

Habilitation à diriger les recherches

Modèles en chimie théorique, développements et applications

par Yannick CARISSAN

soutenue le 10 décembre 2015

Jury

Membres :	Carine	Clavaguéra	Chargée de recherches
	Julien	Toulouse	Maître de conférences
	Christophe	Raynaud	Maître de conférences
	Stéphane	Humbel	Professeur
Rapporteurs :	Thierry	Leininger	Professeur
	Jean-Philip	Piquemal	Professeur
	Christophe	Morell	Professeur
Invités :	Jean-Louis	Heully	Directeur de recherches
	Emmanuel	Fromager	Maître de conférences

Merci à mes enfants et ma femme pour leur support quotidien.

Merci à Paola et Stéphane pour la relecture.

Merci à toute l'équipe CTOM pour l'ambiance de travail très chaleureuse.

Merci à l'iSm2 pour la liberté qui nous est laissée de choisir nos thèmes de recherche.

Merci aux membres du jury d'avoir accepté de venir aussi spontanément.

Table des matières

Curriculum Vitae	1
Production scientifique	3
Activités d’enseignement	10
1 Service d’enseignement	10
1.1 Enseignements de licence	10
1.2 Enseignements de master	12
2 Encadrement	13
2.1 Encadrement de thèse	13
2.2 Encadrement de stages	13
Activités de recherche	16
3 Les pseudopotentiels	17
3.1 Les pseudopotentiels de groupe (EGP)	18
3.2 Pseudopotentiels pour C sp^2	20
3.3 Perspectives	25
4 HuLiS	27
4.1 HL-CI	27
4.2 HL-P	31
4.3 Fonctions implémentées dans HuLiS	32
4.4 Perspectives	35
5 Réactivité du trans-1,2-disiloxybenzocyclobutène	40
5.1 Complémentarité expérience/théorie	40
5.2 Perspectives	45
Perspectives	50

Curriculum Vitae

Informations administratives

Yannick Carissan
Né le 22 janvier 1977 à Tarbes (65)

Aix-Marseille Université
Institut des Sciences Moléculaires de Marseille
ISM2-UMR-CNRS-7313
Campus St Jérôme, service 561
F-13397 Marseille cedex 20
Tel ++33 +4.91.28.91.68 - Fax 91.79

Emploi actuel

2006 Maître de conférences en chimie théorique à Aix-Marseille Université au sein de l'Institut des Sciences Moléculaires de Marseille (iSm2).

Stage post-doctoral

2004-2006 Chercheur au Laboratoire de Chimie Théorique de l'université de Karlsruhe dans le groupe du Professeur Wim Klopper.
Sujet de recherche : Étude de la chimie des hydrocarbures polycycliques aromatiques : structure moléculaire et grandeurs thermodynamiques.
Financement : projet spécial de recherche SFB 551 "Kohlenstoff aus der Gasphase : Elementarreaktionen, Strukturen, Werkstoffe".

Formation initiale

- 2001-2004 Thèse de doctorat au Laboratoire de Physique Quantique, université Paul Sabatier, Toulouse.
Sujet : Étude des états excités de molécules contenant de gros ligands.
Directeur de thèse : Dr. Jean-Louis Heully.
Financement : Ministère de l'éducation nationale.
Thèse défendue le 04 octobre 2004 à l'université Paul Sabatier, Toulouse.
- 2002 École d'été de Chimie Théorique et Propriétés moléculaires (université d'Aarhus, Danemark).
- 2001 École d'été Européenne de Chimie Quantique 2001 (université de Lund, Suède).
- 2001 DEA de Physico-Chimie Théorique, Laboratoire de Physique Quantique, université Paul Sabatier.
- 1998-2000 Licence et Maîtrise de Chimie-Physique à l'université Paul Sabatier, Toulouse.
- 1995-1998 DEUG de Science de la Matière à l'université Paul Sabatier, Toulouse.

Formation continue

- 2015 Préparation du DESUPédaSup "Pédagogie pour l'enseignement supérieur" sur 3 ans
Formations déjà validées :
[8h] Communiquer et interagir avec les étudiants
Formations à valider :
[4h] Didactique secteur Sciences
[12h] Apprentissage et pratique d'enseignement
[16h] Analyse de pratiques pédagogiques
[8h] Évaluer les apprentissages 1
[8h] Évaluer les apprentissages 2
[8h] Évaluer les apprentissages 3
[12h] Gestion du travail en groupe
[12h] Le tutorat dans la mise en œuvre des enseignements
[12h] Diversité des publics étudiants
[20h] Innovation pédagogique : apprentissage par problème
- 2015 Formation HTML5 et CSS 3 Responsive web design.
- 2015 Animer un cours magistral en amphi.
- 2014 Enrichir son cours en présentiel par des activités en ligne AMeTICE niveau 2 - Approche globale - Activités
- 2012 Accompagner son cours en présentiel par des ressources en ligne Formation AMeTICE - niveau 1 - Approche globale - Ressources
- 2009 Formation "Le langage C", Institut du Développement et des Ressources en Informatique Scientifique (IDRIS)
Financement : BQR Institut des Sciences Moléculaires de Marseille
- 2007 Formation "Chimie Physique Organique", École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielle, Paris
Formateurs : Pr. P. Vogel et Pr K. Houk.
Financement : SFC et CNRS

Production scientifique

Publications

- A1 F. Bessac, F. Alary, Y. Carissan, J. L. Heully, J. P. Daudey, and R. Poteau. Effective Group Potentials : a powerful tool for hybrid QM/MM methods? *Journal of Molecular Structure-Theochem*, 632 :43–59, 2003.
- A2 Y. Carissan, J. L. Heully, F. Alary, and J. P. Daudey. Calculation of the ground and excited states of a mixed valence compound $[\text{Fe}_2(\text{OH})_3(\text{NH}_3)_6]^{2+}$: A class II or class III compound? *Inorganic Chemistry*, 43(4) :1411–1420, 2004.
- A3 Y. Carissan, J. L. Heully, N. Guihery, and F. Alary. A study of the correlation effects upon the modelization of the double exchange phenomenon. *Journal of*

- Chemical Physics*, 121(19) :9453–9460, 2004.
- A4 Y. Carissan, F. Bessac, F. Alary, J. L. Heully, and R. Poteau. What can we do with an Effective Group Potential? *International Journal of Quantum Chemistry*, 106(3) :727–733, 2006.
- A5 B.V. Unterreiner, Y. Carissan and W. Klopper. Density functional study of methyl chemisorption on polycyclic aromatic hydrocarbons *ChemPhysChem*, 7(6) :1311–1321, 2006.
- A6 Y. Carissan and W. Klopper. Growing graphene sheets from reactions with methyl radicals : A quantum chemical study. *ChemPhyschem*, 7(8) :1770–1778, 2006.
- A7 D. Hagebaum-Reignier, R. Girardi, Y. Carissan, and S. Humbel. Huckel theory for Lewis structures : Huckel-Lewis configuration interaction (HL-CI). *Journal of Molecular Structure-Theochem*, 817(1-3) :99–109, 2007.
- A8 E. Klontzas, A. Mavrandonakis, G. E. Froudakis, Y. Carissan, and W. Klopper. Molecular hydrogen interaction with IRMOF-1 : A multiscale theoretical study. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(36) :13635–13640, 2007.
- A9 M. Girod, Y. Carissan, S. Humbel, and L. Charles. Tandem mass spectrometry of doubly charged poly(ethylene oxide) oligomers produced by electrospray ionization. *International Journal of Mass Spectrometry*, 272(1) :1–11, 2008.
- A10 G. P. Lithoxoos, J. Samios, and Y. Carissan. Investigation of silicon model nanotubes as potential candidate nanomaterials for efficient hydrogen storage : A combined ab initio/grand canonical monte carlo simulation study. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(43) :16725–16728, 2008.
- A11 Y. Carissan, D. Hagebaum-Reignier, N. Goudard, and S. Humbel. Huckel-Lewis projection method : A "weights watcher" for mesomeric structures. *Journal of Physical Chemistry A*, 112(50) :13256–13262, 2008.
- A12 P. Nava, Y. Carissan, and S. Humbel. Labile ligands on some Lewis super acids : a computational study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(33) :7130–7136, 2009.
- A13 W. Klopper, R. A. Bachorz, D. P. Tew, J. Aguilera-Iparraguirre, Y. Carissan, and C. Haettig. Accurate coupled cluster calculations of the reaction barrier heights of two ch3 center dot + ch4 reactions. *Journal of Physical Chemistry A*, 113(43) :11679–11684, 2009.
- A14 Y. Carissan and W. Klopper. Hydrogen abstraction from biphenyl, acenaphthylene, naphthalene and phenanthrene by atomic hydrogen and methyl radical : DFT and G3(MP2)-RAD data. *Journal of Molecular Structure-Theochem*, 940(1-3) :115–118, 2010.
- A15 V. Vece, J. Ricci, S. Poulain-Martini, P. Nava, Y. Carissan, S. Humbel, and E. Dunach. In-III-catalysed tandem C-C and CF bond formation between phenols and allylic acetates. *European Journal of Organic Chemistry*, (32) :6239–6248, 2010.
- A16 J. Drujon and Y. Carissan. Pseudopotentials for hybridized carbon atoms. *Journal of Computational Chemistry*, 34(1) :49–59, 2012.

- A17 P. Nava, Y. Carissan, J. Drujon, F. Grau, J. Godeau, S. Antoniotti, E. Dunach and S. Humbel. On the Catalysis of the Cycloisomerization of 1,6-Dienes with Tin(IV) Salts : The Important Role of a Water Molecule *ChemCatChem*, 6(2) :500–507, 2014.
- A18 N. Fernandez, Y. Ferro, Y. Carissan, J. Marchois and A. Allouche. The interaction of beryllium with benzene and graphene : a comparative investigation based on DFT, MP2, CCSD(T), CAS-SCF and CAS-PT2. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(5) :1957–1966, 2014.
- A19 J. Drujon, R. Rahmani, V. Heran, R. Blanc, Y. Carissan, B. Tuccio, L. Commeiras and J.-L. Parrain. trans-1,2-Disiloxybenzocyclobutene, an adequate partner for the auto-oxidation : EPR/spin trapping and theoretical studies. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(16) :7513–7520, 2014.
- A20 P. Nava and Y. Carissan. On the ring-opening of substituted cyclobutene to benzocyclobutene : analysis of π delocalization, hyperconjugation, and ring strain *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(30) :16196–16203, 2014.

HuLiS

HuLiS est une application écrite en Java qui permet de faire des calculs Hückel sur des molécules planes.

Cette application est développée au sein de notre groupe depuis 2007 à l'initiative de S. Humbel. L'équipe de développement est constituée de S. Humbel, D. Hagebaum-Reignier, N. Goudard et Y. Carissan.

Dans HuLiS, il est possible de décomposer la fonction d'onde Hückel en structures de Lewis et de calculer les poids de chacune de ces structures selon les méthodes HL-CI et H-LP développées au laboratoire. Un chapitre de ce document est dédié à cette application et aux méthodes qui y sont implémentées (chapitre 4, page 27).

Conférences

- C1 *An introduction to the Effective Group Potentials*, Theoretical Chemistry Department, University of Lund, Sweden, 2002 Feb. 12th
- C2 *Calculation of the ground and excited states of a mixed valence compound $[Fe_2(OH)_3(NH_3)_6]^{2+}$. A class II or III compound ?*, 29^e Congrès des chimistes Théoriciens d'Expression Latine" (CHITEL), Marrakech, Marocco, 2003 Sep. 7th-12th
- C3 *Study of the ground and excited states of the mixed valence compound $[Fe_2(OH)_3(NH_3)_6]^{2+}$: An attempt to understand the physics beyond double exchange*, COST D26/0008/02 "Understanding and prediction of magnetic properties in molecules and solids" University of Barcelona, Spain, 2003 Oct.
- C4 *Modélisation de gros ligands par des Potentiels Effectifs de Groupe - Theorie et Applications*, Laboratoire de Chimie Quantique, University Louis Pasteur, Strasbourg, France, 2003 Nov. 28th

- C5 *Modelling ligands by means of Effective Group Potentials*, Institute of Physical Chemistry, University of Karlsruhe (TH), Germany, 2004 Jan. 29th
- C6 *Effects of the electronic correlation on the double exchange phenomenon in the $[\text{Fe}_2(\text{OH})_3(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ compound*, COST D26/012/02 "Towards a new level of accuracy in the computations of molecular structure, molecular properties, spectroscopy and thermo-chemistry" University of Karlsruhe (TH), Germany, 2005 Jan. 26th
- C7 *An attempt to understand the chemistry of carbon on a graphite surface*, Stuttgart, Mainz and Karlsruhe joint seminars, Soellenhaus, Austria, 2005 Mar. 16th
- C8 *Le carbone de la phase gazeuse vers la phase solide & Études de composés métalliques aux propriétés remarquables*, Laboratoire de Chimie Quantique, University Louis Pasteur, Strasbourg, France, 2005 Oct. 12th
- C9 *Theoretical chemistry in SFB551*, Workshop of SFB 551, Université of Karlsruhe, Germany, 2005 Nov. 11th
- C10 *Carbon from the gas phase to the solid phase. A study combining highly accurate wave function based theoretical methods (MRCI and CCSD(T)-R12) and density functional theory*, University of Heraklion, Greece, 2006 Feb. 14th
- C11 *The Hückel Lewis CI model : a method for quantifying mesomery*, Journées franco-italiennes de chimie in Nice, France, 2008 Apr.
- C12 *Décomposition de la fonction d'onde Hückel : comparaison de méthodes*, Rencontre des Chimistes Théoriciens Francophones, St Malot, France, 2008 Jun.
- C13 *From molecular potentials to anisotropic atomic potentials*, Laboratoire de Physique Quantique, Toulouse, France, 2009 Nov.
- C14 *Lewis dans tous ses états*, Institut des Sciences Moléculaires de Marseille, Marseille, France, 2010 Jul.
- C15 *H₂L₂S and mesomery*, École Normale Supérieure, Lyon, France, 2012 May
- C16 *H₂L₂S*, Valence Bond Workshop, University of Orsay, France, 2012 Jul. 16th-20th
- C17 *Pseudopotentials for hybridized carbon atoms*, 4th European Symposium on Computing π -Conjugated Compounds (CPiC), Aix Marseille Université, France, 2013 Fev. 02nd
- C18 *trans-1,2-disiloxybenzocyclobutène + O₂*, Institut des Sciences Moléculaires de Marseille, Marseille, France, 2013 Nov. 21st
- C19 *trans-1,2-disiloxybenzocyclobutène + O₂*, 8e Rencontre de Chimie Organique de Marseille, 2014 Jun. 13th

Poster

- P1 *A new method for modeling spectator chemical groups in ab initio calculations : Effective Group Potentials*, European Summer School in Quantum Chemistry 2001, Tjörnarp, Sweden, Aug.-Sep. 2001.

- P2 *A new method for modeling spectator chemical groups in ab initio calculations : Effective Group Potentials*, Seventh Summer School of Quantum Chemistry and Molecular Properties, Ry, Denmark, Jun. 2002.
- P3 *Calculation of the ground and excited states of a mixed valence compound $[Fe_2(OH)_3-(NH_3)_6]^{2+}$ using Effective Group Potentials to modelize ligands*, VIII Rencontre des Chimistes Théoriciens Francophones, Strasbourg, France, Sep. 2002.
- P4 *Calculation of the ground and excited states of a mixed valence compound $[Fe_2(OH)_3-(NH_3)_6]^{2+}$ using Effective Group Potentials to modelize ligands*, International Congress of Quantum Chemistry (ICQC) satellite Electron Correlation : on Ab-initio Methods and Density Functional Theory, Bad Herrenalb, Germany, Jul. 2003.
- P5 *Growing graphene sheets from reactions with methyl radicals. A quantum chemical study*, X Rencontre des Chimistes Théoriciens Francophones, Nancy, France, Jul. 2006.
- P6 *The Hückel Lewis CI model : a method for quantifying mesomery*, Journées franco-italiennes de chimie, Nice, France, Apr. 2008.
- P7 *Ligand exchange reaction on Lewis super acid*, XI Rencontre des Chimistes Théoriciens Francophones, St Malot, France, Jun. 2008.
- P8 *Phenyl radical reactions : Hydrogen abstraction, fragmentation, and formation of polycyclic aromatic hydrocarbons*, 21ème journées de la chimie SCF PACA, Marseille, France, Apr. 2009.
- P9 *Pathways of growth of polycyclic (aromatic) hydrocarbons*, 42nd IUPAC CONGRESS : astrochemistry, pages P102-025, Glasgow, UK (presented by J. Drujon), Aug. 2009.
- P10 *Développement d'une nouvelle utilisation des pseudo-potentiels, application aux systèmes π conjugués*, XII Rencontre des chimistes théoriciens francophones, Namur, Belgique, Jul. 2010.
- P11 *New use of pseudo-potential, application to π system*, 6th Winter School in Theoretical Chemistry, Accurate Molecular Structure by Experiment and Theory, Helsinki, Finland (presented by J. Drujon), Dec. 2010.
- P12 *Treatment of π electrons using anisotropic pseudopotentials*, European Seminar on Computational Methods in Quantum Chemistry, Oscarsborg, Norway, Jun. 2011.
- P13 *Pseudo-atom to pseudo-molecules : Application to polyethylene chain*, European Summerschool in quantum chemistry, Palermo, Italy (presented by J. Drujon), Sep. 2011.
- P14 *Treatment of π electrons using anisotropic pseudopotentials*, Advanced Methods and Applications in Quantum Chemistry : An international workshop with hands-on exercises using Molpro, Stuttgart, Germany, Mar. 2012.
- P15 *Les pseudo-potentiels flottants : Applications aux systèmes π* , XIII Rencontre des chimistes théoriciens francophones, Marseille, France (presented by J. Drujon), Jul. 2012.

P16 *Auto-oxidation of trans-1,2-Disiloxybenzocyclobutene : EPR/spin trapping and theoretical studies*, 15th International Conference on Density Functional Theory and its Applications, Sep. 2013.

Activités d'enseignement

1 Service d'enseignement

1.1 Enseignements de licence

Atomistique pour les mathématiciens I¹

Filière Licence de mathématique première année.

Notation C1, CH103.

Site Étoile, Montperrin.

Période d'enseignement 2006-2012.

Type d'enseignement Cours, TD, TP.

Atomistique pour les mathématiciens II

Filière Licence de mathématique première année.

Notation C2, CH301.

Site Étoile, Montperrin.

Période d'enseignement 2006-2008.

Type d'enseignement Cours, TD, TP.

Atomistique²

Filière Licence de sciences physiques et chimiques.

Notation UE13.

Site Étoile, Montperrin.

Période d'enseignement 2012-2014.

Type d'enseignement Cours, TD.

Modélisation moléculaire¹

Filière Licence de sciences physiques et chimiques première année.

Notation Co22.

Site Étoile, Montperrin.

Période d'enseignement 2006-2007.

Type d'enseignement Cours, TP.

1. Responsabilité inter site.

2. Responsabilité de site.

Outils scientifiques

Filière Licence de biologie première année.

Notation MS201.

Site Montpellier.

Période d'enseignement 2009-2010.

Type d'enseignement Cours, TD.

Travaux pratiques de chimie physique

Filière Licence de sciences physiques et chimiques deuxième année.

Notation C34.

Site Étoile.

Période d'enseignement 2007-2008.

Type d'enseignement Cours, TP.

Introduction à la mécanique quantique¹

Filière Licence de sciences physiques et chimiques deuxième année.

Notation CH404, UE51C.

Site Étoile, Montpellier, Luminy.

Période d'enseignement 2008-2012.

Type d'enseignement Cours, TD.

Chimie théorique

Filière Licence de sciences physiques et chimiques troisième année.

Notation CH501.

Site Étoile.

Période d'enseignement 2008-2010.

Type d'enseignement TD.

Préparation aux concours commun polytechniques : Mathématiques

Filière Licence de sciences physiques et chimiques deuxième année.

Notation PCEI.

Site Montpellier.

Période d'enseignement 2013.

Type d'enseignement Cours/TD.

1.2 Enseignements de master

Informatique pour les chimistes

Filière Master de chimie

Notation UE4.

Période d'enseignement 2006-2007.

Type d'enseignement TP.

Analyse 3

Filière Master de chimie

Notation CH822.

Période d'enseignement 2009-2010.

Type d'enseignement TP.

Chimie théorique²

Filière Master de chimie

Notation UE920B.

Période d'enseignement 2012-2014.

Type d'enseignement Cours, TD.

Méthodes quantiques et DFT¹

Filière Master de chimie

Notation UE926.

Période d'enseignement 2006-2007.

Type d'enseignement TP.

2 Encadrement

2.1 Encadrement de thèse

Étudiant Jean Drujon

Période 2009-2013 (MRT 3 ans + ATER 1 an).

Étudiant Julien Racine

Période 2013-

2.2 Encadrement de stages

Carolyn Carrière

Période été 2008-2009

Sujet Rédaction d'un tutoriel pour le logiciel H₂L₂S.

Thomas Balzeau

Type Stage bibliographique obligatoire L3 de licence 3ème année

Période 2009-2010

Sujet Étude théorique de la réaction de Diels-Alder : influence de groupements sur le diène.

Alexia Dupuis et Marine Grange

Type Travail d'initiative personnelle encadré (TIPE), thème : prévision.

Période 2011-2012

Sujet Étude combinée expérimentale et théorique de réactions de Diels-Alder : influence du catalyseur.

Cindy Gouget

Type Stage bibliographique obligatoire L3 de licence 3ème année

Période 2011-2012

Sujet Étude bibliographique de la réaction de Menshutkin.

Amélie Delga

Type Travail d'initiative personnelle encadré (TIPE), thème : similitude.

Période 2012-2013

Sujet Comparaison des méthodes de décomposition de la fonction d'onde HL-CI et H-LP.

Ibtisame Hou

Type Stage bibliographique obligatoire L3 de licence 3ème année.

Période 2013-2014

Sujet Influence de l'introduction d'hétéroatomes dans le benzocyclobutène.

Bertille Castel

Type Stage de fin d'année L3 de 1,5 mois

Période 2013-2014

Sujet Influence de l'introduction d'hétéroatomes dans le benzocyclobutène.

Lætitia Duret, Simon Belletier et Adrien Miss

Type Stage bidisciplinaire (Informatique/Chimie) de deuxième année de licence MPC1.

Période Janvier à avril 2015

Sujet Développement d'une application web de diagrammes d'orbitales moléculaires.

Matthieu Schneider

Type Découverte de la chimie théorique (L1)

Période Juin 2015

Sujet Étude de la décomposition du glyoxal en milieu interstellaire.

Inès Bassette

Type Découverte de la chimie théorique (L2 MPC1)

Période Juin 2015

Sujet Étude de la réactivité de benzocyclobutènes substitués.

Activités de recherche

Du point de vue de la recherche, mes activités tournent autour de trois thèmes qui seront développés dans la suite de ce document. Les pseudo potentiels moléculaires ont été le thème principal de ma thèse sous la forme des pseudo potentiels effectifs de groupe (EGP) chers aux toulousains du laboratoire de physique quantique de l'IRSAMC. Romuald Poteau, Fabienne Alary, Jean-Louis Heully et Jean-Pierre Daudey sont à l'origine de cette renaissance des pseudo potentiels dans ce laboratoire qui a vu naître une des premières versions des pseudo potentiels de cœur dont cette mythique référence de Jean-Claude Barthelat fait foi [1]. Frustré par des idées non développées en thèses, je continue à tailler mon chemin dans la brousse des possibles tant les techniques de pseudo potentiels sont vastes.

L'aventure HULS est le second thème de mes travaux. Cette application au départ plutôt à vocation d'enseignement se révèle très riche pour la recherche. Le modèle de Hückel se prête bien à de l'analyse qualitative, les calculs sont rapides et la théorie valence bond rapidement testée alors que sur des systèmes réels, les calculs seraient pour la plupart impossibles à réaliser. Outre les méthodes de décomposition de la fonction d'onde décrite plus loin, l'implémentation du calcul des polynômes caractéristiques permet d'accéder aux indices d'aromaticité sous des formes nouvelles.

Enfin l'interaction avec certains collègues expérimentateurs (de synthèse ou d'analyse) est un plaisir récent pour moi. L'intérêt de ce travail réside dans le fait que lors de nos discussions, il est fait appel à la vision que chacun a du déroulé de la réaction chimique au niveau moléculaire ainsi que de la structure électronique des molécules. Il n'est pas rare qu'il me soit demandé pour une molécule dont deux structures de Lewis sont possibles s'il existe un équilibre entre ces deux formes. On est là au cœur des concepts de surface d'énergie potentielle et de résonance entre structures de Lewis, c'est-à-dire de corrélation statique. La question telle qu'elle est posée semble naïve mais elle soulève des questions très importantes. On verra par exemple qu'un analogue du butadiène que l'on représentera volontiers comme une molécule à couches fermées se comporte parfois comme attendu (par de détections en *spin trapping*), parfois comme un radical (piégeage de O_2). Il est toujours possible d'aborder ces questions sous forme de résonance entre structures de Lewis, topologie de la densité électronique ou en interprétant les paramètres géométriques pour ne citer que quelques approches. Ceci dit, aucune réponse définitive n'est possible, ce qui ouvre la discussion et permet la réflexion de tous les partenaires.

3 Les pseudopotentiels

Pour faire de la chimie, seuls les électrons de valence sont importants. Les chimistes quanticiens ont donc cherché à limiter les efforts calculatoires aux électrons de valence et à éliminer les électrons de cœur du problème.

Par ailleurs, lorsqu'un élément est si lourd que les effets relativistes sont non négligeables, il faut résoudre l'équation de Schrödinger dans un cadre relativiste. Dans ce cadre, les parties d'espace des orbitales de cœur diffèrent du cadre non relativiste. Ceci a un effet sur la partie d'espace des orbitales de valence. Les pseudo potentiels de cœur permettent de reproduire la forme des orbitales de valence et ainsi de prendre en compte de manière implicite les effets relativistes scalaires. C'est pour ces deux raisons que les pseudo potentiels de cœur sont utilisés aujourd'hui.

Le chimiste, lorsqu'il pense en terme d'électrons de valence, utilise des pseudo potentiels sans le savoir. Cependant, il est impossible de faire un calcul de chimie quantique faisant intervenir le radical methyl sans traiter explicitement 7 électrons de valence, là où un seul devrait suffire si l'on considère que le groupement joue son rôle de ligand X, c'est-à-dire qu'il apporte un électron via une orbitale hybride sp^3 pour faire une liaison covalente.

L'extraction de pseudo potentiels pour des groupements chimiques se heurte à plusieurs difficultés. La première est la variété infinie de groupements qui existent. Alors que l'obtention d'un potentiel n'est pas automatique, la génération d'une bibliothèque utile est utopique. Une seconde difficulté est l'absence de définition stricte de région de cœur et de valence dans le cas d'un groupement chimique. La définition de ces domaines se fera en suivant le sens chimique qui peut varier d'un contexte à l'autre. On retrouve un peu cette difficulté pour l'extraction de pseudo potentiels de cœur des éléments lourds. Par exemple, doit-on traiter explicitement les électrons de la couche (n-2) des lanthanides ou non ? La réponse dépend des propriétés que l'on souhaite calculer. Nécessitent-elles une repolarisation du cœur ou non ? Pour certains éléments, deux pseudo potentiels sont extraits, à petit (repolarisation possible) ou grand cœur (repolarisation impossible). Une troisième difficulté est le manque de cadre théorique qui permette d'extraire un potentiel de manière unique : selon sa sensibilité on prendra une base plus ou moins grande pour porter le potentiel et un rayon de coupure plus ou moins grand.

Dans ce chapitre, on présentera les pseudo potentiels de groupe (EGP) et la méthode d'extraction utilisée pendant ma thèse. Cela permet de comprendre le raisonnement qui m'a guidé vers la voie originale d'extraction présentée en troisième partie. Enfin, les perspectives montrent les travaux vers lesquels je souhaite aller et les avancées de programmation déjà en place.

3.1 Les pseudopotentiels de groupe (EGP)

Les pseudo potentiels de groupes sont la généralisation des ECP dans le cadre moléculaire. Le système pour lequel on souhaite obtenir un EGP est découpé en deux parties dites inactive et active. La partie inactive est l'équivalent du cœur de l'atome pour un ECP. Elle est supprimée complètement. Le potentiel est construit pour combler la différence entre les solutions de l'équation de Schrödinger du système fictif qui modélise la partie active et le système complet *i.e.* avant extraction.

Pour faciliter le discours, prenons l'exemple d'une extraction faite lors de ma thèse. Il s'agissait de tester un EGP extrait pour le $\eta^8 C_8 H_8^{2-}$ plan pour des calculs de spectroscopie sur des composés sandwichs de lanthanides. Le système de référence est le fragment moléculaire seul, car il possède une géométrie et une structure électronique qui permettent le mode de coordination recherché. La partie inactive sera donc le système σ de la molécule et la partie active 10 électrons dans 5 orbitales π . Dans le cadre d'un calcul Hartree-Fock, on obtient un opérateur de Fock \hat{F}_{ref} . Le système tronqué est composé de :

- 8 pseudo carbones de charge +1 ;
- 1 fonction de base p par pseudo carbone dont l'exposant est optimisé, pour reproduire au mieux les orbitales moléculaires de référence ;
- 2 électrons pour conserver la charge.

On effectue ensuite un calcul Hartree-Fock sur le système tronqué. À ce calcul correspond un opérateur de Fock dans la base tronquée \hat{F}_{tr} . Le pseudo potentiel de groupe doit combler la différence entre le système tronqué et le système de référence.

$$\hat{W}_{EGP} = \hat{F}_{ref} - \hat{F}_{tr} \quad (3.1)$$

L'opérateur W_{EGP} est exprimé dans une base de fonctions gaussiennes centrées sur les atomes, g_λ , sous forme non-locale :

$$W_{EGP} = \sum_{\lambda,\mu} C_{\lambda\mu} |g_\lambda\rangle \langle g_\mu| \quad (3.2)$$

Pour obtenir \hat{W}_{EGP} , on utilise la méthode mise au point par Ginette Nicolas et Philippe Durand [2].

On peut diagonaliser la matrice des $C_{\lambda\mu}$. On obtient alors la forme suivante :

$$W_{EGP} = \sum_n \lambda_n |G_n\rangle \langle G_n|, \quad (3.3)$$

les $|G_i\rangle$ sont représentés dans la figure 3.1. Le potentiel W_{EGP} est donc un opérateur qui décale l'énergie des orbitales moléculaires pour s'approcher des énergies des orbitales de référence. En utilisant la théorie des perturbations, on peut évaluer la variation d'énergie

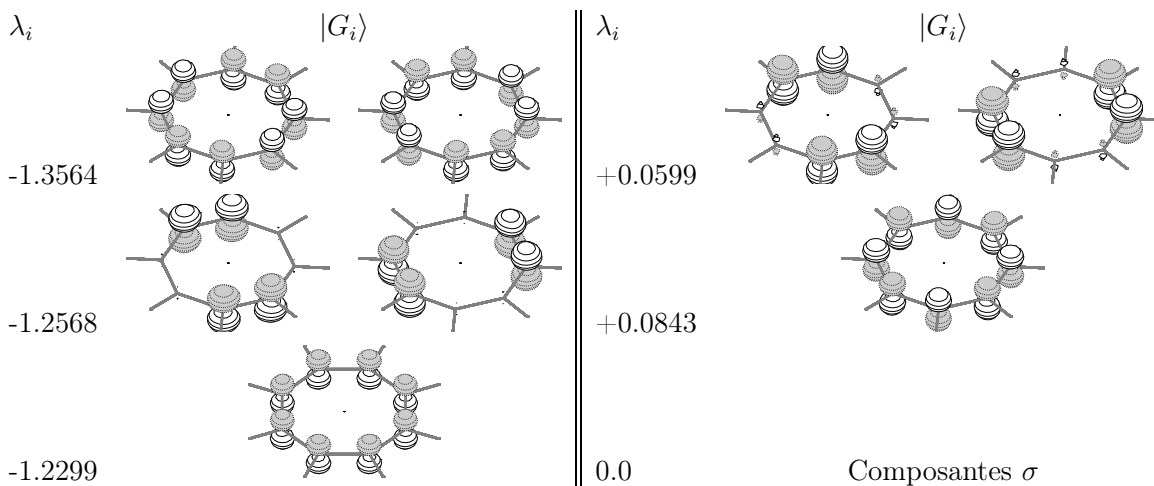


FIGURE 3.1 – Le pseudopotentiel de groupe obtenu pour le système $[\text{C}_8\text{H}_8]^{2-}$ sous sa forme diagonale $\hat{W}_{EGP} = \sum_i \lambda_i |G_i\rangle \langle G_i|$. Les valeurs de λ_i sont données en u.a. pour une base p de délocalisation de l’EGP ayant un exposant de 1.0.

d’une orbitale $\Phi_n^{(0)}$ due à un projecteur $a|\varphi\rangle\langle\varphi|$:

$$\hat{F}^{(0)}\Phi_n^{(0)} = \epsilon_n^{(0)}\Phi_n^{(0)} \quad (3.4)$$

$$\hat{F} = \hat{F}^{(0)} + a|\varphi\rangle\langle\varphi| \quad (3.5)$$

$$\Delta\epsilon_n = \langle\Phi_n^{(0)}|a|\varphi\rangle\langle\varphi|\Phi_n^{(0)}\rangle \quad (3.6)$$

$$= a\langle\varphi|\Phi_n^{(0)}\rangle^2 \quad (3.7)$$

Ainsi, la variation d’énergie est le produit de la valeur a par le carré du recouvrement entre le projecteur et l’orbitale dont l’énergie est décalée. Revenons un instant sur la spectroscopie des composés sandwichs. Dans la table 3.1 on compare les résultats obtenus avec EGP à ceux obtenus précédemment par Dolg et collaborateurs [3] sans pseudo potentiel moléculaire (un pseudo potentiel de cœur sur le cérium). Les accords sont généralement bons mis à part pour le cerocène. Il se trouve que la fonction d’onde obtenue avec EGP décrit la molécule comme un atome de Ce au degrés d’oxydation *IV* et deux $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$. La description de l’état fondamental du cerocène, $\text{Ce}(\text{C}_8\text{H}_8)_2$, est l’objet d’une controverse mêlant théorie et expérience. [3, 6–14] Dolg et collaborateurs affirment dans plusieurs articles que le Ce est au degrés d’oxydation *III* et que les deux cyclooctatétrène portent une charge $-1, 5$. [3, 6] Nous n’avons pas publié nos résultats. En 2014, dans un article qu’il semble considérer comme définitif, Dolg écrit : [15]

Viewing the molecule as bis- η^8 -annulene[8] cerium (IV) compound with significant metal-ring covalency involving also the Ce 4f and ligand π orbitals or as a Kondo-type open-shell singlet bis- η^8 -annulene[8] cerium (III) system with an atomic-like singly occupied Ce 4f shell and a significant admixture of

	Lanthanocènes				Actinocènes	
Métal	${}_{58}\text{Ce}$	${}_{60}\text{Nd}$	${}_{65}\text{Tb}$	${}_{70}\text{Yb}$	${}_{90}\text{Th}$	${}_{92}\text{U}$
$d_{\text{COT-M}}$ Å	2.133	2.163	2.036	1.920	2.123	2.047
Ground State	${}^1A_{1g}$	${}^3E_{3g}$	${}^6E_{2u}$	${}^3B_{2g}$	${}^1A_{1g}$	${}^3E_{3g}$
Spin Excitation	${}^3E_{2g}$	${}^5E_{3g}$	${}^8E_{2u}$	${}^1A_{2g}$	${}^3E_{2u}$	${}^1E_{3g}$
Dolg (ACPF)	1.094	0.177	0.112	0.009	2.167	0.693
EGP (CASSCF)	1.262	0.090	0.028	0.020	3.147	0.902
EGP (CASPT2)	1.481	0.152	0.037	0.022	2.652	0.748

TABLE 3.1 – Comparaison des transitions entre l'état fondamental et le premier état excités dans des composés sandwichs pour différents métaux. Les résultats obtenus avec les EGP au niveau CASSCF et CASPT2 sont comparés avec un travail précédent par Dolg et collaborateurs [3,4]. Les pseudopotentiels et bases utilisées sur les métaux sont ceux de Seijo et collaborateurs [5] pour les calculs avec EGP.

the closed-shell configuration with an empty Ce 4f shell is to a certain extent a matter of taste.

3.2 Pseudopotentiels pour C sp^2

Suite à l'analyse du potentiel faite dans la section précédente on peut se demander s'il ne suffirait pas d'extraire un potentiel monocentrique pour reproduire les projecteurs de la figure 3.1. Pour ce faire, on considère les couplages entre projecteurs portés par des centres différents comme négligeables devant les termes monocentriques. À partir de (3.3) que l'on réécrit :

$$W_{EGP} = \sum_n \lambda_n \sum_i \sum_j c_{in} c_{jn} |g_i\rangle \langle g_j| \quad (3.8)$$

l'introduction de $c_{in} c_{jn} \ll c_{in}^2$ donne :

$$W_{EGP} = \sum_n \lambda_n \sum_i c_{in}^2 |g_i\rangle \langle g_i| \quad (3.9)$$

Autrement dit, chaque projecteur atomique $|g_i\rangle \langle g_i|$ est affecté d'une valeur de décalage :

$$\lambda'_n = \lambda_n c_{in}^2 \quad (3.10)$$

Pour donner un sens physique à ce développement, il faut ajouter l'hypothèse que λ'_n est indépendante de n , c'est-à-dire que le décalage est constant quel que soit le projecteur. Bien que cela soit improbable, on pourra toujours faire l'hypothèse qu'une valeur moyenne est la moins mauvaise valeur de λ' . Dans ce cas, λ' est un décalage d'énergie,

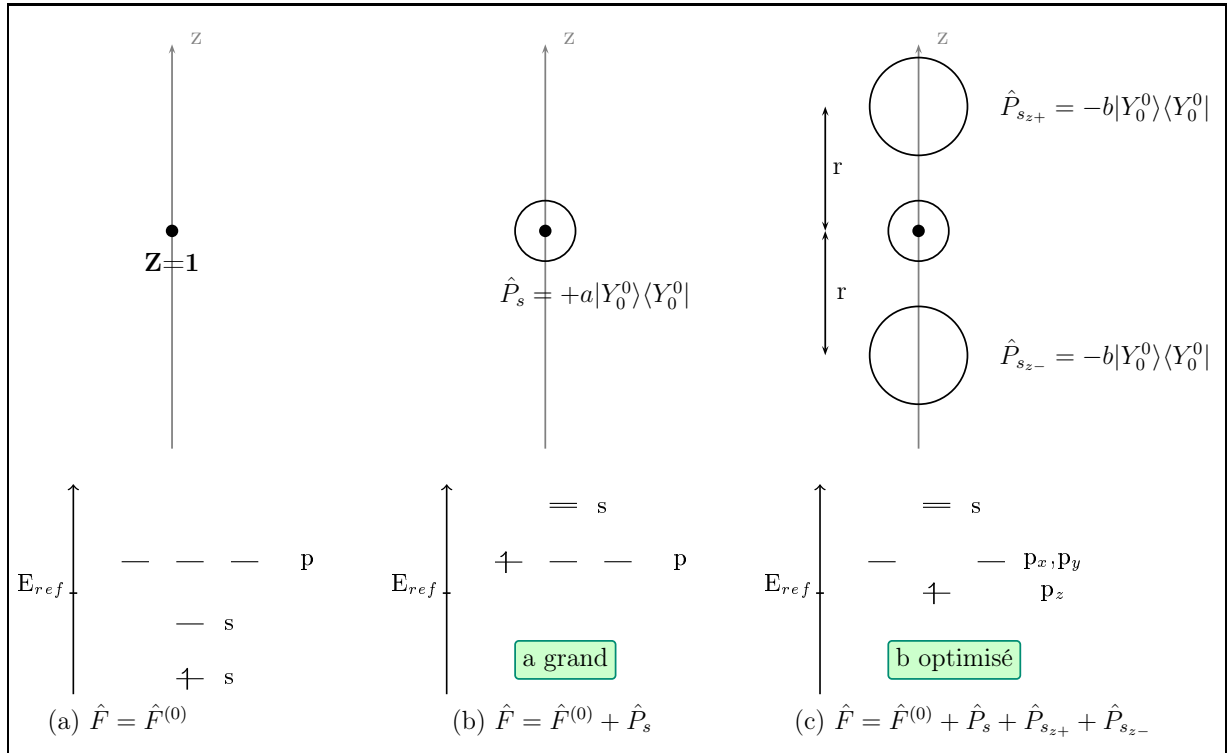


FIGURE 3.2 – Étapes de la procédure d'extraction d'un potentiel pour un atome de carbone hybridé sp^2 . L'étape (a) illustre les solutions obtenues pour le système réduit isolé. Les étapes (b) et (c) sont décrites dans le texte.

d'amplitude donnée par (3.7), de(s) orbitale(s) dont le recouvrement avec g_i est non nul. Pour ce qui concerne l'atome de carbone hybridé sp^2 , les g_i se recouvrent uniquement avec les orbitales p du pseudo carbone (principalement $2p$). Donc, W_{EGP} agit comme un opérateur de décalage d'énergie pour les orbitales $2p$ seulement. On considère que l'atome, *parce qu'il est en interaction avec le reste du fragment à modéliser*, a des caractéristiques physiques différentes de celles qui sont les siennes sans interaction (orbitales et énergies associées). On peut considérer cet effet comme une hybridation : à cause de l'environnement, les électrons occupent des orbitales qui ne sont plus fonctions propres du Hamiltonien atomique. L'opérateur \hat{W} peut donc être vu comme un opérateur d'hybridation. De multicentrique (3.8), il est devenu monocentrique (3.9).

Pour tester le développement précédent, on peut extraire un pseudo potentiel pour un atome de carbone sp^2 . Le système réduit associé à ce potentiel devrait être un proton et un électron. La difficulté serait d'obtenir le bon éclatement entre les projecteurs moléculaires. De manière à tester cette hypothèse, développons un potentiel pour un atome de carbone hybridé sp^2 . La procédure d'extraction est illustrée dans la figure 3.2. En premier lieu, une énergie orbitalaire de référence E_{ref} est calculée. Dans le cas du carbone sp^2 cette énergie est celle de l'orbitale p_z pure dans un fragment CH_3^\bullet plan. On choisit un projecteur sur une harmonique sphérique $|Y_0^0\rangle$ qui envoie les orbitales s au-delà du niveau de Fermi sur le modèle des potentiels de Huzinaga [16], figure 3.2(b). Ensuite, on

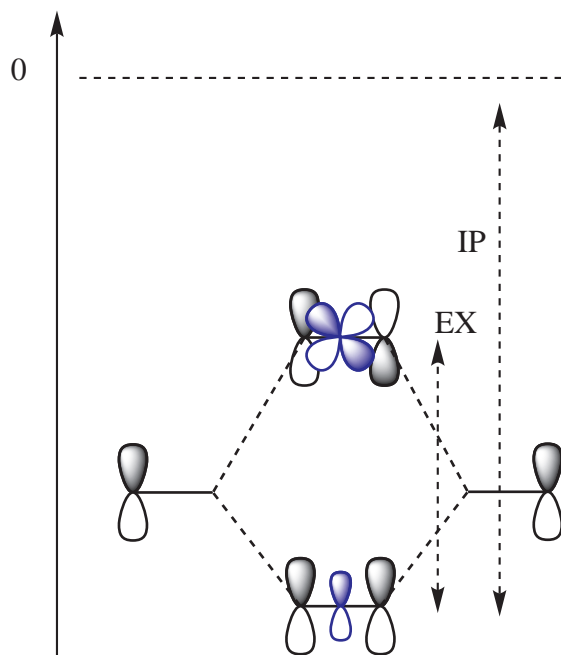


FIGURE 3.3 – Diagramme d’interaction entre deux orbitales p_z . Le projecteur de type p placé au centre de la liaison agit sur le potentiel d’ionisation (IP) uniquement alors que le projecteur de type d agit uniquement sur l’énergie de première excitation (EX).

ajoute deux projecteurs situés de part et d’autre de l’atome selon l’axe z qui permettent de placer l’énergie de l’orbitale p_z occupée du carbone par ajustement du coefficient b , figure 3.2(c). Le potentiel ainsi obtenu manque de physique : l’interaction de deux potentiels voisins ne donne pas le bon écartement HOMO-LUMO : 12,4 eV à comparer à 14,80 eV au niveau Hartree-Fock. Pour pallier ce défaut, on ajoute des projecteurs au centre de la liaison entre les deux potentiels sur des harmoniques sphériques de type p et d . Ainsi, il est possible d’ajuster l’énergie du premier état excité et le potentiel d’ionisation du système sur des valeurs de référence (voir figure 3.3). Cet ajustement peut être fait pour n’importe quel niveau de calcul. Dans la référence [17] il est fait une étude détaillée de ces potentiels. De cette étude on retiendra les points suivants :

1. Un potentiel extrait pour reproduire une liaison π permet de reproduire les énergies d’excitation de polyènes de formule générale C_nH_{n+2} avec $n \leq 20$ indépendamment du niveau de calcul utilisé (figure 3.4).
2. Un potentiel extrait pour un cycle aromatique permet de reproduire les énergies d’excitation d’hydrocarbures polycycliques aromatiques plus gros (figure 3.5).
3. Un potentiel extrait pour un atome de carbone contenant un électron π explicite interagit correctement avec un potentiel extrait pour un atome de carbone ayant un électron π et un électron σ . Le nuage π ainsi obtenu peut se lier *de manière covalente* avec d’autres atomes portant ou non des pseudo potentiels. Pour obtenir

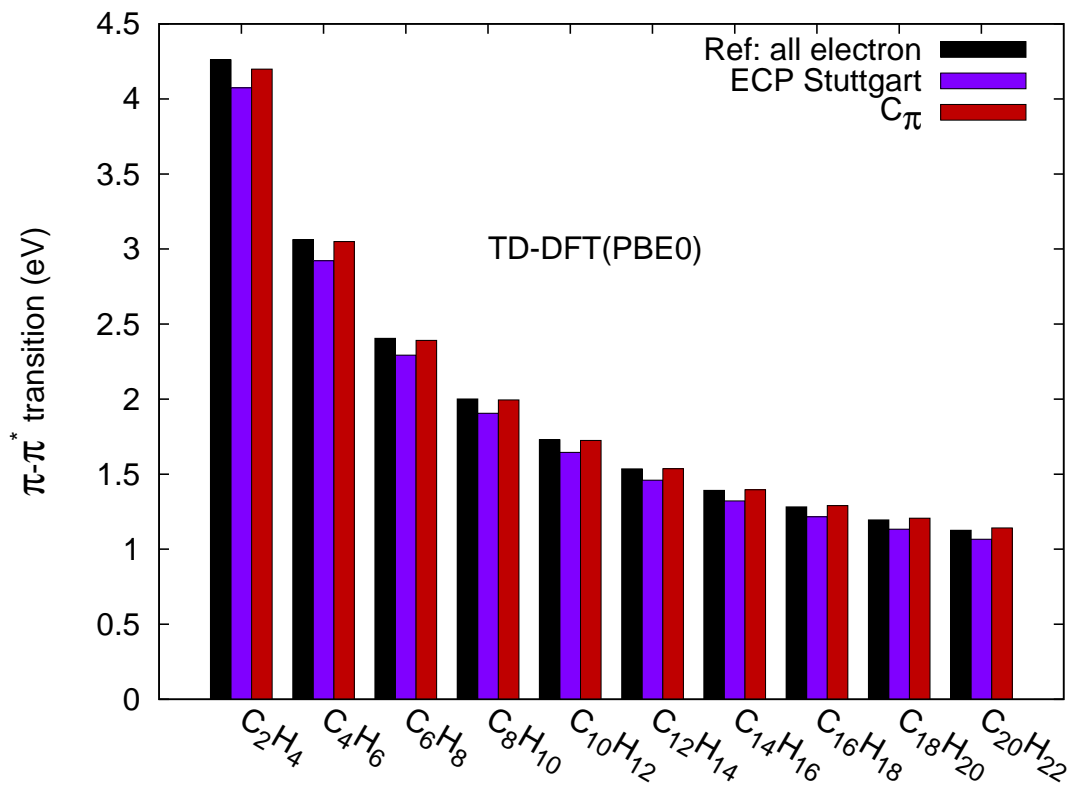


FIGURE 3.4 – Comparaison des énergies de première excitation de polyènes de formule générale C_nH_{n+2} avec $n \leq 20$ obtenus en TD-DFT avec la fonctionnelle PBE0 pour le système sans pseudo potentiel (noir), avec potentiels atomiques de Stuttgart (violet) et avec un potentiel extrait comme décrit dans le texte (rouge).

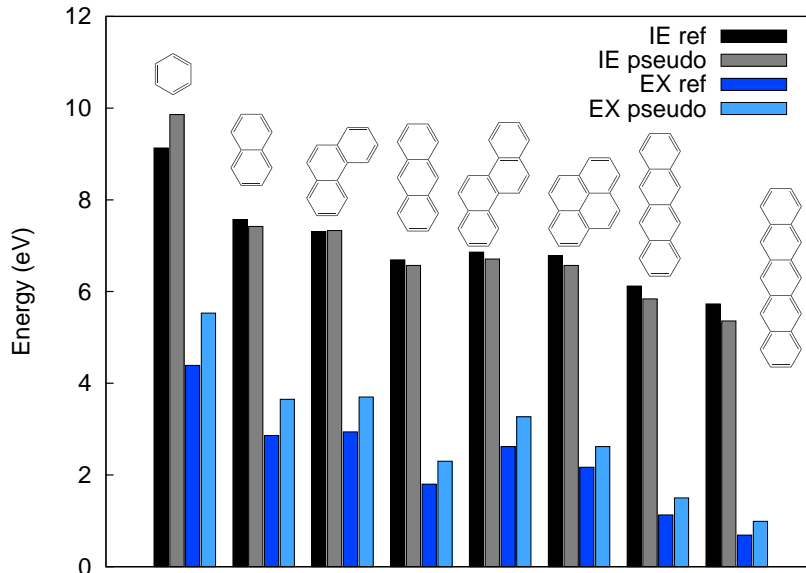
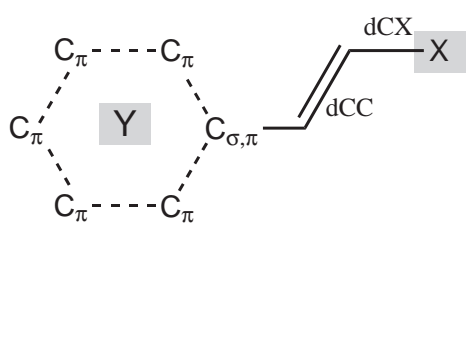


FIGURE 3.5 – Comparaison de l’énergie du premier état excité (bleu) et du potentiel d’ionisation (gris) entre un calcul sans pseudo atome (couleurs foncées) et avec pseudo atomes (couleurs claires), pour des PAH constituées de un à cinq cycles benzéniques fusionnés.

cet objet, on se sert d’une orbitale p dans le plan σ le long de l’axe de liaison. On choisit de stabiliser alors non seulement l’orbitale p_z mais aussi cette orbitale p , disons la p_y . Alors, quatre potentiels sphériques sont placés aux sommets d’un carré dans le plan (yz) dont le pseudo atome ($Z=2$) est le centre. La dégénérescence entre les orbitales p_y et p_z est alors conservée. La distance entre ces potentiels et le noyau du pseudo atome étant arbitrairement fixée ainsi que l’exposant de la gaussienne sur laquelle est écrit le potentiel (*i.e.* le recouvrement entre les orbitales p_y et p_z d’un côté et le potentiel de l’autre), le seul paramètre à optimiser est le coefficient du potentiel. La structure électronique de l’ensemble est tout à fait physique et les propriétés géométriques obtenues sans autre contrainte que la distance gelée entre le pseudo potentiel et son voisin sont en parfait accord avec les calculs de référence, voir figure 3.6.

De ces trois points, on peut conclure que les potentiels obtenus reproduisent la structure électronique des électrons π et leur influence sur le reste de la molécule. Les bons accords pour les différentes spectroscopies (voir figures 3.4 et 3.5), indiquent que les orbitales occupées et virtuelles sont correctes, en dehors évidemment des orbitales non reproductibles, c’est-à-dire les orbitales ayant un fort caractère σ . Les optimisations de géométries indiquent que la densité électronique est reproduite correctement ainsi que son gradient. On peut faire l’hypothèse que les nuages π obtenus se polarisent correctement. Cependant, il convient de rester prudent sur ce point car les charges effectives ressenties par les électrons π ont été arbitrairement fixées à 1, mais il est difficile de



X	Y	dCC	dCX
H	C ₆ H ₅	133.1	107.2
	(C) ₅ C _{σ,π}	132.0	107.3
Cl	C ₆ H ₅	132.2	180.7
	(C) ₅ C _{σ,π}	131.6	181.1
Br	C ₆ H ₅	132.4	193.2
	(C) ₅ C _{σ,π}	131.7	193.5
Me	C ₆ H ₅	133.2	150.9
	(C) ₅ C _{σ,π}	132.4	151.1

FIGURE 3.6 – Comparaison de distances (en pm) optimisées pour différents substituants (X=H, Cl, Br, Me) d’une double liaison liée à un système sans pseudo atome (Y=C₆H₅) et un système avec pseudo atomes (Y=(C)₅C_{σ,π}). La distance entre Y et la double liaison est fixée.

savoir à quel point cette approximation est correcte.

3.3 Perspectives

Je souhaite continuer à développer des pseudo potentiels dans le cadre moléculaire. Pour ce faire, j’ai programmé dans GAMESS-US le calcul d’intégrales mono électroniques polycentriques (PCP pour Poly-Centric Potentials), c’est-à-dire des opérateurs de projection sur des orbitales moléculaires.

$$\hat{V}_{PCP} = \sum_i a_i |\phi_i\rangle \langle \phi_i| \quad (3.11)$$

$$\phi_i = \sum_A \sum_p \chi_p^A \quad \text{A : atome, p : fonction de base} \quad (3.12)$$

Par exemple, il est possible de faire un calcul sur la molécule de dihydrogène en modifiant l’énergie de l’orbitale liante avec le fichier d’entrée suivant :

Listing 3.1 – pcp.inp

```

$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=ENERGY COORD=ZMT NZVAR=0
$END
$SYSTEM TIMLIM=1 $END
$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 $END
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
$PCP NUMPCP=2 APCP(1)=0.2,0.0 DEBUG=.FALSE. $END
$PCPVEC
1 1 5.45858703E-01 5.45858703E-01
2 1 1.24624335E+00 -1.24624335E+00

```

```
$END
$DATA
h2 in C2v
Cnv 2
```

```
H
H 1 rHH
```

```
rHH=0.7122294
$END
```

Les namelist \$PCP et \$PCPVEC et leurs mots clefs ont été ajoutés dans le code de GAMESS-US en suivant toutes les recommandations pour le programmeur. Il est possible d'inclure mes routines dans le code officiel. Ce projet s'inscrit dans le cadre des méthodes de modélisation de l'environnement par la densité électronique développées actuellement dans plusieurs groupes. [18–23]

4 HuLiS

Au laboratoire, nous avons un intérêt particulier pour la délocalisation électronique des systèmes π ainsi que pour la résonance entre structures électroniques et le concept d'aromaticité. Nous avons donc développé un logiciel dédié à ce genre de problématique. HuLiS est développé au laboratoire depuis 2007 par Nicolas Goudard, Stéphane Humbel, Denis Hagebaum-Reignier et moi-même. Ce logiciel disponible en ligne [24] permet de faire des calculs Hückel et de décomposer une fonction d'onde délocalisée, Ψ_0 , sur un jeu de structures localisées Ψ_i (structures Valence Bond ou de Lewis).

$$\Psi_0 \equiv \tilde{\Psi} = \sum_i c_i \Psi_i \quad (4.1)$$

Pour chaque structure, un poids est calculé à la manière des calculs de type Valence Bond. Les poids implémentés à ce jour sont les poids de Coulson-Chirgwin :

$$w_i = c_i \sum_j c_j S_{ij} \quad (4.2)$$

Deux méthodes de décomposition sont implémentées. La première HL-CI (Hückel Lewis Configuration Interaction) est basée sur l'énergie relative des structures. Plus une structure est basse en énergie, c'est-à-dire plus proche en énergie de la structure délocalisée, plus son poids dans la fonction d'onde Hückel est grand. C'est un travail qui a été fait par Stéphane Humbel en analogie avec l'interaction de deux orbitales atomiques pour donner deux orbitales moléculaires. La seconde méthode, HL-P (Hückel Lewis Projected) est basée sur le recouvrement entre les structures localisées et la fonction d'onde Hückel. Cette méthode permet de corriger certains défauts de HL-CI, notamment de traiter correctement la symétrie. Ces deux méthodes sont présentées dans les deux sections suivantes. La troisième section présente les fonctions que j'ai implémentées dans HuLiS et les algorithmes qu'il a fallu mettre au point et/ou implémenter. La dernière section de ce chapitre est consacrée à différentes améliorations en cours de développement.

4.1 HL-CI

HL-CI [25, 26] (Hückel-Lewis Configuration Interaction) a été imaginée par Stéphane Humbel peu avant mon arrivée dans son équipe (2006). Avec Denis Hagebaum-Reignier, nous nous sommes lancé dans l'écriture d'une applet Java avec le support technique de Nicolas Goudard. Aucun d'entre nous n'avait vraiment programmé en Java à cette date, mais il nous semblait important de pouvoir mettre à disposition notre logiciel sans

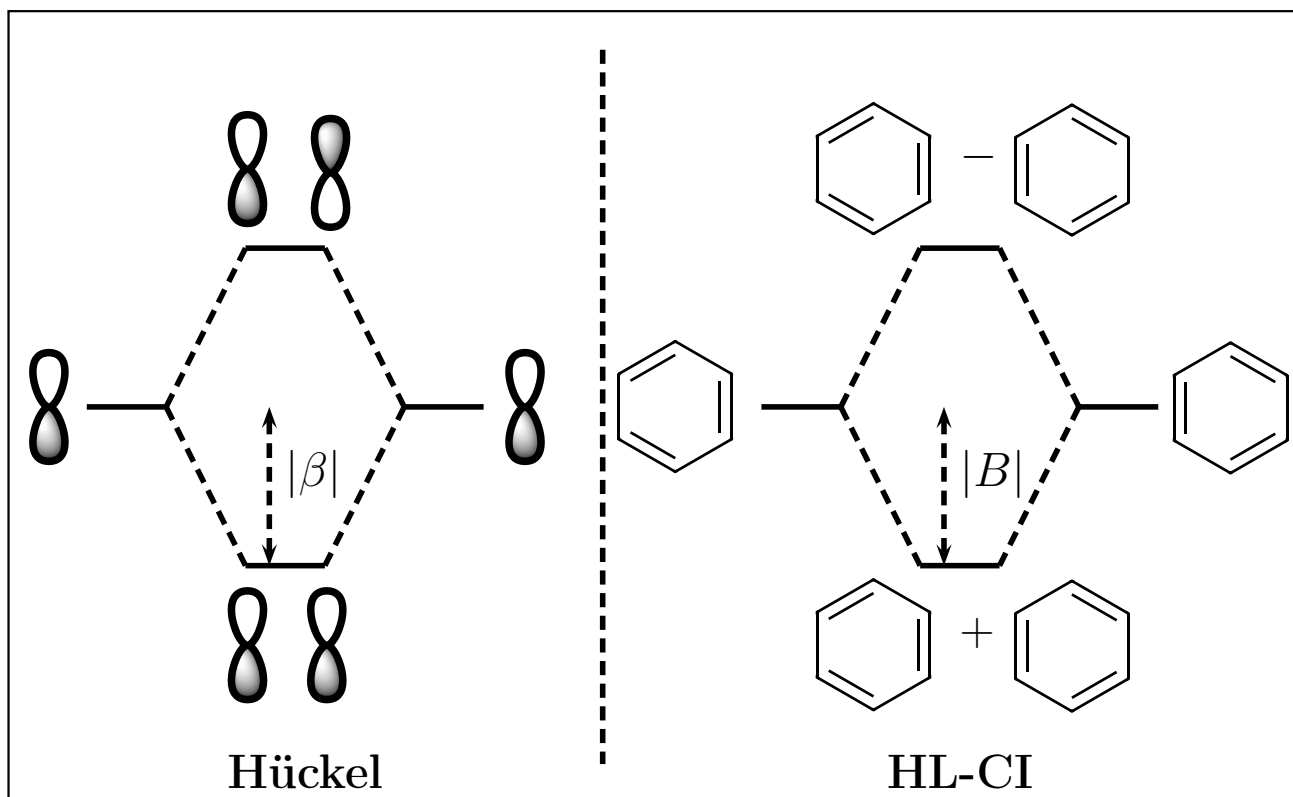


FIGURE 4.1 – Analogie entre la méthode de Hückel et la méthode HL-CI.

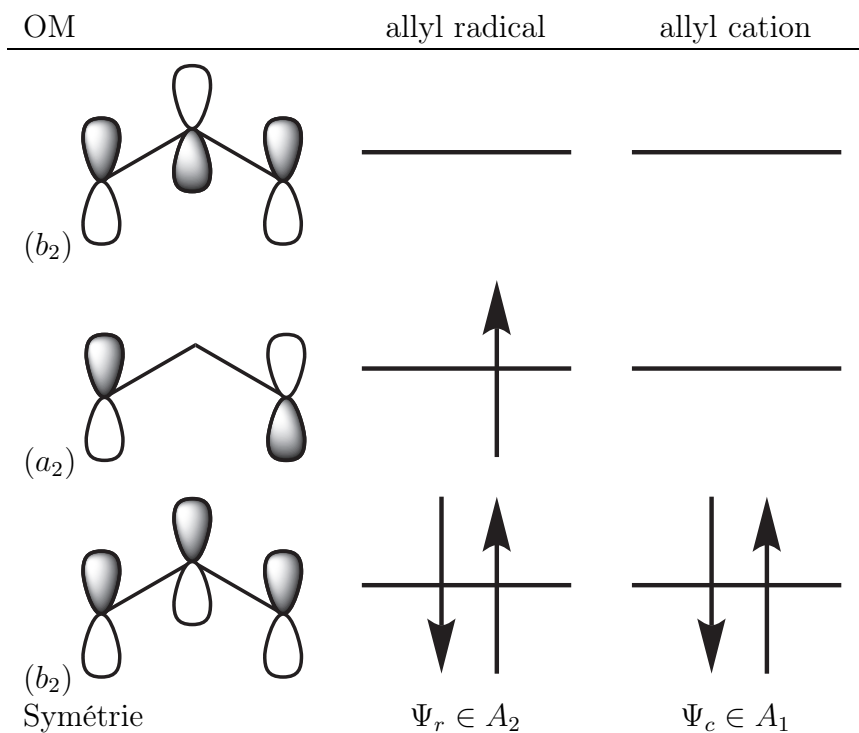


FIGURE 4.2 – Représentation en orbitales moléculaires de l'état fondamental de l'allyl radical et de l'allyl cation.

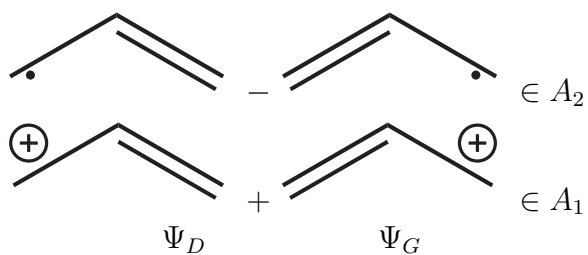


FIGURE 4.3 – Combinaisons linéaires de structures de Lewis de même symétrie que l'état fondamental de l'allyl radical et de l'allyl cation.

soucis d'architecture matérielle, de système d'exploitation ou de compilateur. Avec le recul c'était une bonne stratégie.

La méthode HL-CI est une analogie de la méthode de Hückel simple appliquée à l'interaction entre structures de Lewis, voir figure 4.1. Soit Ψ_0 une fonction d'onde délocalisée d'énergie E_0 que l'on cherche à décomposer sur la base des structures localisées $\{\Psi_i\}_{i=1,N}$. On construit une fonction d'onde approchée $\tilde{\Psi}$ dont l'énergie totale est la plus proche possible de E_0 :

$$\tilde{\Psi} = \sum_i c_i \Psi_i \quad (4.3)$$

$$\tilde{E} \rightarrow E_0 \quad (4.4)$$

Dans le cadre de la théorie de Hückel, les fonctions de base p_z sont orthonormales. Les interactions entre fonctions de base sont prises en compte de manière implicite dans les termes hors diagonaux du Hamiltonien pour deux atomes liés. Dans la théorie HL-CI, on fait les approximations *à la Hückel* suivantes :

$$\begin{aligned} \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle &= \delta_{ij} \\ H_{ij} &= B < 0, \quad i \neq j \\ H_{ii} &= E_i < 0 \end{aligned} \quad (4.5)$$

L'analogie avec la méthode de Hückel trouve là une limite. En effet, alors que les fonctions de base p sont toutes orientées dans le même sens et que l'on peut déterminer si elles sont ou non voisines, ce n'est pas possible pour deux structures électroniques localisées. On ne peut pas leur donner de signe (c'est-à-dire d'orientation au même titre qu'il existe un axe z pour les fonctions de base). Or, dans le cadre moléculaire, le choix de la constante $\beta < 0$ impose que la solution de plus basse énergie soit une interaction en phase des fonctions p (c'est-à-dire qui change le moins de fois de signe). En choisissant $B < 0$, on impose que les c_i soient tous positifs. Comme les structures sont définies à un signe près, le signe des coefficients de l'interaction souffre lui aussi d'une certaine indétermination. Par HL-CI on a donc accès aux poids $w_i = c_i^2$ et non aux coefficients de la combinaison linéaire. De plus, outre le signe, il n'existe pas de définition de voisinage entre structures : *a priori*, chaque paire de structures a un terme de recouvrement et un terme de couplage dans le Hamiltonien non nul. Autrement dit, on peut toujours prendre $S = 1$ mais on ne peut pas annuler des termes de H . On le voit, les approximations (4.5) sont plus difficiles à justifier que dans le cadre moléculaire, mais la compensation d'erreur qui joue en Hückel, joue aussi dans le cadre de HL-CI. Les poids obtenus sont en accord avec des méthodes de niveau supérieur (NRT par exemple, voir nos travaux [26, 27]) sauf dans les cas où B doit être positif pour des raisons de symétrie. Prenons le cas de l'état fondamental de l'allyl radical dans le groupe C_{2v} . L'orbitale la plus haute occupée de ce système est de symétrie A_2 . Son état fondamental appartient donc à cette même représentation irréductible, voir figure 4.2. Si maintenant on considère l'interaction entre les structures localisées Ψ_D et Ψ_G , pour lesquelles D signifie que la liaison double localisée est à droite (G à gauche) (figure 4.3), deux combinaisons sont possibles : $\Psi_D + \Psi_G$ et

$\Psi_D - \Psi_G$. Ces combinaisons appartiennent aux représentation irréductibles A_1 et A_2 respectivement. Donc, seule la combinaison $\Psi_D - \Psi_G$ participe à la description de l'état fondamental de l'allyl radical. La méthode HL-CI, par construction ne va considérer que l'autre combinaison. Sa description sera donc fautive. Le même raisonnement peut être fait pour l'allyl cation. Dans ce cas là, c'est la combinaison $\Psi_D + \Psi_G$ qui est de la même symétrie que l'état fondamental du système. Cependant, cette bonne description de l'état fondamental est accidentelle. On ne pourra déterminer si le résultat HL-CI est conforme à la symétrie du système qu'après avoir introduit un paramètre de confiance dans la section suivante.

4.2 HL-P

La méthode HL-P (Hückel Lewis Projected) [27] oublie complètement l'énergie totale du système pour se concentrer sur le recouvrement entre les structures de Lewis et la fonction d'onde à reproduire. Comme dans HL-CI, on écrit la fonction d'onde approchée comme une combinaison linéaire des structures localisées mais on change le critère d'optimisation. On cherche à maximiser τ , le recouvrement entre la fonction d'onde délocalisée et la fonction d'onde approchée :

$$\tilde{\Psi} = \sum_i c_i \Psi_i \quad (4.6)$$

$$\tau = \langle \Psi_0 | \tilde{\Psi} \rangle \rightarrow 1 \quad (4.7)$$

La valeur de τ peut être améliorée en ajoutant des structures localisées pertinentes au jeu de structures existant. Les fonctions d'onde, localisées ou non, sont écrites sous forme de déterminants de Slater. On calcule \mathbf{S}_{tot} le vecteur contenant le recouvrement de chaque structure de Lewis avec Ψ_0 et \mathbf{S} la matrice de recouvrement des Ψ_i entre elles. On détermine alors les c_i en résolvant le système linéaire suivant :

$$\langle \Psi_i | \Psi_0 \rangle = \sum_j c_j S_{ij} \quad i = 1, N \quad (4.8)$$

$$\Leftrightarrow \mathbf{S}_{\text{tot}} = \mathbf{CS} \quad (4.9)$$

Dans le cas de HL-P, on détermine directement les coefficients de l'interaction. À ce point, la norme de $\tilde{\Psi}$ est une mesure directe de sa qualité. Plus cette norme est proche de 1, plus $\tilde{\Psi}$ est semblable à Ψ_0 . De manière à pouvoir manipuler $\tilde{\Psi}$ facilement et en extraire des informations pertinentes, on la normalise.

Les poids de Coulson-Chirgwin (4.2) ne sont pas définis positifs. Si l'un de ces poids est négatif, cela indique que le jeu de structures localisées utilisé est redondant. Dans HPLS, on s'assure de la non redondance par le calcul des valeurs propres de la matrice de recouvrement \mathbf{S} . Le cas échéant, il faut alors choisir un autre jeu de structures localisées pour paver l'espace engendré par Ψ_0 .

Nous avons vu que τ est une mesure de la complétude de la base des structure localisées dans l'espace engendré par Ψ_0 . On peut utiliser τ dans le cadre de HL-CI mais il faut pour

cela calculer la matrice de recouvrement et non conserver $\mathbf{S} = \mathbf{I}$. Comme dans HL-CI, la constante B a été choisie de telle sorte à obtenir une interaction en phase uniquement, tout problème qui nécessite une interaction en opposition de phase aura une valeur de τ en HL-CI inférieure à celle obtenue en HL-P. Si l'on reprend les exemples de l'allyl cation et de l'allyl radical, on obtient les résultats suivants :

Méthode	allyl radical			allyl cation		
	c_D	c_G	τ	c_D	c_G	τ
HL-CI	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0%	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	92%
HL-P	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	92%	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	92%

Grâce au calcul de τ , on voit que les poids calculés par HL-CI, bien que justes (50%), correspondent à une description de la fonction d'onde qui est incorrecte ($\tau = 0\%$).

4.3 Fonctions implémentées dans HuLiS

HuLiS est un outil très sympathique car il permet l'implémentation rapide de fonctions ou méthodes qu'il pourrait être fastidieux d'intégrer dans un code moléculaire. Plusieurs fonctions ont déjà été programmées et jamais mise à disposition des utilisateurs par manque d'intérêt réel ou parfois de temps pour les debugger et les tester. Parmi ces fonctionnalités, la génération automatique de structures est très utile car elle permet rapidement de générer un grand nombre de structures pertinentes pour un système donné. Cette commodité se paye par son coût élevé en terme de processeur. La seconde fonctionnalité que je présente ici m'a été demandée par Rémi Chauvin pour ces travaux sur l'énergie de résonance topologique. Avec HuLiS et son calculateur de polynôme caractéristique, le calcul de la TRE est grandement facilité.

4.3.1 Génération automatique de structures

La génération automatique de structure localisées se fait en deux étapes, voir figure 4.4. Nous l'illustrerons sur l'exemple du radical $C_5H_7^\bullet$.

Le point de départ est la structure dans laquelle chaque atome porte le nombre d'électrons qu'il apporte au système π . Cette information est stockée dans une tableau, Γ , de dimension n dont chaque case contient le nombre d'électron π de chaque atome. Dans notre exemple, la seule structure valide est $\Gamma = \boxed{1 \mid 1 \mid 1 \mid 1 \mid 1}$. À partir de cette structure, on génère toutes les structures possibles qui satisfont les contraintes suivantes :

- ne pas avoir plus d'un certain nombre de séparation de charges ;
- ne pas avoir plus d'un certain nombre de centres radicalaires ;
- pas plus de deux électrons par centre.

Ces contraintes sont définies par l'utilisateur. Pour notre exemple, nous autoriserons une séparation de charge et trois centres radicalaires au maximum. La première étape de la procédure laisse Γ inchangé, $\Gamma = \boxed{1 \mid 1 \mid 1 \mid 1 \mid 1}$ (voir figure 4.4, Chemin 1), on génère par exemple $\Gamma = \boxed{0 \mid 1 \mid 1 \mid 2 \mid 1}$ (Chemin 2). Les structures ayant des charges

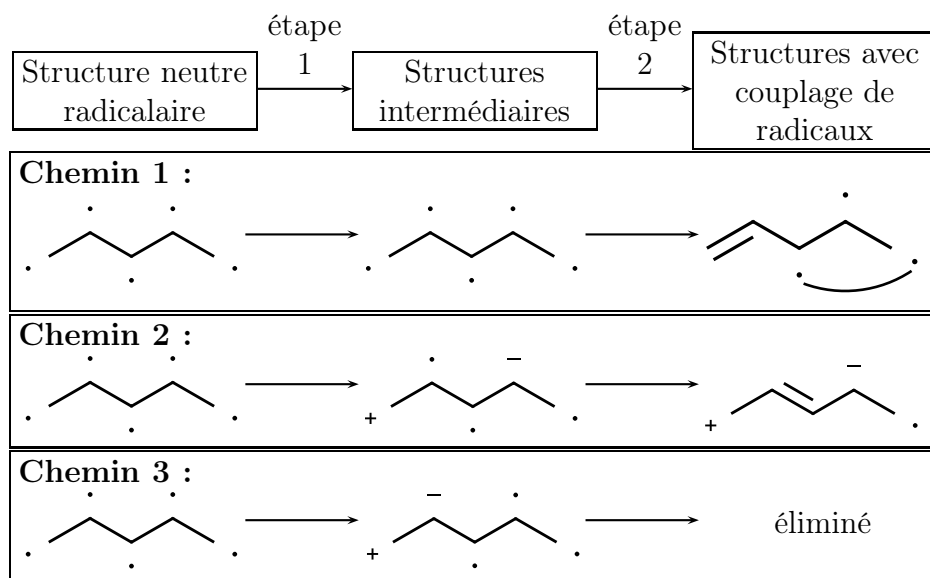


FIGURE 4.4 – Exemples de trois chemins qui génèrent des structures de Lewis localisées raisonnables pour la description de l'espèce radicalaire $C_5H_7^\bullet$. De cette manière, 39 structures peuvent être générées.

adjacentes sont supprimées. Donc, $\Gamma = \begin{bmatrix} 0 & 2 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}$ est éliminée (Chemin 3). À partir de ces structures, dans une seconde étape, on couple les centres radicalaires en singulet si nécessaire. Le couplage de deux centres radicalaires adjacents génère une liaison double. S'il reste plus de centres radicalaires qu'autorisé, la structure est rejetée.

4.3.2 Énergie topologique de résonance

L'énergie de résonance topologique (TRE pour Topological Resonance Energy) est une mesure de l'énergie de résonance basée sur la topologie de la molécule. [28–30] Elle est définie comme la différence entre l'énergie de la molécule considérée et celle de sa contrepartie dite acyclique, c'est-à-dire dans laquelle toute aromaticité est exclue. Ce système acyclique est fictif. On calcule l'énergie qui lui est associée en combinant les énergies de plusieurs système anti-aromatiques. Récemment, il a été démontré que le polynôme caractéristique du système acyclique est la moyenne entre celui du système réel et de sa contrepartie Möbius. [31] Dans le cadre des molécules cycliques à n atomes ayant des électrons π , le système Möbius est obtenu en effectuant une rotation de l'axe p porté par l'atome i de $\frac{(i-1)\pi}{n}$. Ceci conduit à une interaction en opposition de phase entre l'orbitale p du premier et du n^{eme} atome. En d'autres termes, l'axe p tourne de π radians le long du cycle comme le ruban de Möbius. Cette rotation est équivalente à conserver toutes les interactions égales entre orbitales p_z (β) sauf entre la première et la dernière pour lesquelles l'interaction est multipliée par -1 ($-\beta$).

Dans HPLS, le polynôme caractéristique $P_n(x)$ d'une molécule est calculé en utilisant

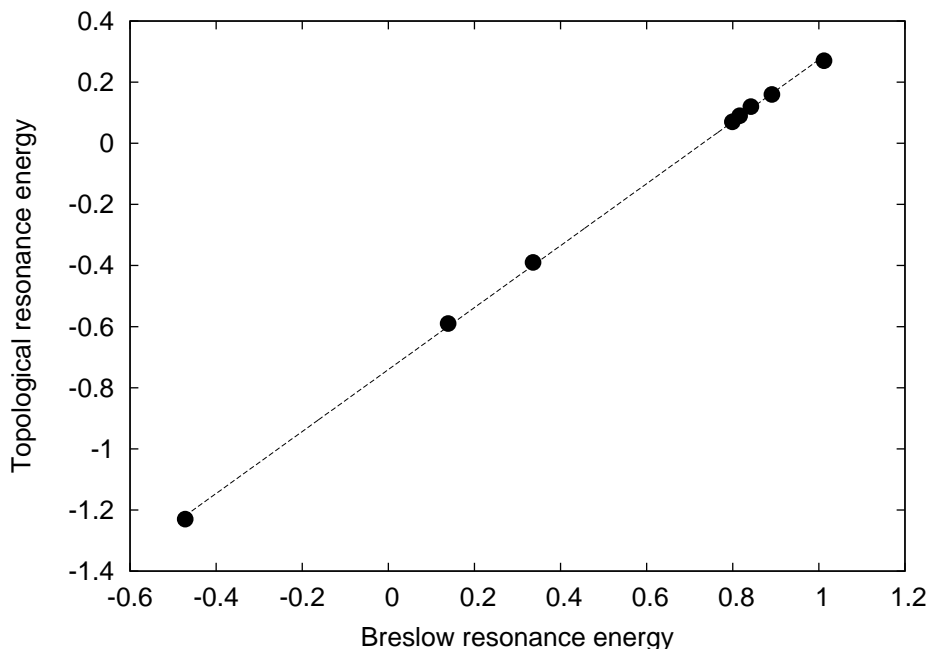


FIGURE 4.5 – Accord entre l'énergie de résonance de Breslow et la TRE [34] pour les espèces cycliques C_nH_n for $n=4,6,8,10,12,14,18,22$. L'ajustement avec la fonction $P^n(x) = 1.0138 \times x - 0.7404$ est excellent : $\chi^2 = 10^{-4}$.

l'algorithme de Balasubramanian [32] :

$$P_n(x) = \sum_{k=0}^n d_k x^{n-k} \quad (4.10)$$

$$d_k = \frac{1}{k} \text{tr}(\mathbf{B}_{k-1}); d_0 = -1 \quad (4.11)$$

$$\mathbf{B}_k = \mathbf{B}\mathbf{A}(\mathbf{B}_{k-1} - d_k \mathbf{I}); \mathbf{B}_0 = \mathbf{A} \quad (4.12)$$

avec \mathbf{A} la matrice topologique (Hamiltonien Hückel) de la molécule et \mathbf{I} la matrice identité, ces deux matrices étant de dimension $n \times n$. Les matrices \mathbf{B}_k de taille $n \times n$ et les coefficients d_k sont complètement définis dans l'algorithme. Les racines de $P_n(x)$ permettent de remonter aux énergies des orbitales moléculaires ($x_i = \frac{\alpha - \epsilon_i}{\beta}$), donc à l'énergie totale du système.

La TRE se calcule facilement pour les espèces à un seul cycle : le polynôme acyclique est la moyenne de celui du système Hückel et de sa contrepartie Möbius. En guise d'exemple, on peut comparer les TRE avec l'énergie de résonance de Breslow définie comme la différence d'énergie entre le système cyclique et le système ouvert [33], voir figure 4.5. L'accord entre les deux méthodes est excellent. La difficulté de calcul de la TRE par rapport à celle de Breslow est compensée par le fait que l'énergie de résonance peut-être calculée pour des molécules ayant des cycles fusionnés (voir ci-dessous). L'évaluation de l'énergie de résonance est un champ de recherche extrêmement vaste. Shaad

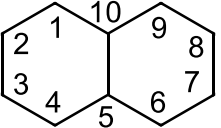
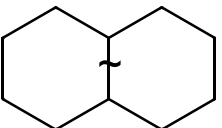
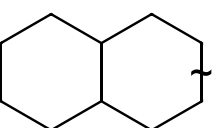
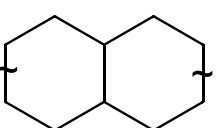
			
Structure standard	1 Möbius $H_{5,10} = \beta $ 1 circuit :1-10	1 Möbius $H_{7,8} = \beta $ 1 circuit :1-5,10	2 Möbius $H_{7,8} = H_{2,3} = \beta $ 0 circuit

FIGURE 4.6 – Construction de structures Möbius à partir de la structure standard du naphthalène. Dans cette structure, tous les termes du Hamiltonien entre atomes liés sont égaux à β . Une interaction Möbius est signifiée par un signe tilde sur la liaison. Lorsqu’une interaction Möbius est mise en place, alors $H_{ij} = H_{ji} = |\beta|$. Un circuit est un cycle qui ne passe par aucune interaction Möbius.

et Andes Hess citent une dizaine de manières de calculer cette énergie pour des molécules mono cycliques. [33] Le lecteur intéressé trouvera plus d’information sur le statut de ces deux définitions dans les références [33, 34].

Pour les systèmes polycycliques, en suivant [35] on peut calculer la TRE de la 1,4-biphenylenedione. Pour cela, il faut générer les polynômes caractéristiques de toutes les structures Möbius qui contiennent au moins un cycle non Möbius. On signalera par un signe tilde chaque interaction Möbius, c’est-à-dire les liaisons pour lesquelles le terme du Hamiltonien est $|\beta|$, voir figure. 4.6. Avec `HULS`, la décomposition de la table 4.1 se fait facilement avec le calculateur de polynômes inclut.

4.4 Perspectives

Les perspectives sur l’amélioration de `HULS` sont nombreuses, notamment avec l’avènement des terminaux mobiles. Pour être compatible avec ces machines, il nous faut complètement revoir l’architecture du programme. Actuellement, Nicolas Goudard développe la partie HTML5 de `HULS`. Du point de vue scientifique, le développement de méthodes basées sur la densité me paraît intéressant. Nous avons eu la visite de Clark Landis il y a quelques mois qui a été très stimulante pour moi. J’ai voulu programmer l’équivalent de NRT (Natural Resonance Theory) dans `HULS`. Ce n’est pas encore complètement au point principalement pour des raisons techniques. Outre l’amélioration de ces méthodes, il faudrait ajouter la prise en compte explicite de la symétrie. Cela demande un effort modéré mais un gain substantiel en terme de stabilité des résultats (par exemple dans le cadre HL-NRT). Enfin l’optimisation de géométrie, bien qu’uniquement esthétique est un point essentiel à améliorer.

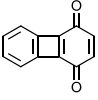
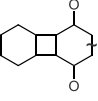
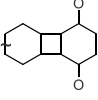
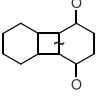
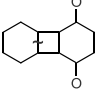

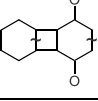
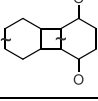
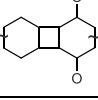
	$P_0(x) = x^{14} - 1.9400x^{13} - 15.3063x^{12} + 29.3398x^{11} + 84.0563x^{10} - 160.0174x^9 - 209.5683x^8 + 403.3896x^7 + 236.0142x^6 - 488.6627x^5 - 86.6499x^4 + 255.2086x^3 - 17.0579x^2 - 37.0781x + 7.2056$	$E_0 = 20.87\beta$
	$P_1(x) = x^{14} - 1.9400x^{13} - 15.3063x^{12} + 29.3398x^{11} + 84.0563x^{10} - 160.0174x^9 - 205.5683x^8 + 395.6296x^7 + 219.7778x^6 - 449.8627x^5 - 81.4679x^4 + 208.6486x^3 - 2.4763x^2 - 21.5581x - 0.3216$	$E_1 = 21.06\beta$
	$P_2(x) = x^{14} - 1.9400x^{13} - 15.3063x^{12} + 29.3398x^{11} + 84.0563x^{10} - 160.0174x^9 - 205.5683x^8 + 395.6296x^7 + 210.7890x^6 - 441.1436x^5 - 49.4516x^4 + 182.4911x^3 - 16.5150x^2 - 12.8389x - 0.3216$	$E_2 = 20.92\beta$
	$P_3(x) = x^{14} - 1.9400x^{13} - 15.3063x^{12} + 29.3398x^{11} + 88.0563x^{10} - 167.7774x^9 - 234.7935x^8 + 450.9088x^7 + 291.1901x^6 - 578.8184x^5 - 156.1784x^4 + 324.9616x^3 + 36.1468x^2 - 56.4346x - 10.4214$	$E_3 = 21.71\beta$
	$P_4(x) = x^{14} - 1.9400x^{13} - 15.3063x^{12} + 29.3398x^{11} + 88.0563x^{10} - 167.7774x^9 - 234.7935x^8 + 450.9088x^7 + 282.2013x^6 - 570.0993x^5 - 106.1844x^4 + 281.3660x^3 - 23.9469x^2 - 12.8389x - 0.3216$	$E_4 = 21.20\beta$
	$P_5(x) = x^{14} - 1.9400x^{13} - 15.3063x^{12} + 29.3398x^{11} + 88.0563x^{10} - 167.7774x^9 - 238.7935x^8 + 458.6688x^7 + 315.4265x^6 - 633.1384x^5 - 177.8332x^4 + 418.0816x^3 + 14.9836x^2 - 102.9946x + 12.1602$	$E_5 = 21.64\beta$
	$P_6(x) = x^{14} - 1.9400x^{13} - 15.3063x^{12} + 29.3398x^{11} + 88.0563x^{10} - 167.7774x^9 - 230.7935x^8 + 443.1488x^7 + 257.9649x^6 - 515.7793x^5 - 84.5296x^4 + 188.2460x^3 + 21.2163x^2 - 12.8389x - 0.3216$	$E_6 = 21.09\beta$
	$P_7(x) = x^{14} - 1.9400x^{13} - 15.3063x^{12} + 29.3398x^{11} + 88.0563x^{10} - 167.7774x^9 - 230.7935x^8 + 443.1488x^7 + 257.9649x^6 - 515.7793x^5 - 84.5296x^4 + 188.2460x^3 + 21.2163x^2 - 12.8389x - 0.3216$	$E_7 = 21.09\beta$
	$P_8(x) = x^{14} - 1.9400x^{13} - 15.3063x^{12} + 29.3398x^{11} + 84.0563x^{10} - 160.0174x^9 - 201.5683x^8 + 387.8696x^7 + 194.5526x^6 - 402.3436x^5 - 44.2696x^4 + 135.9311x^3 + 6.0666x^2 - 12.8389x - 0.3216$	$E_8 = 20.84\beta$
	$P_{ac}(x) = \frac{1}{10}(P_0(x) + P_1(x) + P_2(x) + P_3(x) + P_4(x) + 2 \times P_5(x) + P_6(x) + P_7(x) + P_8(x))$ $P_{ac}(x) = x^{14} - 1.9400x^{13} - 15.3063x^{12} + 29.3398x^{11} + 86.4563x^{10} - 164.6734x^9 - 223.1034x^8 + 428.7971x^7 + 258.1308x^6 - 522.8766x^5 - 104.8927x^4 + 260.1262x^3 + 5.4617x^2 - 38.5255x + 1.9175$	$E_{ac} = 21.27\beta$
$TRE = 21.27\beta - 20.87\beta = 0.40\beta$		

TABLE 4.1 – Décomposition de la 1,4-Biphenylenedione en ces structures Möbius nécessaires au calcul de la TRE. Pour chaque structure, on donne le polynôme caractéristique et l'énergie totale. Pour des raisons de symétrie, dans le calcul de $P_{ac}(x)$, $P_5(x)$ est compté deux fois. Le calcul de la TRE est détaillé dans la dernière ligne. Le symbole tilde indique la liaison selon laquelle l'interaction est multipliée par -1.

4.4.1 HL-NRT

Cette méthode est une adaptation de la méthode Natural Resonance Theory (NRT) développée dans le cadre de la théorie Natural Bond Orbital (NBO). [36]. Le poids de chaque structure localisée est obtenu en minimisant la différence entre la densité de référence, ρ , et une combinaison linéaire de densités localisées ρ_i :

$$\rho = \sum_{i=1}^N w_i \rho_i \quad (4.13)$$

Qui s'écrit dans l'espace des matrices densités :

$$\min_{w_i} \left\| \mathbf{D}_{ref} - \sum_{i=1}^N w_i \mathbf{D}_i \right\| \quad (4.14)$$

La norme utilisée dans (4.14) est la norme de Frobenius divisée par le nombre total d'électrons. Cette norme est donc comprise dans l'intervalle $[0 : 1]$:

$$\|\mathbf{A}\| = \frac{\sqrt{\sum_{ij} A_{ij}^2}}{n_{el}} \quad (4.15)$$

La minimisation est effectuée pour l'instant par un algorithme simplex [37]. Cet algorithme est très robuste mais ne garantit pas de trouver la meilleure solution, notamment si le nombre de densités localisées est grand. De plus, la solution est très sensible au choix initial de w_i .

Puisque l'on calcule directement les poids, il est impossible de remonter aux signes de l'interaction de configuration. Il est donc impossible de calculer τ . Une mesure de la qualité de l'ensemble des ρ_i est effectuée en calculant la norme (4.15). Dans l'implémentation originale de NBO, la précision de NRT est évaluée en calculant pour chaque structure une amélioration fractionnaire (*fractional improvement*) qui mesure l'amélioration de la description multi structures (mésomérie) par rapport à une seule structure (Lewis). Une telle mesure n'est pas comparable à τ car elle ne dit rien de la qualité de la description du système par une seule structure. Autrement dit, on fait l'hypothèse que la description à une seule structure est bonne.

Le développement de HL-NRT est achevé mais deux points sont à améliorer.

- La symétrie doit être prise en compte par la programme : l'optimiseur n'est pas à même de trouver seul que deux structures doivent avoir le même poids. Par exemple, dans le benzène décomposé sur deux structures de Kékulé, il est gênant que celles-ci n'aient pas exactement un poids de 50%.
- Le second point est classique pour une optimisation : la solution trouvée est dépendante du point de départ.

Malgré ces points négatifs, je pense qu'il est possible à partir de calculs basés sur la densité de générer automatiquement un jeu de structures localisées avec l'algorithme suivant :

1. Calcul de la matrice densité délocalisée dont tous les termes entre atomes non liés sont annulés, ρ' .
2. On arrondi les termes de ρ' les plus proches de 1 à 1 et les autres à 0. On obtient ρ_1 qui détermine la première structure localisée à utiliser.
3. On calcule $\rho'_1 = \rho' - \rho_1$. Ici, les termes diagonaux sont nuls. On les remet au nombre d'électrons π de chaque atome.
4. On reprend les points 2 et 3 avec ρ'_1 .
5. Après obtention de deux structures localisées, on travaille non plus en soustrayant à ρ'_i uniquement ρ_i , mais la combinaison linéaire des N matrices densités $\{\rho_i\}_{i=1,N}$ obtenue en HL-NRT.

Dans le cas du butadiène, cet algorithme donne pour les deux premiers pas :

$$\rho = \begin{pmatrix} 1,00 & 0,89 & 0,00 & -0,45 \\ 0,89 & 1,00 & 0,45 & 0,00 \\ 0,00 & 0,45 & 1,00 & 0,89 \\ -0,45 & 0,00 & 0,89 & 1,00 \end{pmatrix} \rightarrow \text{Diagram 1}$$

$$\rho' = \begin{pmatrix} 1,00 & 0,89 & 0,00 & 0,00 \\ 0,89 & 1,00 & 0,45 & 0,00 \\ 0,00 & 0,45 & 1,00 & 0,89 \\ 0,00 & 0,00 & 0,89 & 1,00 \end{pmatrix}$$

$$\rho_1 = \begin{pmatrix} 1,00 & 1,00 & 0,00 & 0,00 \\ 1,00 & 1,00 & 0,00 & 0,00 \\ 0,00 & 0,00 & 1,00 & 1,00 \\ 0,00 & 0,00 & 1,00 & 1,00 \end{pmatrix} \rightarrow \text{Diagram 2}$$

$$\rho'_1 = \begin{pmatrix} 1,00 & -0,11 & 0,00 & 0,00 \\ -0,11 & 1,00 & 0,45 & 0,00 \\ 0,00 & 0,45 & 1,00 & -0,11 \\ 0,00 & 0,00 & -0,11 & 1,00 \end{pmatrix}$$

$$\rho_2 = \begin{pmatrix} 1,00 & 0,00 & 0,00 & 0,00 \\ 0,00 & 1,00 & 1,00 & 0,00 \\ 0,00 & 1,00 & 1,00 & 0,00 \\ 0,00 & 0,00 & 0,00 & 1,00 \end{pmatrix} \rightarrow \text{Diagram 3}$$

Je ne sais pas comment obtenir les structures ioniques. Peut-être doit-on passer par une phase de création explicite de structures ioniques comme présenté dans la section 4.3.1, page 32 ?

4.4.2 Optimisation de géométrie

Pour l'instant, les géométries sont optimisées par un minimiseur de fonction à N dimensions. Les paramètres géométriques pris en compte sont :

- les distances de liaison dont la valeur d'équilibre est égale pour toutes les liaisons ;
- les angles de liaison dont la valeur d'équilibre est fixée à 120° .

La minimisation est assurée par un algorithme de type Powell que j'ai adapté à partir des routines en fortran 90 écrites durant mon DEA.

Il est probable que dans l'avenir, les atomes soient placés sur une grille hexagonale, comme cela se fait dans les programmes de dessins du type ChemDraw ou ChemDoodle. Le programme gagnerai en lisibilité. Par ailleurs, cela permettra de ne pas solliciter la batterie des dispositifs portatifs pour une tâche qui n'est qu'esthétique. Ce travail est très avancé sur la version de développement.

5 Réactivité du trans-1,2-disiloxybenzocyclobutène

Cette partie concerne un travail effectué en collaboration avec mes collègues du groupe StÉRÉO de l'iSm2, Laurent Commeiras et Jean-Luc Parrain. Ma contribution a été sollicitée pour déterminer un mécanisme réactionnel et proposer des modifications des réactifs pour améliorer les conditions réactionnelles. Pour la caractérisation des intermédiaires réactionnels et des produits, Béatrice Tuccio de l'institut des sciences radicalaires (ICR) est aussi impliquée dans ce projet.

Lors de travaux précédents, il a été observé que la réaction parasite du trans-1,2-disiloxybenzocyclobutène (**1**) avec O_2 qui donne le produit (**7**) peut consommer jusqu'à 40% du réactif (voir figure 5.1). Or, cette réaction est interdite par les règles de Wigner.¹ Plus précisément, (**1**) et O_2 peuvent réagir mais leur réaction donnera (**7**) dans un état excité triplet. C'est la transition de cet état triplet vers l'état singulet de (**7**) qui est interdite. Le problème se pose alors de savoir comment (**7**) peut être retrouvé parmi les produits. De plus, la réaction d'oxydation du trans-1,2-disiloxybenzocyclobutène, figure 5.2, a lieu avec un taux de conversion de 100%, en 6 heures à 40°C. La réaction a donc lieu rapidement dans des conditions douces. Or, la réaction analogue de O_2 avec le cyclobutène a lieu dans des conditions bien moins clémentes : la température doit être d'environ 200°C [38]. Quel est le mécanisme de cette réaction ? À quoi le chauffage sert-il ? Pourquoi la réaction interdite a-t-elle lieu ? C'est à ces trois questions que nous tenterons de répondre lors de cette étude.

5.1 Complémentarité expérience/théorie

On propose un mécanisme en trois étapes, figure 5.3 : (i) ouverture du cyclobutène, (ii) attaque de O_2 sur un carbone terminal puis (iii) croisement inter système (ISC pour Inter System Crossing), c'est-à-dire transition non radiative du triplet vers le singulet qui permet la fermeture du cycle à 6 (4 carbones et 2 oxygènes). On suppose que l'étape de chauffage permet l'ouverture du cycle à 4 atomes et que le croisement inter système a lieu rapidement. Ce mécanisme ne fait pas intervenir la stabilité relative des réactifs, (**1**)+ O_2 et du produit (**7**), car on suppose qu'une fois (**7**) formé, le processus inverse (*i.e.* passer de l'état singulet à l'état triplet) est impossible sans activation.

1. définition IUPAC : For both radiative and radiationless transitions, the principle that transitions between terms of the same multiplicity are spin-allowed, while transitions between terms of different multiplicity are spin-forbidden.

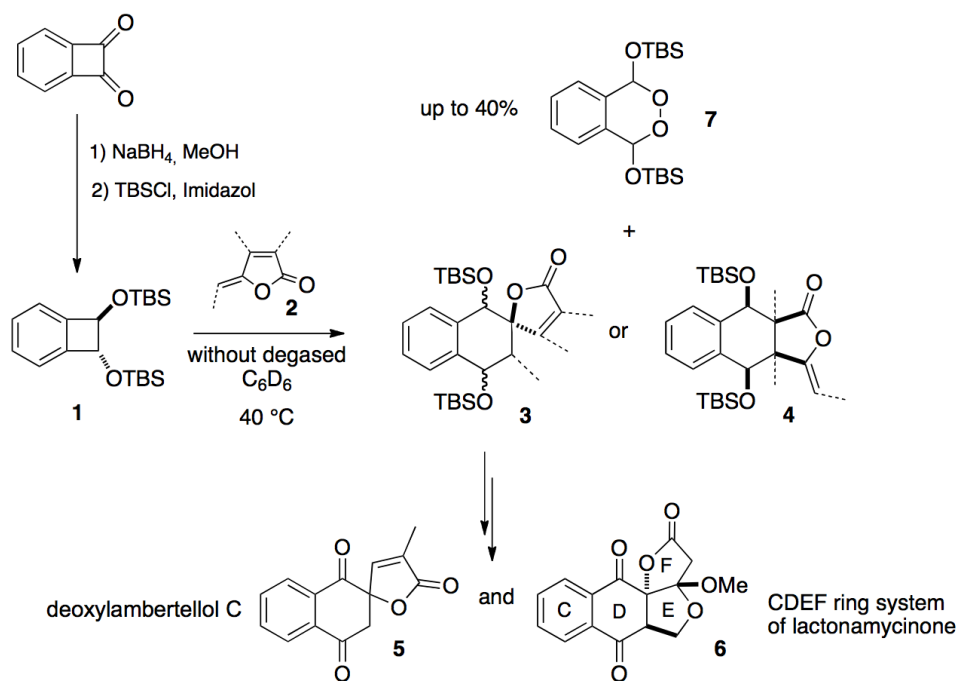


FIGURE 5.1 – Synthèse de lactonamycinone.

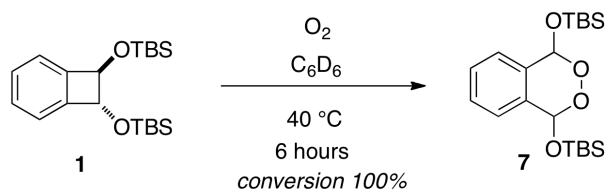


FIGURE 5.2 – La réaction entre (1) et O_2 a lieu rapidement dans des conditions douces.

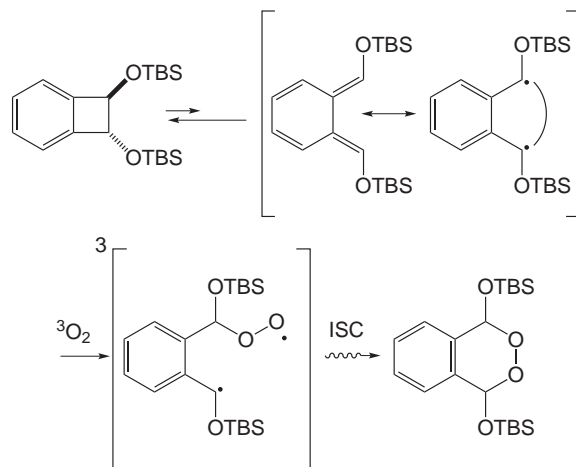


FIGURE 5.3 – Chemin réactionnel et trois étapes : (i) ouverture du cyclobutène, (ii) réaction avec O_2 et (iii) croisement inter système pour retomber sur la surface singulet.

Ouverture du cycle à 4

Le mécanisme d'ouverture et de fermeture du cycle à 4 peut être conrotatoire ou disrotatoire, voir figure ???. Il est bien connu que si le processus est thermique, l'ouverture du cyclobutène sera conrotatoire. [39]

Cette étape d'ouverture n'est *a priori* pas favorable pour deux raisons. Premièrement, l'ouverture du cyclobutène seul requiert une énergie d'activation de $35,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (figure. 5.4) qui correspond à une température d'environ 200°C [38–40]. La seconde raison est la perte d'aromaticité du cycle à 6 dans le processus d'ouverture du trans-1,2-disiloxybenzocyclobutène. Cette perte d'aromaticité est cependant en partie compensée par la libération de la tension du cycle à 6 par l'ouverture du cycle à 4. Nous avons calculé que la tension de cycle était dans le cas du trans-1,2-disiloxybenzocyclobutène de $5,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ soit qu'elle compensait environ $\frac{1}{4}$ de l'énergie d'aromaticité du benzène (évaluée à $20,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$). [41]

L'ouverture du trans-1,2-disiloxybenzocyclobutène ne peut se faire que par voie thermique car le rayonnement nécessaire à une ouverture photoactivée n'est pas fournie au système. Il s'agit alors de calculer la barrière de cette ouverture et de déterminer si elle est compatible avec les conditions expérimentales. La table 5.1 résume les résultats obtenus. Si l'on fait l'hypothèse que le mécanisme d'ouverture suit une loi cinétique du premier ordre, on obtient un temps de demi vie de l'ordre de l'heure ce qui est tout à fait compatible avec une réaction complète au bout de 6 heures.

Enfin, l'étape d'ouverture est validée par la spectroscopie UV/visible de **(1)**, **(7)** et **(9)** en accord avec les calculs de chimie théorique. Une observation est cruciale. Le trans-1,2-disiloxybenzocyclobutène est conservé dans un frigo aux alentours de 0°C . Lorsque le produit incolore est sorti du frigo, il prend une légère coloration jaune, voir figure 5.5. Pour déterminer quelle(s) molécule(s) seraient susceptibles de donner cette coloration au milieu, on calcule les premiers états singulets excités de **(1)**, **(7)** et **(9)**. La figure

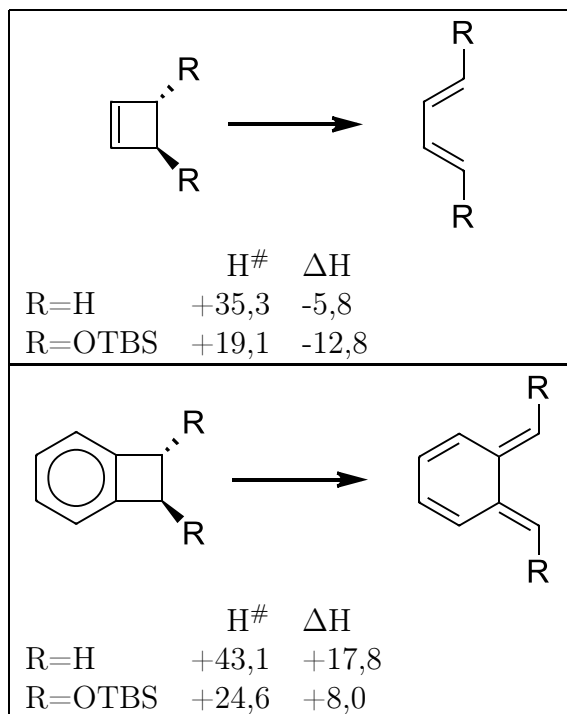


FIGURE 5.4 – Enthalpies d’activation et de réaction des réactions d’ouvertures du cyclobutène et du benzocyclobutène : influence des ligands et de l’aromaticité sur la réaction d’ouverture du cycle à 4. Énergies en kcal.mol⁻¹.

TABLE 5.1 – Paramètres cinétiques (variation d’entropie ΔS , d’enthalpie ΔH et constante de vitesse k) et temps de demi réaction ($t_{1/2}$) de la réaction d’ouverture du trans-1,2-disiloxybenzocyclobutène en fonction de la température (T) dans l’hypothèse d’une réaction élémentaire (loi de vitesse d’ordre 1). Le terme de variation d’enthalpie (ΔH) contient la partie électronique.

T (°C)	ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔH (J.mol ⁻¹)	k (s ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)
0	8.58	108738.16	1.55E-06	446603
10	8.68	108768.16	6.66E-06	104048
20	8.77	108798.16	2.61E-05	26550
30	8.85	108828.16	9.42E-05	7360
40	8.92	108848.16	3.16E-04	2193



FIGURE 5.5 – Le trans-1,2-disiloxybenzocyclobutène incolore à froid (à gauche) prend une légère coloration jaune à température ambiante (à droite).

5.7 montre que seul **(9)** absorbe aux alentours de 410 nm, qui est la longueur d'onde mesurée expérimentalement. Cette absorption dans le bleu donne une couleur vert/jaune au composé. De plus, **(9)** est la seule molécule à absorber vers 320 nm qui est aussi mesurée expérimentalement. Enfin, et c'est le plus spectaculaire, une bande d'émission vers 700 nm est détectée expérimentalement. Cette bande apparaît après une excitation à 320 nm. Or, seul **(9)** a un état triplet à 700 nm. On peut donc imaginer le scénario décrit dans la figure 5.6 :

1. excitation de S_0 vers S_2 calculée à 324 nm ;
2. S_2 et T_2 sont dégénérés : ISC ;
3. désexcitation radiative de T_2 vers T_1 ;
4. phosphorescence de T_1 vers S_0 .

À bien des égards, cette proposition est audacieuse mais elle permet d'expliquer la spectroscopie observée.

Si l'on considère que c'est **(9)** qui est responsable de la coloration, il faut soit admettre que le temps de demi réaction calculé à 20°C est surestimé, soit que l'absorption se fait avec un coefficient d'extinction molaire très élevé. La seconde hypothèse est très intéressante car elle permet d'expliquer deux autres faits expérimentaux : **(9)** n'est pas caractérisé en RMN, ni piégé et détecté en RPE comme nous allons le voir dans la section suivante.

Caractérisation de l'attaque de O_2 sur **(9)**

La seconde étape est caractérisée par les expériences de *spin trapping*, figure 5.8. Pour caractériser une espèce radicalaire à court temps de vie, on utilise des molécules capables de se lier rapidement à un centre radicalaire et de stabiliser le radical, c'est-à-dire augmenter le temps de vie de l'espèce radicalaire. Par la suite, l'espèce radicalaire stabilisée ou un produit de sa décomposition est détecté par RPE (résonance paramagnétique électronique). Dans le cas de la caractérisation de **(10)**, **(11)** se lie à l'oxygène porteur du radical mais pas au carbone. Il faut alors utiliser un autre piège à radicaux, **(12)** qui

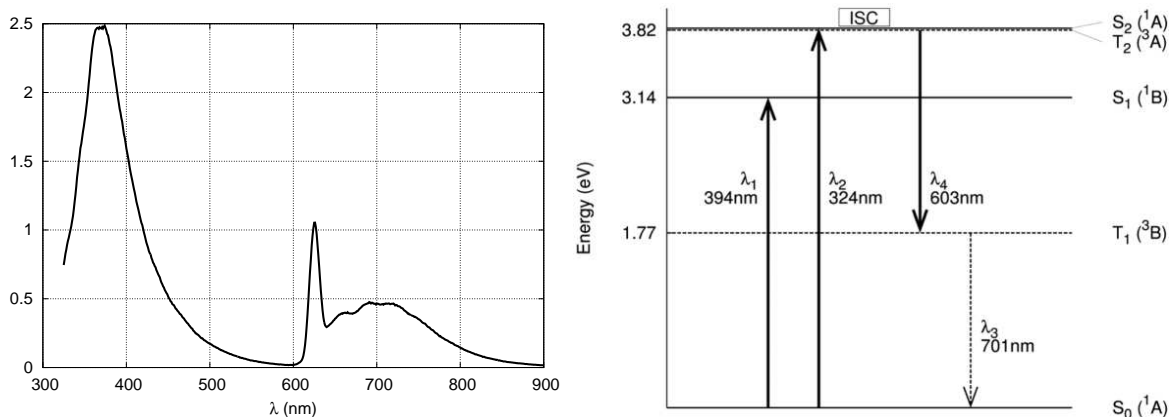


FIGURE 5.6 – À gauche : mise en évidence de la corrélation entre une excitation à 312 nm (vers S_2) et une large bande de désexcitation par phosphorescence autour de 700 nm. La bande intense vers 350 nm est la bande de désexcitation directe $S_2 \rightarrow S_0$ et la bande fine à 624 nm est l’harmonique de la longueur d’onde d’excitation. À droite : scénario proposé d’excitation et désexcitation de **(9)**. Les longueurs d’ondes sont calculées au niveau CC2/aug-cc-pVDZ. L’excitation à 394 nm donne lieu à une désexcitation directe qui n’est pas représentée sur le schéma.

lui se lie au carbone radicalaire, mais pas à l’oxygène. Les centres supposés radicalaires sont caractérisés, par la détection de **(15)** ou **(16)** qui proviennent de la décomposition des adduits postulés. Avec cette méthode, **(9)** n’est pas détecté. Ce n’est cependant pas une preuve du fait qu’il ne soit pas présent car les pièges à radicaux ne se lient pas forcément aux centres radicalaires. Par ailleurs, pour que le piégeage ait lieu, il faut que la cinétique de piégeage soit plus rapide que celle de recombinaison de **(9)** en **(1)**.

Fermeture du cycle à 6

Cette dernière étape est la plus évidente une fois que l’on est convaincu de l’existence de **(10)**. On montre que l’état fondamental de **(10)** est un triplet quasi dégénéré avec un singulet (la différence d’énergie est de 30 cm^{-1} soit moins de $0,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Ces deux états sont dégénérés sur une grande partie de surface d’énergie potentielle. Le croisement inter système (transition interdite) peut alors avoir lieu entre ces deux états. Dès que l’état singulet est atteint, la fermeture du cycle se fait de manière irréversible.

5.2 Perspectives

Ce travail a été l’occasion pour moi, enfin, de travailler avec des expérimentateurs qui m’ont permis de pratiquer la physico chimie de manière complète. Ils ont accepté de faire les expériences que je leur ai demandé de faire. J’ai même remis ma blouse pour faire les expérience d’UV visible : la phosphorescence de **(9)** était prévue par la théorie et je

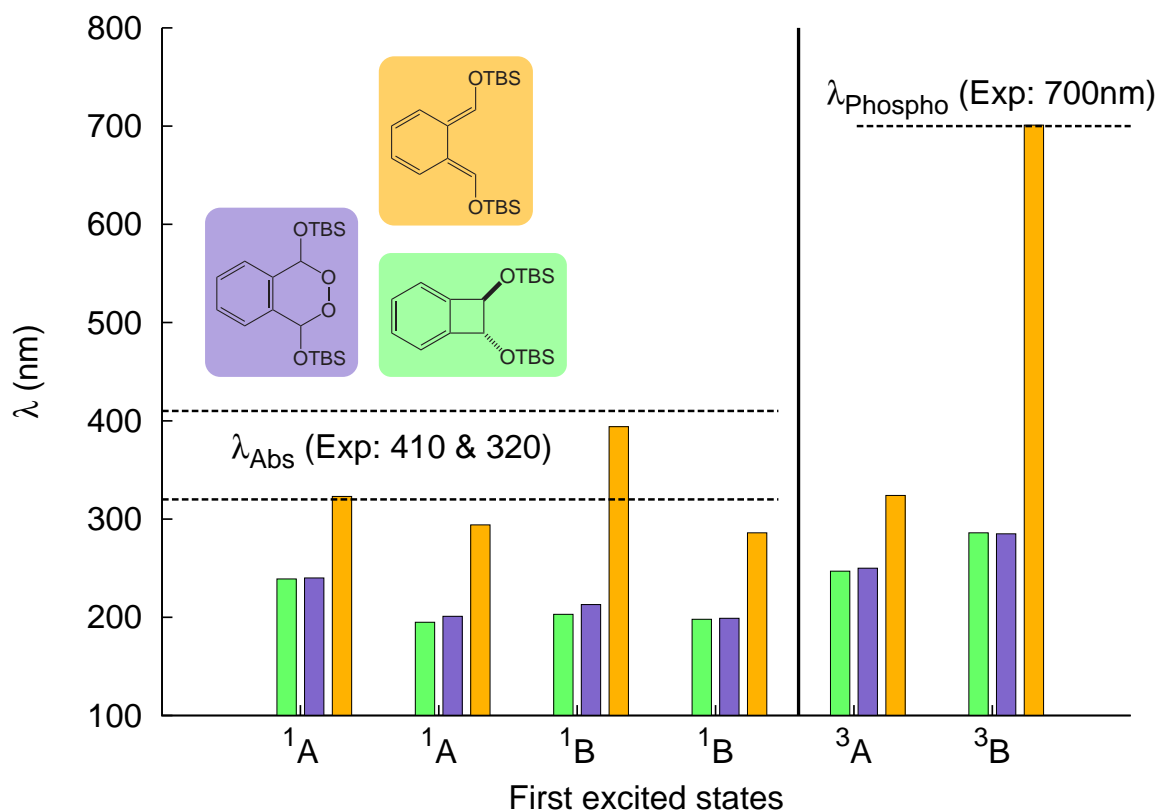


FIGURE 5.7 – Premières énergies d’excitation calculées (TD-DFT PBE0/def2-TZVP) des trois molécules susceptibles d’être présentes en concentration non négligeable dans le milieu réactionnel : le trans-1,2-disiloxybenzocyclobutène (**1**), sa forme ouverte (**9**) et le produit de la réaction (**7**). Seul le spectre de (**9**) peut expliquer les transitions d’absorption et de phosphorescence observées expérimentalement.

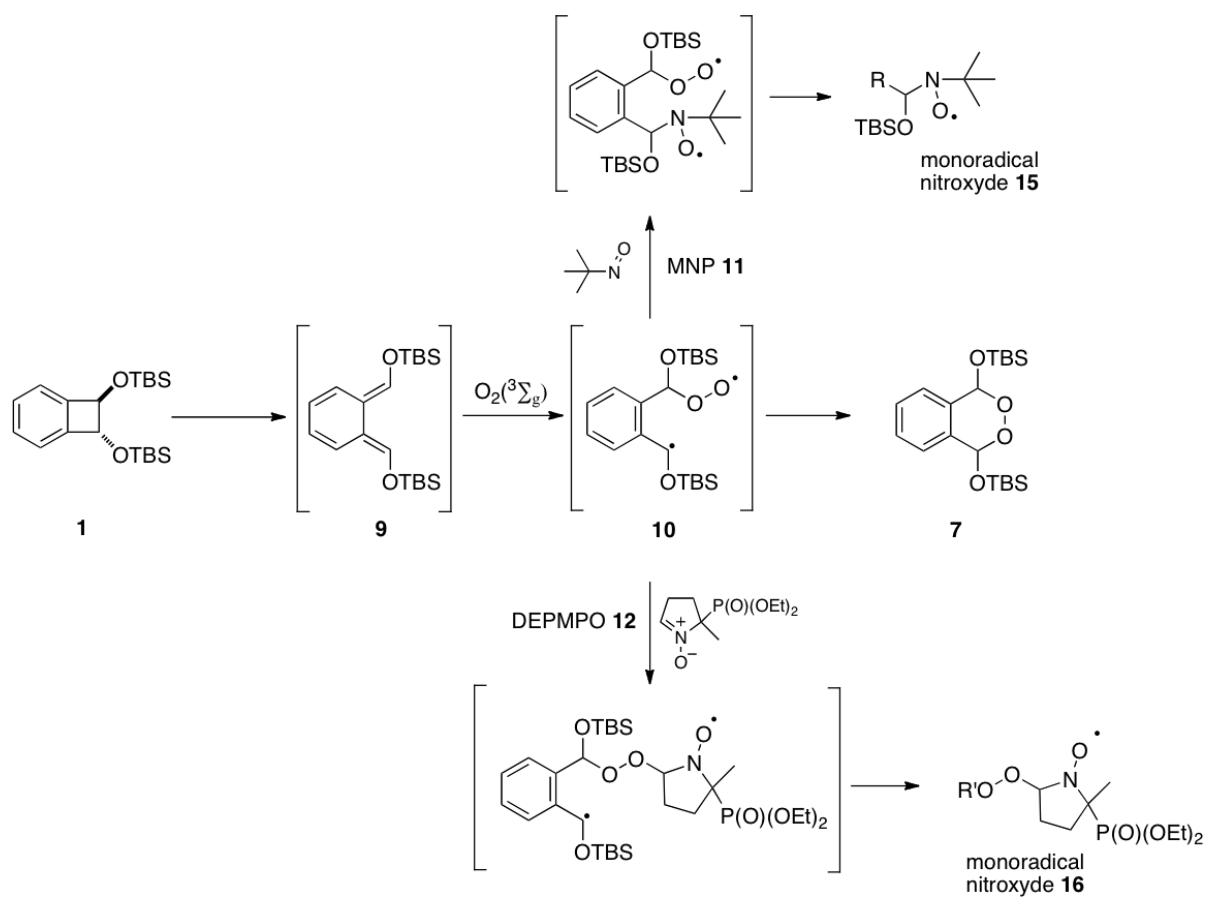


FIGURE 5.8 – Détection de l'intermédiaire de réaction (10) par des méthodes de spin trapping.

voulais m'assurer d'être là pour la première confirmation d'une de mes prédictions. Cette collaboration suit son cours et plusieurs étudiants en stage avec moi ont fait des études théoriques sur la manière d'optimiser la réaction en abaissant la barrière d'ouverture du trans-1,2-disiloxybenzocyclobutène. De plus, la même équipe interdisciplinaire dépose régulièrement des dossiers pour des projets de piégeage de radicaux par des dérivés du trans-1,2-disiloxybenzocyclobutène. À ce jour, la régularité des dépôts n'a eu d'égal que la régularité des refus. Ceci dit, il est très enthousiasmant de voir que les méthodes de la chimie théorique sont aujourd'hui capables d'expliquer autant de faits expérimentaux, de répondre aux questions de nos collègues expérimentateurs, de leur proposer des solutions qu'ils n'avaient pas forcément envisagées et de comprendre la complexité d'un mécanisme réactionnel très simple en apparence.

Perspectives

Ce document résume les quatre points principaux de mon travail au cours de ces dix dernières années : l'enseignement et trois thèmes de recherches que j'ai développés.

Pour ce qui est de l'enseignement, mon service a tendance à se stabiliser ces dernières années. La moitié de celui-ci est dédiée au module de chimie de première année, et l'autre moitié est faite d'encadrement de stages de licence et quelques heures de spectroscopie en master conditionnées à l'ouverture d'un parcours. Il me semble difficile d'obtenir mieux étant donné le faible nombre d'étudiants en sciences et le désintérêt pour notre discipline considérée comme trop mathématique, difficile, abstraite, etc. Cependant, on peut toujours trouver des étudiants assez atypiques pour décider de passer quelques temps dans nos laboratoires où, souvent, ils découvrent qu'ils aiment ça. J'adore lorsqu'ils découvrent que notre travail peut être intéressant et que ce qu'ils apprennent en cours peut effectivement leur servir. Ils découvrent aussi à cette occasion qu'ils ne maîtrisent pas vraiment les notions qu'ils ont vu et je crois déceler parfois un soupçon de regret de ne pas avoir assez travaillé (ou est-ce un transfert?). Quoiqu'il en soit, je dirige mon enseignement de plus en plus vers les UE dans lesquelles le contact avec les étudiants est direct (stages, petits groupes, etc.). Par ailleurs, je compte développer le plus possible mes cours vers le numérique avec les outils mis en place par notre université. J'espère être capable de proposer à nos étudiants des outils adaptés à la manière que l'on a d'apprendre aujourd'hui.

En ce qui concerne la recherche, l'avenir est assez contrasté. Les développements méthodologiques du type de ceux que j'ai fait avec les pseudo potentiels sont difficiles à mener. Sans support local ni une communauté à laquelle me raccrocher, je ne suis pas certain de pouvoir continuer longtemps à prendre du temps pour ce genre d'étude. De plus, les derniers travaux que j'ai faits sur les pseudo potentiels hybridés sont dans l'impasse.

Le développement de la boîte à outils $HULS$ fait aussi partie de ce dans quoi je souhaite m'investir. Outre la symétrie, il faudrait ajouter la possibilité de travailler en conditions périodique pour rendre l'outil utilisable par la communauté de la chimie des matériaux. Les calculs pouvant être coûteux, cela passe par une réécriture du cœur de l'application pour pouvoir déporter les calculs vers un serveur distant. Ce travail est en cours et je me forme à ce qu'il est convenu d'appeler HTML5 (HTML, CSS 3 et javascript).

Je compte développer mes interactions avec les expérimentateurs. Outre la collaboration avec mes collègues de synthèse organique dont j'ai présenté quelques aspects dans ce document, je travaille aussi avec Fabrice Duvernay et Teddy Butscher sur des questions de réactivité en milieu interstellaire. Ces travaux ont donné lieu à une publication acceptée au Monthly Notices of the Royal Astronomical Society. Très récemment, j'ai aussi été contacté par Isabelle Couturier et Nathalie Pietri pour comprendre les mécanismes de dégradation de molécules organiques par voie photochimique. Ces interactions sont en général riches d'enseignement et permettent de mettre en œuvre un large panel de techniques de chimie quantique. Je souhaite développer plus avant ce type d'interaction avec des expérimentateurs ouverts aux informations que les chimistes théoriciens peuvent apporter.

Bibliographie

- [1] J. F. Pacchioni, P. Fantucci, G. Giunchi, and J.-C. Barthelat. *Gazz. Chim. Ital.*, 110(4) :183–193, 1980.
- [2] G. Nicolas and Ph Durand. *J. Chem. Phys.*, 72(1) :453–463, 1980.
- [3] M. Dolg, P. Fulde, H. Stoll, H. Preuss, A. Chang, and R. M. Pitzer. *Chemical Physics*, 195(1–3) :71–82, 1995.
- [4] W. Liu, M. Dolg, and P. Fulde. *J Chem Phys*, 107 :3584, 1997.
- [5] L. Seijo, Z.Barandiaran, and E. Harguindey. *J Phys Chem*, 114 :118, 2001.
- [6] Michael Dolg, Peter Fulde, Wolfgang Küchle, Carl-Stefan Neumann, and Hermann Stoll. *J. Chem. Phys.*, 94(4) :3011–3017, 1991.
- [7] N. M. Edelstein, P. G. Allen, J. J. Bucher, D. K. Shuh, C. D. Sofield, N. Kaltsoyannis, G. H. Maunder, M. R. Russo, and A. Sella. *J. Am. Chem. Soc.*, 118(51) :13115–13116, 1996.
- [8] Andrew Streitwieser, Steven A. Kinsley, Chris Henry Jenson, and John T. Rigsbee. *Organometallics*, 23(22) :5169–5175, 2004.
- [9] Hanns-Dieter Amberger, Hauke Reddmann, and Frank T. Edelmann. *Journal of Organometallic Chemistry*, 690(9) :2238–2242, 2005.
- [10] C. H. Booth, M. D. Walter, M. Daniel, W. W. Lukens, and R. A. Andersen. *Phys. Rev. Lett.*, 95(26), 2005.
- [11] Gabor Balazs, F. Geoffrey N. Cloke, Jennifer C. Green, Robert M. Harker, Andrew Harrison, Peter B. Hitchcock, Christian N. Jardine, and Richard Walton. *Organometallics*, 26(13) :3111–3119, 2007.
- [12] Andrew Kerridge, Rosemary Coates, and Nikolas Kaltsoyannis. *J. Phys. Chem. A*, 113(12) :2896–2905, 2009.
- [13] Marc D. Walter, Corwin H. Booth, Wayne W. Lukens, and Richard A. Andersen. *Organometallics*, 28(3) :698–707, 2009.
- [14] Andrew Kerridge. *Dalton Trans.*, 42(46) :16428–16436, 2013.
- [15] Oliver Mooßen and Michael Dolg. *Chemical Physics Letters*, 594 :47–50, 2014.
- [16] Sigeru Huzinaga. *Can. J. Chem.*, 73(5) :619–628, 1995.
- [17] J. Drujon and Y. Carissan. *J. Comput. Chem.*, 34(1) :49–59, 2013.
- [18] F. R. Manby, P. J. Knowles, and A. W. Lloyd. *J. Chem. Phys.*, 115(20) :9144, 2001.
- [19] Petr Slavíček and Todd J. Martínez. *J. Chem. Phys.*, 124(8) :084107, 2006.

- [20] Christophe Raynaud, Iker del Rosal, Franck Jolibois, Laurent Maron, and Romuald Poteau. *Theor. Chem. Acc.*, 126(3-4) :151–163, 2010.
- [21] Gerald Knizia and Garnet Kin-Lic Chan. *J. Chem. Theory Comput.*, 9(3) :1428–1432, 2013.
- [22] Gerald Knizia. *J. Chem. Theory Comput.*, 9(11) :4834–4843, 2013.
- [23] Ireneusz W. Bulik, Gustavo E. Scuseria, and Jorge Dukelsky. *Phys. Rev. B*, 89(3) :035140, 2014.
- [24] Nicolas Goudard, Yannick Carissan, Denis Hagebaum-Reignier, and Stéphane Humbel, 2014.
- [25] Stéphane Humbel. *J. Chem. Educ.*, 84(6) :1056, 2007.
- [26] Denis Hagebaum-Reignier, Raphaël Girardi, Yannick Carissan, and Stéphane Humbel. *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM*, 817(1–3) :99–109, 2007.
- [27] Yannick Carissan, Denis Hagebaum-Reignier, Nicolas Goudard, and Stéphane Humbel. *J. Phys. Chem. A*, 112(50) :13256–13262, 2008.
- [28] Junichi Aihara. *J. Am. Chem. Soc.*, 98(10) :2750–2758, 1976.
- [29] Ivan Gutman, Milorad Milun, and Nenad Trinajstic. *J. Am. Chem. Soc.*, 99(6) :1692–1704, 1977.
- [30] Ivan Gutman, Milorad Milun, and Nenad Trinajstic. *Croat Chem Acta*, 48 :87–95, 1976.
- [31] Remi Chauvin and Christine Lepetit. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15(11) :3855–3860, 2013.
- [32] K. Balasubramanian. *J. Math. Chem.*, 7(1) :353–362, 1991.
- [33] L. J. Schaad and B. Andes Hess. *Chem. Rev.*, 101(5) :1465–1476, 2001.
- [34] Jean-Paul Malrieu, Mickaël Gicquel, Patrick W. Fowler, Christine Lepetit, Jean-Louis Heully, and Remi Chauvin. *J. Phys. Chem. A*, 112(50) :13203–13214, 2008.
- [35] Remi Chauvin, Christine Lepetit, Patrick W. Fowler, and Jean-Paul Malrieu. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12(20) :5295–5306, 2010.
- [36] E. D. Glendening and F. Weinhold. *J. Comput. Chem.*, 19(6) :593–609, 1998.
- [37] Michael Thomas Flanagan.
- [38] W. R. Roth, M. Biermann, H. Dekker, R. Jochems, C. Mosselmann, and H. Hermann. *Chem. Ber.*, 111 :3892–3903, 1978.
- [39] Michael B. Smith and Jerry March. John Wiley & Sons, 2007.
- [40] Fang Liu, Robert S. Paton, Seonah Kim, Yong Liang, and K. N. Houk. *J. Am. Chem. Soc.*, 135(41) :15642–15649, 2013.
- [41] Paola Nava and Yannick Carissan. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16(30) :16196–16203, 2014.