

Interprétation des liaisons chimiques à partir de fonctions d'ondes de grande précision

A. Scemama¹ M. Caffarel¹ A. Savin²

¹LCPQ/IRSAMC, Toulouse

²LCT, Paris VI

15 Juin 2012

Plan de l'exposé

- 1 Introduction
- 2 Description probabiliste de la liaison chimique
- 3 Fonction de localisation de paires électroniques
- 4 Résumé

Interprétation de liaisons chimiques

- Qu'est-ce qu'une liaison chimique, paire libre, etc ?
- Lewis : Paires d'électrons anti-parallèles
- Pour les fonctions d'ondes simples (1 déterminant Hartree-Fock ou Kohn-Sham) :
 - Champ moyen, couches fermées
 - Les électrons α ne "voient" pas les β
 - Les électrons α et β ont la même distribution
 - Localiser une paire $\alpha\beta$ revient à localiser un électron α ou β
 - Approches *mono-électroniques* : orbitalaire ou ELF (Electron Localization Function)
- Parfois, ces fonctions d'ondes ne décrivent pas correctement le système : il faut des fonctions d'ondes beaucoup plus complexes (magnétisme, états excités, ...)

Interprétation de liaisons chimiques

- Qu'est-ce qu'une liaison chimique, paire libre, etc ?
- Lewis : Paires d'électrons anti-parallèles
- Pour les fonctions d'ondes simples (1 déterminant Hartree-Fock ou Kohn-Sham) :
 - Champ moyen, couches fermées
 - Les électrons α ne "voient" pas les β
 - Les électrons α et β ont la même distribution
 - Localiser une paire $\alpha\beta$ revient à localiser un électron α ou β
 - Approches *mono-électroniques* : orbitalaire ou ELF (Electron Localization Function)
- Parfois, ces fonctions d'ondes ne décrivent pas correctement le système : il faut des fonctions d'ondes beaucoup plus complexes (magnétisme, états excités, ...)

Interprétation de liaisons chimiques

- Qu'est-ce qu'une liaison chimique, paire libre, etc ?
- Lewis : Paires d'électrons anti-parallèles
- Pour les fonctions d'ondes simples (1 déterminant Hartree-Fock ou Kohn-Sham) :
 - Champ moyen, couches fermées
 - Les électrons α ne "voient" pas les β
 - Les électrons α et β ont la même distribution
 - Localiser une paire $\alpha\beta$ revient à localiser un électron α ou β
 - Approches *mono-électroniques* : orbitalaire ou ELF (Electron Localization Function)
- Parfois, ces fonctions d'ondes ne décrivent pas correctement le système : il faut des fonctions d'ondes beaucoup plus complexes (magnétisme, états excités, ...)

Interprétation de liaisons chimiques

- Qu'est-ce qu'une liaison chimique, paire libre, etc ?
- Lewis : Paires d'électrons anti-parallèles
- Pour les fonctions d'ondes simples (1 déterminant Hartree-Fock ou Kohn-Sham) :
 - Champ moyen, couches fermées
 - Les électrons α ne "voient" pas les β
 - Les électrons α et β ont la même distribution
 - Localiser une paire $\alpha\beta$ revient à localiser un électron α ou β
 - Approches *mono-électroniques* : orbitalaire ou ELF (Electron Localization Function)
- Parfois, ces fonctions d'ondes ne décrivent pas correctement le système : il faut des fonctions d'ondes beaucoup plus complexes (magnétisme, états excités, ...)

Interprétation de liaisons chimiques

- Qu'est-ce qu'une liaison chimique, paire libre, etc ?
- Lewis : Paires d'électrons anti-parallèles
- Pour les fonctions d'ondes simples (1 déterminant Hartree-Fock ou Kohn-Sham) :
 - Champ moyen, couches fermées
 - Les électrons α ne "voient" pas les β
 - Les électrons α et β ont la même distribution
 - Localiser une paire $\alpha\beta$ revient à localiser un électron α ou β
 - Approches *mono-électroniques* : orbitalaire ou ELF (Electron Localization Function)
- Parfois, ces fonctions d'ondes ne décrivent pas correctement le système : il faut des fonctions d'ondes beaucoup plus complexes (magnétisme, états excités, ...)

Interprétation de liaisons chimiques

- Qu'est-ce qu'une liaison chimique, paire libre, etc ?
- Lewis : Paires d'électrons anti-parallèles
- Pour les fonctions d'ondes simples (1 déterminant Hartree-Fock ou Kohn-Sham) :
 - Champ moyen, couches fermées
 - Les électrons α ne "voient" pas les β
 - Les électrons α et β ont la même distribution
 - Localiser une paire $\alpha\beta$ revient à localiser un électron α ou β
 - Approches *mono-électroniques* : orbitalaire ou ELF (Electron Localization Function)
- Parfois, ces fonctions d'ondes ne décrivent pas correctement le système : il faut des fonctions d'ondes beaucoup plus complexes (magnétisme, états excités, ...)

Interprétation de liaisons chimiques

- Qu'est-ce qu'une liaison chimique, paire libre, etc ?
- Lewis : Paires d'électrons anti-parallèles
- Pour les fonctions d'ondes simples (1 déterminant Hartree-Fock ou Kohn-Sham) :
 - Champ moyen, couches fermées
 - Les électrons α ne "voient" pas les β
 - Les électrons α et β ont la même distribution
 - Localiser une paire $\alpha\beta$ revient à localiser un électron α ou β
 - Approches *mono-électroniques* : orbitalaire ou ELF (Electron Localization Function)
- Parfois, ces fonctions d'ondes ne décrivent pas correctement le système : il faut des fonctions d'ondes beaucoup plus complexes (magnétisme, états excités, ...)

Interprétation de liaisons chimiques

- Qu'est-ce qu'une liaison chimique, paire libre, etc ?
- Lewis : Paires d'électrons anti-parallèles
- Pour les fonctions d'ondes simples (1 déterminant Hartree-Fock ou Kohn-Sham) :
 - Champ moyen, couches fermées
 - Les électrons α ne "voient" pas les β
 - Les électrons α et β ont la même distribution
 - Localiser une paire $\alpha\beta$ revient à localiser un électron α ou β
 - Approches *mono-électroniques* : orbitale ou ELF (Electron Localization Function)
- Parfois, ces fonctions d'ondes ne décrivent pas correctement le système : il faut des fonctions d'ondes beaucoup plus complexes (magnétisme, états excités, ...)

Interprétation de liaisons chimiques

- Qu'est-ce qu'une liaison chimique, paire libre, etc ?
- Lewis : Paires d'électrons anti-parallèles
- Pour les fonctions d'ondes simples (1 déterminant Hartree-Fock ou Kohn-Sham) :
 - Champ moyen, couches fermées
 - Les électrons α ne "voient" pas les β
 - Les électrons α et β ont la même distribution
 - Localiser une paire $\alpha\beta$ revient à localiser un électron α ou β
 - Approches *mono-électroniques* : orbitale ou ELF (Electron Localization Function)
- Parfois, ces fonctions d'ondes ne décrivent pas correctement le système : il faut des fonctions d'ondes beaucoup plus complexes (magnétisme, états excités, ...)

Interprétation de liaisons chimiques

Lorsque les approches mono-électroniques ne sont plus adaptées.
Que faire ? Deux propositions dans cet exposé :

- 1 Analyze probabiliste (multi-électronique)
- 2 Fonction de localisation de paires électroniques EPLF (bi-électronique)

Plan de l'exposé

- 1 Introduction
- 2 Description probabiliste de la liaison chimique
- 3 Fonction de localisation de paires électroniques
- 4 Résumé

Description probabiliste

- $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$: fonction de \mathbb{R}^{3N} qui contient toute l'information
- On cherche à revenir en dimension 3 pour avoir une image interprétable
- $\Psi^2(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$: Densité de probabilité à N particules

Proposition de définition d'une liaison/paire libre/coeur

Domaine $\Omega \in \mathbb{R}^3$ qui maximise $P(\nu)$, la probabilité de trouver ν électrons dans Ω et $(N - \nu)$ électrons hors de Ω .

Description probabiliste

- $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$: fonction de \mathbb{R}^{3N} qui contient toute l'information
- On cherche à revenir en dimension 3 pour avoir une image interprétable
- $\Psi^2(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$: Densité de probabilité à N particules

Proposition de définition d'une liaison/paire libre/coeur

Domaine $\Omega \in \mathbb{R}^3$ qui maximise $P(\nu)$, la probabilité de trouver ν électrons dans Ω et $(N - \nu)$ électrons hors de Ω .

Description probabiliste

- $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$: fonction de \mathbb{R}^{3N} qui contient toute l'information
- On cherche à revenir en dimension 3 pour avoir une image interprétable
- $\Psi^2(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$: Densité de probabilité à N particules

Proposition de définition d'une liaison/paire libre/coeur

Domaine $\Omega \in \mathbb{R}^3$ qui maximise $P(\nu)$, la probabilité de trouver ν électrons dans Ω et $(N - \nu)$ électrons hors de Ω .

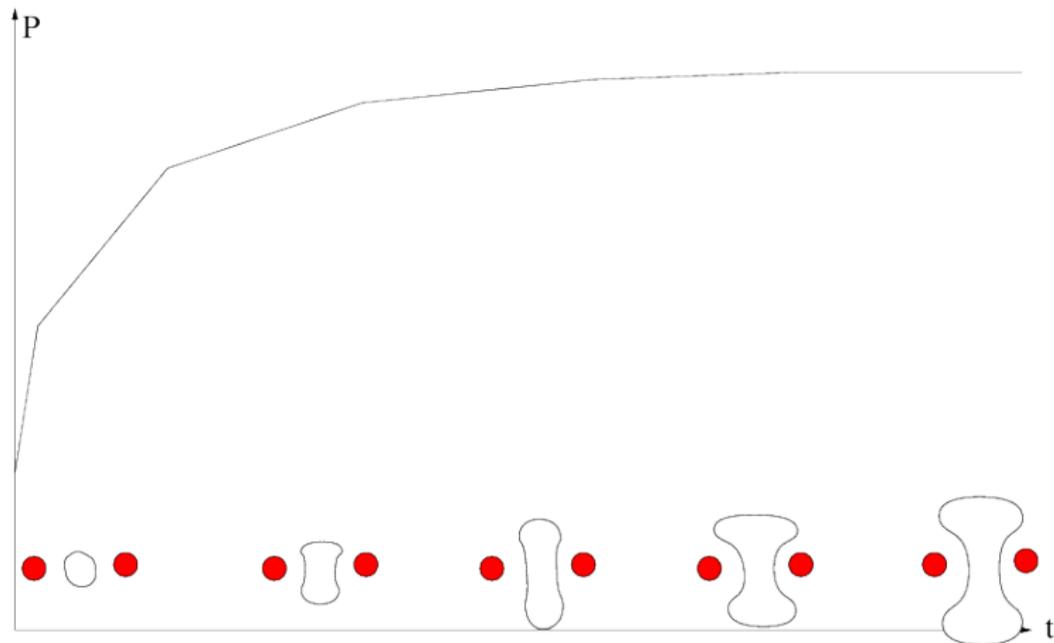
Description probabiliste

- $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$: fonction de \mathbb{R}^{3N} qui contient toute l'information
- On cherche à revenir en dimension 3 pour avoir une image interprétable
- $\Psi^2(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$: Densité de probabilité à N particules

Proposition de définition d'une liaison/paire libre/coeur

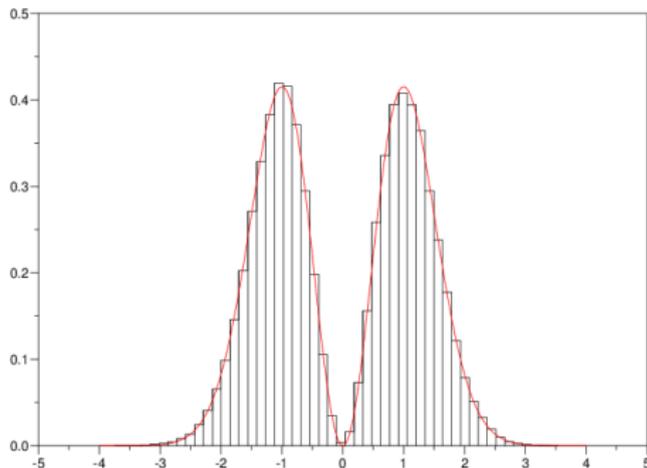
Domaine $\Omega \in \mathbb{R}^3$ qui maximise $P(\nu)$, la probabilité de trouver ν électrons dans Ω et $(N - \nu)$ électrons hors de Ω .

Recherche d'un domaine



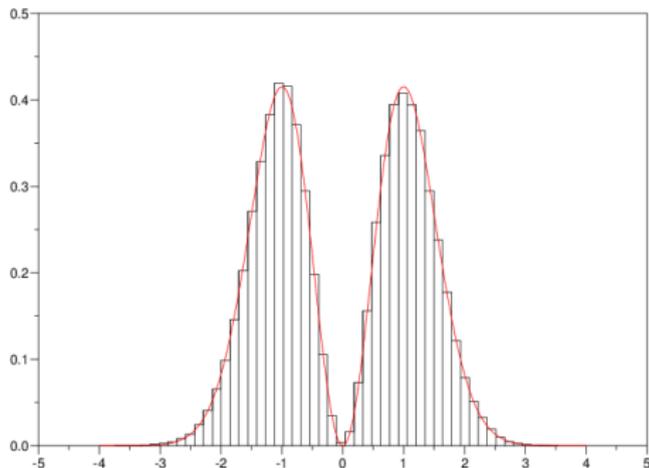
Échantillonnage de Ψ^2

- Calcul de probabilités :
Facile à partir d'une
distribution de points
- On génère des
configurations d'électrons
qui échantillonnent Ψ^2
(algorithme de Metropolis)



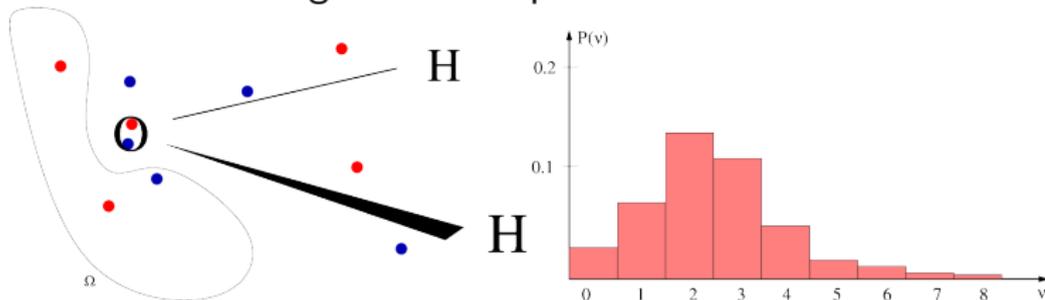
Échantillonnage de Ψ^2

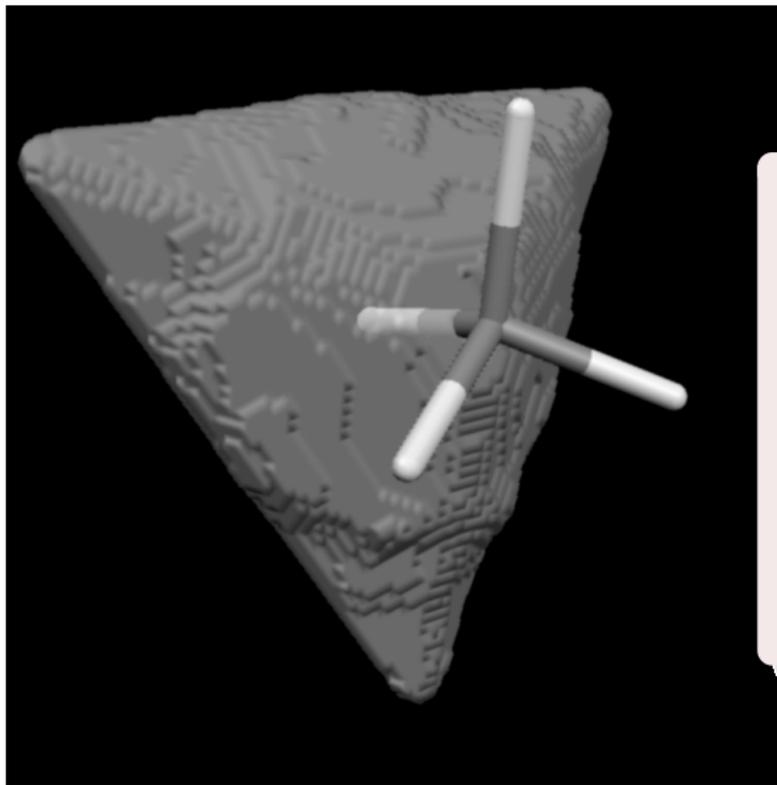
- Calcul de probabilités : Facile à partir d'une distribution de points
- On génère des *configurations* d'électrons qui échantillonnent Ψ^2 (algorithme de Metropolis)



Calcul des probabilités

Pour chaque configuration, on compte combien d'électrons sont dans $\Omega \implies$ histogramme des probabilités.



CH₄

$$P(0) = 0.02$$

$$P(1) = 0.21$$

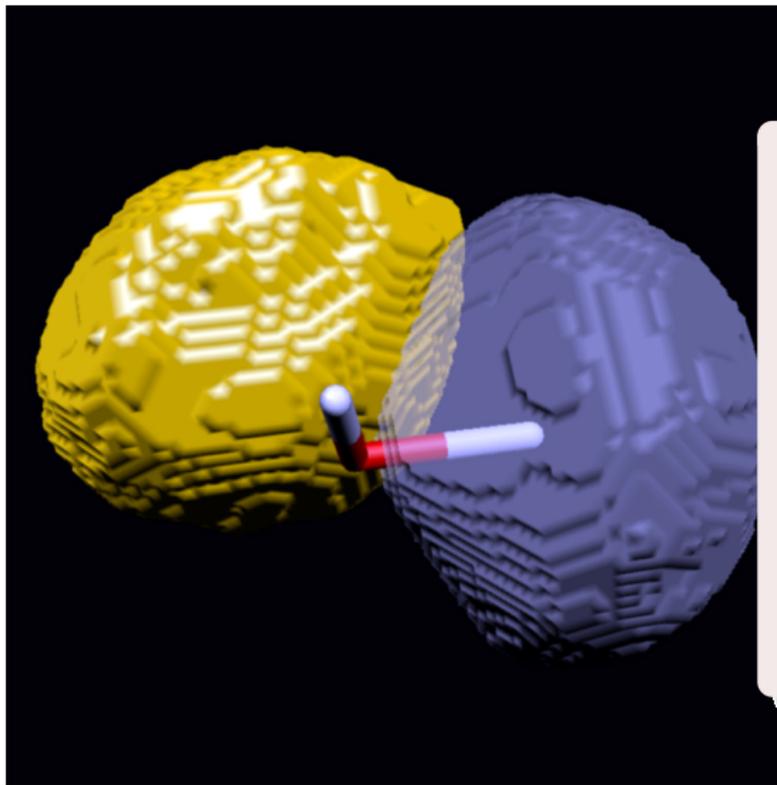
$$P(2) = 0.55$$

$$P(3) = 0.19$$

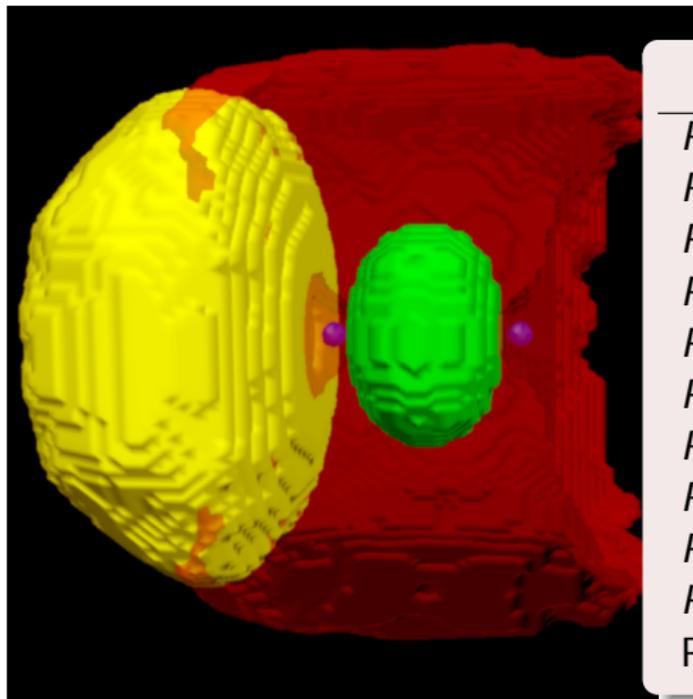
$$P(4) = 0.03$$

$$P(\uparrow\downarrow) = 0.51$$

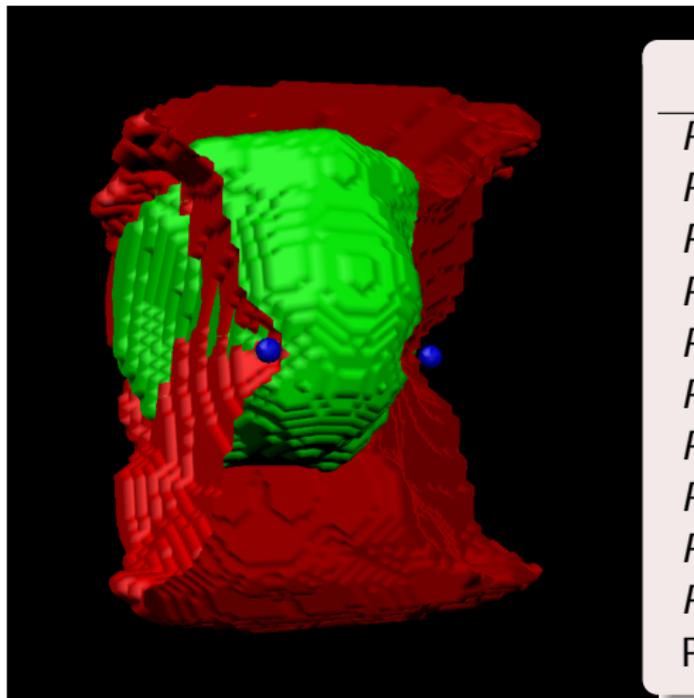
$$\text{Pop} = 2.0$$

H₂O

	<i>O – H : O</i>	
$P(0)$	= 0.04	0.05
$P(1)$	= 0.26	0.26
$P(2)$	= 0.46	0.42
$P(3)$	= 0.20	0.21
$P(4)$	= 0.04	0.05
$P(\uparrow\downarrow)$	= 0.39	0.39
Pop	= 1.9	2.0

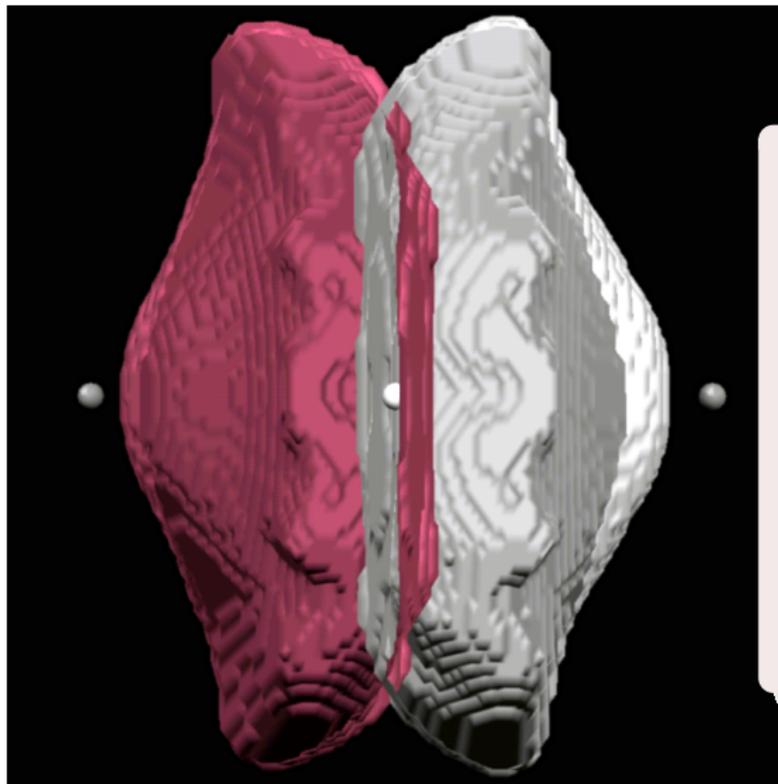
N₂ canonique

	P.Libre	σ	Triple
$P(0)$	0.04	0.07	
$P(1)$	0.25	0.28	
$P(2)$	0.46	0.39	
$P(3)$	0.20	0.20	0.03
$P(4)$	0.04	0.05	0.11
$P(5)$		0.01	0.24
$P(6)$			0.31
$P(7)$			0.21
$P(8)$			0.08
$P(\uparrow\downarrow)$	0.40	0.29	
Pop.	2.0	1.9	5.9

N₂

	σ	Banane	Triple
$P(0)$	0.07	0.06	
$P(1)$	0.28	0.27	
$P(2)$	0.39	0.39	
$P(3)$	0.20	0.21	0.03
$P(4)$	0.05	0.06	0.11
$P(5)$	0.01	0.01	0.24
$P(6)$			0.31
$P(7)$			0.21
$P(8)$			0.08
$P(\uparrow\downarrow)$	0.29	0.29	
Pop.	1.9	2.0	5.9

FHF⁻ à l'équilibre



$$P(0) = 0.06$$

$$P(1) = 0.27$$

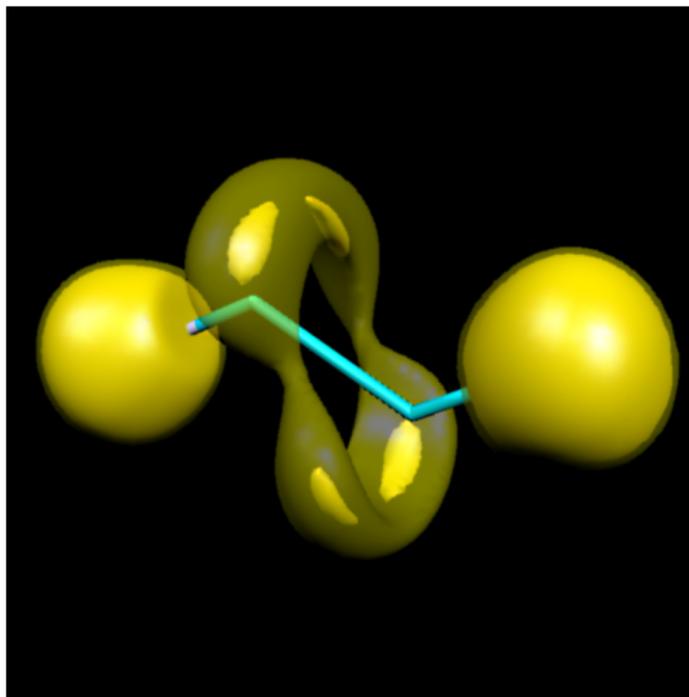
$$P(2) = 0.39$$

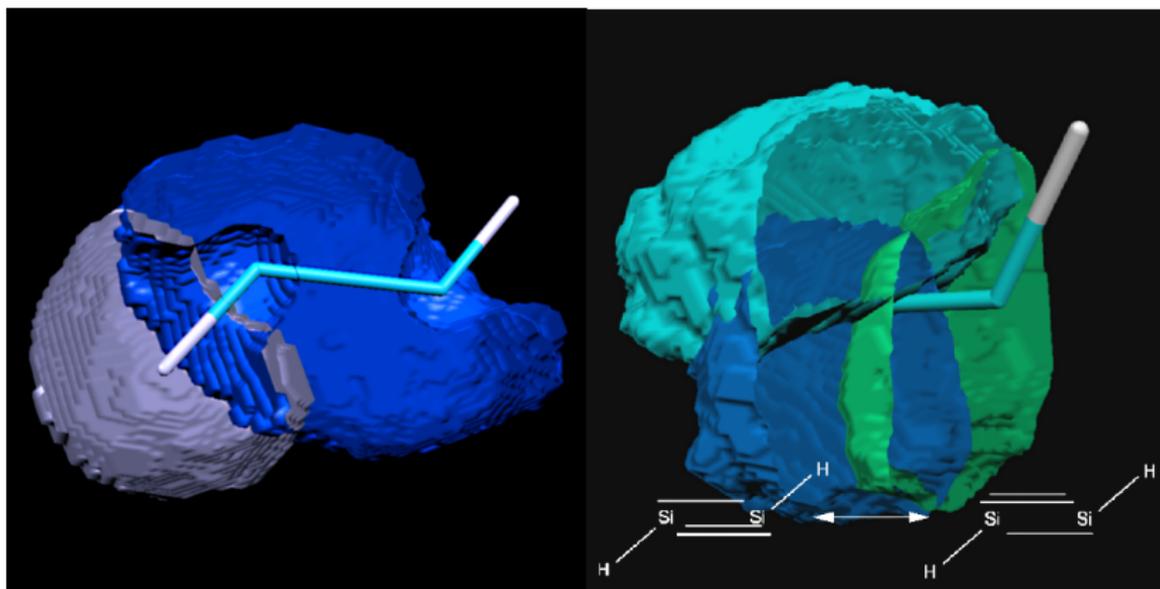
$$P(3) = 0.21$$

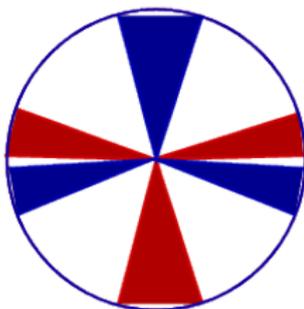
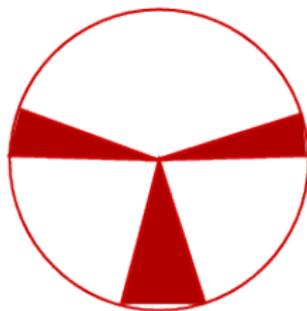
$$P(4) = 0.06$$

$$P(\uparrow\downarrow) = 0.30$$

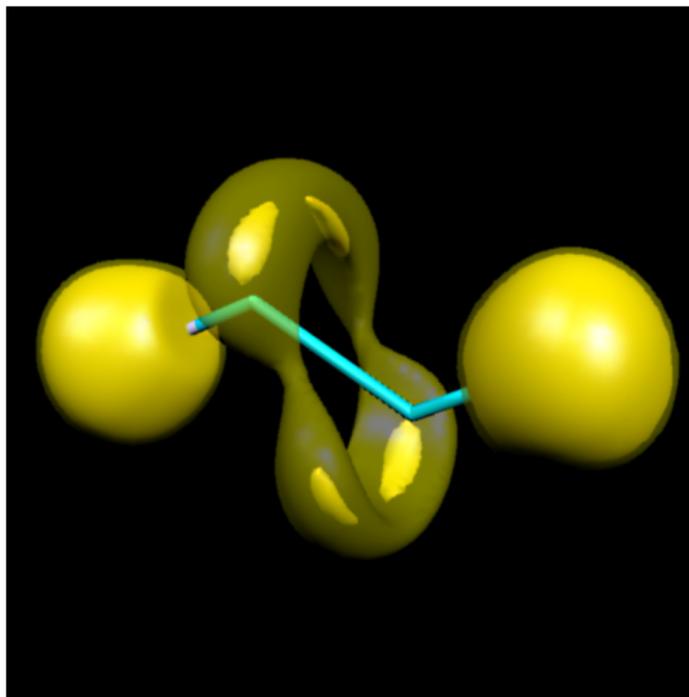
$$\text{Pop} = 2.0$$

Si_2H_2 ELF

Si_2H_2 

Si_2H_2 ELF

Si₂H₂ ELF



Plan de l'exposé

- 1 Introduction
- 2 Description probabiliste de la liaison chimique
- 3 Fonction de localisation de paires électroniques
- 4 Résumé

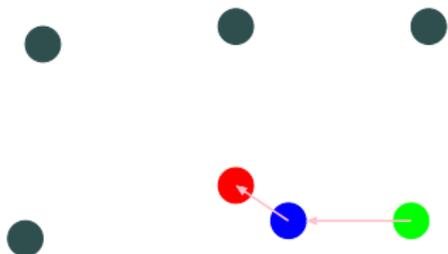
Appariement électronique

Proposition de définition de l'appariement électronique

Un électron i en \vec{r}_i est apparié à un électron j en \vec{r}_j si j est l'électron le plus proche de i .

L'appariement en \vec{r}_i est proportionnel à $\frac{1}{d(\vec{r}_i)}$:

$$d(\vec{r}_i) = \min_{j \neq i} |\vec{r}_j - \vec{r}_i|$$



Appariement électronique

On distingue deux cas :

- paires d'électrons de même spin (σ, σ)
- paires d'électrons de spins opposés ($\sigma, \bar{\sigma}$)

On introduit la moyenne de la distance minimale pour chacun des deux cas :

$$d_{\sigma\sigma}(\vec{r}) = \int \Psi^2(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \left[\sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \min_{j \neq i; \sigma_j = \sigma_i} |\vec{r}_i - \vec{r}_j| \right] d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$$

$$d_{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{r}) = \int \Psi^2(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \left[\sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \min_{j; \sigma_j \neq \sigma_i} |\vec{r}_i - \vec{r}_j| \right] d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$$

Definition

$$\text{EPLF}(\vec{r}) = \frac{d_{\sigma\sigma}(\vec{r}) - d_{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{r})}{d_{\sigma\sigma}(\vec{r}) + d_{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{r})} \quad -1 \leq \text{EPLF}(\vec{r}) \leq 1$$

Appariement électronique

On distingue deux cas :

- paires d'électrons de même spin (σ, σ)
- paires d'électrons de spins opposés ($\sigma, \bar{\sigma}$)

On introduit la moyenne de la distance minimale pour chacun des deux cas :

$$d_{\sigma\sigma}(\vec{r}) = \int \Psi^2(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \left[\sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \min_{j \neq i; \sigma_j = \sigma_i} |\vec{r}_i - \vec{r}_j| \right] d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$$

$$d_{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{r}) = \int \Psi^2(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \left[\sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \min_{j; \sigma_j \neq \sigma_i} |\vec{r}_i - \vec{r}_j| \right] d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$$

Definition

$$\text{EPLF}(\vec{r}) = \frac{d_{\sigma\sigma}(\vec{r}) - d_{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{r})}{d_{\sigma\sigma}(\vec{r}) + d_{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{r})} \quad -1 \leq \text{EPLF}(\vec{r}) \leq 1$$

Appariement électronique

On distingue deux cas :

- paires d'électrons de même spin (σ, σ)
- paires d'électrons de spins opposés ($\sigma, \bar{\sigma}$)

On introduit la moyenne de la distance minimale pour chacun des deux cas :

$$d_{\sigma\sigma}(\vec{r}) = \int \Psi^2(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \left[\sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \min_{j \neq i; \sigma_j = \sigma_i} |\vec{r}_i - \vec{r}_j| \right] d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$$

$$d_{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{r}) = \int \Psi^2(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \left[\sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \min_{j; \sigma_j \neq \sigma_i} |\vec{r}_i - \vec{r}_j| \right] d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$$

Definition

$$\text{EPLF}(\vec{r}) = \frac{d_{\sigma\sigma}(\vec{r}) - d_{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{r})}{d_{\sigma\sigma}(\vec{r}) + d_{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{r})} \quad -1 \leq \text{EPLF}(\vec{r}) \leq 1$$

Appariement électronique

On distingue deux cas :

- paires d'électrons de même spin (σ, σ)
- paires d'électrons de spins opposés ($\sigma, \bar{\sigma}$)

On introduit la moyenne de la distance minimale pour chacun des deux cas :

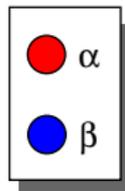
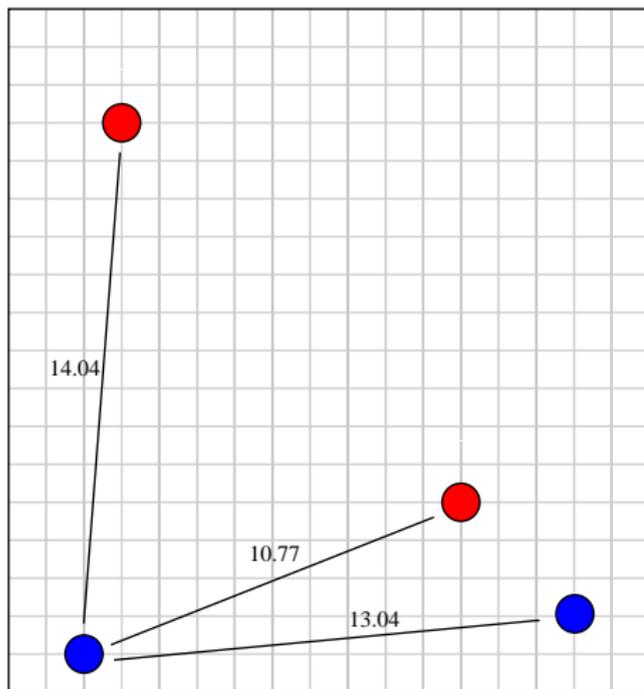
$$d_{\sigma\sigma}(\vec{r}) = \int \Psi^2(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \left[\sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \min_{j \neq i; \sigma_j = \sigma_i} |\vec{r}_i - \vec{r}_j| \right] d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$$

$$d_{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{r}) = \int \Psi^2(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \left[\sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \min_{j; \sigma_j \neq \sigma_i} |\vec{r}_i - \vec{r}_j| \right] d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$$

Definition

$$\text{EPLF}(\vec{r}) = \frac{d_{\sigma\sigma}(\vec{r}) - d_{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{r})}{d_{\sigma\sigma}(\vec{r}) + d_{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{r})} \quad -1 \leq \text{EPLF}(\vec{r}) \leq 1$$

Appariement électronique



$$d_{\sigma\sigma} = 13.04$$

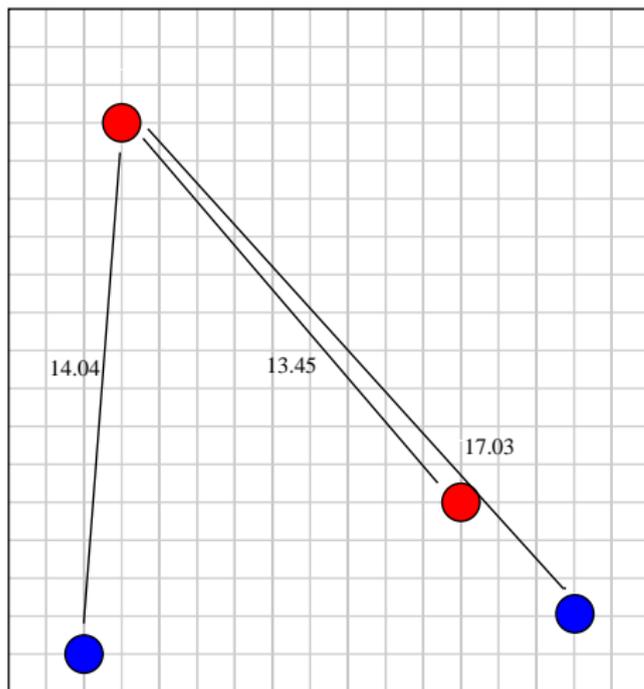
$$d_{\sigma\bar{\sigma}} = 10.77$$

$$\text{EPLF} = 0.09$$

$$\text{EPLF} > 0$$

Léger appariement
anti-parallèle

Appariement électronique



$$d_{\sigma\sigma} = 14.04$$

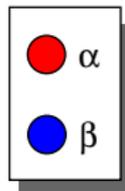
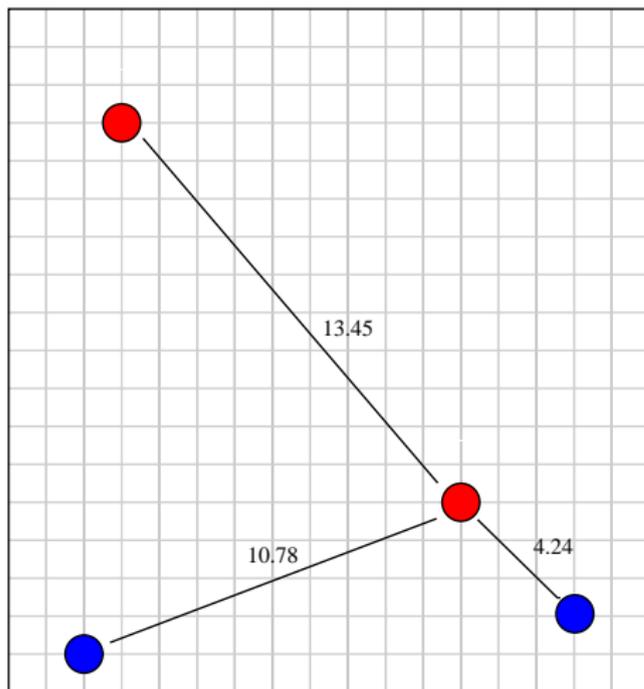
$$d_{\sigma\bar{\sigma}} = 13.45$$

$$\text{EPLF} = -0.12$$

$$\text{EPLF} < 0$$

Léger appariement
parallèle

Appariement électronique

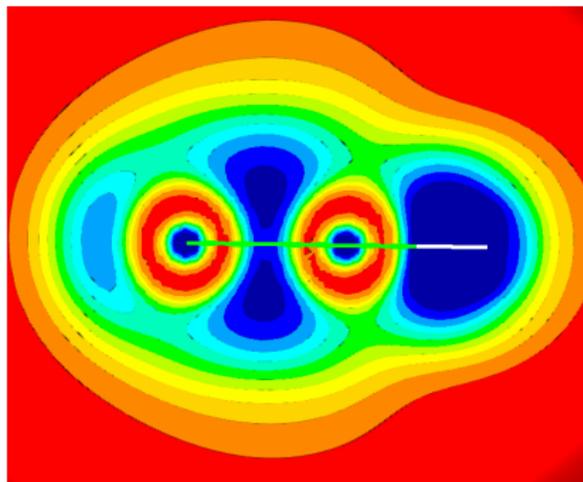


$$d_{\sigma\sigma} = 4.24$$

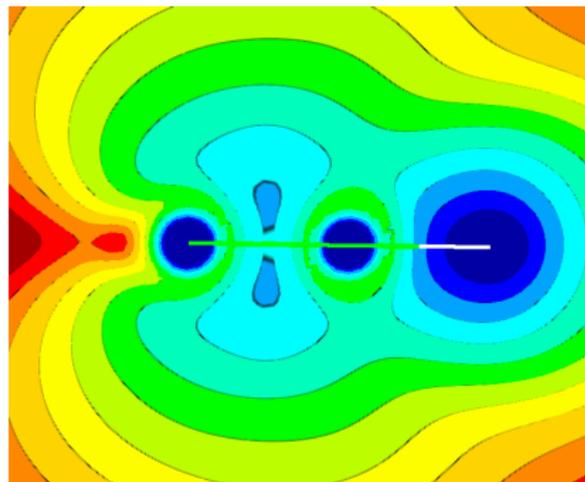
$$d_{\sigma\bar{\sigma}} = 13.45$$

$$\text{EPLF} = 0.52$$

EPLF $\gg 0$
Fort appariement
anti-parallèle

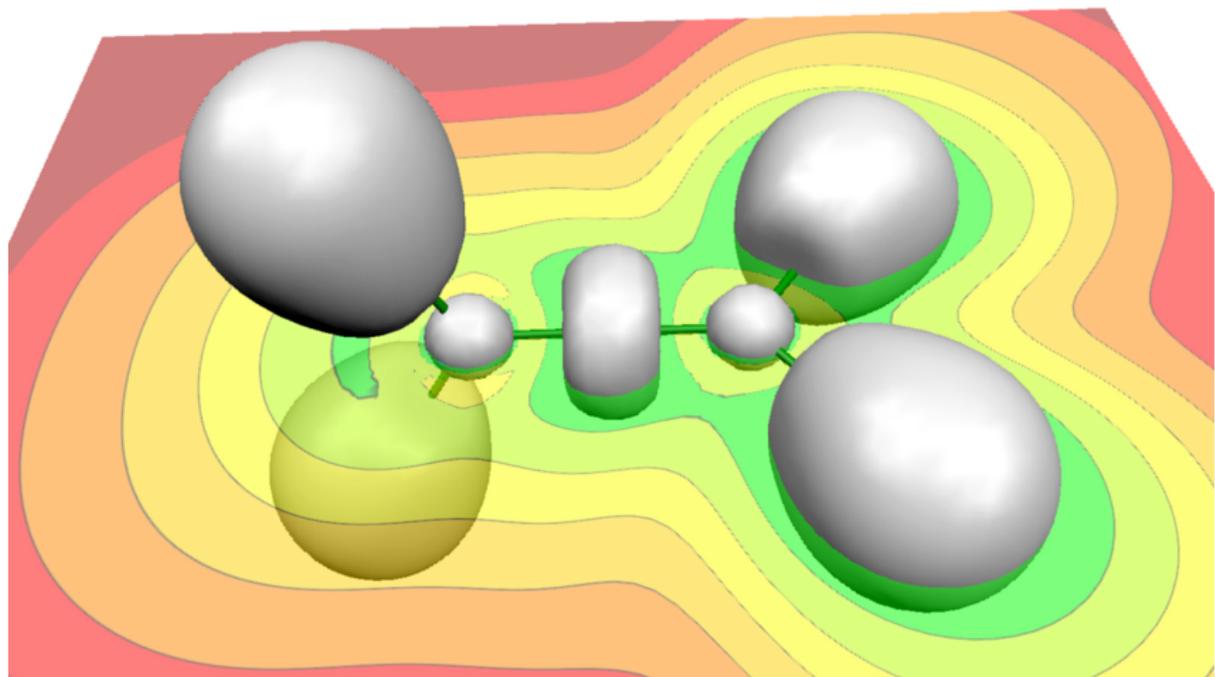
Exemples : C_2H (ROHF)

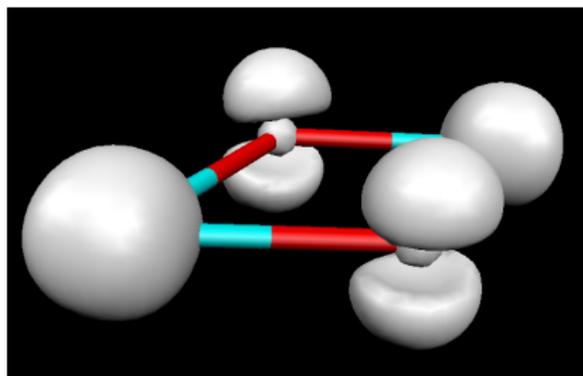
ELF



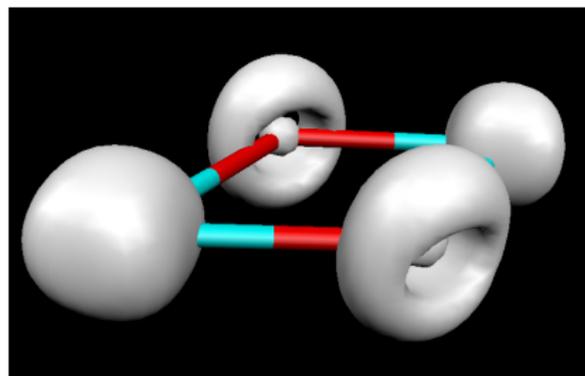
EPLF

Exemples : Twisted C_2H_4 (Singlet CAS (2,2))



Exemples : $\text{Cu}_2\text{O}_2^{2+}$ (Hartree-Fock, B3LYP, CAS(4,4))

HF (B3LYP almost identical)



CAS(4,4)

Plan de l'exposé

- 1 Introduction
- 2 Description probabiliste de la liaison chimique
- 3 Fonction de localisation de paires électroniques
- 4 **Résumé**

- Une approche probabiliste : une liaison est le volume qui maximise $P(\nu)$
- Une approche basée sur l'appariement : une liaison est le domaine qui maximise l'appariement d'électrons anti-parallèles

Important : Ces deux approches sont utilisables à partir de n'importe quelle fonction d'onde

- Une approche probabiliste : une liaison est le volume qui maximise $P(\nu)$
- Une approche basée sur l'appariement : une liaison est le domaine qui maximise l'appariement d'électrons anti-parallèles

Important : Ces deux approches sont utilisables à partir de n'importe quelle fonction d'onde