la distance maximale entre deux électrons positionnés sur une sphère correspondant à la couche $n = 1$. On obtient $EPLF \sim 0,5$ pour le néon et pour l'argon, ce qui est en bon accord avec les valeurs de l'EPLF à l'origine (0,54 pour le néon et 0,45 pour l'argon).

La forme des couches externes ($n = 2 - 3$) est assez différente de ce que l'on obtient avec la distribution radiale ou l'ELF. Dans le domaine de valence, l'EPLF donne des pics très larges et très plats. Le maximum est assez faible, et proche de la valeur asymptotique. Pour le maximum correspondant à la couche $n = 1$, le rapport $EPLF(r = 0)/EPLF(r \rightarrow \infty)$ est voisin de 13 pour le néon et 9 pour l'argon. Pour la couche $n = 2$, ce rapport diminue autour de 2 pour le néon et 1,7 pour l'argon. Ce résultat est intéressant puisque les valeurs de l'EPLF sont directement reliées aux distances moyennes entre électrons de même spin et de spins opposés. Les électrons se comportent donc comme un fluide uniforme avec des distances interélectroniques comparables.

LiH

Les graphiques correspondant à l'ELF et à l'EPLF sont présentés sur la figure 4.4.

Les deux fonctions possèdent deux maxima localisés aux noyaux. Ce résultat était attendu puisque cette molécule à caractère ionique très fort est souvent

représentée par deux paires d'électrons, l'une centrée sur le noyau du lithium (contribution Li^+) et l'autre centrée sur le noyau de l'hydrogène (contribution H^-). En contraste avec l'ELF, on peut remarquer que la valeur de l'EPLF est plus grande au maximum localisé sur l'atome de lithium que sur le maximum localisé sur l'atome d'hydrogène. Cela correspond bien à la situation physique : à cause de la charge +3 du noyau lithium, les électrons sont très localisés près du noyau, donc très appariés par rapport aux électrons de l'ion hydrure dont le noyau a une charge +1.

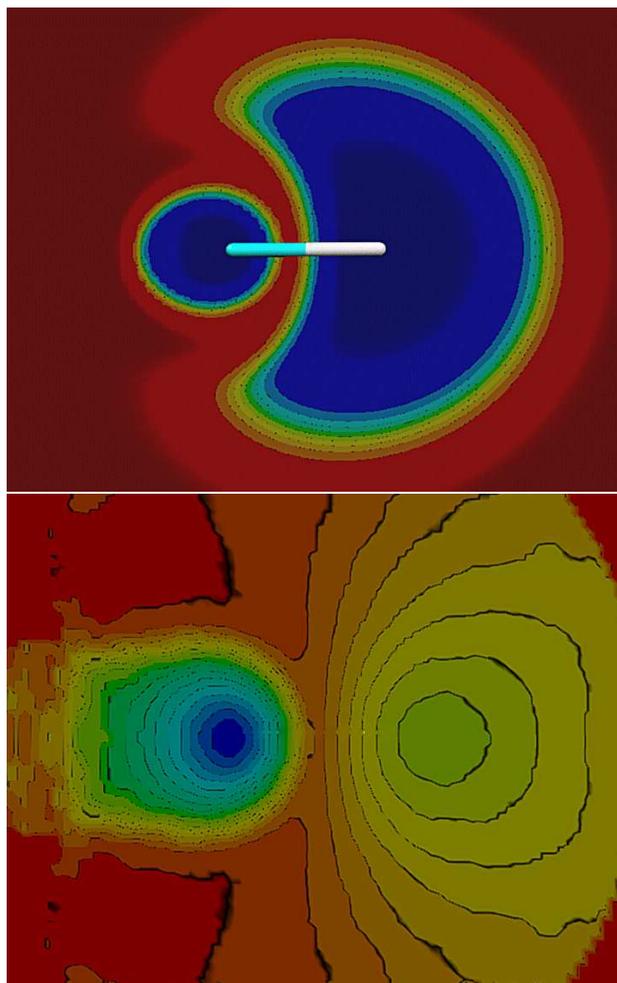


Fig. 4.4 — *ELF et EPLF pour LiH dans un plan de la molécule. Le lithium est situé à gauche et l'hydrogène à droite.*

N_2

Les graphiques correspondant à l'ELF et à l'EPLF sont présentés sur la figure 4.5. Les deux fonctions possèdent deux maxima localisés aux noyaux, et deux maxima correspondant aux paires libres des atomes d'azote. La fonction ELF possède un maximum localisé au centre de la molécule, tandis que la fonction EPLF possède une infinité de maxima répartis sur un anneau dans le plan de symétrie σ_h .

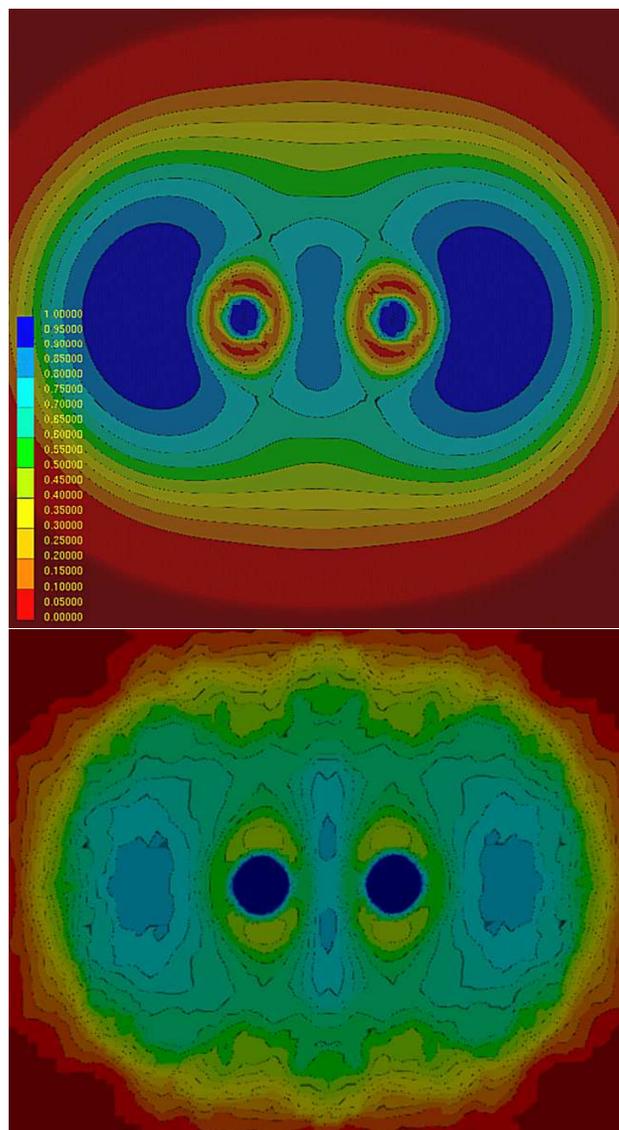


Fig. 4.5 — ELF et EPLF pour N_2 dans un plan de la molécule.

CH₃

Les graphiques correspondant à l'ELF et à l'EPLF sont présentés sur la figure 4.6.

Les deux fonctions possèdent un maximum localisé au noyau de l'atome de carbone, et trois maxima localisés aux noyaux des atomes d'hydrogène. L'ELF présente également deux maxima de part et d'autre du plan de la molécule montrant où l'électron célibataire est localisé. En ces deux points, l'EPLF se comporte différemment et présente deux minima. En effet, dans les domaines de localisation des électrons célibataires, l'appariement est faible. Les valeurs de l'EPLF sont

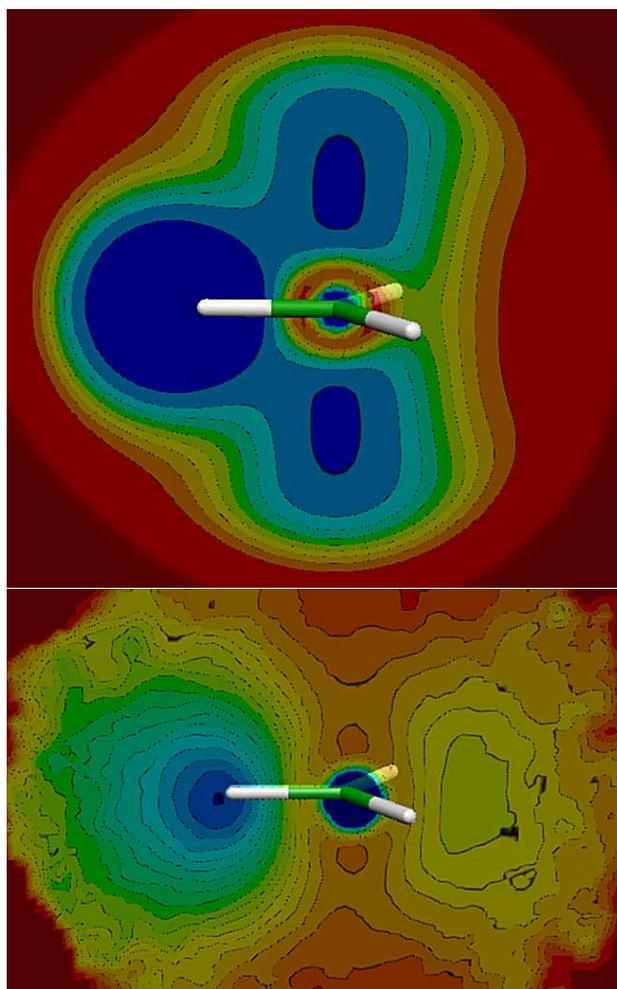


Fig. 4.6 — *ELF et EPLF pour le radical CH₃ dans un plan contenant l'atome de carbone, un atome d'hydrogène et l'électron célibataire.*

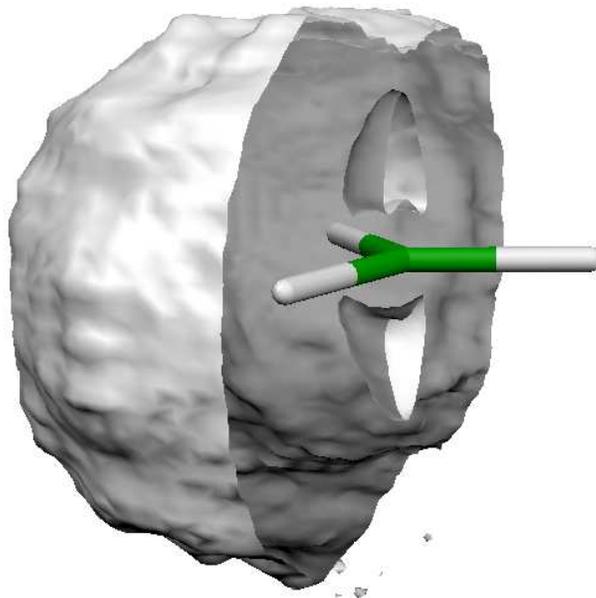


Fig. 4.7 — Coupe de l'isosurface $EPLF=0.04$ pour le radical CH_3

positives et très proches de zéro, donc l'électron célibataire peut être localisé en traçant une isosurface de très faible valeur (de l'ordre de 0,05, figure 4.7).

4.2.4 Application au difluor

Analyse de la fonction ELF

Deux fonctions d'onde ont été préparées pour le calcul de l'ELF : une fonction Hartree-Fock/cc-pVDZ et une fonction B3LYP/cc-pVDZ, toutes deux pour la géométrie d'équilibre expérimentale $R = 2,668$ u.a. Les résultats sont présentés sur la figure 4.8.

Sur les deux tracés, on peut reconnaître certains points communs entre les deux niveaux de calcul : l'existence d'un maximum correspondant à la couche $1s$ autour de chacun des noyaux, et la présence de maxima correspondant aux paires libres. Toutefois, dans la région correspondant à la liaison on remarque certaines différences. Au niveau Hartree-Fock l'ELF possède un maximum au centre de la molécule. En revanche, au niveau B3LYP, la même région possède deux points selles sur l'axe F—F de part et d'autre du centre de la molécule. On a donc un

minimum au milieu de la liaison. D'après une interprétation naïve selon l'analyse topologique de la fonction ELF, ces résultats nous indiquent que le caractère covalent de la liaison est important au niveau Hartree-Fock (présence d'un maximum de localisation), et le caractère ionique est augmenté au niveau B3LYP (minimum de la fonction ELF, déplétion de localisation). Un tel changement de la nature de la liaison avec la corrélation est très surprenant puisque l'on s'attend à ce que les effets de corrélation fassent diminuer les poids des contributions ioniques de la fonction d'onde Hartree-Fock. Pour comprendre l'origine de ce problème, nous

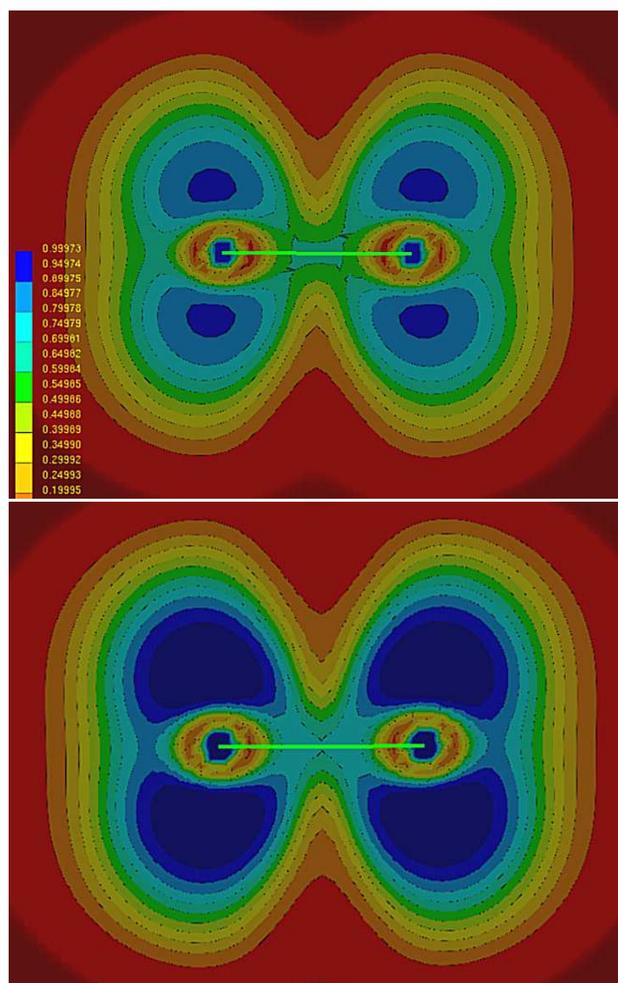


Fig. 4.8 — *ELF pour F_2 dans un plan moléculaire, calculée à partir d'une fonction d'onde Hartree-Fock/cc-pVDZ (en haut), et avec une fonction d'onde B3LYP/cc-pVDZ (en bas).*

avons calculé la fonction ELF à partir de fonctions d'onde développées sur d'autres bases et calculées avec d'autres fonctionnelles de la densité (LDA et GGA). Les résultats montrent que le maximum observé au niveau Hartree-Fock résulte de la fusion de deux maxima proches. En fonction des conditions, ces deux pics peuvent apparaître comme deux pics bien séparés (deux points selles séparés par un minimum) ou un seul pic (un maximum). Le problème de l'interprétation des points critiques de l'ELF lorsque deux de ces points sont proches a déjà été constaté par Savin[92], et il n'est donc pas correct d'attribuer une signification physique aux changements de topologie observé entre les méthodes Hartree-Fock et B3LYP. La seule information que l'on peut extraire de la fonction ELF est que la molécule est principalement covalente puisque la localisation électronique est importante entre les deux atomes de fluor, aussi bien au niveau Hartree-Fock qu'avec la DFT.

Analyse de la fonction EPLF

L'EPLF a été calculée aux niveaux Hartree-Fock, Jast-VMC (figure 4.9) et DMC (avec l'algorithme SRMC). Le tableau 4.1 compare les énergies totales du difluor obtenues à différents niveaux de calcul, dans le but d'illustrer la quantité de corrélation électronique présente dans la fonction d'onde.

Méthode	Énergie	Énergie de corrélation
HF/cc-pVTZ	-198,752055	
HF exact ^a	-198,7741	0%
CISD/cc-pVTZ	-199,263205	65%
CCSD(T)/cc-pVTZ	-199,320514	72%
VMC	-199,163(3)	51(0,4)%
DMC	-199,439(9)	88(1,2)%
Expérimental ^b	-199,530	100%

Tab. 4.1 — *Comparaison des énergies totales obtenues pour F_2 à différents niveaux de calcul en unités atomiques. ^a Référence[93], ^b Estimation de l'énergie exacte non-relativiste. Obtenue en corrigeant la valeur expérimentale des tables JANAF[94] avec les contributions spin-orbit et l'énergie de point zéro.*

On peut voir que le facteur de Jastrow est assez précis car on retrouve $51 \pm 0,4\%$ de l'énergie de corrélation. Au niveau DMC $88 \pm 1,2\%$ de l'énergie de corrélation est obtenue. Les figures correspondant aux calculs VMC et DMC sont très semblables. Par opposition avec l'ELF, nous n'observons pas de changement de topologie entre l'EPLF issue de la fonction d'onde Hartree-Fock et l'EPLF issue de calculs fortement corrélés. Dans les deux cas, nous obtenons le même ensemble de points critiques : un maximum dans chaque région de cœur, des maxima correspondant aux paires libres, et un maximum au centre de symétrie de la molécule. Pour comprendre l'origine et la signification de ce maximum, trois systèmes fictifs ont été étudiés.

Tout d'abord, l'EPLF a été calculée pour deux atomes de fluor sans interaction à la distance d'équilibre. La fonction d'onde pour chaque atome de fluor est un déterminant Hartree-Fock où l'orbitale simplement occupée est de symétrie p_z (l'axe z étant l'axe F—F). Le premier atome de fluor possède un électron célibataire de spin α , et le second possède un électron célibataire de spin β . Pour modéliser ce système sans interaction, la densité d'un des atomes de fluor a été échantillonnée (simulation 1). Puis nous avons déplacé l'atome de fluor à la distance d'équilibre B3LYP/cc-pVDZ, changé le spin de l'électron célibataire, et échantillonné à nouveau la densité de l'atome de fluor (simulation 2). Les simulations 1 et 2 ont été effectuées avec le même nombre de marcheurs, les mêmes pas de temps et les mêmes temps de simulation. Les données des simulations 1 et 2 ont été fusionnées afin que chaque nouvelle configuration soit l'union d'une configuration de la simulation 1 et d'une configuration de la simulation 2. Pour ce système fictif, nous avons obtenu la fonction EPLF de la figure 4.10.

On remarque qu'il n'y a pas de maximum entre les deux atomes de fluor, mais un minimum. En effet, la probabilité de trouver un électron p_z au centre de la molécule est indépendante de la probabilité de trouver un électron de l'autre atome de fluor. Ainsi, les électrons célibataires des deux atomes de fluor n'étant pas appariés, ce système confirme bien que l'EPLF mesure l'appariement électronique, sans influence de la densité de probabilité à un électron. Le maximum que l'on observe pour le système corrélé n'est donc pas un artefact dû au recouvrement des nuages électroniques.

Puis nous avons calculé de la même manière l'EPLF pour le système $F^+ F^-$

sans interaction. On obtient la figure 4.11.

L'ion F^- possède un maximum au noyau, et une infinité de maxima sur une sphère correspondant à la couche de valence. L'ion F^+ décrit par un seul déterminant où l'orbitale p_z est vacante possède une infinité de maxima répartis sur un anneau dans le plan σ_h de l'atome isolé. Lorsque les deux atomes sont placés à la distance d'équilibre, sans interaction, on observe un point selle entre les deux atomes, plus proche de l'anion que du cation. Cela est dû au fait que la distance

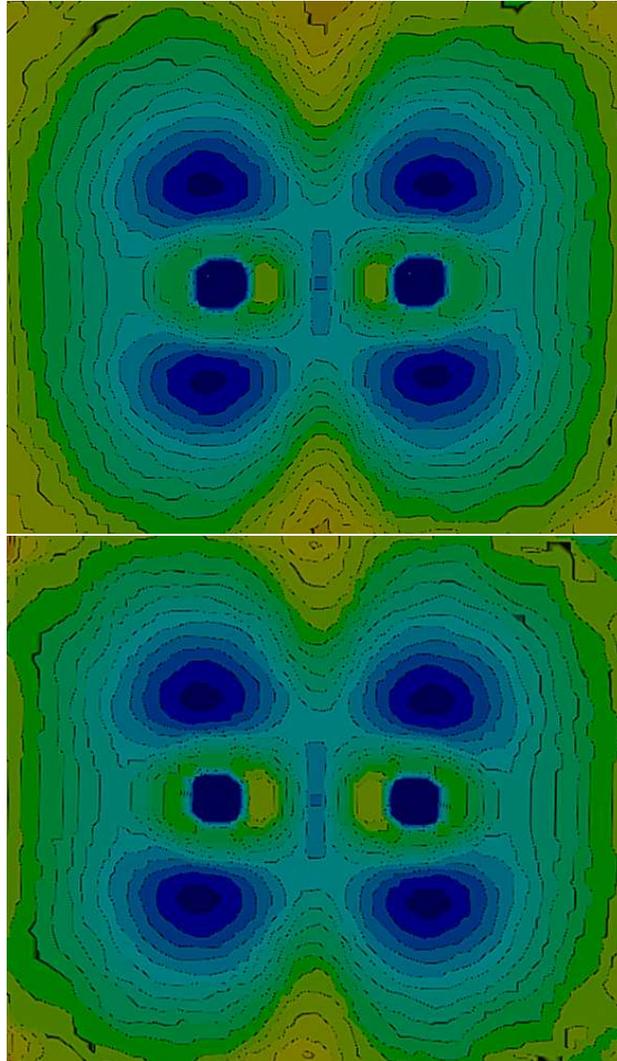


Fig. 4.9 — *EPLF* calculée pour F_2 dans un plan contenant les deux atomes, à partir de la densité *HF-VMC* (en haut) et à partir de la densité *Jast-VMC* (en bas).

entre le noyau de F^- et les maxima de la couche de valence est plus grande que la moitié de la distance d'équilibre, donc les paires libres p_x et p_y du cation perturbent les valeurs de l'EPLF calculées pour l'anion dans la région centrale de la molécule.

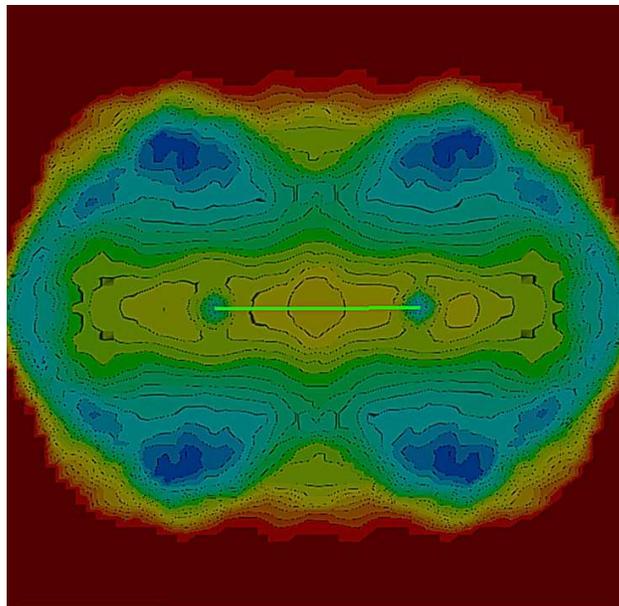


Fig. 4.10 — *Fonction EPLF pour le système fictif $F-F$ sans interaction.*

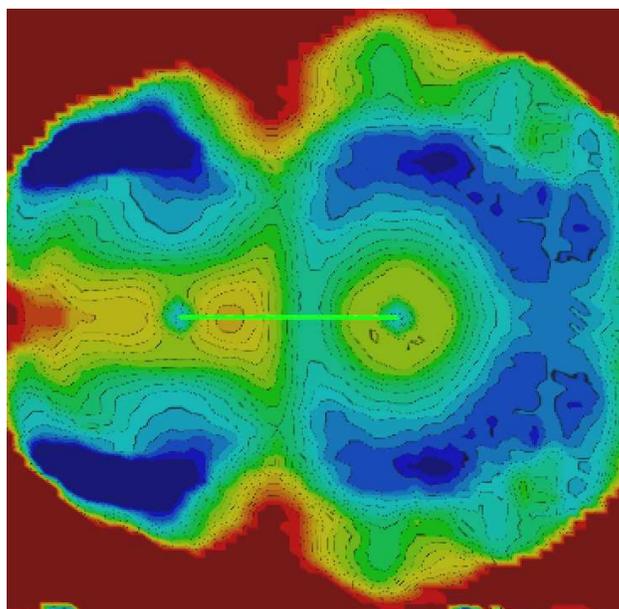


Fig. 4.11 — *Fonction EPLF pour le système fictif $F^+ F^-$ sans interaction.*

Un troisième système fictif a été réalisé à partir du système précédent, en appliquant aux configurations l'opération de symétrie par rapport au plan perpendiculaire à l'axe $F^+ F^-$ passant par le centre de la molécule. Nous avons ainsi obtenu des configurations décrivant la résonance entre deux formes mésomères de mêmes poids d'ions indépendants $F^+ F^- \leftrightarrow F^- F^+$. Dans ce système, nous observons encore un point selle au centre de la molécule (figure 4.12).

Discussion

Aucun des trois systèmes fictifs ne possède un maximum de l'EPLF au centre de la molécule. Nous pouvons conclure que ce maximum n'est pas un artefact et provient de la seule contribution covalente de la liaison. La corrélation électronique, même au plus haut niveau de calcul (DMC), n'élimine pas ce maximum. Le caractère covalent de la liaison F_2 n'est pas négligeable, contrairement au cas de l'hydrure de lithium. Ce résultat est en accord avec les précédents travaux basés sur des calculs Valence Bond de haute qualité[95, 96].

Afin de comprendre l'origine du minimum observé avec l'ELF, nous avons réalisé des calculs aux niveaux Hartree-Fock et B3LYP avec les bases 6-31G, 6-31G*, 6-31G**, 6-311G* et cc-pVTZ. Avec la fonctionnelle B3LYP, quelle que soit la base, on a toujours un minimum au centre de la molécule, mais la profondeur du puits varie beaucoup en fonction de la base. Au niveau Hartree-Fock, on a

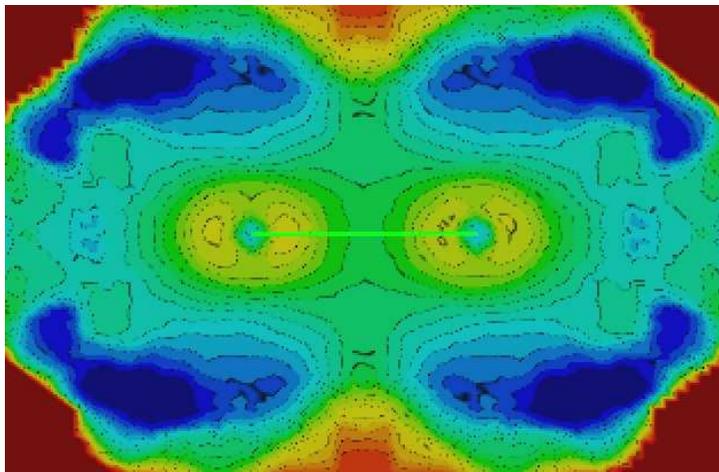


Fig. 4.12 — Fonction EPLF pour le système fictif $F^+ F^- \leftrightarrow F^- F^+$ sans interaction.

obtenu un minimum avec les bases 6-31G et 6-311G*, et un maximum avec les autres bases. Puis, nous avons calculé l'ELF en utilisant la base cc-pVDZ avec les fonctionnelles BLYP, B3PW91, BP86 et SVWN. Dans tous les cas, on a toujours un minimum mais la hauteur entre le minimum et les points selles dépend de la méthode. Cela montre que la topologie de l'ELF n'est pas stable dans ce cas, et que le maximum observé au niveau Hartree-Fock provient d'un recouvrement de pics comme l'a décrit Savin[97].

4.3 Distributions de probabilités

Les méthodes de partition de l'espace basées sur l'analyse topologique d'une fonction locale, comme la topologie de la densité ou la topologie de la fonction ELF, séparent l'espace en différents domaines. L'intégration de la densité électronique dans ces domaines nous donne la population moyenne en électrons dans chacun des domaines avec sa variance. Généralement, on n'obtient pas un nombre entier d'électrons. Toutefois, il est possible de reformuler le problème de la partition de l'espace de façon à rechercher des volumes qui maximisent la probabilité de trouver ν électrons à l'intérieur du volume Ω , et $N - \nu$ électrons à l'extérieur (à l'intérieur du volume $\bar{\Omega}$) :

$$P(\nu) = \frac{N!}{\nu!(N-\nu)!} \int_{\Omega} d1 d2 \dots d\nu \int_{\bar{\Omega}} d(\nu+1) \dots dN |\Psi|^2 \quad (4.5)$$

À partir des données de la simulation QMC, le calcul des $P(\nu)$ est très facile. Il suffit de recenser les configurations où ν électrons sont dans le volume Ω et $N - \nu$ électrons sont dans $\bar{\Omega}$. La figure 4.13 montre, dans le premier état excité singulet de l'atome d'hélium, les $P(0)$, $P(1)$ et $P(2)$ dans une sphère centrée sur le noyau en fonction du rayon r . Sur cette figure, on peut remarquer qu'il existe un maximum de probabilité de trouver 1 électron pour une valeur de r . Une méthode de localisation des électrons dans les molécules peut être la recherche de volumes Ω_ν tels que les $P(\nu)$ soient maximales. Dans notre exemple de l'état excité de l'atome d'hélium, on aurait une sphère centrée sur le noyau et de rayon 1,4 Å. Sur cette figure, on peut par ailleurs remarquer l'influence de la corrélation électronique qui tend à éloigner les deux électrons. Dans toute la région où la probabilité de trouver zéro ou un électron est majoritaire ($0 \leq r \leq 1,4$ Å), les courbes avec et

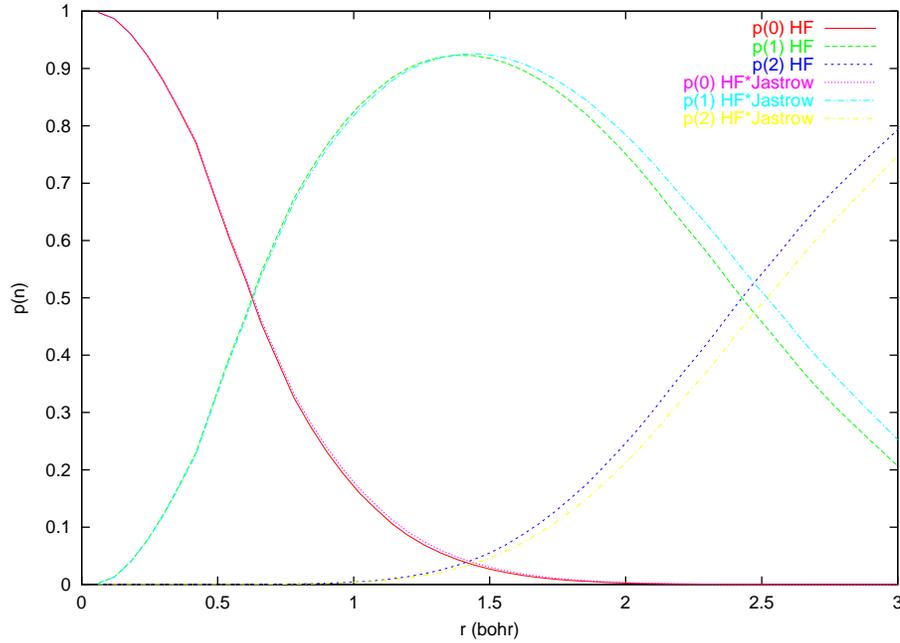


Fig. 4.13 — Distributions de probabilités dans une sphère de rayon r centrée sur le noyau, dans le premier état excité de ^1He .

sans corrélation sont confondues. Pour des sphères plus grandes ($r \geq 1,4 \text{ \AA}$) plus la probabilité de trouver deux électrons augmente, plus les deux courbes se séparent.

Nous avons ensuite effectué un calcul similaire pour l'atome d'aluminium (13 électrons). Nous avons fait varier le rayon d'une sphère centrée sur le noyau entre 0 et 4 \AA , et nous avons calculé les probabilités de trouver un nombre d'électrons entre 1 et 13 dans le volume délimité par la sphère. Les résultats sont présentés sur la figure 4.14. Sur cette figure, on retrouve la structure de couches usuelle. On a des maxima très marqués avec une valeur proche de 0,8 pour $P(2)$ et $P(10)$, correspondant respectivement aux couches $n = 1$ et $n = 2$.

On peut également chercher une certaine multiplicité de spin dans un volume, c'est-à-dire chercher les $P(\nu, m)$ dans le volume Ω , où m vaut $|2S + 1|$, S étant la somme des spins dans le volume. On peut chercher, par exemple, le volume pour lequel on a un maximum de probabilité de trouver un électron α et un électron β ($P(2, 1)$) qui serait interprété comme une simple liaison ou comme une paire libre. On peut également rechercher le volume qui maximise $P(6, 1)$, correspondant à une triple liaison.

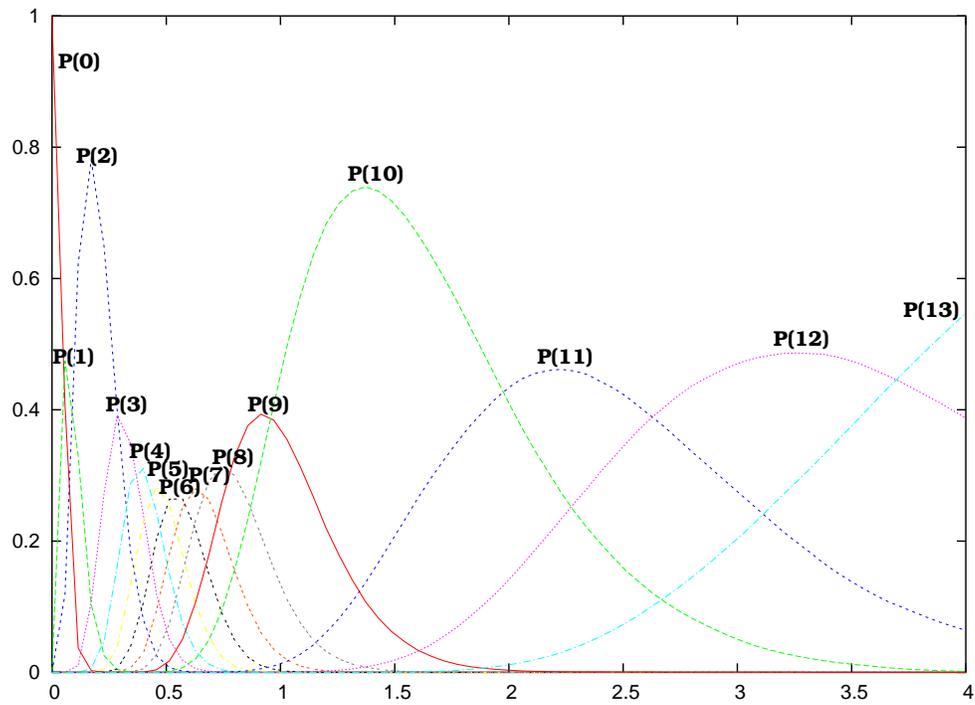


Fig. 4.14 — Distributions de probabilités dans une sphère de rayon r centrée sur le noyau, dans l'atome d'aluminium.

4.3.1 Algorithme de recherche du volume

L'espace est représenté par une grille à trois dimensions. On possède un volume d'essai qui peut être, par exemple, une sphère placée à une position judicieuse, comme entre deux atomes, ou un bassin de l'ELF. Le volume est représenté par un ensemble de valeurs booléennes dans les cases élémentaires de l'espace. Si une case appartient au volume Ω , on lui affecte la valeur 1, si elle ne lui appartient pas on lui affecte la valeur 0. On déplace le volume dans les cases élémentaires afin de maximiser une fonction f , reliée à la maximisation de la valeur cible $P(\nu, m)$.

Déplacement du volume

On commence par référencer les cases qui constituent la frontière entre Ω et $\bar{\Omega}$: ce sont les cases qui ont la valeur 1 et qui ont au moins un voisin dont la valeur est 0. Pour chacune de ces cases, on tente de contracter le volume en supprimant la case frontière. Si la valeur de la fonction f calculée dans le volume contracté est supérieure à la valeur de f dans le volume de départ, la suppression de la case est favorable à la maximisation de $P(\nu, m)$. Le pas est accepté et on passe à la case suivante de la surface. En revanche, si le pas est refusé, on tente d'accroître le volume en plaçant la valeur 1 dans les cases voisines de la case courante qui contenaient auparavant la valeur 0. On calcule la valeur de f dans le nouveau volume. Si la valeur augmente, on accepte le pas, sinon, on revient au volume de départ, puis on passe au point suivant de la surface. Une fois que tous les points ont été parcouru, on retient la valeur de f que l'on note f' , et on recommence jusqu'à ce que la valeur de $f - f'$ soit inférieure à un seuil.

Dans cet algorithme, on commence par supprimer des points de la surface, et si le mouvement n'est pas favorable on en ajoute. Cela nous permet d'obtenir les volumes les plus petits dans le cas où la fonction f est très plate. De plus, les points de la surface sont triés avant le traitement en fonction de leur distance au barycentre du volume. On peut donc préserver la symétrie du volume, tout en favorisant les volumes sphériques par rapport aux volumes allongés. On peut remarquer que le temps d'exécution est proportionnel au nombre de points constituant la surface.

Calcul des probabilités

On effectue le calcul des probabilités pour toutes les valeurs possibles de ν et de m dans le volume initial que l'on stocke dans un tableau à deux dimensions $P(\nu_{\max}, m_{\max})$. Pour chaque configuration stockée, on compte combien d'électrons α et β sont dans Ω , ce qui nous permet de déterminer ν et m , et d'incrémenter la valeur correspondante $P(\nu, m)$. Une fois toutes les configurations passées, en divisant le tableau P par le nombre de configurations on obtient les probabilités. Le temps de calcul croît linéairement avec le nombre de configurations.

Fonction maximisée

La fonction maximisée est la suivante, pour un système à N électrons avec M valeurs possibles pour m :

$$f = P(\nu, m) \times \prod_{i=0; i \neq \nu}^{\nu_{\max}} \prod_{j=1; j \neq m}^{m_{\max}} (1 - P(i, j)) \quad (4.6)$$

En maximisant la fonction f , on maximise $P(\nu, m)$ et on minimise simultanément toutes les autres probabilités. Cela nous permet d'obtenir un volume où la variance est plus faible que si l'on maximise seulement $P(\nu, m)$. Par conséquent, l'algorithme converge plus rapidement vers une valeur plus élevée de $P(\nu, m)$.

Accélération du processus

Puisque le temps de calcul est proportionnel au nombre de points de la surface et au nombre de configurations, le calcul des probabilités a été accéléré de la façon suivante. Au cours du premier calcul des probabilités, à chaque case de la grille représentant l'espace on associe la liste des configurations qui possèdent au moins un électron dans cette case. Ainsi, le calcul des probabilités est actualisé uniquement en fonction des configurations qui ont un électron dans les cases supprimées et ajoutées.

Si l'on veut supprimer une case c , pour chaque élément de la liste des configurations qui ont au moins un électron dans c on calcule les valeurs de ν et m associées, et on décrémente la valeur correspondante dans le tableau P . Les valeurs des probabilités sont maintenant indépendantes de l'appartenance ou non de la case c au volume. On peut alors supprimer la case c , sans changer les valeurs des P , puis

rajouter les contributions des configurations enlevées précédemment en recalculant les valeurs de ν et m pour chacune de ces configurations dans le nouveau volume. Si l'on veut ajouter une case, on supprime les contributions des configurations qui ont au moins un électron dans la nouvelle case, on ajoute la case au volume, puis on rajoute les contributions des configurations supprimées.

Le gain de temps est remarquable. Par exemple, pour un système à n électrons dans une grille de $80 \times 80 \times 80$ cases et 10^6 configurations, on a en moyenne $2n$ électrons par case. Lorsqu'une case est ajoutée ou supprimée, on effectue le calcul des probabilités sur $2n$ configurations au lieu des 10^6 . La répartition des électrons n'étant pas homogène, le calcul est très rapide dans les zones de faible densité et plus lent dans les zones de forte densité.

Régularisation

Lorsque le calcul a convergé vers le volume optimal, la surface n'est pas lisse à cause du bruit engendré par la simulation. Pour supprimer les irrégularités de la surface, on peut utiliser les filtres gaussien et «moyenne mobile». Dans ce cas, on aura une zone floue entre Ω et $\bar{\Omega}$, avec des valeurs réelles variant entre 0 et 1. Il est donc nécessaire de chercher quelle est l'isosurface qui correspond à la séparation optimale des volumes.

Une autre possibilité est l'utilisation du filtre médian. Après application de ce filtre, les valeurs numériques de la grille de points sont toutes des valeurs qui appartiennent à l'ensemble des valeurs de départ. Ainsi, pour une grille booléenne, l'application du filtre n'introduit pas de valeurs intermédiaires entre 0 et 1, et il n'est donc pas nécessaire de chercher la meilleure isosurface. Nous avons utilisé ce filtre pour la visualisation des résultats.

4.3.2 Quelques applications

Pour chaque molécule, un ensemble de 800 marcheurs indépendants a été choisi pour réaliser une marche aléatoire de 10 000 pas. Tous les 10 pas, pour chaque marcheur les coordonnées des électrons sont stockées. À la fin de la simulation, nous avons donc 800 000 configurations quasi-indépendantes. Des opérations de symétrie par rapport aux plans xy , yz et xz nous permettent de multiplier le

nombre de configurations. Pour les molécules diatomiques homonucléaires, nous avons donc 6 400 000 configurations.

H₂ au voisinage de la dissociation

Il est bien connu que la méthode Restricted Hartree-Fock ne rend pas bien compte de la dissociation de la molécule de dihydrogène. La contrainte que les deux électrons doivent occuper la même fonction d'espace fait que la molécule de H₂ aux alentours de la dissociation a toujours un poids égal à 50% pour les formes ioniques $H^+ + H^- \leftrightarrow H^- + H^+$, ce qui ne correspond pas à la situation physique où la dissociation est homolytique. Nous avons donc étudié la molécule H₂ au voisinage de la dissociation, avec une distance interatomique de 4 Å, dans le cas d'une fonction d'onde RHF, puis dans le cas d'une fonction d'onde RHF améliorée d'un facteur de Jastrow.

En RHF, le volume qui maximise la probabilité de trouver un électron n'est pas bien défini. En effet, il est extrêmement difficile de converger vers une solution convenable, car les probabilités varient très peu au cours de la recherche du volume, même si le volume bouge beaucoup. En séparant l'espace en deux parties égales, contenant chacune un atome d'hydrogène, on trouve les probabilités données dans le tableau 4.2. On obtient environ 50% de chances de trouver un électron et 25% de chances de trouver zéro ou deux électrons dans le volume. Cela correspond bien à 50% de forme résonnante et 50% de forme covalente.

Le volume obtenu avec la fonction d'onde corrélée est représenté sur la figure 4.15, et les probabilités sont données dans le tableau 4.2. Ce volume est maintenant une sphère centrée sur un atome d'hydrogène, tronquée par le plan σ_h . La probabilité de trouver un électron dans ce volume est très voisine de 1, ce qui correspond bien à une rupture homolytique.

LiH

Les volumes qui maximisent la probabilité de trouver deux électrons anti-parallèles autour de l'atome de lithium et autour de l'atome d'hydrogène sont représentés sur la figure 4.16. On obtient une sphère centrée sur l'atome de lithium et le reste de l'espace qui correspond à l'atome d'hydrogène. En effet, cher-

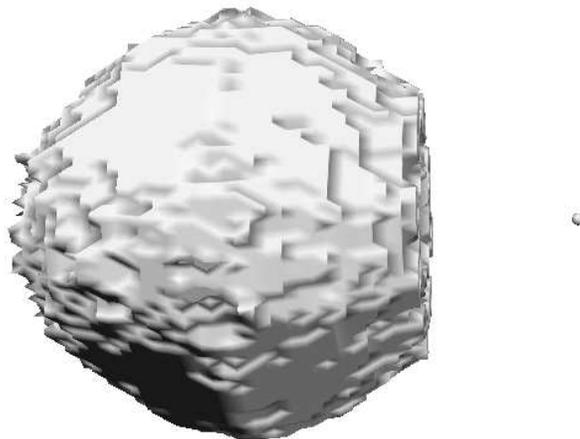


Fig. 4.15 — Volume qui maximise la probabilité de trouver un électron dans H_2 au voisinage de la dissociation avec une fonction d'onde RHF améliorée d'un facteur de Jastrow.

ν	RHF	RHF Jastrow
0	0,25	0,01
1	0,50	0,98
2	0,25	0,01

Tab. 4.2 — Probabilités dans le volume qui maximise $P(1,2)$ dans la molécule H_2 vers la dissociation.

cher le volume qui maximise $P(2,1)$ autour de l'atome de lithium et le volume qui maximise $P(2,1)$ autour de l'atome d'hydrogène revient à maximiser la même fonction. On a donc une séparation unique entre ces deux volumes. Les valeurs des probabilités dans ces volumes sont reportées dans le tableau 4.3.

Puis on peut remarquer que la probabilité de trouver deux électrons anti-parallèles dans chacun des volumes est très voisine de 1, ce qui traduit la forte localisation des électrons puisque la variance de la population est très faible. Cela montre bien que l'on a une liaison ionique entre l'ion Li^+ et l'ion H^- .

ν	H		Li	
	$m = 1$	$m = 2$	$m = 1$	$m = 2$
0	0,00	—	—	—
1	—	0,03	—	—
2	0,96	—	0,98	—
3	—	0,01	—	0,01
4	0,00	—	0,00	—

Tab. 4.3 — Distributions de probabilités dans les volumes qui maximisent la probabilité de trouver deux électrons centrés sur Li et sur H dans LiH. ν correspond au nombre d'électrons et m à la multiplicité de spin dans le volume.

N₂

Dans la molécule de diazote, on peut décrire la liaison triple comme le volume qui maximise la probabilité de trouver 3 électrons α et 3 électrons β entre les deux noyaux. Le tableau 4.4 et la figure 4.17 montrent les résultats obtenus dans cette région si l'on cherche à maximiser $P(2, 1)$, $P(4, 1)$ et $P(6, 1)$. On obtient les volumes que l'on note $\Omega(2, 1)$, $\Omega(4, 1)$ et $\Omega(6, 1)$, et on peut constater que $\Omega(2, 1) \subset \Omega(4, 1) \subset \Omega(6, 1)$. Ces volumes ont été obtenus à partir d'un volume d'essai qui était une sphère de rayon 0,1 u.a. placée au centre de la molécule.

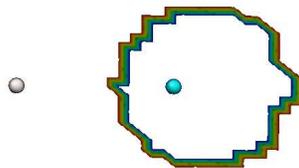


Fig. 4.16 — Séparation entre les volumes qui maximisent la probabilité de trouver deux électrons de spins opposés autour de Li et autour de H dans LiH.

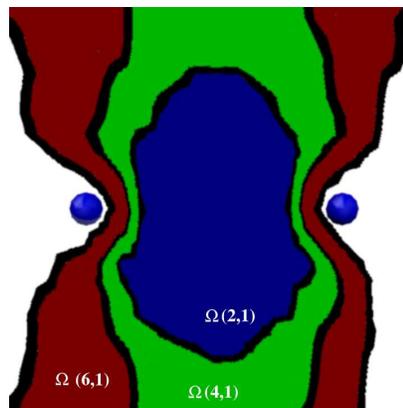


Fig. 4.17 — Coupes des volumes qui maximisent $P(2, 1)$, $P(4, 1)$ et $P(6, 1)$ entre les deux noyaux dans N_2 . ν correspond au nombre d'électrons et m à la multiplicité de spin dans le volume.

ν	$m = 1$	$m = 2$	$m = 3$	$m = 4$
0	0,05	—	—	—
1	—	0,28	—	—
2	0,32	—	0,09	—
3	—	0,19	—	0,01
4	0,03	—	0,02	—
1	—	0,01	—	—
2	0,07	—	0,02	—
3	—	0,22	—	0,02
4	0,23	—	0,13	—
5	—	0,19	—	0,02
6	0,05	—	0,03	—
7	—	0,01	—	0,00
3	—	0,02	—	0,00
4	0,05	—	0,04	—
5	—	0,20	—	0,02
6	0,21	—	0,12	—
7	—	0,20	—	0,02
8	0,05	—	0,03	—
9	—	0,02	—	0,00

Tab. 4.4 — *Distributions de probabilités dans les volumes qui maximisent la probabilité de trouver deux, quatre et six électrons entre les noyaux pour la molécule N_2 . ν correspond au nombre d'électrons et m à la multiplicité de spin dans le volume.*

4.3.3 F₂

La molécule de difluor a été étudiée au niveau Hartree-Fock en calculant les probabilités dans les deux demi-espaces contenant chacun un atome de fluor, limités par le plan σ_h . Afin d'observer les poids des formes ioniques résonnantes et de la forme covalente, les systèmes fictifs du paragraphe précédent ont été étudiés : deux atomes de fluor sans interaction, deux ions F⁺ et F⁻ sans interaction et le mélange F⁺F⁻ ↔ F⁻F⁺ toujours sans interaction.

ν	$m = 1$	$m = 2$	$m = 3$	$m = 4$
7	—	0,01	—	0,0
8	0,10	—	0,04	—
9	—	0,73	—	0,0
10	0,05	—	0,06	—

Tab. 4.5 — *Distributions de probabilités dans les demi-espaces qui contiennent un atome de fluor pour deux atomes de fluor indépendants à la distance d'équilibre. ν correspond au nombre d'électrons et m à la multiplicité de spin dans un demi-espace.*

Les résultats sont présentés dans le tableau 4.5 pour le système de deux atomes de fluor sans interaction. On trouve bien une très forte probabilité d'obtenir 9 électrons dans chaque demi-espace. L'électron célibataire d'un atome de fluor est susceptible d'aller dans le demi-espace de l'autre atome de fluor, ce qui tend à augmenter les probabilités $P(8,1)$ et $P(10,1)$. De plus, un électron des paires libres peut également passer dans l'autre demi-espace. Selon son spin, il va faire augmenter les probabilités $P(8,1)$ et $P(10,1)$ ou $P(8,3)$ et $P(10,3)$.

Le tableau 4.6 nous donne les probabilités dans le cas où l'on a un ion F⁺ et un ion F⁻. Pour chacun des ions, la probabilité de trouver 9 électrons dans le demi-espace n'est pas négligeable ($P(9,2) \sim 0,3$), et les probabilités de trouver 10 électrons pour l'anion et 8 électrons pour le cation sont majoritaires ($P(8,1)_{F^+} = P(10,1)_{F^-} \sim 0,6$).

Dans le modèle résonnant, F⁺F⁻ ↔ F⁻F⁺, on trouve d'après le tableau 4.7 des valeurs de probabilités dans les demi-espaces telles que les valeurs maximales sont

ν	F^-			F^+		
	$m = 1$	$m = 2$	$m = 3$	$m = 1$	$m = 2$	$m = 3$
7	—	0,00	—	—	0,03	—
8	0,03	—	0,01	0,64	—	0,00
9	—	0,28	—	—	0,28	—
10	0,64	—	0,01	0,03	—	0,01
11	—	0,03	—	—	0,00	—

Tab. 4.6 — Distributions de probabilités dans les demi-espaces qui contiennent un ion F^+ ou un ion F^- dans le modèle F^+F^- où les deux ions sont indépendants et à la distance d'équilibre. ν correspond au nombre d'électrons et m à la multiplicité de spin dans un demi-espace.

ν	$m = 1$	$m = 2$	$m = 3$	$m = 4$
7	—	0,02	—	0,0
8	0,33	—	0,01	—
9	—	0,25	—	0,00
10	0,36	—	0,01	—
11	—	0,03	—	0,0

Tab. 4.7 — Distributions de probabilités dans les demi-espaces qui contiennent un ion F^+ ou F^- dans le modèle $F^+F^- \leftrightarrow F^-F^+$ où les deux ions sont indépendants et à la distance d'équilibre. ν correspond au nombre d'électrons et m à la multiplicité de spin dans un demi-espace.

les probabilités $P(8, 1)$ et $P(10, 1)$, de l'ordre de 0,35. Puis on a une probabilité de 0,25 de trouver 9 électrons.

Le tableau 4.8 nous permet d'estimer la contribution de la forme résonnante. En effet, la probabilité la plus élevée est $P(9, 2)$. Cela nous indique qu'il existe une contribution covalente non-négligeable au niveau Hartree-Fock. Si l'on considère que les valeurs des probabilités du tableau 4.5 sont de bonnes approximations des valeurs des probabilités d'une forme totalement covalente du difluor, on peut donner une estimation des pourcentages des contributions covalente et ioniques de

ν	$m = 1$	$m = 2$	$m = 3$	$m = 4$
7	—	0,01	—	0,0
8	0,26	—	0,01	—
9	—	0,48	—	0,0
10	0,22	—	0,01	—
11	—	0,01	—	0,0

Tab. 4.8 — *Distributions de probabilités dans les demi-espaces qui contiennent un atome de fluor de la molécule F_2 pour une fonction d'onde Hartree-Fock. ν correspond au nombre d'électrons et m à la multiplicité de spin dans un demi-espace.*

la fonction d'onde Hartree-Fock d'après la valeur de $P(9, 2)$.

$$\begin{aligned}
 C_{\text{ion}} &= \frac{P(9, 2)_{\text{HF}} - P(9, 2)_{\text{ion}}}{P(9, 2)_{\text{cov}} - P(9, 2)_{\text{ion}}} \\
 &= \frac{0,48 - 0,25}{0,73 - 0,25} \\
 &= 48\% \\
 C_{\text{cov}} &= \frac{P(9, 2)_{\text{cov}} - P(9, 2)_{\text{HF}}}{P(9, 2)_{\text{cov}} - P(9, 2)_{\text{ion}}} \\
 &= \frac{0,73 - 0,48}{0,73 - 0,25} \\
 &= 52\%
 \end{aligned}$$

On a donc estimé 48% de caractère ionique et 52% de caractère covalent au niveau Hartree-Fock, ce qui correspond bien aux valeurs théoriques de 50%.

Le tableau 4.9 nous indique que la prise en compte partielle de la corrélation avec un facteur de Jastrow n'a pas changé les poids des contributions covalente et résonnante. Au cours de l'optimisation du facteur de Jastrow, il est fort probable que les paramètres aient été optimisés de façon à mieux décrire la corrélation de cœur, sans tenir compte des électrons de valence. Cela serait dû au fait que les électrons de cœur, très contractés dans l'atome de fluor, ont une énergie très basse, donc la qualité de leur description contribue beaucoup à la variance de l'énergie locale. Nous avons donc étudié la molécule au niveau DMC. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.10, et ils nous indiquent qu'un traitement optimal de la corrélation renforce de manière non-négligeable le poids des contributions

ν	$m = 1$	$m = 2$	$m = 3$	$m = 4$
7	—	0,01	—	0,0
8	0,26	—	0,01	—
9	—	0,49	—	0,0
10	0,21	—	0,00	—
11	—	0,01	—	0,0

Tab. 4.9 — *Distributions de probabilités dans les demi-espaces qui contiennent un atome de fluor de la molécule F_2 pour une fonction d'onde Slater-Jastrow calculée au niveau VMC. ν correspond au nombre d'électrons et m à la multiplicité de spin dans les demi-espaces.*

ν	$m = 1$	$m = 2$	$m = 3$	$m = 4$
7	—	0,03	—	0,0
8	0,18	—	0,04	—
9	—	0,57	—	0,0
10	0,15	—	0,03	—
11	—	0,01	—	0,0

Tab. 4.10 — *Distributions de probabilités dans les demi-espaces qui contiennent un atome de fluor de la molécule F_2 pour une fonction d'onde calculée au niveau DMC. Les valeurs ont été corrigées à l'ordre deux pour estimer les valeurs de la densité exacte. ν correspond au nombre d'électrons et m à la multiplicité de spin dans les demi-espaces.*

covalentes (67%).

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons introduit une nouvelle méthode qualitative de localisation (EPLF) dont les éléments de base sont les distances moyennes entre électrons de même spin et entre électrons de spins opposés. Les valeurs de l'EPLF sont proportionnelles à l'appariement électronique, ce qui permet de caractériser

les zones de liaison, les paires libres et les cœurs atomiques ; mais les électrons célibataires sont aussi très bien différenciés à cause de leur très faible appariement. Enfin nous avons montré que dans des cas où l'analyse topologique de la fonction ELF donne des résultats ambigus, la description de la liaison avec l'EPLF reste cohérente, quel que soit le niveau de calcul.

Puis nous avons présenté une autre méthode de localisation, plus quantitative, basée sur les distributions de probabilités de présence des électrons dans des volumes de l'espace. Cette méthode consiste à chercher le volume qui maximise la probabilité de trouver ν électrons dans ce volume avec une multiplicité de spin m , et les $N - \nu$ autres électrons hors de ce volume. Ces volumes peuvent se chevaucher, contrairement aux domaines de localisation obtenus à partir des analyses topologiques des fonctions locales, ce qui est plus proche de la vision quantique du système où les électrons sont délocalisés dans l'espace. Nous avons également pu retrouver le résultat qui montre que dans la molécule de difluor, la prise en compte de la corrélation renforce le poids de la structure covalente par rapport aux formes ioniques.

Les résultats de ces études nous montrent que les méthodes Monte Carlo quantique possèdent une information très riche qui peut être facilement exploitée pour localiser les électrons en tenant compte de la localisation des électrons voisins, contrairement aux méthodes traditionnelles où ce traitement est un travail plus difficile qui nécessite des approximations pour réduire le problème à des fonctions monoélectroniques. De plus, puisque toute fonction d'onde peut être échantillonnée avec l'algorithme de Metropolis[14], les distributions de probabilités et l'EPLF peuvent être calculées pour n'importe quelle fonction d'onde : couche ouverte/fermée, MCSCF, valence bond, ondes planes, DFT, DMC, *etc.*...

Chapitre 5

Forme cyclique de l'hexatriyne : étude par ELF, EPLF et analyse des distributions de probabilités

Dans ce chapitre, nous étudions le produit de cyclisation du triacétylène, issue de la formation d'une liaison entre les deux atomes de carbone portant les hydrogènes (figure 5.1). L'atome numéro 1 est un atome de carbone lié à un atome d'hydrogène. L'autre atome de carbone lié à l'autre atome d'hydrogène porte le numéro 6. Si l'on suit les atomes de carbone le long du cycle en partant de l'atome 1, le numéro de l'atome croît d'une unité d'atome en atome. On attribue à l'atome d'hydrogène lié au carbone 1 le numéro 7, et on attribue à l'autre hydrogène le numéro 8.

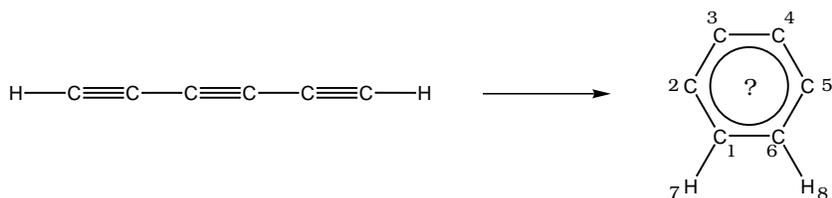


Fig. 5.1 — Cyclisation du triacétylène C_6H_2 .

Nous nous intéressons à la structure électronique de ce composé qui n'est pas triviale. En effet, la forte tension de cycle peut permettre à des atomes de carbone de la chaîne d'avoir un caractère radicalaire. Dans ce cas nous cherchons à connaître quels sont les carbones qui portent des électrons ne participant pas aux liaisons, et si ces électrons forment des paires non-liantes, ou restent non-appariés. Nous utilisons la fonction de localisation ELF, mais aussi les fonctions présentées au chapitre précédent basées sur les simulations Monte Carlo quantique : la fonction EPLF et la méthode des distributions de probabilités.

5.1 Géométries d'équilibre

Les géométries des points stationnaires du produit de cyclisation du triacétylène sont présentées dans le tableau 5.1 aux niveaux de calcul Hartree-Fock, B3LYP, MP2 et CAS(6,6) avec la base cc-pVDZ. Dans tous les cas, la molécule est plane, de symétrie C_{2v} .

Le tableau 5.1 nous montre que les géométries d'équilibre sont peu différentes lorsque l'on traite le système avec une méthode monoconfigurationnelle. En revanche, on peut remarquer que les distances $d(2,3)$ et $d(3,4)$ sont plus courtes avec la méthode CAS(6,6) qu'avec les méthodes MP2 et B3LYP.

5.2 Structure électronique

Si l'on compare le produit de cyclisation du triacétylène au benzène, les orbitales moléculaires nous indiquent que les systèmes π sont semblables. Les quatre électrons ne participant pas aux liaisons sont donc dans des orbitales de type σ . Nous avons tenu compte de cette propriété en composant l'espace actif de la fonction d'onde CAS(6,6). Celui-ci contient trois orbitales virtuelles appartenant au système σ . On peut donc représenter la molécule comme une molécule de benzène à laquelle on a retiré quatre atomes d'hydrogène consécutifs. Il reste alors quatre électrons dans le système σ qui peuvent se placer de façon à former des paires non-liantes, des paires liantes, ou qui peuvent rester non-appariés.

	HF	MP2	B3LYP	CAS(6,6)
$d(1, 2)$	1,403	1,406	1,394	1,401
$d(2, 3)$	1,238	1,305	1,279	1,239
$d(3, 4)$	1,344	1,340	1,325	1,275
$d(4, 5)$	1,238	1,305	1,279	1,293
$d(6, 1)$	1,414	1,449	1,448	1,428
$d(7, 1)$	1,080	1,095	1,092	1,081
$d(8, 6)$	1,080	1,095	1,092	1,081
$a(3, 2, 1)$	121,9	119,9	119,6	115,2
$a(4, 3, 2)$	121,9	122,6	123,2	125,7
$a(5, 4, 3)$	121,9	122,6	123,2	125,7
$a(6, 1, 2)$	116,2	117,5	117,3	119,0
$a(7, 1, 6)$	118,6	117,3	117,5	118,1
$a(8, 6, 1)$	118,6	117,3	117,5	118,1

Tab. 5.1 — Géométries d'équilibre du produit de cyclisation du triacétylène aux niveaux Hartree-Fock, B3LYP, MP2 et CAS(6,6). Les longueurs de liaison sont données en Å et les angles sont donnés en degrés.

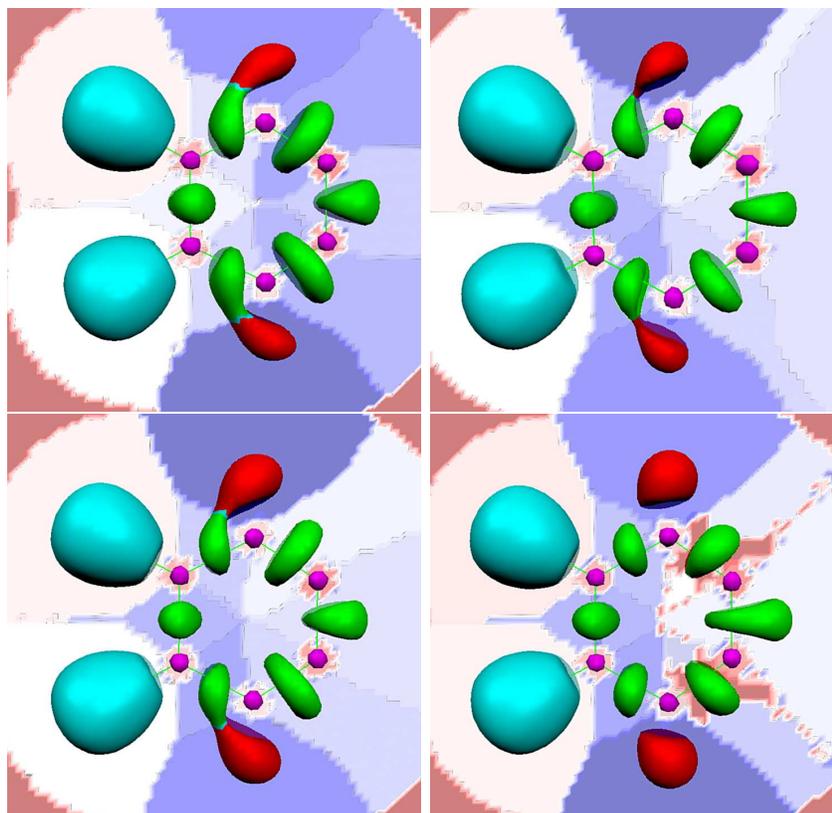


Fig. 5.2 — Isosurface $ELF=0.8$ des fonctions d'onde Hartree-Fock, MP2, B3LYP et CAS(6,6) de la forme cyclique C_6H_2 et domaines de localisation.

5.2.1 Analyse ELF

La fonction de localisation ELF a été calculée pour chacune des fonctions d'onde proposées, et la figure 5.2 montre des isosurfaces de l'ELF avec les différents domaines de localisation pour chacune des fonctions d'onde. Les populations, variances et volumes des bassins sont donnés dans le tableau 5.2.

D'après la figure 5.2 et le tableau 5.2, on peut conclure d'après les populations des bassins $V(C_2)$ et $V(C_5)$ que les atomes de carbone 2 et 5 portent chacun au moins un électron non-liant. En revanche, il est difficile de savoir si les deux autres électrons σ sont appariés. En effet, la topologie de l'ELF dépend fortement de la méthode utilisée pour le traitement de la corrélation. On peut voir sur la figure 5.2 qu'après un calcul MP2, le bassin $V(C_3, C_4)$ correspondant à la liaison C_3-C_4 est beaucoup plus volumineux qu'avec les fonctions d'onde Hartree-Fock ou B3LYP.

Bassin	HF			MP2		B3LYP			CAS(6,6)		
	Vol.	Pop.	σ^2	Vol.	Pop.	Vol.	Pop.	σ^2	Vol.	Pop.	σ^2
C(C3)	0,73	2,03	0,27	0,74	2,04	0,80	2,06	0,30	0,77	2,05	0,28
C(C4)	0,71	2,02	0,26	0,80	2,06	0,80	2,06	0,29	0,75	2,04	0,28
C(C1)	0,74	2,03	0,27	0,77	2,05	0,69	2,01	0,27	0,69	2,01	0,26
C(C6)	0,77	2,04	0,28	0,78	2,05	0,75	2,04	0,28	0,72	2,02	0,27
C(C2)	0,77	2,05	0,27	0,74	2,04	0,80	2,06	0,28	0,78	2,05	0,28
C(C5)	0,96	2,05	0,27	0,95	2,04	0,99	2,04	0,29	1,02	2,06	0,29
V(H7,C1)	79,85	2,15	0,66	83,75	2,15	82,37	2,12	0,66	81,29	2,15	0,65
V(H8,C6)	79,86	2,16	0,66	83,93	2,21	82,61	2,22	0,76	81,26	2,15	0,65
V(C2,C3)	117,27	3,98	1,63	73,67	3,36	93,38	3,55	1,57	95,33	3,39	1,00
V(C3,C4)	84,20	3,16	1,46	168,85	4,14	111,06	3,53	1,57	120,07	3,67	1,53
V(C4,C5)	117,33	4,00	1,64	73,66	3,37	93,50	3,60	1,62	95,28	3,38	1,01
V(C1,C2)	44,39	2,56	1,30	36,96	2,40	39,02	2,49	1,33	43,50	2,53	1,18
V(C1,C6)	97,10	3,19	1,55	92,12	3,02	90,11	3,00	1,52	87,20	3,04	1,20
V(C5,C6)	44,49	2,59	1,32	37,07	2,45	39,10	2,52	1,36	43,74	2,62	1,25
V(C2)	84,05	0,98	0,73	94,49	1,34	96,76	1,39	0,98	90,92	1,29	0,70
V(C5)	84,14	1,02	0,78	94,32	1,27	96,58	1,31	0,90	90,95	1,34	0,75

Tab. 5.2 — Populations, variances et volumes des bassins de C_6H_2 .

De plus, les variances entre bassins ont des valeurs négatives, ce qui ne correspond pas à un résultat physique. On voit aussi clairement que les valeurs de l'ELF le long de la séparatrice entre les bassins $V(C_1, C_2)$ et $V(C_2)$ a des valeurs plus faibles avec la méthode CAS(6,6) qu'avec les autres méthodes. Enfin, on voit apparaître des bassins qui n'ont pas de sens chimique pour décrire les liaisons C_2-C_3 et C_4-C_5 . Dans ce cas, mieux vaut regarder la fonction ELF de manière qualitative sans se fier à la partition de l'espace qui n'est pas satisfaisante. Nous pouvons conclure pour le moment que les carbones 2 et 5 portent chacun au moins un électron, mais nous ne savons pas exactement où de trouvent les deux autres électrons.

5.2.2 Analyses QMC

Les trois principaux déterminants d'une fonction d'onde CAS(4,4)/cc-pVDZ ont les poids suivants : 0,92, -0,19 et -0,14. On a donc choisi comme fonction d'essai pour les simulations QMC une fonction d'onde contenant ces trois configurations à la géométrie d'équilibre calculée au niveau CAS(6,6)/cc-pVDZ. À cette fonction d'onde on a ajouté un facteur de Jastrow. Les énergies obtenues sont données dans le tableau 5.3.

EPLF

L'EPLF a été calculée. Une isosurface et une coupe dans le plan de la molécule sont représentées sur les figures 5.3 et 5.4.

Méthode	Énergie
HF/cc-pVDZ	-228,0498
CAS(4,4)	-228,0600
CCSD(T)/cc-pVDZ	-228.9416
VMC	-228,57 ±0,01
DMC	-229,45 ±0,01

Tab. 5.3 — Énergies de C_6H_2 à différents niveaux de calcul (en unités atomiques).

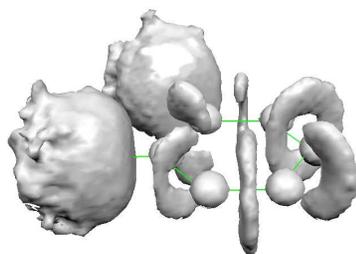


Fig. 5.3 — *Isosurface de l'EPLF de la forme cyclique C_6H_2 .*

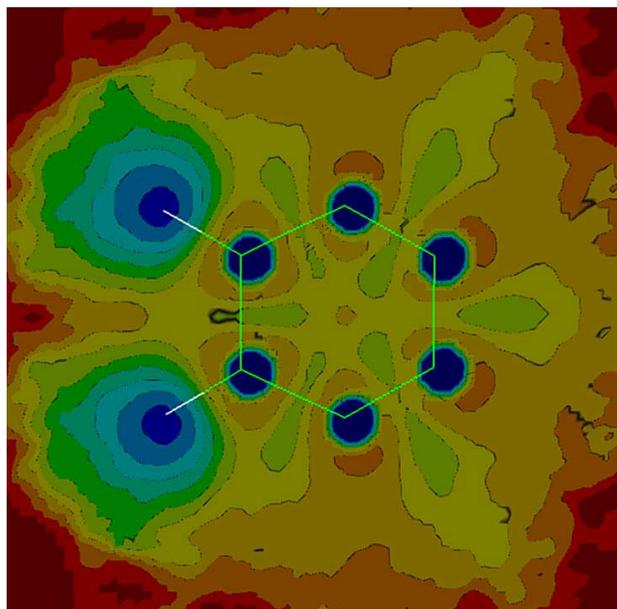


Fig. 5.4 — *EPLF de la forme cyclique C_6H_2 dans le plan de la molécule.*

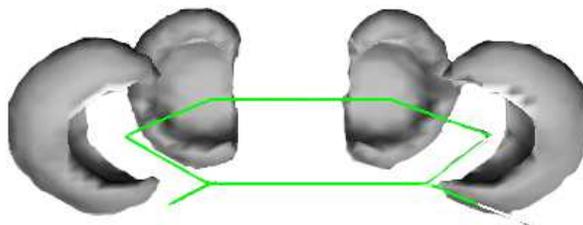


Fig. 5.5 — *Isosurface EPLF=0,04 de la forme cyclique C_6H_2 . Les valeurs dans les volumes sont inférieures à 0,04.*

Sur les figures 5.4 et 5.5 on voit très clairement les zones d'appariement entre les atomes de carbone et autour des atomes d'hydrogènes. On ne voit pas de paire non-liante près d'un atome de carbone, ce qui correspondrait à un maximum, mais on voit bien que les électrons sur les carbones 3 et 4 sont non-liants et localisés. En effet, dans ces régions on a quatre minima. On connaît maintenant la structure électronique de la molécule : un système π identique à celui du benzène et quatre électrons célibataires localisés sur des atomes de carbone consécutifs.

5.2.3 Analyse des probabilités

L'analyse des probabilités nous a permis de savoir s'il existe un couplage entre les quatre électrons non appariés. Pour cela, nous avons cherché les volumes qui maximisent la probabilité de trouver un électron dans chacune des régions où se trouvent les électrons célibataires.

On obtient les volumes Ω_2 et Ω_3 , représentés sur les figures 5.6 et 5.7, correspondant respectivement aux volumes où sont localisés les électrons célibataires du carbone 2 et du carbone 3. Dans le volume $\Omega_2 \cap \Omega_3$, l'intersection des volumes Ω_2 et Ω_3 , la probabilité la plus forte est la probabilité de trouver zéro électron, égale à 0,8, et on a une probabilité proche de 0,2 de trouver un électron. Les valeurs des probabilités dans chacun des volumes sont données dans les tableaux 5.4 et 5.7.

Par symétrie, nous avons obtenu les volumes Ω_5 et Ω_4 , ayant les mêmes valeurs de probabilités que les volumes Ω_2 et Ω_3 . Nous avons ensuite regardé les valeurs des probabilités dans les volumes $\Omega_2 \cup \Omega_3$, $\Omega_2 \cup \Omega_5$, $\Omega_3 \cup \Omega_4$, et $\Omega_2 \cup \Omega_3 \cup \Omega_4 \cup \Omega_5$.

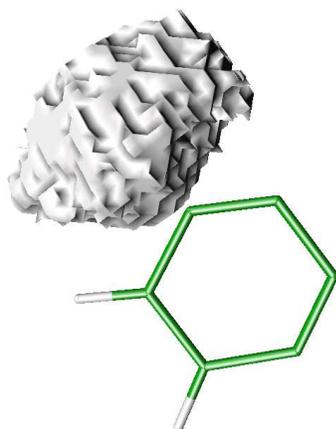


Fig. 5.6 — Volume Ω_2 maximisant la probabilité de trouver un seul électron près de l'atome de carbone 2 dans C_6H_2 .

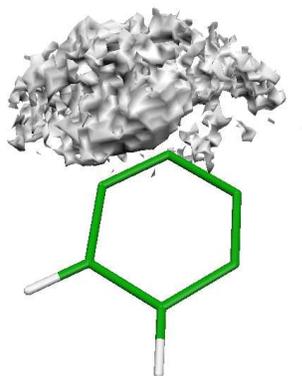


Fig. 5.7 — Volume Ω_3 maximisant la probabilité de trouver un seul électron près de l'atome de carbone 3 dans C_6H_2 .

ν	$m = 1$	$m = 2$	$m = 3$	$m = 4$
0	0,19	—	—	—
1	—	0,42	—	—
2	0,19	—	0,10	—
3	—	0,08	—	0,01
4	0,01	—	0,01	—

Tab. 5.4 — Valeurs des probabilités dans le volume Ω_2 de la figure 5.6.

ν	$m = 1$	$m = 2$	$m = 3$	$m = 4$
0	0,31	—	—	—
1	—	0,48	—	—
2	0,14	—	0,04	—
3	—	0,02	—	0,00

Tab. 5.5 — Valeurs des probabilités dans le volume Ω_3 de la figure 5.7.

On obtient les valeurs des tableaux 5.6–5.9.

Le tableau 5.6 nous indique qu'on a une probabilité égale à 0,25 de trouver deux électrons de spins opposés dans le volume $\Omega_2 \cup \Omega_3$, et une probabilité égale à 0,11 de trouver deux électrons de même spin. La probabilité de trouver deux électrons indépendamment du spin est donc la somme de ces deux probabilités, soit 0,36. Ainsi, dans l'ensemble des situations où l'on trouve deux électrons dans le volume, on a environ 70% de chances pour que les électrons soient de spins opposés, et 30% de chances pour qu'ils soient de même spin. On a donc un faible couplage antiferromagnétique entre les électrons célibataires des carbones 2 et 3.

De même, le tableau 5.7 nous indique que la probabilité de trouver deux électrons de spins opposés est égale à 0,20, et la probabilité de trouver deux électrons de même spin est égale à 0,13 dans le volume $\Omega_3 \cup \Omega_4$. Dans toutes les configurations qui possèdent deux électrons dans le volume, on a donc 61% de chances pour que les électrons soient de spins opposés et 39% pour qu'ils soient de même spin. Ainsi, le couplage antiferromagnétique entre les électrons célibataires des carbones 3 et 4 est encore plus faible que le couplage entre les

ν	$m = 1$	$m = 2$	$m = 3$	$m = 4$
0	0,06	—	—	—
1	—	0,26	—	—
2	0,25	—	0,11	—
3	—	0,20	—	0,02
4	0,04	—	0,03	—
5	—	0,01	—	0,00

Tab. 5.6 — Valeurs des probabilités dans le volume $\Omega_2 \cup \Omega_3$.

ν	$m = 1$	$m = 2$	$m = 3$	$m = 4$
0	0,10	—	—	—
1	—	0,30	—	—
2	0,20	—	0,13	—
3	—	0,17	—	0,02
4	0,03	—	0,03	—
5	—	0,01	—	0,00

Tab. 5.7 — Valeurs des probabilités dans le volume $\Omega_3 \cup \Omega_4$.

ν	$m = 1$	$m = 2$	$m = 3$	$m = 4$
0	0,03	—	—	—
1	—	0,15	—	—
2	0,17	—	0,12	—
3	—	0,24	—	0,04
4	0,08	—	0,07	—
5	—	0,05	—	0,01
6	0,01	—	0,01	—

Tab. 5.8 — Valeurs des probabilités dans le volume $\Omega_2 \cup \Omega_5$.

ν	$m = 1$	$m = 2$	$m = 3$	$m = 4$	$m = 5$	$m = 6$
1	—	0,03	—	—	—	—
2	0,06	—	0,04	—	—	—
3	—	0,19	—	0,03	—	—
4	0,13	—	0,12	—	0,01	—
5	—	0,17	—	0,04	—	0,00
6	0,05	—	0,05	—	0,01	—
7	—	0,03	—	0,01	—	0,00
8	0,01	—	0,01	—	0,01	—

Tab. 5.9 — Valeurs des probabilités dans le volume $\Omega_2 \cup \Omega_3 \cup \Omega_4 \cup \Omega_5$.

électrons célibataires des carbones 2 et 3.

Puisque les couplages deux à deux sont faibles, le couplage entre les quatre électrons non-appariés est encore plus faible. Ce résultat est confirmé par le tableau 5.8 qui montre que la probabilité de trouver quatre électrons dans la configuration $\sigma\sigma\bar{\sigma}\bar{\sigma}$ est quasiment égale à la probabilité de trouver quatre électrons dans la configuration $\sigma\sigma\sigma\bar{\sigma}$. De plus, on voit que les probabilités de trouver trois électrons ou cinq électrons sont très voisines de la probabilité de trouver quatre électrons. On a donc une délocalisation importante entre les électrons des liaisons et les quatre électrons non-appariés.

5.3 Conclusion

Dans cette application, l'analyse topologique de la fonction ELF n'a pas pu nous satisfaire pleinement. Les résultats obtenus à partir des orbitales naturelles des fonctions d'onde CAS(6,6) et MP2 présentent toutes deux des particularités qui ne nous donnent pas confiance en leurs résultats. Seuls les résultats issus de fonctions d'onde monodéterminantales à nombre d'occupation entier (Hartree-Fock et DFT) sont satisfaisants avec l'analyse topologique de l'ELF.

Nous avons donc utilisé la fonction EPLF, qui nous a permis d'élucider la structure électronique de la molécule. Si la molécule possédait deux paires libres,

on aurait eu deux maxima localisés près des carbones, mais nous avons obtenu quatre minima près des carbones, ce qui indique sans ambiguïté que la molécule possède quatre électrons non-appariés dans le plan de la molécule, chacun étant porté par un atome de carbone différent.

Enfin, l'analyse des probabilités nous a permis de conclure qu'il existe un très faible couplage antiferromagnétique entre les quatre électrons non-appariés, mais aussi que les électrons des carbones 3 et 4 sont moins localisés que les électrons des carbones 2 et 5 et peuvent s'échanger avec les électrons des liaisons.

Résumé et perspectives

Dans le premier chapitre, nous avons présenté plusieurs résultats théoriques afin d'interpréter plus finement les spectres infrarouges et ultraviolets des expérimentateurs. Nous avons remarqué que le mode de vibration le plus approprié pour l'identification de polyynes dans les atmosphères planétaires ou le milieu interstellaire est un mode de déformation antisymétrique de la molécule. Puis nous avons donné des formules d'extrapolation pour les longueurs de liaison dans le but d'effectuer des calculs semi-empiriques sur des géométries très proches des géométries *ab initio*. Enfin, nous avons utilisé la topologie de la fonction ELF pour montrer que dans des chaînes de longueur infinie l'alternance entre liaisons simples et triples, présentant une différence qualitative bien caractérisée, est toujours présente.

Le mode de déformation de très basse fréquence des polyynes étant peuplé à basse température, nous avons pensé que la cyclisation des polyynes était envisageable. Nous avons étudié le produit de cyclisation du butadiyne qui n'est pas un cyclobutatriène mais un dicarbène singulet. Cette molécule est relativement stable, et sa formation à partir du butadiyne n'est pas la voie privilégiée à cause de la forte énergie d'activation. En revanche, sa formation à partir de l'addition de C_2 sur l'acétylène peut se faire sans activation.

Puis nous avons tenté d'étendre l'étude à l'homologue supérieur, le produit de cyclisation du triacétylène. Nous avons remarqué que la topologie de la fonction ELF était très différente d'une fonction d'onde à l'autre. Nous avons ressenti la nécessité de développer des méthodes de localisation pour des fonctions d'ondes d'excellente qualité échantillonnées directement (VMC) ou indirectement (DMC) par les approches Monte Carlo quantique. Nous avons développé la fonction de localisation de paires électroniques (EPLF) qui est positive dans les régions où les électrons de spins opposés sont appariés, négative dans les régions où les électrons

de même spin sont appariés, et proche de zéro où les électrons ne sont pas appariés. Nous avons vérifié que l'on retrouve la structure de couches des atomes, et nous avons montré quelques exemples sur des molécules très simples. Nous avons aussi montré le succès de l'EPLF dans le cas de la molécule de difluor où l'analyse topologique de l'ELF doit être utilisée avec précaution. L'EPLF étant une méthode qualitative, nous avons aussi développé une méthode plus quantitative basée sur les probabilités. Des volumes de l'espace sont choisis tels qu'ils maximisent la probabilité trouver ν électrons dans le volume et $N - \nu$ électrons hors du volume. Ainsi, on peut déterminer des volumes correspondant à un sens chimique (liaison, paires libres, électrons célibataires, . . .). L'EPLF et l'analyse des probabilités sont des méthodes qui sont définies quelle que soit la fonction d'onde (couches ouvertes, ondes planes, VMC, DMC, DFT, MCSCF, Valence Bond, Coupled Cluster, semi-empiriques, *etc.* . . .) puisque toute densité peut être échantillonnée par l'algorithme de Metropolis et par les approches FN-DMC.

Nous avons appliqué ces deux nouvelles méthodes de localisation pour l'élu-
cidation de la structure électronique du produit de cyclisation de l'hexatriyne. Nous pouvons conclure que ces deux méthodes nous donnent plus d'information que l'ELF : les quatre atomes ne portant pas d'hydrogène possèdent chacun un électron célibataire, et ces électrons sont faiblement couplés.

L'objectif de cette thèse était au départ l'étude, par des méthodes théoriques, de la structure, des propriétés spectroscopiques et de la réactivité de molécules peu connues du point de vue expérimental. Pour réaliser ce travail, nous avons à notre disposition la "boîte à outils" standard du chimiste théoricien, c'est-à-dire un ensemble de programmes permettant de calculer diverses propriétés thermodynamiques ou spectroscopiques, mais aussi des méthodes moins répandues telles que la fonction ELF ou la méthode AIM. Au cours de ce travail, nous avons rencontré des difficultés liées aussi bien à la qualité de la fonction d'onde qu'aux méthodes disponibles pour analyser la structure électronique.

Face à ces problèmes, nous nous sommes tournés vers les méthodes Monte Carlo quantique dans le but d'améliorer la qualité de nos fonctions d'onde, ce qui s'est avéré être un choix judicieux. Toutefois, nous avons constaté que ces méthodes, beaucoup moins populaires que les méthodes post-HF ou DFT, souffraient cruellement d'un manque d'outils pour interpréter l'information issue de la

densité électronique. Nous avons donc entrepris le développement d'un programme permettant d'analyser la densité issue des simulations QMC de façon à obtenir des images à trois dimensions, car la caractérisation de sites réactifs dans les molécules est primordial pour l'analyse des systèmes chimiques et la compréhension de leur réactivité.

Nous arrivons à une période où les méthodes QMC s'étendent de manière significative de la communauté des physiciens à la communauté des chimistes. Les méthodes de localisation électronique que nous proposons sont le fruit de cette évolution, où les représentations familières aux chimistes (liaison chimique, paires non-liantes, . . .) se greffent peu à peu aux méthodes QMC. Le développement de tels outils est nécessaire pour que les chimistes puissent retrouver facilement leurs repères dans ces méthodes, c'est-à-dire une visualisation des sites réactifs de la molécule, la compréhension des interactions à l'origine de la réactivité, et la description des différents états excités intervenant dans les mécanismes réactionnels.

Table des figures

1.1	Image d'origine.	32
1.2	Application du filtre "moyenne mobile" sur l'image 1.1.	33
1.3	Application du filtre gaussien sur l'image 1.1.	34
1.4	Application du filtre médian sur l'image 1.1.	35
2.1	Représentation des polyynes, monocyanopolyynes et dicyanopolyynes	39
2.2	Longueurs des simples liaisons C–C dans les polyynes.	44
2.3	Longueurs des triples liaisons C≡C dans les polyynes.	45
2.4	Isosurface ELF=0.85 de l'acétylène.	46
2.5	Isosurface ELF=0.85 de C ₃₀ H ₂ . Le centre de la chaîne et une extrémité ont été agrandis.	47
2.6	Longueur d'onde (nm) en fonction du nombre d'atomes de carbone de la chaîne dans la série HC _y H.	64
2.7	Longueur d'onde (nm) en fonction du nombre d'atomes de carbone de la chaîne dans la série NC _y N.	65
3.1	Paramètres géométriques des points stationnaires de la surface d'énergie potentielle de C ₄ H ₂ . Les valeurs sont données en Angström pour les longueurs de liaison et en degrés pour les angles et les dièdres. . . .	69
3.2	Interprétation des orbitales moléculaires de la distorsion du tri- plet (2) par rapport au singulet (1).	70
3.3	isosurface ELF= 0.8 du singulet (1) et du triplet (2).	71
3.4	Chemins réactionnels pour l'isomérisation et la formation de (1) (CCSD(T)/cc-pVTZ - ZPE).	74
3.5	Échange des carbones C ₂ et C ₃ dans le butadiyne.	75

4.1	Illustration de l'EPLF pour une configuration. À gauche, l'EPLF est calculée pour le volume élémentaire contenant l'électron 1 : $d_{\sigma\sigma}(\mathbf{r}_1) = 13,45$, $d_{\sigma\bar{\sigma}}(\mathbf{r}_1) = 4,24$, $EPLF(\mathbf{r}_1) = (13,45 - 4,24)/(13,45 + 4,24) = 0,52$. À droite, l'EPLF est calculée pour le volume élémentaire contenant l'électron 2 : $d_{\sigma\sigma}(\mathbf{r}_2) = 13,45$, $d_{\sigma\bar{\sigma}}(\mathbf{r}_2) = 14,03$, $EPLF(\mathbf{r}_2) = (14,03 - 13,45)/(14,03 + 13,45) = -0,02$	80
4.2	Densité radiale, ELF et EPLF pour l'atome de néon en fonction de la distance au noyau pour une fonction d'onde Hartree-Fock (trait plein) ou corrélée (trait discontinu).	83
4.3	Densité radiale, ELF et EPLF pour l'atome d'argon en fonction de la distance au noyau pour une fonction d'onde Hartree-Fock.	84
4.4	ELF et EPLF pour LiH dans un plan de la molécule. Le lithium est situé à gauche et l'hydrogène à droite.	86
4.5	ELF et EPLF pour N ₂ dans un plan de la molécule.	87
4.6	ELF et EPLF pour le radical CH ₃ dans un plan contenant l'atome de carbone, un atome d'hydrogène et l'électron célibataire.	88
4.7	Coupe de l'isosurface EPLF=0.04 pour le radical CH ₃	89
4.8	ELF pour F ₂ dans un plan moléculaire, calculée à partir d'une fonction d'onde Hartree-Fock/cc-pVDZ (en haut), et avec une fonction d'onde B3LYP/cc-pVDZ (en bas).	90
4.9	EPLF calculée pour F ₂ dans un plan contenant les deux atomes, à partir de la densité HF-VMC (en haut) et à partir de la densité Jast-VMC (en bas).	93
4.10	Fonction EPLF pour le système fictif F-F sans interaction.	94
4.11	Fonction EPLF pour le système fictif F ⁺ F ⁻ sans interaction.	94
4.12	Fonction EPLF pour le système fictif F ⁺ F ⁻ ↔ F ⁻ F ⁺ sans interaction.	95
4.13	Distributions de probabilités dans une sphère de rayon r centrée sur le noyau, dans le premier état excité de ¹ He.	97
4.14	Distributions de probabilités dans une sphère de rayon r centrée sur le noyau, dans l'atome d'aluminium.	98

4.15	Volume qui maximise la probabilité de trouver un électron dans H_2 au voisinage de la dissociation avec une fonction d'onde RHF améliorée d'un facteur de Jastrow.	103
4.16	Séparation entre les volumes qui maximisent la probabilité de trouver deux électrons de spins opposés autour de Li et autour de H dans LiH.	104
4.17	Coupes des volumes qui maximisent $P(2, 1)$, $P(4, 1)$ et $P(6, 1)$ entre les deux noyaux dans N_2 . ν correspond au nombre d'électrons et m à la multiplicité de spin dans le volume.	105
5.1	Cyclisation du triacétylène C_6H_2	112
5.2	Isosurface ELF=0.8 des fonctions d'onde Hartree-Fock, MP2, B3LYP et CAS(6,6) de la forme cyclique C_6H_2 et domaines de localisation.	115
5.3	Isosurface de l'EPLF de la forme cyclique C_6H_2	118
5.4	EPLF de la forme cyclique C_6H_2 dans le plan de la molécule.	118
5.5	Isosurface EPLF=0,04 de la forme cyclique C_6H_2 . Les valeurs dans les volumes sont inférieures à 0,04.	119
5.6	Volume Ω_2 maximisant la probabilité de trouver un seul électron près de l'atome de carbone 2 dans C_6H_2	120
5.7	Volume Ω_3 maximisant la probabilité de trouver un seul électron près de l'atome de carbone 3 dans C_6H_2	120

Liste des tableaux

2.1	Longueurs de liaison (\AA) dans la série 1 C_yH_2 (B3LYP/cc-pVTZ). Les valeurs expérimentales sont données en italique.	48
2.2	Longueurs de liaison (\AA) dans la série 2 HC_yN (B3LYP/cc-pVTZ). Les valeurs expérimentales sont données en italique.	49
2.3	Longueurs de liaison (\AA) dans la série 3 C_yN_2 (B3LYP/cc-pVTZ). Les valeurs expérimentales sont données en italique.	50
2.4	Moments dipolaires (Debye) de la série 2	51
2.5	Constantes rotationnelles (GHz) de la série 2	52
2.6	Constantes rotationnelles de $C_{2n}H_2$, BP86/cc-pVTZ, SVWN/cc-pVTZ, et B3LYP/cc-pVTZ (GHz)	53
2.7	Constantes rotationnelles de $C_{2n}N_2$, BP86/cc-pVTZ, SVWN/cc-pVTZ, et B3LYP/cc-pVTZ (GHz)	53
2.8	Formules d'extrapolation pour les intensités du mode d'étirement de la liaison C–H dans les polyynes et dans les cyanopolyynes (km/mol).	54
2.9	Coefficients de régression et exposants dans l'équation (2.8) pour la vibration de déformation harmonique $C\equiv C-H \Pi_u$ de $C_{2n}H_2$	55
2.10	Coefficients de régression et exposants dans l'équation (2.8) pour la vibration de déformation harmonique $C\equiv C-H \Pi_u$ de $HC_{2n-1}N$	56
2.11	Nombres d'onde harmoniques ω (cm^{-1}) et intensités I (km/mol) des modes de vibration de $C_{2n}H_2$ de basse fréquence Π_u , BP86/cc-pVTZ.	58
2.12	Nombres d'onde harmoniques ω (cm^{-1}) et intensités I (km/mol) des modes de vibration de $HC_{2n-1}N$ de basse fréquence Π_u , BP86/cc-pVTZ.	58
2.13	Nombres d'onde harmoniques ω (cm^{-1}) et intensités I (km/mol) des modes de vibration de $C_{2n}N_2$ de basse fréquence Π_u , BP86/cc-pVTZ.	59

2.14	Coefficients de régression et exposants dans l'équation (2.8) pour la vibration de basse fréquence Π_u de $C_{2n}H_2$	59
2.15	Coefficients de régression et exposants dans l'équation (2.8) pour la vibration de basse fréquence Π_u de $HC_{2n-1}N$	59
2.16	Coefficients de régression et exposants dans l'équation (2.8) pour la vibration de basse fréquence Π_u de $C_{2n}N_2$	60
2.17	Longueurs d'onde (nm) et forces d'oscillateur calculées avec la méthode ZINDO des transitions $^1\Sigma^+ \leftarrow ^1\Sigma^+$ dans la série $HC_{2n-1}N$, et valeurs expérimentales en phase gazeuse[70, 82].	61
2.18	Longueurs d'onde (nm) et forces d'oscillateur calculées avec la méthode ZINDO pour les transitions $^1\Sigma_u^+(z) \leftarrow ^1\Sigma_g^+(z)$ dans la série $HC_{2n}H$, et valeurs expérimentales dans les conditions suivantes : $n = 2 \rightarrow 4$: phase gazeuse[83], $n = 5$: solution[83], $n = 6 \rightarrow 12$: matrice de néon[35]. ^a géométries B3LYP/cc-pVTZ, ^b géométries extrapolées.	62
2.19	Longueurs d'onde (nm) et forces d'oscillateur calculées avec la méthode ZINDO des transitions $^1\Sigma_u^+(z) \leftarrow ^1\Sigma_g^+(z)$ dans la série $NC_{2n}N$, et valeurs expérimentales dans l'acétonitrile[74]	63
3.1	Populations et variance des bassins de la fonction ELF calculées pour les composés (1) et (2).	72
4.1	Comparaison des énergies totales obtenues pour F_2 à différents niveaux de calcul en unités atomiques. ^a Référence[93], ^b Estimation de l'énergie exacte non-relativiste. Obtenue en corrigeant la valeur expérimentale des tables JANAF[94] avec les contributions spin-orbit et l'énergie de point zéro.	91
4.2	Probabilités dans le volume qui maximise $P(1, 2)$ dans la molécule H_2 vers la dissociation.	103
4.3	Distributions de probabilités dans les volumes qui maximisent la probabilité de trouver deux électrons centrés sur Li et sur H dans LiH. ν correspond au nombre d'électrons et m à la multiplicité de spin dans le volume.	104

4.4	Distributions de probabilités dans les volumes qui maximisent la probabilité de trouver deux, quatre et six électrons entre les noyaux pour la molécule N_2 . ν correspond au nombre d'électrons et m à la multiplicité de spin dans le volume.	106
4.5	Distributions de probabilités dans les demi-espaces qui contiennent un atome de fluor pour deux atomes de fluor indépendants à la distance d'équilibre. ν correspond au nombre d'électrons et m à la multiplicité de spin dans un demi-espace.	107
4.6	Distributions de probabilités dans les demi-espaces qui contiennent un ion F^+ ou un ion F^- dans le modèle F^+F^- où les deux ions sont indépendants et à la distance d'équilibre. ν correspond au nombre d'électrons et m à la multiplicité de spin dans un demi-espace. . .	108
4.7	Distributions de probabilités dans les demi-espaces qui contiennent un ion F^+ ou F^- dans le modèle $F^+F^- \leftrightarrow F^-F^+$ où les deux ions sont indépendants et à la distance d'équilibre. ν correspond au nombre d'électrons et m à la multiplicité de spin dans un demi-espace. . .	108
4.8	Distributions de probabilités dans les demi-espaces qui contiennent un atome de fluor de la molécule F_2 pour une fonction d'onde Hartree-Fock. ν correspond au nombre d'électrons et m à la multiplicité de spin dans un demi-espace.	109
4.9	Distributions de probabilités dans les demi-espaces qui contiennent un atome de fluor de la molécule F_2 pour une fonction d'onde Slater-Jastrow calculée au niveau VMC. ν correspond au nombre d'électrons et m à la multiplicité de spin dans les demi-espaces. . .	110
4.10	Distributions de probabilités dans les demi-espaces qui contiennent un atome de fluor de la molécule F_2 pour une fonction d'onde calculée au niveau DMC. Les valeurs ont été corrigées à l'ordre deux pour estimer les valeurs de la densité exacte. ν correspond au nombre d'électrons et m à la multiplicité de spin dans les demi-espaces.	110
5.1	Géométries d'équilibre du produit de cyclisation du triacétylène aux niveaux Hartree-Fock, B3LYP, MP2 et CAS(6,6). Les longueurs de liaison sont données en Å et les angles sont donnés en degrés. . . .	114

5.2	Populations, variances et volumes des bassins de C_6H_2	116
5.3	Énergies de C_6H_2 à différents niveaux de calcul (en unités atomiques).117	
5.4	Valeurs des probabilités dans le volume Ω_2 de la figure 5.6.	121
5.5	Valeurs des probabilités dans le volume Ω_3 de la figure 5.7.	121
5.6	Valeurs des probabilités dans le volume $\Omega_2 \cup \Omega_3$	122
5.7	Valeurs des probabilités dans le volume $\Omega_3 \cup \Omega_4$	122
5.8	Valeurs des probabilités dans le volume $\Omega_2 \cup \Omega_5$	122
5.9	Valeurs des probabilités dans le volume $\Omega_2 \cup \Omega_3 \cup \Omega_4 \cup \Omega_5$	123

Bibliographie

- [1] A. D. Becke and K. E. Edgecombe, J. Chem. Phys. **92**, 5397 (1990).
- [2] C. Møller and M. S. Plesset, Phys. Rev. **46**, 618 (1934).
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964).
- [4] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965).
- [5] J. B. Anderson, J. Chem. Phys **63**, 1499 (1975).
- [6] N. W. Moriarty, X. Krokidis, W. A. Lester Jr. and M. Frenklach, *The addition reaction of propargyl and acetylene : Pathways to cyclic hydrocarbons* (paper 102, , March 2001).
- [7] O. El Akramine, W. A. Lester Jr., X. Krokidis, C. A. Taft, A. C. Pavao, T. C. Guimaraes and R. Zhu, Molec. Phys. **101**, 277 (2003).
- [8] G. Belomoin, E. Rogozhina, J. Therrien, P. V. Braun, L. Abuhassan, M. H. Nayfeh, L. Wagner and L. Mitas, Phys. Rev. **B 65**, 193406 (2002).
- [9] C. Filippi, S. B. Healy, P. Kratzer, E. Pehlke and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **89**, 166102 (2002).
- [10] A. J. Williamson, J. C. Grossman, R. Q. Hood, A. Puzder and G. Galli, Phys. Rev. Lett. **89**, 196803 (2002).
- [11] A. Puzder, A. J. Williamson, J. C. Grossman and G. Galli, J. Chem. Phys. **117**, 6721 (2002).
- [12] A. Puzder, A. J. Williamson, J. C. Grossman and G. Galli, Phys. Rev. Lett. **88**, 097401 (2002).
- [13] A. J. Williamson, R. Q. Hood and J. C. Grossman, Phys. Rev. Lett. **87**, 246406 (2001).

- [14] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller and E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
- [15] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis and J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
- [16] A. Scemama, P. Chaquin and M. Caffarel, *J. Chem. Phys.* p. submitted (2004).
- [17] C. J. Umrigar, K. G. Wilson and J. W. Wilkins, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1719 (1988).
- [18] T. Koga, H. Tatewaki and A. J. Thakkar, *Phys. Rev. A* **47**, 4510 (1993).
- [19] H. F. Trotter, *Proc. Am. Math. Soc.* **10**, 545 (1959).
- [20] M. Suzuki, S. Miyashita and A. Kuroda, *Prog. Theor. Phys.* **58**, 1377 (1977).
- [21] M. Suzuki, *J. Math. Phys.* **32**, 400 (1991).
- [22] P. J. Reynolds, D. M. Ceperley, B. J. Alder and W. A. Lester Jr., *J. Chem. Phys.* **77**, 5593 (1982).
- [23] M. Caffarel and P. Claverie, *J. Chem. Phys.* **88**, 1088 (1988).
- [24] M. Caffarel and P. Claverie, *J. Chem. Phys.* **88**, 1100 (1988).
- [25] J. H. Hetherington, *Phys. Rev. A* **30**, 2713 (1984).
- [26] M. Calandra-Buonaura and S. Sorella, *Phys. Rev. B* **57**, 11446 (1998).
- [27] R. Assaraf, M. Caffarel and A. Khelif, *Phys. Rev. E* **61**, 4566 (2000).
- [28] M. Kohout and A. Savin, *Int. J. Q. Chem.* **60**, 875 (1996).
- [29] V. Tsirelson and A. Stash, *Chem. Phys. Lett.* **351**, 142 (2002).
- [30] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules - A Quantum Theory* (Oxford University Press, 1990).
- [31] A. Savin, B. Silvi and F. Colonna, *Can. J. Chem.* **74**, 1088 (1996).
- [32] D. Toublanc, J. P. Parisot, J. Brillet, D. Gautier, F. Raulin and C. P. McKay, *Icarus* **113**, 2 (1995).
- [33] F. C. Gillet, *Astrophys. J.* **201**, L41 (1975).
- [34] A. Coustenis, A. Salama, T. Encrenaz, E. Lellouch, D. Gautier, M. F. Kessler, T. D. Graauw, M. J. Griffin, G. Orton and R. Wittemberg, *Bull. Amer. Astron. Soc.*, DPS meeting **20**, 33.03 (1997).

- [35] M. Grutter, M. Wyss, J. Fulara and J. P. Maier, *J. Phys. Chem. A* **102**, 9785 (1998).
- [36] B. Turner, *Astrophys. J.* **163**, L35 (1971).
- [37] L. W. Avery, N. W. Broten, J. M. MacLeod, T. Oka and H. W. Kroto, *Astrophys. J.* **209**, L173 (1976).
- [38] H. W. Kroto, C. Kirby, D. R. M. Walton, L. W. Avery, N. W. Broten, J. M. MacLeod and T. Oka, *Astrophys. J.* **223**, L105 (1978).
- [39] A. Arnau, I. T. non, E. Silla and J. M. Andres, *E. J. Chem. Ed.* **67**, 905 (1990).
- [40] F. Pauzat and Y. Ellinger, *Astron. Astrophys.* **216**, 305 (1989).
- [41] M. C. MacCarthy, M. J. Travers, P. Koluras, C. A. Gottlieb and P. Thaddeus, *Astrophys. J.* **467**, 1996 (L125).
- [42] J. Cernicharo and M. Guélin, *Astron. Astrophys.* **309**, L27 (1996).
- [43] M. Guélin, J. Cernicharo, M. J. Travers, M. C. MacCarthy, C. A. Gottlieb, P. Thaddeus, M. Ohishi, S. Saito and S. Yamamoto, *Astron. Astrophys.* **317**, L1 (1996).
- [44] V. G. Kunde, A. C. Aikin, R. A. Hanel, D. E. Jennings, W. C. Maguire and R. E. Samuelson, *Nature* **292**, 686 (1981).
- [45] A. Coustenis, B. Bezaud and D. Gautier, *Icarus* **80**, 54 (1989).
- [46] A. Coustenis, B. Bezaud, D. Gautier, A. Marten and R. Samuelson, *Icarus* **89**, 152 (1991).
- [47] R. K. Khanna, M. A. Perera-Jarmer and M. J. Ospina, *Spectrochim. Acta Part A* **43**, 421 (1987).
- [48] J. Cernicharo, A. M. Heras, A. G. G. M. Tielens, J. R. Pardo, F. Herpin, M. Guélin and L. B. F. M. Waters, *The Astrophysical Journal* **546(2)**, L123 (2001).
- [49] S. Lebonnois, D. Toublanc, F. Hourdin and P. Rannou, *Icarus* **152(2)**, 384 (2001).
- [50] V. Vuitton, M.-C. Gazeau, T. Bénilan and F. Raulin, *Res. Adv. Photochem. Photobio.* **1**, 227 (2000).

- [51] E. de Vanssay, M. C. Gazeau, J. C. Guillemin and F. Raulin, *Planet. Space Sci.* **1/2**, 25 (1995).
- [52] P. Coll, J. C. Guillemin, M. C. Gazeau and F. Raulin, *Planet. Space Sci.* **47**, 1433 (1999).
- [53] M. Khlifi, F. Raulin and M. Dang-Nhu, *J. Mol. Spectrosc.* **155**, 77 (1992).
- [54] C. Delpech, J. C. Guillemin, P. Paillous, M. Khlifi, P. Bruston and F. Raulin, *Spectrochim. Acta Part A* **50**, 1095 (1994).
- [55] M. Khlifi, P. Paillous, C. Delpech, M. Nishio, P. Bruston and F. Raulin, *J. Mol. Spectrosc.* **174**, 116 (1995).
- [56] M. Khlifi, P. Paillous, P. Bruston, J. C. Guillemin, Y. Bénilan and F. Raulin, *Spectrochim. Acta Part A* **53**, 702 (1997).
- [57] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle and J. A. Pople, *Gaussian 98, Revision A.9* (Gaussian Inc. and Pittsburgh PA, 1998).
- [58] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [59] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [60] C. Lee, Y. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [61] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- [62] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [63] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1991).
- [64] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [65] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986).

- [66] M. C. Zerner and J. E. Ridley, *Theor. Chim. Acta* (Berlin) **32**, 111 (1973).
- [67] E. Goldstein, B. Ma, J. H. Li and N. L. Allinger, *J. Phys. Org. Chem.* **9**, 191 (1996).
- [68] P. Botschwina, *Chem. Phys.* **47**, 241 (1982).
- [69] O. V. Dorofeeva and L. V. Gurvich, *Thermochimica Acta* **178**, 273 (1991).
- [70] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. III. Electronic Spectra of Polyatomic Molecules* (van Nostrand, Princeton, 1966).
- [71] K. W. Brown, J. W. Nibler, K. Hedberg and L. Hedberg, *J. Phys. Chem.* **93**, 5679 (1989).
- [72] R. Hoffmann, *Tetrahedron* **22**, 521 (1966).
- [73] R. J. Boyd, W. E. Jones and K. W. Ling, *J. Chem. Phys.* **58**, 203 (1981).
- [74] G. Schermann, T. Grösser, F. Hampel and A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **3**, 1105 (1997).
- [75] T. K. Ha and M. T. Nguyen, *Z. Naturforsch. Teil A* **37**, 1272 (1982).
- [76] U. Mölder, P. Burk and I. A. Koppel, *Int. J. Quant. Chem.* **82**, 73 (2001).
- [77] J. L. Toto, T. T. Toto, C. P. de Melo, B. Kirtman and K. Robins, *J. Chem. Phys.* **104**, 8586 (1996).
- [78] T. D. Poulsen, K. V. Mikkelsen, J. G. Fripiat, D. Jacquemin and B. Champagne, *J. Chem. Phys.* **114**, 5917 (2001).
- [79] S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster and B. Silvi, *TopMoD package* (LCT, Université Paris VI, France, www.lct.jussieu.fr, 1997).
- [80] M. D. Halls and H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **109**, 10587 (1998).
- [81] T. J. James, P. Limane and S. Skinkai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* p. 281 (1996).
- [82] R. E. Connors, J. L. Roebber and K. Weiss, *J. Chem. Phys.* **60**, 5011 (1974).
- [83] E. Kloster-Jensen, H.-J. Haink and H. Christen, *Helv. Chim. Acta* **57**, 1731 (1974).
- [84] J. Mabry and R. P. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 6497 (2002).
- [85] R. R. Sauers and J. S. Harris, *J. Org. Chem.* **66**, 7951 (2001).

- [86] P. Flkiger, H. P. Lthi, S. Portmann and J. Weber, *MOLEKEL 4.0* (Swiss Center for Scientific Computing, Manno (Switzerland), 2000).
- [87] K. B. Wiberg, J. D. Hammer, T. A. Keith and K. Zilm, *J. Phys. Chem. A* **103**(1), 21 (1999).
- [88] A. Savin, C. Umrigar and X. Gonze, *Chem. Phys. Letters* **288**, 391 (1998).
- [89] P. Coppens and M. B. H. (Eds.), *Electron Distributions and Chemical Bonds* (Plenum, New York, 1982).
- [90] S. R. Gadre, S. A. Kulkarni and I. H. Shrivastava, *J. Chem. Phys.* **96**, 5253 (1992).
- [91] T. Koga, H. Tatewaki and A. J. Thakkar, *Phys. Rev. A* **47**, 4510 (1993).
- [92] A. Savin, preprint (2004).
- [93] P. Pyykko, D. Sundholm and L. Laaksonen, *Mol. Phys.* **60**, 597 (1987).
- [94] M. W. Chase Jr., C. A. Davies, J. R. Downey Jr., D. J. Frurip, R. A. McDonald and A. N. Syverud, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14** (1985).
- [95] P. C. Hiberty, J. P. Flament and E. Noizet, *Chem. Phys. Lett* **189**, 259 (1992).
- [96] P. C. Hiberty, S. Humbel, C. P. Byrman and J. H. van Lenthe, *J. Chem. Phys.* **101**, 5969 (1994).
- [97] A. Savin, preprint (2004).