



Corrélations électroniques des acènes vers la limite de longue taille : étude par Monte Carlo quantique

Nicolas Dupuy

► To cite this version:

Nicolas Dupuy. Corrélations électroniques des acènes vers la limite de longue taille : étude par Monte Carlo quantique. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. Français. NNT : 2016PA066143 . tel-01398365

HAL Id: tel-01398365

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01398365>

Submitted on 17 Nov 2016

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

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

Université Pierre et Marie Curie

École Doctorale Physique et Chimie des Matériaux - ED397

Institut de minéralogie, de physique des matériaux et de cosmochimie - UMR 7590

**Corrélations électroniques des acènes
vers la limite de longue taille :
Étude par Monte Carlo quantique**

Thèse de doctorat présentée par :

Nicolas Dupuy

Pour obtenir le grade de :

Docteur de l'université Pierre et Marie Curie - Paris VI

Soutenue publiquement le 29 avril 2016 devant le jury composé de :

Mme	Marie-Bernadette Lepetit	Rapporteur
M.	Stefano Evangelisti	Rapporteur
M.	Rodolphe Vuilleumier	Examinateur
M.	Francesco Sottile	Examinateur
M.	Francesco Mauri	Directeur de thèse
M.	Michele Casula	Directeur de thèse

1	Introduction	5
1.1	La famille des acènes	6
1.2	Synthèse chimique	7
1.3	Structure électronique et propriétés chimiques	8
1.3.1	Le benzène comme unité de structure	8
1.3.2	Aromaticité	9
1.3.3	Alternance des longueurs de liaison	12
1.3.4	Caractère diradical	13
1.4	État électronique fondamental	14
1.4.1	Hypothèse du singulet de spin à couche ouverte des acènes à chaîne longue	14
1.4.2	Instabilité électronique aux bords - une question ouverte	17
1.4.2.1	DFT B3LYP : solutions restreintes et non restreintes	18
1.4.2.2	Analyse de l'état fondamental par traitements post Hartree-Fock déterministes	19
1.4.2.3	Le caractère multi-radical des acènes par DMRG (<i>Density matrix renormalisation group</i>)	21
1.4.2.4	Synthèse : quelle forme pour une fonction d'onde adéquate	23
1.5	Les états excités	23
1.5.1	Étude du gap S0 T1	26
1.5.2	L'excitation 1L_a (de type $\pi \pi^*$)	28
1.6	Quelle théorie pour d'écrire l'état fondamental des acènes ?	29
2	Méthodes	33
2.1	Le problème à N corps	33
2.2	Hamiltonien <i>ab initio</i>	34
2.3	Théorie de la fonctionnelle de la densité	36
2.3.1	Fonctionnelle LDA	38
2.3.2	Fonctionnelle B3LYP	39
2.3.3	Base d'orbitales	40
2.4	Méthodes Monte Carlo quantiques	41
2.4.1	Conditions optimales pour les méthodes QMC	43
2.4.2	Algorithme de Metropolis-Hasting	45
2.4.3	Monte Carlo Variationnel	48
2.4.4	Fonction d'onde	49
2.4.4.1	Facteur déterminantal et corrélations statiques	49
2.4.4.2	Facteur de Jastrow et corrélations dynamiques	53
2.4.4.3	État fondamental	56
2.4.4.4	États excités	59
2.4.5	Optimisation des fonctions d'onde	61
2.4.5.1	Optimisation de la partie déterminantale	65
2.4.6	Traitements des divergences au voisinage des nœuds	68

2.4.7	Convergence de l'optimisation stochastique et importance de moyenner les paramètres	70
2.4.8	Évaluation des forces et optimisation structurale en VMC	72
2.4.9	Méthode Monte Carlo diffusionnel régularisé sur réseau (LRDMC) .	76
3	Résultats	81
3.1	Anthracène	81
3.1.1	État électronique fondamental singulet neutre	82
3.1.2	L'états excité 1L_a	87
3.1.3	Énergie de première ionisation et affinité électronique	93
3.1.4	Relaxation géométrique	97
3.1.5	Structures zigzag et armchair. Comparaison avec le phénanthrène .	98
3.2	Énergétique de l'état à orbitales de bord résonnantes dans la molécule de pentacène	101
3.3	Les acènes au-delà de 3 unités de benzène	106
3.3.1	Évolution de la géométrie des singulets et triplets	107
3.3.2	Gap singulet-triplet sur un modèle mono-configurationnel	113
3.3.3	Gap singulet-triplet sur un modèle multi-configurationnel	115
3.3.4	Résonances HOMO-LUMO et singulet à couches ouvertes	119
3.3.5	Impact sur les densités et corrélations du choix du modèle de fonction d'onde	134
3.3.6	Modèle de fonction d'onde et géométrie	147
4	Conclusion	153
4.1	Résumé des résultats	153
4.2	Perspectives	160
A	Table des résultats de simulations QMC	163
	Table des résultats de simulations QMC	163
B	Données du pseudopotentiel	167
C	Paramètres des fonctions d'onde	169
	Remerciements	179
	Table des figures	181
	Bibliographie	189

Chapitre 1

Introduction

Les acènes font partie de la classe plus générale des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs), dont les éléments consistent en des arrangements de cycles de benzène. La recherche actuelle intensive autour du graphène a entraîné une résurgence d'intérêt pour ces éléments étudiés déjà en profondeur au 19ème et 20ème siècles. En effet parmi les HAPs se distinguent deux classes voisines, les acènes et les composés apparentés au phénanthrène. La périphérie de la première famille est comparable à un bord de nanoruban de graphène, monohydrogéné, de structure zigzag, tandis que la périphérie de la seconde famille est comparable à un bord de nanoruban de graphène monohydrogéné de structure *armchair*. Les réponses à de nombreuses questions ouvertes peuvent ainsi être recherchées en débutant par l'étude de ces composés de dimensions plus faibles. Ces questions peuvent concerter la stabilité relative des différentes structures de nanorubans de graphène (étudiée dans l'étude de WASSMANN et collab. [2010]), ou la rupture de symétrie de spin entre les deux bords des nanorubans de graphène de structure zigzag, monohydrogénés, liée à la possibilité de couches électroniques ouvertes, dont les effets d'un champ électrique transverse à la structure sont illustrés par la figure 1.1 issue des travaux de SON et collab. [2006].

La figure 1.1 illustre la transition théorique d'un régime isolant à un régime sélectivement (en spin) métallique (qualifié alors de *demi-métallique*) par application d'un champ électrique transverse aux bords d'un nanoruban de graphène. Les phénomènes intéressants de cette transition se manifestent sur les bords (zigzag) du ruban, où s'accumulent des électrons polarisés en spin. Cela implique une paire d'états de spin spécifique. Cette transition isolant vers demi-métal ouvre des perspectives en spintronique encourageant à mieux comprendre comment elle se produit. Ceci constitue une motivation suffisante pour étudier des structures plus simples et proches parentes telles que les acènes.

Après une brève présentation de la famille des acènes en section 1.1 et de leur synthèse chimique en section 1.2, nous introduirons en section 1.3 les phénomènes physiques et chimiques auxquels cette thèse s'intéressera. Les questions et connaissances théoriques actuelles seront expliquées dans les sections 1.4 où nous présenterons les questions concernant l'état électronique fondamental et 1.5 où nous présenterons les questions liées aux états excités.

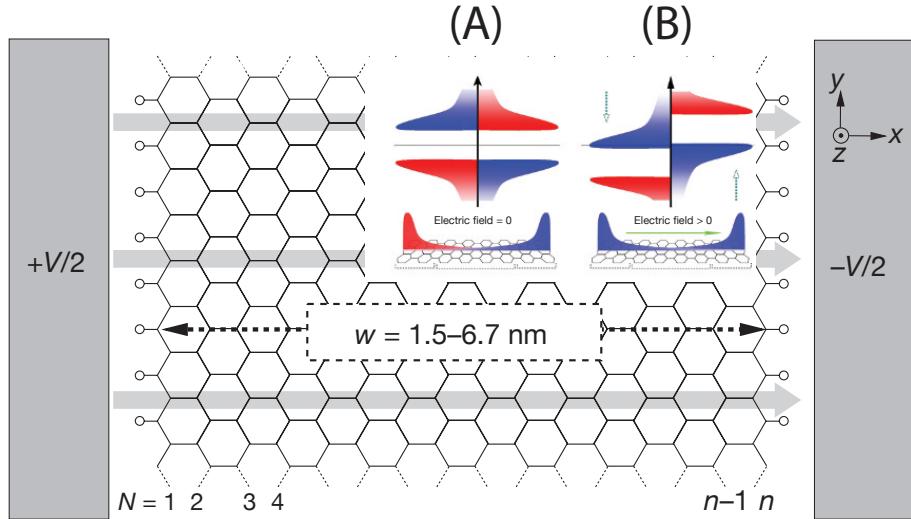


FIGURE 1.1 – Effet d'un champ électrique sur les électrons de spin \uparrow et \downarrow dans un nanoruban de graphène à bords zigzag, monohydrogénés (figures issues de l'article de SON et collab. [2006]). En l'absence de champ électrique (état (A)), l'état fondamental de la structure présente un gap entre les niveaux de conduction et de valence, \uparrow et \downarrow , tandis que l'application d'un champ électrique (état (B)) rend l'un des états de spin conducteur en refermant son gap, et l'autre état de spin isolant en ouvrant son gap.

1.1 La famille des acènes

Les acènes sont des composés organiques de formule brute $C_{4n+2}H_{2n+4}$ qui s'organisent en alignements de cycles aromatiques, tel que le montre la figure 1.2. Ces éléments ont été longuement étudiés expérimentalement, particulièrement par Erich Clar (1902-1987), jusqu'à l'heptacène, composé correspondant à $n=7$. La possibilité de les synthétiser au-delà de cette taille aura été longtemps débattue, leur extrême réactivité, croissante avec la longueur de chaîne, faisant obstacle. Leur grande réactivité les rend aussi chimiquement instables en milieu ambiant. Il est alors difficile de maintenir l'intégrité d'un échantillon d'acènes longs. Les éléments synthétisés se dégradent en d'autres produits avec une vitesse croissante avec le nombre d'anneaux. Les acènes sont cependant rendus attractifs par la richesse de leurs propriétés électroniques, et celle des dérivés obtenus par substitution d'un groupe radical à l'un des hydrogènes de l'acène. Le potentiel innovateur des acènes intervient dans de nombreux domaines pour des applications telles que des cellules photovoltaïques à rendements au-delà des limites précédemment établies [ZIMMERMAN et collab., 2010] ou pour des questions de spintronique [PILEVARSHAHRI et collab., 2011]. Ces matériaux ont largement profité de l'engouement pour la recherche autour du graphène et les informations obtenues sur ce dernier restent profitables à l'étude des acènes qui peuvent être perçus comme des fils limités de graphènes, avec une épaisseur réduite à l'unité fondamentale.

Cette famille débute par le benzène, unité constitutive qui sera discutée plus longuement en section 1.3 en liaison avec les travaux de cette thèse. Le naphtalène ($n=2$) et l'anthracène ($n=3$) se trouvent naturellement dans le goudron, à l'état de trace dans les gaz d'échappement, intéressent les astrophysiciens pour lesquels les données spectrales fournissent des

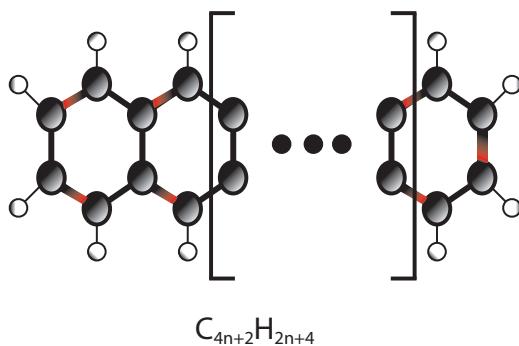


FIGURE 1.2 – Géométrie des acènes.

informations utiles. L’anthracène a été choisi comme point de départ pour cette thèse car c’est à partir de trois cycles de benzène que l’on peut mettre en parallèle deux géométries : l’une aux bords *zigzag* (anthracène) et l’autre aux bords *armchair* (phénanthrène). Les composés suivants (tétracène, pentacène, hexacène, heptacène, octacène et nonacène) étudiés dans cette thèse n’apparaissent plus à l’état naturel et nécessitent des techniques de synthèse toujours plus élaborées avec l’augmentation de leur longueur, ce qui fera l’objet de la discussion de la section qui suit.

1.2 Synthèse chimique

Les acènes sont déjà intensivement étudiés expérimentalement et théoriquement en fin du 19ème siècle et au 20ème siècle. Les acènes jusqu’à l’anthracène existent à l’état naturel et peuvent être extraits par exemple du goudron de houille, cependant les composés à chaînes plus longues nécessitent d’être synthétisés. Clar décrit les différentes étapes menant à leur synthèse dans son ouvrage [CLAR, 1964]. Elles consistent principalement en des étapes de réduction de quinones (composés aromatiques comprenant un nombre pair

de groupes $\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{C} \end{array}$) ou autres composés oxygénés, déshydrogénations, et des réactions d’annélation permettant d’obtenir les chaînes les plus longues. La synthèse à l’époque de Clar s’arrête à l’heptacène, qu’il décrit comme impossible à obtenir à l’état pur à cause de son énorme réactivité. Les composés au-delà de l’octacène sont discutés théoriquement mais Clar estime que leurs chances de synthèse sont faibles. Ils sont cependant obtenus jusqu’au nonacène par TÖNSHOFF et BETTINGER [2010] via des techniques isolant les réactifs dans une matrice de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) à basse température. D’autres procédés permettent d’obtenir des composés voisins tel que l’heptacène fonctionnalisé [PAYNE et collab., 2005] qui reste stable sous forme cristalline jusqu’à une semaine exposé à l’air et à la lumière.

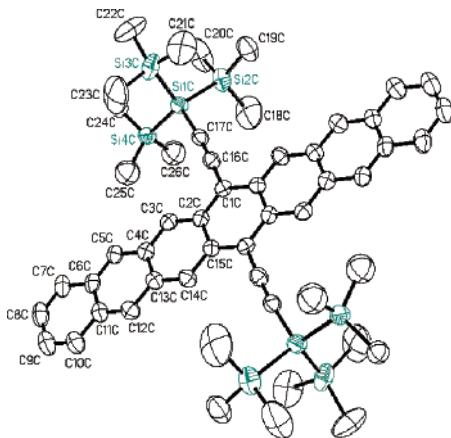


FIGURE 1.3 – Heptacène stabilisé par fonctionnalisation, figure issue de PAYNE et collab. [2005]

La forte réactivité des acènes est à l'origine des difficultés apparaissant avec l'augmentation de la longueur de leur chaîne. La section suivante examinant théoriquement et de façon générale leur structure électronique nous permettra de comprendre l'origine de leur réactivité.

1.3 Structure électronique et propriétés chimiques

Les acènes sont composés d'atomes de carbone et d'hydrogène. La physique des acènes se comprend essentiellement en étudiant le comportement électronique induit par les électrons de valence, fournis par les atomes de carbone. D'un point de vue chimique, chaque carbone de ces systèmes apporte trois orbitales hybrides (sp^2) et une orbitale p_z . Les trois premières donnent naissance à trois liaisons notées σ , formant des angles chacun voisins de 120°, entraînant la forme hexagonale des unités benzéniques. Les orbitales p_z forment des liaisons notées π , en hybridant leurs lobes orientés hors du plan de la molécule. L'unité de base des acènes est le cycle benzénique. Les acènes héritent de l'importance des résonances entre électrons p_z . Le benzène suit les symétries du groupe D_{6h} (engendré par la symétrie du plan de l'hexagone et les rotations d'angle $k\pi/3$ par rapport à l'axe traversant le centre de l'hexagone), mais l'allongement de la structure induit une rupture de symétries changeant ce groupe en D_{2h} (les rotations selon l'axe traversant le centre de la molécule sont cette fois d'angles $k\pi$ uniquement) dès le naphtalène. Cette rupture s'accompagne d'effets physiques apparaissant à la fois sur la géométrie du squelette et sur le comportement électronique.

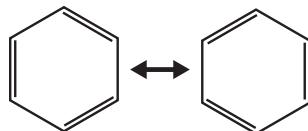
1.3.1 Le benzène comme unité de structure

Le benzène (C_6H_6) constitue l'unité de base des acènes. La connaissance et la compréhension de sa physique permettent de prévoir les propriétés communes ou différentes des acènes. En effet ces derniers hériteront de propriétés du benzène dues aux ressemblances locales, tandis que d'autres propriétés disparaîtront à cause des brisures de symétries par

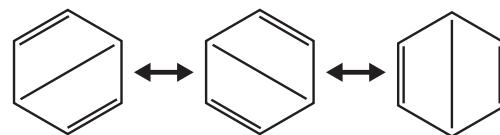
allongement de la chaîne.

Le benzène forme un hexagone régulier. Il est clairement établi expérimentalement que sa structure ne subit pas de distorsion (voir par exemple les mesures de TAMAGAWA et collab. [1976] combinant diffraction d'électrons et étude du modèle de rotateur rigide), ainsi chaque liaison C-C mesure 1,39 Å, chaque liaison C-H mesure 1,09 Å et chaque angle de l'hexagone mesure 120°. L'étude des orbitales moléculaires montre un fort caractère résonnant entre les six électrons impliqués dans les liaisons π .

Le benzène forme un réseau de sites carbone engendrant une famille de graphes de liaisons π . L'image RVB (*resonnating valence bond* [PAULING et WHELAND, 1933]) lui est particulièrement bien adaptée. En dépit de l'ancienneté de l'approche RVB, son application récente aux matériaux supraconducteurs de type La_2CuO_4 [ANDERSON, 1987] montre son efficacité. Son intérêt dans cette thèse sera particulièrement apparent dans le modèle Jastrow antisymmetrized geminal power 2.4.4 à travers l'utilisation de la géminale, générant toutes les paires entre sites. La contribution majoritaire est attribuée aux résonances entre les deux structures dites de Kekulé (Figure 1.4a).



(a) Résonances dans le modèle de Kekulé



(b) Résonances dans le modèle de Dewar

FIGURE 1.4 – Diagrammes de Lewis des modèles de Kekulé et Dewar. Les atomes de carbones se situent aux angles de l'hexagone. Les segments représentent une liaison impliquant deux électrons. Les doubles liaisons sont représentées par des segments dédoublés. Chaque carbone est relié à un hydrogène dont la liaison est non représentée, et doit ensuite former trois autres liaisons. Les liaisons π , à l'origine des doubles liaisons et des liaisons diamétrales dans le modèle de Dewar, sont à l'origine de la multiplication des diagrammes, témoins des résonances dans le benzène.

La considération des trois autres structures dites de Dewar (Figure 1.4b) caractérisées par une liaison π reliant des carbones diamétralement opposés affine encore le modèle d'une molécule stabilisée par résonances. Ces résonances continuent d'exister dans les acènes et donnent une extrême importance à la notion d'aromaticité dont nous allons discuter maintenant.

1.3.2 Aromaticité

Les résonances entre électrons p_z apportés par les atomes de carbone dans les cycles benzéniques gardent leur importance dans les acènes donnant alors naissance à la notion d'aromaticité. Quantitativement, l'aromaticité peut se définir comme l'abaissement d'énergie due aux résonances entre électrons p_z lors de la formation d'un sextet de Clar (Figure 1.5). La physique est cependant plus complexe dans les acènes que dans le benzène, les liaisons entre atomes de carbones voisins perdant leur caractère équivalent. Ainsi ces liaisons

seront différentes à la périphérie de la molécule ou en son intérieur, et seront différentes aussi en fonction de leur éloignement du centre de symétrie de la molécule.

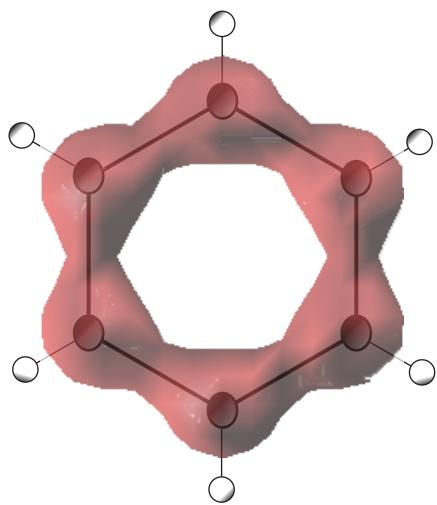


FIGURE 1.5 – Sextet de Clar issu des résonances entre six électrons p_z dans le benzène.

autrement dit d'un anneau benzénique (indiqué par un cercle à l'intérieur de hexagones des représentations des molécules par diagrammes).

Les liaisons σ gardent leur rigidité dans les acènes, maintenant la structure hexagonale des anneaux qui les composent. Les longueurs de liaison et les angles entre carbones voisins sont cependant modulés par la rupture d'équivalence entre sites carbone et l'abaissement de symétrie de D_{6h} à D_{2h} . L'approche de Kekulé permet de prévoir qualitativement la force de chaque liaison entre sites carbones voisins. Plus une liaison entre carbones voisins sera représentée comme double dans l'ensemble des schémas de Kekulé, plus elle sera forte (figure 1.6). De plus, lorsque deux schémas de Kekulé ne diffèrent que d'une rotation des doubles liaisons dans un cycle aromatique nous obtenons une stabilisation supplémentaire de la molécule par formation d'un sextet de Clar (Figure 1.5),

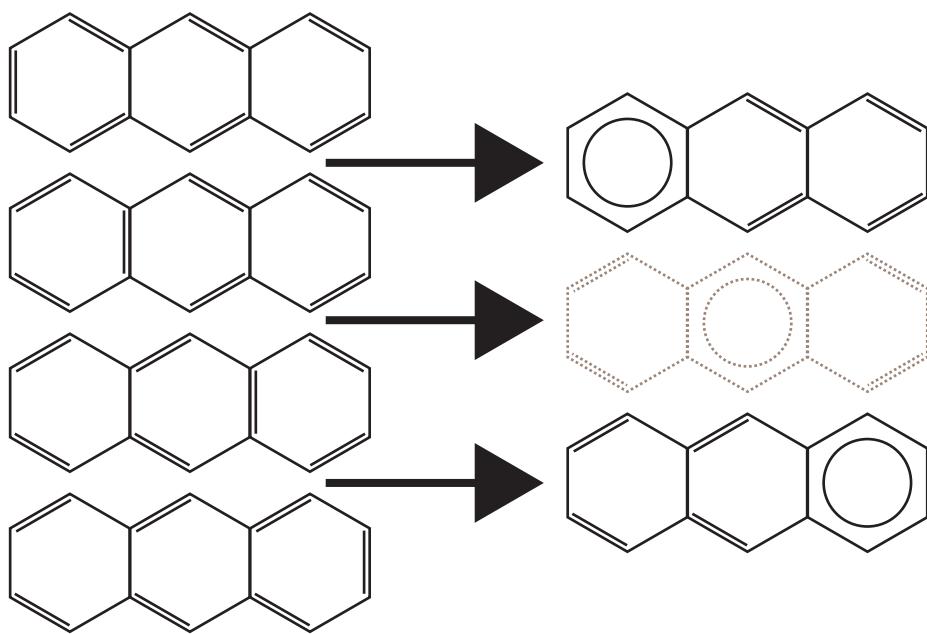


FIGURE 1.6 – Résonances entre schémas de Kekulé. Le taux d'apparition de doubles liaisons entre deux sites détermine sa force. Des paires de schémas peuvent se synthétiser en cycles de Clar. L'anthracène ne peut présenter simultanément plus d'un cycle de Clar sur un même diagramme. Sur les figures de droite, nous avons employé des pointillés pour attirer l'attention sur le risque de double comptage des structures (chaque figure de gauche n'apparaît que dans une figure de droite à trait plein, mais en ajoutant la figure en pointillés les deux figures de gauche servant à la construire apparaissent alors dans plusieurs figures de droite).

L'abaissement en énergie cinétique que leur confère l'extrême délocalisation de ces orbitales explique leur stabilité. Plus une structure peut former de sextets de Clar, plus elle est stable. Ceci explique la relative stabilité du phénanthrène par rapport à l'anthracène (Figure 1.7)

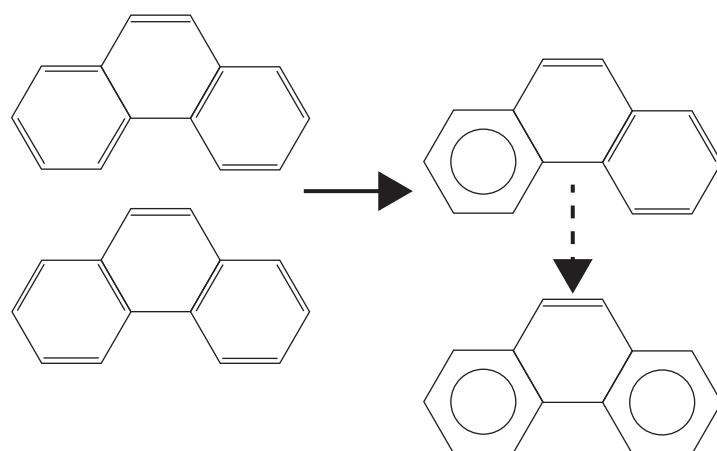


FIGURE 1.7 – Le phénanthrène peut être représenté par deux cycles de Clar simultanément présents, ce qui explique sa stabilité sur l'anthracène.

1.3.3 Alternance des longueurs de liaison

L'inéquivalence entre les différentes liaisons reliant les atomes de carbone entre eux induit une distorsion des hexagones formant les cycles aromatiques qui perdent alors leur régularité. L'étude des irrégularités de longueur de liaisons dans les matériaux à base de carbone a une importance générale dans de nombreux domaines, jusqu'à affecter les sciences du vivant où le carbone revêt une importance particulière. Citons par exemple la rhodopsine. Cette protéine photosensible subit un changement de structure lors de son excitation par un photon à l'endroit d'un chromophore, noté RPSB (Retinal protonated Schiff-base). Cette transformation joue un rôle crucial dans le phénomène de vision, et l'alternance des longueurs de liaison joue un rôle important dans la modulation de l'absorption optique [COCCIA et collab., 2013].

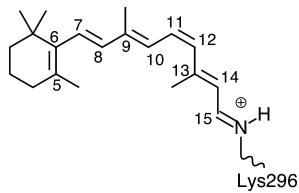


FIGURE 1.8 – Chromophore RPSB subissant un changement de conformation intervenant dans les phénomènes de vision (source : [COCCIA et collab., 2013])

Dans les composés aromatiques, l'image RVB constitue un outil prédictif efficace. En comparant les proportions dans lesquelles apparaît chaque double liaison, relativement à l'ensemble des schémas de Kelulé d'une structure donnée, nous obtenons une idée de l'écart relatif à la longueur moyenne de toutes les liaisons entre carbones voisins. En première approximation, pour deux carbones voisins donnés, plus ils présenteront de doubles liaisons, plus la densité électronique entre eux sera grande, et plus la liaison en sera raccourcie. Pour chaque schéma, une double liaison sera suivie d'une simple liaison. Cette alternance se répercute en moyenne, induisant une alternance de force des liaisons qui se traduit géométriquement au niveau de la structure en une alternance de longueur des liaisons voisines (Figure 1.9).

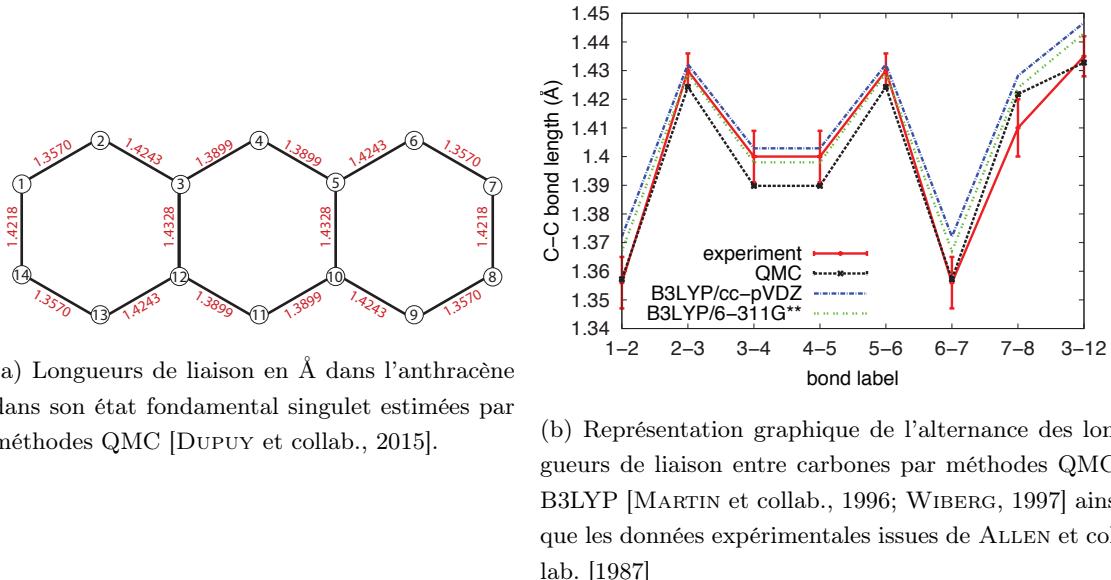


FIGURE 1.9 – Illustration de l'alternance des longueurs de liaison par l'exemple de la molécule d'anthracène.

1.3.4 Caractère diradical

Nous avons souligné les difficultés de synthèse liées au caractère réactif des acènes. Nous avons remarqué qu'il aura fallu attendre les techniques expérimentales actuelles pour parvenir à synthétiser les éléments au-delà de l'heptacène. Cette réactivité est communément interprétée comme une manifestation du caractère radical des acènes, étudié en particulier par HACHMANN et collab. [2007] sur la série allant de deux à douze cycles (1.10) par méthode CASCI (complete active space configuration interaction) résolue par DMRG (density matrix renormalisation group).

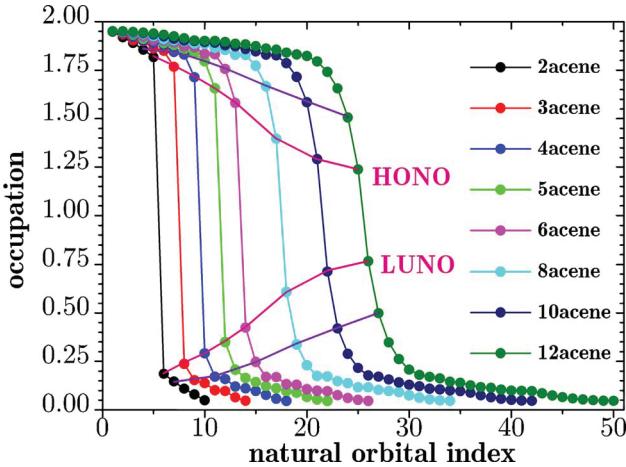


FIGURE 1.10 – Occupations d’orbitales naturelles pour la série des acènes de deux à douze anneaux benzéniques [HACHMANN et collab., 2007]. Le niveau HONO (*highest occupied natural orbital*) est pour chaque acène l’orbitale naturelle (au sens de [HACHMANN et collab., 2007]) occupée la plus haute dans une vision mono-configurationnelle. Dans cette étude, en corrélant les électrons selon un point de vue multi-configurationnel, les niveaux LUNO (*lowest unoccupied natural orbital*) acquièrent une occupation non nulle comme présentée.

Le caractère radical d’un élément chimique est quantifié par le nombre d’électrons non appariés sur sa couche externe (autrement dit le nombre d’orbitales ayant une occupation inférieure à deux sur la figure 1.10) . Pour une structure radicale à nombre pair d’électrons, une description mono-configurationnelle peut suffire si elle est polarisée en spin. Cependant une structure singulet nécessite une description multi-configurationnelle (plusieurs déterminants de Slater) afin d’éviter les brisures de symétries non physiques induites par les occupations d’orbitales différentes des deux groupes d’électrons \uparrow et \downarrow dans chaque configuration. Le caractère radical des acènes ouvre alors le débat sur la possibilité d’un état électronique singulet à couches ouvertes pour les acènes dont nous allons discuter maintenant.

1.4 État électronique fondamental

1.4.1 Hypothèse du singulet de spin à couche ouverte des acènes à chaîne longue

Nous avons parlé du caractère diradical des acènes et de leur réactivité à plusieurs reprises. Ces phénomènes chimiques constituent une motivation forte pour l’étude du comportement électronique de ces matériaux. Nous avons précédemment décrit un radical comme une espèce possédant des couches électroniques partiellement remplies. Ceci est le cas en particulier pour les espèces à nombre impair d’électrons et, parmi les espèces qui possèdent un nombre pair d’électrons, celles qui sont polarisées en spin. La description du caractère radical d’un singulet de spin est moins immédiate. Dans le cas d’un singulet, avec

l'apparition de couches ouvertes, c'est-à-dire des orbitales partiellement remplies, les électrons des groupes de spin \uparrow et \downarrow occupent différentes orbitales dans certains déterminants de Slater. Ceci brise la symétrie de spin au sein d'un seul déterminant de Slater. Cette symétrie permettant d'avoir un état singulet pur (c'est-à-dire une fonction d'onde qui soit vecteur propre de l'opérateur S^2 de valeur propre nulle) peut être retrouvée par l'emploi de multiples configurations.

L'étude de BENDIKOV et collab. [2004] compare (Table 1.1) les énergies des acènes de six à dix cycles par des méthodes DFT (*density functional theory*) avec fonctionnelle RB3LYP (*Restricted B3LYP*) et UB3LYP (*Unrestricted B3LYP*, où par opposition au RB3LYP, la contrainte imposant l'égalité des orbitales occupées par les électrons de spin \uparrow et \downarrow est supprimée) dont nous parlerons davantage en section 2. L'étude compare en particulier l'écart en énergie entre les états triplet de spin et les états singulet en fonction de la longueur de l'acène. Cette question découle de l'extrapolation des données expérimentales de [ANGLIKER et collab., 1982], suggérant un état triplet dès l'octacène (figure 1.11). Les calculs R/U B3LYP effectués sur l'état singulet permettent de comparer les énergies d'un modèle mono-configurationnel à couches fermées ou à couches ouvertes. Les résultats de ces simulations montrent que les triplets du nonacène et du décacène ont des énergies inférieures à celles des singulets à couches fermées des molécules correspondantes, mais les calculs UB3LYP (menant au singulet à couches ouvertes) abaissent significativement l'énergie des singulets jusqu'à les rendre favorables aux triplets sur tous les acènes étudiés.

molecule	$\Delta(T\text{-OS})$	$\langle S^2 \rangle$	$\Delta(OS\text{-CS})$	$\Delta(T\text{-CS})$	Fonctionnelle/base
Hexacene	0.44665	0.26	-0.03469	0.412	B3LYP/6-31G(d)
Heptacene	0.3079	0.80	-0.1171	0.1908	B3LYP/6-31G(d)
	0.2212	0.13	-0.01735	0.2038	PW91/6-31G(d)
	0.2212	0.21	-0.02168	0.1995	BPW91/6-31G(d)
Octacene	0.2515	1.08	-0.2255	0.02602	B3LYP/6-31G(d)
	0.1258	0.67	-0.05637	0.06938	BPW91/6-31G(d)
Nonacene	0.2385	1.26	-0.3426	-0.1041	B3LYP/6-31G(d)
	0.07806	0.98	-0.1258	-0.0477	BPW91/6-31G(d)
Decacene	0.2472	1.42	-0.45099	-0.2038	B3LYP/6-31G(d)
	0.06505	1.10	-0.2775	-0.2125	BPW91/6-31G(d)

TABLE 1.1 – Table des écarts d'énergie (issus des travaux de BENDIKOV et collab. [2004]) entre singulets à couches fermées (CS - *closed shell*), singulets à couches ouvertes (OS - *open shell*) et triplet (T) en eV. $\langle S^2 \rangle$ mesure la contamination de spin de l'état OS (Doit prendre la valeur 0 pour un singulet sans contamination tandis qu'un triplet aurait la valeur 2).

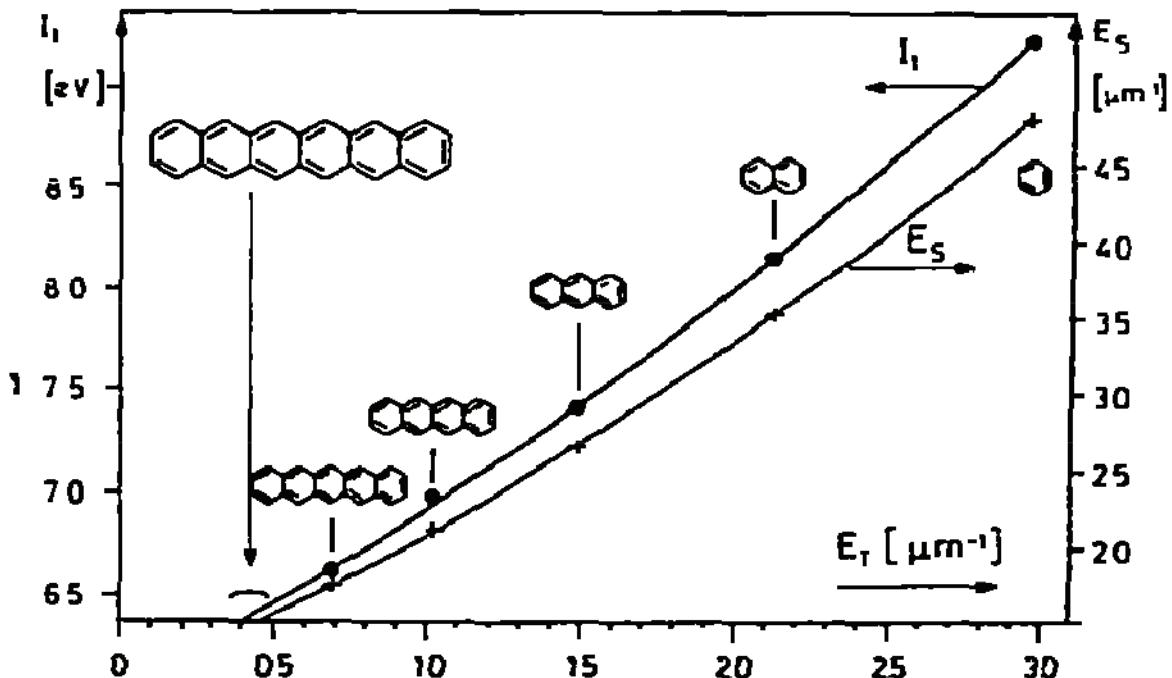


FIGURE 1.11 – Figure issue de l'étude de [ANGLIKER et collab., 1982] présentant les corrélations entre gap singulet-triplet et énergie d'ionisation. L'extrapolation des données suggère un état fondamental triplet à partir de l'octacène

Un résultat marquant de cette étude est l'allure des orbitales de valence des formes singulet à couches ouvertes prévues pour acènes de chaîne longue. Sur l'exemple du décacène présenté dans cet article (Figure 1.12) nous voyons deux orbitales d'allures symétriques entre elles, chacune fortement localisée sur un bord.

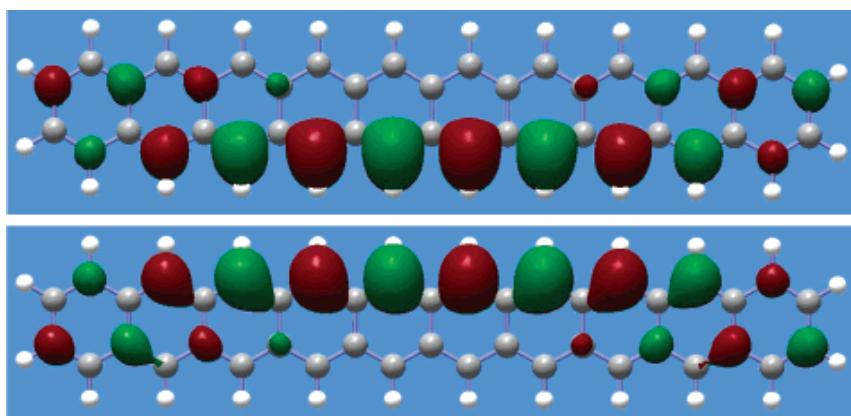


FIGURE 1.12 – Paire d'orbitales dégénérées en énergie obtenue par BENDIKOV et collab. [2004] par méthode UB3LYP

La forme singulet de cette molécule semble obtenir des bénéfices énergétiques de la localisation d'électrons de spin opposés chacun vers un bord différent de l'acène. Cependant, ce

phénomène se produit pour une forme qui, comme nous l'avons précisé en début de discussion, n'est pas un singulett parfaitement pur, la valeur de $\langle S^2 \rangle$ s'écartant significativement de 0 pour l'octacène (1.08 en B3LYP), le nonacène (1.26 en B3LYP), et le décacène (1.42 en B3LYP), et nécessiterait d'être rééquilibré par d'autres configurations pour retrouver rigoureusement sa symétrie de singulett.

Une piste prometteuse pour comprendre le rôle de cette localisation vers les bords des acènes apparaît en constatant que des orbitales, de la même façon localisées vers les bords des acènes, se forment par combinaisons linéaires des orbitales HOMO et LUMO obtenues par méthode DFT restreinte. La figure 1.13 montre dans le cas de l'heptacène comment à partir de ce couple d'orbitales respectant parfaitement le groupe de symétrie de la molécule nous retrouvons une paire d'orbitales similaire à celles obtenues par les calculs B3LYP non restreints de M. Bendikov.

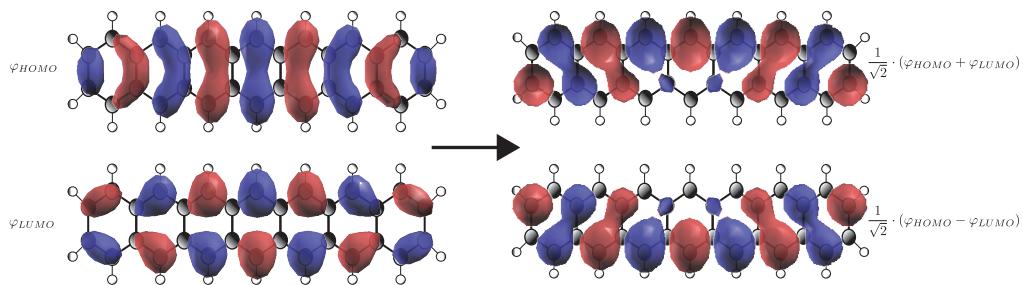


FIGURE 1.13 – Par combinaisons linéaires des orbitales HOMO et LUMO issues de simulation DFT restreinte nous obtenons des orbitales localisées sur les bords de la molécule similaires à celles obtenues par M. Bendikov par calculs UB3LYP

Ce constat nous permet de penser que les effets qui ont permis au singulett de redevenir favorable au triplet lorsque l'on passe de calculs RB3LYP à UB3LYP peuvent être obtenus sans brisure de symétrie par l'emploi d'une forme adaptée multi-configurationnelle qui contient les deux composantes HOMO et LUMO. L'apparition d'états électroniques localisés aux bords des acènes peut donc être envisagée comme conséquence d'une fermeture ou d'une réduction du gap HOMO-LUMO avec l'accroissement de la chaîne. Ceci nous conduit à nous demander si une localisation particulière d'électrons aux bords des acènes joue encore un rôle lorsque l'on adopte une approche multi-référence incorporant des orbitales au-dessus du niveau HOMO, ce dont nous allons discuter maintenant.

1.4.2 Instabilité électronique aux bords - une question ouverte

Les acènes de longueur croissante constituent un modèle tendant vers un fil formé par des cycles benzéniques. Nous pouvons nous demander si dans un tel modèle unidimensionnel les électrons de conduction circuleraient de façon classique, sans distinction liée au spin, ou s'il pouvait y avoir apparition de deux canaux pour les spins \uparrow et \downarrow . Les articles de SON et collab. [2006] et BENDIKOV et collab. [2004] nous permettent d'imaginer la possibilité d'un courant polarisé en spin dans deux canaux distincts localisés de part et d'autre de la chaîne formée par les anneaux benzéniques.

La situation présentée par M. Bendikov nous encourage à penser la physique des acènes à longue chaîne comme un problème de Hubbard à deux sites (les deux bords de la molécule étudiée) à fortes corrélations. Deux orbitales dégénérées en énergie occupent chacune un bord de l'acène et plusieurs remplissages peuvent être envisagés. Nous référençons ici chacune des orbitales localisées sur les bords par *left* et *right* :

$$|left\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|HOMO\rangle + |LUMO\rangle) \quad (1.1)$$

$$|right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|HOMO\rangle - |LUMO\rangle) \quad (1.2)$$

À partir de ces orbitales nous pouvons construire :

- La situation présentée par Bendikov, ici symétrisée pour obtenir un singulet pur (composé de deux déterminants à couches ouvertes) :

$$|\uparrow\rangle_{left} \otimes |\downarrow\rangle_{right} - |\downarrow\rangle_{left} \otimes |\uparrow\rangle_{right} \quad (1.3)$$

- La résonance entre deux états ioniques où les deux électrons restent localisés sur un même bord :

$$|\uparrow\downarrow\rangle_{left} \otimes |0\rangle_{right} - |0\rangle_{left} \otimes |\uparrow\downarrow\rangle_{right} \quad (1.4)$$

En section 2.4.4.4 nous emploierons cette forme pour modéliser l'excitation notée 1L_a de l'anthracène.

- Un triplet où chaque bord est occupé, mais les électrons s'orientent en spin dans la même direction permettant ainsi de favoriser l'échange de particules identiques :

$$|\uparrow\rangle_{left} \otimes |\uparrow\rangle_{right} \quad (1.5)$$

Ces modèles fournissent des nuances au singulet à couches fermées construit sur un seul déterminant avec occupation complète de l'orbitale HOMO $|\uparrow\downarrow\rangle_{HOMO}$.

Nous allons étudier les résultats actuels sur les acènes obtenus par des méthodes basées sur la fonctionnelle de la densité ou allant au-delà. Ceci illustrera les difficultés qu'engendre la complexité des corrélations électroniques dans les acènes.

1.4.2.1 DFT B3LYP : solutions restreintes et non restreintes

Nous avons discuté précédemment des résultats de BENDIKOV et collab. [2004] dans lesquels la solution singulet à couches ouvertes est le niveau fondamental des acènes longs (à partir de six anneaux) plutôt que le triplet. Le gain en énergie du singulet à couches ouvertes sur le singulet à couches fermées est très marqué dès l'heptacène (0.12eV par calculs B3LYP sur un base 6-31G). La table 1.1 montre cependant une forte augmentation de la contamination de spin des méthodes B3LYP avec la taille des acènes étudiés. M. Bendikov argumente en faveur du maintien du singulet à couches ouvertes par le constat que les méthodes DFT *pures* (sous-entendu ne comportant pas d'échange exact, PW91 et

BLYP dans l'étude de M. Bendikov) prévoient aussi un état fondamental singulet pour une contamination de spin moindre.

Ces calculs témoignent donc selon M. Bendikov d'un caractère fortement diradical, c'est-à-dire fortement dominé par deux orbitales partiellement remplies. Par des calculs CASSCF(10/10) (*Complete Active Space Self Consistent Field*) corrélant 10 électrons à l'aide de 10 orbitales de haute énergie développées sur une base 6-31G(d) il montre ([BENDIKOV et collab., 2004] données annexes) que les occupations des orbitales au-dessus du niveau HOMO sont dominées par le niveau LUMO pour les molécules allant de l'anthracène à l'octacène. Cependant, au-delà du caractère diradical, HACHMANN et collab. [2007] montre par des calculs DMRG un caractère plus généralement multi-radical des acènes, dans lesquels plus de deux orbitales de haute énergie sont corrélées. Nous pouvons noter au passage que ni J. Hachmann ni M. Bendikov n'incluent les corrélations entre électrons σ (de plus basse énergie) et π dans leurs calculs explicitement corrélés. L'approximation est légitime car, comme nous avons précisé en section 1.3.2, les propriétés particulières des acènes sont principalement conduites par les résonances entre les électrons π issus des orbitales atomiques p_z des atomes de carbone. Cependant les corrélations entre électrons σ et π peuvent devenir importantes dans les états à caractère ionique tels que dans la forme de fonction d'onde de forme 1.4. Le problème est déjà d'une très grande complexité à partir des seules corrélations entre électrons π . En effet, à cause de l'augmentation du nombre de liaisons π que l'on peut former dans un acène lorsque sa longueur augmente, il s'ensuit dans une image d'orbitales moléculaires que le nombre de niveaux d'énergies excités peut se resserrer dans un composé à caractère quasi métallique, entraînant ainsi le besoin d'augmenter en conséquence le nombre de niveaux excités à incorporer dans une description en interaction de configuration pour bien décrire les acènes longs. Le coût en terme de temps de calcul devient très rapidement prohibitif, l'évolution du temps de calcul en fonction du nombre d'électrons suivant une tendance exponentielle dans des calculs CI. Ce sera un argument décisif en faveur des méthodes QMC (*Quantum Monte Carlo*), dont la tendance du temps de calcul évolue selon une loi de puissance.

Le point clé de l'étude de M. Bendikov est l'importance des orbitales au-dessus du niveau HOMO pour maintenir une solution singulet en DFT. Nous verrons cependant en section 1.5 que les méthodes DFT faillissent à trouver un bon accord avec l'expérience dans le calcul des excitations singulet dénotées 1L_a et 1L_b . Ceci laisse à pressentir que la DFT peut être insuffisante dans la description des phénomènes pour lesquels les corrélations électroniques statiques (celles qui impliquent un développement sur les états excités proches du niveau LUMO) jouent un rôle important. Pour cette raison, nous allons maintenant étudier les prévisions obtenues par méthodes post Hartree-Fock.

1.4.2.2 Analyse de l'état fondamental par traitements post Hartree-Fock déterministes

La nature de l'état fondamental est discutée dans [HAJGATÓ et collab., 2009] en tenant compte des corrélations statiques entre électrons par des méthodes post Hartree-Fock incluant les méthodes CASSCF à différents niveaux de corrélations, Møller-Plesset 2, 3 ou

4 (MP2, MP3, MP4), ou des méthodes du cluster couplé avec excitation simples (CCS), simples et doubles (CCSD), ou simples, doubles et un traitement partiel des excitations triples (CCSD(T)). Cet article ouvre en particulier une discussion sur la réalité physique de la solution singulet à couches ouvertes obtenue en UB3LYP. Les acènes ainsi que le benzène peuvent en effet facilement exhiber dans les simulations des brisures de symétrie non physiques de la partie électronique qui se manifestent dans la distorsion de la géométrie en conséquence de trop grandes restrictions sur la forme de leur fonction d'onde.

Parmi les limitations subies par la fonction d'onde se trouvent la restriction en nombre d'orbitales atomiques de base et le nombre de configurations déterminantales. Un ensemble d'orbitales atomiques ne forme réellement une base complète (d'un ensemble à définir convenablement mathématiquement, par exemple de l'espace de Hilbert des fonctions de carré intégrable définies sur \mathbb{R}^3) qu'à la limite asymptotique d'un nombre infini de fonctions. Il subsiste toujours un doute sur la qualité de la base choisie lors d'une simulation de par sa nature finie. Par ailleurs, y compris avec une base donnée de fonctions à un électron de qualité *satisfaisante* (par rapport à un seuil de convergence imposé), une méthode donnée peut être limitée par le nombre de configurations (autrement dit, de déterminants de Slater).

L'étude de HAJGATÓ et collab. [2009] s'attaque au problème de convergence en base d'orbitales atomiques en étudiant, pour chaque méthode employée, une base de qualité croissante de fonctions cc-pVXZ (*correlation consistent*) où X varie entre 2 et 5 (indice de qualité croissante). Partant des deux méthodes Hartree-Fock, restreintes ou non restreintes, les corrélations électroniques sont introduites progressivement par traitement des résultats par des méthodes de qualité croissante (MP2, MP3, MP4SDQ, CCSD, CCSD(T)) selon une procédure dite de *focal point analysis*.

Il ressort de cette étude que le gain en énergie procuré par la méthode Hartree-Fock non restreinte (UHF - *unrestricted Hartree-Fock*) sur la méthode restreinte (RHF - *restricted Hartree-Fock*) est aussitôt contrebalancé dès les premiers traitements post Hartree-Fock (Table 1.14) dans les molécules de benzène et naphtalène. La brisure de symétrie qu'induit la méthode UHF sur les orbitales moléculaires s'avère donc désavantageuse dans la convergence en fonction de la qualité de traitement des corrélations électroniques : que le point de départ soit issu de méthodes UHF et RFH, le résultat est le même après traitement mais la convergence est plus lente en UHF.

	Benzene			Naphthalene		
	RHF	UHF	$\Delta E(U-R)$	RHF	UHF	$\Delta E(U-R)$
HF	-227.891 24	-227.910 19	-0.018 94	-378.684 85	-378.730 84	-0.045 99
CC2	-228.237 59	-228.209 40	0.028 19	-379.264 20	-379.213 56	0.050 64
CC3	-228.318 63	-228.314 36	0.004 27	-379.388 82	-379.378 69	0.010 13
CC4	-228.320 04	-228.320 11	-0.000 06	-379.391 73	-379.391 06	0.000 67
CCSD	-228.310 55	-228.301 58	0.008 97	-379.372 70	-379.355 14	0.017 56
CCSDT	-228.319 49	-228.318 60	0.000 89	-379.390 37	-379.386 74	0.003 63
CCSDTQ	-228.320 02	-228.320 00	0.000 02	-	-	-
CCSD(T)	-228.318 72	-228.312 71	0.006 01	-379.388 97	-379.374 43	0.014 54
CCSDT(Q)	-228.320 04	-228.320 31	-0.000 27	-379.391 75	-379.390 47	0.001 27
CCSDTQ(P)	-228.320 04	-228.320 03	0.000 01	-	-	-

FIGURE 1.14 – Effet du traitement post Hartree-Fock appliqué aux fonctions d'onde du benzène et naphtalène par méthodes restreintes et non restreintes (données issues de l'étude de HAJGATÓ et collab. [2009]). Les valeurs sont exprimées en Hartree et ont été obtenues sur une base STO-3G d'orbitales atomiques.

Imposer la symétrie entre les deux groupes d'orbitales de spin semble donc fournir une solution d'ordre 0 plus naturelle que la solution à brisure de symétries.

L'apparition des orbitales de bord obtenues par M. Bendikov pourrait donc être un ar-tefact de la méthode UB3LYP lié au caractère mono-référence (ou mono-configurationnel) de la DFT, associé à une mauvaise description des effets de corrélations électroniques. Cependant nous pouvons tout de même remarquer que même les méthodes de cluster couplés employées par B. Hajgato de la table 1.14 restent mono-configurationnelles par nature. Il n'est pas exclu qu'avec une méthode autorisant une fonction d'onde multi-référence et avec une très bonne description des corrélations, l'état à couche ouverte réapparaisse comme solution de plus basse énergie. De plus, à côté du caractère multi-configurationnel et du rôle joué par la corrélation électronique, une autre question qui se pose est liée à l'effet de l'échange exact dans la stabilité de la solution à couches ouvertes. Comme nous l'avons déjà souligné, la solution Hartree-Fock privilégie la couche ouverte par rapport à la couche fermée. Il est aussi possible que le B3LYP non restreint favorise la couche ouverte car il contient lui aussi une partie d'échange exact (par rapport aux autres fonctionnelles pures de la densité). Cela fait penser que l'écrantage de l'échange par la corrélation joue un rôle clé dans la détermination du véritable état fondamental.

1.4.2.3 Le caractère multi-radical des acènes par DMRG (*Density matrix renormalisation group*)

L'interprétation des orbitales de bord obtenues par M. Bendikov pose une question quantitative sur le caractère radical des acènes que [HACHMANN et collab., 2007] étudient en profondeur : sont-ils simplement diradical où exhibent-ils un caractère multi-radical plus général ? Pour répondre à cette question les acènes allant du naphtalène (deux cycles benzéniques) au dod  cac  ne (douze cycles) sont étudiés par méthode DMRG (*Density matrix renormalisation group*) avec une base double-à DZ jusqu'à l'hexacène puis STO-3G jusqu'  au dod  cac  ne. L'utilité de cette méthode est de réduire le coût rapidement prohibitif des méthodes CASSCF et CASCI (*complete active space self consistent field* et *complete active space configuration interaction*) avec le nombre de configurations employées. Le coût

en temps de calcul étant proportionnel au nombre de configurations, variant par exemple pour une méthode CASSCF corrélant $N_{el}^{\uparrow/\downarrow}$ électrons *actifs* avec $N_{orbitales \, actives}$, le nombre de configurations varie de façon binomiale : $\binom{N_{orb}}{N_{el}^{\uparrow}} \binom{N_{orb}}{N_{el}^{\downarrow}}$. La méthode DMRG permet de correler les électrons π (chaque carbone de la structure apporte un électron p_z) entre eux et d'étudier les occupations des orbitales naturelles, issues de calculs Hartree-Fock préliminaires, de façon approfondie.

Le résultat obtenu présenté sur la figure 1.10 montre une fermeture des occupations des niveaux HONO (*highest occupied natural orbital*) et LUNO (*lowest occupied natural orbital*) avec l'accroissement de la longueur des acènes. De même la baisse des occupations du niveau HONO-1 au profit du niveau LUNO+1 est significative. Ces tendances combinées sont un indice de caractère asymptotiquement multi-radical au-delà du simple caractère diradical. Comparons le graphe 1.10 à la situation présentée par M. Bendikov. La molécule de décacène qu'il montre sur la figure 1.12 est, pour rappel, le résultat de calculs B3LYP non restreints conduisant à un singulet à couches ouvertes, diradical, possédant deux orbitales dégénérées en énergie au niveau HOMO chacune occupée par un électron de spin différent. Le graphe 1.10 nous montre que les occupations HONO et LUNO (plus grande orbitale naturelle occupée et plus petite orbitale naturelle inoccupée) ne sont pas à occupation unitaire. L'allure du graphe des occupations HONO et LUNO en fonction de la longueur de chaîne peut laisser imaginer de nombreuses situations très différentes :

- qu'il se referme vers des occupations chacune unitaire à un acène de longueur finie,
- que la fermeture de ce gap d'occupations conduit à des occupations unitaires uniquement à la limite d'un acène de longueur infinie,
- que ce gap ne se ferme pas même à la limite infinie et aucune des occupations HONO ou LUNO n'approche une occupation unitaire plus près qu'une distance strictement positive.

De plus le graphe 1.10 illustre une situation au-delà d'un modèle diradical. Les couches électroniques en dessous du niveau HONO se vident elles aussi au profit des couches au-dessus du niveau LUNO. Il apparaît donc un caractère proche de l'état à couches ouvertes de M. Bendikov, mais qui ne se limite ni à deux orbitales partiellement remplies ni à des occupations unitaires.

De cette étude, nous pouvons supposer qu'avec l'allongement de la longueur des acènes le nombre de configurations à incorporer devrait intégrer des orbitales encore au-delà du niveau LUMO pour bien décrire leur état fondamental. La situation est encore compliquée par le fait que, comme souligné précédemment, les corrélations entre électrons π et σ , plus profonds en énergie, sont négligées dans ces calculs mais peuvent jouer un rôle non négligeable dans les états à caractère ionique, tels que celui présenté par la formule 1.4 qui sera adopté pour simuler l'excitation notée 1L_a de l'anthracène. À ces difficultés, encourageant à s'orienter vers des méthodes QMC (multi-configurationnelles, prévues pour traiter des problèmes de très grandes dimensions, qui ne gèle pas les électrons de cœur), s'ajoute la question des corrélations dynamiques. Ces corrélations sont celles obtenues en passant d'un point de vue où chaque configuration correspond à un remplissage par couches statiques d'électrons, à un point de vue où l'on tient compte au sein d'une même configuration des

positions relatives des électrons des différentes couches entre elles. La méthode DMRG est décrite comme efficace en particulier dans les matériaux à basse dimension (en terme de nombre d'électrons) pour lesquels les corrélations dynamiques ont peu d'importance. Cependant l'étendue des corrélations dynamiques n'a pas été mesurée et il n'est pas exclu qu'elles aient un impact. Ici aussi nous verrons que les méthodes QMC proposent la solution du *facteur de Jastrow* qui sera décrit en section 2.4.4.2 qui traite explicitement les corrélations dynamiques.

1.4.2.4 Synthèse : quelle forme pour une fonction d'onde adéquate

À l'examen des différentes études plusieurs questions surviennent et nous mènent à réfléchir sur les contraintes et libertés que doit posséder une fonction d'onde pour modéliser fidèlement l'état fondamental des acènes.

Les acènes sont-ils dominés par une configuration principale (c'est-à-dire par un déterminant de Slater prédominant, formé par les orbitales sous le niveau HOMO) de type déterminant à couches ouvertes ?

Quelle est l'étendue des corrélations dites statiques (au sens décrit en section 2.4.4.1) entre les orbitales ? Négliger les corrélations entre électrons π (issus des orbitales p_z des atomes de carbone) et σ , à plus basse énergie, n'affecte-t-il réellement pas les résultats des simulations sur l'état fondamental des acènes ?

Incorporer les corrélations dynamiques affecte-t-il les prédictions obtenues par simulation ?

La flexibilité des méthodes QMC dans le choix de la fonction d'onde permettra de lui choisir une forme dite JAGP (section 2.4.4) compacte qui, nous le verrons, incorpore les corrélations électroniques statiques de façon très étendue sans exclure les électrons σ , et les corrélations dynamiques grâce au facteur de Jastrow.

1.5 Les états excités

La chimie des substances organiques liée aux conjugaisons entre électrons π est le siège d'innombrables phénomènes optiques (par exemple en astronomie [PENDLETON et AL-LAMANDOLA, 2002], teinturerie [LANGHALS, 2004], biologie [VALSSON et FILIPPI, 2010]). Leurs spectres d'émission ou d'absorption traduisent des mécanismes complexes pouvant se produire à l'état neutre ou chargé, au sein d'une molécule isolée ou avec interaction avec son environnement.

Les états excités de plus basse énergie des acènes font office de sonde de leur gap HOMO-LUMO :

- La connaissance de la valeur d'excitation S0-S1 (1L_a) nous renseigne sur la différence entre une fonction $|\uparrow\downarrow\rangle_{HOMO}$ et une fonction $|\uparrow\rangle_{HOMO} \otimes |\downarrow\rangle_{LUMO} - |\downarrow\rangle_{HOMO} \otimes |\uparrow\rangle_{LUMO}$.
- Celle de la valeur d'excitation S0-T1 nous renseigne sur la différence entre une fonction $|\uparrow\downarrow\rangle_{HOMO}$ et une fonction $|\uparrow\rangle_{HOMO} \otimes |\uparrow\rangle_{LUMO}$

Les questions précédemment posées concernant l'état fondamental se retrouvent dans les états excités, ce qui rend leur simulation délicate. Le déplacement d'un (ou plusieurs) électron(s) vers une couche électronique supérieure affecte l'ensemble de la structure électronique, et tout le paysage de corrélations électroniques sous-jacent s'en trouve perturbé. Peut-on par exemple bien modéliser l'excitation d'un électron π vers l'état π^* sans savoir avec certitude que l'état fondamental est un singulet à couches ouvertes ou à couches fermées ? ou alors les erreurs sur l'approximation adoptée se compensent-elles avec celles de l'état excité, menant par différence à un bon résultat ? Le changement de structure électronique induit par l'excitation perturbe également la structure géométrique de la molécule. Les changements structuraux provoqués par l'excitation peuvent être de grande ampleur comme nous le verrons en section 3.1.2. L'interdépendance entre géométrie et nature de l'état électronique (singulet fondamental ou excité, triplet) entraîne des complications numériques dans la mesure où, comme nous le verrons, la géométrie d'un état électronique donné est souvent estimée à un niveau fixé (B3LYP par exemple dans les articles [HAGATÓ et collab., 2011, 2009]) puis reste figée dans les traitements ultérieurs subis par la fonction d'onde. Nous verrons en partie 2.4.8 que les méthodes QMC permettent d'optimiser simultanément la structure et la fonction d'onde à un niveau de méthode corrélant tous les électrons entre eux en bénéficiant d'une tendance avantageuse de l'évolution du coût en calcul en fonction de la taille de l'acène, et que nous pouvons le faire également sur des états excités.

Au-delà de l'aspect théorique qui nous intéresse, les états excités des acènes apparaissent naturellement dans de nombreux domaines tels que l'astronomie ou l'industrie des cellules photovoltaïques, fournissant des motivations annexes à l'élaboration de méthodes permettant de les estimer. La molécule d'anthracène, par exemple, a été désignée comme responsable d'une raie spectrale dans la direction de l'étoile Cernis 52 par IGLESIAS-GROTH et collab. [2010]. Les informations expérimentales obtenues pour l'excitation S0-S1 sur la molécule isolée d'anthracène dans l'article [BABABA et collab., 2009] ont été acquises par des procédés nécessitant une logistique contraignante (vaporisation d'un échantillon d'anthracène cristallin et expansion dans une chambre sous vide, saisie optique par des procédés très fins). Ces mesures très poussées permettent de plus d'accéder à des informations sur la géométrie de la molécule d'anthracène dans son premier état excité singulet, noté S1 ou 1L_a . Cependant, ces informations structurales obtenues par le biais des constantes de rotation (que nous développerons en partie 3.1.2) sont des valeurs intégrées qui ne donnent pas une information complète de la structure de la molécule excitée. Nous montrerons aussi en partie 3.1.2 que les méthodes QMC permettent d'obtenir une géométrie sur l'état excité 1L_a de l'anthracène dont les constantes de rotations sont en très bon accord avec ces valeurs expérimentales.

Des applications prometteuses aux matériaux photovoltaïques apparaissent quant à elles principalement en conséquence du gap S0-T1 du pentacène. En effet le rendement de la conversion en énergie solaire en force électromotrice connaît une limite théorique dite *limite de Shockley-Queisser* [SHOCKLEY et QUEISSER, 1961], valant environ 34%. Cependant le mécanisme décrit dans l'article [ZIMMERMAN et collab., 2010] est amorcé par un unique

photon et génère deux électrons de conduction, ce qui ouvre la voie vers la possibilité de dépasser cette limite.

Ce mécanisme est décrit par la figure 1.15. Un électron d'une unité de pentacène subit une excitation singulet par un photon (excitation S0-S1 ou S0-S2 de l'état fondamental singulet vers le premier ou second état excité). Une paire d'acène incluant l'unité excitée forme un dimère. Les deux unités s'échangent des électrons de spins opposés et se séparent en deux triplets.

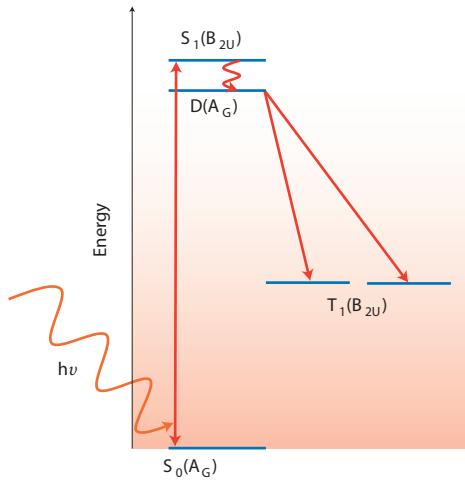


FIGURE 1.15 – Mécanisme de fission du pentacène conduisant à la formation de deux triplets à la suite d'une excitation électronique par un seul photon (figure issue de [ZIMMERMAN et collab., 2010])

La raison pour laquelle le pentacène est particulièrement important en comparaison avec le tétracène vient de la fermeture du gap S0-T1 avec le nombre de cycles benzéniques dans l'acène. En effet, pour que le mécanisme de la figure 1.15 soit amorcé, il faut que l'excitation initiale ait fourni suffisamment d'énergie pour que la désexcitation en deux triplets puisse se produire. Un acène obéissant à la condition sur les gaps singulet-singulet et singulet-triplet (en prenant S0 comme référence) $E(S1) > 2 \times E(T1)$ se trouve dans une situation favorable à ce mécanisme. Cette condition se produit pour la première fois avec la molécule de pentacène, ce qui en fait l'exemple idéal à étudier. Le tétracène n'est cependant pas un exemple à exclure, mais dans ce cas le mécanisme doit être thermiquement activé. Pour les acènes plus longs, la situation pourrait être encore plus favorable. Ce mécanisme complexe implique plusieurs états singulet, un état triplet, et un état dimère. Sa bonne description est donc sensible aux phénomènes affectant les orbitales HOMO et LUMO (en se repérant par rapport à une référence singulet), ainsi qu'à la géométrie du squelette de l'acène.

Nous allons donc nous intéresser dans les parties suivantes spécifiquement aux excitations S0-S1 (1L_a) et S0-T1, qui nous intéressent au plus près pour notre étude de l'évolution du gap HOMO-LUMO, lui-même lié à la possible apparition d'un caractère singulet à couches ouvertes.

1.5.1 Étude du gap S0 T1

Dans l'exemple de l'application du pentacène aux cellules photovoltaïques nous avons souligné que son choix, en priorité sur le tétracène, était la conséquence de l'évolution des positions relatives des différents états électroniques (S0, S1, T1) entre eux. Les mécanismes décrits dans l'article [ZIMMERMAN et collab., 2010] impliquent cependant des effets dépassant le cadre de cette thèse (tels que l'influence du champ cristallin, ou des effets dynamiques comme la dimérisation de deux unités de pentacène). Cependant il ressort deux constats :

- les positions relatives des différents états (S0, S1, T1) évoluent de façon très visibles avec la longueur des acènes comme en témoigne le fait que le mécanisme décrit par l'article [ZIMMERMAN et collab., 2010] doive être thermiquement activé pour le tétracène et non pour le pentacène,
- des mécanismes structuraux liés aux géométries des acènes collaborent étroitement avec les changements de leur structure électronique lors d'une excitation (même si dans le cas présenté du pentacène nous nous trouvons dans un cristal, nous verrons que les molécules isolées présentent aussi une étroite interdépendance entre structures électroniques et ioniques se manifestant par des changements notables de géométrie).

L'étude du gap S0-T1 des acènes sous forme de molécules libres, préliminaire fondamental pour la compréhension des phénomènes cristallins impliquant des échanges de spin entre unités moléculaires, est particulièrement délicate comme l'a démontré M. Bendikov. En effet lorsque nous évaluons le gap S0-T1 en fonction de la longueur des acènes par des méthodes B3LYP avec solutions singulet à couches fermées, nous obtenons un état fondamental triplet à partir du nonacène. Si nous brisons la symétrie de spin (singulets à couches ouvertes) nous obtenons un état fondamental singulet. Nous avons donc à faire face à un problème dont l'estimation des solutions est très sensible à la méthode de résolution adoptée. La stabilité des solutions obtenue par les méthodes RB3LYP s'est avérée fragile : la réponse à la question de la nature de l'état fondamental (singulet ou triplet) des acènes change en brisant la symétrie de spin (méthodes UB3LYP). La modélisation du problème par des méthodes basées sur la fonctionnelle de la densité peut être affinée par des traitements post Hartree-Fock améliorant la description des corrélations électroniques (en particulier les états au-dessus du niveau LUMO obtiennent une certaine réalité physique, alors qu'ils n'étaient que des niveaux virtuels au niveau DFT pour l'état fondamental). L'impact de ces traitements mettant à l'épreuve la stabilité des solutions DFT a été étudié par B. Hajgato.

B. Hajgato étudie les gaps S0-T1 verticaux (à géométrie fixée, optimisée en RB3LYP avec une base cc-pVTZ à l'état fondamental singulet), *well-to-well* (du minimum d'énergie à géométrie S0 pour le singulet, au minimum d'énergie à géométrie T1 pour le triplet, sans inclusion d'énergie de point zéro), et adiabatiques (*well to well* + énergie de point zéro due aux vibrations des noyaux). Les interactions entre partie électronique et géométrie sont donc pris en compte en étudiant le gain d'énergie de l'état triplet par la relaxation de sa géométrie.

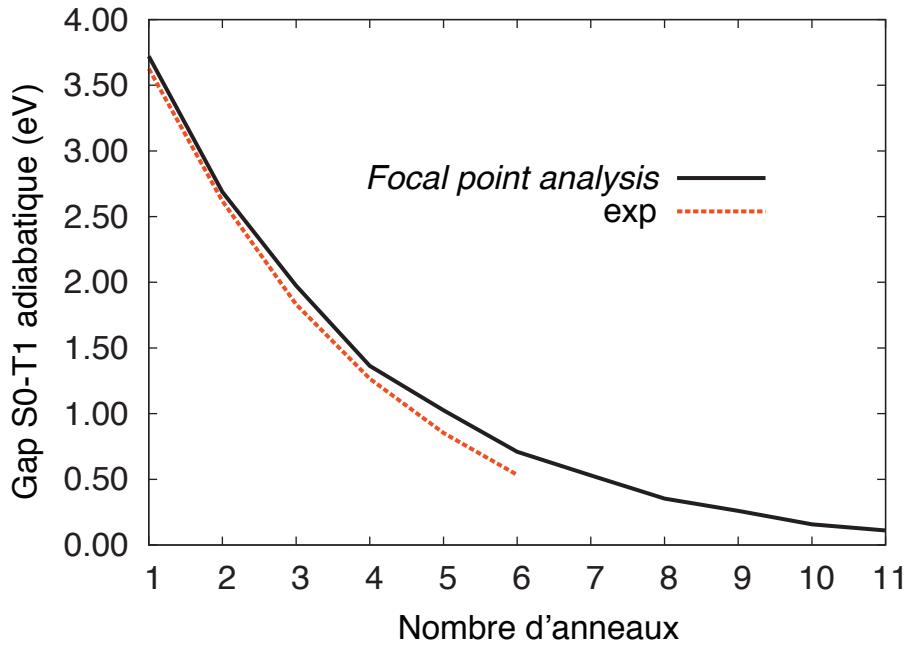


FIGURE 1.16 – Gap singulet (S0) triplet (T1) adiabatique (incluant les changements de géométrie nucléaire et l'énergie de point zéro) par la méthode *focal point analysis* de l'article [HAJGATÓ et collab., 2011] (duquel sont tirées les valeurs expérimentales).

Les énergies du graphe 1.16 pour le gap S0-T1 *well-to-well* sont obtenues par la méthode dite de *focal point analysis*. Cette méthode aboutit aux valeurs finales données par deux critères de convergence : en base d'orbitales atomiques de qualité croissante, et en affinements successifs des résultats à base fixée par des méthodes de qualité croissante (MP2, MP3, MP4, CCSD, CCSD(T)).

Les fonctions de base préliminaires aux traitements post Hartree-Fock ont été choisies sur la base de calculs restreints (menant au singulet à couches fermées), choix motivé par la conclusion présentée en section 1.4 à laquelle l'on aboutit en remarquant que les fonctions singulets à couches ouvertes (obtenues par méthodes Hartree-Fock non restreintes) convergent par traitements post Hartree-Fock vers les mêmes énergies que les singulets à couches fermées, mais plus difficilement.

La figure 1.16 montre un bon accord entre les résultats de la méthode *focal point analysis* [HAJGATÓ et collab., 2011] et les différentes expériences citées dans cet article. La conclusion importante de l'article de [HAJGATÓ et collab., 2011] est que les acènes étudiés ont tous un état fondamental singulet à couches fermées, et non un état fondamental triplet ou singulet à couches ouvertes.

Cependant dans ce cas encore il est trop tôt pour rejeter entièrement la possibilité d'une solution singulet à couches ouvertes pour les acènes. En effet, nous avons souligné en partie 1.4 que le caractère multi-radical pouvait être retrouvé dans un modèle multi-configurationnel. Le triplet devrait donc être estimé dans les mêmes conditions pour accéder au gap. Il est possible que le passage mono-configuration à multi-configuration entraîne un décalage rigide des énergies, sans aucun effet sur l'estimation du gap.

1.5.2 L'excitation 1L_a (de type $\pi \pi^*$)

Le mécanisme d'excitation concernant le déplacement d'un électron du niveau HOMO (fonction d'onde décrite par $|\uparrow\downarrow\rangle_{HOMO}$) vers le niveau LUMO (donnant une fonction d'onde de la forme $|\uparrow\rangle_{HOMO} \otimes |\downarrow\rangle_{LUMO} + |\downarrow\rangle_{HOMO} \otimes |\uparrow\rangle_{LUMO}$) est identifié comme étant l'état 1L_a des acènes au-delà de deux anneaux, et 1L_b pour les molécules de benzène et naphtalène selon PLATT [1949]. L'état 1L_a est fortement polarisé de part et d'autre de l'axe long de la molécule, tandis que le 1L_b l'est sur ses extrémités. Nous montrerons en section 2.4.4.4 que nous pouvons réécrire l'expression $|\uparrow\rangle_{HOMO} \otimes |\downarrow\rangle_{LUMO} + |\downarrow\rangle_{HOMO} \otimes |\uparrow\rangle_{LUMO}$ de la fonction d'onde sous la forme 1.4. Par cette excitation, les acènes au-delà de deux anneaux passent du groupe de symétries $^1A_{1g}$ à $^1B_{1u}$.

Cette excitation nous est utile pour sonder l'évolution du gap HOMO-LUMO avec la longueur de l'acène. GRIMME et PARAC [2003] nous montrent que les méthodes TDDFT (*Time dependent density functional theory*, méthodes développées spécifiquement pour les calculs d'états excités) avec des fonctionnelles B3LYP et BP86 et une base cc-pVTZ sont inefficaces dans les calculs sur les acènes de deux à huit anneaux. La figure 1.17 nous montre un désaccord entre simulations et expériences croissant avec la longueur des acènes. L'estimation de l'excitation voisine notée 1L_b , de groupe de symétries $^1B_{2u}$, trouve au contraire un bon accord avec l'expérience. Le mécanisme de celle-ci est conduit par un mélange de transitions électroniques $HOMO \rightarrow LUMO + 1$ et $HOMO - 1 \rightarrow LUMO$. L'excitation 1L_b est polarisée en spin suivant l'axe court tandis que l'excitation 1L_a l'est sur l'axe long de la molécule. Les effets de la polarisation de l'état 1L_a augmentent donc avec la longueur de l'acène, chaque élément du dipôle s'élargissant en proportions identiques, tandis que les dimensions des pôles de l'état 1L_b sont moins variables d'un acène à l'autre (largeur de chaque acène fixe) induisant des effets de fluctuations de charge moins importants.

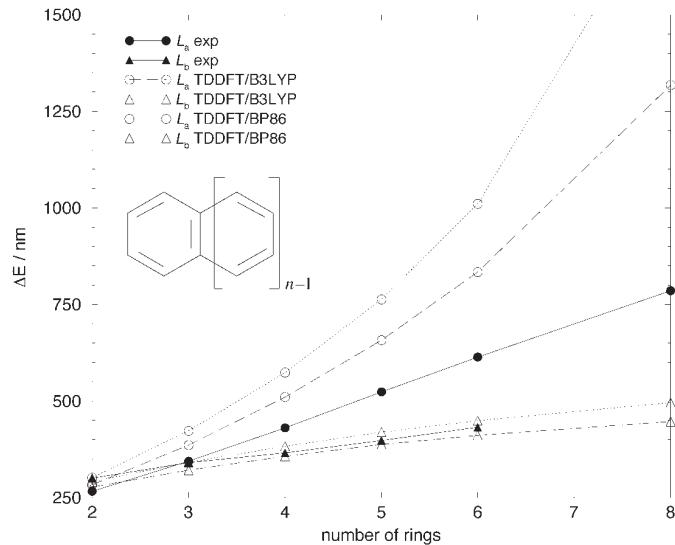


FIGURE 1.17 – Comparaison entre résultats expérimentaux et simulations par méthode TDDFT/B3LYP (figure issue de [GRIMME et PARAC, 2003])

S. Grimme obtient un bon accord par les méthodes du cluster couplé avec excitations

simples et traitement partiel des doubles excitations (CC2) dans sa version dépendante en temps, avec une base cc-pVTZ. Ceci nous indique encore une fois qu'un traitement des corrélations électroniques est une clé pour corriger les défauts apparaissant dans les méthodes de type DFT.

1.6 Quelle théorie pour d'écrire l'état fondamental des acènes ?

À la suite de ces généralités, nous allons clore cette introduction en abordant concrètement l'objet de cette thèse, qui est d'attribuer un cadre théorique à la problématique de l'état fondamental des acènes.

L'apparition d'orbitales fortement localisées sur les bords longs des acènes lors des simulations DFT non restreinte avec fonctionnelle B3LYP suggère fortement un modèle de Hubbard à deux sites. Si un tel modèle convenait, il procurerait alors une description de l'état fondamental des acènes plus simple et plus compacte qu'un modèle plus large, construit sur la totalité du réseau formé par les sites nucléaires (modèle pour lequel la forme AGP - *antisymmetrized geminal power* - que nous emploierons fournit une bonne description - se reporter à la section 3.3.4). Nous avons anticipé sur la figure 1.13 un lien entre entre des orbitales localisées sur les bords des acènes, et les niveaux électroniques à un électron obtenus par méthode DFT (avec fonctionnelle LDA dans le cadre de cette thèse), que nous présenterons en section 2.4.4.4. Nous verrons que nous pouvons construire les orbitales de bord à partir des orbitales HOMO et LUMO (obtenues par DFT), et qu'inversement l'orbitale HOMO peut être exprimée comme combinaison des orbitales de bord. Si le modèle à deux sites convient, nous pouvons donc comparer l'état fondamental d'un acène (prévu comme solution de l'Hamiltonien de Hubbard) avec les cas limites, *open shell* à occupation unitaire de chacune des orbitales de bord, et *closed shell*, avec double occupation de l'orbitale HOMO.

Le modèle de Hubbard est un modèle qui a déjà été bien étudié [HUBBARD, 1963, 1964a,b], et dont nous disposons des solutions exactes pour le modèle à deux sites dans l'article [AVELLA et collab., 2003] (qui nous servira de référence pour cette discussion).

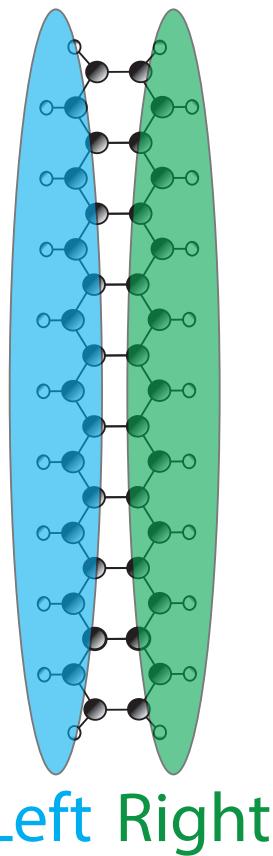


FIGURE 1.18 –
Paire localisée sur les bords.

Nous allons écrire l’Hamiltonien de Hubbard à deux sites en seconde quantification avec emploi des opérateurs création/annihilation d’un électron sur les orbitales Left et Right (figure 1.18) que nous noterons $c_{Left}^\dagger/c_{Left}$ et $c_{Right}^\dagger/c_{Right}$ (les opérateurs de création c_i sur le site i correspondent en notation spinorielle au couple $(c_i^\uparrow, c_i^\downarrow)$). Nous avons alors

$$H_{2sites} = t(c_{Left}^\dagger c_{Right} + c_{Right}^\dagger c_{Left}) + U(\hat{n}_{Left}^\uparrow \hat{n}_{Left}^\downarrow + \hat{n}_{Right}^\uparrow \hat{n}_{Right}^\downarrow) \quad (1.6)$$

où t est le terme de saut d’un site vers l’autre, U est le terme d’interaction locale, et $\hat{n}_{Left/Right} = c_{Left/Right}^\dagger \cdot c_{Left/Right}$ sont les opérateurs de nombre d’occupation des orbitales *Left/Right*. La question est de savoir s’il existe des valeurs pour ces deux paramètres telles que cet Hamiltonien fournit un modèle approchant suffisamment bien l’Hamiltonien électronique *ab initio* d’un acène. Si tel est le cas, en trouvant une relation entre les deux paramètres U et t de chaque acène et de leur longueur, nous pourrions prévoir la nature *open shell* ou *closed shell* de leur état fondamental.

L’état fondamental du modèle est donné selon [AVELLA et collab., 2003] par

$$\alpha_1 (|\uparrow;\downarrow\rangle - |\downarrow;\uparrow\rangle) + \alpha_2 (|\uparrow\downarrow;0\rangle + |0;\uparrow\downarrow\rangle) \quad (1.7)$$

où α_1 et α_2 sont deux paramètres dépendants de U et t .

Les orbitales HOMO et LUMO (issues d’une image DFT ou Hartree-Fock) peuvent être retrouvées en inversant les relations générant les orbitales Left et Right ($\varphi_{HOMO} = \frac{\varphi_{Left} + \varphi_{Right}}{\sqrt{2}}$, et $\varphi_{LUMO} = \frac{\varphi_{Left} - \varphi_{Right}}{\sqrt{2}}$) donnant pour les opérateurs de création d’un électron sur ces orbitales :

$$\begin{cases} c_{Left}^\dagger = \frac{(c_{HOMO}^\dagger + c_{LUMO}^\dagger)}{\sqrt{2}} \\ c_{Right}^\dagger = \frac{(c_{HOMO}^\dagger - c_{LUMO}^\dagger)}{\sqrt{2}}, \end{cases} \quad (1.8)$$

et à partir de là, les énergies des états *closed shell* avec double occupation de l’HOMO $(c_{HOMO}^\dagger)^2 |0\rangle$, et *open shell* polarisé en spin peuvent être comparées à celle de la solution exacte (équation 1.7), apportant des informations sur les propriétés de la structure.

Nous remarquons dans la formule 1.7 qu’avec $\alpha_2=0$ nous obtenons un *open-shell* polarisé en spin. Nous nous attendons à ce que ceci arrive avec allongement de la longueur de

l'acène (en conséquence de l'allongement des dimensions des orbitales, se répercutant sur les paramètres U et t de telle sorte qu' α_2 devienne petit devant α_1). Cependant l'étude des acènes sous l'angle de ce modèle n'est justifiée que si celui-ci peut s'appliquer. Cette thèse a pour objectif d'étudier les solutions les plus précises de l'équation de Schrödinger d'un échantillon d'acènes (de trois à neuf cycles de benzène), obtenues par recherche de solution avec une méthode d'optimisation pour laquelle très peu d'approximations sont appliquées, réduisant ainsi les biais sur la précision de la solution obtenue, et ensuite de comparer ces fonctions d'ondes à des modèles approchés représentatifs des cas limites *closed shell* mono-configurationnel et *open shell* bi-configurationnel polarisé en spin.

Nous traçons en figure 1.19, avec des unités arbitraires, les allures en fonction du rapport U/t des énergies des états *closed shell*, *open shell* et fondamental (solution exacte du problème de Hubbard à deux sites, équation 1.7).

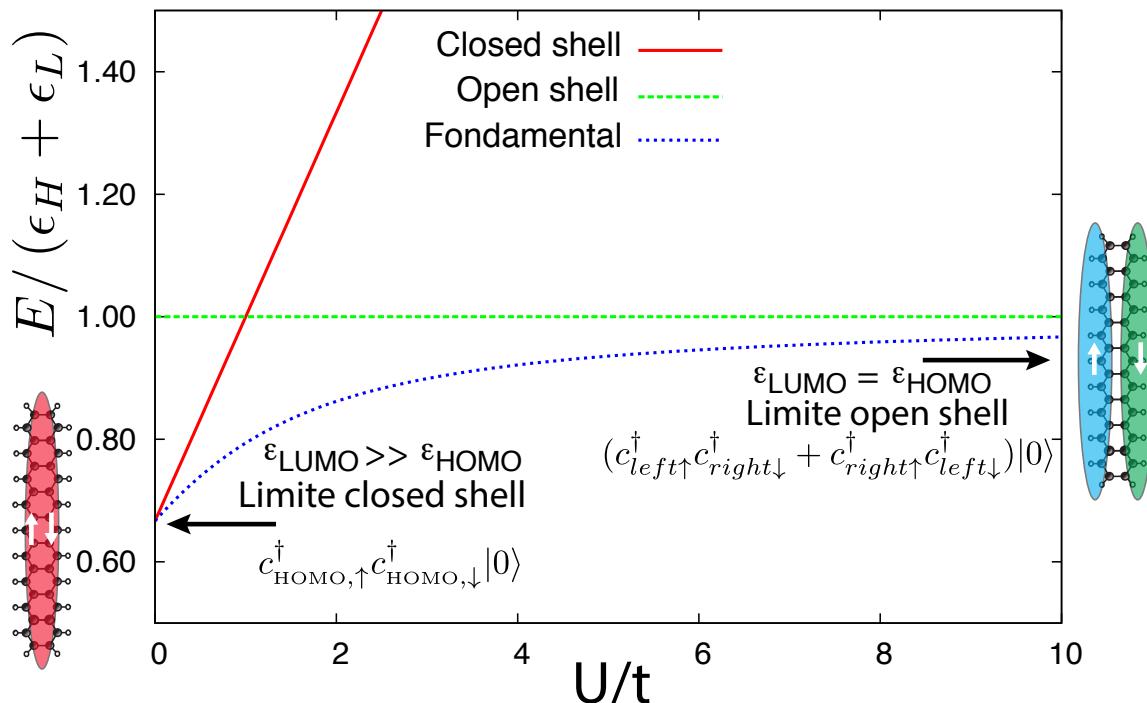


FIGURE 1.19 – Allure (en unités arbitraires) des énergies pour la solution fondamentale du problème à deux sites et pour les cas approchés *open shell* et *closed shell* en fonction du rapport U/t .

Dans la limite $U \gg t$, envisagée pour les acènes, nous tendons asymptotiquement vers un état *open shell*. La possibilité d'obtenir un état *open shell* est un indice d'un régime électronique fortement corrélé au sein de la famille des acènes. Le choix de la méthode de recherche des fonctions d'ondes électroniques décrivant le mieux les acènes, ainsi que le choix de la forme analytique de ces fonctions, nécessite donc de grandes précautions.

La partie suivante décrira les méthodes employées dans cette thèse d'optimisation d'une forme de fonction d'onde fortement corrélée, décrivant à la fois des corrélations dites *statiques* et *dynamiques*, la forme Jastrow antisymmetrized geminal power (JAGP), par les

méthodes Monte Carlo quantiques employant des procédés stochastiques afin d'accélérer la recherche de solution de l'équation de Schrödinger tout en faisant le moins d'approximations possibles.

Chapitre 2

Méthodes

2.1 Le problème à N corps

L'étude des propriétés électroniques des acènes est délicate de part le grand nombre d'électrons et de noyaux atomiques dans leur structure. Un acène de formule $C_{4n+2}H_{2n+4}$ possédera $(4n + 2) \times 6 + (2n + 4) = 26n + 16$ électrons. Si l'on gèle deux électrons par atome de carbone à travers un pseudopotentiel, il reste toujours $18n + 12$ électrons apportés par l'ensemble des atomes de carbone à prendre en compte dans les simulations. Le couplage entre les charges est complexe dans les acènes principalement en conséquence du nombre croissant avec la longueur de la chaîne d'électrons p_z . L'augmentation avec la taille des acènes du nombre de sites carbones où s'ancrent les électrons p_z , et celle du nombre d'électrons, entraîne une augmentation exponentielle du nombre de graphe de liaisons π possibles.

Les problèmes que nous étudions sont des recherches de solutions stationnaires de l'équation de Schrödinger pour l'Hamiltonien *ab initio* que nous allons présenter en section 2.2. Selon la mécanique quantique, le comportement des électrons dans un état non perturbé est décrit par une fonction d'onde complexe, état propre de l'équation de Schrödinger. La résolution de telles équations fonctionnelles, dont les variables sont corrélées (via l'interaction de Coulomb dans les études électroniques) est un problème ardu présent dans de nombreuses disciplines (dynamique céleste, où l'on retrouve une interaction en $\frac{1}{r}$, équilibre d'un écosystème, stabilité de marchés financiers...). Leur résolution peut présenter des difficultés dès trois variables. L'exemple en astronomie de trois masses en interaction gravitationnelle, est explicite : au-delà des rares solutions explicites fournies par les points d'Euler-Lagrange, la dynamique de ces systèmes est complexe.

Nous allons montrer que nous pouvons obtenir des premiers renseignements sur les solutions des problèmes électroniques par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), dont nous présenterons les hypothèses. Elle permet de simplifier la recherche de solution de l'équation de Schrödinger poly-électronique à une solution approchée consistant en un déterminant de Slater Δ construit à partir de solutions à un électron plongé dans le potentiel moyen généré par l'ensemble des électrons du système. Nous présenterons ensuite comment nous pouvons affiner cette première solution approchée pour en dériver une forme JAGP

(*Jastrow antisymmetrized geminal power*), de la forme $\Psi_T = e^{-J} \cdot \Delta_{AGP}$ convergeant par la méthode d'optimisation Monte Carlo variationnel (VMC) vers une fonction d'onde plus proche d'une solution exacte. La méthode VMC se base sur la capacité des méthodes stochastiques pour traiter des problèmes à hautes dimensions, en exploitant l'interprétation probabiliste du carré de la fonction d'onde $|\Psi_T|^2$ que l'on optimise pour guider les échantillonnages de mesures utilisés pour calculer les quantités souhaitées (énergies, forces sur les noyaux...) sous forme de moyennes. Enfin, puisque notre intérêt principal porte sur les énergies des fonctions d'onde (pour comprendre quel état parmi un ensemble donné est l'état fondamental), nous présenterons comment la méthode Monte Carlo diffusionnel (DMC) permet d'affiner l'estimation de l'énergie d'un état donné à partir d'une fonction d'onde approchée $|\Psi_T\rangle$. En s'appuyant seulement sur sa forme analytique, la méthode DMC permettra de fournir des échantillonnages aléatoires de l'espace des configurations guidé par la distribution mixte $\langle\Psi_0|\Psi_T\rangle$, plutôt que par $|\Psi_T|^2$, où $|\Psi_0\rangle$ est un état plus proche de l'état propre recherché.

2.2 Hamiltonien *ab initio*

Les propriétés électroniques des acènes sont étudiées à partir de leur fonction d'onde $|\Psi\rangle$. Celle-ci est étudiée dans l'espace réel des configurations des particules par

$$\langle(\mathbf{R}, \mathbf{r})|\Psi\rangle = \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (2.1)$$

où $\mathbf{R} \in \mathbb{R}^{3N_{noyaux}}$ est le vecteur des coordonnées des noyaux carbone et hydrogène, et $\mathbf{r} \in \mathbb{R}^{3N_{electron}} \times \{\uparrow; \downarrow\}^{3N_{electron}}$ est le vecteur des coordonnées des électrons avec leur spin. Après approximation de Born-Oppenheimer et en supposant les noyaux carbone et hydrogène ponctuel, $|\Psi\rangle$ se trouve découpée en une composante $|\Psi\rangle_{noyaux}$ traitée classiquement, et $|\Psi\rangle_{electrons}$ traitée quantiquement. Nous cherchons une solution $|\Psi\rangle_{electrons}$ de l'équation de Schrödinger stationnaire, non relativiste

$$\mathbf{H}|\Psi\rangle_{electrons} = E|\Psi\rangle_{electrons} \quad (2.2)$$

avec un Hamiltonien \mathbf{H} de la forme

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + V_{N-N} + V_{e-e} + V_{N-e} \quad (2.3)$$

avec, dans le système d'unités atomiques ($m_e=1$, $\hbar=1$, $e^2=1$, $a_0=1$),

$$\mathbf{T} = - \sum_{i=1}^{N_{electrons}} \frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad (2.4)$$

l'opérateur d'énergie cinétique,

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{K=1}^{N_{noyaux}} \sum_{L=1}^{N_{noyaux}} \frac{Z_K Z_L}{|\mathbf{R}_K - \mathbf{R}_L|} \quad (2.5)$$

le potentiel de répulsion entre les noyaux de charge Z_K et Z_L ,

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N_{electrons}} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.6)$$

le potentiel de répulsion entre les électrons, et

$$V_{N-e} = \sum_{K=1}^{N_{noyaux}} \sum_{i=1}^{N_{electrons}} \frac{1}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}_i|} \quad (2.7)$$

Une première étape pour réduire le nombre élevé d'électrons à inclure dans les calculs est de les inclure dans un pseudopotentiel. L'emploi d'un pseudopotentiel est double. Son premier rôle est de fixer les électrons de coeur, dont le comportement peut être, par approximation, considéré comme connu et indépendant de celui des électrons de valence. Son second rôle est d'éliminer des divergences, nuisibles aux méthodes QMC, dans la variance du potentiel d'attraction Coulombien entre électrons et noyaux. L'Hamiltonien 2.3 est remplacé par [BURKATZKI et collab., 2007]

$$\mathbf{H}_{val} = \mathbf{T} + V_{N-N} + V_{e-e} + V_{N-e}^{loc} + V_{N-e}^{ang}. \quad (2.8)$$

Le terme V_{N-e} de la formule 2.3 est remplacé par un terme dit local V_{N-e}^{loc} et un terme dépendant en moment angulaire V_{N-e}^{ang} .

La composante locale se décompose en terme centrés sur chaque site nucléaire

$$V_{N-e}^{loc}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N_{electron}} \sum_{i=1}^{N_{noyaux}} V_i^{loc}(\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j) \quad (2.9)$$

où les V_i^{loc} s'écrivent pour l'indice donné d'un noyau :

$$V_i^{loc}(\mathbf{r}) = -\frac{Z_{eff,i}}{r} + \sum_{k=1}^{N_{loc,i}} \chi_{ik} \frac{e^{-\alpha_{ik} r^2}}{r^{2-n_{ik}}} \quad (2.10)$$

où $Z_{eff,i}$ est la charge effective du noyau i écranté par les électrons de coeur, et χ_{ik} , α_{ik} , n_{ik} sont des paramètres optimaux pour chaque noyau i extraits de BURKATZKI et collab. [2007], et $N_{loc,i}$ est le rang de coupure de la somme.

La composante dépendante en moment angulaire prend la forme

$$V_{N-e}^{ang} = \sum_{j=1}^{N_{electron}} \sum_{i=1}^{N_{noyaux}} V_i^{ang}(\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j) \quad (2.11)$$

avec :

$$V_i^{ang}(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{L_{max}} \left(\sum_{k=1}^{N_{ang}} \chi_{ikl} \frac{e^{-\alpha_{ikl} r^2}}{r^{2-n_{ikl}}} \right) \sum_{m=-l}^l |lm\rangle \langle lm| \quad (2.12)$$

où pour chaque noyau i, l varie sur les moments angulaires jusqu'à la coupure L_{max} , χ_{ikl} , α_{ikl} , n_{ikl} sont des paramètres optimaux extraits de l'article BURKATZKI et collab. [2007], et N_{ang} est le rang de coupure de la somme, $|lm\rangle\langle lm|$ est le projecteur de moment angulaire l et de moment magnétique m .

Les paramètres du pseudopotentiel sont donnés en annexe.

L'hamiltonien et la fonction d'onde étudiés incorporent un grand nombre d'électrons, entraînant une complexité croissante de la résolution de l'équation de Schrödinger multi-électronique. Nous allons présenter la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui nous fournira une première étape d'étude.

2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité

L'Hamiltonien d'expression 2.3 implique un nombre d'électrons $N_{el} \gg 1$, ce qui induit une grande complexité de la résolution de l'équation de Schrödinger. Le problème doit être décomposé en étapes, et la première est de l'approcher par un problème à un électron dans le champ moyen généré par l'ensemble des particules chargées, selon la théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous allons présenter brièvement les principes généraux de cette méthode qui d'une part nous fournira une première fonction d'essai $|\Psi\rangle_T$, bon point de départ pour des simulations Monte Carlo quantiques plus approfondies, et qui d'autre part nous offre la possibilité d'optimiser la géométrie de nos systèmes, selon une méthode relativement économique en temps de calcul, à partir de la densité électronique.

Les fonctions d'ondes étudiées ici sont exprimées sous la forme de déterminant de Slater.

$$\Delta(\mathbf{r}_1^{\sigma(1)}, \dots, \mathbf{r}_n^{\sigma(n)}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1^{\sigma(1)}) & \dots & \varphi_1(\mathbf{r}_n^{\sigma(n)}) \\ \dots & \varphi_i(\mathbf{r}_j^{\sigma(j)}) & \dots \\ \varphi_n(\mathbf{r}_1^{\sigma(1)}) & \dots & \varphi_n(\mathbf{r}_n^{\sigma(n)}) \end{vmatrix} \quad (2.13)$$

où les φ_i sont des orbitales moléculaires à un électron, pour des électrons de coordonnées spatiales \mathbf{r}_j et de spin $\sigma(j)$.

La densité qui lui est associée est définie par

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.14)$$

L'objectif de la méthode DFT est d'obtenir une approximation de la solution fondamentale de l'équation de Schrödinger à plusieurs électrons par un déterminant de Slater construit à partir de solutions d'un problème à un électron. L'intermédiaire entre l'image pluri-électronique et mono-électronique est la densité $\rho(\mathbf{r})$. Le théorème de Hohenberg-Kohn [HOHENBERG et KOHN, 1964] constitue le pont entre ces deux différentes images. Ce théorème met en bijection (à une constante additive près) un Hamiltonien, incluant un potentiel extérieur V_{ext} , et la densité de sa solution fondamentale $\rho_0(\mathbf{r})$. En remplaçant l'Hamiltonien *ab initio* par un Hamiltonien entre électrons non-interagissant soumis à un

potentiel extérieur d'un système auxiliaire nous recherchons une solution dont la densité serait la même que celle de l'état interagissant :

$$\mathbf{H}_{ab-initio} \leftrightarrow \rho(\mathbf{r}) \leftrightarrow \mathbf{H}_{non-interagissant} + V_{aux} \quad (2.15)$$

Le potentiel auxiliaire V_{aux} est construit à partir de la densité d'essai d'une fonction proposée (issue d'une précédente itération, ou initialement générée aléatoirement). Nous recherchons ensuite la solution fondamentale du problème non interagissant, et itérons jusqu'à convergence, caractérisée par un potentiel auxiliaire ne changeant plus d'une itération à une autre.

Les électrons du problème non interagissant occupent des orbitales moléculaires qui sont des solutions découplées d'un problème à un électron. Ces orbitales sont obtenues par résolution de l'équation de KOHN et SHAM [1965] :

$$\mathbf{H}_{DFT}^\rho \cdot \varphi_i(\mathbf{r}) = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{N-N} + V_H^\rho(\mathbf{r}) + V_{XC}^\rho(\mathbf{r}) + V_{pseudo}(\mathbf{r}) \right) \varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.16)$$

Le terme

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{noyaux}} \sum_{j=1}^{N_{noyaux}} \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (2.17)$$

est le potentiel de répulsion entre les noyaux du système.

Le potentiel auxiliaire se décompose en V_H^ρ et V_{XC}^ρ où ρ est la densité d'essai. Le terme V_H^ρ dit potentiel de Hartree est défini à partir de la densité de la fonction d'onde d'entrée par

$$V_H^\rho(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2.18)$$

et est actualisé de façon itérative. C'est à travers ce terme que se traduit l'expression du champ Coulombien moyen de l'ensemble des électrons du système perçu par un électron.

V_{XC}^ρ est le potentiel d'échange et corrélations défini formellement par

$$V_{XC}^\rho(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.19)$$

Ce terme d'origine purement quantique (sans origine dans la théorie classique de l'électrostatique) prend en compte la nature fermionique des électrons. E_{XC} est l'énergie d'échange et corrélations. Ce potentiel constitue un terme délicat de la DFT dans la mesure où son expression exacte est inconnue. Il est ainsi défini de manière approchée par le choix d'une fonctionnelle dont nous discuterons dans les parties suivantes. Nous discuterons du choix *économique* LDA (*local density approximation*) nous permettant d'optimiser une première fonction d'onde d'essai suffisamment précise pour lui appliquer le protocole d'optimisation VMC décrit en section 2.4.3. Cependant la fonctionnelle LDA est réputée pour localiser excessivement les électrons et ainsi engendrer un biais dans les estimations de forces sur les noyaux. Nous discuterons donc de la fonctionnelle B3LYP (*Becke 3-parameter Lee-Yang-Parr*) qui nous permettra d'obtenir des géométries singulet et triplet des états fondamentaux.

taux des acènes, dont les structures pentacène et heptacène pris en exemple obtiennent un bon accord avec les résultats QMC (donc avec un ansatz développé sur tous les électrons) d'optimisation structurale.

Enfin V_{pseudo} comprend les même pseudopotentiels que ceux décrit en section 2.2 et employé pour les simulations QMC lorsque nous employons une base Gaussienne d'orbitales atomiques (section 2.4.4). Nous avons ainsi un cadre théorique commun aux deux méthodes. Les calculs employant une base d'ondes planes nécessitant des pseudopotentiels plus lisses, nous en employons un *ultrasoft* généré par DAL CORSO [2001].

La DFT est une méthode itérative, démarrant avec une fonction d'onde initiale $|\Psi\rangle_{init} = |\Psi\rangle_1$ (générée par la solution du problème de Hartree, où le terme initial d'échange et corrélation est choisi nul) suivant le processus :

- calcul de la densité de la fonction en cours ρ_i de la fonction $|\Psi\rangle_i$,
- Définition de l'Hamiltonien \mathbf{H}_{DFT} à partir de la densité calculée,
- Résolution de l'équation aux valeurs propres à un électron 2.16,
- génération du déterminant de Slater $|\Psi\rangle_{n+1}$ à partir des nouvelles orbitales moléculaires,
- retour à la première étape.

La boucle est interrompue par un critère de convergence en énergie DFT, laquelle est définie par :

$$E_{DFT} = \sum_{i=1}^n \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^n \langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} | \varphi_i \varphi_j \rangle + E_{XC}[\rho] - \int V_{XC}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.20)$$

Les termes d'échanges et corrélations sont évalués à partir de la fonctionnelle d'échange et corrélations choisie comme approximation (LDA ou B3LYP dans cette thèse).

2.3.1 Fonctionnelle LDA

Nous employons la fonctionnelle d'échange et corrélations LDA (*local density approximation*) pour générer les fonctions d'onde d'essai, préliminaires aux optimisations QMC. Le principe de la fonctionnelle LDA est d'approcher le terme d'échange et corrélations E_{XC} par l'expression obtenue pour un gaz homogène d'électrons interagissants, de densité locale $\rho(\mathbf{r})$. Ce terme s'exprime alors sous la forme

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.21)$$

et l'énergie DFT devient alors

$$E_{DFT} = \sum_{i=1}^n \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^n \langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} | \varphi_i \varphi_j \rangle - \int \frac{\delta \epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}))}{\delta \rho(\mathbf{r})} \rho^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.22)$$

Nous choisissons une paramétrisation de la densité d'énergie d'échange et corrélations $\epsilon_{XC}(\mathbf{r})$ par PERDEW et ZUNGER [1981] obtenue par simulations Monte Carlo quantiques

selon un ansatz développé sur tous les électrons.

La fonctionnelle LDA donne de très bons résultats pour les gaz homogènes d'électrons interagissants par construction, les méthodes QMC donnant des résultats presque exacts (exact à une dimension, mais l'approximation des noeuds fixés, discutée aussi en section 2.4.9 [REYNOLDS et collab., 1982], limite l'exactitude des résultats en dimensions supérieure). Pour les systèmes plus complexes, plus la densité électronique locale ressemble à celle d'un gaz homogène d'électrons, mieux la fonctionnelle LDA s'applique. Cette fonctionnelle s'applique donc particulièrement bien lorsque les variations spatiales des potentiels extérieurs sont faibles, ou dans les régions spatiales où les potentiels extérieurs sont bien écrantés. Les interactions dominantes auxquelles sont soumis les électrons sont alors leurs propres interactions, et le modèle d'un gaz d'électron localement homogène s'applique efficacement. Cependant aux voisinages d'un noyau atomique cette fonctionnelle tend à surlocaliser les électrons vers lui et à surestimer les effets d'écrantage de son potentiel. Les forces appliquées aux noyaux atomiques, sensibles aux variations de la densité électronique, se trouvent alors biaisées. À la différence de la fonctionnelle B3LYP, les structures optimisées en LDA subissent pour cette raison de grands changements après optimisation QMC (section 2.4.8), (méthode qui bénéficie d'une meilleure exactitude, étant basée sur moins d'approximation).

Cependant malgré ces défauts, la fonctionnelle LDA fournit des résultats qualitatifs très bons (en se basant par exemple sur le contrôle des orbitales des acènes, dont les symétries sont en accord avec celles indiquées dans la littérature ([HASHIMOTO et collab., 1996], [KAWASHIMA et collab., 1999])). Le surcoût calculatoire de la fonctionnelle B3LYP ne fournit pas de bénéfice suffisant à une fonction d'onde vouée à être optimisée en QMC. La fonctionnelle LDA suffit donc pour l'étape préparatoire d'une fonction préliminaire, consistant à générer les orbitales moléculaires entrant dans le déterminant de Slater de la fonction QMC.

2.3.2 Fonctionnelle B3LYP

Nous avons souligné les défauts de l'approximation LDA pour les tâches d'optimisation des géométries des acènes. Les méthodes QMC permettent certes l'optimisation structurale suivant un Hamiltonien et une fonction d'onde *plus précise* que par méthode DFT, cependant par rapport à l'optimisation de la partie électronique, le surcoût en temps de calcul d'une optimisation structurale est d'un ordre de grandeur bien plus grand, avec une convergence bien plus délicate causée par le bruit statistique. Ceci encourage à l'emploi d'une fonctionnelle d'échange et corrélations décrivant mieux la densité électronique que la LDA pour mieux estimer les forces sur les noyaux, et ainsi obtenir une géométrie optimisée au mieux en DFT. La littérature indique de bons résultats de la fonctionnelle B3LYP pour les acènes. Nous allons donc brièvement présenter cette fonctionnelle.

La fonctionnelle B3LYP est une fonctionnelle d'échange et de corrélations dite *hybride* [BECKE, 1993]. Au lieu du terme d'échange et corrélations basé sur celui d'un gaz d'électron dans le cas de la fonctionnelle LDA, la fonctionnelle B3LYP est constituée d'une

combinaison de termes d'échange et de termes de corrélations

$$E_{XC}^{B3LYP} = \alpha_X^{LDA} E_X^{LDA} + \alpha_C^{LDA} E_C^{LDA} + \alpha_X^{GGA} E_X^{GGA} + \alpha_C^{GGA} E_C^{GGA} + \alpha_X^{HF} E_X^{HF} \quad (2.23)$$

Les termes sont répartis entre termes d'échange E_X et de corrélations E_C pour les méthodes LDA, GGA (*generalized gradient approximation* [PERDEW et collab., 1996]) et une part d'échange *exact* Hartree-Fock E_X^{HF} calculée sur les orbitales :

$$E_X^{HF} = \int \frac{\varphi_i(\mathbf{r})\varphi_j(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r}')\varphi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.24)$$

Les coefficients α_*^* sont obtenus par interpolation entre un panel de simulations et de résultats expérimentaux [LEE et collab., 1988].

La complexité de la fonctionnelle B3LYP induit un allongement de temps de calcul de chaque itération DFT par rapport à une boucle LDA, cependant ceci permet d'obtenir une densité plus fidèle à la réalité tout en étant favorable en temps de calcul aux méthodes poly-électroniques.

2.3.3 Base d'orbitales

La définition analytique des fonctions d'onde DFT sous forme de déterminants de Slater implique un ensemble de fonctions de base. Cet ensemble doit, en étant le plus restreint possible pour réduire les besoins numériques, permettre de reconstruire un maximum de fonctions d'onde potentiellement solutions approchées du problème étudié, par combinaisons linéaires de la forme

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N_{base}} \alpha_j^i \chi_j(\mathbf{r}) \quad (2.25)$$

avec φ_i , orbitale moléculaire intervenant dans le déterminant de Slater de la fonction d'onde à construire, α_j^i pour $1 \leq N_{base}$ les variables linéaires relatives aux fonctions de base χ_j fixes. Le choix de la base d'orbitales adoptée pour chaque calcul DFT est principalement dicté par le choix de la suite logicielle utilisée. En effet une tâche donnée exhibe des difficultés d'ordre technique différentes d'un programme à un autre. Ainsi une suite employant une base d'orbitales de type Gaussiennes (telle que la suite MolPro [WERNER et collab., 2015] dans cette thèse) aura l'avantage d'être plus similaire à notre ansatz JAGP développé aussi sur des orbitales de type Gaussiennes. Cependant, techniquement, les besoins en mémoire des calculs B3LYP d'optimisation structurale effectué dans cette thèse deviennent rapidement excessifs (pour les stations de travail utilisées). Le seuil à partir duquel nous sommes trouvés confrontés à ces problèmes a été repoussé à des acènes plus longs par emploi d'une suite logicielle exploitant une base d'ondes planes (telles que les suites Quantum Espresso [GIANNOZZI et collab., 2009] et VASP [KRESSE et FURTHMÜLLER, 1996a,b; KRESSE et HAFNER, 1994]).

Les fonctions d'onde préparées pour l'optimisation VMC (section 2.4.5) utilisent la base que nous décrirons en 2.4.5.1. La transition entre simulations DFT et QMC ne nécessite

pas d'interface pour traduire le déterminant de Slater sortant de la première de ces étapes en la partie déterminantale préparée pour l'étape suivante. La base DFT de ces calculs préparatifs sera donc une base d'orbitales de type Gaussiennes comprenant autant d'orbitales s, p et d qu'il sera nécessaire d'avoir en QMC.

Il faut aussi noter concernant le choix des exposants des Gaussiennes que ceux-ci sont optimisés en QMC selon un principe variationnel. La convergence en base pour la méthode DFT revêt moins d'importance pour la tâche d'obtenir une fonction QMC initiale que pour une étude où les résultats DFT sont finaux (telle que pour les optimisations structurales par exemple, où nous désirons disposer d'une géométrie optimale à la fin). Ceci d'autant plus qu'il n'y a pas de raison pour que les exposants optimaux DFT soient identiques aux exposants optimaux QMC. Au contraire, la base optimale pour une simulation DFT ne correspond généralement pas à la base optimale pour une simulation QMC, d'une part car le facteur de Jastrow e^{-J} , qui sera défini en section 2.4.4.2, accélère la convergence de la partie déterminantale Δ lorsqu'elle est développée sur une base d'orbitale atomique complète, d'autre part car les exposants optimaux sont différents, affectés par le choix de la méthode.

L'optimisation de la géométrie avec la fonctionnelle B3LYP demande plus de précautions. Il a été en effet vérifié sur les structures singulets des molécules anthracène, pentacène et heptacène, ainsi que sur les triplets de l'anthracène et du pentacène, que leurs géométries optimisées en B3LYP et en QMC trouvent un accord satisfaisant lorsque la base DFT est optimale.

La base employée pour les molécules d'anthracène, tetracène, pentacène et hexacène est une base d'ondes Gaussiennes (nous employons la suite DFT Molpro pour ces calculs). Nous avons étudié la convergence en géométrie sur le singule et le triplet de la molécules d'anthracène. Une base aug-cc-pVTZ (*correlation consistent, polarized, valence only, triple ζ* , augmentée de fonctions diffuses [FELLER, 1996]) entraîne des changements sur les résultats d'une base cc-pVDZ (double ζ), cependant le passage à la base supérieure cc-pVQZ (quadruple ζ) n'entraîne pas de bénéfice significatif.

Les structures singulet et triplet de l'heptacène, octacène et nonacène n'ont pas pu être optimisées à partir de bases Gaussiennes pour des raisons techniques (limite de mémoire des stations de calculs) et ont donc été optimisées à partir d'ondes planes (à partir de la suite logicielle VASP jusqu'à 400 eV).

2.4 Méthodes Monte Carlo quantiques

Nous avons souligné en introduction les limites de la théorie de la fonctionnelle de la densité dans l'étude du comportement électronique des acènes et conclu au besoin d'aller au-delà. Cependant la convergence des méthodes déterministes pour la résolution exacte de l'équation de Schrödinger est rendue impossible par le trop grand nombre de particules (électrons du système). Dans cette thèse nous souhaitons pouvoir aller au-delà d'une optimisation DFT de façon variationnelle, en plongeant la fonction d'onde auxiliaire obtenue, présentant l'allure correcte de densité électronique, dans un espace de paramètres plus

large.

Partant d'une fonction optimisée en DFT, composée d'un déterminant de Slater (nous donnons ici l'exemple d'une fonction singulet et traiterons de la polarisation en spin dans la section 2.4.4.1) :

$$\Psi_{DFT}(\mathbf{r}_1^\uparrow, \dots, \mathbf{r}_n^\uparrow, \mathbf{r}_1^\downarrow, \dots, \mathbf{r}_n^\downarrow) = \Delta(\mathbf{r}_1^\uparrow, \dots, \mathbf{r}_n^\uparrow) \cdot \Delta(\mathbf{r}_1^\downarrow, \dots, \mathbf{r}_n^\downarrow), \quad (2.26)$$

nous souhaitons pouvoir nous approcher davantage de la solution fondamentale (à température T=0) de l'équation de Schrödinger électronique par améliorations successives :

- Ajout d'un *facteur de Jastrow* (2.4.4.2) :

$$\Psi_{J \cdot DFT}(\mathbf{r}_1^\uparrow, \dots, \mathbf{r}_n^\uparrow, \mathbf{r}_1^\downarrow, \dots, \mathbf{r}_n^\downarrow) = \textcolor{blue}{J}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{2n}) \cdot \Psi_{DFT}(\mathbf{r}_1^\uparrow, \dots, \mathbf{r}_n^\uparrow, \mathbf{r}_1^\downarrow, \dots, \mathbf{r}_n^\downarrow). \quad (2.27)$$

Ce terme s'exprime de façon explicite comme fonction des distances inter-électrons $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ ou des distances électrons-noyaux $|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|$ et présente des effets importants au voisinage de la sous-variété $\{(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{2n}) \in (\mathbb{R}^3)^{2n} : \exists i, j \in 1, \dots, 2n \text{ tels que } \mathbf{r}_i = \mathbf{r}_j\}$ de l'espace des configurations électroniques (Pour simplifier les notations nous assimilons $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{2n}$ et $\mathbf{r}_1^\uparrow, \dots, \mathbf{r}_n^\uparrow$ et $\mathbf{r}_{n+1}, \dots, \mathbf{r}_{2n}$ avec $\mathbf{r}_1^\downarrow, \dots, \mathbf{r}_n^\downarrow$), mais laissant la fonction d'onde inchangée dans la limite asymptotique des électrons infiniment espacés (terme *size consistent*). Il est également important à longue portée pour améliorer la description d'effets tels que les interactions de Van der Waals.

Ce terme est symétrique par échange d'électrons (bosonique), ainsi le caractère fermionique de la fonction d'onde électronique reste contenu dans la partie déterminante à laquelle il a été greffé.

- Amélioration du terme Ψ_{DFT} en optimisant par QMC les orbitales moléculaires, mais cette fois avec un Hamiltonien poly-électronique, et en incluant les effets du facteur de Jastrow. Lors de cette étape nous voulons aussi nous offrir la liberté d'optimiser la base d'orbitales atomiques en rendant variationnels les coefficients des Gaussiennes contractées et leurs exposants.

$$\Psi_{J \cdot SD}(\mathbf{r}_1^\uparrow, \dots, \mathbf{r}_n^\uparrow, \mathbf{r}_1^\downarrow, \dots, \mathbf{r}_n^\downarrow) = J(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{2n}) \cdot \textcolor{blue}{\Psi_{SD}}(\mathbf{r}_1^\uparrow, \dots, \mathbf{r}_n^\uparrow, \mathbf{r}_1^\downarrow, \dots, \mathbf{r}_n^\downarrow) \quad (2.28)$$

(nous emploierons le sigle SD - *Single Determinant* pour nous référer à un unique déterminant de Slater optimisé par méthodes QMC)

- Suppression de la contrainte de n'optimiser qu'un déterminant de Slater. L'emploi d'une fonction géminale, dont nous discuterons en section 2.4.4, nous permet soit d'optimiser individuellement chaque couplage entre deux sites d'occupation électronique dans une image *RVB* (*resonating valence bond* [PAULING et WHELAND, 1933]), soit d'étendre le nombre de déterminants de Slater en incorporant des niveaux virtuels :

$$\Psi_{J \cdot AGP}(\mathbf{r}_1^\uparrow, \dots, \mathbf{r}_n^\uparrow, \mathbf{r}_1^\downarrow, \dots, \mathbf{r}_n^\downarrow) = J(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{2n}) \cdot \textcolor{blue}{\Psi_{AGP}}(\mathbf{r}_1^\uparrow, \dots, \mathbf{r}_n^\uparrow, \mathbf{r}_1^\downarrow, \dots, \mathbf{r}_n^\downarrow) \quad (2.29)$$

Le terme AGP - *antisymmetrized geminal power* sera défini en section 2.4.4.

Avec ces modifications le calcul de l'énergie de l'Hamiltonien de la fonction d'onde et des *forces*

$$-\frac{\partial}{\partial \lambda_i} \langle \Psi | \mathbf{H} | \Psi \rangle (\lambda_1 \dots \lambda_k) \quad (2.30)$$

sur les paramètres λ_i variationnels, (section 2.4.4) ne peut pas être effectué par des algorithmes déterministes. Pour cette raison nous avons recours aux méthodes stochastiques. Nous montrerons que nous bénéficions ainsi d'une grande souplesse dans notre protocole d'optimisation (section 2.4.5). Nous allons maintenant étudier dans quel contexte ces méthodes sont applicables, et dans quelles limites elles le sont. Nous examinerons aussi quelles différences méthodologiques avec les méthodes déterministes doivent être prises en compte.

2.4.1 Conditions optimales pour les méthodes QMC

L'idée générale des méthodes QMC est de substituer des algorithmes stochastiques aux algorithmes déterministes là où la physique du problème fait apparaître naturellement une quantité probabiliste, principalement la fonction d'onde dont le carré s'interprète comme une densité de probabilité que l'on pourra souvent faire apparaître dans les intégrales que l'on rencontrera (énergie du système, force subie par un noyau électronique ou un paramètre variationnel, de nombreuses autres quantités peuvent être envisagées pour des problèmes électroniques généraux tels que la pression subie par une maille élémentaire dans un système périodique ou les phonons. Nous devons par exemple évaluer l'intégrale

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \mathbf{H} \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n \quad (2.31)$$

Avec les méthodes statistiques nous cessons de vouloir converger vers l'intégrale recherchée en augmentant la définition d'une grille de points dans un espace à $3N$ dimensions, mais à la place nous cherchons à converger vers cette valeur en probabilité suivant $dP=|\Psi|^2 d\mathbf{R}$. L'ordre de grandeur du nombre de points nécessaire à l'estimation d'une intégrale n'est plus dépendant de la dimension de l'espace d'intégration, mais dépend à la place de la variance de la fonction à intégrer vis-à-vis de la probabilité P (section 2.4.2). Ceci entraîne une différence majeure entre les méthodes déterministes (suivant une grille de point échantillonnant l'espace équitablement suivant chaque dimension) et probabilistes. Au niveau du comportement asymptotique des calculs d'intégrales, alors que les calculs déterministes dépendent de la dimension de l'espace (la méthode de Simpson a un comportement en $o(k^{-4/3N})$ où k est la taille de l'échantillon sur une grille cubique dans un espace de dimension $3N$), le contrôle par la variance de la fonction à intégrer, et la loi des grands nombres nous donne une convergence se comportant en $o(1/\sqrt{k})$ (k : taille de l'échantillon). Cette différence importante permet à des intégrales aux dimensions excessives pour les méthodes déterministes de devenir accessibles par méthodes stochastiques. Cependant une remarque importante doit être faite pour modérer les avantages des méthodes stochastiques sur les méthodes déterministes. Pour le calcul d'une intégrale sur un espace vectoriel de grande dimension le comportement asymptotique est favorable à la méthode stochastique, mais l'erreur associée à l'estimation stochastique de l'intégrale

décroît très lentement. Sans chercher à en démontrer les raisons, donnons une illustration de ce phénomène statistique pour le comprendre intuitivement. En comparant des tirages aléatoires à deux (pile ou face), six (dé à six faces), puis davantage d'issues équiprobables, nous imaginons bien que pour avoir un échantillon nous permettant d'estimer la probabilité d'apparition d'un évènement i ($P(i) = \frac{N_i}{N_{total}}$) il nous faille effectuer un nombre de mesure croissant avec le nombre d'issues.

Cependant remarquons une chose : si nous savions que $|\Psi\rangle$ était un état propre de \mathbf{H} alors il suffirait de calculer $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ et $\mathbf{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \mathbf{E} \cdot \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ en un seul point, ainsi une seule mesure suffit contrairement à l'exemple précédent. La fonction *énergie locale* $E_L = \frac{\mathbf{H}\Psi}{\Psi}$ est en effet égale à une constante E_0 . Dans le cas général, en supposant la normalisation de la fonction d'onde, nous avons :

$$\begin{aligned} \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M E_L(\mathbf{R}_i) &\approx \langle \Psi | H | \Psi \rangle \\ &= \int \frac{\mathbf{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)}{\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)} |\Psi|^2(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n \\ &= \int E_L |\Psi|^2(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n \end{aligned} \quad (2.32)$$

où les configurations \mathbf{R}_i sont tirées suivant $|\Psi|^2$.

Plus généralement, la variance de la quantité $E_L = \frac{\mathbf{H}\Psi}{\Psi}$, pour la probabilité associée à la densité $|\Psi|^2$, tend vers 0 lorsque $|\Psi\rangle$ tend vers une valeur propre de \mathbf{H} (principe de variance nulle [ASSARAF et CAFFAREL, 1999]). Ce qui se traduit par la diminution des fluctuations de E_L dans un échantillon de valeurs générées stochastiquement suivant la densité $|\Psi|^2$ à mesure que la fonction $|\Psi\rangle$ se rapproche d'un état propre, et cela entraîne donc la réduction des besoins en mesures (aléatoires) de E_L pour estimer l'énergie totale du système (avec une précision donnée) avec l'amélioration de la qualité de la fonction d'onde.

En résumé, pour appliquer les méthodes stochastiques efficacement, la fonction que nous souhaitons intégrer doit avoir une variance aussi petite que possible. Souvent les méthodes stochastiques ne prennent le relais d'une première étape déterministe qu'en dernier ressorts. Dans cette thèse, nous débutons nos optimisations par les méthodes DFT puis employons les méthodes QMC car nous ne disposons pas d'alternatives déterministes pour optimiser une fonction JAGP (section 2.4.4).

Nous avons justifié l'emploi de méthodes stochastiques et souligné l'importance, pour pouvoir les appliquer, d'avoir un contrôle, par l'intermédiaire de la variance, des quantités à mesurer. Nous allons désormais étudier les bases de l'algorithme de Metropolis-Hastings employé dans cette thèse. Nous nous limiterons à la compréhension de son fonctionnement en réduisant sa description à un minimum que l'auteur espère utile à qui voudrait l'implémenter (se reporter par exemple au calcul des occupations électroniques extraits d'une géminale, où le grand nombre de terme est traité par un algorithme de Metropolis 3.3.4).

2.4.2 Algorithme de Metropolis-Hasting

Pour traiter un problème (principalement le calcul des énergies de nos systèmes) par méthodes stochastiques nous faisons apparaître la quantité à estimer sous la forme de l'espérance d'une variable aléatoire (à variance finie)

$$\int F(\omega)d\mathbf{P}(\omega) = E(F) \quad (2.33)$$

Nous redonnons l'exemple de l'énergie d'un système électronique :

$$\begin{aligned} \langle \Psi | H | \Psi \rangle &= \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \mathbf{H} \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n \\ &= \int |\Psi|^2(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) E_L(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n \\ &= \int E_L(\omega) d\mathbf{P}(\omega) \end{aligned} \quad (2.34)$$

avec $E_L = \frac{\mathbf{H}\Psi}{\Psi}$ l'énergie locale précédemment définie, $d\mathbf{P}$ la forme probabiliste de la mesure $|\Psi|^2 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n$, et ω l'interprétation de $(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ comme évènement aléatoire.

La loi des grands nombres ([HERVÉ LE FERRAND, 2014]) justifie la convergence asymptotique de la moyenne de valeurs de E_L calculées en des points tirés aléatoirement et distribués suivant la probabilité \mathbf{P} . Nous avons donc besoin d'un algorithme permettant d'effectuer ces tirages.

La méconnaissance de la probabilité \mathbf{P} (que les grandes dimensions de l'espace d'intégration rend, ici aussi, impossible à calculer) nous apporte une première difficulté car cela nous empêche de produire un algorithme effectuant des tirages aléatoires indépendants suivant cette probabilité. Au lieu de tirages indépendants l'algorithme employé produira une chaîne de Markov, des tirages dépendant chacun de leur prédécesseur suivant \mathbf{P} . La probabilité inconnue apparaît alors itérativement et asymptotiquement dans l'échantillon.

Étudions une première situation. Nous effectuons un premier tirage de N configurations indépendantes (le nombre N sera choisi en pratique lors de l'application numérique de l'algorithme de Metropolis-Hasting en fonction du nombre de processeurs fonctionnant en parallèle). Nous nommons ces N variables aléatoires *marcheurs*, et déplaçons itérativement les marcheurs d'un point \mathbf{R} de l'espace des configurations vers un point \mathbf{R}' . Si nous imaginons l'espace scindé en deux parties comme sur la figure 2.1, nous voulons que les proportions de notre échantillon de mesures dans chacune des zones soit représentatif de la probabilité \mathbf{P} . Un grand nombre de marcheurs doit donc se distribuer asymptotiquement dans les proportions induites par \mathbf{P} . À fortiori une distribution déjà à l'équilibre devrait le rester. Si l'on note $\Pi(A \rightarrow B)$ la probabilité de déplacer un marcheur d'une zone A vers une zone B, nous voyons sur l'exemple de la figure 2.1 que nous devons avoir

$$\Pi((1) \rightarrow (2)) \cdot \mathbf{P}((1)) = \Pi((2) \rightarrow (1)) \cdot \mathbf{P}((2)) \quad (2.35)$$

car, en moyenne, autant de marcheurs devraient passer de (1) vers (2) que de (2) vers (1) lorsque leur distribution a atteint cet équilibre statistique.

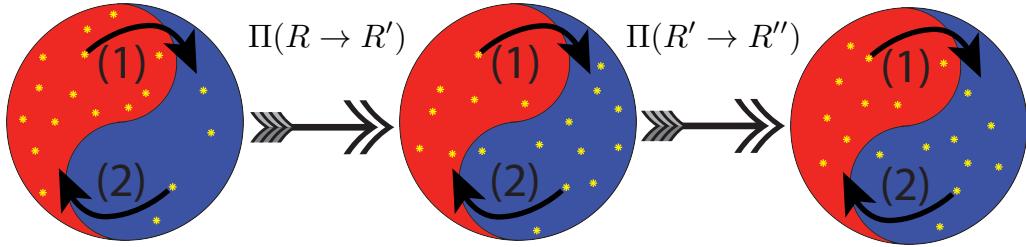


FIGURE 2.1 – Des marcheurs aléatoires se déplacent itérativement et forment peu à peu un échantillon représentatif de mesures. Leur distribution acquiert un caractère stationnaire avec le nombre d’itérations.

Dans la limite où nous faisons tendre les dimensions de ces zones vers des points de l'espace des configurations nous obtenons la condition de balance détaillée

$$\Pi(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}') \cdot \mathbf{P}(\mathbf{R}) = \Pi(\mathbf{R}' \rightarrow \mathbf{R}) \cdot \mathbf{P}(\mathbf{R}') \quad (2.36)$$

à laquelle doit obéir la marche aléatoire Π . En réécrivant cette égalité

$$\frac{\Pi(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}')}{\Pi(\mathbf{R}' \rightarrow \mathbf{R})} = \frac{\mathbf{P}(\mathbf{R}')}{\mathbf{P}(\mathbf{R})} \quad (2.37)$$

nous obtenons une règle concernant le mouvement des marcheurs qui ne dépend que du rapport des probabilités entre le point de départ \mathbf{R} et le point d'arrivée \mathbf{R}' .

Le problème est maintenant de déplacer les marcheurs pour que la chaîne de Markov soit construite en obéissant à la condition de balance détaillée. Nous ne disposons pas de la connaissance de $\mathbf{P}(\mathbf{R}')$ avant d'avoir choisi \mathbf{R}' et ne pouvons ainsi pas proposer un déplacement à un marcheur satisfaisant la condition de balance détaillée. Nous devons donc procéder en deux étapes pour déplacer nos marcheurs. Nous devons proposer un mouvement aléatoire $\mathbf{T}(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}')$ (en essayant de *deviner* Π au maximum à partir de ce que l'on sait déjà du problème), puis ayant calculé $\mathbf{P}(\mathbf{R}')$, accepter ou non le déplacement à partir d'une deuxième variable aléatoire $\mathbf{A}(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}')$. \mathbf{T} et \mathbf{A} seront nommées matrices de proposition et d'acceptation, et doivent satisfaire $\mathbf{T}(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}') \cdot \mathbf{A}(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}') = \Pi(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}')$. Ceci nous donne une réécriture de la condition de balance détaillée

$$\frac{\mathbf{A}(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}')}{\mathbf{A}(\mathbf{R}' \rightarrow \mathbf{R})} = \frac{\mathbf{T}(\mathbf{R}' \rightarrow \mathbf{R})\mathbf{P}(\mathbf{R}')}{\mathbf{T}(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}')\mathbf{P}(\mathbf{R})} \quad (2.38)$$

Le choix de Metropolis [HASTINGS, 1970]

$$\mathbf{A}(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}') = \min \left(1, \frac{\mathbf{T}(\mathbf{R}' \rightarrow \mathbf{R})\mathbf{P}(\mathbf{R}')}{\mathbf{T}(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}')\mathbf{P}(\mathbf{R})} \right) \quad (2.39)$$

satisfait cette condition et présente une simplicité d'implémentation.

Nous sommes désormais en mesure de décrire l'algorithme de Metropolis-Hastings pour estimer une intégrale de la forme $\int F(\omega)d\mathbf{P}(\omega)$:

- 1/ Nous effectuons un premier tirage aléatoire de N configurations ω_0 pour disposer les

marcheurs initialement et mesurons $P(\omega_0)$.

2/ Nous répétons la boucle (que nous indexons par i) suivante jusqu'à arrêt décidé par l'utilisateur :

2.1/ Nous mesurons $F(\omega_i)$

2.2/ Nous proposons (indépendamment les uns des autres) aux marcheurs des déplacements aléatoires suivant $\mathbf{T}(\omega_i \rightarrow \omega_{prop})$ vers des points ω_{prop}

2.3/ Nous calculons $\mathbf{P}(\omega_{prop})$ puis $\mathbf{A}(\omega_i \rightarrow \omega_{prop})$ par le choix de Metropolis pour \mathbf{A} (la loi de transition \mathbf{T} est parfaitement connue, étant configurée par l'utilisateur).

2.4/ Pour chaque marcheur, un tirage aléatoire suivant une loi uniforme d'un nombre $t \in [0; 1]$ décide du déplacement du marcheur en question :

2.4.a/ Si $\mathbf{A}(\omega_i \rightarrow \omega_{prop}) \geq t$ alors $\omega_{i+1} = \omega_{prop}$

2.4.b/ Sinon $\omega_{i+1} = \omega_i$

(Fin de boucle et retour en 2.1/)

Notons que dans cet algorithme, la normalisation de $\mathbf{P}(\mathbf{R})$ n'est pas nécessaire étant donné que, comme le montre l'équation 2.39, seuls les rapports entre les probabilités $\mathbf{P}(\mathbf{R})$ et $\mathbf{P}(\mathbf{R}')$ interviennent explicitement.

Les mesures obtenues sont moyennées par itération sur l'ensemble des marcheurs. La série de mesure obtenue présente un premier régime transitoire hors équilibre statistique. Ces mesures sont rejetées.

Ce sont les mesures suivantes, conservées après le régime transitoire, qui participent à l'évaluation numérique de l'intégrale à calculer. Nous voudrions que la variance de l'échantillon de valeurs donne une évaluation de l'erreur commise entre la moyenne des mesures et le résultat exact recherché. Cependant la dépendance des positions des marcheurs aléatoires d'une itération à une autre induit de la corrélation entre les mesures. La corrélation disparaît asymptotiquement de l'itération i à $i+\tau$. Pour un nombre d'itération τ convenable, nous regroupons en moyenne les valeurs de l'échantillon par paquets de taille τ pour obtenir des mesures décorrélées, indépendantes. Nous obtenons donc finalement à partir d'un échantillon de M_0 mesures corrélées un échantillon de $M = \frac{M_0}{\tau}$ mesures décorrélées.

Les moyennes finales sont obtenues à partir de ce dernier échantillon de M valeurs décorrélées. D'après le théorème de la limite centrale [MARQUIS DE LAPLACE, 1810], cet échantillon se comporte asymptotiquement avec sa taille comme une distribution Gaussienne d'espérance

$$E = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M E_j \quad (2.40)$$

où les E_j sont les moyennes par blocs de l'échantillon initial, à mesures corrélées

$$E_j = \frac{1}{\tau} \sum_{t=1}^{\tau} E_L(\omega_{j,t}) \quad (2.41)$$

et d'écart type

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{M} \sum_{j=1}^M E_j^2 - E^2} \quad (2.42)$$

Pour une observable générale F nous auront plus généralement

$$\int F(\omega) d\mathbf{P}(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N F_j \pm \sigma \quad (2.43)$$

L'effet de τ peut être pris en compte (ce qui est le cas pour les calculs d'énergies de systèmes à partir de l'énergie locale) en maximisant σ . La corrélation réduisant les fluctuations sur l'échantillon de valeurs d'une mesure à l'autre, nous recherchons leur maximum d'amplitude par regroupement de mesures par technique dite de *bining*, ce qui nous conduit au temps d'auto-corrélation τ comme *bin* optimal.

2.4.3 Monte Carlo Variationnel

L'algorithme de Metropolis-Hasting peut-être appliqué en particulier en choisissant comme densité de probabilité $d\mathbf{P}(\mathbf{r}_1; \dots; \mathbf{r}_n) = |\Psi|^2(\mathbf{r}_1; \dots; \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n$. Nous obtenons alors la méthode Monte Carlo Variationnel (VMC - *variational Monte Carlo*). Nous calculons l'énergie d'un système électronique donné par l'intermédiaire de l'énergie locale :

$$\begin{aligned} \langle \Psi | H | \Psi \rangle &= \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \mathbf{H} \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n \\ &= \int |\Psi|^2(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \frac{\mathbf{H} \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)}{\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n = \int E_L(\omega) dP(\omega) \end{aligned} \quad (2.44)$$

comme introduit en section précédente.

Le principe de variance nulle (voir par exemple [ASSARAF et CAFFAREL, 1999]) rend le VMC particulièrement adapté à l'opérateur Hamiltonien, cependant la méthode peut être étendue à tout opérateur (spin total ou carré du spin par exemple \mathbf{S} ou \mathbf{S}^2) par la même transformation :

$$\langle \Psi | \mathcal{O} | \Psi \rangle = \int \frac{\mathcal{O} \Psi}{\Psi}(\omega) d\mathbf{P}(\omega) \quad (2.45)$$

où $\frac{\mathcal{O} \Psi}{\Psi}(\omega)$ est l'opérateur local associé à l'opérateur quantique \mathcal{O} .

Nous remarquons de plus que la fonction d'onde ne nécessite ainsi d'être normalisée ni pour l'application de l'algorithme de Metropolis-Hasting, ni pour les opérateurs locaux $\mathcal{O}_L = \frac{\mathcal{O} \Psi}{\Psi}$, les normalisations se simplifiant par quotient.

L'intérêt que nous attribuons premièrement au VMC est de pouvoir calculer l'énergie d'un système avec des formes de fonction d'onde très générales. Cependant étant donnée une fonction d'onde d'essai pour un système, la valeur moyenne de l'Hamiltonien $\langle \Psi | \mathbf{H} | \Psi \rangle$ majore l'énergie E_0 de son état fondamental, mais nous voudrions nous approcher au plus près de cette quantité. Nous allons montrer en section suivante que le VMC permet alors aussi d'optimiser la fonction d'onde d'essai en rendant variationnels une partie des paramètres de son expression. Nous allons étudier l'algorithme d'optimisation stochastique des paramètres variationnels (électroniques et nucléaires) en prêtant attention aux causes possibles d'instabilités (nœuds de la partie électronique de la fonction d'onde, termes divergents) dans l'optimisation. Nous étudierons ensuite l'application de ces algorithmes afin

d'abaisser l'énergie d'une forme variationnelle de fonction d'onde, tâche rendue difficile par le paysage énergétique bruité dû à l'échantillonnage Monte Carlo.

2.4.4 Fonction d'onde

Nous avons déjà souligné la souplesse des méthodes QMC dans le choix de l'ansatz de fonction d'onde. L'optimisation d'une fonction d'onde concerne souvent exclusivement des coefficients linéaires. En méthode DFT par exemple, ou l'on optimise les coefficients linéaires d'une base Gaussienne ou d'ondes planes, ou alors pour des méthodes post Hartree-Fock telles qu'en CASSCF ce sont les coefficients d'une expansion déterminantale sur une base d'orbitales moléculaires qui sont optimisés. L'optimisation de paramètres non linéaires est rarement envisagée avec les méthodes d'optimisation déterministes courantes. Le protocole d'optimisation VMC, basé sur les estimations d'observable par protocole Monte Carlo, permet de calculer les forces généralisées f_i (équation 2.30) pour une grande variété de paramètres, linéaires ou non, que nous allons décrire dans les sections suivantes. Ceci permet de rendre l'expression de la fonction d'onde plus compacte. Nous verrons en effet que nous faisons l'économie d'une base volumineuse en permettant aux exposants des orbitales de type Gaussiennes de varier, et nous faisons l'économie de nombreux déterminants de Slater excités en décrivant les corrélations électroniques dynamiques par un facteur de Jastrow.

Nous allons décrire la forme JAGP (*Jastrow antisymmetrized geminal power*) employée pour les fonctions d'onde de cette thèse. Cette forme se prête bien à la résolution de problèmes où les corrélations électroniques jouent un rôle important en les traitant au niveau statique (partie déterminantale) et au niveau dynamique (facteur de Jastrow). Son expression générale est donnée par

$$\begin{aligned} & \Psi_{JAGP}(\mathbf{r}_1^\uparrow, \mathbf{r}_1^\downarrow, \dots, \mathbf{r}_n^\uparrow, \mathbf{r}_n^\downarrow, \mathbf{r}_{n+1}^\uparrow, \dots, \mathbf{r}_{n+k}^\uparrow) \\ &= e^{-J(\mathbf{r}_1^\uparrow, \mathbf{r}_1^\downarrow, \dots, \mathbf{r}_n^\uparrow, \mathbf{r}_n^\downarrow, \mathbf{r}_{n+1}^\uparrow, \dots, \mathbf{r}_{n+k}^\uparrow)} \cdot \Delta_{AGP}(\mathbf{r}_1^\uparrow, \mathbf{r}_1^\downarrow, \dots, \mathbf{r}_n^\uparrow, \mathbf{r}_n^\downarrow, \mathbf{r}_{n+1}^\uparrow, \dots, \mathbf{r}_{n+k}^\uparrow) \end{aligned} \quad (2.46)$$

pour une fonction d'onde comportant $(n+k)$ électrons de spin \uparrow et n électrons de spin \downarrow . Nous montrerons que cette forme a aussi l'avantage (dans le cas d'un *Jastrow de charge*, qui sera décrit en section 2.4.4.2) d'être un état pur des opérateurs de spin total au carré \mathbf{S}^2 et de spin projeté sur l'axe z \mathbf{S}_z .

2.4.4.1 Facteur déterminantal et corrélations statiques

Nous allons dans cette section décrire la construction de la partie déterminantale à partir d'une fonction dite géminale. Nous allons montrer que les expressions dérivant d'une géminale englobent celles formées d'un seul déterminant de Slater, et écrivent sinon de façon compacte des expressions qui comprendraient un grand nombre de ces déterminants.

La géminale est une fonction symétrique en deux variables spatiales \mathbf{r} et \mathbf{r}' qui s'écrit sous la forme

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i,j=1}^{N_{base}} a_{i,j} \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}') \quad (2.47)$$

où les coefficients $a_{i,j}$ sont symétriques en i et j , indices entiers d'une base de N_{base} orbitales atomiques φ_k à un électron.

Les orbitales atomiques φ_k de l'expression 2.47 sont des orbitales contractées de la forme :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^{N_G} \alpha_k \mathcal{G}_{l,k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{r}) \quad (2.48)$$

où les $\mathcal{G}_{l,k}$ sont des orbitales atomiques de type Gaussienne, de moment angulaire l fixé, centrées sur un site nucléaire j donné de coordonnées \mathbf{R}_j .

La géminale s'interprète comme représentant un singulet d'une paire d'électrons de spins opposés :

$$\mathbf{g}(\mathbf{r}_1^\uparrow, \mathbf{r}_2^\downarrow) = g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (2.49)$$

avec \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 , composantes spatiales de \mathbf{r}_1^\uparrow et \mathbf{r}_2^\downarrow .

L'expression de la géminale peut être identifiée formellement à une forme quadratique symétrique de l'espace de Hilbert des fonctions d'ondes à un électron (couplant deux fonctions appartenant à $L^2(\mathbb{R}^3)$). Nous pouvons donc en donner une expression diagonalisée

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i=1}^{N_{orb}} \tilde{\alpha}_i \tilde{\varphi}_i(\mathbf{r}) \tilde{\varphi}_i(\mathbf{r}') \quad (2.50)$$

Ces orbitales moléculaires $\tilde{\varphi}_i$ correspondent à un développement sur les orbitales φ_i atomiques.

$$\tilde{\varphi} = \sum_{i=1}^{N_{base}} \beta_i \varphi_i \quad (2.51)$$

où N_{base} est la dimension de la base d'orbitales atomiques.

Nous obtenons la partie déterminantale d'un singulet de spin pour N électrons (appariés en spin) par

$$\Delta_{AGP}(\mathbf{r}_1^\uparrow, \mathbf{r}_1^\downarrow, \dots, \mathbf{r}_{\frac{N}{2}}^\uparrow, \mathbf{r}_{\frac{N}{2}}^\downarrow) = \det(\mathbf{g}(\mathbf{r}_i^\uparrow, \mathbf{r}_j^\downarrow)) \quad (2.52)$$

Lorsque $N_{orb} = \frac{N}{2}$ nous retrouvons l'expression d'un déterminant de Slater. Pour un nombre d'orbitales supérieur, Δ_{AGP} est l'écriture compacte d'un développement sur une famille finie de déterminants de Slater. Ces déterminants sont tous de degré de séniorité 0, c'est-à-dire que chaque orbitale moléculaire occupée par un électron de spin \uparrow se trouve aussi occupée par un électron de spin \downarrow (et inversement [ZEN et collab., 2014]). Avec ceci nous obtenons un état de spin singulet non contaminé par d'autres états. Le facteur de Jastrow dont nous parlerons en section suivante agira en compensation de l'absence de déterminant de degré de séniorité différente, traitant les corrélations dites dynamiques.

Pour les systèmes polarisés en spin nous choisissons arbitrairement $N_\uparrow > N_\downarrow$ et posons

$$\underbrace{\Delta_{AGP}(\mathbf{r}_1^\uparrow, \mathbf{r}_1^\downarrow, \dots, \mathbf{r}_{N_\downarrow}^\downarrow, \underbrace{\mathbf{r}_{N_\downarrow+1}^\uparrow, \dots, \mathbf{r}_{N_\uparrow}^\uparrow}_{\text{termes non appariés}})}_{\text{termes appariés}} = \det(g_{ij}) \quad (2.53)$$

avec

$$g_{i,j} = \begin{cases} \mathbf{g}(\mathbf{r}_i^\uparrow, \mathbf{r}_j^\downarrow) & \text{si } j \leq N^\downarrow \\ \bar{\varphi}_j(\mathbf{r}_i^\uparrow) & \text{si } j > N^\downarrow \end{cases} \quad (2.54)$$

où les $\bar{\varphi}_j$ peuvent être des orbitales atomiques ou moléculaires.

Les valeurs relatives des modules des termes $a_{i,j}$ ou \tilde{a}_i des équations 2.47 et 2.50 hiérarchisent l'importance de leur contribution à la fonction d'onde. En particulier en tronquant la somme de l'expression 2.50 aux $\frac{N_{\text{orb}}}{2}$ valeurs les plus élevées, la géminale résultante génère le déterminant de Slater dominant de la forme issue de la géminale non tronquée. Nous interprétons la diagonalisation de 2.47 comme une étape permettant de passer d'orbitales atomiques à des orbitales moléculaires avec une hiérarchie naturelle d'importance à travers les \tilde{a}_i . Nous pouvons alors choisir de tronquer la somme générant la géminale 2.50 à $\frac{N_{\text{orb}}}{2}$ pour obtenir un seul déterminant de Slater, ou plus loin pour intégrer des déterminants excités (ce qui sera exploité en section 3.1.2). Dans cette thèse, l'effet du nombre d'orbitales moléculaires sur l'énergie électronique a été étudié. Les différences d'énergie entre une fonction d'onde modélisée par un unique déterminant de Slater et une fonction d'onde plus libre comprenant des déterminants excités permettent (en partie) de quantifier les corrélations dites statiques entre électrons. Ces corrélations sont celles qui déterminent les valeurs optimales (entrant la minimisation de l'énergie électronique du système) des paramètres variationnels du déterminant. Le qualificatif *statique* s'oppose à celui *dynamique* qui sera employé pour le facteur de Jastrow.

La troncature des \tilde{a}_i les plus faibles va trouver sa justification dans l'optimisation des paramètres variationnels inclus dans Δ_{AGP} dont nous allons parler en section 2.4.5. Nous verrons que de cette manière nous éliminons une partie du bruit stochastique se traduisant par des déterminants de Slater excités faiblement pondérés.

Nous avons souligné dans les sections précédentes la grande souplesse permise par les méthodes QMC dans le choix de la forme variationnelle de la fonction d'onde à optimiser. En particulier l'optimisation du facteur déterminantal d'une fonction d'onde par VMC autorise l'optimisation des exposants des orbitales atomiques de type Gaussiennes. Ceci réduit le besoin en nombre d'orbitales atomiques dans une base.

Pour exploiter au mieux cette souplesse d'optimisation, il nous a été profitable de transposer des fonctions d'onde optimisées vers d'autres ayant une base plus économique.

Les besoins sont apparus avec l'accroissement du nombre de paramètres devenant critique au passage du tetracène au pentacène. Nous utilisions, pour les premiers calculs sur l'anthracène, une base primitive (10s8p4d) sur les sites carbone, et (8s4p) sur les sites hydrogène. L'augmentation du nombre de sites nucléaires, d'une structure à une autre plus grande, induit une augmentation du nombre de paramètres à optimiser (coefficients des contractions de 2.48, exposants des Gaussiennes, coefficients des facteurs linéaires de la géminale 2.47, dont la quantité vaut le carré du nombre de contractions de 2.48). L'augmentation du nombre de paramètres peut rendre l'optimisation techniquement impossible (limite matérielle), mais aussi compliquer l'optimisation QMC en augmentant le bruit stochastique. De plus lors de l'optimisation des exposants par VMC de cette première base,

certaines orbitales tendaient vers des Gaussiennes quasi dégénérées.

Il apparaissait donc nécessaire d'une part d'éliminer les paramètres redondants, et d'autre part, nous avons fait le choix d'éliminer les Gaussiennes de type d, estimant que les Gaussiennes s et p suffisent à décrire la physique des acènes avec la précision demandée, puisque celle-ci est dominée par les résonances entre électrons σ et π (section 1.3.2). Nous avons donc choisi une seconde base primitive (5s6p) pour les sites carbones, et (5s) pour les sites hydrogène.

Afin de modifier la base d'orbitales atomiques d'une fonction d'onde optimisée, nous projetons sa partie déterminantale sur l'espace vectoriel de fonctions engendré par la base de remplacement. La fidélité de la projection par rapport à la fonction d'onde originale est estimée en calculant le recouvrement $\langle \Delta_i | \Delta_f \rangle$ entre les déterminants initial et final.

Le facteur déterminantal de nos fonctions JAGP dérive de la géminale 2.47. Nous avons précisé qu'il pouvait être écrit sous la forme 2.50 qui diagonalise le développement sur l'expression 2.47, produisant des orbitales moléculaires. Cette écriture montre plusieurs avantages :

- la fonction d'onde dispose alors d'une forme plus *lisible* et plus simple à interpréter lorsque nous voulons étudier les symétries de fonctions d'onde électroniques, et reconnaître les groupes auxquelles elles appartiennent,
- nous pouvons fixer le rang de la géminale (en tant que forme antisymétrique dans l'équation 2.50) et ainsi étudier des résonances déterminées (entre les niveaux HOMO et LUMO par exemple en fixant le rang de la géminale à N_{LUMO}),
- Nous pouvons étudier les contributions des résonances par groupe de symétries, et ainsi manipuler la fonction d'onde obtenue, et former des états excités de référence, ce que nous discuterons en section 3.1.2.

Cependant la forme 2.47 développée sur les orbitales atomiques procure une image locale des interactions électroniques, en particulier des liaisons chimiques puisque la grandeur d'un coefficient linéaire (relative à l'ensemble des coefficients) d'un terme $\alpha_{i,j}\varphi_i(\mathbf{r})\varphi_j(\mathbf{r}')$ reflète l'intensité de la liaison entre sites occupés par les orbitales $\varphi_{i/j}$, chacune par un électron de spin différent.

Un autre avantage de la forme 2.47 exploité durant l'optimisation est de permettre un contrôle des paramètres définis comme variationnels en fonction de la distance entre paires de sites représentés. En effet un terme $\alpha_{i,j}\varphi_i(\mathbf{r})\varphi_j(\mathbf{r}')$ représente une liaison chimique entre le site centre de l'orbitale i et celui de l'orbitale j . La valeur de $\alpha_{i,j}$ est initialisée dans la fonction d'essai $|\Psi_T\rangle$ par les valeurs obtenues des simulations DFT préliminaires. Nous pouvons choisir de n'optimiser que les termes correspondant à une liaison dont la distance entre eux n'excède pas un seuil D afin de limiter le nombre de paramètres variationnels (ce qui est précieux dans l'application de méthodes QMC, tant pour réduire le temps de calcul que pour réduire le bruit stochastique d'optimisation).

2.4.4.2 Facteur de Jastrow et corrélations dynamiques

Le facteur déterminantal de l'expression 2.46 est construit à partir de fonctions indépendantes d'une particule. De cette manière les paramètres variationnels atteignent leurs valeurs d'équilibre à travers des corrélations dites statiques : les paramètres d'une particule donnée s'adaptent à un comportement moyen des autres particules. Les termes du facteur de Jastrow sont cette fois explicitement des fonctions des distances entre particules (électron-noyau, électron-électron). Il se décompose de la manière suivante :

$$J(\mathbf{r}_1^{\sigma(1)}, \dots, \mathbf{r}_n^{\sigma(n)}) = (J_1 + J_2 + J_{3/4})(\mathbf{r}_1^{\sigma(1)}, \dots, \mathbf{r}_n^{\sigma(n)}), \quad (2.55)$$

pour un système de n particules i de spin $\sigma(i) \in \{\uparrow, \downarrow\}$.

J_1 est le facteur de Jastrow à un corps d'expression

$$J_1(\mathbf{r}_1^{\sigma(1)}, \dots, \mathbf{r}_n^{\sigma(n)}) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{N_{noyaux}} \left((2Z_j)^{3/4} u \left((2Z_j)^{1/4} |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j| \right) + \sum_{k=1}^{N_{base}} \alpha_{j,k} \theta_k(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j) \right) \quad (2.56)$$

où Z_j est la charge du noyau j. Dans cette thèse le pseudopotentiel employé, lissant l'allure du potentiel Coulombien des différents noyaux de carbone et d'hydrogène, réduit l'intérêt du terme $(2Z_j)^{1/4} |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|$ (nous utilisons donc une fonction u nulle) qui est de satisfaire les conditions de coalescence [KATO, 1957] entre électrons et noyaux. Il nous reste donc

$$J_1(\mathbf{r}_1^{\sigma(1)}, \dots, \mathbf{r}_n^{\sigma(n)}) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{N_{noyaux}} \sum_{k=1}^{N_{base}} \alpha_{j,k} \theta_k(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j) \quad (2.57)$$

dont l'intérêt est d'ajuster la densité de charge au voisinage des sites nucléaires. Les fonctions $\theta_{j,k}$, centrées sur un noyau j, assurant ce rôle seront discutées à l'équation 2.61.

J_2 est le facteur de Jastrow à deux corps. Son expression est donnée par

$$J_2(\mathbf{r}_1^{\sigma(1)}, \dots, \mathbf{r}_n^{\sigma(n)}) = \sum_{1 \leq i < j \leq n} u(|\mathbf{r}_i^{\sigma(i)} - \mathbf{r}_j^{\sigma(j)}|) \quad (2.58)$$

Remarquons que, pour cette thèse, les électrons de spin \uparrow et \downarrow sont traités indifféremment (*Jastrow de charge*). Il est possible de remplacer la fonction u unique par une paire de fonctions u_+ et u_- pour différencier les cas $\sigma(i) = \sigma(j)$ et $\sigma(i) \neq \sigma(j)$ (*Jastrow de spin*). Nous adoptons un Jastrow de charge permettant à la fonction d'onde de rester un état propre de l'opérateur de spin carré \mathbf{S}^2 . Le Jastrow de spin risque au contraire de briser les symétries de spin.

Le facteur de Jastrow a pour utilité de moduler l'intensité de la densité de probabilité Ψ lorsque deux coordonnées électroniques sont proches (point de coalescence ou $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_j + \boldsymbol{\delta}$ avec $\boldsymbol{\delta}$ proche de 0). En particulier il permet de satisfaire aux conditions de coalescence. Pour deux coordonnées électroniques \mathbf{r}_i et \mathbf{r}_j , lorsque \mathbf{r}_i tend vers \mathbf{r}_j le terme d'énergie

cinétique doit compenser celui d'énergie potentielle. Les contraintes entraînées par cette condition sont discutées dans [NIGHTINGALE et UMRIGAR, 1998]. Elles sont satisfaites en imposant à $u'(0)$, la dérivée de u en 0, les conditions :

- $u'(0) = \frac{1}{4}$ pour des électrons de spin parallèles,
- $u'(0) = \frac{1}{2}$ pour des électrons de spin antiparallèles,

Le principe de Pauli minimise l'importance de traiter le cas des électrons de spins parallèles. Nous n'imposons donc que la condition $u'(0) = \frac{1}{2}$, sans distinction de spin. Nous avons employé deux expressions pour la fonction u de cette étude :

$$u(\mathbf{r}) = \frac{1}{2b}(1 - e^{-br}) \quad (2.59)$$

avec b , paramètre variationnel positif [ZEN et collab., 2014], ou

$$\frac{1}{2} \frac{r}{1 + br} \quad (2.60)$$

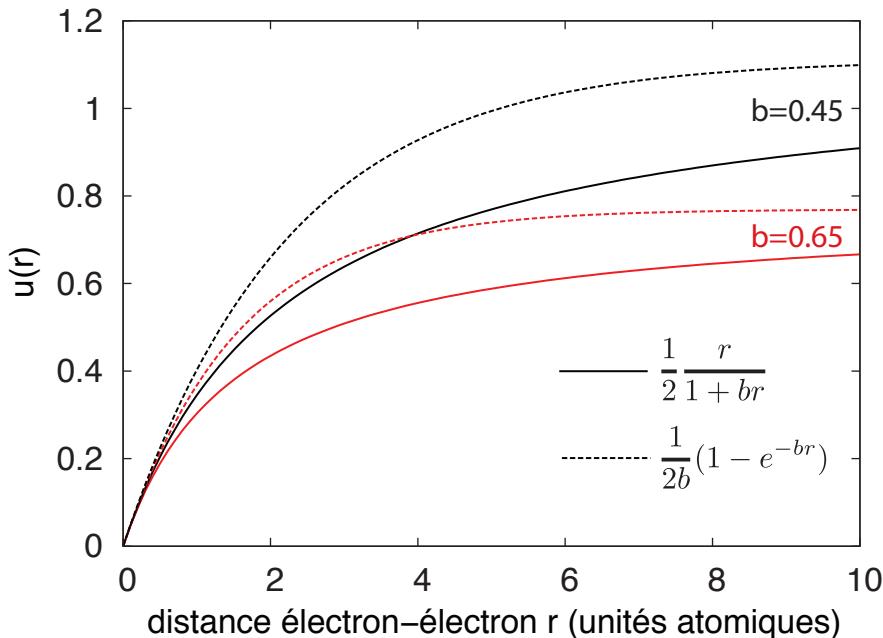


FIGURE 2.2 – Allure de la fonction u (expressions 2.59 et 2.60) en fonction de la distance entre électrons corrélés.

Nous traçons l'allure de u pour les expressions 2.59 et 2.60 aux valeurs 0.45 (ordre de grandeur de J_2 pour l'anthracène) et 0.65 (ordre de grandeur de J_2 pour le tetracène et au-delà). Remarquons que ces fonctions tendent asymptotiquement vers des constantes pour des distances entre électrons tendant vers l'infini. À longue distance entre électrons, J_2 a peu d'influence sur l'allure locale de la fonction d'onde, qui est alors dominée par la partie déterminantale. À courte distance inter-électronique cependant, comme le montre la figure 2.2 au voisinage de 0, la fonction d'onde est modulée pour que les conditions de coalescence soient satisfaites.

Ce terme est cependant spatialement uniforme : $u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = u(\mathbf{r} + \mathbf{r}_1, \mathbf{r} + \mathbf{r}_2)$ pour $\mathbf{r} \in \mathbb{R}^3$

quelconque. Nous devons donc introduire un terme tenant compte de l'anisotropie de l'espace. Nous allons désormais introduire le facteur de Jastrow à 3 ou 4 corps, qui complète les fonctions de J_2 mais en tenant aussi compte de l'environnement des différents noyaux du système.

Le facteur de Jastrow à 3 ou 4 corps a pour expression :

$$J_{3/4}(\mathbf{r}_1^{\sigma(1)}, \dots, \mathbf{r}_n^{\sigma(n)}) = \sum_{j_1, j_2=1}^{N_{noyaux}} \sum_{k_1, k_2=1}^{N_{base}} \sum_{1 \leq i_1 < i_2 \leq n} \alpha_{(j_1, k_1), (j_2, k_2)} \theta_{k_1}(\mathbf{R}_{j_1} - \mathbf{r}_{i_1}^{\sigma(i_1)}) \cdot \theta_{k_2}(\mathbf{R}_{j_2} - \mathbf{r}_{i_2}^{\sigma(i_2)}) \quad (2.61)$$

Ce terme corrèle l'électron i_1 soumis à l'environnement de l'ion j_1 par l'intermédiaire de la base de fonctions θ indicées par k_1 centrées sur le noyau j_1 avec l'électron i_2 . $J_{3/4}$ module l'intensité des interactions entre les électrons en fonction de l'environnement dans lequel ils se situent. Ce facteur ne modifie pas les conditions de coalescence traitées par J_2 , ni n'induit de contamination de spin. Les fonctions de base θ apparaissant dans cette expression sont les mêmes que celles déjà apparues dans l'expression de J_1 .

Dans cette thèse, la base de fonctions θ employée est la suivante :

1) Fonctions centrées sur les atomes de carbone :

$$\begin{cases} (\alpha_1 e^{z_1 \cdot r^2} + \alpha_2 e^{z_2 \cdot r^2}) & \text{avec } \alpha_{1/2}, z_{1/2} \text{ variationnels. (Gaussiennes de type s)} \\ (\alpha_1 e^{z_1 \cdot r^2} + \alpha_2 r e^{z_2 \cdot r^2}) Y_{p,i}(\mathbf{r}) & \text{avec } \alpha_{1/2}, z_{1/2} \text{ variationnels (Gaussiennes de type p)} \\ (e^{z \cdot r^2}) Y_{d,j}(\mathbf{r}) & \text{avec } z \text{ variationnel (Gaussiennes de type d)} \end{cases} \quad (2.62)$$

Nous employons les représentations réelles des harmoniques sphériques : $Y_{p,i}$ est la partie angulaire de la gaussienne de type p avec $i \in \{x, y, z\}$ et $Y_{d,j}$ est la partie angulaire de la gaussienne de type d avec $j \in \{z^2, xz, yz, xy, x^2 - y^2\}$.

2) Fonctions centrées sur les atomes d'hydrogène :

$$\begin{cases} (\alpha_1 e^{z_1 \cdot r^2} + \alpha_2 r e^{z_2 \cdot r^2}) & \text{avec } \alpha_{1/2}, z_{1/2} \text{ variationnels. (Gaussiennes de type s)} \\ (\alpha_1 e^{z_1 \cdot r^2} + \alpha_2 r e^{z_2 \cdot r^2}) Y_{p,i}(\mathbf{r}) & \text{avec } \alpha_{1/2}, z_{1/2} \text{ variationnels (Gaussiennes de type p)} \end{cases} \quad (2.63)$$

$Y_{p,i}$ est la partie angulaire de la gaussienne de type p avec $i \in \{x, y, z\}$.

Cette base de fonction a été choisie par étude énergétique sur les fonctions d'ondes d'anthracène et de phénanthrène. Le nombre de fonctions a été réduit au minimum pour réduire le bruit stochastique d'un trop grand nombre de paramètres variationnels, et pour éviter des phénomènes de compétition entre orbitales (risque de quasi dépendance linéaire d'une orbitale approximativement égale à une combinaison d'autres).

L'optimisation du facteur de Jastrow que nous venons de décrire est généralement effectuée en première étape d'optimisation QMC lorsque nous transformons une fonction préparée en DFT, constituée d'une seule partie déterminantale, en une fonction JAGP. Cette étape aura permis d'adapter le facteur de jastrow pour obtenir une fonction Ψ_{J-DFT} . La partie déterminantale de cette fonction, obtenue en DFT, conserve les défauts dus aux approximations de cette méthode (champ moyen, fonctionnelle approchée...). Nous allons désormais décrire comment nous procédons en QMC pour optimiser la partie déterminantale de Ψ_{J-DFT} avec un Hamiltonien développé sur tous les électrons.

Nous allons désormais discuter des différents états que nous pouvons obtenir à partir d'orbitales moléculaires. Nous allons commencer par les états fondamentaux, états de plus basse énergie parmi tous les états propres de l'Hamiltonien du système. Cependant pour l'étude des propriétés électroniques des acènes nous allons voir qu'il est instructif d'approcher cet état par différentes formes (simple déterminant de Slater, forme issue d'une géminale incluant le niveau LUMO, forme AGP diagonalisée en fin d'optimisation).

2.4.4.3 État fondamental

L'état fondamental d'un système électronique (de spin carré total fixé, singulet ou triplet dans cette étude) est son état propre de plus basse énergie parmi tous les états, de différentes symétries possibles. C'est vers cet état que convergera une optimisation VMC si l'on ne lui impose aucune contrainte de symétrie. Il existe cependant le risque que l'optimisation par méthodes Monte Carlo échoue à converger, ou converge excessivement lentement, si la fonction d'onde reste bloquée au voisinage d'un minimum local, qui peut être un état excité ou un minimum artéfactuel. L'emploi d'orbitales moléculaires aide à éviter cette situation, tout d'abord parce que des méthodes telles que la DFT nous permettent de générer une base d'orbitales moléculaires, classées par énergie, et dont nous pouvons étudier les symétries, nous permettant ainsi de démarrer une optimisation VMC depuis une fonction d'onde d'essai générée à partir d'indices physiques (groupe de symétrie auquel elle appartient). Le suivi en cours d'optimisation des orbitales moléculaires nous permet aussi de contrôler son bon déroulement et de repérer des problèmes que le seul contrôle de l'évolution de l'énergie du système ne permet pas de diagnostiquer. En effet, les fluctuations des mesures d'énergies peuvent être élevées à cause du cumul d'erreurs statistiques (bruit de l'optimisation des paramètres variationnels, et bruit dû à la faible taille de l'échantillon de mesures de l'énergie du système par itération d'optimisation) et peuvent masquer un saut vers un minimum local parasite. Cette situation peut être diagnostiquée par des orbitales différentes de celles attendues.

Nous allons présenter les différents ansatz de fonctions d'ondes construites à partir de la forme JAGP et employant la forme géminale faisant apparaître des orbitales moléculaires. Nous distinguerons les formes singulet et triplet, et justifierons les motivations sous-jacentes à chaque étape.

1) Singulet JSD (*Jastrow Single Determinant*)

Il s'agit de la forme la plus immédiate de fonction d'onde candidate pour être solution

fondamentale de l'équation de Schrödinger d'un système moléculaire. Elle se présente sous la forme :

$$\Psi_{JSD}(\mathbf{r}_1^\uparrow, \mathbf{r}_1^\downarrow, \dots, \mathbf{r}_n^\uparrow, \mathbf{r}_n^\downarrow) = e^{J(\mathbf{r}_1^\uparrow, \mathbf{r}_1^\downarrow, \dots, \mathbf{r}_n^\uparrow, \mathbf{r}_n^\downarrow)} \cdot \Delta(\mathbf{r}_1^\uparrow, \mathbf{r}_1^\downarrow, \dots, \mathbf{r}_n^\uparrow, \mathbf{r}_n^\downarrow) \quad (2.64)$$

où Δ est un unique déterminant de Slater. Il est construit en tronquant la forme diagonalisée de la géminale à un nombre d'orbitales moléculaires égal au nombre de paires d'électrons $\frac{N}{2}$:

$$\begin{aligned} \Delta(\mathbf{r}_1^\uparrow, \mathbf{r}_1^\downarrow, \dots, \mathbf{r}_n^\uparrow, \mathbf{r}_n^\downarrow) &= \Delta_{AGP}^{N/2}(\mathbf{r}_1^\uparrow, \mathbf{r}_1^\downarrow, \dots, \mathbf{r}_n^\uparrow, \mathbf{r}_n^\downarrow) \\ &= \det(g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')) = \det \left(\sum_{i=1}^{N/2} \tilde{\varphi}_i(\mathbf{r}) \tilde{\varphi}_i(\mathbf{r}') \right) \end{aligned} \quad (2.65)$$

Les coefficients \tilde{a}_i sont tous égaux à 1. Une valeur différente n'induirait qu'un changement de norme de la fonction d'onde. L'optimisation par méthode VMC peut être initialisée en prenant pour orbitales de départ $\tilde{\varphi}_i$ les orbitales occupées issues d'un calcul DFT préliminaire. Il est important de noter que les orbitales initiales issues de la diagonalisation de la géminale peuvent être différentes des orbitales DFT d'origine, sans altération de la fonction d'onde (changement de jauge dû à l'origine différente des orbitales moléculaires).

Durant l'optimisation, la géminale actualisée sous la forme 2.47 se diagonalise avec des coefficients \tilde{a}_i (forme 2.50) différents de 1. Ils sont remis à 1 sur les $\frac{N}{2}$ premières orbitales, puis à 0 après, à chaque itération. Le bruit statistique de l'optimisation peut aussi causer des fluctuations d'allure d'un groupe d'orbitales moléculaires aux valeurs propres \tilde{a}_i quasi-dégénérées sans incidence sur le bon déroulement de l'optimisation (ceci vient du fait que pour des valeurs propres dégénérées, des combinaisons linéaires des $\tilde{\varphi}_i$ ne change pas la géminale).

2) Triplet JSD

Nous appliquons un principe identique au singulet JSD, mais appliqué cette fois à la forme 2.54. La partie géminale est tronquée cette fois à l'orbitale moléculaire d'indice $\frac{N}{2}-1$, et les orbitales $\bar{\varphi}_{\frac{N}{2}/\frac{N}{2}-1}$ sont initialisées par les orbitales moléculaires HOMO et LUMO de calculs DFT LDA singulet (nous avons constaté que l'optimisation des acènes ne modifie pas l'allure de ces orbitales qui conservent les mêmes symétries en fin d'optimisation).

3) Forme singulet dite à couches ouvertes

Nous mentionnons ici comment construire l'équivalent du singulet à couche ouverte obtenu par M. Bendikov à l'aide d'une géminale. Il faut d'abord rappeler que les orbitales de bord dégénérées en énergie discutées en section 1.4.1 sont obtenues par la combinaison linéaire entre les orbitales HOMO et LUMO issues de DFT :

$$\varphi_{left} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{HOMO} + \varphi_{LUMO}) \quad (2.66)$$

$$\varphi_{right} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{HOMO} - \varphi_{LUMO}) \quad (2.67)$$

Une occupation $\varphi_{left}(\mathbf{r}^\uparrow)\varphi_{right}(\mathbf{r}^\downarrow)$ impose par symétrie l'occupation $\varphi_{right}(\mathbf{r}^\uparrow)\varphi_{left}(\mathbf{r}^\downarrow)$.

Nous développons donc l'expression :

$$\begin{aligned}
 & \varphi_{left}(\mathbf{r}^\uparrow)\varphi_{right}(\mathbf{r}^\downarrow) + \\
 & \varphi_{right}(\mathbf{r}^\uparrow)\varphi_{left}(\mathbf{r}^\downarrow) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{HOMO} + \varphi_{LUMO})(\mathbf{r}^\uparrow)\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{HOMO} - \varphi_{LUMO})(\mathbf{r}^\downarrow) \\
 & + \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{HOMO} - \varphi_{LUMO})(\mathbf{r}^\uparrow)\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{HOMO} + \varphi_{LUMO})(\mathbf{r}^\downarrow) \\
 & = \varphi_{HOMO}(\mathbf{r}^\uparrow)\varphi_{HOMO}(\mathbf{r}^\downarrow) - \varphi_{LUMO}(\mathbf{r}^\uparrow)\varphi_{LUMO}(\mathbf{r}^\downarrow) \quad (2.68)
 \end{aligned}$$

et réalisons ainsi que la forme singulet à couche ouverte, une fois symétrisée en spin, est équivalente à la résonance entre deux déterminants de Slater, le premier, Δ_1 , dominé par la double occupation de l'orbitale HOMO, le second, Δ_2 , dominé par la double occupation du niveau LUMO, et ces deux déterminants ont des coefficients de valeurs opposées.

Il nous faut donc construire une géminale donnant naissance à une paire de déterminants de Slater à coefficients opposés. Nous arrivons à une difficulté du fait qu'une géminale de la forme

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}-1} \tilde{\varphi}_i(\mathbf{r})\tilde{\varphi}_i(\mathbf{r}') + \tilde{\varphi}_{HOMO}(\mathbf{r})\tilde{\varphi}_{HOMO}(\mathbf{r}') - \tilde{\varphi}_{LUMO}(\mathbf{r})\tilde{\varphi}_{LUMO}(\mathbf{r}') \quad (2.69)$$

entraîne l'apparition de déterminants de Slater comprenant les excitations doubles $\tilde{\varphi}_{HOMO}(\mathbf{r}_i^\uparrow)\tilde{\varphi}_{HOMO}(\mathbf{r}_i^\downarrow)\tilde{\varphi}_{LUMO}(\mathbf{r}_j^\uparrow)\tilde{\varphi}_{LUMO}(\mathbf{r}_j^\downarrow)$ de plus haute énergie. Pour remédier à cela nous modifions la géminale par :

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}-1} \tilde{\varphi}_i(\mathbf{r})\tilde{\varphi}_i(\mathbf{r}') + \epsilon \cdot \tilde{\varphi}_{HOMO}(\mathbf{r})\tilde{\varphi}_{HOMO}(\mathbf{r}') - \epsilon \cdot \tilde{\varphi}_{LUMO}(\mathbf{r})\tilde{\varphi}_{LUMO}(\mathbf{r}') \quad (2.70)$$

La paire de déterminants Δ_1 et Δ_2 change d'un facteur multiplicatif ϵ ne modifiant que leur norme, tandis que les excitations doubles ont un coefficient ϵ^2 . Ainsi en choisissant ϵ assez petit, les excitations doubles se retrouvent rejetées en termes de second ordre. Nous obtenons donc la paire de déterminants $\Delta_{1/2}$ en négligeant les termes de second ordre.

4) Forme singulet tronquée au niveau LUMO

L'ansatz précédent, nous permettant de construire une forme équivalente au singulet à couches ouvertes de M. Bendikov, nous donne un point de repère important pour l'étude numérique des acènes. Nous pouvons en effet étudier la forme JAGP développée sur des orbitales moléculaires, mais avec une géminale tronquée au niveau LUMO :

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i=1}^{N_{LUMO}} \tilde{a}_i \tilde{\varphi}_i(\mathbf{r})\tilde{\varphi}_i(\mathbf{r}') \quad (2.71)$$

Le comportement asymptotique des rapports $\frac{\tilde{a}_{HOMO}}{\tilde{a}_{LUMO}}$ nous permet d'émettre des hypothèses sur le caractère dominant du niveau fondamental singulet des acènes de longues chaînes, à couches essentiellement fermées si ce rapport, en valeurs absolues, est grand devant 1, ou à couches ouvertes si le rapport tend vers -1.

5) Limite asymptotique d'un grand nombre d'orbitales moléculaires

La forme JAGP 2.47 sans diagonalisation est la forme l'ansatz le plus libre que l'on puisse optimiser avec une base donnée d'orbitales atomiques. Les autres ansatz précédemment cités (singulets ou triplets) obtiendront donc une énergie variationnelle minimale supérieure. Cependant, il est instructif de diagonaliser la forme JAGP complète en fin d'optimisation. En conservant toutes les orbitales moléculaires nous ne perdons pas d'information et ne dénaturons pas la fonction d'onde (la géminale n'est pas tronquée). Nous obtenons cependant des indices physiques à travers les occupations de la géminale, pouvant être à leur tour être traduites en occupations d'orbitales moléculaires (exploitées par exemple en section 3.3.4).

2.4.4.4 États excités

Nous nous sommes intéressés à l'état 1L_a de l'anthracène. Nous allons présenter ici la construction de cet état excité et décrire les précautions d'optimisation.

Nous avons discuté la nature de l'état excité 1L_a des acènes en section 1.5.2. Nous avons alors remarqué qu'il est communément établi que cette excitation est dominée par le déplacement (depuis l'état fondamental) d'un seul électron du niveau HOMO vers le niveau LUMO. Nous partons donc d'un déterminant de Slater issu de calculs DFT et remplaçons le terme $\varphi_{HOMO}(\mathbf{r}^\uparrow)\varphi_{HOMO}(\mathbf{r}^\downarrow)$ par $\varphi_{HOMO}(\mathbf{r}^\uparrow)\varphi_{LUMO}(\mathbf{r}^\downarrow) + \varphi_{LUMO}(\mathbf{r}^\uparrow)\varphi_{HOMO}(\mathbf{r}^\downarrow)$. Nous devons avoir en effet une paire de déterminants pour préserver la symétrie par interversion de spin. La diagonalisation de cette expression conduit comme précédemment aux orbitales $\varphi_{left/right}$ décrite pour la forme singulets dites à couche ouverte. De la même façon nous éliminons les excitations doubles à l'aide d'un terme ϵ reléguant les excitations doubles au second ordre, et débutons donc notre optimisation avec une géminale de la forme

$$\begin{aligned} g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}-1} \tilde{\varphi}_i(\mathbf{r})\tilde{\varphi}_i(\mathbf{r}') + \epsilon \cdot \tilde{\varphi}_{HOMO}(\mathbf{r})\tilde{\varphi}_{LUMO}(\mathbf{r}') + \epsilon \cdot \tilde{\varphi}_{LUMO}(\mathbf{r})\tilde{\varphi}_{HOMO}(\mathbf{r}') \\ &= \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}-1} \tilde{\varphi}_i(\mathbf{r})\tilde{\varphi}_i(\mathbf{r}') + \epsilon \cdot \tilde{\varphi}_{left}(\mathbf{r})\tilde{\varphi}_{left}(\mathbf{r}') - \epsilon \cdot \tilde{\varphi}_{right}(\mathbf{r})\tilde{\varphi}_{right}(\mathbf{r}') \end{aligned} \quad (2.72)$$

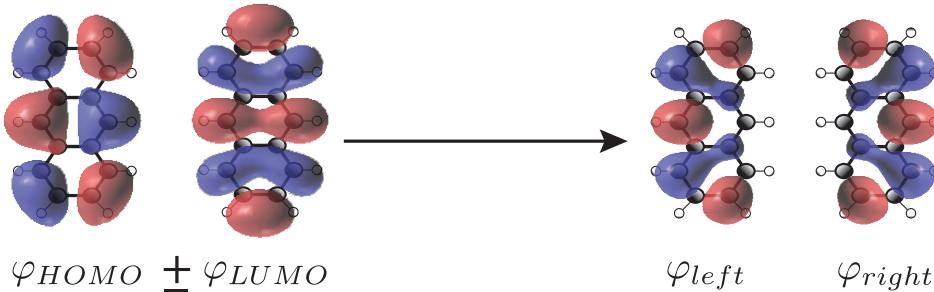


FIGURE 2.3 – Génération des orbitales φ_{left} et φ_{right} par combinaisons linéaires de φ_{HOMO} et φ_{LUMO}

Les orbitales de bord $\varphi_{left/right}$ (figure 2.3) et les coefficients opposés $\pm\epsilon$ nous fournissent des critères importants de contrôle de l'optimisation. Nous allons en effet décrire maintenant le déroulement de l'optimisation de cet état par méthode VMC. La possibilité de contraindre les symétries de chaque orbitale moléculaire individuellement, tel que dans [SCHAUTZ et FILIPPI, 2004], n'est pas directement permise avec la géminale (la sommation des paires de fonctions à un électron de l'expression 2.50 masque leurs symétries. C'est l'antisymétrisation de la géminale, permettant d'exprimer la partie déterminantale, qui les fait réapparaître par déconvolution.). Si le minimum en énergie est, en fonction des paramètres variationnels, un minimum local (rien n'exclut un point selle) et que la fonction d'onde d'essai se situe dans le puits de potentiel de l'état cible, alors la méthode variationnelle d'optimisation paramétrique par minimisation de l'énergie suivant les gradients (*Stochastic reconfiguration method* SORELLA [2001] et sa version avec Hessienne [SORELLA, 2005] peut stabiliser l'état excité. Cependant les diverses sources de bruit (finitude de l'échantillon de mesures, contamination de la densité de probabilité électronique par des états parasites) peuvent tout de même induire un saut hors du puits de potentiel (le risque augmente avec le nombre de paramètres variationnels). Nous avons donc besoin d'un critère de contrôle en supplément de l'énergie électronique du système pour que, lorsque l'optimisation montre une tendance à la baisse de cette quantité, nous puissions savoir si la fonction d'onde évolue vers l'état excité cible ou vers le niveau fondamental.

La sécurité de l'optimisation de l'état excité 1L_a a été assurée par des facteurs algorithmiques :

- projection des gradients des coefficients linéaires de la géminale sur le sous-espace vectoriel engendré par les orbitales moléculaires (section 2.4.4.1),
 - la contrainte de rang fixé de la géminale à N_{LUMO} ,
- et par des contrôles de vérifications par lecture extérieure des données :
- contrôle des coefficients linéaires α_{left} et α_{right} de la géminale diagonalisée 2.50 pour les niveaux HOMO et LUMO, qui doivent rester à des faibles valeurs (suppression des excitations doubles) et opposés en signe,
 - contrôle de l'allure des orbitales moléculaires (figure 2.3), lesquelles doivent préserver une localisation sur les bords de l'acène, et une allure spatiale symétrique l'une par rapport à

l'autre selon l'axe long de la molécule.

Les contraintes imposées aux paramètres de la géminale réduisent les risques de changer d'état en cours d'optimisation. Par rapport à l'espace engendré par l'ensemble des paramètres, de dimension égale à N_{base}^2 (N_{base} nombre total d'orbitales atomiques), la contrainte de rang par la méthode de projection décrite en section 2.4.5 réduit le risque que la fonction d'onde recherchée soit un point selle en limitant à seulement N_{LUMO} le nombre de directions d'évolution conjointe des paramètres.

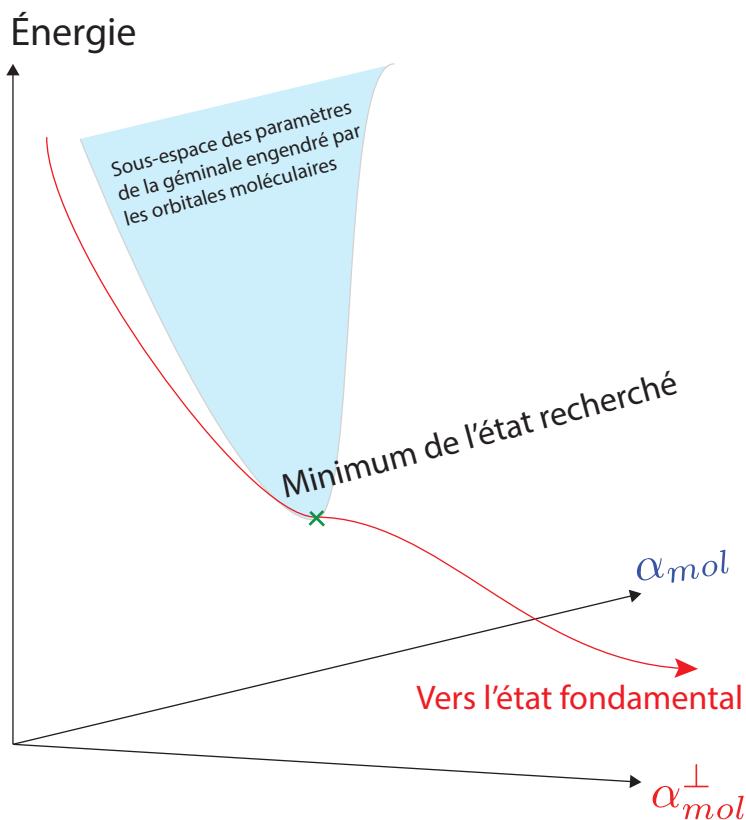


FIGURE 2.4 – Sécurité offerte par la contrainte de rang sur la géminale. Les paramètres évoluent dans l'espace α_{mol} ($\dim(\alpha_{mol}) \ll \dim(\alpha_{tot})$). Si ce sous-espace contraint bien la fonction d'onde dans un minimum local, la projection des gradients présentée dans cette section nous protège des directions contenues dans α_{mol}^\perp décroissant sous le minimum recherché.

2.4.5 Optimisation des fonctions d'onde

À partir d'un ansatz de fonction d'onde dépendant de paramètres λ_i nous souhaitons diminuer de façon variationnelle l'énergie $\frac{\langle \Psi(\lambda) | \mathbf{H}(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle}{\langle \Psi(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle}$ où $\lambda = (\lambda_1; \dots; \lambda_M)$, M étant le nombre de paramètres variationnels, et où \mathbf{H} est choisi dépendant des paramètres λ pour anticiper l'optimisation structurelle dans laquelle les positions nucléaires deviennent des paramètres variationnels intervenant dans l'Hamiltonien.

Autour d'une paramétrisation λ_0 nous pouvons approcher la fonction d'onde de la manière

suivante :

$$\begin{aligned}
 |\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0 + \delta\boldsymbol{\lambda})\rangle &= |\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)\rangle + \sum_{i=1}^M \delta\lambda_i \frac{\partial\Psi}{\partial\lambda_i}(\boldsymbol{\lambda}_0) \frac{|\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)\rangle}{\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)} + |reste\rangle \\
 &= (1 + \sum_{i=1}^M \delta\lambda_i \frac{\partial\ln(|\Psi|)}{\partial\lambda_i}(\boldsymbol{\lambda}_0)) |\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)\rangle + |reste\rangle \\
 &= \sum_{i=0}^M \delta\lambda_i \mathcal{O}_i |\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)\rangle + |reste\rangle
 \end{aligned} \tag{2.73}$$

Le terme $|reste\rangle$ rassemble des termes de second ordre et des termes orthogonaux à $|\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)\rangle$ que nous choisissons de négliger.

Nous notons par convention \mathcal{O}_0 l'opérateur identité pour plus de lisibilité. Nous donnons la liberté à $\delta\lambda_0$ de prendre des valeurs différentes de 1, ce qui nous sera utile au moment de la résolution des équations de l'algorithme de reconfiguration stochastique pour fournir une valeur au paramètre Λ qui apparaîtra.

Les opérateurs \mathcal{O}_i pour $i>1$ sont définis par la multiplication par la fonction $\frac{\partial\ln(|\Psi|)}{\partial\lambda_i}$. Nous considérerons aussi que les vecteurs $\mathcal{O}_i |\Psi(\boldsymbol{\lambda})\rangle$ sont linéairement indépendants (cette situation peut ne pas être satisfaite s'il y a des redondances parmi les paramètres variationnels ou des dépendances linéaires entre eux. Ces redondances ou dépendances doivent alors être supprimées pour le bon déroulement des optimisations).

Le calcul des forces f_i se fait par :

$$\begin{aligned}
 f_i &= -\frac{\partial E}{\partial\lambda_i}(\boldsymbol{\lambda}_0) = -\partial_{\lambda_i} \left(\frac{\langle\Psi(\boldsymbol{\lambda})|\mathbf{H}(\boldsymbol{\lambda})|\Psi(\boldsymbol{\lambda})\rangle}{\langle\Psi(\boldsymbol{\lambda})|\Psi(\boldsymbol{\lambda})\rangle} \right) (\boldsymbol{\lambda}_0) \\
 &= -\frac{\langle\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)|\mathcal{O}_i \mathbf{H}(\boldsymbol{\lambda}_0) + \mathbf{H}(\boldsymbol{\lambda}_0) \mathcal{O}_i + \frac{\partial\mathbf{H}}{\partial\lambda_i}(\boldsymbol{\lambda}_0) |\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)\rangle}{\langle\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)|\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)\rangle} + 2 \frac{E(\boldsymbol{\lambda}_0) \cdot \langle\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)|\mathcal{O}_i|\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)\rangle}{\langle\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)|\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)\rangle}
 \end{aligned} \tag{2.74}$$

Les f_i sont les forces généralisées sur les paramètres λ_i . Les quantités moyennes $\langle\mathcal{O}_i \mathbf{H}\rangle$, $\langle\mathbf{H} \mathcal{O}_i\rangle$, $\langle\frac{\partial\mathbf{H}}{\partial\lambda_i}\rangle$, E , et $\langle\mathcal{O}_i\rangle$ peuvent être obtenues par VMC (avec des précautions pour les variations de $\frac{\partial\mathbf{H}}{\partial\mathbf{R}_i}$ par rapport aux positions nucléaires). Il est possible de réduire l'énergie en actualisant les paramètres dans la direction des forces généralisées (suivant le principe $E(\boldsymbol{\lambda} + \delta\boldsymbol{\lambda}) = E(\boldsymbol{\lambda}) + \langle\text{grad } E ; \delta\boldsymbol{\lambda}\rangle$), mais cela nécessiterait un pas de déplacement $\delta\lambda$ choisi par l'utilisateur. D'un côté un pas trop petit entraînerait une convergence lente, de l'autre côté un pas trop grand peut faire manquer le minimum et rendrait alors la simulation instable. Nous allons donc présenter comment, pour les paramètres électroniques pour lesquels $\langle\frac{\partial\mathbf{H}}{\partial\lambda_i}\rangle = 0$ (les paramètres dont dépendent simultanément l'Hamiltonien et la fonction d'onde, comme les positions nucléaires lorsque l'on optimise la structure, seront traités en section 2.4.8), l'algorithme de reconfiguration stochastique fournit un ajustement du pas $\delta\lambda$ à chaque itération sans intervention de l'utilisateur. Cet algorithme est encore amélioré par la considération de la Hessienne des forces généralisées.

Suivant la méthode de Lanczos nous définissons un opérateur de projection par

$$\mathbf{\Pi}|\Psi\rangle = (\Lambda I_d - \mathbf{H})|\Psi\rangle \quad (2.75)$$

L'application répétée de $\mathbf{\Pi}$ avec une valeur de Λ suffisamment large projette $|\Psi\rangle$ sur sa plus basse valeur propre. Par décomposition spectrale nous avons :

$$|\Psi\rangle = \sum_i \alpha_i |\Psi\rangle_i \quad (2.76)$$

et pour chaque état propre i

$$\mathbf{\Pi}^M |\Psi\rangle_i = (\Lambda - V_i)^M |\Psi\rangle_i \quad (2.77)$$

En ordonnant les valeurs propres de $|\Psi\rangle$ de manière croissante nous avons $\frac{\Lambda - V_i}{\Lambda - V_0} < 1$ pour $i > 0$ (En indiquant à 0 la plus basse valeur propre supposée non dégénérée). Les états propres pour $i > 0$ deviennent donc négligeables devant $|\Psi\rangle_0$ par application répétée de $\mathbf{\Pi}$.

Nous devons donc obtenir un ensemble de relations permettant d'actualiser les paramètres variationnels à la fin d'une itération. Pour cela :

nous approchons $\mathbf{\Pi}|\Psi(\lambda_0)\rangle = |\Psi(\lambda_0 + \delta\lambda)\rangle$ par $\sum_{i=0}^M \delta\lambda_i \mathcal{O}_i |\Psi(\lambda_0)\rangle$,
projetons sur $\langle\Psi(\lambda_0)| \mathcal{O}_i$ pour $i \in \{0, \dots, M\}$.

Cela donne l'ensemble d'équations pour $i \in \{0, \dots, M\}$ [CASULA et collab., 2004]

$$\begin{aligned} \langle\Psi(\lambda_0)|\mathcal{O}_i \mathbf{\Pi}|\Psi(\lambda_0)\rangle &= \langle\Psi(\lambda_0)|\mathcal{O}_i(\Lambda I_d - \mathbf{H})|\Psi(\lambda_0)\rangle \\ &= \langle\Psi(\lambda_0)|\mathcal{O}_i \left(\sum_{j=0}^M \delta\lambda_j \mathcal{O}_j \right) |\Psi(\lambda_0)\rangle \end{aligned} \quad (2.78)$$

Nous traduisons ces relations sous une forme matricielle :

$$\frac{\langle\Psi(\lambda_0)|\mathcal{O}_i(\Lambda I_d - \mathbf{H})|\Psi(\lambda_0)\rangle}{\langle\Psi(\lambda_0)|\Psi(\lambda_0)\rangle} = \sum_{j=0}^M s_i^j \delta\lambda_j, \quad (2.79)$$

où nous avons posé

$$s_i^j = \frac{\langle\Psi(\lambda_0)|\mathcal{O}_i \mathcal{O}_j|\Psi(\lambda_0)\rangle}{\langle\Psi(\lambda_0)|\Psi(\lambda_0)\rangle}. \quad (2.80)$$

Les observables apparaissant dans ces égalités peuvent être estimées par VMC. Cependant le paramètre Λ n'a pas encore été défini.

Remarquons que le terme s_0^0 vaut 1. Nous obtenons

$$\begin{aligned}\delta\lambda_0 &= \Lambda - \frac{\langle\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)|\mathbf{H}|\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)\rangle}{\langle\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)|\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)\rangle} - \sum_{j=1}^M s_0^j \delta\lambda_j \\ &= \Lambda - \frac{\langle\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)|\mathbf{H}|\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)\rangle}{\langle\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)|\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)\rangle} - \sum_{j=1}^M \frac{\langle\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)|\mathcal{O}_j|\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)\rangle}{\langle\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)|\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)\rangle} \delta\lambda_j.\end{aligned}\quad (2.81)$$

En substituant ces relations pour les équations restantes ($i \in \{1, \dots, M\}$) nous obtenons :

$$\begin{aligned}\frac{\langle\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)|\mathcal{O}_i(\Lambda I_d - \mathbf{H})|\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)\rangle}{\langle\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)|\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)\rangle} &= \sum_{j=1}^M s_i^j \delta\lambda_j + s_i^0 \delta\lambda_0 \\ &= \sum_{j=1}^M (s_i^j - s_i^0 s_0^j) \delta\lambda_j + \frac{\langle\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)|\mathcal{O}_i|\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)\rangle}{\langle\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)|\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)\rangle} \Lambda \\ &\quad - \frac{\langle\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)|\mathbf{H}|\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)\rangle}{\langle\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)|\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)\rangle} \frac{\langle\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)|\mathcal{O}_i|\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)\rangle}{\langle\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)|\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)\rangle}.\end{aligned}\quad (2.82)$$

Pour simplifier les notations, nous posons :

$$\langle \cdot \rangle_{\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)} = \frac{\langle\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)| \cdot |\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)\rangle}{\langle\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)|\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)\rangle} \quad (2.83)$$

et obtenons alors

$$\langle \mathbf{H} \rangle_{\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)} \langle \mathcal{O}_i \rangle_{\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)} - \langle \mathcal{O}_i \mathbf{H} \rangle_{\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)} = \sum_{j=1}^M (s_i^j - s_i^0 s_0^j) \delta\lambda_j. \quad (2.84)$$

Nous définissons dans ce contexte les forces généralisées par

$$f_i = 2 \cdot \left(\langle \mathbf{H} \rangle_{\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)} \langle \mathcal{O}_i \rangle_{\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)} - \langle \mathcal{O}_i \mathbf{H} \rangle_{\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)} \right) \quad (2.85)$$

Remarquons que la matrice

$$\begin{aligned}\bar{s}_i^j &= s_i^j - s_i^0 s_0^j \\ &= \langle \mathcal{O}_i \mathcal{O}_j \rangle_{\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)} - \langle \mathcal{O}_i \rangle_{\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)} \langle \mathcal{O}_j \rangle_{\Psi(\boldsymbol{\lambda}_0)}\end{aligned}\quad (2.86)$$

est une matrice de covariance. Les algorithmes stochastiques se prêtent donc bien à son évaluation.

Nous obtenons l'expression des $\delta\lambda_j$ de l'équation 2.84 en inversant la matrice de l'équation 2.86 et en faisant intervenir les forces généralisées :

$$\delta\lambda_i = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^M (\bar{s}^{-1})_i^j f_j \quad (2.87)$$

La dépendance en Λ disparaît en normalisant les variations sur les paramètres $\delta\lambda_i$ pour

$i \leq 1 \leq M$ par λ_0 . En notant

$$\Delta t = \frac{1}{2\lambda_0} \quad (2.88)$$

la variation des paramètres devient alors pour $i \leq 1 \leq M$

$$\frac{\delta \lambda_i}{\delta \lambda_0} = \Delta t \sum_{j=1}^M (\bar{s}^{-1})_i^j f_j \quad (2.89)$$

Le paramètre Δt module l'amplitude d'actualisation des paramètres. Sa valeur est ajustée par l'utilisateur. En abaissant sa valeur, l'optimisation sera plus *robuste* (minimisant les risques d'erreurs dues au caractère stochastique de la minimisation) mais plus lente.

2.4.5.1 Optimisation de la partie déterminantale

Les équations 2.47 et 2.50 nous donnent deux expressions possibles de la géminale. Le schéma d'optimisation suivant présente donc des nuances selon l'emploi ou non de la forme diagonalisée de la géminale.

1/ Si nous optimisons une fonction d'onde à partie déterminantale construite à partir d'une géminale non diagonalisée 2.47 développée sur une base atomique :

- calcul des gradients d'énergie sur les paramètres des orbitales atomiques (expression 2.48) et sur les coefficients $a_{i,j}$ de l'équation 2.47,
- actualisation des paramètres variationnels.

2/ Si nous optimisons une fonction d'onde à partie déterminantale construite à partir d'une géminale diagonalisée avec un nombre d'orbitales moléculaires fixé 2.50 :

- développement de la géminale sous la forme 2.47,
- calcul des gradients d'énergie sur les paramètres des orbitales atomiques (expression 2.48) et sur les coefficients $a_{i,j}$ de l'équation 2.47,
- les gradients sur les coefficients $a_{i,j}$ de l'équation 2.47 sont projetés sur le sous-espace vectoriel de paramètres $a_{i,j}$ engendré par les orbitales moléculaires exprimées jusqu'au rang de coupure défini pour la géminale de forme 2.50,
- actualisation des paramètres variationnels,
- diagonalisation de la nouvelle géminale,
- troncature de la somme au nombre d'orbitales moléculaires souhaité (paramètre fixé lors de l'optimisation).

Passer de la forme moléculaire à la forme atomique nous permet d'exploiter la localité dans le choix des paramètres à optimiser. Nous pourrons ainsi fixer un rayon de coupure pour les distances inter-sites au-delà duquel les termes linéaires de la géminale sont fixés à la valeur obtenue lors des optimisations précédentes. La réduction du nombre de paramètres de cette manière réduit efficacement le bruit stochastique d'optimisation.

Les paramètres variationnels peuvent être les termes linéaires α_k de l'expression 2.48,

les coefficients $a_{i,j}$ de l'équation 2.47, mais aussi les exposants γ des orbitales de type gaussiennes dans leur partie radiale $e^{-\gamma(\mathbf{r}-\mathbf{R})^2}$ (pour une Gaussienne centrée sur un site nucléaire de coordonnées \mathbf{R}). La possibilité d'optimiser ces exposants réduit le besoin d'un grand nombre d'orbitales dans une base. Ceci permet en effet d'attribuer à une base un caractère dynamique. Cette souplesse sur la base permet à l'espace vectoriel qu'elle engendre de se mouvoir au sein d'un espace plus vaste.

Lorsque nous optimisons une fonction d'onde dont la géminale est étendue sur des orbitales moléculaires (forme 2.50), nous pouvons aussi les exploiter pour contraindre l'évolution des paramètres de l'expression développée 2.47 avant sa nouvelle diagonalisation. Ceci s'appuie sur une projection des gradients de ces paramètres tangentiellelement au sous-espace engendré par les orbitales moléculaires. Nous allons présenter ici les justifications de cette projection, issues de [DUPUY et collab., 2015]. Nous posons :

\mathcal{G}_i , $i \in \{1, \dots, N_{base}\}$ les orbitales atomiques de base,

$\boldsymbol{\sigma}$ la matrice de recouvrement entre orbitales atomiques, de coefficients $\sigma_{i,j} = \langle \mathcal{G}_i | \mathcal{G}_j \rangle$,

$\varphi_k = \sum_{i=1}^{N_{base}} \beta_i^k \mathcal{G}_i$ le développement d'une orbitale moléculaire d'indice k sur la base d'orbitales atomiques,

$\boldsymbol{\alpha} = (a)_{1 \leq i,j \leq N_{base}}$ la matrice des coefficients de la géminale exprimée sur la base d'orbitales atomiques.

La diagonalisation de la géminale 2.47 vers 2.50 dans une base quelconque, non orthogonale, se fait par la résolution de l'équation aux valeurs propres généralisée

$$\boldsymbol{\sigma} \boldsymbol{\alpha} \boldsymbol{\sigma} \vec{\beta}^k = \lambda_k^{OM} \boldsymbol{\sigma} \vec{\beta}^k \quad (2.90)$$

et abouti à une base d'orbitales moléculaires à un électron φ , états propres de valeurs propres λ_k^{OM} , pour $1 \leq k \leq rg(g)$ ($rg(g)$ étant le rang de la géminale g en tant que forme quadratique de l'espace engendré par les orbitales atomiques).

Il est à noter que l'on peut aussi bien diagonaliser une géminale développée sur des orbitales moléculaires, mais non diagonale à l'origine (ou nous notons $\{a; b\}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = a(\mathbf{r})b(\mathbf{r}') + b(\mathbf{r})a(\mathbf{r}')$, le commutateur formel de deux fonctions a et b d'une variable) :

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{1 \leq i \leq j \leq N} a_{ij} \{ \varphi_i^{OM}; \varphi_j^{OM} \}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (2.91)$$

simplement en la développant sur la base d'orbitales atomiques puis en appliquant 2.90.

Nous partons donc d'un développement de la géminale diagonalisée sur des orbitales moléculaires $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i=1}^N \lambda_i^{OM} \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}')$.

Nous avons précisé que l'optimisation des paramètres de la géminale se fait sur son développement sur la base d'orbitales atomiques, non orthogonales, induisant une matrice symétrique $\boldsymbol{\alpha}_{initiale}$. Considérons la matrice de la géminale après actualisation des para-

mètres α_{finale} . Nous souhaitons que cette matrice induise une forme quadratique nulle sur le sous-espace vectoriel orthogonal V^\perp engendré par les orbitales moléculaires. En notant \mathbf{P} le projecteur sur celles-ci, nous devons avoir

$${}^t\vec{\beta}_1 \cdot {}^t\mathbf{P}\alpha\mathbf{P} \cdot \vec{\beta}_2 = 0 \quad (2.92)$$

pour $\vec{\beta}_1$ ou $\vec{\beta}_2 \in V^\perp$ ce qui implique la condition (dans l'article [DUPUY et collab., 2015], la géminale est prise dans sa forme non obligatoirement diagonalisée sur des orbitales moléculaires, et à coefficients pouvant être complexes) ${}^t(\mathbf{I} - \mathbf{P})\alpha_{finale}(\mathbf{I} - \mathbf{P}) = 0$. Cette condition est satisfaite si nous projetons les gradients $\partial_{\alpha_{ij}} E$ suivant les conditions sur la matrice $J_\alpha = (\partial_{\alpha_{ij}} E)_{ij}$

$$(J_\alpha)^\parallel = J_\alpha - {}^t(\mathbf{I} - \mathbf{P})J_\alpha(\mathbf{I} - \mathbf{P}) \quad (2.93)$$

Le procédé est résumé sur la figure 2.5 :

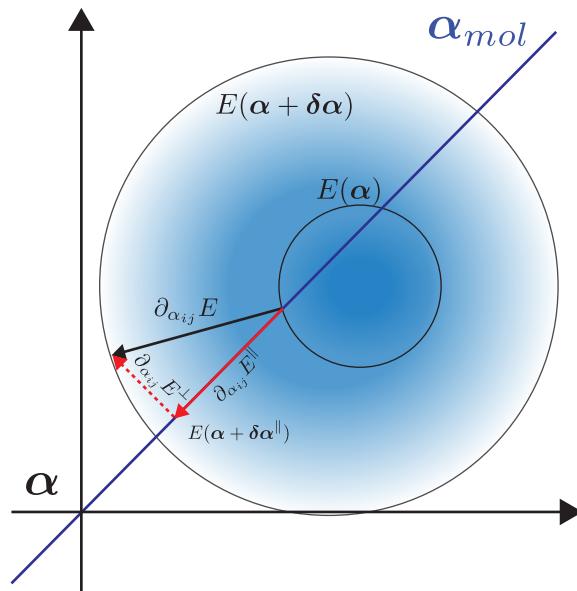


FIGURE 2.5 – L’ensemble de paramètres α_{mol} , ici représenté par une droite, génère un sous-espace vectoriel de l’ensemble des paramètres α , représenté par un plan. En appliquant l’équation 2.93 à la matrice J_α nous obtenons la projection $\partial_{\alpha_{ij}} E^\parallel$

La projection que nous venons de décrire permet de contraindre la liberté d’évolution des coefficients linéaires de la géminale à un espace de rang inférieur (égal au nombre d’orbitales moléculaires utiles à l’expression de l’ansatz de fonction d’onde initiale) à l’espace vectoriel engendré par l’ensemble des orbitales atomiques. Si l’on suppose que la géminale optimale de l’état que nous recherchons se situe dans l’espace des paramètres engendrés par les orbitales moléculaires, alors nous pouvons supposer aussi que les composantes des gradients orthogonales à cet espace (c’est-à-dire appartenant à α^\perp , suivant les notations de la figure 2.5) constituent essentiellement du bruit d’optimisation. Cette précédente pro-

jection filtre donc ce bruit.

2.4.6 Traitement des divergences au voisinage des nœuds

Dans le protocole d'optimisation décrit en section précédente, le calcul des forces fait apparaître la quantité $\langle \mathcal{O}_\lambda \mathbf{H} \rangle_\Psi$ (pour un paramètre variationnel λ). Pour être évaluée par méthode stochastique, la variance de cette quantité doit exister pour pouvoir appliquer le théorème de la limite centrale. Nous devons intégrer suivant la mesure $d\mathbf{P}$

$$(\mathcal{O}_\lambda \cdot E_L)(\mathbf{r}) = \partial_\lambda \ln(\Psi)(\mathbf{r}) \cdot \frac{\mathbf{H}\Psi(\mathbf{r})}{\Psi(\mathbf{r})} = \frac{\partial_\lambda \Psi(\mathbf{r})}{\Psi(\mathbf{r})} \cdot \frac{\mathbf{H}\Psi(\mathbf{r})}{\Psi(\mathbf{r})} \quad (2.94)$$

Puisque $d\mathbf{P} = |\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N$ (pour un système de N électrons) la quantité à intégrer dans l'espace des configurations est définie par (nous supposons Ψ réelle pour simplifier, ce qui est le cas pour toutes les fonctions d'ondes optimisées durant cette thèse)

$$\frac{\partial_\lambda \Psi(\mathbf{r})}{\Psi(\mathbf{r})} \cdot \frac{\mathbf{H}\Psi(\mathbf{r})}{\Psi(\mathbf{r})} \cdot \Psi^2(\mathbf{r}) = \partial_\lambda \Psi(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{H}\Psi(\mathbf{r}) \quad (2.95)$$

La variance de $(\mathcal{O}_\lambda \cdot E_L)$ n'est définie cependant que si

$$\left(\frac{\partial_\lambda \Psi(\mathbf{r})}{\Psi(\mathbf{r})} \cdot \frac{\mathbf{H}\Psi(\mathbf{r})}{\Psi(\mathbf{r})} \right)^2 \cdot \Psi^2(\mathbf{r}) = \frac{(\partial_\lambda \Psi \cdot \mathbf{H}\Psi)^2}{\Psi^2}(\mathbf{r}) \quad (2.96)$$

est intégrable.

Nous avons présenté la forme de la fonction d'onde employée pour cette thèse en section 2.4.4 :

$$\Psi(\boldsymbol{\lambda}_J, \boldsymbol{\lambda}_\Delta) = e^{-J(\boldsymbol{\lambda}_J)} \cdot \Delta(\boldsymbol{\lambda}_\Delta) \quad (2.97)$$

produit d'un facteur de Jastrow J dépendant d'une famille de paramètres $\boldsymbol{\lambda}_J$ et d'un facteur déterminantal Δ dépendant de paramètres $\boldsymbol{\lambda}_\Delta$. Nous verrons que cette expression entraîne :

$$\partial_\lambda \Psi(\boldsymbol{\lambda}_J, \boldsymbol{\lambda}_\Delta) = \begin{cases} -(\partial_\lambda J(\boldsymbol{\lambda}_J) \cdot \Psi(\boldsymbol{\lambda}_J, \boldsymbol{\lambda}_\Delta)) & \text{si } \lambda \in \boldsymbol{\lambda}_J, \\ \frac{\partial_\lambda \Delta(\boldsymbol{\lambda}_\Delta)}{\Delta(\boldsymbol{\lambda}_\Delta)} \cdot \Psi(\boldsymbol{\lambda}_J, \boldsymbol{\lambda}_\Delta) & \text{si } \lambda \in \boldsymbol{\lambda}_\Delta. \end{cases} \quad (2.98)$$

L'expression à intégrer pour la variance (équation 2.96) vaut donc sur ces exemples :

$$\frac{(\partial_\lambda \Psi \cdot \mathbf{H}\Psi)^2}{\Psi^2}(\mathbf{r}) = \begin{cases} (\partial_\lambda J(\boldsymbol{\lambda}_J) \cdot \mathbf{H}\Psi)^2(\mathbf{r}) & \text{si } \lambda \in \boldsymbol{\lambda}_J, \\ \frac{(\partial_\lambda \Delta(\boldsymbol{\lambda}_\Delta) \cdot \mathbf{H}\Psi)^2}{\Delta^2(\boldsymbol{\lambda}_\Delta)}(\mathbf{r}) & \text{si } \lambda \in \boldsymbol{\lambda}_\Delta. \end{cases} \quad (2.99)$$

Pour les dérivées des paramètres du facteur de Jastrow, l'intégrale est bien définie (sans entrer dans les détails, la forme du facteur de Jastrow fait que l'expression à intégrer est une fonction ne présentant pas de divergences et ayant une décroissance rapide à l'infini). Le cas des paramètres du déterminant est par contre problématique. Les nœuds de la fonction d'onde sont entièrement dus au déterminant (le facteur de Jastrow est une fonction

strictement positive). Au voisinage de ces points où le dénominateur de l'équation 2.99 s'annule, l'intégrabilité de l'expression obtenue peut faire défaut. Il en résulte une variance qui peut diverger localement et éliminer alors la possibilité d'appliquer l'algorithme de Metropolis.

Ce problème est résolu en régularisant la probabilité générée par la fonction d'onde au voisinage des nœuds. Nous fixons un rayon de coupure ϵ . Ce traitement est introduit dans l'article [BARBORINI et collab., 2012]. Il repose sur l'écriture de Δ sous la forme d'un déterminant d'une matrice \mathbf{A} (section 2.4.4.1).

Nous notons pour une matrice $\mathbf{A} = (a_{i,j})_{1 \leq i,j \leq N}$

$$\|\mathbf{A}\| = \sqrt{\mathbf{A}^T \cdot \mathbf{A}} = \sum_{i,j=1}^N a_{i,j}^2 \quad (2.100)$$

et définissons en dehors des nœuds, pour \mathbf{A} telle que $\det(\mathbf{A}) = \Delta$ (matrice générant la partie déterminantale de l'équation 2.54)

$$R(\mathbf{r}) = \|\mathbf{A}^{-1}\|^{-1}(\mathbf{r}) \quad (2.101)$$

Nous avons en notant $\tilde{\mathbf{A}}$ la comatrice de \mathbf{A}

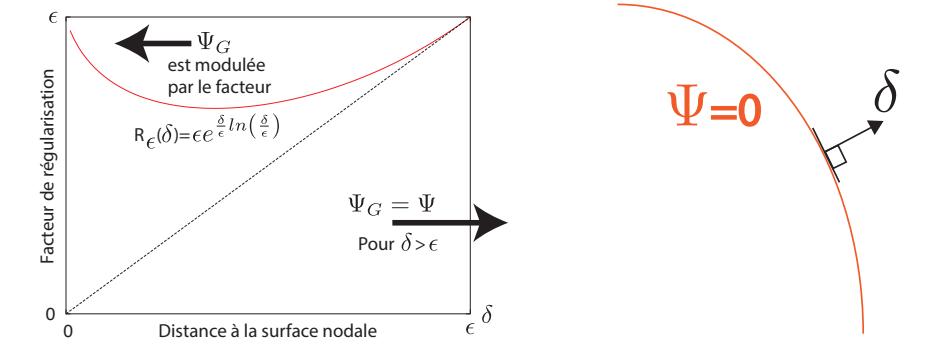
$$R(\mathbf{r}) = \det(\mathbf{A}) \cdot \|\tilde{\mathbf{A}}\|^{-1}(\mathbf{r}) = \Delta \cdot \|\tilde{\mathbf{A}}\|^{-1}(\mathbf{r}) \quad (2.102)$$

Nous admettons sans démonstration que R se comporte au voisinage des nœuds comme Δ et par conséquent comme Ψ . Nous définissons alors Ψ_G par

$$\Psi_G(\mathbf{r}) = R_\epsilon \left[\frac{\Psi}{R} \right] (\mathbf{r}) \quad (2.103)$$

où l'on a noté

$$R_\epsilon(\mathbf{r}) = \begin{cases} R(\mathbf{r}) & \text{si } R(\mathbf{r}) \geq \epsilon \\ \epsilon e^{\frac{R(\mathbf{r})}{\epsilon} \ln\left(\frac{R(\mathbf{r})}{\epsilon}\right)} & \text{si } R(\mathbf{r}) < \epsilon \end{cases} \quad (2.104)$$



(a) Modulation du comportement de Ψ_G par la fonction régulatrice R_ϵ au voisinage des nœuds. (b) δ représente la distance à la surface nodale de Ψ .

FIGURE 2.6 – Régulation au voisinage d'un nœud de Ψ

Nous admettons qu'au voisinage d'un nœud le comportement de Ψ est linéaire en la distance à ce dernier (par développement au premier ordre de Ψ en les coordonnées électroniques), ainsi que le comportement de R qui lui est similaire (comme nous l'avons admis). La figure 2.6a illustre la modulation de la fonction guide Ψ_G au voisinage d'un nœud. Ψ_G est identique à Ψ aux points \mathbf{r} tels que $R(\mathbf{r}) \geq \epsilon$, sinon son comportement sera similaire à celui de la fonction R_ϵ représentée graphiquement sur la figure 2.6a. En prenant $|\Psi_G|^2$ pour nouvelle densité de probabilité guidant la marche aléatoire de l'algorithme de Metropolis, les divergences locales de l'expression de la variance sur les forces généralisées (équation 2.96) sont alors soignées.

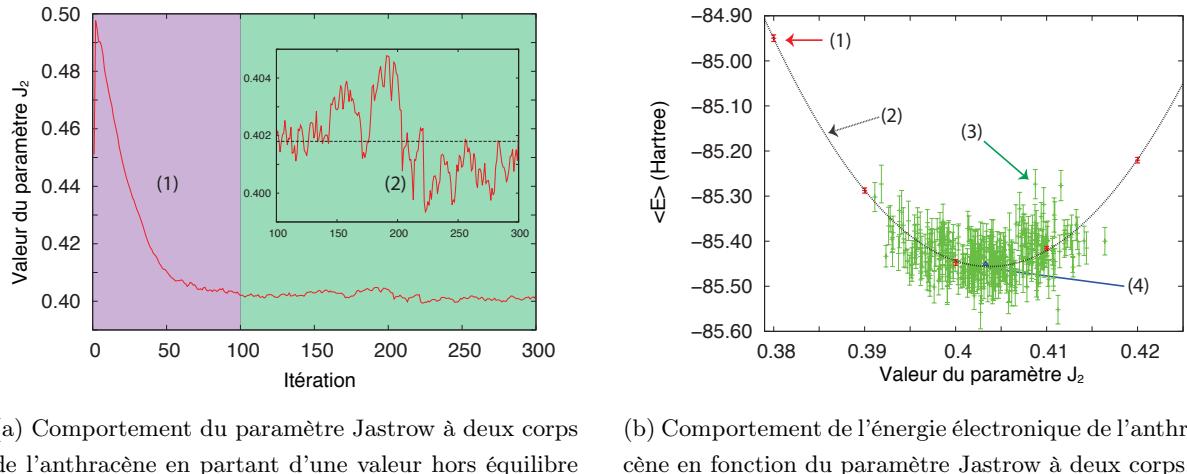
2.4.7 Convergence de l'optimisation stochastique et importance de moyenner les paramètres

Nous avons présenté l'équation 2.88 définissant les nouveaux paramètres d'une fonction d'onde après une itération d'optimisation. Il est important d'insister sur quelques différences considérables entre ce mode d'actualisation stochastique des paramètres et les optimisations déterministes.

Tout d'abord la mise à jour des paramètres par l'équation 2.88 est très sensible à l'échantillon de mesures Monte Carlo qui sert à calculer les forces généralisées. Sur une unique itération, en changeant le germe du générateur de nombres aléatoires (impactant donc la marche aléatoire de l'algorithme de Metropolis) nous pouvons obtenir un résultat radicalement différent dans le calcul des forces f_i (équation 2.74), restant cependant compatible avec la barre d'erreur (estimée à partir de la variance de l'échantillon de mesures). Nous ne devons pas considérer qu'une fonction d'onde d'entrée s'est trouvée améliorée (c'est-à-dire, rapprochée de son état électronique fondamental, ou de l'état propre cible) sur une itération. Il est tout à fait possible que la fonction d'onde actualisée soit *moins bonne* que celle de l'itération précédente. Il ne faut pas considérer les résultats obtenus individuellement mais en moyenne.

La qualité de l'optimisation statistique ne doit pas être jugée paramètre par paramètre, ni sur une unique itération. Pour un paramètre λ donné, sa convergence vers sa valeur optimale se fait en deux étapes (nous négligeons pour simplifier l'interdépendance entre les paramètres et considérons un paramètre *autonome*) :

- 1/ une étape monotone, en moyenne, durant laquelle λ se modifie radicalement,
- 2/ une seconde étape durant laquelle λ fluctue autour d'une valeur d'équilibre.



(a) Comportement du paramètre Jastrow à deux corps de l'anthracène en partant d'une valeur hors équilibre durant son optimisation.

(b) Comportement de l'énergie électronique de l'anthracène en fonction du paramètre Jastrow à deux corps.

FIGURE 2.7 – Illustration des effets statistiques sur l'optimisation des paramètres.

La valeur optimale de λ peut n'être jamais atteinte asymptotiquement, mais asymptotiquement en moyenne. C'est alors en moyennant sur un nombre suffisamment grand d'itérations prises parmi les étapes de fluctuation que l'on pourra attribuer à λ sa valeur finale. La figure 2.7 est donnée en exemple d'optimisation de paramètres. Cette optimisation à objectif pédagogique a été effectuée sur la fonction d'onde entièrement optimisée (tous les paramètres électroniques et géométrie), d'anthracène neutre, singulet, qui sera présentée en section 3.1. Seul le paramètre Jastrow à deux corps (section 2.4.4.2) a été déplacé hors de sa valeur optimale. L'optimisation a été effectuée en rendant uniquement ce paramètre variationnel, ce qui constitue une vision simplifiée des cas pratiques où les paramètres s'influencent les uns les autres.

La figure 2.7a nous montre l'évolution du facteur de Jastrow à deux corps J_2 sur 300 itérations (pour chaque itération, 4 marcheurs effectuent 20 mesures Monte Carlo des forces généralisées appliquées sur J_2). Les premières itérations (1) montrent une étape de convergence de J_2 en direction de sa valeur optimale. Les itérations 100 à 300 fluctuent autour d'une valeur moyenne, mais nous comprenons que les fluctuations (2) nous empêchent de converger vers une valeur optimale (4) (figure 2.7b). Celle-ci est donc choisie en moyennant les valeurs obtenues.

Nous présentons la figure 2.7b pour illustrer les effets statistiques de l'optimisation sur l'énergie électronique du système $\langle E \rangle$ (donnée ici en Hartree). Les points (1) constituent un ensemble de calculs, sans optimisation, de la fonction d'onde anthracène hors équilibre

pour des valeurs de J_2 fixées. Les valeurs résultats obtenus sont utilisés pour obtenir la courbe (2), interpolation quadratique de l'énergie en fonction des paramètres (les valeurs considérées sont suffisamment proche du minimum énergétique exprimé en fonction de J_2 pour que l'approximation quadratique soit valable). Cette courbe nous sert de repère (nous ne pourrions pas l'envisager si nous optimisions plus d'un paramètre comme dans cet exemple). Les points (3) constituent les mesures de l'énergie du système en cours d'optimisation. Le faible nombre de mesures pour chaque itération est à l'origine de la taille de la barre d'erreur. Nous constatons cependant l'étalement statistique des valeurs de J_2 (Gaussien, en conséquence du théorème de la limite centrale). La moyenne de ces valeurs se situerait au-dessus du minimum énergétique. Le point (4) constitue une mesure VMC sur la fonction d'onde au paramètre J_2 moyen.

Nous avons jusqu'à présent discuté des questions d'optimisation de la partie électronique à géométrie nucléaire fixée. Nous allons désormais traiter de l'optimisation de la structure, que nous pouvons effectuer à partir du moment où la partie électronique est proche de la convergence.

2.4.8 Évaluation des forces et optimisation structurale en VMC

Accéder à la structure du squelette formé par les noyaux atomiques des acènes est une tâche difficile, autant expérimentalement que numériquement. Expérimentalement, nous avons mentionné en section 1.5.2 la complexité du protocole permettant d'obtenir des informations indirectes (rotateur rigide) pour la molécule d'anthracène isolée (dans son état fondamental ou excité). A fortiori pour les acènes plus longs, moins stables, la difficulté en est accrue. Numériquement, lorsque l'on optimise la géométrie par une méthode DFT, différentes fonctionnelles, bases d'orbitales, différents pseudopotentiels, peuvent donner différents résultats à cause des diverses approximations inhérentes à la méthode (choix de la fonctionnelle, précision de la convergence en base d'orbitales...). Il est donc important de corroborer les résultats de différentes méthodes entre eux. Le protocole d'optimisation de la géométrie ionique que nous allons décrire nous permet d'obtenir des résultats à partir d'un Hamiltonien *ab initio* développé sur tous les électrons, et un ansatz de fonction d'onde incorporant les corrélations électroniques à travers le facteur de Jastrow.

L'Hamiltonien 2.3 dépend de la position des noyaux du système. C'est pour cet Hamiltonien que nous recherchons les solutions de l'équation de Schrödinger, fondamentale Ψ_0 mais aussi excitées Ψ_i . Les forces sur un noyau donné sont déterminées par la variation d'énergie du système par un déplacement infinitésimal de ce noyau. Cette variation d'énergie comprend les changements d'énergie électrostatique

$$E_{nuc}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (2.105)$$

entre les noyaux, que nous calculons classiquement (les noyaux étant supposés ponctuels), et la variation de la quantité $E_i(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) = \langle \Psi_i^R | \mathbf{H}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) | \Psi_i^R \rangle$ où $\Psi_i^R(\mathbf{r}_1^{\sigma(1)}, \dots, \mathbf{r}_n^{\sigma(n)})$

(pour un système de n électrons de spin $\sigma(i)$) est une solution propre qui suit adiabatiquement les déplacements des sites nucléaires (c'est à dire de façon continue dans l'espace des fonctions d'onde). Il s'ensuit que les paramètres variationnels de Ψ_i caractérisant cet état propre deviennent des fonctions implicites (continues, dérivables) des positions nucléaires $\lambda_j(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)$. Nous obtenons donc pour le noyau Z_i pour la composante $u \in \{x, y, z\}$:

$$F_{Z_i,u}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) = -\nabla_{Z_i,u}(E_{nuc}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) + E_i(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)) \quad (2.106)$$

Nous négligeons la variation d'énergie vibrationnelle de la structure, la considérant de second ordre par rapport aux termes précédents. Nous faisons apparaître progressivement les gradients des coordonnées nucléaires $f_{Z_i,u}$ de l'équation 2.74 (dans laquelle les paramètres électroniques ne sont pas fonctions implicites de \mathbf{R})

$$-\nabla_{Z_i,u}E_i(\mathbf{R}, \boldsymbol{\lambda}(\mathbf{R})) = -\partial_{Z_i,u}E_i(\mathbf{R}, \boldsymbol{\lambda}(\mathbf{R})) - \partial_{\boldsymbol{\lambda}(\mathbf{R})}E_i(\mathbf{R}, \boldsymbol{\lambda}(\mathbf{R})) \cdot \partial_{Z_i,u}\boldsymbol{\lambda}(\mathbf{R}) \quad (2.107)$$

Le terme $\partial_{\boldsymbol{\lambda}(\mathbf{R})}E_i(\mathbf{R}, \boldsymbol{\lambda}(\mathbf{R}))$ est nul puisque la fonction d'onde $|\Psi^{\mathbf{R}}\rangle$ est pour chaque \mathbf{R} un minimum variationnel de $\mathbf{H}(\mathbf{R})$, et donc minimise localement $E_i(\mathbf{R}, \boldsymbol{\lambda}(\mathbf{R}))$. Nous négligeons donc le terme $\partial_{\boldsymbol{\lambda}(\mathbf{R})}E_i(\mathbf{R}, \boldsymbol{\lambda}(\mathbf{R})) \cdot \partial_{Z_i,u}\boldsymbol{\lambda}(\mathbf{R})$, et insistons sur la nécessité de disposer d'une fonction d'onde de partie électronique bien optimisée à \mathbf{R} fixé pour justifier cette approximation. Nous remarquons que l'élimination de ce terme est justifiée aussi bien à l'état fondamental que pour un état excité (annulation des dérivées partielles pour un minimum local). Il apparaît alors que

$$-\nabla_{Z_i,u}E_i(\mathbf{R}, \boldsymbol{\lambda}(\mathbf{R})) = -\partial_{Z_i,u}E_i(\mathbf{R}, \boldsymbol{\lambda}(\mathbf{R})) = f_{Z_i,u} \quad (2.108)$$

et nous pouvons désormais employer l'expression 2.74 avec $\mathcal{O}_{Z_i,u}$ l'opérateur local, de multiplication par $\partial_{Z_i,u}ln(|\Psi|)$, induit par le déplacement des centres des orbitales atomiques :

$$f_{Z_i,u} = \langle \partial_{Z_i,u}E_L \rangle - 2(\langle E_L \rangle \langle \mathcal{O}_{Z_i,u} \rangle - \langle \mathcal{O}_{Z_i,u} \mathbf{H} \rangle), \quad (2.109)$$

les moyennes étant effectuées suivant la fonction d'onde guide $|\Psi\rangle$. Le terme $\langle \partial_{Z_i,u}E_L \rangle$ est la contribution d'Hellmann-Feynman F^{H-F} tandis que le terme $2(\langle E_L \rangle \langle \mathcal{O}_{Z_i,u} \rangle - \langle \mathcal{O}_{Z_i,u} \mathbf{H} \rangle)$ est la contribution de Pulay F^P .

Le calcul de ces termes par méthodes stochastiques nécessite cependant des précautions. La variance des termes de Pulay est contrôlée par la régularisation des noeuds de la fonction d'onde discutée en partie 2.4.5.1. Les termes d'Hellmann-Feynman cependant posent problème y compris pour un atome isolé. Pour cet exemple, une translation d'un noyau entraîne une translation identique de la fonction d'onde électronique par l'isotropie de l'espace. Cependant les contributions du potentiel d'interaction électron-noyau entraînent des termes de variance divergente pour la mesure de probabilité $|\Psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$ dans les contributions d'Hellmann-Feynman. En effet au voisinage d'un noyau, pour un électron à distance r , les gradients locaux $\partial_{Z_i,u}E_L$ se comportent comme $\frac{1}{r^2}$ qui est intégrable pour la mesure $|\Psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$ mais non de carré intégrable. Le problème est résolu en appliquant, lorsqu'un noyau change de position dans les calculs de variations, une transformation de l'espace in-

fluençant principalement le voisinage de ce noyau et permettant aux électrons qui lui sont proches de suivre son mouvement. En exprimant les dérivées comme limites de différences finies nous remplaçons :

$$\partial_{Z_i,u} E_L(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}_0) = \lim_{\delta\mathbf{R} \rightarrow 0} \frac{E_L(\mathbf{R}_0 + \delta\mathbf{R}, \mathbf{r}_0) - E_L(\mathbf{R}_0 - \delta\mathbf{R}, \mathbf{r}_0)}{2\delta\mathbf{R}} \quad (2.110)$$

où l'énergie locale est calculée pour des positions électroniques \mathbf{r}_0 et nucléaires \mathbf{R}_0 avec un déplacement $\pm\delta\mathbf{R}$ du noyau Z_i dans la direction u , par :

$$\partial_{Z_i,u} E_L(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}_0) = \lim_{\delta\mathbf{R} \rightarrow 0} \frac{E_L(\mathbf{R}_0 + \delta\mathbf{R}, \mathbf{r}_0 + \omega(\delta\mathbf{R}, \mathbf{r}_0)) - E_L(\mathbf{R}_0 - \delta\mathbf{R}, \mathbf{r}_0 - \omega(\delta\mathbf{R}, \mathbf{r}_0))}{2\delta\mathbf{R}}, \quad (2.111)$$

où $\omega(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ est une transformation implicite des coordonnées (*space wrap*) translatant chaque électron \mathbf{r}_i par rapport aux noyaux \mathbf{R}_a de la quantité

$$\sum_{a=1}^N \delta\mathbf{R}_a \omega_a(\mathbf{r}_i) \text{ avec } \omega_a(\mathbf{r}_i) \text{ de la forme :}$$

$$\omega_a(\mathbf{r}_i) = \frac{F(r_{ia})}{\sum_{b=1}^N F(r_{ib})}, \quad (2.112)$$

F étant une fonction suffisamment rapidement décroissante pour qu'un électron soit affecté principalement par le noyau dont il est voisin (égale à $\frac{1}{r^4}$ dans le cadre de cette thèse). Dans l'exemple d'un atome isolé, la fonction ω_0 de l'unique noyau de coordonnées \mathbf{R}_0 sera constante et ainsi l'électron suivra exactement le noyau dans chaque terme des différences finies. Ainsi les différentielles calculées sont nulles. Nous retrouvons alors une contribution nulle des termes de Hellmann-Feynman, mais avec cette fois une variance exactement nulle également.

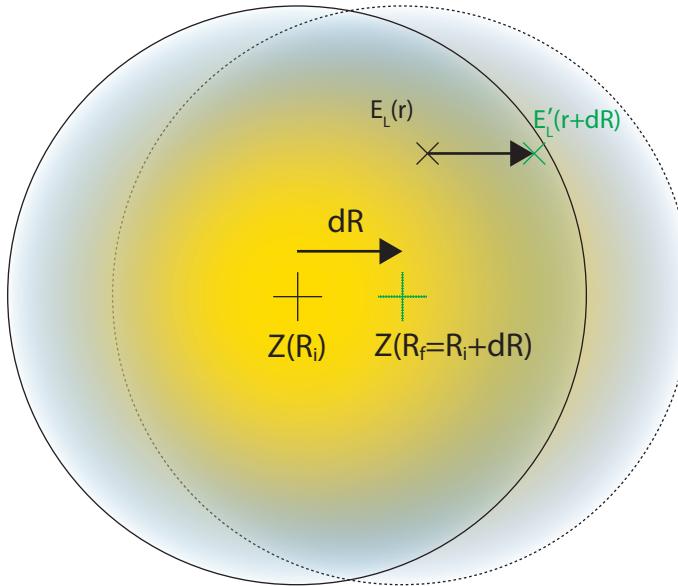


FIGURE 2.8 – Pour un atome isolé, le mouvement des électrons suit le mouvement d'un noyau dans l'expression des termes d'Hellmann-Feynman. Les variations de l'énergie locale s'intègrent donc à zéro. Cependant, les variances divergent. La solution est apportée par la transformation d'espace discutée dans l'article [BARBORINI et collab., 2012].

L'article [BARBORINI et collab., 2012] démontre plus généralement le contrôle de la variance des termes Hellmann-Feynmann par cette transformation.

Nous avons présenté jusqu'à présent un protocole d'optimisation de fonctions d'ondes permettant de tirer parti de la méthode VMC d'échantillonnage de l'espace des configurations électroniques. La méthode VMC appliquée sur une fonction d'onde optimisée fournit une estimation de l'énergie du système dans un état donné qui peut être fondamental ou excité (1L_a de l'anthracène dans ces présents travaux), singulet ou polarisé en spin, pour un Hamiltonien donné. Pour une géométrie fixée, éventuellement optimisée que nous venons de décrire, il persiste une erreur systématique entre les énergies propres électroniques de l'équation de Schrödinger à plusieurs particules, et les valeurs mesurées par estimation VMC. Cette erreur étant causée par les limites de l'expression de la fonction d'onde d'essai $\Psi_T\rangle$ par un nombre fini de paramètres variationnels, elle persisterait même avec un optimisation *infiniment* précise et une mesure de son énergie $\langle\Psi_T|\mathbf{H}|\Psi_T\rangle$ dépourvue d'erreur. Nous allons désormais présenter la méthode Monte Carlo diffusionnel régularisé sur réseau, permettant de diminuer l'erreur commise entre une énergie valeur propre de l'équation de Schrödinger (l'énergie fondamentale ou celle d'un état excité) et l'énergie électronique estimée avec un ansatz de fonction d'onde donné approchant la fonction propre (poly-électronique) à laquelle correspond la valeur propre recherchée.

2.4.9 Méthode Monte Carlo diffusionnel régularisé sur réseau (LRDMC)

Nous allons présenter brièvement les principes de la méthode Monte Carlo diffusionnel (DMC), en particulier dans sa version régularisée sur réseau (LRDMC). Nous appliquons cette méthode en étape de clôture d'une étude QMC aux fonctions d'onde optimisées par le protocole de reconfiguration stochastique que nous avons décrit précédemment. Sa description exhaustive peut être lue dans [CASULA et collab., 2005].

Une fois que nous estimons avoir exploité la méthode d'optimisation stochastique VMC jusqu'à ses limites, que nous estimons ne plus pouvoir affiner une fonction d'essai $|\Psi_T\rangle$ (sous-entendu, les moyens d'améliorer $|\Psi_T\rangle$ par affinement de la base, prolongation d'optimisation... impliqueraient un coût de temps de calcul exagérément large pour un bénéfice minime), la méthode DMC permet d'échantillonner l'espace des configurations électroniques suivant une distribution des marcheurs plus fidèle à celle induite par la densité de probabilité de l'état fondamental $|\Psi_0\rangle$ d'un Hamiltonien donné (au lieu d'échantillonner suivant $|\Psi_T\rangle$ comme en VMC).

Nous verrons que l'algorithme DMC implique l'approximation des nœuds fixés, implantée à travers un Hamiltonien modifié \mathbf{H}_{FN} comportant des barrières de potentiel infinies aux nœuds de $|\Psi_T\rangle$. Hors les nœuds constituent un marqueur discriminant d'un état propre de l'Hamiltonien de premiers principe \mathbf{H} , car deux états (non nuls) dans l'espace $L^2(\mathbb{C}^N)$ des fonctions de carré intégrable ne pourraient être orthogonaux s'ils avaient les mêmes nœuds (le rapport des deux fonctions hors des nœuds serait sinon une phase, qui doit être constante par condition aux bords). Il peut être démontré que l'état fondamental $|\Psi_0\rangle$ de l'Hamiltonien \mathbf{H}_{FN} correspond bien à l'état propre de \mathbf{H} ayant ces nœuds. Ceci nous permet, si les nœuds de $|\Psi_T\rangle$ décrivent bien ceux d'un état, fondamental ou excité, d'échantillonner un état bien déterminé. De plus l'énergie $E_{0,FN}$ de l'état fondamental de \mathbf{H}_{FN} est bien minorée par E_0 , énergie de l'état fondamental de \mathbf{H} , ce qui permet d'exploiter le principe variationnel.

Nous définissons donc un Hamiltonien \mathbf{H}_{FN} (*fixed node*) de la forme

$$\mathbf{H}_{FN} = \mathbf{H}_0 + V_{noeuds} \quad (2.113)$$

avec \mathbf{H}_0 l'Hamiltonien 2.3 et V_{noeuds} le potentiel défini par

$$V_{noeuds} = \begin{cases} \infty & \text{si } \Psi_T(\mathbf{r})=0 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (2.114)$$

Pour une fonction $|\Psi_T\rangle$ donnée, nous admettons sa décomposition spectrale pour un l'Hamiltonien \mathbf{H}_{FN} :

$$|\Psi_T\rangle = \sum_{i \geq 0} \alpha_i |\Psi_{i,FN}\rangle \quad (2.115)$$

où les fonctions $|\Psi_{i,FN}\rangle$ vérifient

$$\mathbf{H}_{FN} |\Psi_i\rangle = E_{i,FN} |\Psi_{i,FN}\rangle \quad (2.116)$$

Le principe de l'algorithme DMC est de filtrer les fonctions $|\Psi_{i,FN}\rangle$ pour $i \geq 1$. Notons qu'avec \mathbf{H}_{FN} ces états n'ont pas de raisons d'avoir de significations physiques, c'est à dire d'être des états propres de l'Hamiltonien initial \mathbf{H}_0 . Pour filtrer ces états nous appliquons une équation de Schrödinger en temps imaginaire

$$-\partial_t \Psi(\mathbf{r}, t) = (\mathbf{H}_{FN} - \Lambda)\Psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.117)$$

avec la condition initiale $\Psi(\mathbf{r}, 0) = \Psi_T(\mathbf{r})$. Λ est un décalage en énergie choisi proche de l'énergie attendue pour des raisons qui vont apparaître maintenant. La décomposition spectrale de \mathbf{H}_{FN} donne les solutions

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{i \geq 0} e^{-t(\Lambda - E_{i,FN})} \alpha_i \Psi_{i,FN}(\mathbf{r}) \quad (2.118)$$

Nous remarquons que pour Λ choisi supérieur à E_1 , les états d'énergie $E_{i,FN}$ ($i \geq 1$) tendent vers 0 et deviennent négligeables devant l'état $|\Psi_{0,FN}\rangle$. Plus Λ est choisi proche de $E_{0,FN}$, moins la constante multiplicative $e^{-t(\Lambda - E_{0,FN})}$ varie avec t . L'état recherché (fondamental ou excité) est donc atteint à la limite asymptotique d'un temps infini.

L'équation de Schrödinger en temps imaginaire est donc l'outil permettant de filtrer les composantes indésirables de la fonction d'onde étudiée. Il nous faut désormais comprendre comment son implémentation nous permet d'obtenir une estimation de l'énergie $E_{0,FN}$ (égale à l'énergie de l'état fondamental du système, ou excité, choisi en fonction des noeuds). Nous allons exploiter cette équation pour construire une marche aléatoire permettant de nouveau d'échantillonner l'énergie locale E_L , mais à la différence de l'échantillonnage VMC, ce protocole permettra à la fonction guide de définir une densité de probabilité plus fidèle à l'état propre étudié que la fonction d'essai de départ. Notons encore que nous n'obtiendrons pas d'expression analytique d'une fonction *améliorée* par rapport à Ψ_T , mais un *meilleur échantillonnage* que celui que l'on obtiendrait en VMC.

Nous employons donc un ensemble de marcheurs, initialement distribués aléatoirement (idéalement thermalisés en VMC pour être distribués selon $|\Psi_T\rangle$), qui échantillonneront l'espace des configurations électroniques. Si nous appliquons l'équation de Schrödinger en temps imaginaire avec l'Hamiltonien des premiers principes à une fonction $\Psi(\mathbf{r}, t)$ nous obtenons

$$\partial_t \Psi(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{1}{2} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t) \right) + (\Lambda - V(\mathbf{r})) \cdot \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.119)$$

où nous distinguons un terme de diffusion $\left(\frac{1}{2} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t) \right)$ et un terme dit de branchement $(\Lambda - V(\mathbf{r})) \cdot \Psi(\mathbf{r}, t)$. Le terme de diffusion gouverne les déplacements des marcheurs d'une itération à une autre suivant les gradients cinétiques de la fonction d'onde, tandis que le terme de branchement est interprété comme une probabilité de *naissance* ou de *mort* d'un marcheur d'une itération à une autre, de sorte que certains marcheurs soient supprimés ou répliqués en fonction de poids qui leurs sont attribués, et qui varient suivant $\Lambda - V(\mathbf{r})$.

Cette équation pose cependant des problèmes aux points de coalescence entre électrons, où le potentiel V diverge. Or Ψ peut être non nulle en ces points car rien n'interdit à deux électrons antiparallèles de se rencontrer, et donc les marcheurs peuvent être affectés par ces divergences, induisant un biais incontrôlable dans la simulation.

Le problème est résolu en utilisant la distribution mixte $f(\mathbf{r}, t) = \Psi(\mathbf{r}, t)\Psi_T(\mathbf{r})$. L'équation devient alors :

$$\partial_t f(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} \nabla^2 f(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot (\mathbf{v}_{diff} f(\mathbf{r}, t)) + (\Lambda - E_L(\mathbf{r})) \quad (2.120)$$

avec $\mathbf{v}_{diff} = \nabla \ln(|\Psi_T(\mathbf{r})|)$ un vecteur appelé vitesse de dérive.

L'intérêt principal d'employer cette équation plutôt que 2.119 est que le terme $\Lambda - E_L(\mathbf{r})$ se substitue au terme $\Lambda - V(\mathbf{r})$ précédent. L'énergie locale $E_L(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{H}\Psi_0(\mathbf{r})}{\Psi_T(\mathbf{r})}$ satisfaisant les conditions de coalescence (grâce au facteur de Jastrow détaillé en partie 2.4.4.2), diverge désormais seulement au voisinage des nœuds de Ψ_T , et, ces points étant rarement échantillonnés, la stabilité de la simulation n'en est pas affectée.

Il apparaît aussi le gradient de $\mathbf{v}_{diff} f(\mathbf{r}, t)$, terme orthogonal aux nœuds de la fonction d'onde et divergent en leur voisinage, tendant donc à éloigner encore l'échantillonnage de ces nœuds.

L'implémentation itérative nécessite de discréteriser le pas de temps τ pour obtenir un échantillonnage de la fonction $f(\cdot, t + \tau)$ à partir de celui de $f(\cdot, t)$. Dans une approche de résolution de l'équation 2.120 par fonctions de Green nous avons, pour une fonction de Green $G(\mathbf{r}', \mathbf{r}, t)$ telle que

$$f(\mathbf{r}, t) = \int G(\mathbf{r}', \mathbf{r}, t) f(\mathbf{r}', t) d\mathbf{r}' \quad (2.121)$$

et de condition initiale $G(\mathbf{r}', \mathbf{r}, 0) = \delta(0)$. L'actualisation des positions des marcheurs est gouvernée par une solution approchée de $G(\mathbf{r}', \mathbf{r}, \tau)$ et reportons le lecteur à [CASULA et collab., 2005]. Le pas de temps τ est choisi par l'utilisateur. Le pas doit être ajusté pour ne pas engendrer une durée d'auto-corrélation trop grande avec un τ trop court, entraînant des simulations de durée excessive. Inversement une valeur trop élevée de τ invalide les approximations appliquées à G .

Les marcheurs évoluant en DMC à partir d'une distribution VMC acquerront à chaque itération une distribution plus fidèle à celle de l'état fondamental de l'Hamiltonien à nœuds fixés (égaux aux nœuds de la fonction d'onde initiale Ψ_T). Cette distribution tend asymptotiquement vers la distribution d'une probabilité mixte $\Psi_\infty \Psi_T$. L'échantillonnage de l'énergie locale suivant cette distribution est équivalent au calcul

$$E_{DMC} = \frac{\langle \Psi_\infty | \mathbf{H}_{FN} | \Psi_T \rangle}{\langle \Psi_\infty | \Psi_T \rangle} = \frac{\langle \Psi_\infty | \mathbf{H}_{FN} | \Psi_\infty \rangle}{\langle \Psi_\infty | \Psi_\infty \rangle} = E_{0,FN} \quad (2.122)$$

car Ψ_∞ est état propre de \mathbf{H}_{FN} .

Nous devons souligner une difficulté que rencontre l'algorithme DMC. Le pseudopoten-

iel induit un potentiel non local dans l'Hamiltonien. Or il est généralement nécessaire que le potentiel soit local pour que l'énergie E_0 de l'état fondamental soit une borne inférieure de $E_{0,FN}$. L'approximation de localité est problématique et la solution obtenue en DMC pour l'Hamiltonien à noeuds fixés ne correspond plus à la solution fondamentale de l'Hamiltonien initial, mais de celui modifié avec le terme de potentiel localisé [CASULA et collab., 2005]. La solution adoptée par l'algorithme LRDMC est de conserver la nature non locale du pseudopotentiel, mais d'échantillonner l'espace sur un réseau régularisé. Nous rétablissons ainsi la minoration $E_{0,FN} \geq E_0$, permettant de nouveau d'appliquer le principe variationnel.

Nous pouvons récapituler les étapes nous permettant d'accéder à une énergie propre E_0 de l'Hamiltonien électronique dans la figure suivante :

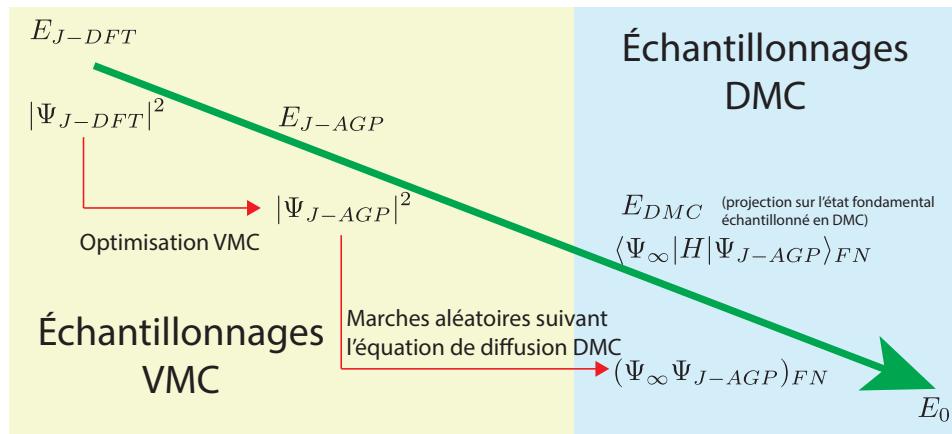


FIGURE 2.9 – Nous affinons l'estimation de l'énergie électronique E_0 d'un état donné successivement par optimisation VMC, puis projection sur l'état fondamental de l'Hamiltonien à noeuds fixés par méthode DMC.

Nous donnons à titre d'exemple dans la table 2.1 les valeurs énergétiques calculées à des étapes charnières d'optimisation. Les énergies définitives issues des fonctions d'ondes finales sont mises en valeurs en bleu. Le gain énergétique de la méthode LRDMC (à noeuds fixés, sur une même fonction d'onde) sur le VMC illustre l'effet du changement de méthode d'échantillonnage Monte Carlo sur les estimations énergétiques. L'énergie VMC correspond à l'énergie de la fonction d'onde d'essai, tandis que l'énergie LRDMC correspond à l'énergie de sa projection sur le niveau fondamental de l'Hamiltonien à noeuds fixés.

Pentacène		
Niveau d'optimisation - Méthode	Énergie Hartree	Gain/étape précédente Hartree/eV
J-DFT géométrie d'essai (PBE) - VMC	-132.5687(14)	***
J-AGP géométrie d'essai (PBE) - VMC	-133.2386(9)	-0.6699(12)/-18.22(3)
J-AGP géométrie optimisée QMC - VMC	-133.2474(4)	-0.0088(4)/-0.239(11)
J-AGP géométrie optimisée QMC - LRDMC	-133.514(3)	-0.266(2)/-7.25(5)

TABLE 2.1 – Illustration des étapes de la figure 2.9 par le gain d'énergie observé durant l'optimisation du pentacène par méthodes QMC. Le gain conséquent de l'optimisation de la fonction J-DFT en J-AGP est expliqué par le bénéfice de l'optimisation de la base d'orbitales atomiques (exposants inclus, partie déterminantale et facteur de Jastrow), initialement non optimale. L'étape J-AGP a été scindée en deux étapes, l'une à géométrie d'essai fixée (non optimale, préoptimisée en DFT/PBE avec de faibles seuils de précision), l'autre avec optimisation de la géométrie structurale. Le gain LRDMC illustre les effets du changement de méthode d'échantillonnage.

Chapitre 3

Résultats

3.1 Anthracène

Nous débutons notre étude de la famille des acènes par la molécule d'anthracène. Les raisons lui valant cette distinction, et pour lesquelles nous débutons par cette molécule constituée de trois cycles benzéniques plutôt que par une molécule plus courte (benzène ou naphtalène), sont que :

- l'anthracène est l'acène le plus court présentant l'allure d'un bord de nano-ruban de graphène à bord *zigzag*, pouvant être opposé au phénanthrène, structure à trois anneaux présentant l'allure de nano-ruban de graphène à bords *armchair* (figure 3.1),

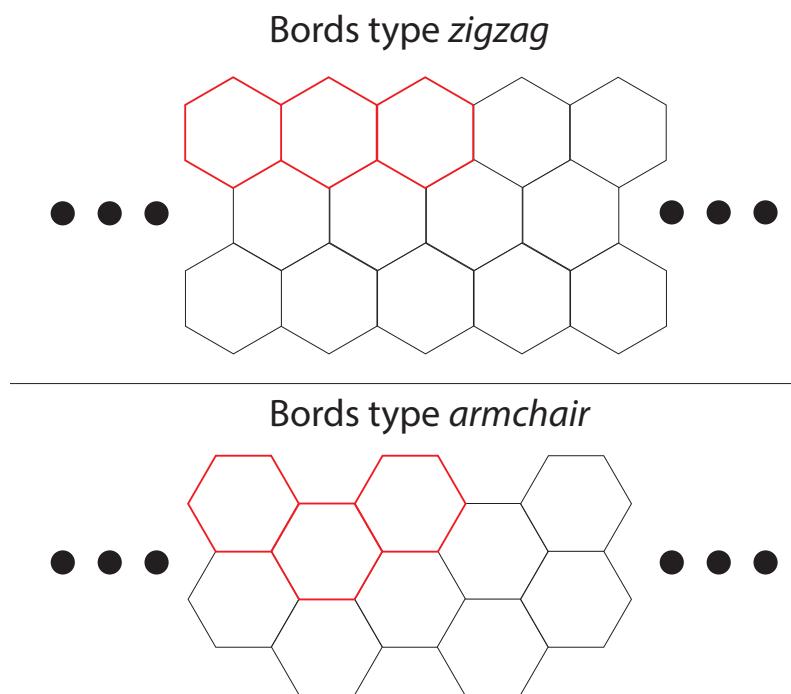


FIGURE 3.1 – L'étude énergétique comparée des molécules d'anthracène et de phénanthrène fournit des indices sur la stabilité des bords *zigzag* et *armchair* des nano-rubans de graphène.

- les dimensions de la molécule d'anthracène (en terme de nombre de paramètres) restent suffisamment basses pour l'utiliser comme structure de référence pour les différents tests *techniques* (effets de la réduction d'une base d'orbitales, de l'emploi d'une forme contractée ou étendue d'orbitales atomiques, étude de différentes méthodes d'optimisation QMC...),
- la molécule d'anthracène (de même que le phénanthrène) est étudiée dans de nombreux contextes (études environnementales, astrophysiques, de cancérologie...) alors que les acènes plus longs deviennent moins stables, elle constitue donc l'un des acènes les mieux documentés.

Nous allons étudier tout d'abord l'état fondamental de la forme singulet neutre, en portant notre attention sur les différents paliers de gain énergétique que traverse l'optimisation QMC en différentes étapes.

3.1.1 État électronique fondamental singulet neutre

L'état fondamental d'un composé moléculaire est son état de plus basse énergie, le plus probable thermodynamiquement (selon une distribution de Boltzmann des états neutres de l'anthracène, à une température T fixée). En conséquence, les mesures spectrales effectuées sur ce composé correspondent le plus souvent à une transformation (transition électronique, ionisation, capture d'un électron...) depuis, ou vers, cet état. Il constitue donc aussi le modèle de référence pour étudier les propriétés électroniques d'un composé moléculaire. Numériquement, pour une méthode d'optimisation variationnelle telle que le QMC, il constitue aussi l'état vers lequel, en l'absence de contraintes autres que la nature fermionique de la fonction d'onde (contraintes sur les symétries spatiales, sur l'ansatz de fonction d'onde adopté...), l'optimisation tend à converger. Cependant la convergence de cette optimisation vers l'état fondamental doit être étudiée soigneusement par rapport à la finitude de la base, à la forme variationnelle et aux paramètres d'optimisation afin de s'approcher le plus de cet état propre de l'Hamiltonien. Nous présentons donc les détails de la convergence de l'optimisation QMC de la molécule d'anthracène neutre vers son état fondamental. La structure est initialement une fonction *JDFT*, composée d'un déterminant de Slater (exprimé à l'aide d'une géminale développée sur des orbitales moléculaires jusqu'au niveau HOMO, comme expliqué en section 2.4.4.1) et d'un facteur de Jastrow, initialisé par des termes matriciels nuls (section 2.4.4.2) de sorte que $e^J = 1$. La géométrie initiale du squelette ionique a été relaxée en DFT avec une fonctionnelle PBE [PERDEW et collab., 1996] et une fonction d'onde développée sur des ondes planes (limitée à une énergie de 60Ry.) et des conditions aux bords périodiques espacés jusqu'à atteindre la convergence en énergie. Nous avons utilisé la suite logicielle DFT Quantum Espresso. Les orbitales moléculaires DFT ont été générées par le module DFT avec fonctionnelle LDA propre à la suite logicielle TurboRVB [SORELLA, 2012] employée pour les simulations QMC. Pour contrôler la qualité des orbitales LDA obtenues à convergence de la boucle DFT auto-cohérente, nous avons prêté une attention particulière à ce que les symétries des orbitales HOMO et LUMO correspondent aux données bibliographiques [HASHIMOTO et collab., 1996]. Nous présentons sur la figure 3.2 les orbitales HOMO et LUMO de l'anthracène, qui joueront

un rôle crucial par la suite (section 3.1.2), et confrontons leurs symétries aux résultats de l'étude de HASHIMOTO et collab. [1996], afin de montrer leur accord.

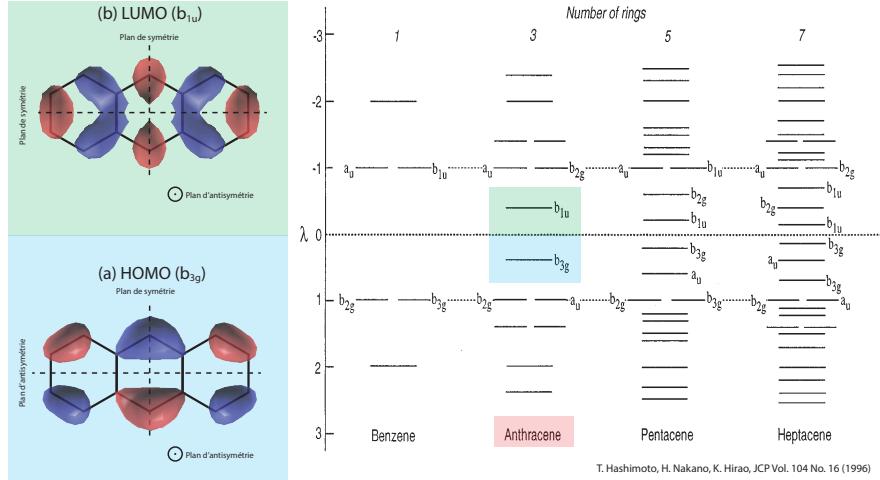


FIGURE 3.2 – La fonction d'onde initiale issue de DFT présente des orbitales HOMO (a) et LUMO (b) aux symétries en accord avec l'étude théorique de HASHIMOTO et collab. [1996].

La base d'orbitales atomiques sur laquelle sont développées les orbitales moléculaires est constituée d'orbitales Gaussiennes (10s8p4d) sur les sites carbone et (8s4p) sur les sites hydrogène. Dans un soucis d'économie de paramètres, lors des premières étapes d'optimisation QMC, les variations des coefficients linéaires de la géminale sont effectuées sur un espace variationnel réduit par contraction de l'ensemble des orbitales atomiques. (les fonctions optimisées sous cette forme portent la mention *CBS - contracted basis set*). L'accroissement de la géminale (dans sa forme développée, la plus générale) s'écrit alors sous la forme :

$$\Delta g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i,j=1}^{N_c} \delta a_{i,j}^c \varphi_i^c(\mathbf{r}) \varphi_j^c(\mathbf{r}'), \quad (3.1)$$

où l'on a les orbitales contractées :

$$\varphi_i^c(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^{N_{base}} \alpha_{i,k} \varphi_k(\mathbf{r}). \quad (3.2)$$

Les paramètres $\alpha_{i,k}$ sont également optimisés afin que les contractions définissent la meilleure direction vers laquelle les orbitales atomiques d'une contraction i donnée doivent se diriger collectivement.

Dans nos optimisations, chaque orbitale contractée ne regroupe des orbitales de base que d'un moment angulaire donné, s, p, ou d.

Une fois la fonction *CBS* optimisée, nous pouvons étendre l'espace variationnel en supprimant la contrainte imposée par les contractions, laissant ainsi chaque coefficient de la géminale pour chaque orbitale atomique libre d'évoluer sans dépendance linéaire avec les autres. Nous obtenons ainsi une fonction notée *UBS* (*uncontracted basis set*). Le point de départ *CBS* sera moins bruité que le point de départ DFT, grâce à la variance réduite de l'énergie de cette fonction (section 2.4.5), compensant l'augmentation du nombre de paramètres (variant comme N_{base}^2 où N_{base} est le nombre d'éléments de base pour la géminale).

Pour l'état fondamental de l'anthracène présenté dans cette section, le rang de l'AGP a été toujours fixé à $N/2$. Il s'agit donc d'une fonction d'onde de type JSD. La table 3.1 présente les énergies estimées par méthodes QMC. La première colonne présente le niveau croissant de flexibilité de la fonction d'onde :

- l'optimisation initiale ne concerne que le facteur de Jastrow, conservant les orbitales DFT (LDA) et une géométrie nucléaire DFT-PBE,
- les orbitales sont ensuite optimisées en QMC, les variations de la base atomique sont effectuées suivant des contractions par moment angulaire,
- tout en conservant une forme *économique* de la base contractée par moment angulaire, la structure nucléaire est ensuite optimisée,
- disposant d'une fonction optimisée, orbitales et positions atomiques, à un niveau *CBS*, nous gelons provisoirement les noyaux et prolongeons l'optimisation des orbitales en libérant les variations de la base atomique de la contrainte des contractions,
- nous optimisons finalement également les positions nucléaires selon la forme *UBS*, la plus libre, de la fonction d'onde.

Les deuxième et troisième colonnes correspondent aux énergies de chaque fonction d'onde et leur variance, estimées en Monte-Carlo variationnel (VMC). La variance de l'énergie locale constitue une mesure de la distance d'une fonction d'onde à un état propre de l'Hamiltonien (comme souligné en section 2.4.3, l'énergie locale est constante, et donc de variance nulle, pour un état propre de **H**).

La quatrième colonne est l'estimation énergétique obtenue par méthode LRDMC.

orbitales / géométrie	VMC (Ha)	σ^2 (Ha ²)	LRDMC (Ha)
LDA / PBE	-85.4417(5)	1.446(5)	-
opt. <i>CBS</i> / PBE	-85.4580(5)	1.341(5)	-
opt. <i>CBS</i> / opt. <i>CBS</i>	-85.4620(5)	1.344(4)	-85.6252(5)
opt. <i>UBS</i> / opt. <i>CBS</i>	-85.4651(5)	1.320(2)	-85.6260(8)
opt. <i>UBS</i> / opt. <i>UBS</i>	-85.4677(5)	1.310(4)	-85.6275(8)

TABLE 3.1 – Énergies de l'état fondamental et variances (σ^2) pour la molécule d'anthracène neutre obtenues à différents niveaux d'optimisation QMC : avec base d'orbitales contractée et étendue (respectivement *CBS* et *UBS*). En dernière ligne, les orbitales et la géométrie nucléaire sont optimisées (“opt.”) au niveau QMC, avec une base d'orbitales étendues (*UBS*) pour la partie déterminantale. Lors des deux étapes intermédiaires précédentes, les orbitales et la géométrie sont d'abord optimisées avec la base contractée (*CBS*), puis en avant-dernière ligne la géométrie est gelée au niveau *CBS*, et les orbitales réoptimisées au niveau *UBS* (résultats publiés dans [DUPUY et collab., 2015])

La table 3.2 et la figure 3.4 comparent les géométries de l'édifice nucléaire estimées en QMC (au niveau *UBS*, le plus finement optimisé) avec les résultats expérimentaux tirés de l'étude de ALLEN et collab. [1987] et des optimisations effectuées en DFT, avec les fonctionnelles PBE et B3LYP, en base d'ondes Gaussiennes cc-pVTZ, et le même pseudo-potentiel pour les noyaux de carbone que pour les simulations QMC, à l'aide de la suite logicielle MolPro [WERNER et collab., 2015].

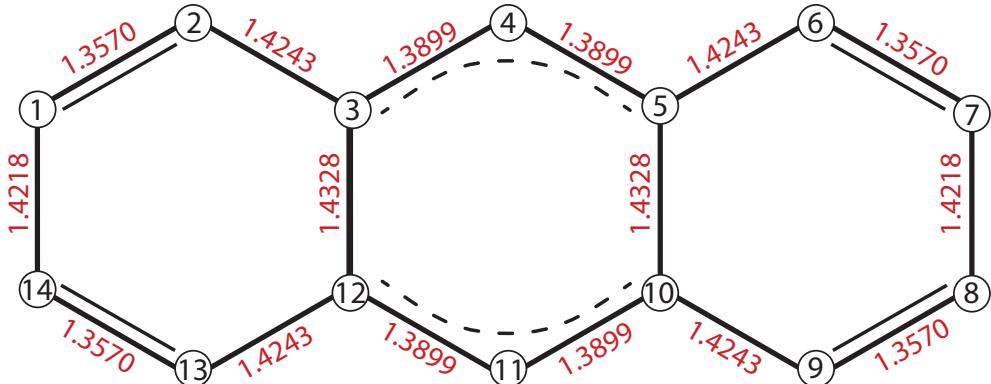


FIGURE 3.3 – Indexation des sites carbone et longueur de liaison QMC en Å pour l'anthracène dans l'état fondamental.

bond label	Exp [ALLEN et collab., 1987] (Å)	QMC (Å)	B3LYP / pVTZ (Å)	PBE / pVTZ (Å)
1-2	1.356(9)	1.3570(3)	1.362	1.371
2-3	1.430(6)	1.4243(4)	1.424	1.425
3-4	1.400(9)	1.3899(4)	1.393	1.399
7-8	1.410(10)	1.4218(6)	1.420	1.421
3-12	1.435(7)	1.4328(4)	1.438	1.445

TABLE 3.2 – Longueur des liaisons carbone-carbone pour la molécule d’anthracène. Nous joignons les résultats B3LYP/pVTZ et PBE/pVTZ obtenus avec le même pseudopotentiel pour les atomes de carbone. Les indices des sites carbone adoptent la convention de la figure 3.3.

Au niveau DFT, nous remarquons tout d’abord le désaccord entre les résultats obtenus par la fonctionnelle PBE et B3LYP. La fonctionnelle PBE présente un désaccord sur les longueurs de liaison 1-2 (et son symétrique 6-7), et 3-12 (resp. 5-10) réduit en B3LYP. Les résultats B3LYP et les résultats QMC présentent un accord satisfaisant. Les résultats B3LYP comme QMC se situent dans la barre d’erreur des résultats expérimentaux. Il est aussi à noter que les mesures expérimentales étant effectuées sur des échantillons solides, les liaisons mesurées sont affectées par les effets du champ cristallin.

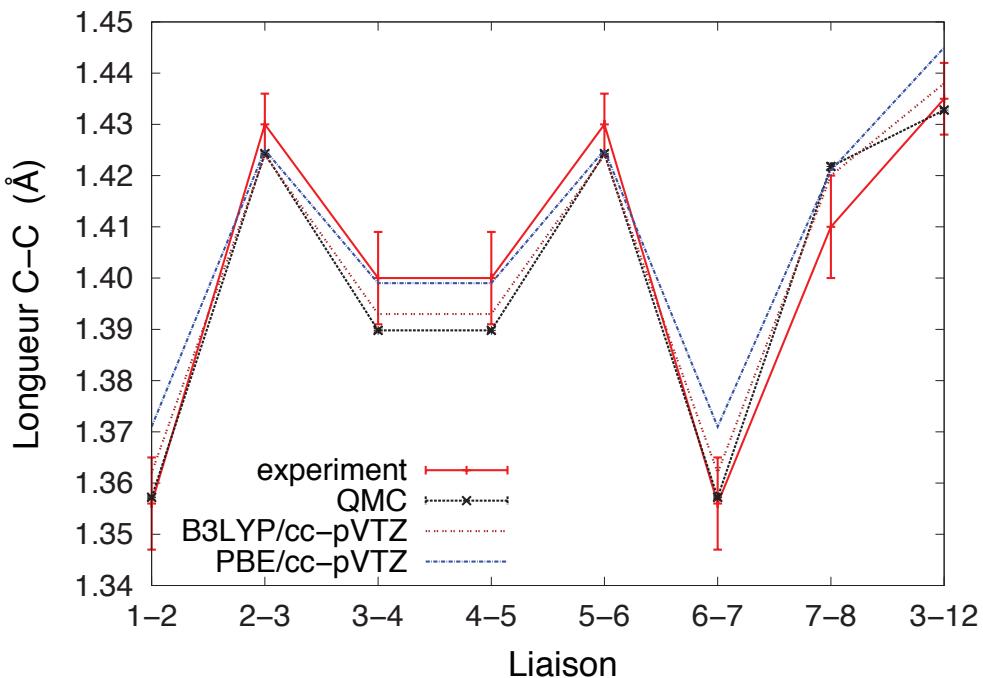


FIGURE 3.4 – Comparaison graphique des résultats présentés en table 3.2.

Pour l’état fondamental, hormis les résultats énergétiques indispensables pour accéder aux énergies de changement d’état (excitations électroniques, ionisation...) par différence, nous allons voir que les changements géométriques (du squelette formé par les noyaux atomiques) peuvent aussi être comparés à l’expérience sur des mesures de spectroscopie

ultra-rapide et ultra-résolue via le *rotateur rigide*, dont nous allons discuter dans la section suivante. Nous allons dans cette section désormais présenter les résultats obtenus par méthode QMC de l'excitation 1L_a de l'anthracène. Nous confronterons l'énergie d'excitation vers cet état évaluée en QMC, expérimentalement, et par d'autres méthodes numériques (TDDFT [GRIMME et PARAC, 2003], CVDF [KRYKUNOV et collab., 2012], CC2 [GRIMME et PARAC, 2003], CIS(D) [KADANTSEV et collab., 2006]). Nous estimerons également la fiabilité de l'optimisation structurale de cet état par des critères quantitatifs (rotateur rigide).

3.1.2 L'états excité 1L_a

Nous avons insisté en section 1.5.2 sur les difficultés que posent les simulations d'états excités. En particulier, pour les acènes les méthodes TDDFT (*time dependent density functional theory*), adaptations des méthodes DFT particulièrement prévues pour la simulation d'états excités, échouent à représenter l'allure globale de l'excitation 1L_a des acènes en fonction de la taille de leur chaîne. L'anthracène, molécule pour laquelle nous disposons de références expérimentales très précises pour l'excitation 1L_a , constitue un élément de choix pour tester la validité des méthodes QMC dans la simulation de cette excitation. La réussite de celle-ci est un prérequis important dans l'étude des interactions entre orbitales HOMO et LUMO des acènes, dans la mesure où l'excitation 1L_a est fortement dirigée par l'excitation simple d'un électron du niveau HOMO vers le niveau LUMO.

L'état excité 1L_a est construit selon le protocole décrit en section 2.4.4.4 par l'excitation d'un électron du niveau HOMO vers le niveau LUMO, à partir des orbitales obtenues en DFT. La géminale décrite par l'équation 3.3 couple les orbitales HOMO et LUMO, et est caractérisée, dans sa forme diagonalisée, par la paire d'orbitales dégénérées *Left* et *Right* présentée sur la figure 3.2.

$$\begin{aligned} g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}-1} \tilde{\varphi}_i(\mathbf{r}) \tilde{\varphi}_i(\mathbf{r}') + \epsilon \cdot \tilde{\varphi}_{HOMO}(\mathbf{r}) \tilde{\varphi}_{LUMO}(\mathbf{r}') + \epsilon \cdot \tilde{\varphi}_{LUMO}(\mathbf{r}) \tilde{\varphi}_{HOMO}(\mathbf{r}') \\ &= \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}-1} \tilde{\varphi}_i(\mathbf{r}) \tilde{\varphi}_i(\mathbf{r}') + \epsilon \cdot \tilde{\varphi}_{Left}(\mathbf{r}) \tilde{\varphi}_{Left}(\mathbf{r}') - \epsilon \cdot \tilde{\varphi}_{Right}(\mathbf{r}) \tilde{\varphi}_{Right}(\mathbf{r}') \end{aligned} \quad (3.3)$$

Leur allure similaire à celle des orbitales de bords présentées par BENDIKOV et collab. [2004] constitue un indice de l'importance des résonances entre les niveaux HOMO et LUMO dans les mécanismes pouvant entraîner des états de bord. L'optimisation QMC ne modifie à aucune étape cette allure localisée sur les bords de l'anthracène, ce que nous considérons comme un critère de stabilité de cette optimisation.

orbitales naturelles 1L_a

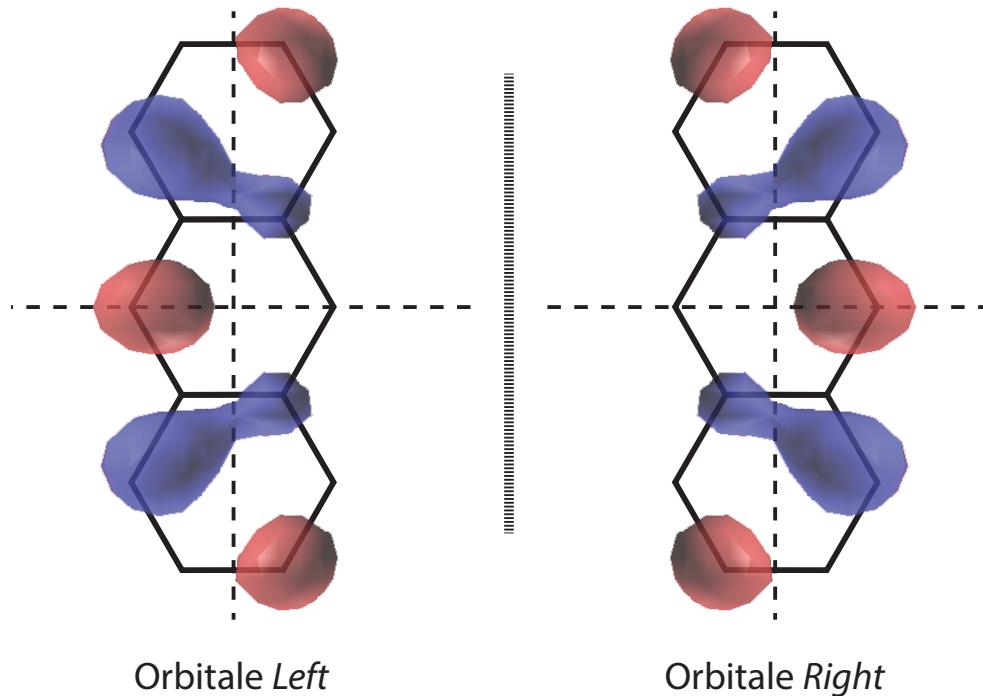


FIGURE 3.5 – Orbitales *Left* et *Right* issues des combinaisons linéaires (expression 3.3) des orbitales HOMO et LUMO (figure 3.2).

Nous avons optimisé l'état 1L_a de l'anthracène suivant le protocole QMC décrit en section 2.4.5. La table 3.3 présente les étapes d'estimation de l'énergie d'excitation de l'état fondamental vers l'état 1L_a par différence énergétique entre les deux fonctions d'onde, avec la même qualité d'optimisation. Les énergies d'excitation verticales sont obtenues par différence entre les énergies des fonctions d'onde optimisées sur la géométrie de l'état fondamental. Les énergies d'excitation adiabatiques sont obtenues par différence d'énergies entre les fonctions d'ondes où la structure de squelette nucléaire de chaque état est la mieux optimisée. Tout comme en section 3.1.1, *CBS* (*contracted basis set*) se réfère aux orbitales Gaussiennes atomiques contractées par moment angulaire lors de l'optimisation de la partie déterminante, par opposition à *UBS* (*uncontracted basis set*) où la base d'orbitales atomiques est entièrement développée. Les différences énergétiques entre états 1L_a et fondamental se font avec des bases identiques, *CBS* ou *UBS*. Les énergies d'excitation sont évaluées en VMC (deuxième colonne) ou en LRDMC (colonne 3).

Nous citons deux références expérimentales. L'une de 3.38 eV qui apparaît fréquemment comme référence, dérivant de l'article de BIERMANN et SCHMIDT [1980], et à laquelle il a été appliqué une correction pour effets de solvant. La seconde de 3.43 eV est le résultat le plus récent publié par BABA et collab. [2009], et provient directement d'expériences effectuées en phase gazeuse avec le souci d'isoler au mieux la molécule d'anthracène de toute interaction extérieure. Nous considérons donc cette dernière valeur comme étant la référence expérimentale dont nous disposons de l'excitation $1L_a$ la plus comparable à un système *ouvert*.

Notons aussi que nous n'avons pas estimé l'énergie de point zéro (due aux vibrations des noyaux) des différents états de la molécule d'anthracène. Or, comme le montre la figure 3.6 les changements de géométries entre l'état fondamental et l'état 1L_a sont conséquents. La variation de l'énergie de point zéro pourrait donc expliquer la différence entre les valeurs expérimentales et les résultats obtenus en QMC.

Le résultat le plus avancé est fourni par la méthode LRDMC pour les différences d'énergies après optimisation de la partie électronique sur les bases UBS et optimisation de chaque géométrie. De cette manière nous avons sur chaque structure et en chaque point l'estimation la plus fine de l'énergie locale E_L grâce à la finesse de la base, avec l'échantillonnage le plus représentatif des états propres de l'Hamiltonien grâce au filtrage des états parasites par LRDMC, avec des positions nucléaires optimisées le plus finement que possible (section 2.4.9). Ces résultats diffèrent de 0.23eV des résultats expérimentaux de BABA et collab. [2009]. Ce même article inclut une estimation des différences d'énergie de point zéro entre les états 1L_a et fondamental par méthode CASSCF(4,4) (*complete active space self consistent field*, avec quatre électrons de valence libres de se répartir jusque sur la quatrième orbitale moléculaire virtuelle), donnant une valeur de 0.151 eV. Cette valeur réduit l'écart entre les résultats VMC/LRDMC et l'expérience [BABA et collab., 2009] à environ 2 sigmas pour le LRDMC et un peu plus de 3 sigmas pour le VMC.

Énergie d'excitation 1L_a	VMC (eV)	LRDMC (eV)
verticale (CBS) QMC	4.078(17)	3.97(3)
verticale (UBS) QMC	4.193(17)	4.00(4)
adiabatique (CBS) QMC	3.778(17)	3.754(27)
adiabatique (UBS) QMC	3.640(17)	3.66(3)
+ $\Delta(ZPM)$ [BABA et collab., 2009]	3.489(17)	3.51(3)
exp	3.38 eV[BIERMANN et SCHMIDT, 1980], 3.43 eV[BABA et collab., 2009]	
verticale TDDFT(B3LYP)	3.21 eV[GRIMME et PARAC, 2003; KADANTSEV et collab., 2006]	
verticale CVDF		3.68 eV[KRYKUNOV et collab., 2012]
verticale CC2		3.69 eV[GRIMME et PARAC, 2003]
verticale CIS(D)		4.05 eV[KADANTSEV et collab., 2006]

TABLE 3.3 – Énergies d'excitation 1L_a verticales et adiabatiques pour la molécule d'anthracène par méthodes VMC et LRDMC, résultats des optimisations sur bases contractées (CBS) et développées (UBS). Nous présentons également les résultats incluant les différences d'énergie de point zéro ($\Delta(ZPM)$) tirés de [BABA et collab., 2009] estimés par méthode CASSCF(4,4). Nous présentons aussi des calculs récents, des résultats expérimentaux extrapolés en phase gazeuse [BIERMANN et SCHMIDT, 1980], ou directement mesurés en phase gazeuse [BABA et collab., 2009].

Nous présentons maintenant les résultats de l'optimisation structurale de l'état 1L_a par méthode QMC. Nous avons souligné en section 2.4.8 que les méthodes QMC ont l'avantage de permettre une estimation des forces appliquées aux noyaux selon un ansatz subissant très peu d'approximation, mais sans que le coût d'optimisation ne soit dissuasif. En particulier l'optimisation de structure appliquée à un état excité est généralement ardue. Afin d'estimer la justesse de nos résultats nous comparerons l'effet des changements de géométrie sur le rotateur rigide (figure 3.7) avec les données extraites de spectroscopie ultrarapide

et ultrarésolue [BABA et collab., 2009].

La figure 3.6 compare les longueurs des liaisons entre carbones voisins des états S_0 (singulet fondamental neutre), et 1L_a , ainsi que du cation (-1 électron), et de l'anion (+1 électron) dont nous parlerons en section suivante. Les valeurs numériques correspondantes sont reportées dans la table 3.4.

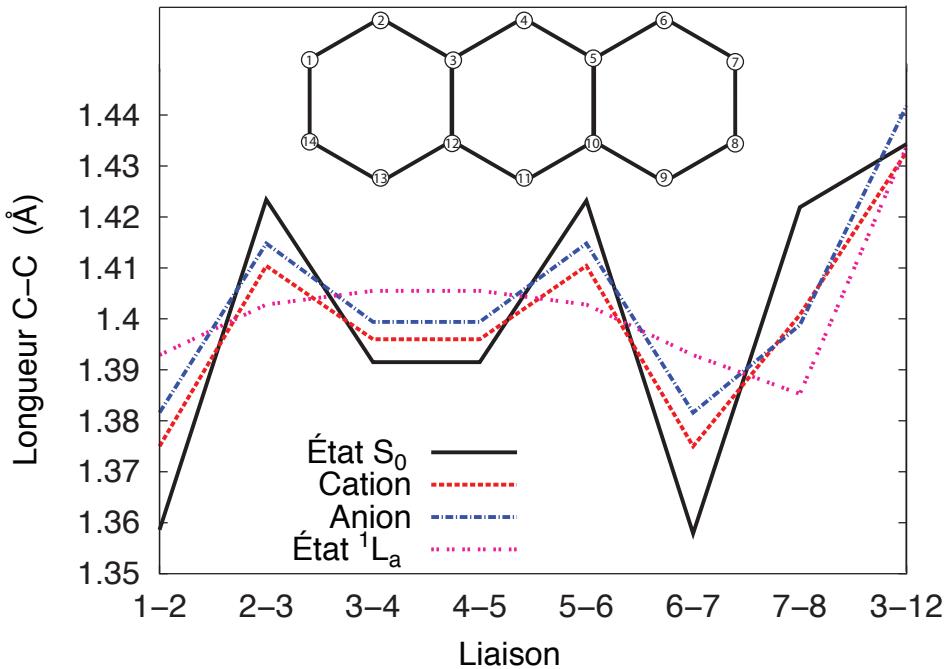


FIGURE 3.6 – Longueurs des liaisons entre carbones voisins estimés par méthodes QMC pour les différents états simulés (S_0 - singulet fondamental neutre, 1L_a , anion et cation).

Indice de liaison	Neutre fondamental (Å)	cation (Å)	anion (Å)	État 1L_a (Å)
1-2	1.3570(3)	1.3750(5)	1.3816(7)	1.3929(7)
2-3	1.4243(4)	1.4104(8)	1.4148(5)	1.4028(5)
3-4	1.3899(4)	1.3960(5)	1.3994(6)	1.4055(17)
7-8	1.4218(6)	1.4008(5)	1.3988(6)	1.3853(7)
3-12	1.4328(4)	1.4328(14)	1.4418(21)	1.4338(14)

TABLE 3.4 – Longueur des liaisons entre carbones voisins pour la molécule d’anthracène dans les différents états optimisés.

Nous remarquons que le changement d’état électronique lors du passage de l’état S_0 à 1L_a provoque un bouleversement de la géométrie ionique bien plus grand que le gain ou la perte d’une charge. L’alternance des longueurs de liaison est modifiée, et l’amplitude du domaine de longueurs pour les liaisons périphériques (hors liaisons 3-12 et 5-10, intérieures) est largement réduit.

Ne disposant pas de mesure expérimentale ou de simulation donnant un accès aux longueurs de liaisons de l’état 1L_a de l’anthracène, nous employons le modèle du rotateur

rigide comme outil donnant des informations indirectes sur les géométries de l'anthracène aux états S_0 et 1L_a .

Le rotateur rigide est un modèle mécanique où le seul degré de liberté du système est la rotation suivant un axe. Pour les électrons cependant étant donné que :

1/ leur masse étant négligeable par rapport à celle des noyaux atomiques,

2/ ils constituent des particules très délocalisées quantiquement,

3/ les noyaux atomiques sont au contraire très fortement localisés,

nous négligerons la contribution électronique du calcul des constantes de rotation. Pour l'anthracène, nous comparons les constantes de rotation sur les trois axes principaux (figure 3.7) publiées dans l'article [BABA et collab., 2009], et celles calculées à partir des résultats de nos simulations, sur la base de l'unique contribution des positions nucléaires, par :

$$R_\alpha = \frac{\hbar}{4\pi c I_\alpha} \quad (3.4)$$

où I_α est le moment d'inertie des noyaux carbone et hydrogène par rapport aux axes $\alpha=x, y$, ou z . Nous avons employé leur masse pondérée par leurs proportions isotopiques naturelles.

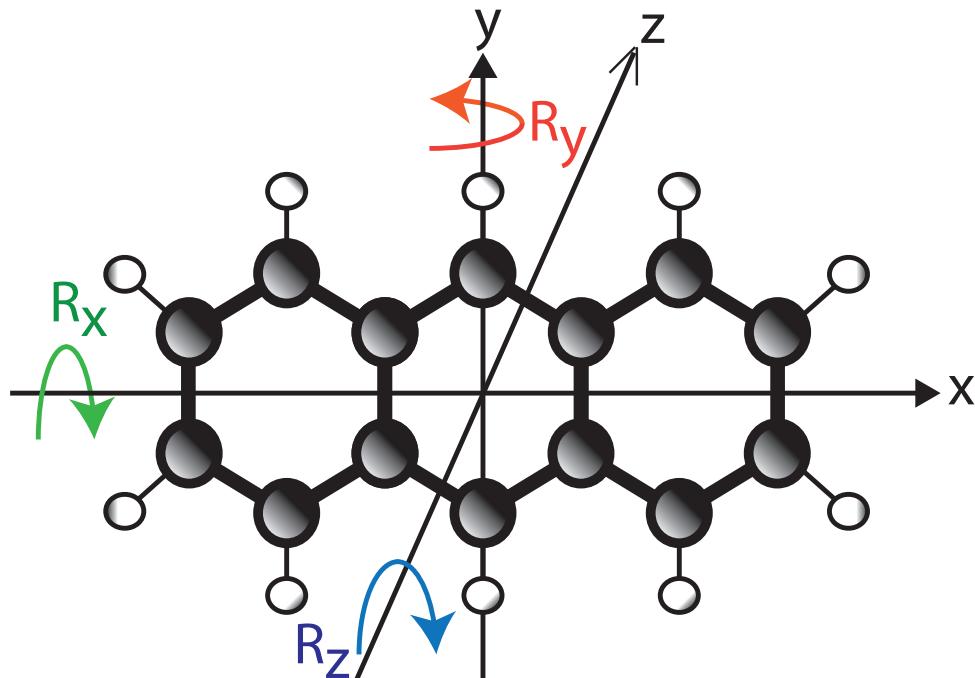


FIGURE 3.7 – Conventions employées dans la table 3.5 pour l'étude des variations des constantes de rotation avec les changements de géométries causés par l'excitation de la molécule d'anthracène de son état fondamental vers l'état 1L_a .

La table 3.5 présente les valeurs expérimentales (colonne 2) des variations des constantes de rotation entre les états 1L_a et S_0 rapportées à la constante de rotation de l'état S_0 ,

suivant les trois axes x, y, et z,

$$\Delta R_\alpha / R_\alpha = \frac{(R_\alpha(^1L_a) - R_\alpha(\text{GS}))}{R_\alpha(\text{GS})} \quad (3.5)$$

comparés aux estimations QMC (colonnes 3 et 4). Nous présentons les résultats obtenus pour les optimisations de géométrie effectuées à partir d'une base CBS et UBS. Nous remarquons l'importance de disposer d'une base souple (l'optimisation de la base UBS est caractérisée par une optimisation indépendante de la contribution de chaque orbitale atomique, tandis que dans la base CBS, les orbitales sont regroupées pour chaque moment cinétique de spin en une seule, rendant l'optimisation plus rigide).

rotational constants variation $\Delta R_\alpha / R_\alpha = \frac{(R_\alpha(^1L_a) - R_\alpha(S_0))}{R_\alpha(S_0)}$	exp BABA et collab. [2009]	VMC (CBS)	VMC (UBS)
$\alpha=x$	0.0108	0.0064(4)	0.0112(5)
$\alpha=y$	-0.0136	-0.0116(10)	-0.0132(2)
$\alpha=z$	-0.0099	-0.0085(9)	-0.0091(2)

TABLE 3.5 – Variations relatives des constantes de rotation lors de l'excitation 1L_a mesurées par spectroscopie à ultra haute résolution, et calculées à partir des résultats QMC optimisés sur les bases CBS et UBS. A, B, et C sont les constantes de rotation relatives aux axes principaux d'inertie orientés respectivement suivant les directions x , y , et z . Les conventions sont celles adoptées sur la figure 3.7

Les résultats du modèle du rotateur rigide doivent être considérés avec précautions dans la mesure où ils ne constituent que des résultats intégrés, et peuvent donc masquer des erreurs se compensant. Cependant le nombre de noyaux (quatorze carbones et huit hydrogènes) reste assez faible. L'accord satisfaisant obtenu sur chacun des trois axes entre les résultats expérimentaux de BABA et collab. [2009] et VMC optimisés sur la base UBS, ajouté à la précision de l'accord entre les résultats VMC et expérimentaux de l'énergie d'excitation 1L_a , nous apporte une grande confiance dans la précision de la géométrie optimisée en VMC pour l'état 1L_a .

L'étude de l'état 1L_a de l'anthracène constitue un point de départ important de l'étude théorique du comportement électronique des acènes. En effet nous avons constaté que les orbitales HOMO et LUMO de l'anthracène dans son état fondamental neutre, une fois linéairement combinées entre elles suivant la formule 3.3, forment de nouvelles orbitales localisées sur les bords comme présenté sur la figure 3.2, similaires à celles obtenues par M. Bendikov dans son article [BENDIKOV et collab., 2004]. L'allure de ces orbitales s'est conservée durant l'optimisation VMC, qui s'est conclue sur des résultats ayant un bon accord avec les résultats expérimentaux en phase gazeuse de BABA et collab. [2009].

Nous rappelons que pour simuler l'excitation 1L_a nous avons adopté un unique déterminant de Slater pour évaluer l'énergie de l'état fondamental, tandis que le niveau LUMO n'intervient que pour évaluer l'énergie de l'état excité. Cependant la contribution du niveau

LUMO peut augmenter significativement avec l'allongement de l'acène pris pour modèle en fonction de la réduction du gap entre les niveaux HOMO et LUMO. Ceci nous motivera en section 3.3.4 à étudier plus en détail l'influence des résonances entre niveaux dans la famille des acènes.

Nous allons présenter dans la section suivante les résultats concernant l'affinité électronique et l'énergie de première ionisation de l'anthracène. Ces simulations conduiront également à des résultats confrontés de façon satisfaisante à l'expérience, et confirmeront l'efficacité des méthodes QMC.

3.1.3 Énergie de première ionisation et affinité électronique

Évaluer les variations d'énergie d'une structure (un acène tel que le présent anthracène) par simulation numérique est une tâche dont la difficulté dépend fortement des corrélations électroniques. Pour les acènes, cette difficulté se concrétise surtout à travers les résonances entre les électrons p_z apportés par les atomes de carbones. L'effet d'une perte d'électron lors de l'ionisation d'une molécule d'anthracène est schématisé sur la figure 3.8. Une même structure de Kekulé donnée de l'anthracène neutre donne naissance à de nombreuses nouvelles structures de l'anthracène ionisé. Pour une liaison donnée *détruite* par perte d'électron, le deuxième électron à le choix d'aller vers deux sites carbone, puis pour certaines structures, d'autres liaisons obtiennent la liberté de migrer.

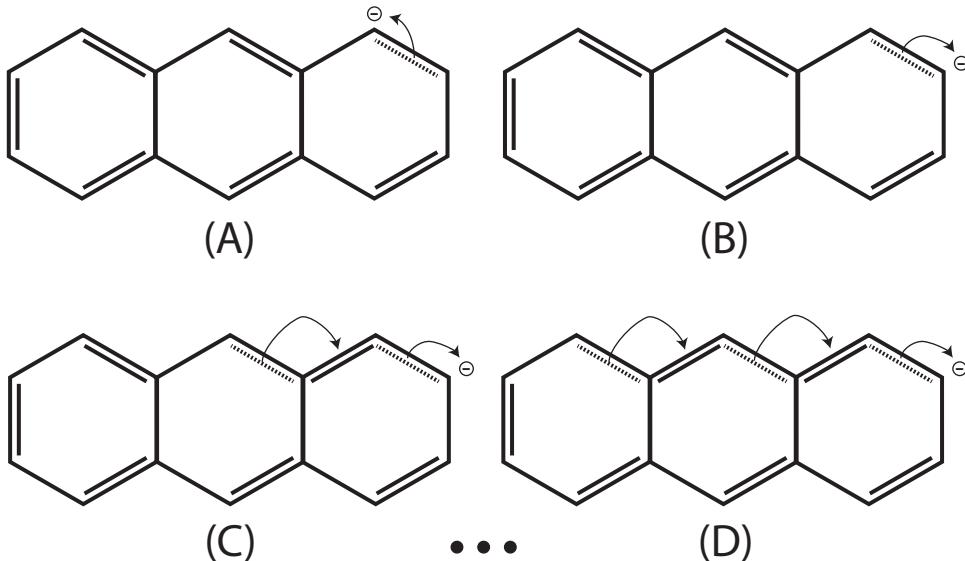


FIGURE 3.8 – La perte d'un électron de la molécule d'anthracène engendre de nombreuses structures de Kekulé et l'apparition d'un électron non apparié (symbolisé par une charge -). En partant d'un schéma de Kekulé singulet donné la liaison *détruite* est représentée en pointillés sur les figures (A) et (B), et l'électron célibataire restant a le choix de se placer sur l'un des deux carbones de la liaison (son déplacement étant ici symbolisé par une flèche). De plus, la situation de l'exemple (B) peut conduire à l'exemple (C) car la liaison centrale symbolisée en pointillés est libre de se déplacer (le mouvement étant symbolisé par une flèche) vers l'emplacement à sa droite, vacant pour une double liaison. Les mouvements de liaisons électroniques peuvent se succéder tel que dans l'exemple (D).

Cependant, malgré la croissance exponentielle du nombre de schémas de Kekulé avec l'augmentation des configurations accessibles, ces résonances restent entre électrons du même type, p_z . Les formes de Kekulé sont nombreuses, mais les liaisons seront toutes décrites localement par la même physique.

Dans la situation de l'anthracène chargé négativement, il est possible d'établir une correspondance schématique des diagrammes de Kekulé du cation et de l'anion (figure 3.9). Une orbitale p_z vacante du cation pour un schéma donné est considérée comme occupée par un trou, sous l'angle d'un modèle de Hubbard sur le réseau formé par les orbitales p_z . L'anion présentera un diagramme correspondant où le trou est remplacé par une paire d'électrons de spins opposés, donnant lieu à une orbitale p_z doublement occupée.

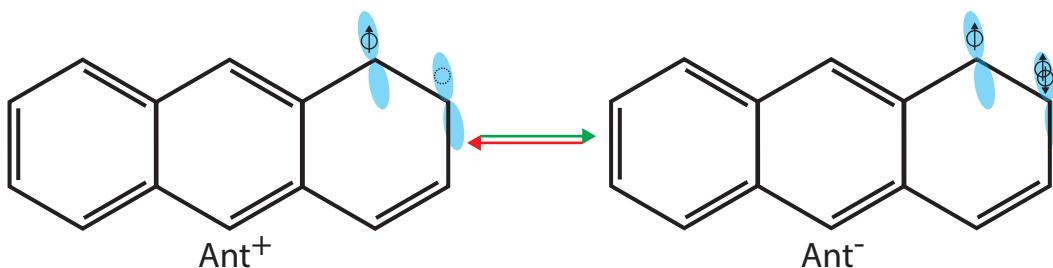


FIGURE 3.9 – Illustration de l'équivalence entre diagrammes de Kekulé pour l'anthracène cation (Ant^+) et anion (Ant^-). Pour le cation, une double liaison de l'état fondamental a été brisée. L'électron restant se localise sur une orbitale p_z d'un des carbones de la liaison. L'autre carbone présente une orbitale vacante, considérée dans un modèle de Hubbard semi-rempli sur réseau (formé par les orbitales p_z) comme occupé par un trou (cercle pointillé vide). L'anion présente un schéma de Kekulé dual dans lequel le trou est remplacé par une paire d'électrons. L'orbitale p_z affectée se trouve alors doublement occupée.

Ces effets de symétrie électron-trou, provoquant une dualité entre diagrammes de l'anthracène dans ses formes anion et cation dans la limite de forte localisation, entraînent des similitudes physiques pour ces deux éléments. Ceci sera visible dans l'analyse de leurs géométries respectives.

L'effet des corrélations électroniques est visible lorsque l'on compare les résultats expérimentaux et ceux des méthodes Hartree-Fock : l'affinité électronique de l'anthracène est positive (0.53eV d'après les travaux de SCHIEDT et WEINKAUF [1997]) tandis que les simulations Hartree-Fock effectuées par HAJGATÓ et collab. [2008] fournissent des valeurs négatives de l'affinité électronique. Le signe correct de l'affinité électronique est retrouvé après les traitements des corrélations électroniques des niveaux supérieurs de la méthode *focal point analysis*, constituant une signature de leur importance.

Nous présentons tout d'abord les résultats de nos optimisations QMC de la molécule d'anthracène ionisée positivement (perte d'un électron). La fonction d'onde optimisée est construite à partir d'une géminale développée sur des orbitales moléculaires obtenues par méthode DFT. Elle prend la forme d'un doublet avec un électron non apparié. Le nombre d'orbitales est limité au niveau HOMO. La partie déterminantale est donc engendrée suivant l'expression 2.54 par une géminale comprenant les orbitales moléculaires jusqu'au niveau HOMO-1 , et l'orbitale HOMO non appariée.

La partie électronique de la fonction d'onde a d'abord été optimisée à géométrie gelée à celle de l'anthracène neutre dans son état fondamental. Les différences d'énergies entre les résultats VMC et LRDMC de cette fonction d'onde avec celle de l'anthracène neutre dans son état fondamental correspondent à la ligne *verticale QMC* de la table . L'optimisation de la géométrie conduit aux résultats de la ligne suivante *adiabatique QMC*.

Nous confrontons les résultats QMC à l'expérience MAYER et collab. [2011], ainsi qu'aux résultats de simulations B3LYP menées par KADANTSEV et collab. [2006] et *focal point analysis* conduites par DELEUZE et collab. [2003]. Les résultats de simulations numériques présentés n'incluent pas d'énergie de point zéro, estimée à 16meV par DELEUZE et col-

lab. [2003] par méthodes B3LYP sur base cc-pVTZ. L'estimation adiabatique par méthode LRDMC se situe à moins de 3σ des résultats expérimentaux, avec une précision de 0.020eV, constituant un accord satisfaisant comparable à celui de la méthode très fine *focal point analysis*.

EI	VMC (eV)	LRDMC (eV)
verticale QMC	7.440(17)	7.476(22)
adiabatique QMC	7.338(14)	7.385(20)
exp	7.415 eV [MAYER et collab., 2011]	
verticale B3LYP	7.16 eV [KADANTSEV et collab., 2006]	
adiabatique B3LYP	7.09 eV [KADANTSEV et collab., 2006]	
verticale “exacte” (FPA)	7.47 eV[DELEUZE et collab., 2003]	
adiabatique “exacte” (FPA)	7.40 eV[DELEUZE et collab., 2003]	

TABLE 3.6 – Énergies de première ionisation (EI) estimées par calculs VMC et LRDMC. Nous citons également les résultats de Ref. KADANTSEV et collab. [2006], obtenus au niveau B3LYP/6-311++G(d,p), et le benchmark (dit “exacte”) réalisé par Ref. DELEUZE et collab. [2003] suivant le protocole dit *focal point analysis* (FPA). Les résultats FPA verticaux et adiabatiques “exactes” n’incluent pas l’énergie de point zéro (ZPE).

Nous présentons ensuite dans la table les résultats d’optimisation VMC pour la molécule d’anthracène ionisée négativement (capture d’un électron). La fonction d’onde initiale est optimisée tout d’abord sur la géométrie gelée de l’état fondamental de l’anthracène neutre (optimisation électronique seule). La partie déterminantale est construite à partir d’orbitales moléculaires issues de calculs DFT sur l’anthracène anion. Tout comme le cation, la partie déterminantale prend la forme d’un doublet présentant un électron non apparié. Elle est construite à partir d’une géminale appariant les électrons jusqu’au niveau HOMO (selon le remplissage de l’anthracène neutre). L’électron restant occupe l’orbitale LUMO non appariée selon la forme 2.54 de la géminale pour les états magnétiques. Une fois que la partie électronique est bien optimisée, nous obtenons les estimations de l’affinité électronique verticale de l’anthracène par différence des énergies VMC/LRDMC entre la fonction d’onde de l’état anion et celle de l’état fondamental neutre. Ces valeurs apparaissent sur la ligne *verticale QMC* de la table . L’optimisation de la géométrie nucléaire conduit ensuite aux valeurs de la ligne *adiabatique QMC*. Nos résultats ne concernent que la partie électronique et n’incluent pas d’énergie de point zéro, estimée en B3LYP par HAIGATÓ et collab. [2008] à 0.144eV. Les résultats LRDMC verticaux et adiabatiques montrent un accord très précis avec ceux de la méthode *focal point analysis* de HAIGATÓ et collab. [2008]. Si l’on ajoute l’estimation de 0.144eV d’énergie de point zéro à l’estimation LRDMC adiabatique nous obtenons une valeur de 0.496 ± 0.022 eV, en très bon accord avec l’expérience de SCHIEDT et WEINKAUF [1997]. Les variations des résultats entre les méthodes LRDMC et VMC sont bien plus notables avec l’affinité électronique que pour l’énergie de première ionisation. L’ajout d’un électron à la molécule d’anthracène neutre entraîne certainement une demande plus importante d’éléments de base atomique pour décrire la fonction d’onde électronique de ce système (orbitales diffuses, orbitales s, p ou d). Or, si les noeuds de

la fonction d'onde sont bien décrits (nous attendons d'orbitales diffuses d'être spatialement étendues et d'induire seulement de faibles variations locales en affectant très peu les nœuds), l'amélioration de l'échantillonnage par la méthode LRDMC sur la méthode VMC est peu sensible à la base de la fonction d'essai.

AE	VMC (eV)	LRDMC (eV)
verticale QMC	0.139(18)	0.260(22)
adiabatique QMC	0.260(14)	0.352(22)
exp	0.53 eV [SCHIEDT et WEINKAUF, 1997]	
verticale "exacte" (FPA)	0.279 eV [HAJGATÓ et collab., 2008]	
adiabatique "exacte" (FPA)	0.382 eV [HAJGATÓ et collab., 2008]	

TABLE 3.7 – Affinités électroniques (AE) verticales et adiabatiques pour la molécule d'anthracène par VMC et LRDMC. Dans les deux dernières lignes nous reportons le benchmark par méthode *focal point analysis* (FPA) réalisé par HAJGATÓ et collab. [2008]. Ces résultats FPA sont "exacts" dans la limite de leur partie électronique, n'incluant pas les effets d'énergie de point zéro.

3.1.4 Relaxation géométrique

L'optimisation de la géométrie nucléaire de l'anthracène dans chaque état présenté a été effectuée selon le protocole QMC décrit en section 2.4.8. Ceci permet d'obtenir chaque structure optimisée par une méthode explicitement multi-électronique. Comme expliqué en section 2.4.8, l'optimisation structurale ne peut se dérouler correctement que lorsque la partie électronique de la fonction d'onde est elle-même bien optimisée. Signalons que le bon déroulement de l'optimisation structurale est aussi signe de *bonne santé* de l'évolution des paramètres électroniques. En effet, si les paramètres électroniques ne parviennent pas à suivre les déplacements des positions ioniques, l'énergie locale cesse alors d'être minimisée à une étape de géométrie donnée et l'optimisation devient incohérente. La baisse systématique de l'énergie variationnelle QMC lors d'une optimisation structurale est une condition nécessaire pour suivre la surface de Born-Oppenheimer et d'atteindre ainsi la géométrie d'équilibre.

La figure 3.6 compare les géométries des quatre états, fondamental (S_0), cation, anion, et 1L_a , optimisés par méthode QMC. Nous remarquons de grands changements de géométrie d'un état à un autre. La capture ou la perte d'un électron, par rapport à l'anthracène dans son état fondamental neutre, diminue fortement l'amplitude de l'alternance des liaisons entre carbones voisins le long de la périphérie de la structure (chemin 1-2-3-4-5-6-7-8, hors liaisons 3-12/5-10), cependant les sens de variation restent identiques. Le graphe des longueurs de liaison entre carbones voisins des structures anion et cation présentés sur la figure 3.6 sont presque translatés l'un par rapport à l'autre (à l'exception de la longueur entre les carbones numérotés 7 et 8). Ceci illustre les effets de symétrie électron-trou discutés précédemment en section 3.1.3. L'anion présente des liaisons plus longues que le cation. Les orbitales moléculaires liantes sont en effet saturées d'électrons, donc l'électron

supplémentaire va occuper une orbitale moléculaire anti-liante contribuant à allonger les liaisons entre carbones voisins. L'excitation d'un électron (1L_a) provoque par contre des changements notables concernant à la fois l'amplitude et le sens des variations des longueurs de liaisons suivant le même chemin périphérique.

3.1.5 Structures zigzag et armchair. Comparaison avec le phénanthrène

La famille des phénacènes, voisine des acènes, est également constituée d'une chaîne quasi-linéaire de cycles benzéniques mais cette fois disposés en quinconce. Elle présente alors une allure semblable à celle des bords d'un ruban de graphène de type *armchair* (figure 3.1). Pour chaque acène il existe un phénacène correspondant au même nombre d'anneaux benzéniques. Ces deux structures présentent le même nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène, permettant alors une comparaison calorimétrique. L'étude menée par PEDLEY [1994] conduit à une différence $E_{anthra} - E_{phena}$ de 24.7 kJ/mol, présentant donc le phénanthrène comme étant plus stable que l'anthracène. Étudier comparativement les acènes et phénacènes de longueur croissante apporte des éléments d'information utiles à la compréhension de la stabilité des différents bords possibles des nanorubans de graphène. Nous avons reproduit numériquement la comparaison thermochimique entre l'anthracène et le phénanthrène par la différence de leurs énergies respectives, estimées par les méthodes VMC et LRDMC, sur les fonctions d'ondes optimisées par méthodes QMC, parties électroniques et coordonnées atomiques.

La fonction d'onde du phénanthrène est générée de la même manière que pour l'anthracène neutre dans son état fondamental. La même base a été adoptée pour les parties déterminantes et pour le facteur de Jastrow. Les orbitales moléculaires ont été générées de la même façon par méthode DFT. Aussi, les pseudopotentiels utilisés pour les atomes de carbone et d'hydrogène sont les mêmes générés par BURKATZKI et collab. [2007]. La fonction d'onde électronique de type JSD a d'abord été optimisée sur la structure gelée, optimisée en PBE. La géométrie nucléaire est ensuite optimisée par méthode QMC après convergence des paramètres électroniques de la fonction d'onde précédente.

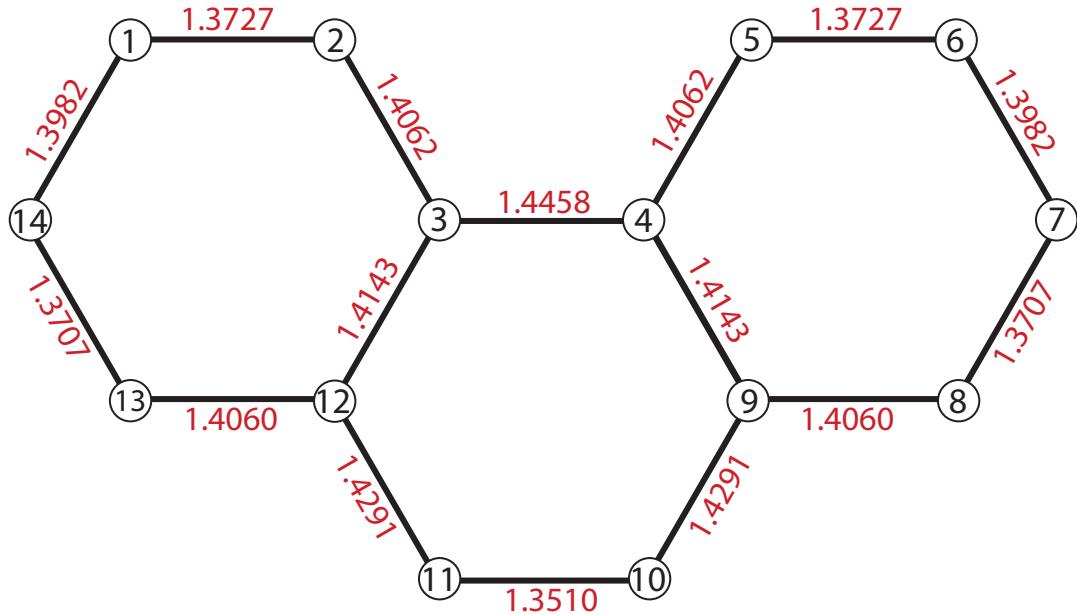


FIGURE 3.10 – Références des sites carbone et longueurs de liaisons entre carbones voisins estimées par méthodes QMC en \AA pour la molécule de phénanthrène dans son état fondamental.

Nous synthétisons sur la figure 3.10 les longueurs de liaisons entre carbones voisins. Ces longueurs sont reportées sur le graphe 3.11, ainsi qu'à titre de comparaison les mesures expérimentales de PETŘÍČEK et collab. [1990], et calculs B3LYP (Réf. [MARTIN et collab., 1996; WIBERG, 1997]). Les géométries QMC et B3LYP/cc-pVTZ s'accordent de façon très précise sur l'ensemble des liaisons, hormis les deux liaisons internes reliant les carbones 3 et 4, ou 4 et 9. Les résultats QMC se situent près de la barre d'erreur des valeurs expérimentales sauf pour la liaison 1-2 (les liaisons 14-1 et 2-3 disposant d'une large barre d'erreur sont également discutables). Les désaccords observés peuvent provenir de l'effet du champ cristallin sur les liaisons du phénanthrène, mesurées sur la structure dans sa phase condensée.

Les résultats comparés sur le graphe 3.11 sont présentés dans la table 3.8.

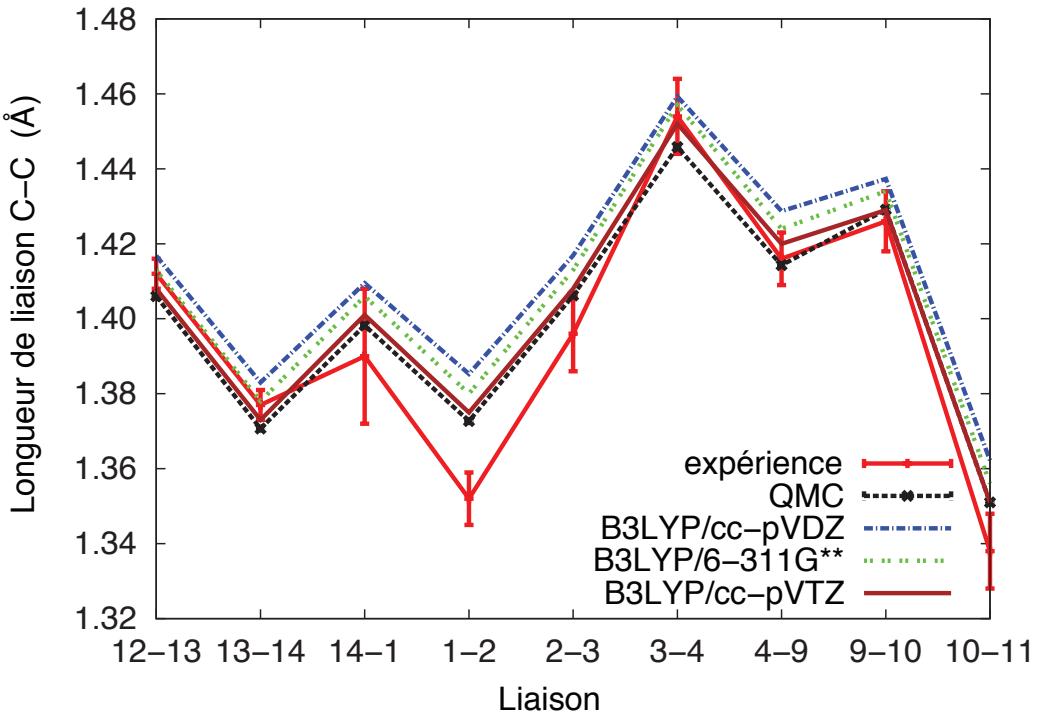


FIGURE 3.11 – Longueurs des liaisons entre carbones voisins du phénanthrène dans son état fondamental, valeurs expérimentales (Ref. [PETŘÍČEK et collab., 1990]), par optimisation QMC, et B3LYP (Refs. [MARTIN et collab., 1996; WIBERG, 1997]). Les conventions d’indices sont celles présentées en Figure 3.10. Les barres d’erreur sont présentées pour les résultats expérimentaux et QMC.

Bond label	Exp PETŘÍČEK et collab. [1990] (Å)	QMC (Å)	B3LYP / cc-pVDZ [MARTIN et collab., 1996] (Å)	B3LYP / 6-311G** [WIBERG, 1997] (Å)
12-13	1.412(4)	1.4060(5)	1.4168	1.413
13-14	1.377(4)	1.3707(5)	1.3830	1.378
14-1	1.390(18)	1.3982(5)	1.4095	1.406
1-2	1.352(7)	1.3727(5)	1.3853	1.380
2-3	1.396(10)	1.4062(5)	1.4169	1.413
3-4	1.454(10)	1.4458(5)	1.4593	1.457
4-9	1.416(7)	1.4143(5)	1.4287	1.424
9-10	1.426(8)	1.4291(5)	1.4373	1.434
10-11	1.338(10)	1.3510(5)	1.3622	1.356

TABLE 3.8 – Longueur des liaisons entre carbones voisins pour la molécule de phénanthrène. Nous comparons les résultats obtenus par optimisation QMC aux résultats B3LYP sur base cc-pVDZ de MARTIN et collab. [1996], B3LYP sur base 6-311G** de WIBERG [1997]. Les conventions d’indices des sites carbone sont présentées dans la figure 3.10.

La table 3.9 compare les différences d’énergie entre les fonctions d’onde des molécules d’anthracène et de phénanthrène optimisées (électronique et géométrie nucléaire) par méthode QMC, estimées en VMC et LRDMC, aux résultats expérimentaux de PEDLEY [1994]. Les résultats obtenus par méthode LRDMC s’accordent avec l’expérience avec une erreur de 3.0kJ/mol, soit donc la précision chimique.

	$E_{anthra} - E_{phena}$ (kJ/mol)
VMC	26.8(1.8)
LRDMC	24.4(3.0)
exp	24.7(2.9) [PEDLEY, 1994]

TABLE 3.9 – Différences entre l'énergie des structures anthracène et phénanthrène estimées par les méthodes VMC et LRDMC. Ces résultats sont confrontés aux mesures calorimétriques effectuées par PEDLEY [1994].

Nous nous sommes assuré par des premières simulations sur l'anthracène et le phénanthrène que les méthodes QMC fournissent des résultats en bon accord avec la littérature. Nous envisageons alors à ce point de la présente thèse d'exploiter davantage les particularités de la forme JAGP (permettant d'obtenir de multiples configurations/déterminants de Slater pour une fonction d'onde donnée), en incluant désormais davantage l'information de l'orbitale LUMO, dans l'étude plus générale des acènes de longueur supérieure à trois anneaux.

Nous débutons avec le pentacène, acène ayant la particularité d'être *relativement* stable malgré sa longueur. Nous étudierons l'énergétique relative aux états S_0 et T_1 JSD d'un équivalent JAGP de la forme hypothétique à orbitales de bord résonantes postulée par M. Bendikov.

3.2 Énergétique de l'état à orbitales de bord résonnantes dans la molécule de pentacène

Nous considérons que les résultats de la partie précédente valident la fiabilité des méthodes QMC employées dans l'étude des propriétés électroniques des acènes. Nous souhaitons maintenant comprendre le comportement électronique de l'ensemble des acènes dans leur état fondamental. Pour commencer, nous souhaitons estimer le degré de validité du modèle *open shell* de l'article de BENDIKOV et collab. [2004]. Malgré les arguments de HAJGATÓ et collab. [2008, 2011] réfutant le caractère physique des orbitales de bords obtenues par des méthodes UB3LYP, nous souhaitons savoir comment se positionne le modèle de M. Bendikov par rapport aux modèles monoconfigurationnels de singulet et triplet, lorsque les corrélations électroniques sont incorporées via un facteur de Jastrow, et que la fonction d'onde est optimisée à partir de l'Hamiltonien des premiers principes.

Y compris dans le cas où ces orbitales de bords constituerait un artefact de simulation, leur apparition, aussi accidentelle qu'elle soit (ou bien liée au choix variationnel), peut constituer un indice d'effets physiques vraiment présents dans l'état fondamental tels que des corrélations entre électrons localisés sur les bords de la molécule.

Nous avons comparé trois modèles de fonctions d'ondes, deux singulets (*closed shell* et *open shell*) et un triplet, dans le pentacène. Cette molécule a été choisie car il s'agit de la plus large structure de la famille des acènes avant que la réactivité des structures ne

constitue un facteur limitant les références expérimentales.

La partie déterminantale de ces fonctions est construite sur une base d'orbitales atomiques de type Gaussien (5s6p) contractées en [3s2p] pour les sites carbone, et (5s) contractées en [2s] pour les sites hydrogène. Le facteur de Jastrow est constitué de la base décrite en section 2.4.4.2 commune à toutes nos fonctions d'onde optimisées en QMC. La base atomique de la partie déterminantale a été réduite par rapport à celle de l'anthracène (en particulier avec la suppression des orbitales d) afin de réduire le nombre de paramètres variationnels, dont le nombre croît avec le carré de la taille de la base. Cela réduit aussi l'allocation de mémoire demandée par le calcul, augmente sa rapidité et améliore la convergence de l'optimisation vers son état à plus basse énergie (dans la base donnée) grâce à un moindre bruit stochastique sur les paramètres. La physique du problème étant dirigée avant tout par les orbitales s et p , nous pensons que les effets de négliger les orbitales d n'empêche pas d'avoir des fonctions de très bonne qualité, sans conséquences significatives sur les différences d'énergie. Les résultats que nous présenteront en section 3.3.2 constitueront un bon indice de fiabilité.

Les fonctions singulet et triplet JSD (*Jastrow single determinant*) sont construites à partir d'une géminale développée sur des orbitales moléculaires, limitée au niveau HOMO pour le singulet, et au niveau HOMO-1 pour le triplet, complétée par les orbitales HOMO et LUMO non appariées. Leurs géométries ont chacune été optimisées au niveau VMC.

Il nous faut désormais construire l'équivalent JAGP du modèle *open shell* de M Bendikov. Ce modèle est défini par un déterminant de Slater ayant deux orbitales dégénérées en énergie, \uparrow et \downarrow , chacune localisée sur un des deux bords long de la molécule et chacune occupée par un électron, de spins opposés.

$$\Psi_{Bendikov} = \det(\varphi_1^\uparrow \dots \varphi_{HOMO-1}^\downarrow \varphi_{left} \varphi_{right}) \quad (3.6)$$

La fonction mono-déterminantale utilisée dans les calculs DFT de M. Bendikov brise la symétrie de spin comme nous l'avons déjà discuté en section 1.4.1. Afin d'obtenir un singulet pur, sans brisure de symétries électroniques, nous utilisons l'AGP avec une géminale sous forme diagonale jusqu'au niveau *HOMO* – 1, puis nous substituons la paire $\varphi_{HOMO}(\mathbf{r}^\uparrow) \varphi_{HOMO}(\mathbf{r}^\downarrow)$ par le produit symétrisé $\varphi_{left}(\mathbf{r}^\uparrow) \varphi_{right}(\mathbf{r}^\downarrow) + \varphi_{right}(\mathbf{r}^\uparrow) \varphi_{left}(\mathbf{r}^\downarrow)$.

Comme pour la molécule d'anthracène, nous obtenons ces orbitales de bords par combinaisons des orbitales HOMO et LUMO obtenues par méthodes DFT, sans brises de symétries électroniques :

$$\varphi_{left/right}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{HOMO}(\mathbf{r}) \pm \varphi_{LUMO}(\mathbf{r})) \quad (3.7)$$

Inversement nous retrouvons simplement les orbitales HOMO et LUMO de départ en recombinant les orbitales $\varphi_{left/right}$ (figure 3.12) :

$$\varphi_{HOMO/LUMO}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{left}(\mathbf{r}) \pm \varphi_{right}(\mathbf{r})) \quad (3.8)$$

Il apparaît alors que le produit symétrisé $\varphi_{left}(\mathbf{r}^\uparrow)\varphi_{right}(\mathbf{r}^\downarrow) + \varphi_{right}(\mathbf{r}^\uparrow)\varphi_{left}(\mathbf{r}^\downarrow)$ vaut $\varphi_{HOMO}(\mathbf{r}^\uparrow)\varphi_{HOMO}(\mathbf{r}^\downarrow) - \varphi_{LUMO}(\mathbf{r}^\uparrow)\varphi_{LUMO}(\mathbf{r}^\downarrow)$.

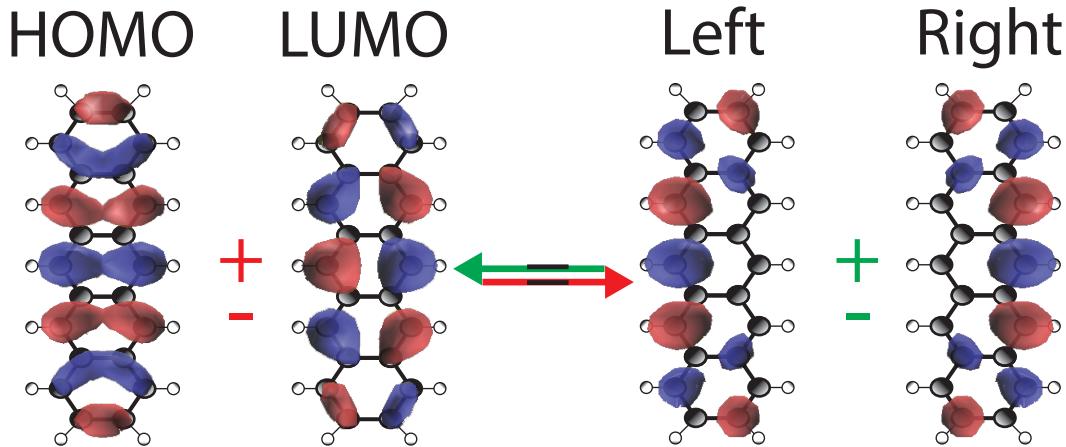


FIGURE 3.12 – Équivalence par combinaisons linéaires (équation 3.8) entre la paire d'orbitales $\varphi_{HOMO/LUMO}$ et $\varphi_{left/right}$.

Nous voulons donc obtenir une géminale équivalente à une paire de déterminants de Slater, l'un dominé par le terme $\varphi_{HOMO}(\mathbf{r}^\uparrow)\varphi_{HOMO}(\mathbf{r}^\downarrow)$, l'autre par le terme $\varphi_{LUMO}(\mathbf{r}^\uparrow)\varphi_{LUMO}(\mathbf{r}^\downarrow)$, et ayant des coefficients opposés. Comme pour le cas de l'excitation 1L_a , nous obtenons ceci par

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}-1} \tilde{\varphi}_i(\mathbf{r})\tilde{\varphi}_i(\mathbf{r}') + \epsilon \cdot \tilde{\varphi}_{HOMO}(\mathbf{r})\tilde{\varphi}_{HOMO}(\mathbf{r}') - \epsilon \cdot \tilde{\varphi}_{LUMO}(\mathbf{r})\tilde{\varphi}_{LUMO}(\mathbf{r}') \quad (3.9)$$

avec un coefficient ϵ permettant de supprimer les termes de doubles excitations apparaissant lors de l'antisymétrisation de g . ϵ est choisi initialement à 10^{-3} et sert de paramètre de contrôle de l'optimisation (si les coefficients dirigeant les termes HOMO/LUMO de la géminale cessent d'être symétriques, alors nous savons que l'optimisation s'écarte du modèle imposé). La forme *open shell singlet* qui respecte toutes les symétries du système est donc biconfigurationnelle.

Les trois modèles ont été optimisés, tous paramètres électroniques, ainsi que les géométries nucléaires des fonctions singulet et triplet. La fonction d'onde singulet *open shell* a été optimisée deux fois, tous paramètres électroniques confondus, sur chacune des géométries nucléaires, singulet et triplet, afin d'étudier la sensibilité électronique de cette forme à la géométrie nucléaire. Le paramètre ϵ de la géminale 3.9 entre parmi les paramètres variationnels, maintenant la contrainte de poids exactement opposés pour les coefficients HOMO et LUMO de la géminale, pour que la fonction d'onde reste dans un état *open shell*.

Nous obtenons les énergies suivantes :

Fonction	VMC	LRDMC
Singulet JSD géométrie nucléaire S_0	-133.2474(4) Ha.	-133.5133(9) Ha.
Singulet <i>open shell</i> géométrie nucléaire S_0	-133.1634(3) Ha.	-133.4441(16) Ha.
Singulet JSD géométrie nucléaire T_1	-133.2345(5) Ha.	-133.4974(19) Ha.
Singulet <i>open shell</i> géométrie nucléaire T_1	-133.2040(3) Ha.	-133.4751(15) Ha.
Triplet géométrie nucléaire T_1	-133.2063(5) Ha.	-133.4752(8) Ha.

Les géométries des structures S_0 et T_1 , optimisées par méthodes QMC, sont présentées dans la figure 3.13. Les variations de géométrie entre les fonctions S_0 monoconfigurationnel et T_1 seront discutées en section 3.3.

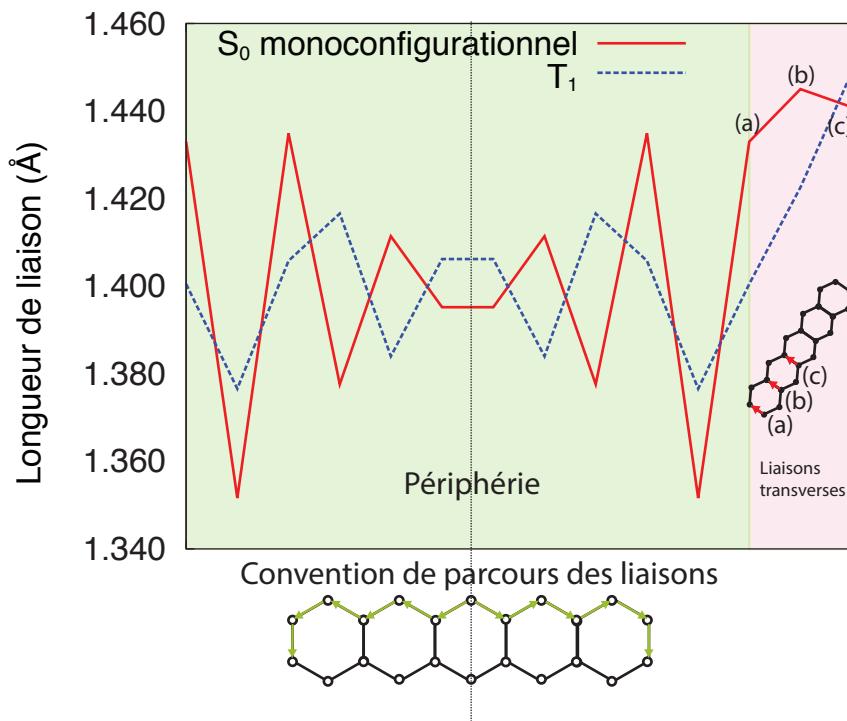


FIGURE 3.13 – Comparaison des géométries optimisées par méthodes QMC du pentacène dans les formes singulet S_0 (courbe rouge) et T_1 (courbe bleue). Les liaisons entre sites carbone voisins suivent un parcours le long de la périphérie de la molécule sur la partie gauche du graphe (fond vert), puis nous plaçons les longueurs des liaisons transverses indiquées sur la légende de droite (cadre fond rouge).

L'état singulet monoconfigurationnel est énergétiquement favorable par rapport aux autres configurations, et ceci également lorsqu'il est optimisé sur la géométrie optimale

du triplet (l'étude de fonctions d'onde autorisant des occupations plus générales sera abordée en section 3.3). La différence énergétique *open shell-closed shell* est de -0.035eV sur la molécule d'hexacène par méthode DFT *unrestricted* B3LYP obtenue par BENDIKOV et collab. [2004]. Avec le pentacène, nous étudions une molécule proche de cette longueur critique à laquelle M. Bendikov débute son étude, pourtant le gap entre les formes mono-configurationnelle (que nous considérons comme équivalent à la forme *closed shell* de l'article de M. Bendikov) et bi-configurationnelle (équivalent à l'*open shell*) est de l'ordre de 0.8 eV en faveur de la forme mono-configurationnelle dans le meilleur des cas.

Nous remarquons cependant tout d'abord une forte dépendance de la forme bi-configurationnelle *open shell* à la géométrie à laquelle elle est optimisée. La différence énergétique de 1.10eV en faveur de la géométrie T_1 nuance fortement la situation présentée par la forme singulet mono-configurationnelle présentant une moindre différence énergétique entre les deux formes (0.35eV).

Enfin un constat énergétique remarquable est la dégénérescence énergétique entre la forme T_1 et singulet *open shell* dont les parties électroniques ont été optimisées dans les deux cas sur la géométrie nucléaire T_1 . Cette dégénérescence apparaît précisément au niveau LRDMC et au niveau VMC à 4σ près.

La forme singulet *open shell*, construite de façon à ce que les orbitales HOMO et LUMO contribuent de façon égale, diffère du triplet dans sa structure électronique du *flip* du spin de l'un des électrons du niveau HOMO ou LUMO. Les examens des densités de spin (figure 3.21) montreront que le spin constitue une sonde de la position des électrons de cette paire d'orbitales sur la forme triplet, et que ces électrons se localisent fortement le long des bords de la molécule. Dans la géométrie T_1 l'énergétique est telle que l'un des électrons peut librement renverser son spin et passer de la configuration triplet à singulet *open shell* (figure 3.14).

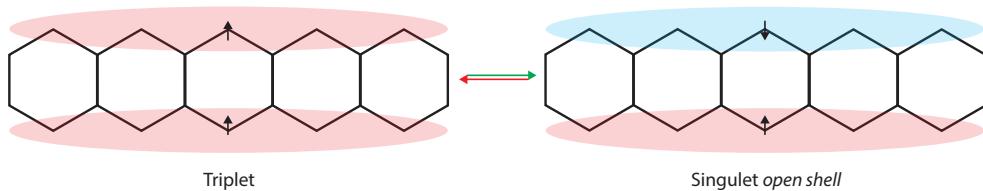


FIGURE 3.14 – Illustration du renversement du spin d'un électron par passage d'une forme triplet à singulet *open shell*.

Comme indiqué en section 1.5.1 le pentacène est particulièrement étudié théoriquement comme molécule favorable à la fission d'un singulet en deux triplets [ZIMMERMAN et collab., 2010], ce phénomène étant réalisé expérimentalement dans des dimères de pentacènes reliés par divers ponts aromatiques [SAKUMA et collab., 2016]. La forme singulet *open shell* peut constituer un état électronique intermédiaire par lequel transite la fonction d'onde entre le moment où une paire de pentacènes triplets se désexcite et celui où ces deux unités de pentacènes sont retombées dans l'état fondamental singulet S_0 .

Dans cette section, nous avons étudié les résultats d'optimisation QMC d'un singulet dans lequel les coefficients directeurs des orbitales HOMO et LUMO (issues de DFT et optimisées en QMC) sont égaux et opposés. Cette situation s'est avérée défavorable énergétiquement. Cependant, en augmentant la liberté variationnelle du singulet JSD obtenu par l'ajout d'une configuration dominée par l'orbitale LUMO, et sans contraindre cette fois le rapport entre les poids des deux configurations, dominée par le niveau HOMO ou LUMO, l'énergie du modèle doit nécessairement être abaissée. Nous étudierons donc dans la partie suivante l'abaissement énergétique des différents acènes dans leur forme singulet dû aux résonances entre niveaux HOMO et LUMO. L'étude des coefficients obtenus permettra d'estimer la position au sein de la famille des acènes d'une structure présentant potentiellement une forme *open shell* (au sens de M. Bendikov) favorable.

3.3 Les acènes au-delà de 3 unités de benzène

Nous abordons l'étude du comportement électronique des acènes neutres en fonction de leur nombre d'anneaux. Nous nous intéresserons particulièrement aux résonances entre niveaux électroniques présentées par cette famille. L'étude par méthode approfondie *focal point analysis* par HAJGATÓ et collab. [2009] de l'évolution du gap singulet-triplet des acènes en fonction de leur longueur montre qu'il est important de prendre en considération les corrélations entre niveaux électroniques incluant ceux au-delà du niveau HOMO (dans une image obtenue par une méthode telle que Hartree-Fock ou DFT). Au niveau DFT, restreint (orbitales moléculaires identiques pour les deux groupes de spin), avec fonctionnelle B3LYP, [BENDIKOV et collab., 2004] observe la clôture du gap singulet-triplet avec renversement de la hiérarchie énergétique : au-delà du nonacène, l'état fondamental devient un triplet. En traitant les corrélations électroniques de fonctions d'onde de type *closed shell* par des méthodes *coupled cluster* et en extrapolant les résultats par méthode *focal point analysis*, l'instabilité autour du nonacène et plus généralement la clôture singulet-triplet disparaissent.

L'étude [HAJGATÓ et collab., 2009] nous fournit des références de haute précision sur le gap singulet-triplet selon un modèle tenant compte des corrélations électroniques. Cependant ce modèle reste fondé sur une fonction d'onde mono-configurationnelle. Le point de départ est un unique déterminant de Slater, et les corrélations électroniques sont introduites par application de la méthode *coupled cluster* sur ce déterminant optimisé par méthode Hartree-Fock.

Les simulations QMC présentées dans les parties suivantes permettront tout d'abord de positionner le gap singulet-triplet obtenu par des fonctions d'onde construites chacune sur un unique déterminant de Slater obtenu par méthodes DFT puis optimisé en QMC, incorporant de plus un facteur de Jastrow (JSD - *Jastrow Single Determinant*). Ceci nous procurera un point de départ mono-configurationnel incluant partiellement des corrélations électroniques (les corrélations *dynamiques* - section 2.4.4.2).

Nous étudierons ensuite l'influence des corrélations électroniques *statiques* en les incorporant progressivement. Nous commencerons par incorporer le seul niveau LUMO (obtenu

par méthode DFT). L'étude des coefficients pondérant les différents déterminants de Slater de chaque fonction d'onde nous fournira un point de vue initial sur la question du caractère *open shell* des acènes longs (caractérisé dans le cas idéal par deux déterminants de coefficients opposés). Cette première image sera obtenue cependant par un modèle pour lequel les corrélations statiques sont réduites aux résonances entre les niveaux HOMO et LUMO. Il sera donc important d'observer ensuite comment ce modèle est affecté par l'inclusion de corrélations statiques, décrites par des excitations virtuelles avec les niveaux énergétiques supérieurs. Ceci sera obtenu en supprimant la contrainte liée aux orbitales moléculaires. Nous réoptimiserons les fonctions d'ondes précédemment obtenues, où l'on s'affranchit cette fois de la contrainte de rang sur la géminale, imposée après sa diagonalisation, limitant le nombre d'orbitales moléculaires à un nombre fixé. En diagonalisant la géminale optimisée suivant ce protocole plus libre nous pourrons examiner son impact sur les résonances entre les niveaux HOMO et LUMO.

3.3.1 Évolution de la géométrie des singulets et triplets

Nous avons optimisé les structures de l'anthracène au nonacène en DFT B3LYP (section 2.3) et vérifié l'accord avec l'optimisation structurale par méthodes QMC des fonctions JSD de l'anthracène S_0 et T_1 , pentacène S_0 et T_1 , et heptacène S_0 .

Nous présentons sur les figures 3.15a et 3.15b les longueurs des liaisons périphériques des structures des acènes de trois à neuf anneaux dans leur état fondamental singulet, puis dans leur état fondamental triplet sur les figures 3.16a et 3.16b.

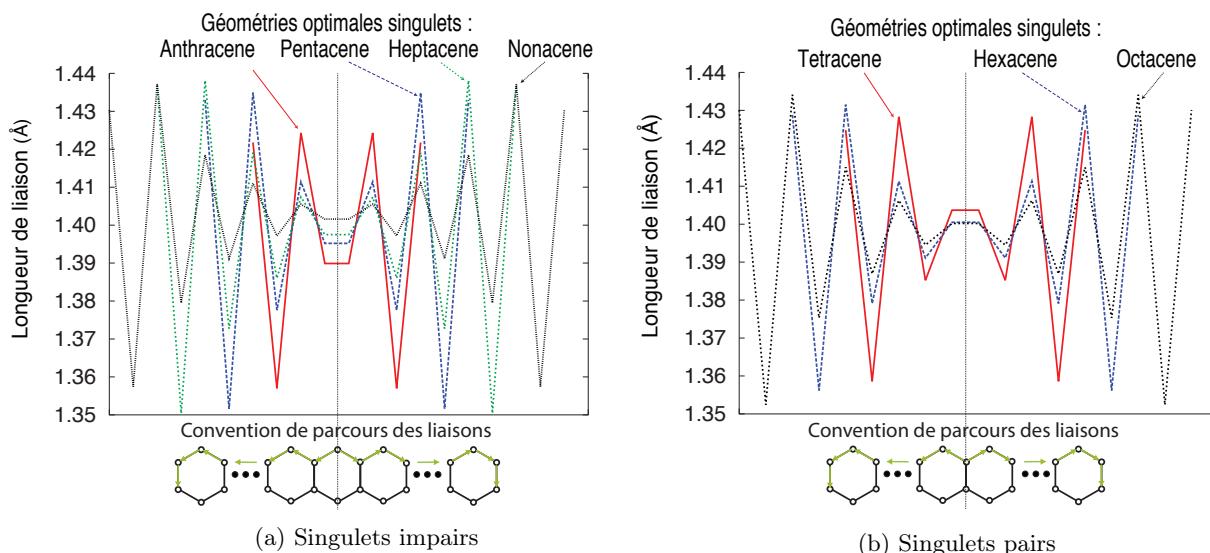


FIGURE 3.15 – Longueurs de liaisons des géométries des acènes de trois à neuf anneaux, singulets, optimisées par méthode DFT B3LYP sur base cc-pVTZ.

Pour les singulets, à parité de nombre d'anneaux fixée, les différentes structures présentent la même monotonie de liaison pour les parcours de la périphérie partant de l'un des carbones centraux, avec une alternance des longueurs de liaisons régulière. Avec accroissement du nombre d'anneaux des acènes, cette alternance diminue fortement (jus-

qu'à disparaître asymptotiquement) dans la partie centrale de la molécule. La longueur des liaisons aux extrémités des acènes semble indépendante de la molécule choisie.

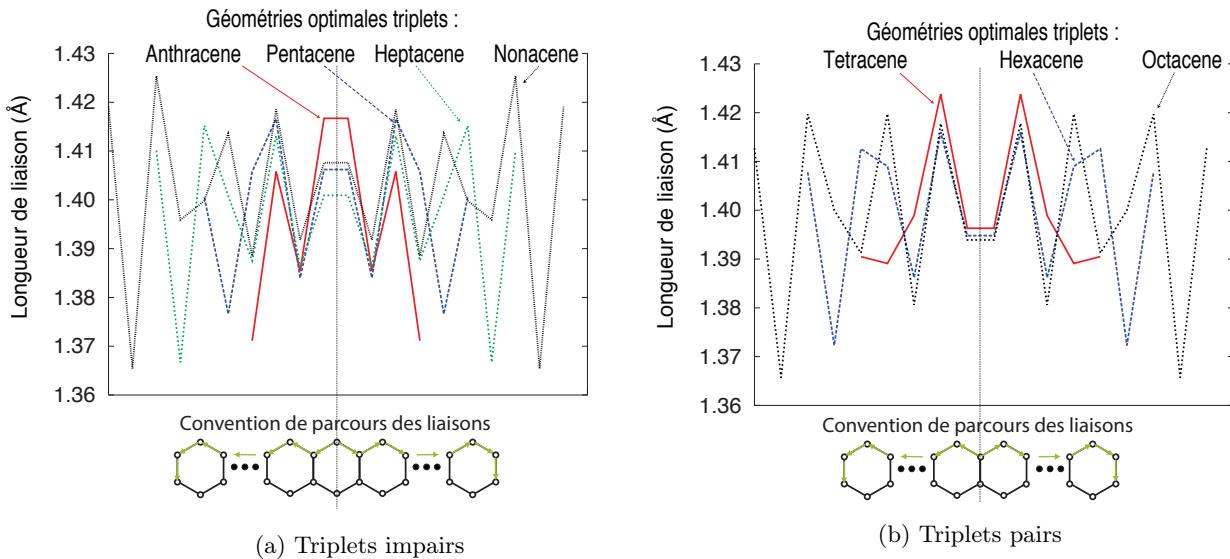


FIGURE 3.16 – Longueurs de liaisons des géométries des acènes de trois à neuf anneaux, triplets, optimisées par méthode DFT B3LYP sur base cc-pVTZ.

Les géométries des structures triplet présentent davantage d'irrégularités. L'alternance des longueurs de liaison présente un point de rupture sur toutes les structures présentées à l'exception de l'anthracène. Cette inflexion inversant l'ordre d'alternance des liaisons a lieu sur le carbone extérieur de l'avant-dernier cycle, à l'exception du tétracène, pour qui, en raison de ses faibles dimensions, elle apparaît sur la pointe du dernier cycle.

Nous remarquons plus précisément que l'alternance des liaisons des structures triplet est inversée par rapport à celle des structures singulet au centre de la molécule, jusqu'au point de rupture que nous venons de mentionner. Après ce point de rupture (absent sur la molécule d'anthracène aux dimensions trop courtes pour provoquer son apparition) l'alternance des liaisons du triplet redevient en phase avec celle du singulet. Nous expliquerons cette tendance à partir des différences de densité électronique entre états induites par les contraintes générées par les électrons non appariés des formes triplet.

Nous pouvons aussi remarquer que les longueurs de liaison restent en moyenne bien en dessous des longueurs entre carbones voisins du graphène estimées à 1.427 Å par WASSMANN et collab. [2010] du fait de leur très faible largeur (un unique cycle de largeur).

Nous présentons ensuite plus spécifiquement les liaisons calculées transverses, centrales (figure 3.17a) et extrémiales (figure 3.17b).

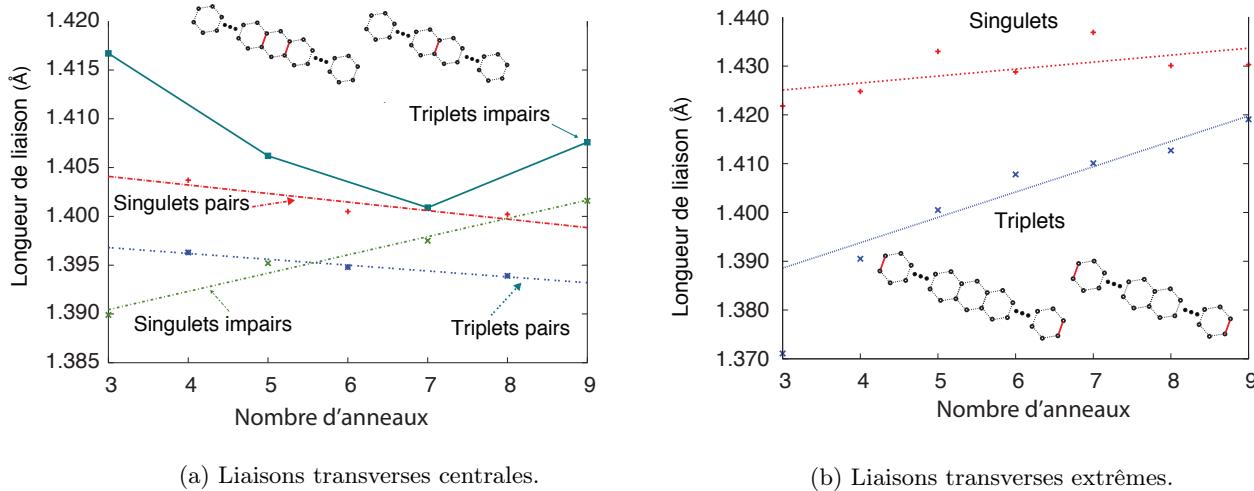


FIGURE 3.17 – Longueurs des liaisons transverses.

Nous nous intéressons aux différences de longueurs de liaisons entre les géométries singulet et triplet, à commencer par celles apparaissant en parcourant la périphérie des acènes sur les figures 3.18a et 3.18b.

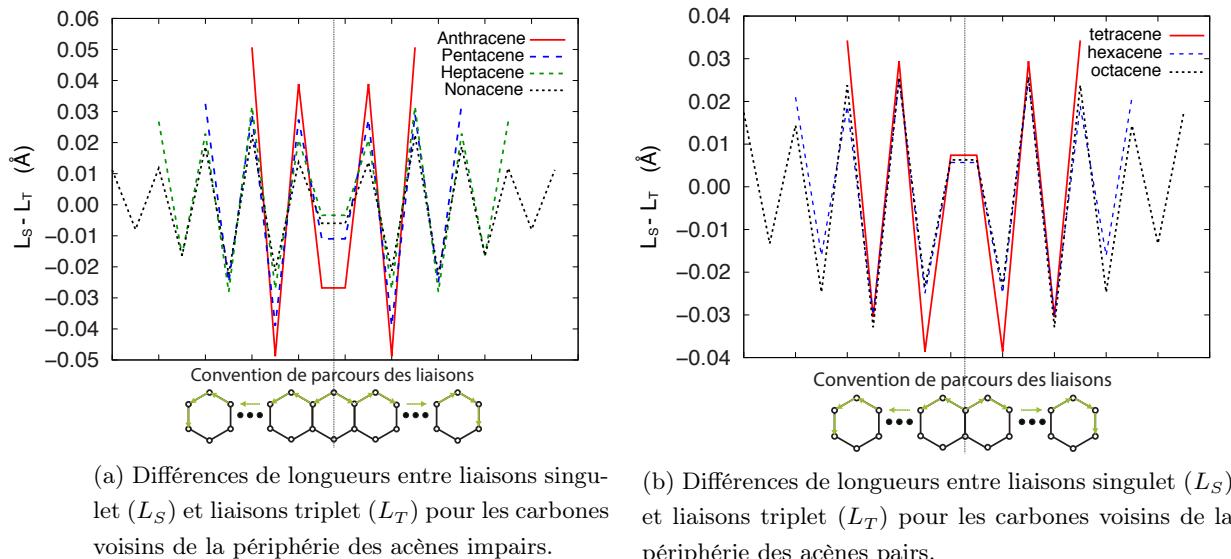


FIGURE 3.18 – Différences des longueurs des liaisons Singulet-Triplet sur la périphérie des acènes.

Sur les parcours présentés, nous obtenons une alternance systématique des variations de longueurs. Lorsqu'une de ces liaisons diminue de longueur pour le triplet par rapport au singulet, ses liaisons voisines, au contraire, s'allongent. Cette tendance va en diminuant avec l'allongement de longueur de la chaîne. Au nonacène, les différences de longueur singulet-triplet ($L_S - L_T$) présentent une amplitude bien amoindrie par rapport à l'anthracène. Nous allons examiner sur la figure 3.19 ces différences de longueurs $L_S - L_T$ prises cette fois sur les liaisons transverses des acènes, reliant deux carbones de part et d'autre de leur axe de symétrie longitudinal.

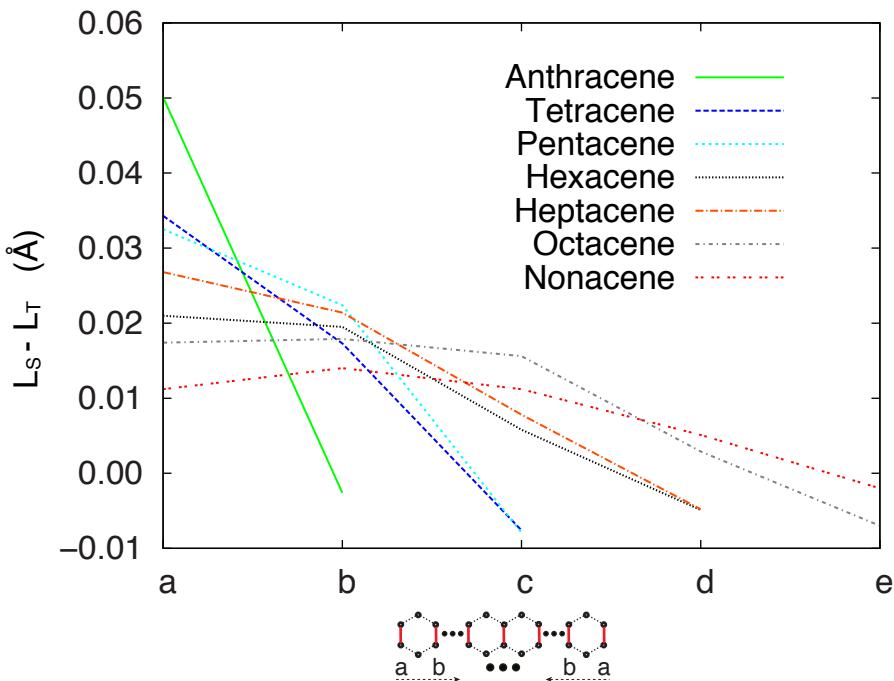


FIGURE 3.19 – Différences des longueurs des liaisons $L_S - L_T$ entre carbones voisins pour les liaisons transverses, suivant un parcours partant de l’extrémité des acènes vers son intérieur.

Nous remarquons que les différences de longueur sont les plus prononcées aux extrémités des structures, et diminuent jusqu’à zéro lorsque nous nous rapprochons de la liaison la plus centrale. Tout comme pour le cas des liaisons périphériques, l’amplitude de ces différences diminue avec l’allongement des acènes.

Nous voulons apporter une explication simple des différences de structure entre les formes singulet et triplet. Nous allons baser notre raisonnement sur les différences de densité de charge observées entre les deux formes. Les densités de charge des formes singulet et triplet, ainsi que la densité de spin de la forme triplet, sont extraites de l’échantillonnage VMC des fonctions d’onde JSD que nous discuterons dans la partie 3.3.2. Nous négligeons les différences de position des sites atomiques, négligeables à l’échelle de la molécule dans son ensemble.

Lorsqu’une liaison π (double liaison) résonne avec d’autres, l’effet de ces résonances lui apporte un caractère plus diffus, tandis que pour une liaison *isolée*, sa localisation augmente la densité électronique entre les sites carbones concernés. Une plus grande densité électronique pour une liaison donnée contribue davantage à l’écranage de la répulsion Coulombienne entre deux noyaux correspondants. Les liaisons π résonant peu écranteront davantage la répulsion entre les deux sites carbone à leurs extrémités et seront donc plus courtes que les liaisons à fort caractère résonant. Nous prendrons l’exemple de la molécule d’anthracène, la plus simple à schématiser dans la série d’acènes étudiés du fait de sa taille minimale.

Nous pouvons proposer une explication illustrée par la figure 3.20 sur la base de résonances entre schémas de Kekulé du singulet (à gauche) et triplet (à droite).

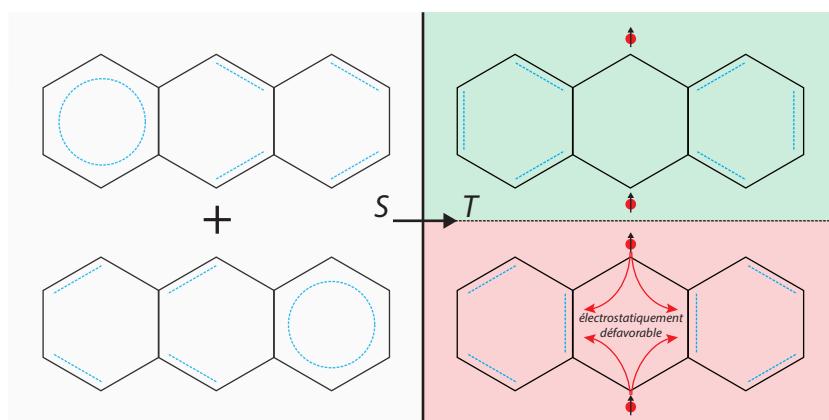


FIGURE 3.20 – Illustrations des différences entre singulet et triplet de l’anthracène au niveau des diagrammes de Kekulé accessibles. Le singulet autorise la formation de sextets de Clar représentés par un cercle sur les figures de gauche. La forme triplet localise deux charges de spin identique sur les carbones centraux indiqués par des points rouges sur la figure. Les doubles liaisons partant de ces carbones sont alors interdites. Ceci entraîne la modification des schémas de résonances. Sur les deux situations présentées, le schéma triplet du bas est défavorable sur celui du haut d’un point de vue électrostatique. La répulsion coulombienne des deux charges non appariées est plus forte sur une liaison transverse que sur une liaison périphérique sur le cycle voisin.

La figure 3.20 montre que les différences de schémas de Kekulé pour le singulet et le triplet entraînent une modification des positions possibles des doubles liaisons. De plus, pour le triplet, l’électrostatique intervient rendant énergétiquement favorables les schémas pour lesquels les doubles liaisons transverses des cycles extrêmes de la molécule se situent à l’extrémité de celle-ci plutôt qu’au centre. Sur la base de cette théorie, du passage d’un singulet au triplet, sur les cycles extrêmes, une liaison sur deux se trouvera donc renforcée par davantage de charge, tandis que sa voisine, au contraire, se déchargera.

Suivant cette figure, sur le diagramme de Kekulé favorable de la forme triplet (fond vert) au carbone central (la pointe centrale de la molécule) nous avons l’un des électrons non appariés, suivi d’une simple liaison, puis une double liaison sur le cycle voisin. Dans les schémas du singulet nous avons sur ces liaisons, en partant du carbone central, une *demi* double liaison (apparaissant une fois sur deux sur des diagrammes résonants), puis sur la liaison du cycle voisin un *quart* de double liaison (un schéma sur deux avec un cycle de Clar, lui-même équivalent à une *demi* double liaison, puis un autre schéma sans double liaison). Nous pouvons dire dans le cas du triplet, que la présence de l’électron non apparié qui fige la double liaison voisine induit une plus faible densité électronique sur les liaisons centrales que sur la liaison du bord voisin, et ainsi la liaison centrale provoquant moins d’écrantage de la répulsion de sa paire d’atomes de carbone sera plus longue que la liaison voisine. Pour le singulet, au contraire, la densité électronique sur la liaison centrale sera plus élevée que sur la liaison périphérique voisine, et donc cette liaison sera plus courte.

La figure 3.21 présente la densité de spin de la molécule d’anthracène sous forme triplet, optimisée par méthode VMC, sous forme JSD (section 2.4.4). Comme supposé sur la figure 3.20 la charge de spin, révélatrice de la distribution des deux électrons non appariés, se concentre majoritairement sur les deux sites carbone centraux. Des sites secondaires que nous négligerons apparaissent aussi aux endroits des carbones externes.

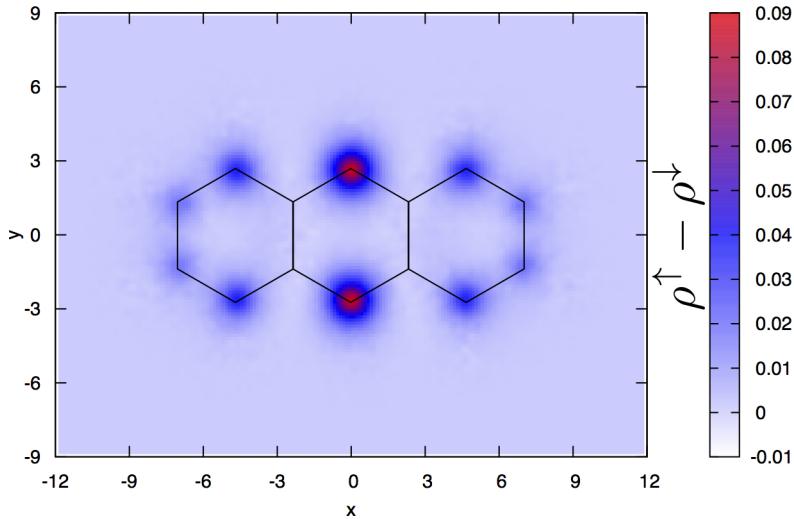


FIGURE 3.21 – Densité 2D de spin (entre électrons de spin \uparrow , ρ^\uparrow et électrons de spin \downarrow , ρ^\downarrow) de l’anthracène sous forme triplet. Distances en Bohr a_0 , et densités en $e \cdot a_0^{-2}$. L’erreur sur les mesures est inférieur à 10^{-3} en chaque point.

La figure 3.22 illustre les déplacements de charge par passage du singulet au triplet sur les cycles externes de la molécule, avec une alternance d’une liaison sur deux de charge et de décharge, favorisant le remplissage des sites où les liaisons doubles sont favorables électrostatiquement (figure triplet du haut de 3.20).

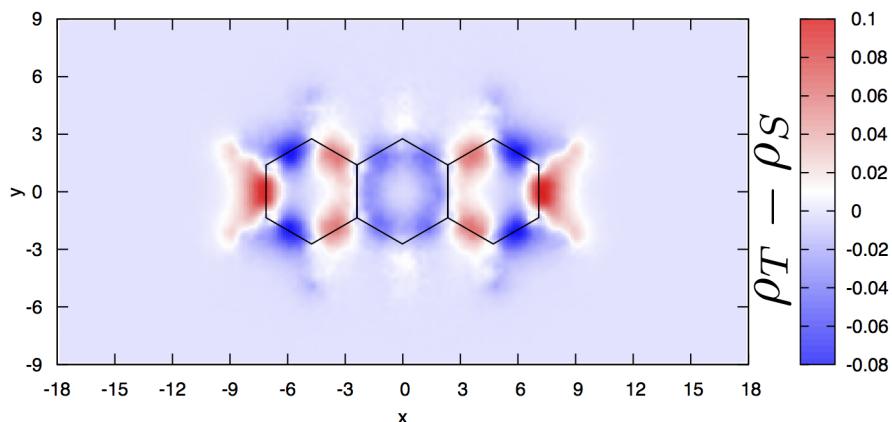


FIGURE 3.22 – Différence de densité de charge de l’anthracène entre forme triplet (ρ_T) et singulet (ρ_S). Distances en Bohr a_0 , et densités $e \cdot a_0^{-2}$. L’erreur sur les mesures est inférieur à 10^{-3} en chaque point.

Afin d'atténuer l'effet des erreurs statistiques sur l'examen des variations spatiales de densité de charge (l'échantillonnage ayant été obtenu par méthode VMC) nous en effectuons la projection sur l'axe long de la molécule en figure 3.23. Pour chaque valeur de la composante spatiale x donnée, les valeurs des variations de densité sont intégrées suivant les composantes y et z correspondant à l'axe court de la molécule et à l'axe orthogonal à son plan. Ceci nous permet de mieux apprécier les variations de densité, de mieux les situer spatialement par rapport aux différentes liaisons, et de quantifier leur intensité.

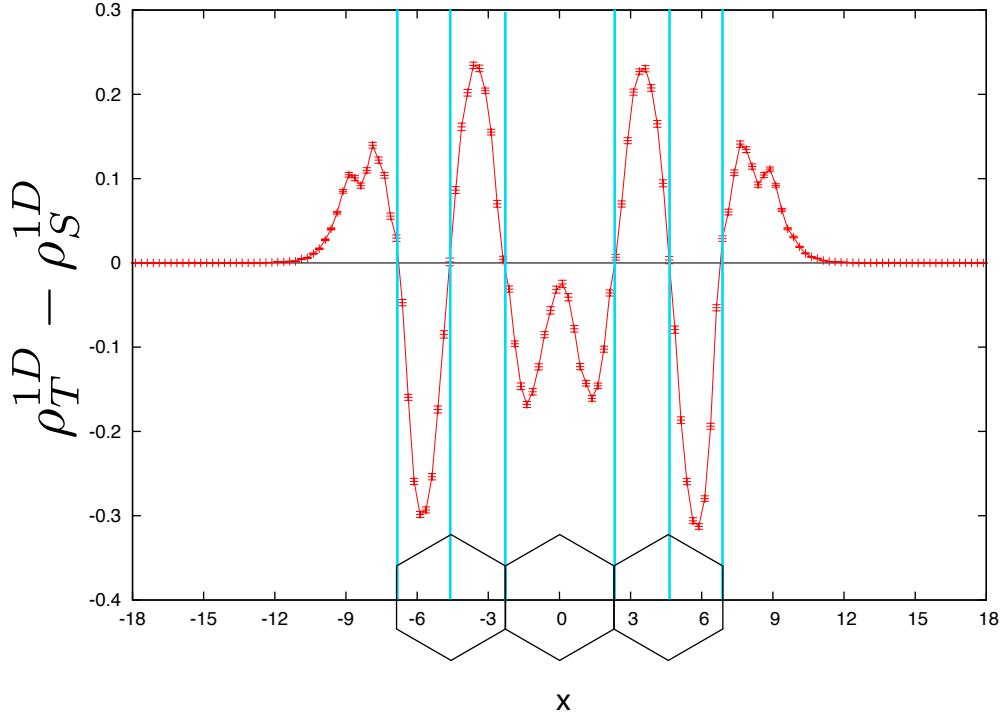


FIGURE 3.23 – Différence de densité de charge 1D entre les fonctions triplet (ρ_T^{1D}) et singulet (ρ_S^{1D}). Distances en Bohr a_0 et densités 1D en unités $e \cdot a_0^{-1}$

Cette redistribution peut expliquer pourquoi les liaisons transverses extrêmes sont plus courtes dans les formes triplet que singulet (figures 3.19 et 3.17b). En effet, la densité de charges aux extrémités est plus grande dans le triplet que dans le singulet. Les liaisons extrêmes peuvent donc être plus écrantées et ainsi plus courtes.

3.3.2 Gap singulet-triplet sur un modèle mono-configurationnel

Dans la partie précédente, nous avons comparé les profils de densité de charge entre fonctions singulet et triplet. Nous avons précisé que les géométries ont été obtenues par méthode DFT sur fonctionnelle B3LYP, dont le temps de calcul est favorable par rapport aux optimisations structurales par méthodes QMC sur les acènes (ayant vérifié l'accord des deux méthodes sur un échantillon de structures). Cependant nous avons anticipé la discussion des résultats QMC en présentant les variations de densité de charge et la densité de spin triplet de l'anthracène obtenues par échantillonnage VMC de fonctions optimisées au

niveau JSD. Nous allons présenter ces fonctions dans cette présente section.

Les fonctions d'onde électroniques des acènes ont été optimisées sous formes singulet et triplet sous une première forme mono-configurationnelle que nous notons JSD (*Jastrow single determinant*). Le facteur de Jastrow est développé sur la base décrite en section 2.4.4.2, tandis que la partie déterminantale est développée sur une base d'orbitales atomiques (5s6p) sur les sites carbone et (5s) sur les sites hydrogène. L'optimisation de la géminale est effectuée suivant des contractions de la base précédente [3s2p] sur les sites carbone et [2s] sur les sites hydrogène.

La partie déterminantale est exprimée sous la forme d'un déterminant de Slater à partir de l'expression de la géminale

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i=1}^{N_{orb}} \tilde{\varphi}_i(\mathbf{r}) \tilde{\varphi}_i(\mathbf{r}') \quad (3.10)$$

où N_{orb} vaut $N_{el}/2$ pour les fonctions singulet et $N_{el}/2 - 1$ pour les fonctions triplet.

La construction du déterminant du triplet implique une paire d'orbitales non appariées en plus de la géminale, tel qu'il est décrit en section 2.4.4.1. Les orbitales moléculaires $\tilde{\varphi}_i(\mathbf{r})$ sont, comme pour les calculs précédents, issues de simulations DFT préliminaires et optimisées ultérieurement par QMC.

Les calculs mono-référence constituent une base de comparaison avec les fonctions multi-références JAGP (*Jastrow antisymmetrized geminal power*). Ceci nous permettra d'étudier l'importance des corrélations électroniques des acènes par différence d'énergie entre fonctions mono- et multi-références.

L'étude [HAJGATÓ et collab., 2011] du gap singulet triplet des acènes par méthodes *focal point analysis* nous fournit des données de référence mono-configurationnelles avec traitements des corrélations électroniques au niveau *coupled cluster* incluant les excitations simples, doubles et un traitement perturbatif des excitations triples (CCSD(T)). Nous les présentons sur la figure 3.24 confrontées aux résultats VMC et LRDMC des gap singulets triplets obtenus sur les fonctions JSD. Nous présentons les résultats traités au même niveau de théorie, sans énergie de point zéro, en incorporant les changements de géométrie (section 3.3.1).

Nous présentons aussi des données expérimentales, communément acceptées pour référence dans la littérature, à titre de repère. Il est cependant à noter que divers effets induisent des biais à la comparaison avec les simulations (énergie de point zéro, effets du champ cristallin ou autres interactions entre les molécules et leur environnement, effets thermiques...).

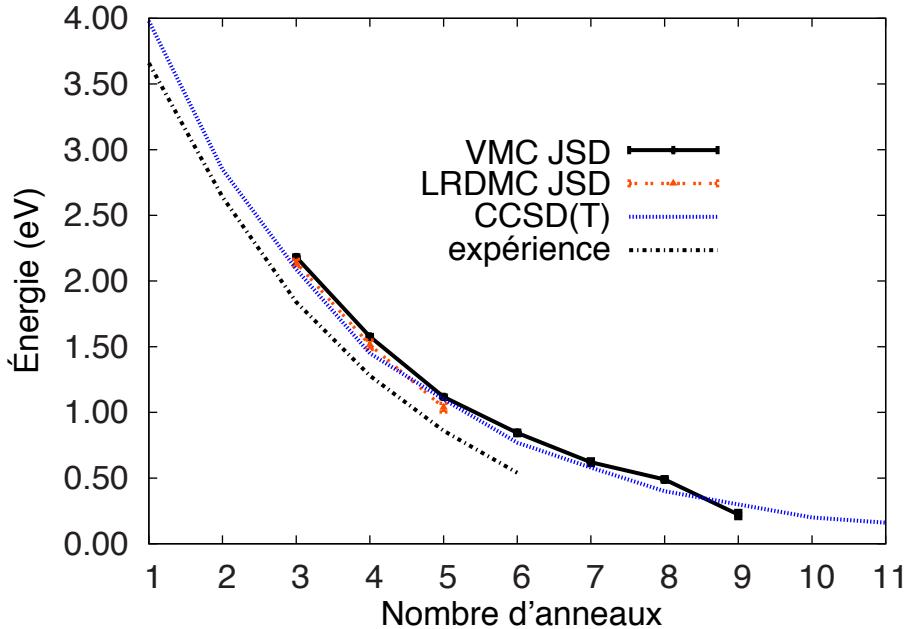


FIGURE 3.24 – Comparaison des simulations du gap singulet triplet pour la famille des acènes entre les méthodes VMC et LRDMC sur fonctions JSD, et CCSD(T). L'énergie de point zéro est omise dans toutes les simulations. Pour les expériences : les valeurs des benzène, naphtalène, anthracène, tétracène sont issues de [SIEBRAND, 1967], pentacène de [BURGOS et collab., 1977], hexacène de [ANGLIKER et collab., 1982].

Les données de la figure 3.24 nous montrent un accord (à moins de trois barres d'erreur près) entre les données CCSD(T), avec celles issues de calculs VMC et LRDMC sur fonction JSD. Ces simulations par méthodes QMC à partir d'un modèle mono-référence prévoient donc la même tendance asymptotique, vers les longueurs de chaîne infinies, du gap singulet triplet des acènes, à savoir une tendance vers une valeur strictement positive de 0.007 eV (suivant l'extrapolation des données effectuée dans [HAJGATÓ et collab., 2011]).

3.3.3 Gap singulet-triplet sur un modèle multi-configurationnel

L'étape suivante consiste à étudier l'effet des corrélations électroniques procurés par les modèles multi-configurationnels de fonctions d'onde. Les fonctions d'ondes multi-configurationnelles JAGP (*Jastrow antisymmetrized geminal power*) sont construites à partir des fonctions JSD précédentes.

Les géminales des fonctions singulet sont écrites sous forme développée sur les orbitales atomiques, puis réoptimisées sans contrainte de rang suivant le protocole décrit en section 2.4.5. L'espace variationnel est ainsi étendu donnant accès à des fonctions d'onde d'énergies plus basses.

Pour le triplet, seules les orbitales moléculaires appariées sont développées sur les orbitales atomiques. La paire d'orbitales moléculaires non appariée est maintenue fixe à son niveau d'optimisation JSD (ceci à cause de limites d'ordre technique, cependant nous estimons que

l'étape de projection DMC devrait être en mesure d'effacer les erreurs induites par cette contrainte). Les déterminants de Slater induits par la géminale ont ainsi tous en commun la même paire d'orbitales non appariée.

Les bénéfices énergétiques de la transition des fonctions JSD vers leur forme JAGP seront étudiées en section 3.3.3.

Nous présentons sur la figure 3.25 la comparaison des énergies présentées dans la section précédente avec les résultats VMC sur modèles multi-configurationnels JAGP. Nous observons un élargissement de ce gap en JAGP par rapport à la situation obtenue en JSD.

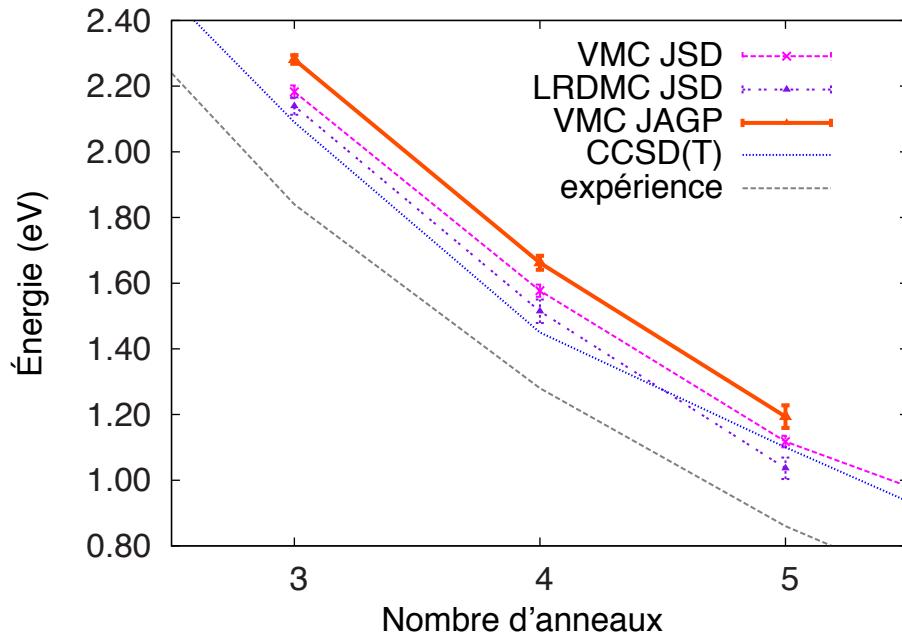


FIGURE 3.25 – Estimation du gap singulet triplet des acènes par méthodes VMC sur fonction JAGP avec comparaison aux méthodes précédentes.

Afin de vérifier la justesse des résultats VMC sur modèle JAGP nous effectuons un échantillonnage LRDMC sur ces fonctions et effectuons les mêmes différences d'énergie sur la figure 3.26. Nous constatons que cette méthode élimine totalement l'augmentation du gap constaté précédemment en VMC par passage aux formes de fonction multiconfigurationnelles.

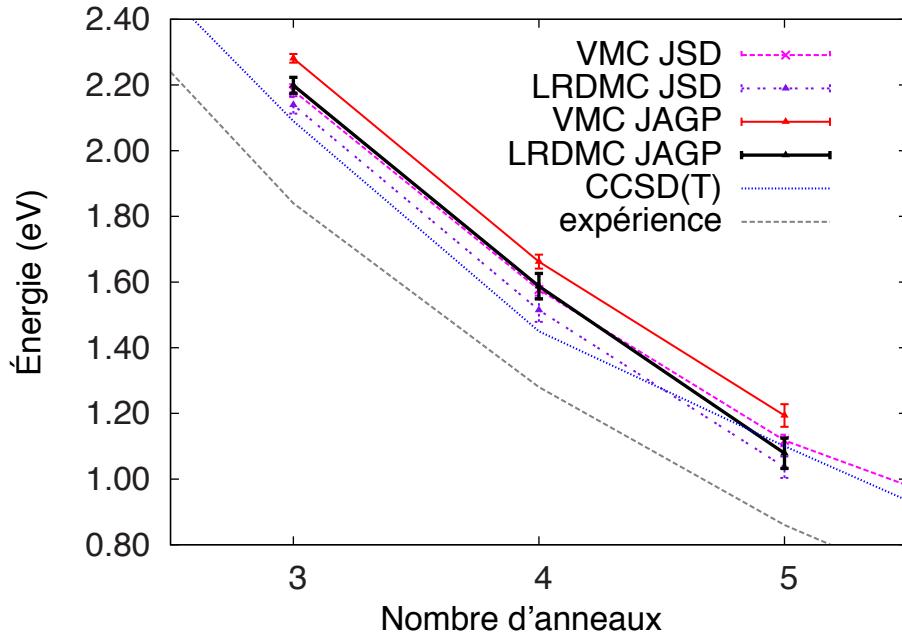


FIGURE 3.26 – Effet sur le gap singulet triplet des accès de la méthode LRDMD à noeuds fixés sur les fonctions JAGP.

Nous souhaitons apporter une explication sur l’élargissement du gap singulet triplet au niveau VMC (différences des énergies des fonctions d’ondes modèle) et sur son retour à la valeur mono-configurationnelle par méthode LRDMD (différences des énergies des projections sur le niveau fondamental à noeuds fixés de ces fonctions). Pour des raisons purement techniques, l’amélioration variationnelle de la fonction d’onde a lieu uniquement sur la géminal et non pour les orbitales non appariées. L’interprétation de l’élargissement du gap en VMC peut être attribué à un biais dû au traitement partiel de leurs corrélations électroniques sur la forme triplet. Ceci favorise alors la liberté variationnelle des formes singulet pour lesquelles tous les électrons sont corrélés sur les différentes configurations, tandis que les électrons occupant les orbitales non appariés du triplet obtiennent moins de flexibilité, ce qui lui induit un bénéfice énergétique plus faible que pour le singulet.

Pour la méthode LRDMD, ce sont essentiellement les noeuds de la fonction d’onde qui déterminent l’énergie calculée. Cette méthode est pour le reste très peu sensible aux effets de forme de fonction d’onde électronique (et donc peu sensible à la finesse de la base d’orbitales atomiques et du développement de la partie déterminantale). Ainsi le biais que nous venons de décrire sur l’énergie VMC du triplet se trouve amoindri.

Nous présentons sur la figure 3.27 l’effet de l’énergie de point zéro sur les valeurs du gap singulet-triplet calculées par méthode LRDMD sur fonction JAGP.

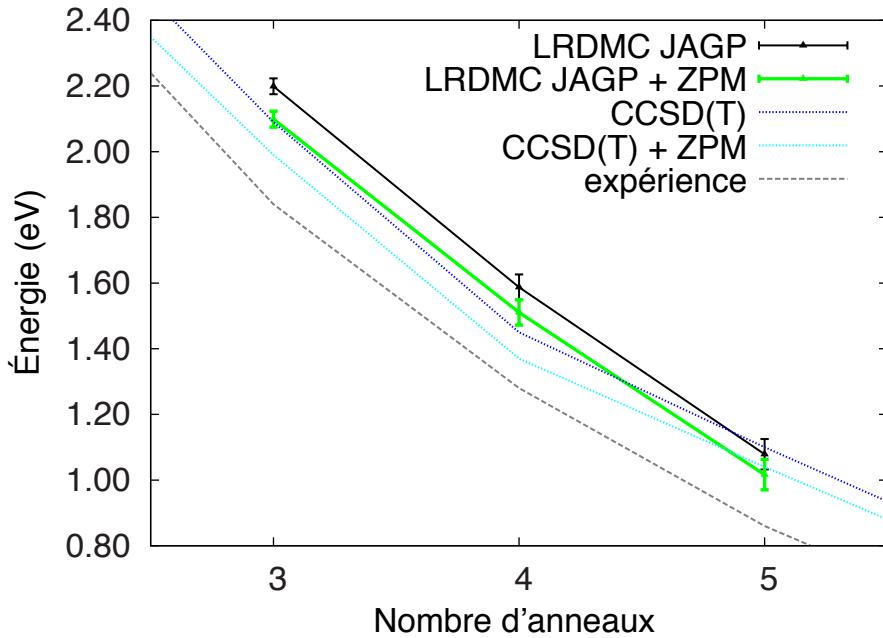


FIGURE 3.27 – Prise en considération de l'énergie de point zéro (*ZPM - zero point motion*) dans l'estimation du gap singulet triplet. La différence d'énergie ($\Delta ZPM(T - S)$) a été ajoutée à l'estimation du gap singulet triplet la plus fine (LRDMC sur fonction JAGP) de nos résultats et à ceux obtenus par méthodes *coupled cluster* de l'étude [HAJGATÓ et collab., 2011].

L'énergie de point zéro abaisse légèrement les valeurs du gap singulet-triplet, nous rapprochant de l'expérience. Il reste cependant difficile de quantifier le biais entraîné par les différentes contraintes expérimentales (milieu condensé, effets thermiques...).

Au niveau LRDMC, méthode au degré de précision le plus élaboré, les corrélations électroniques induites par le passage de formes mono-configurationnelles à des formes poly-configurationnelles ne modifient pas sensiblement le gap singulet triplet des acènes. Le bénéfice énergétique dû à l'assouplissement des contraintes variationnelles durant les optimisations est donc identique sur les formes singulet et triplet et n'est pas visible dans les différences d'énergie. Ce bénéfice doit être quantifié individuellement, acène par acène, ce que nous allons faire dans la section suivante sur les formes singulet. Nous étudierons en particulier quel bénéfice apporte la forme intermédiaire entre JSD et JAGP caractérisée par des résonances se réduisant aux niveaux HOMO et LUMO. Ceci nous permettra d'estimer en quelles proportions ces résonances contribuent à améliorer l'image mono-configurationnelle des fonctions d'onde des acènes parmi l'ensemble des résonances prises en compte dans la forme JAGP. En particulier nous pourrons estimer sur l'analyse des coefficients pondérant les déterminants dominés par chacun des niveaux HOMO et LUMO si la forme *open shell*, pour laquelle ces poids sont exactement opposés, est envisageable pour un acène donné de taille finie, ou asymptotiquement dans la limite de taille infinie.

3.3.4 Résonances HOMO-LUMO et singulet à couches ouvertes

Nous allons dans cette section évaluer le degré de complexité des corrélations électroniques dans la famille des acènes. Nous pouvons l'estimer par comparaison des énergies à différents niveaux de qualité des fonctions d'onde modèles. En particulier nous voulons quantifier jusqu'où les corrélations électroniques des acènes peuvent se résumer aux résonances entre les niveaux HOMO et LUMO.

Si, en effet, la problématique des corrélations électroniques des acènes peut se comprendre à travers un seul modèle à deux configurations (deux déterminants de Slater), l'une dirigée par le niveau HOMO, et l'autre, par le LUMO, alors une grande quantité d'informations pourrait être déduite de l'étude du comportement asymptotique de ce modèle. En particulier, nous souhaitons savoir si le modèle *open shell*, dans lequel les niveaux HOMO et LUMO sont occupés dans les mêmes proportions, peut être envisagé pour un acène donné, en le localisant par extrapolation des rapports entre occupations HOMO et LUMO, obtenus à partir des coefficients linéaires de la géminale.

Nous voulons évaluer :

- la quantité d'électrons quittant les orbitales du déterminant de Slater principal (dans une image d'orbitales moléculaires) pour les niveaux excités,
- la quantité d'électrons occupant favorablement le niveau LUMO,
- comment sont influencées les deux précédentes quantités par le degré de contrainte dans le nombre de configurations déterminantales décrites par une AGP à rang plus élevé.

Pour ceci nous comparons avec les formes JSD précédemment étudiées, les énergies et coefficients de la géminale (qui nous donnerons accès aux occupations électroniques) de formes plus élaborées de fonctions d'onde :

1/ La forme bi-configurationnelle référencée JDD (Jastrow double determinant). Cette forme plus contrainte que la forme JAGP définie précédemment nous donnera une image intermédiaire permettant d'isoler les résonances entre niveaux HOMO et LUMO. Elle est développée sur les orbitales moléculaires issues de DFT jusqu'au niveaux d'énergie $\frac{N}{2} + 1$ (LUMO). Nous la construisons à partir de la géminale par :

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}-1} \lambda_i \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}') + \lambda_{HOMO} \cdot \varphi_{HOMO}(\mathbf{r}) \varphi_{HOMO}(\mathbf{r}') + \lambda_{LUMO} \cdot \varphi_{LUMO}(\mathbf{r}) \varphi_{LUMO}(\mathbf{r}'). \quad (3.11)$$

Les coefficients λ_{HOMO} et λ_{LUMO} sont initialisés à une valeur faible (10^{-3}), et de signes opposés. En nous assurant que leurs valeurs restent en valeur absolue $\ll 1$, le critère de convergence de ces coefficients se réduit à la convergence de leur rapport $\lambda_{HOMO}/\lambda_{LUMO}$. En effet, l'antisymétrisation de la géminale conduit aux déterminants de Slater :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \left(\prod_{i=1}^{N/2-1} \lambda_i \right) \lambda_{HOMO} \Delta(\varphi_1^{\uparrow\downarrow}, \dots, \varphi_{N/2-1}^{\uparrow\downarrow}, \varphi_{HOMO}^{\uparrow\downarrow}) & \text{du niveau fondamental monoconfigurationn}\\ \left(\prod_{i=1}^{N/2-1} \lambda_i \right) \lambda_{LUMO} \Delta(\varphi_1^{\uparrow\downarrow}, \dots, \varphi_{N/2-1}^{\uparrow\downarrow}, \varphi_{LUMO}^{\uparrow\downarrow}) & \text{premier niveau doublement excité}\\ \left(\prod_{j=1}^{N/2-1} \lambda_j \right) \frac{\lambda_{HOMO} \lambda_{LUMO}}{\lambda_i} \Delta(\varphi_1^{\uparrow\downarrow}, \dots, \varphi_i^{\uparrow\downarrow}, \dots, \varphi_{HOMO}^{\uparrow\downarrow}, \varphi_{LUMO}^{\uparrow\downarrow}) & \text{niveaux excités supérieurs,} \end{array} \right. \quad (3.12)$$

où $\varphi_i^{\uparrow\downarrow}$ est la paire d'orbitales appariées du niveau fondamental omise ($1 \leq i \leq N/2 - 1$), à laquelle se substitue la paire $\varphi_{LUMO}^{\uparrow\downarrow}$. Le terme $\frac{\lambda_{HOMO} \lambda_{LUMO}}{\lambda_i}$ étant de second ordre devant λ_{HOMO} et λ_{LUMO} , nous considérons alors que seuls les deux premiers déterminants de Slater apportent une contribution significative, tandis que les niveaux excités supérieurs constituent une perturbation négligeable. Une fonction d'onde donnée définissant un même état physique après multiplication par un scalaire (modifiant sa norme et sa phase, sans affecter son énergie), le rapport $\lambda_{HOMO}/\lambda_{LUMO}$ devient, avec cette approximation, un paramètre suffisant pour caractériser la partie déterminantale.

2/ La fonction d'onde JAGP, où nous écrivons la géminale sous forme diagonalisée sur des orbitales moléculaires :

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i=1}^{N_{max}} \lambda_i \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}'), \quad (3.13)$$

où N_{max} est un rang de coupure au-delà duquel les orbitales sont considérées pendant l'optimisation QMC comme essentiellement du bruit, et omises grâce à la méthode de projection illustrée dans la partie 2.4.5.

La diagonalisation d'une géminale permet de définir des occupations d'orbitales moléculaires. Nous les définirons à partir des valeurs propres de la matrice de densité d'éléments

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N \int \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.14)$$

pour une fonction d'onde Ψ à N électrons, où $\mathbf{r}_{1/2}$ sont des coordonnées mono-électroniques et \mathbf{r}/\mathbf{r}' sont des vecteurs coordonnées des $N - 1$ autres électrons.

Dans le cadre d'une fonction AGP, à partir d'une géminale, nous pouvons définir un terme $\hat{\rho}_{i,j}$ par

$$\hat{\rho}_{i,j} = \langle \varphi_i | \hat{\rho} | \varphi_j \rangle, \quad (3.15)$$

développant la matrice de densité sur une base d'orbitales moléculaires φ_k .

Pour une fonction AGP singulet, dépourvue de facteur de Jastrow, les occupations n_i des orbitales φ_i sont définies par [GOSCINSKI, 1982] :

$$n_i = [S_{N/2}]^{-1} \chi_i \frac{\partial S_{N/2}}{\partial (\chi_i)} \quad (3.16)$$

où les $\chi_i = \lambda_i^2$ sont les carrés des termes de la géminale, et $S_{N/2}$ est défini par

$$S_{N/2} = \sum_{1 \leq j_1 < \dots < j_{N/2} \leq N_{max}} \chi_{j_1} \chi_{j_2} \dots \chi_{j_{N/2}}, \quad (3.17)$$

où la somme est effectuée sur toutes les permutations croissantes possibles j_k des s orbitales de la base employée (supposée finie).

Si cette forme donne une expression simple et condensée de chaque occupation, la complexité du calcul augmente exponentiellement avec le nombre de niveaux électroniques. Il est heureusement possible d'exprimer ces occupations sous une forme probabiliste permettant d'appliquer l'algorithme de Metropolis. En effet à partir de la forme 3.13 la géminale engendre des déterminants de Slater doublement occupés $\Delta(\varphi_{i_1}^{\uparrow\downarrow}, \dots, \varphi_{i_{N/2}}^{\uparrow\downarrow})$, avec $1 \leq i_1 < \dots < i_{N/2} \leq N_{max}$, pondérés par $\prod_{j \in \sigma} \lambda_j$, en notant $\sigma = \{i_1, \dots, i_{N/2}\}$. Ces déterminants sont orthogonaux entre eux. Chaque déterminant comprenant l'orbitale φ_l contribue à son occupation électronique relative de la quantité

$$\Lambda_{l,\sigma} = \left(\prod_{j \in \sigma} \lambda_j \right)^2, \quad (3.18)$$

où chaque l appartient à σ .

L'occupation de l'orbitale moléculaire l sera finalement la quantité :

$$n_l = N \frac{\sum_{\{\sigma | l \in \sigma\}} \Lambda_{l,\sigma}}{\sum_{\{k,\sigma | k \in \sigma\}} \Lambda_{k,\sigma}}. \quad (3.19)$$

La somme du numérateur du quotient porte sur les permutations d'indices σ auxquelles l appartient, tandis que le dénominateur représente une somme sur toutes les permutations possibles d'indices. Le facteur N de nombre d'électrons normalise les sommes et alors nous avons bien :

$$\sum_{1 \leq i \leq N_{max}} n_i = N, \quad (3.20)$$

ainsi nous donnons une interprétation physique aux coefficients de la géminale.

Le raisonnement que nous venons de tenir sur les sommes de 3.19 nous permettent de les écrire à partir des probabilités $\mathbf{P}(l \in \sigma)$ des événements *l'indice l appartient à la permutation σ* , tel que

$$\mathbf{P}(l \in \sigma) = k \cdot \Lambda_{l,\sigma}, \quad (3.21)$$

où k est la normalisation

$$k = \frac{N}{\sum_{\{k,\sigma | k \in \sigma\}} \Lambda_{k,\sigma}} \quad (3.22)$$

qui reste implicite dans l'application de l'algorithme de Metropolis, et donc dont la méconnaissance n'est aucunement pénalisante.

Ainsi nous exprimons n_l sous la forme de la moyenne de la fonction

$$\delta_l(\sigma) = \begin{cases} 1 & \text{si } l \in \sigma \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (3.23)$$

pour la probabilité \mathbf{P}

$$\mathbf{P}(\sigma) = k \cdot \left(\prod_{j \in \sigma} \lambda_j \right)^2, \quad (3.24)$$

où k est la normalisation précédemment introduite.

Ainsi nous avons

$$n_l = E(\delta_l) = \sum_{\sigma} \delta_l(\sigma) \mathbf{P}(\sigma) \quad (3.25)$$

Pour l'algorithme de Metropolis, nous définissons une matrice de proposition

$$T(\sigma_1 \rightarrow \sigma_2) = \begin{cases} 0 & \text{si aucun ou plus de deux indices diffèrent entre } \sigma_1 \text{ et } \sigma_2, \\ \frac{1}{N_{conf.}} & \text{sinon,} \end{cases} \quad (3.26)$$

où $N_{conf.}$ est le nombre de configurations accessibles pour un *mouvement à un électron* (probabilité uniforme).

Ainsi la condition de balance détaillée s'écrit, après simplifications des produits et compte tenu de l'égalité $T(\sigma_1 \rightarrow \sigma_2) = T(\sigma_2 \rightarrow \sigma_1)$:

$$\frac{\mathbf{P}(\sigma_2)T(\sigma_2 \rightarrow \sigma_1)}{\mathbf{P}(\sigma_1)T(\sigma_1 \rightarrow \sigma_2)} = \frac{\lambda_2^2}{\lambda_1^2}, \quad (3.27)$$

où λ_1 et λ_2 sont les coefficients des deux (uniques, par choix du mouvement à un électron) orbitales qui diffèrent par passage de σ_1 à σ_2 .

Pour calculer chaque occupation n_k par méthode de Metropolis, nous exploitons le raisonnement probabiliste précédent de la façon suivante :

- nous définissons un espace formé d'événements de type $\sigma = (t_1, \dots, t_{N/2})$, où chaque t_i n'apparaît qu'une fois, avec $1 \leq t_i \leq N_{max}$,
 - partant de la configuration où les électrons sont dans le niveau électronique fondamental $(1, \dots, N/2)$, nous proposons un mouvement *d'une paire d'électron* tirée au hasard (probabilité uniforme sur les $N/2$ possibilités) vers un état libre,
 - le rapport $q = \frac{\lambda_{final}^2}{\lambda_{initial}^2}$ est calculé,
 - un nombre aléatoire t est tiré uniformément entre 0 et 1,
 - si $t \leq q$ alors le mouvement est accepté, sinon la configuration reste à son état précédent.
- Suivant ces tirages, nous calculons les moyennes définies par

$$m_i = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \#\{\sigma | i \in \sigma\} \quad (3.28)$$

où i est l'indice d'une orbitale donnée, M est la longueur totale de l'échantillon de la simulation, et $\#\{\sigma | i \in \sigma\}$ est le nombre d'événements tirés qui contiennent l'indice de l'orbitale i . Les quantités m_i tendent alors vers les valeurs des occupations n_i suivant l'algorithme de Métropolis avec une barre d'erreur estimée par l'écart-type de la série de mesures.

Notons que nous ne nous sommes pas souciés de l'ordre des électrons pour définir les termes $\sigma = (t_1, \dots, t_{N/2})$ dans la mesure où réordonner les termes en une série croissante ne modifierait pas les proportions calculées.

Donnons un rapide exemple pour le cas minimal non trivial de trois orbitales $\varphi_{1/2/3}$ occupées par deux paires d'électrons ($N=4$).

Nous aurons trois listes de paires d'occupations caractérisées par la position vide :

$$\begin{cases} \sigma_1 = \{2, 3\} \\ \sigma_2 = \{1, 3\} \\ \sigma_3 = \{1, 2\}. \end{cases} \quad (3.29)$$

Nous aurons :

$$\Lambda_{i,\sigma_j} = \begin{cases} 0 & \text{si } i=j, \\ \frac{\lambda_1^2 \lambda_2^2 \lambda_3^2}{\lambda_j^2} & \text{sinon.} \end{cases} \quad (3.30)$$

Par commodité, nous avons posé à 0 le terme absent du numérateur de l'équation 3.19.

Les occupations n_j s'écrivent alors :

$$\begin{aligned} n_j &= 4 \frac{\lambda_{j,\sigma_1} + \lambda_{j,\sigma_2} + \lambda_{j,\sigma_3}}{\lambda_{1,\sigma_1} + \lambda_{1,\sigma_2} + \lambda_{1,\sigma_3} + \lambda_{2,\sigma_1} + \lambda_{2,\sigma_2} + \lambda_{2,\sigma_3} + \lambda_{3,\sigma_1} + \lambda_{3,\sigma_2} + \lambda_{3,\sigma_3}} \\ &= 4 \frac{\lambda_j^2 \cdot (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - \lambda_j^2)}{\lambda_1^2 \lambda_3^2 + \lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_2^2 \lambda_3^2 + \lambda_1^2 \lambda_3^2 + \lambda_2^2 \lambda_3^2} \\ &= \frac{4 \lambda_j^2 \cdot (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - \lambda_j^2)}{2 \lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_1^2 \lambda_3^2 + \lambda_2^2 \lambda_3^2}, \end{aligned} \quad (3.31)$$

où nous avons ajouté et retranché le terme λ_j dans la parenthèse du numérateur par commodité de notation. Nous obtenons les occupations :

$$\begin{cases} n_1 = 2 \frac{\lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_1^2 \lambda_3^2}{\lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_1^2 \lambda_3^2 + \lambda_2^2 \lambda_3^2}, \\ n_2 = 2 \frac{\lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_2^2 \lambda_3^2}{\lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_1^2 \lambda_3^2 + \lambda_2^2 \lambda_3^2}, \\ n_3 = 2 \frac{\lambda_1^2 \lambda_3^2 + \lambda_2^2 \lambda_3^2}{\lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_1^2 \lambda_3^2 + \lambda_2^2 \lambda_3^2}, \end{cases} \quad (3.32)$$

et nous vérifions que nous avons bien $n_1 + n_2 + n_3 = 4$.

Nous avons une expression des occupations de la matrice de densité sous forme de fractions rationnelles d'expressions simples. Notons cependant que nous négligeons l'influence du facteur de Jastrow dans cette première approche. L'interprétation de ces quantités doit donc rester prudente dans la mesure où la présence du Jastrow compense significativement

la nécessité de nombreux niveaux excités, ainsi pour le développement numérique d'une fonction composée seulement d'un facteur déterminantal, davantage d'électrons du niveau fondamental seraient allés occuper les niveaux excités.

Cependant le facteur de Jastrow n'est pas sélectif sur le type d'orbitale déterminantale excitée, donc nous nous attendons à ce que l'analyse sans en tenir compte soit fiable. Les occupations obtenues ici reflètent les corrélations statiques tandis que le facteur de Jastrow traite de corrélations dynamiques.

Nous débutons l'étude des fonctions multi-configurationnelles par l'étude des coefficients HOMO et LUMO de la géminale des fonctions JDD. Nous observons à l'issue des optimisations de ces fonctions d'onde un comportement régulier du quotient $\frac{\lambda_{HOMO}}{|\lambda_{LUMO}|}$ des coefficients linéaires de la géminale que nous présentons sur la figure 3.28. Son étude nous permet, en première approximation (car il manque les résonances complémentaires de la forme JAGP), de quantifier l'écart entre le modèle *open shell* présentée sur l'exemple du pentacène (section 3.2) et un fonction d'onde libre de la contrainte de poids opposés et égaux en amplitude pour les coefficients directeurs des orbitales HOMO et LUMO de la géminale. Tout comme pour les cas précédents de l'anthracène et du pentacène, il a été vérifié que les orbitales HOMO et LUMO appartiennent bien respectivement aux groupes de symétries b_{3g} et b_{1u} . Comme souligné précédemment, les proportions dans lesquelles contribuent chacune des orbitales de cette paire modulent des effets électroniques (en densité de charge ou de spin) localisés sur les bords longs des acènes.

Nous observons sur la figure 3.28 un comportement régulier du rapport $\frac{\lambda_{HOMO}}{|\lambda_{LUMO}|}$ décroissant exponentiellement. Le graphe de la fonction d'interpolation $y = 16.61e^{-0.17n} - 0.17$ des données présentées croise la droite correspondant à l'égalité (en valeur absolue) des coefficients HOMO et LUMO pour une valeur comprise entre 15 et 16 anneaux. Ceci traduit la possibilité qu'un acène autour de cette longueur de chaîne puisse satisfaire le modèle *open shell* favorablement au modèle mono-référence à occupations entières et doubles pour chaque orbitale.

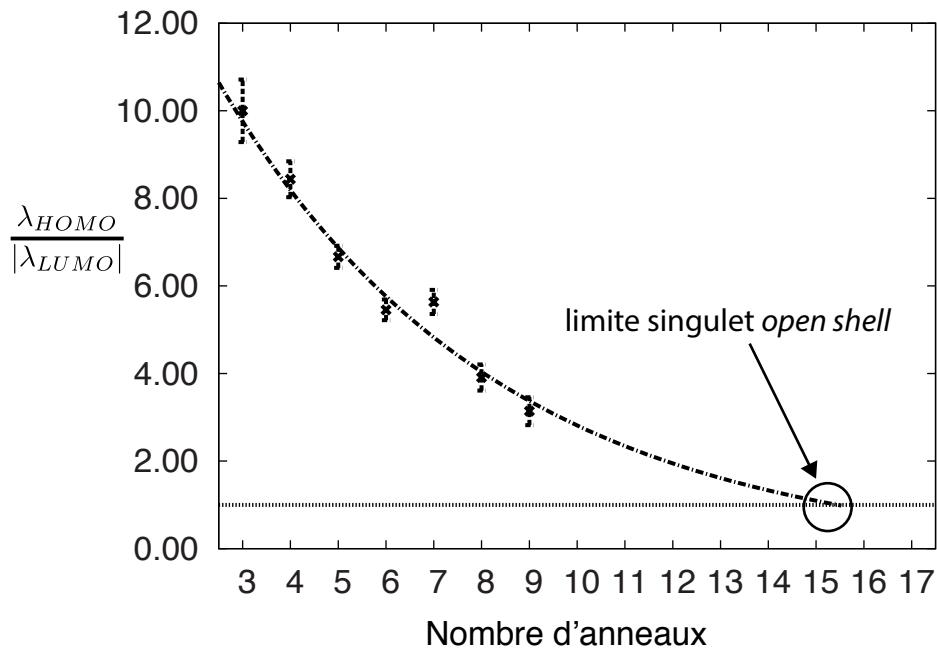


FIGURE 3.28 – Rapport des coefficients HOMO et LUMO des formes JDD des acènes avec fitting illustrant l'éventualité d'une forme *open shell* aux environs de l'acène à quinze anneaux.

L'ajout d'une seule configuration semble donc modifier considérablement la fonction d'onde à mesure que l'on augmente la taille de l'acène étudié. Nous voulons quantifier l'effet de ces changements sur leur énergétique. La figure 3.29 présente comment évoluent les énergies, estimées par méthode VMC, lors de l'ajout des résonances entre niveaux HOMO et LUMO par passage de la forme JSD à JDD. Nous prenons chaque fonction JSD comme niveau de référence, acène par acène, et plaçons l'énergie du niveau JDD.

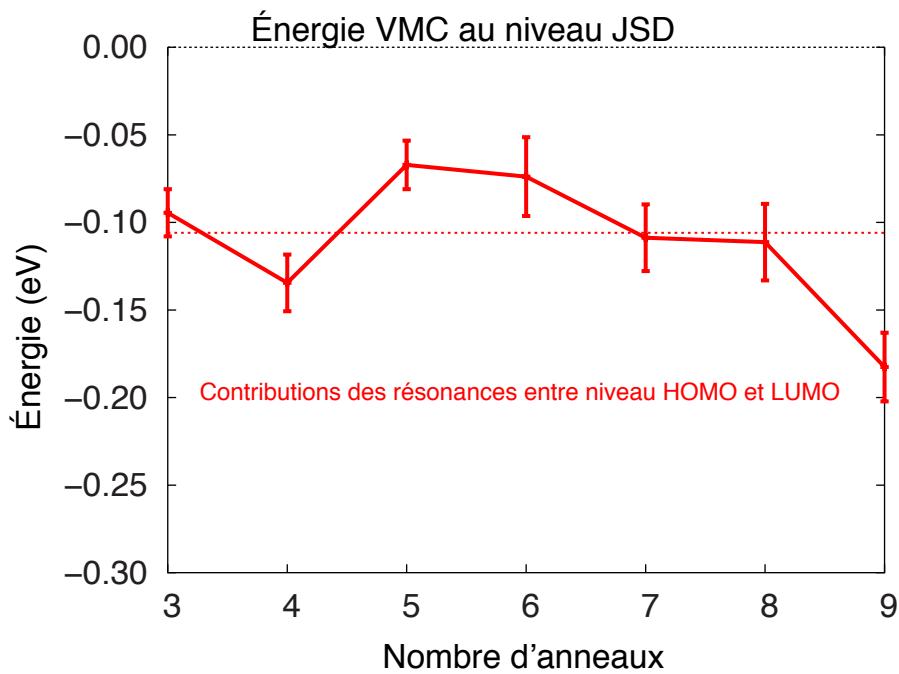


FIGURE 3.29 – Bénéfice énergétique estimé par méthode VMC de l’optimisation de la forme JDD (dans laquelle les résonances entre niveaux HOMO et LUMO contribuent) sur la forme JSD (prise en référence acène par acène).

Les gains par rapport aux références JSD semblent uniformes, de -0.10eV (JDD-JSD), sur la famille des acènes. En dépit de la décroissance du rapport $\frac{\lambda_{HOMO}}{|\lambda_{LUMO}|}$ de la figure précédente, fortement dépendant de l’acène étudié, nous n’avons pas sur l’énergétique, en apparence, de comportement extensif par rapport au nombre d’électrons ou d’anneaux benzéniques. La méthode LRDMC nous permet ensuite d’étudier à partir de l’énergétique de la fonction projetée sur l’état fondamental à noeuds fixés si les fonctions JDD sont réellement différentes des fonctions JSD. Si, en effet, la fonction JDD est analytiquement améliorée par rapport à la fonction JSD par extension des paramètres variationnels, il se peut que ces changements soient sans effets significatifs sur les noeuds, et ainsi sur les symétries électroniques, permettant d’affirmer que les deux groupes de fonctions sont dans ce cas *essentiellement* les mêmes. Ceci se voit si les énergies LRDMC sont dégénérées. Nous présentons celles-ci sur la figure 3.30.

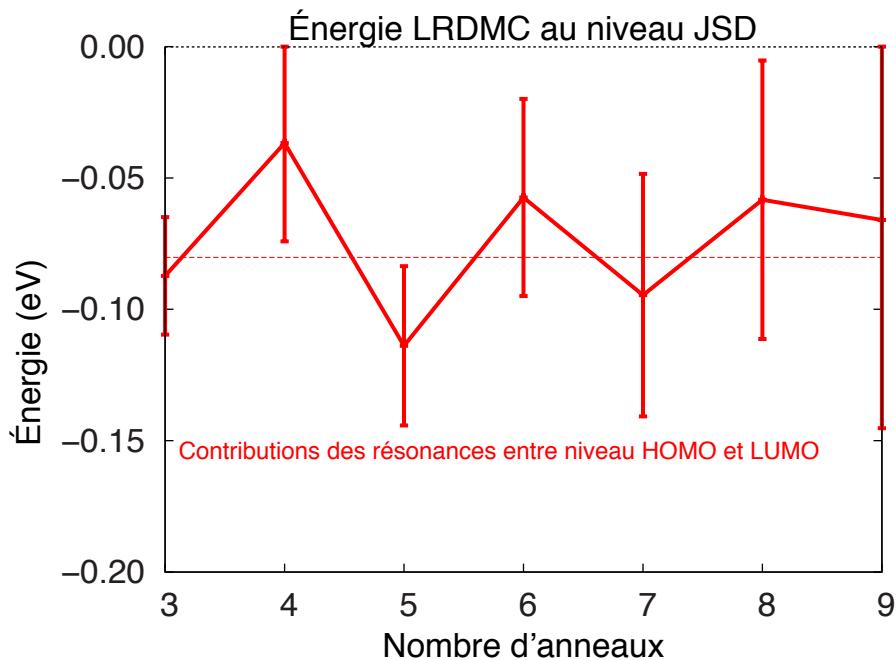


FIGURE 3.30 – Bénéfice énergétique estimé par méthode LRDMC de l’optimisation de la forme JDD (dans laquelle les résonances entre niveaux HOMO et LUMO contribuent) sur la forme JSD (prise en référence acène par acène).

La méthode LRDMC fait aussi apparaître un gain énergétique uniforme, d’une moyenne de 0.08 eV. L’erreur individuelle sur chaque calcul LRDMC est relativement élevée à cause du coût en temps de calcul de cette méthode. Cependant ces calculs montrent quand même une nette tendance collective. Le passage d’une forme mono-configurationnelle à bi-configurationnelle induit un gain en énergie non négligeable, y compris après projection sur le niveau fondamental à noeuds fixés (traduisant donc des changements de ceux-ci). L’ajout d’une unique orbitale LUMO induit donc des changements considérables de la nature des fonctions d’onde singulet visibles à travers un gain énergétique et un changement progressif vers une forme *open shell*. Nous voulons ensuite évaluer l’effet de cette tendance sur les occupations électroniques obtenues par la formule 3.19. Nous présentons sur la figure 3.31 la différence d’occupation électronique entre les niveaux HOMO et LUMO. L’extrapolation des résultats par la fonction

$$\alpha \frac{1}{e^{\frac{x-x_0}{\beta}-\frac{1}{2}}}, \quad \alpha = 2; \beta = 2.19; x_0 = 13.91, \quad (3.33)$$

où x est la différence d’occupation $n_{HOMO} - n_{LUMO}$, prévoit la situation *open shell* (différence d’occupations entre niveaux HOMO et LUMO égale à zéro) entre 13 et 14 anneaux.

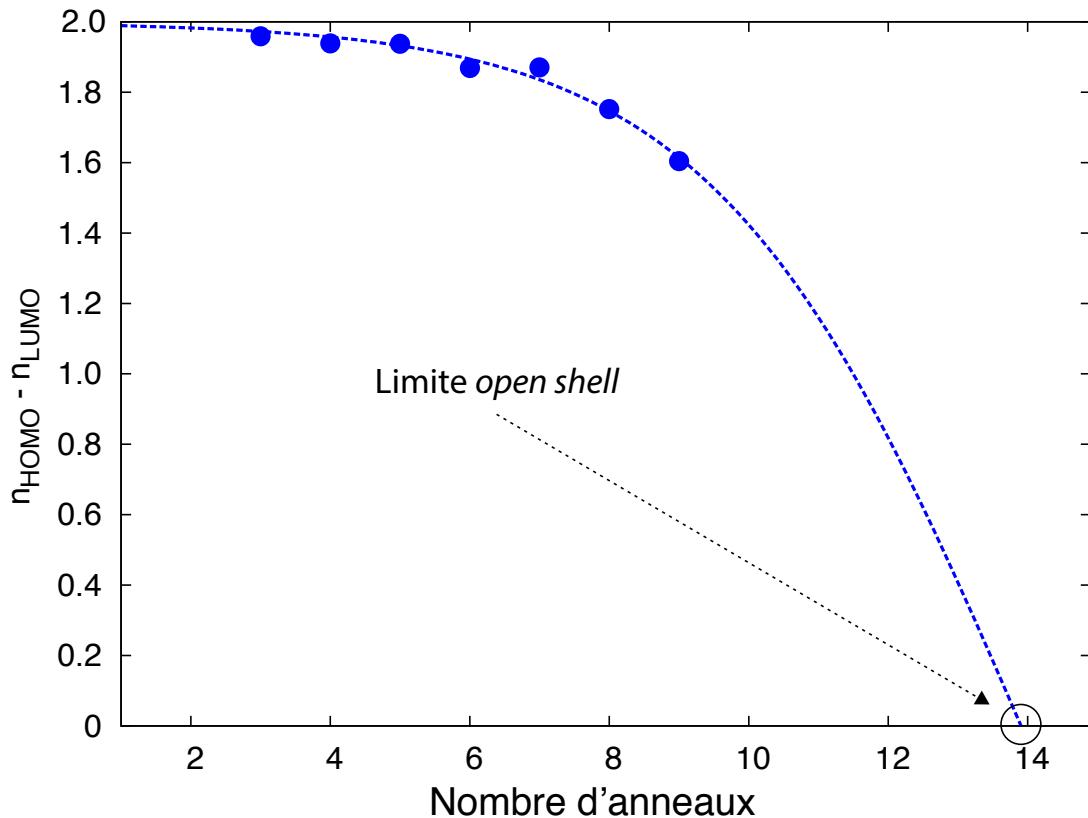


FIGURE 3.31 – Calcul des différences d’occupations électroniques entre les niveaux HOMO et LUMO pour chaque acène, extraits de la matrice de densité, avec fitting illustrant l’éventualité d’une forme *open shell* aux environs de quatorze anneaux.

La question se posant naturellement à la suite de ce constat est : cette prévision est-elle *stable* ? En effet, la précédente prévision d’*open shell* par M. Bendikov a été réfutée [HAJGATÓ et collab., 2009] en incluant davantage de corrélations entre électrons pouvant occuper aussi des orbitales moléculaires au-dessus du LUMO. Par étude CASSCF(14,14) (corrélant 14 électrons à 14 orbitales) sur les acènes jusqu’à l’heptacène cette étude indique qu’un modèle de fonction de type *open shell* ne tire aucun bénéfice énergétique sur un modèle *closed shell* après traitement des corrélations électroniques. Cette limite supérieure du rang des corrélations, fixée à 14, risque cependant de masquer des effets dans les acènes de longue chaîne. Le coût de temps de calcul des méthodes CASSCF devient limitant pour étudier l’impact des corrélations électroniques sur la nature de l’état fondamental des acènes. En effet l’augmentation du nombre d’électrons p_z avec la taille d’un acène entraîne un besoin croissant du nombre d’électrons de valence à inclure dans l’espace actif, ainsi que du nombre d’orbitales à inclure car les fortes corrélations entre ces électrons pourraient entraîner une baisse en énergie significative d’un nombre de plus en plus grand de niveaux monoélectroniques excités. Ainsi nous allons exploiter notre modèle AGP pour obtenir un modèle comprenant davantage de corrélations. Nous allons étudier comment évoluent les deux mesures précédentes (rapport des coefficients HOMO et LUMO de la géminale, et différence d’occupations entre ces deux niveaux) avec une forme JAGP (formule 3.13).

Tandis que ces fonctions ont été optimisées sans les contraintes d'orbitales moléculaires, ce qui permet de traiter toutes les corrélations statiques entre électrons, la géminale résultant a été réécrite sous forme diagonale pour présenter des orbitales moléculaires. La fonction d'onde est inchangée dans la mesure où ce processus consiste en une diagonalisation sans modification de la géminale (section 2.4.4). L'avantage de cette approche se trouve dans la possibilité de visualiser des niveaux électroniques dont nous pouvons en mesurer les occupations.

Nous présentons pour commencer l'évolution du rapport $\frac{\lambda_{HOMO}}{|\lambda_{LUMO}|}$ pour la forme JAGP sur la figure 3.32.

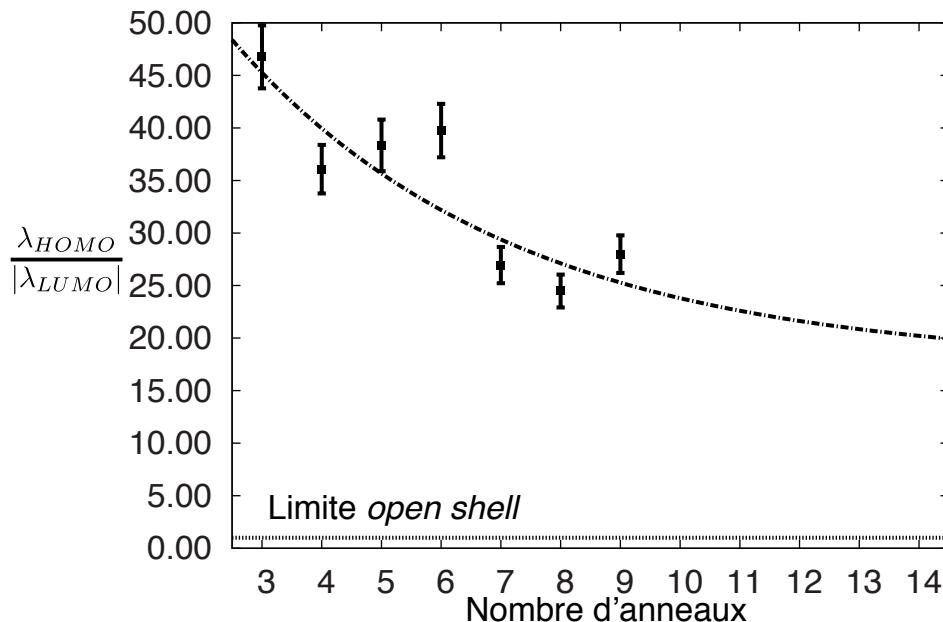


FIGURE 3.32 – Rapport des coefficients HOMO et LUMO extraits de la forme diagonalisée de la géminale des acènes après optimisation de la forme JAGP avec fitting illustrant la disparition de la possibilité d'obtenir une forme *open shell* à occupation HOMO et LUMO unitaire.

La situation est largement différente de celle présentée sur la figure 3.28. La situation *open shell* avec occupation unitaire HOMO et LUMO polarisée en spin semble cette fois totalement inenvisageable sur la base des coefficients HOMO et LUMO de la géminale. La pondération du déterminant de Slater principal est bien plus élevée que celles des déterminants contenant le niveau LUMO.

La figure 3.33 à comparer avec la figure 3.31 est encore plus éloquente. Nous observons cette fois sur les différences d'occupation électronique entre niveaux HOMO et LUMO que la tendance fortement décroissante présentée par la forme bi-configurationnelle est très largement atténuée dans la forme JAGP. Sur cette figure également, l'*open shell* initialement prévu aux environs de 13 ou 14 anneaux n'est plus envisageable.

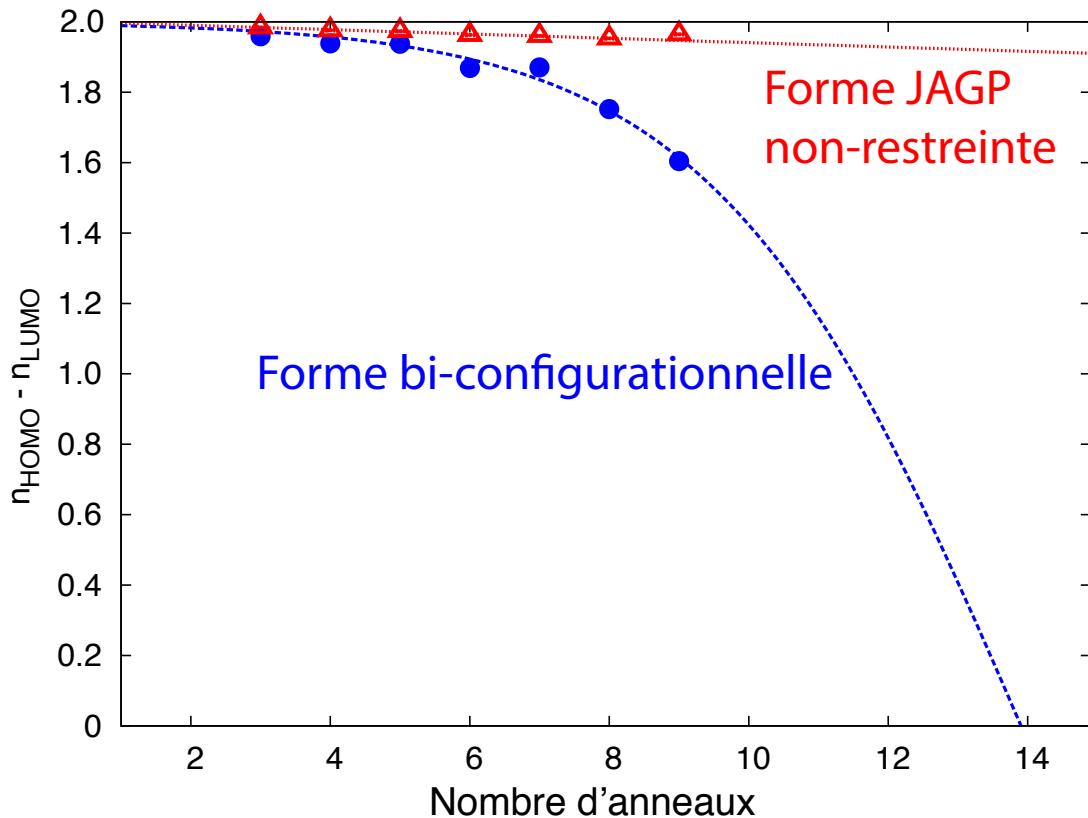


FIGURE 3.33 – Comparaison entre les formes JDD et JAGP des différences d’occupation des orbitales HOMO et LUMO extraits des matrices de densité des différentes structures.

Tandis qu’en ajoutant un degré de liberté variationnel aux fonctions JSD des acènes par l’inclusion du niveau LUMO à l’ensemble des orbitales à un électron disponibles nous avions obtenu des résonances importantes entre niveaux HOMO et LUMO, ces dernières semblent avoir disparues avec la seconde extension de l’espace variationnel, que l’on obtient en supprimant la projection de la géminale sur un sous-ensemble restreint d’orbitales moléculaires à la fin de chaque itération d’optimisation. Nous présentons la comparaison énergétique par échantillonnage VMC entre les fonctions JSD (prises comme référence d’énergie pour chaque acène), JDD et JAGP (sous-entendu sans contrainte sur la limite de nombre d’orbitales moléculaires) sur la figure 3.34.

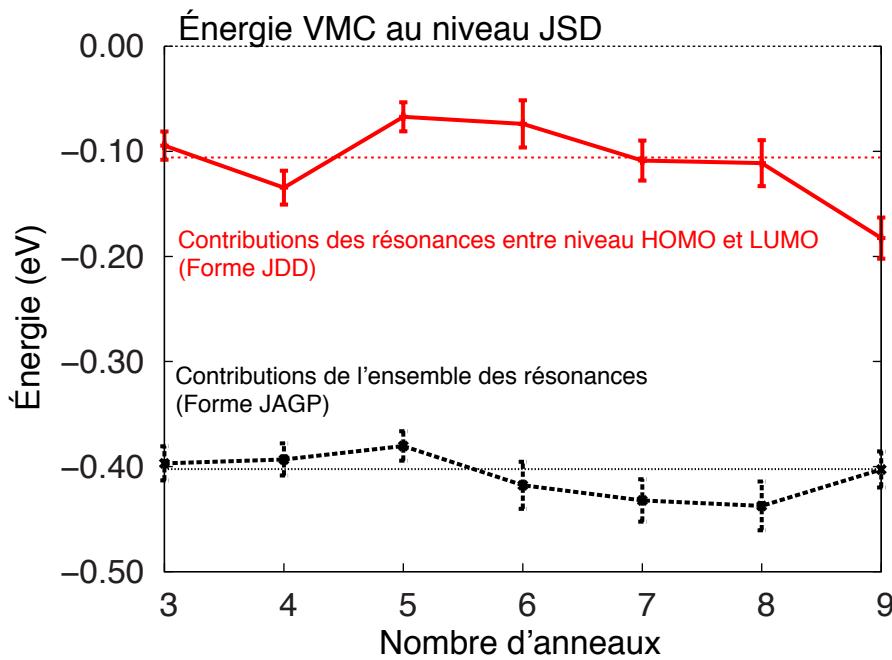


FIGURE 3.34 – Estimation par méthode VMC du bénéfice énergétique de l’optimisation des formes JAGP, incluant les niveaux au-delà du LUMO dans les résonances entre électrons (La référence énergétique pour chaque acène étant prise au niveau JSD).

De nouveau un bénéfice énergétique important apparaît par élargissement de l'espace variationnel. Il est encore une fois important d'étudier la possibilité que les fonctions d'ondes soient dégénérées au niveau LRDMC. Nous présentons la même comparaison énergétique sur la figure 3.35.

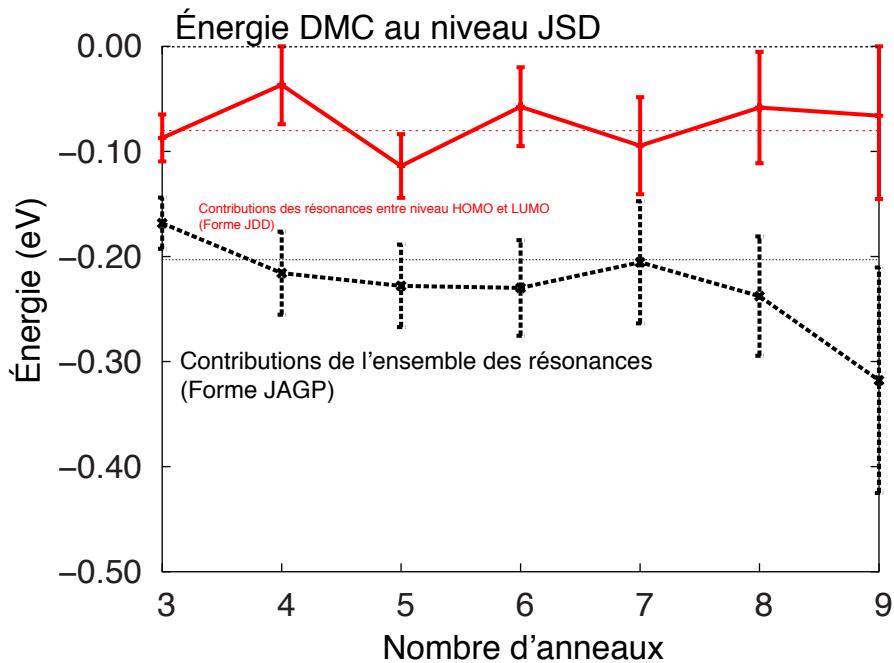


FIGURE 3.35 – Estimation par méthode LRDMC du bénéfice énergétique de l’optimisation des formes JAGP, incluant les niveaux au-delà du LUMO dans les résonances entre électrons (La référence énergétique pour chaque acène étant prise au niveau JSD).

De nouveau, les modèles fonction d’onde obtenus par extension du domaine variationnel représentent bien des fonctions différentes au niveau LRDMC (sous-entendu après projection sur le niveau fondamental à noeuds fixés). Il nous faut expliquer ce que sont devenues les résonances (entre niveaux HOMO et LUMO) ayant disparu lors du passage de la forme JDD à la forme JAGP. Il est possible soit

1/ que la fonction d’onde soit redevenue principalement mono-configurationnelle, l’optimisation de la forme JSD initiale ayant contraint les paramètres de la géminale à n’évoluer que dans le sous-espace de coefficients linéaires engendré par les orbitales moléculaires de départ (issues de la DFT), tandis que l’optimisation *libre* de la forme JAGP a pu incorporer des paramètres orthogonaux dans un déterminant de Slater dominant, soit

2/ que la fonction d’onde soit devenue au contraire multi-configurationnelle, et que les résonances entre HOMO et LUMO se soient cette fois *diluées* sur un ensemble de niveaux plus large.

Pour cette raison nous comparons la quantité d’électrons *fuyant* vers les niveaux virtuels (dans l’image de niveaux à un électron que procure la diagonalisation de la géminale) entre la fonction JDD (où le seul niveau virtuel est le niveau LUMO) et la fonction JAGP. Nous présentons ceci sur la figure 3.36.

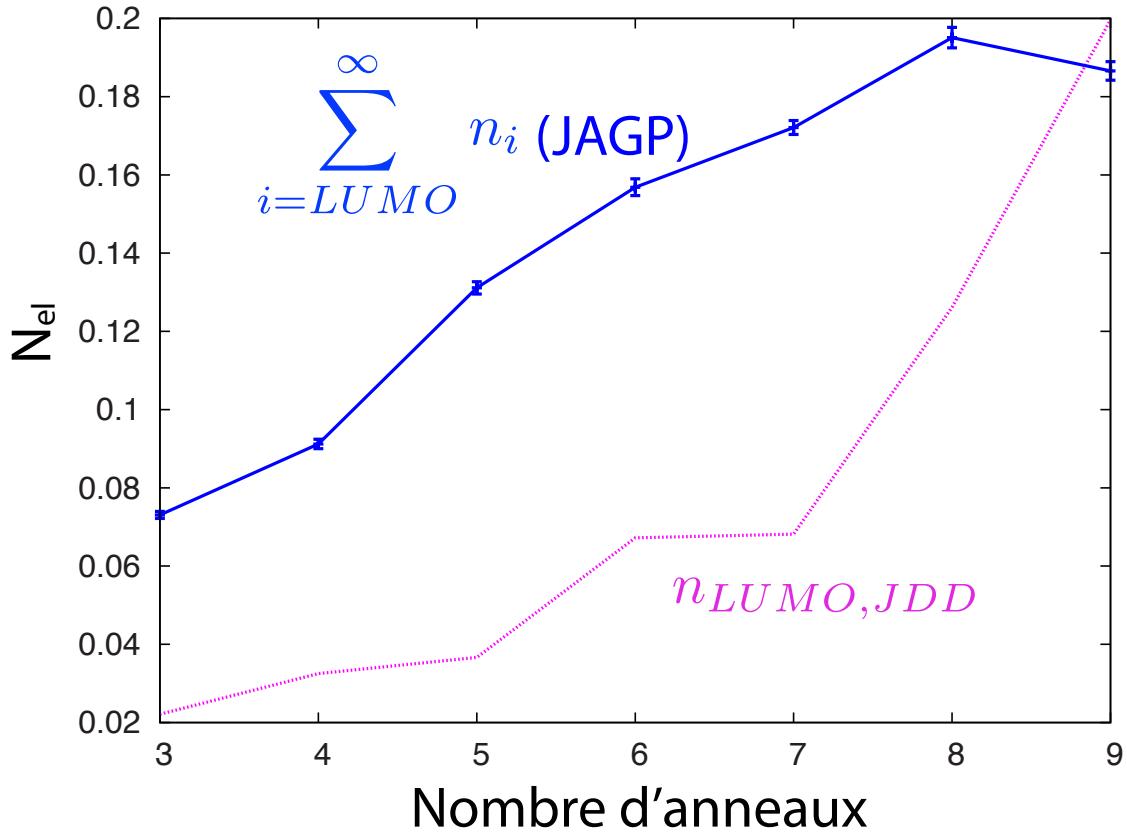


FIGURE 3.36 – Comparaison entre les occupations électroniques totales des niveaux au-dessus de l’HOMO. Dans la forme JDD, cela se limite à l’occupation du niveau LUMO. Pour la forme JAGP, la somme a été effectuée à convergence en nombre d’orbitales, ainsi nous notons par ∞ la borne supérieure de la somme.

Cette figure nous permet de constater qu’alors que la fonction JDD est caractérisée par une occupation fortement croissante du niveau LUMO avec l’augmentation de la taille de l’acène, le nombre d’électrons de la forme JAGP *fuyant* vers les niveaux au-dessus de l’HOMO semble tendre vers une valeur de saturation autour de 0.2 électron. Ces électrons de la forme JAGP se dispersent sur l’ensemble des orbitales disponibles, expliquant la faible différence d’occupation HOMO-LUMO de la figure 3.33.

La quantité

$$\sum_{i=LUMO}^{\infty} n_i(JAGP), \quad (3.34)$$

estimant la proportion d’électrons *fuyant* vers les niveaux virtuels, calculée sur la figure 3.36 correspond au double de la mesure d’électrons non appariés proposée par HEAD-GORDON [2003a] (et discutée dans [BOCHICCHIO et collab., 2003; HEAD-GORDON, 2003b]) :

$$N_{Head-Gordon} = \sum_{i=1}^{\infty} \min(n_i, 2 - n_i). \quad (3.35)$$

En effet, nous avons

$$\sum_{i=LUMO}^{\infty} n_i(JAGP) = \sum_{i=1}^{HOMO} (2 - n_i(JAGP)). \quad (3.36)$$

Cette quantité est employée pour la radicalité par HACHMANN et collab. [2007], qui conclue dans son étude à un caractère fortement poly-radical des acènes. Pour la forme JAGP, les occupations n'atteignent jamais un niveau *macroscopiques* et la mesure d'électrons non appariés de Head-Gordon semble converger sans dépasser 0.4. Ceci présente un contraste fort avec cette étude par méthode DMRG concluant à un caractère poly-radical.

3.3.5 Impact sur les densités et corrélations du choix du modèle de fonction d'onde

Nous avons défini trois modèles de fonctions d'onde, obtenus les uns à partir des autres par accroissement des libertés variationnelles des autres selon l'ordre suivant :

$$JSD \ll JDD \ll JAGP \quad (3.37)$$

où la comparaison porte sur la liberté variationnelle, et où

- JSD (*Jastrow Single Determinant*) est un modèle mono-configurationnel,
- JDD (*Jastrow Double Determinant*) est un modèle *essentiellement* bi-configurationnel,
- JAGP (*Jastrow Antisymmetrized Geminal Power*) est un modèle de géminale développée sur une base complète sans limite de rang (autre que la taille de la base atomique).

Nous avons constaté que chacun de ces modèles, d'une étape à une autre d'accroissement du domaine variationnel, apportait une baisse significative de l'énergie électronique, tant au niveau VMC (énergie électronique de la fonction d'onde d'essai elle-même) qu'au niveau LRDMC (énergie électronique de l'état propre de l'Hamiltonien à noeuds fixés de la fonction d'onde d'essai). De plus chaque modèle exhibe un comportement différent au niveau des résonances entre niveaux électroniques.

Nous allons dans cette partie étudier comment évoluent les densités électroniques avec le choix du modèle de fonction d'onde. En section 3.3.1, nous avons proposé une explication des différences structurales entre les molécules anthracène singulet et triplet. Les schémas de Kekulé illustrent de façon très simple et intuitive un effet de blocage des résonances entre électrons p_z par la paire d'électrons non appariés. Examinons tout d'abord la densité de spin de la molécule de nonacène dans son état triplet (figure 3.37), molécule la plus longue étudiée dans cette thèse, subissant moins les effets de bord aux extrémités de la chaîne.

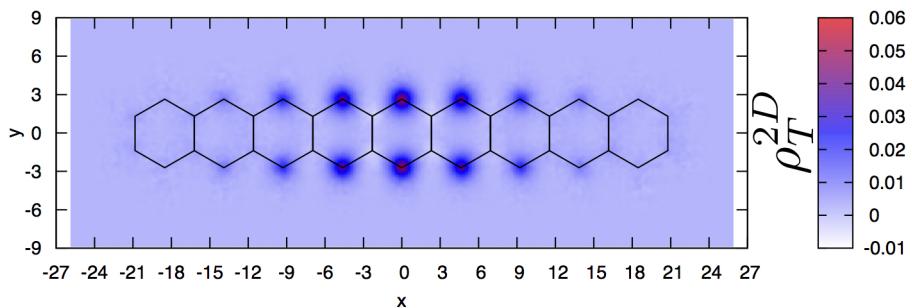


FIGURE 3.37 – Densité bidimensionnelle de spin de la molécule de nonacène dans sa forme triplet. Les distances sont exprimées en unités atomiques a_0 , et les densités ρ en $e \cdot a_0^{-2}$.

Tout comme pour l’anthracène, la paire d’électrons non appariés se localise sur les *pointes* des hexagones avec une plus grande densité au centre. Nous constatons tout de même que ces électrons se délocalisent sur plusieurs sites avec une densité décroissante.

La densité de spin des formes triplet constitue un marqueur des électrons non appariés. Or, ces électrons, qui occupent les orbitales HOMO et LUMO, montrent une forte localisation aux bords de la molécule (suivant l’axe long). Nous ne disposons pas de marqueur aussi direct permettant de tracer la présence des électrons des niveaux HOMO et LUMO des formes singulet, cependant nous disposons d’une forme (la forme JDD) mettant le couplage de ces orbitales particulièrement en valeur. Dans les formes singulet, à la différence des formes triplet, le principe de Pauli n’induit pas le blocage d’une paire d’électrons non appariés chacun sur l’une des deux orbitales HOMO et LUMO. L’occupation de ces deux orbitales est au contraire fractionnaire, traduisant la liberté des électrons de résonner entre ces deux orbitales. Dans le modèle JDD, l’effet des résonances entre niveaux HOMO et LUMO doit cependant se ressentir à travers les différences de densité électronique. D’un point de vue de la localisation des électrons occupant ces orbitales, la condition $\lambda_{HOMO} = -\lambda_{LUMO}$ la maximise sur les bords de la molécule. La variation du rapport entre ces coefficients module la densité entre la situation JSD ($\lambda_{LUMO} = 0$) et la situation *open shell* $\lambda_{HOMO} = -\lambda_{LUMO}$. Sur la figure 3.40 nous superposons les variations de densité électronique $\rho_T^{1D} - \rho_{JAGP}^{1D}$ du triplet avec le singulet JAGP (cette forme étant le modèle le plus élaboré, et dont les résonances entre niveaux HOMO et LUMO restent suffisamment faibles par rapport à la forme JDD), et $\rho_{JDD}^{1D} - \rho_{JAGP}^{1D}$ des formes singulet bi-configurationnelle et JAGP pour la molécule de nonacène. Un facteur 5 de mise à l’échelle a été appliqué au graphe de la différence $\rho_{JDD}^{1D} - \rho_{JAGP}^{1D}$ pour plus de lisibilité.

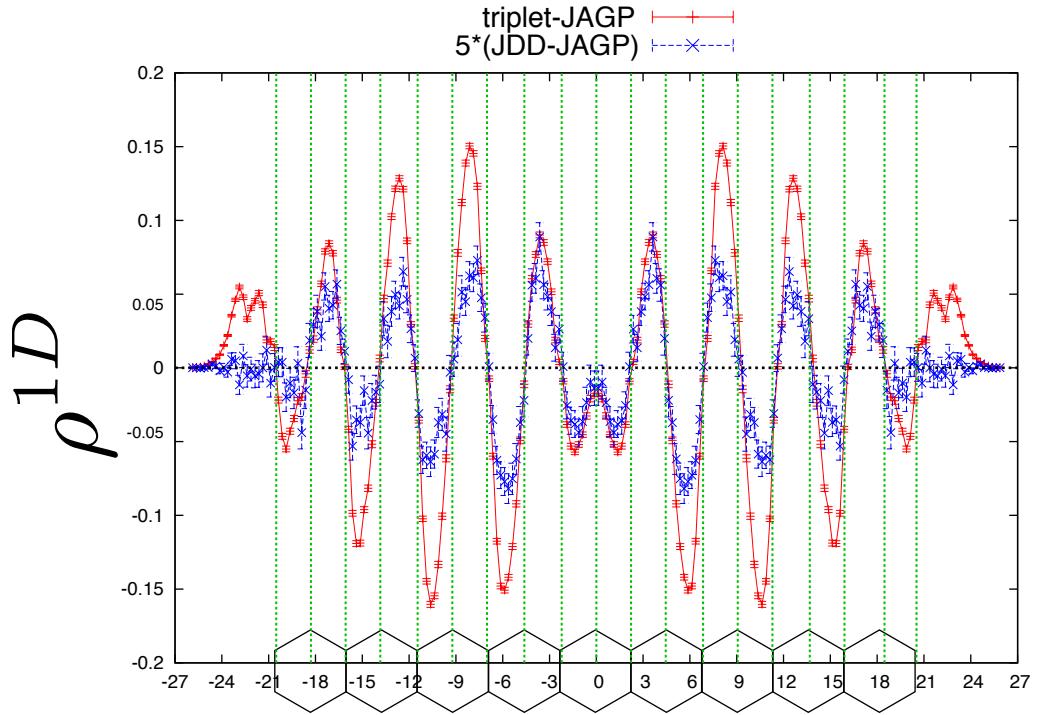


FIGURE 3.38 – Comparaison de densité projetée sur l’axe long de la molécule de nonacène (une dimension) entre les différences triplet-JAGP et JDD-JAGP (mis à l’échelle par un facteur 5). Distances en unité a_0 et densités en $e \cdot a_0^{-1}$.

Nous remarquons une correspondance dans les oscillations de différence de densité, de plus en plus précise à mesure que l’on observe vers le centre de la molécule. Tandis que l’amplitude des oscillations est modulée dans la différence $\rho_T^{1D} - \rho_{JAGP}^{1D}$ en fonction de la distance au centre de la structure, celle des oscillations de la différence $\rho_{JDD}^{1D} - \rho_{JAGP}^{1D}$ est sensiblement constante sur les *ailes*.

Nous vérifions sur la figure 3.39 que la comparaison $\rho_{JDD}^{1D} - \rho_{JSD}^{1D}$ avec $\rho_T^{1D} - \rho_{JSD}^{1D}$ donne une tendance similaire.

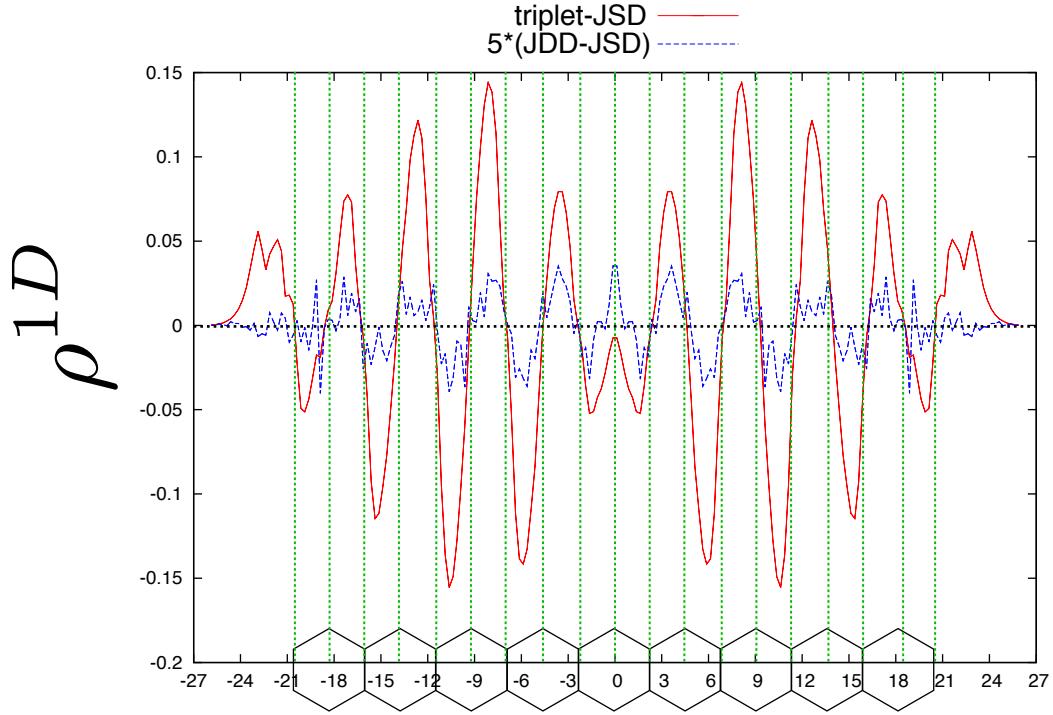


FIGURE 3.39 – Comparaison de densité projetée sur l’axe long de la molécule de nonacène (une dimension) entre les différences triplet-JSD et JDD-JSD (mis à l’échelle par un facteur 5). Distances en unité a_0 et densités en $e \cdot a_0^{-1}$.

Cette correspondance conduit à penser que la forme JDD, qui d’après la partie 3.3.4 tend vers la forme *open shell* vers l’acène à 14 ou 15 anneaux (selon l’extrapolation des rapports entre coefficients de la géminale, ou celle des occupations électroniques), induit un comportement électronique similaire à celui du triplet. Il est possible qu’avec une structure encore plus proche du singulet *open shell* (acène à 15 anneaux par exemple) la correspondance soit encore plus nette. Cette correspondance peut s’illustrer par la figure 3.40.

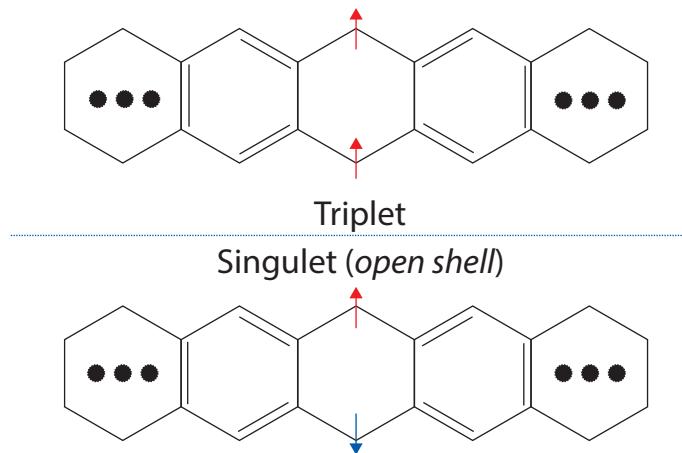


FIGURE 3.40 – Schéma par modèles de Kekulé mettant en parallèle l'occupation des sites carbone centraux par une paire d'électrons non appariés contraignant les résonances dans les formes singulet *open shell* et triplet, conduisant à des similarités de géométrie.

Nous pouvons supposer sur les observations concernant la densité du nonacène dans ces différents modèles que la forme singulet *open shell* doit être caractérisée par une localisation électronique sur les pointes le long du bord de la chaîne d'hexagones à la façon du triplet, avec une paire d'électrons fortement corrélés au centre entraînant la même interdiction que le triplet de créer des doubles liaisons avec les carbones voisins des deux sites carbone centraux.

Nous présentons sur les figures 3.41 les différences $\rho_T^{1D} - \rho_{JAGP}^{1D}$ et $\rho_{JDD}^{1D} - \rho_{JAGP}^{1D}$ (avec le même facteur 5 de mise à l'échelle) pour l'ensemble des acènes étudiés. Les barres d'erreurs ont été omises pour la lisibilité des figures.

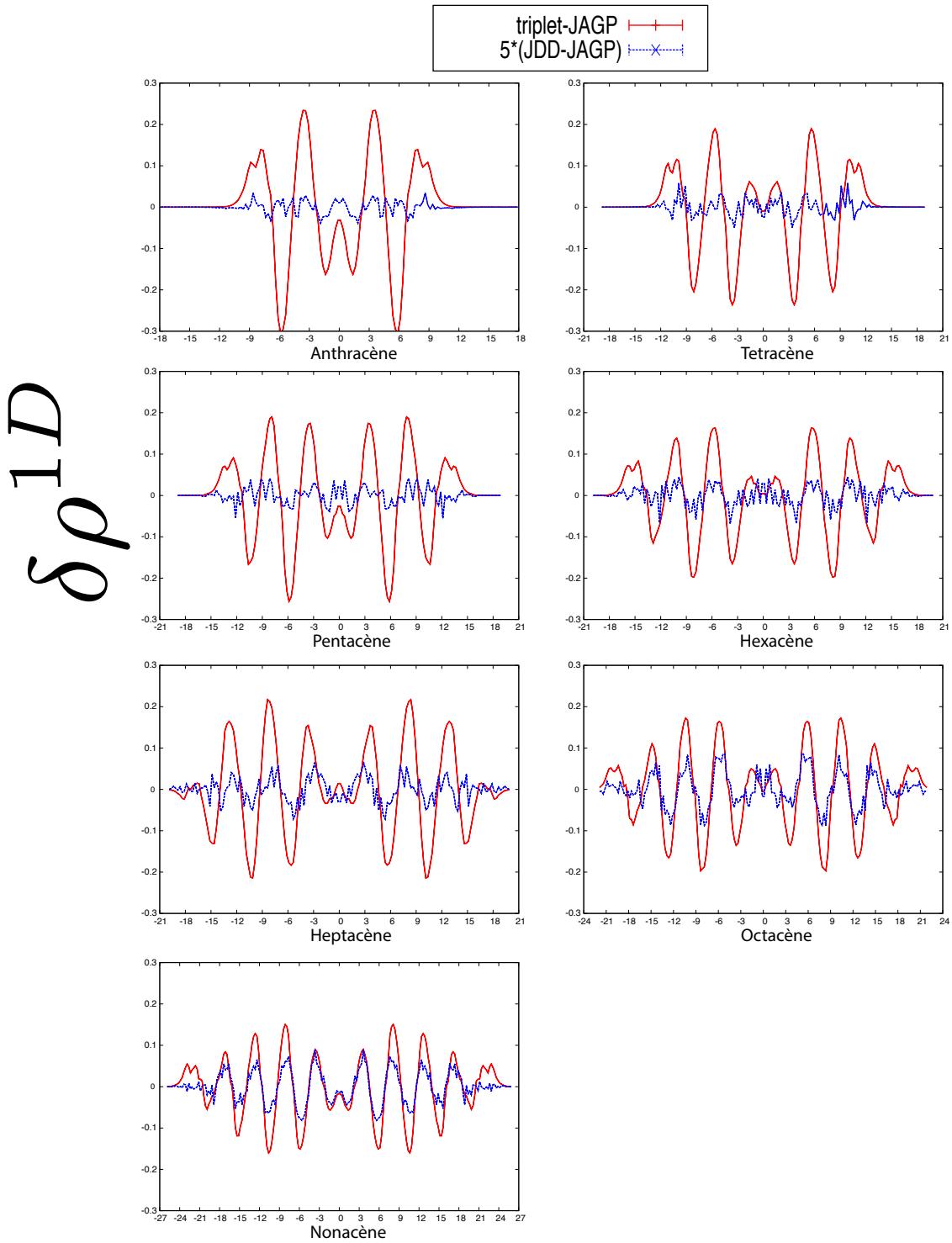


FIGURE 3.41 – Comparaisons des différences triplet-JAGP et JDD-JAGP (mis à l'échelle d'un facteur 5) de densités électroniques à une dimension pour l'ensemble des acènes. Distances en unité a_0 et densités en $e \cdot a_0^{-1}$.

Nous voyons clairement un effet de la taille sur la correspondance entre les deux différences. Pour l'anthracène, la différence $\rho_{JDD}^{1D} - \rho_{JAGP}^{1D}$ est essentiellement du bruit stochastique de simulation. L'allure des oscillations se précise au fur et à mesure que l'on augmente

la taille de l'acène étudié, et à partir de l'hexacène nous pouvons affirmer sans ambiguïté qu'un accord avec la différence $\rho_T^{1D} - \rho_{JAGP}^{1D}$ apparaît. L'accord le plus satisfaisant apparaît véritablement sur la molécule de nonacène.

Nous venons de remarquer des différences notables sur la densité électronique entre les modèles singulet JDD et JAGP. Le dernier a été pris pour référence en tant que modèle le plus précis (énergétiquement le plus proche du véritable état fondamental). De telles différences de densité électronique doivent avoir des répercussions sur la géométrie nucléaire de chaque molécule, tel que nous l'observons en comparant les présentes géométries singulet et triplet. Pour étudier l'impact sur la géométrie d'un acène donné du choix de l'ansatz de fonction d'onde, nous réoptimiserons les géométries du nonacène, en tant que molécule modèle, car présentant les variations de densité les plus nettes d'un ansatz à un autre, afin d'étudier la variation des longueurs de liaison entre carbones voisins.

Le choix du modèle de fonction d'onde doit aussi avoir un impact sur les fonctions de corrélation. Nous allons étudier les fonctions de corrélation de spin obtenues par échantillonnage VMC de la quantité $\langle \sigma_a \sigma_b \rangle$, où $\sigma_{a/b}$ est la mesure du spin à l'intérieur d'un cylindre centré sur un carbone a ou b , dont la base est un disque contenu dans le plan de la molécule. Le rayon du cylindre a été défini à $1.4 a_0$ (ainsi chaque électron d'une configuration électronique donnée d'un échantillon VMC se situant à $1.4 a_0$ de l'axe hors plan du site carbone a , ou b , contribue à une mesure de σ_a , ou σ_b). L'avantage d'employer des cylindres (plutôt que des sphères par exemple) est de prendre en considération toute l'étendue hors plan de la molécule des électrons p_z qui peut avoir une portée importante

3.42.

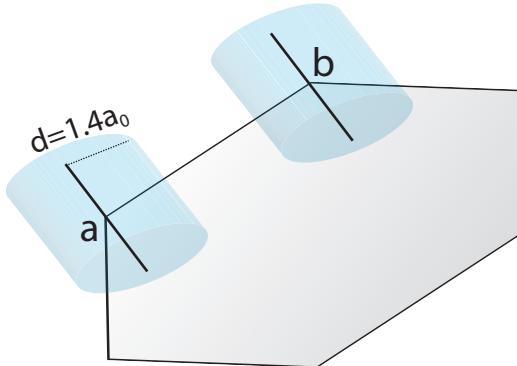


FIGURE 3.42 – Illustration de l'échantillonnage permettant de mesurer les corrélations de spin. Lors d'un échantillonnage VMC, la composante de spin totale S_z des électrons situés dans le cylindre centré en a et de diamètre $d=1.4a_0$ est mesurée (σ_a) de même pour un site b (σ_b).

La mesure $\langle \sigma_a \sigma_b \rangle$ constitue une mesure de l'occupation simultanée d'un site carbone a par un électron d'un spin σ_a et d'un autre site carbone b par un électron de spin σ_b . Deux sites sont décorrélés du point de vue du spin si $\langle \sigma_a \sigma_b \rangle = \langle \sigma_a \rangle \langle \sigma_b \rangle$. Or nous nous intéressons à

des fonctions singulet, et donc en tout point de l'espace nous avons $\langle \sigma_a \rangle = 0$. $\langle \sigma_a \sigma_b \rangle$ constitue donc une mesure directe de la corrélation de deux sites en spin.

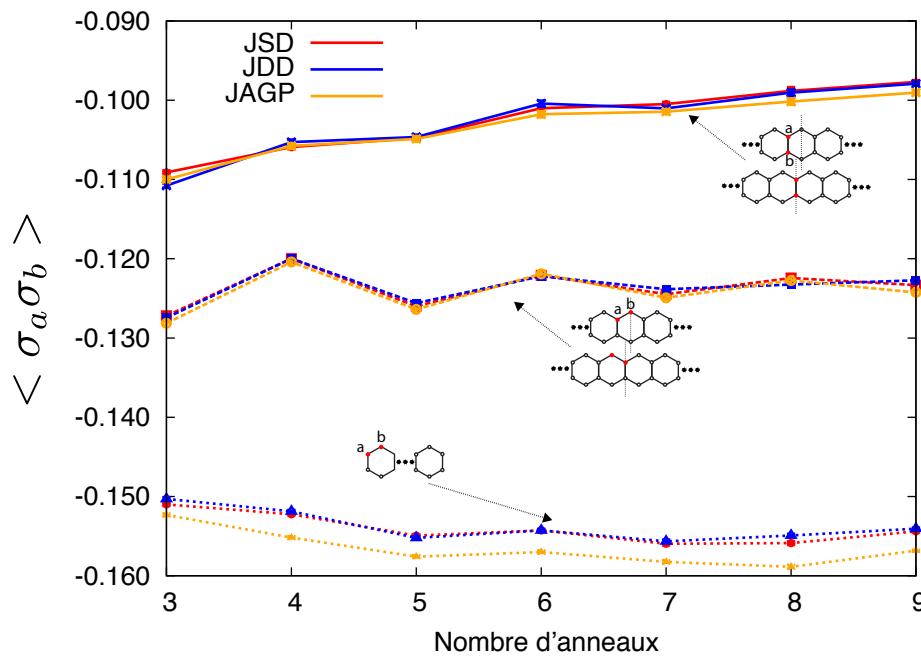


FIGURE 3.43 – Corrélations de spin $\langle \sigma_a \sigma_b \rangle$ dans la famille des acènes en fonction du nombre d'anneaux, sur les formes singulet JSD, JDD, JAGP, entre les sites carbone formant les liaisons transverses centrales (tracé du haut), les liaisons périphériques centrales (tracé central), et les liaisons terminant la chaîne zigzag (tracé du bas).

Nous étudions tout d'abord l'intensité des fonctions de corrélation de spin entre sites carbone formant la liaison transversale la plus centrale (figure 3.43 graphe supérieur). Les trois formes singulet présentent un accord quantitatif, illustrant un comportement antiferromagnétique d'intensité décroissante avec l'allongement de la chaîne.

Pour les corrélations entre le site carbone central et son premier voisin sur le bord de la molécule (figure 3.43 graphe central), les trois modèles de fonction d'onde suivent également une même allure, relativement stationnaire. L'intensité de l'antiferromagnétisme y est plus élevée que pour la liaison transverse centrale.

Les corrélations entre le carbone le plus à l'extrémité de la molécule avec celui de la pointe voisine présentent le caractère antiferromagnétique le plus intense de ces trois fonctions de corrélation étudiées. Elles semblent présenter une allure stationnaire à partir du pentacène. Le fait le plus notable est que la forme JAGP se distingue des deux autres en translatant la courbe vers des corrélations encore davantage antiferromagnétiques.

La différence de comportement des fonctions de corrélation de spin de la forme JAGP avec les formes JSD et JDD, très localisée sur les quatre liaisons entre carbones du bord de l'acène, peut fournir une explication concernant le gain en énergie des structures JAGP par rapport aux structures JSD/JDD. Ce gain en énergie dans les simulations JAGP, relativement uniforme en fonction de la taille de la molécule, pourrait donc être l'effet de phénomènes localisés aux extrémités des acènes qui s'expriment en se distinguant dans les

corrélations électroniques.

Sur ces trois fonctions de corrélation la forme JDD ne s'est pas encore distinguée de la forme JSD. Seule la forme JAGP a montré une hausse du caractère antiferromagnétique entre liaisons extrêmes. La distinction espérée apparaît sur les corrélations de spin entre les carbones symétriques par rapport à l'axe long de la molécule et situés sur l'hexagone (ou les hexagones pour les acènes pairs) central (resp. centraux). Nous les présentons sur la figure 3.44.

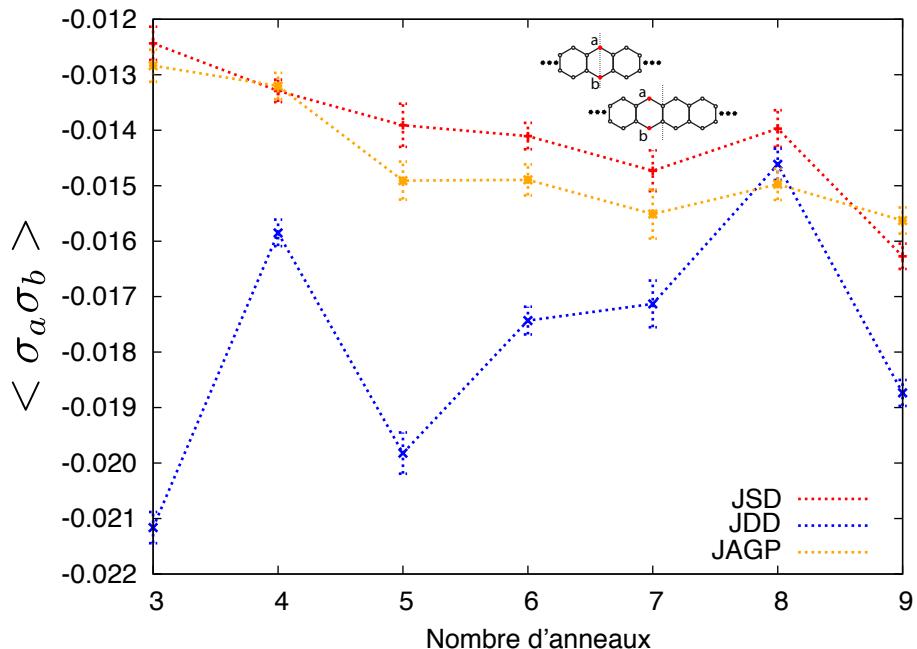


FIGURE 3.44 – Corrélations de spin estimées en VMC dans la famille des acènes en fonction de leur longueur entre les carbones centraux de pointes opposées, pour les singulets JSD, JDD, et JAGP.

Nous constatons deux comportements distincts :

- les fonctions JSD et JAGP présentent une tendance commune à un antiferromagnétisme d'intensité croissante avec la longueur des acènes,
- les fonctions JDD, de leur côté, se distinguent par des corrélations antiferromagnétiques en moyenne de plus haute intensité sur la série présentée, fluctuant (sûrement pour des différences de qualité d'optimisation) à l'intérieur d'une zone de valeurs relativement constantes.

Le comportement des fonctions JDD, distinct de celui des autres fonctions, s'explique par le rôle coordonné des orbitales HOMO et LUMO pour moduler les effets de bord. Ces mêmes effets de bord deviennent trop prononcés sur les sites présentés en figure 3.44 comme nous pouvons le constater par l'extension variationnelle de la forme JDD vers la forme JAGP qui rétablit l'allure de la courbe de corrélation de la forme JSD.

Un autre phénomène apparaissant sur la courbe JDD de la figure 3.44 est l'alternance de l'intensité de l'antiferromagnétisme entre les sites *a* et *b* de cette figure. La parité du nombre d'anneaux impacte en effet celle-ci sur toute la série à l'exception de l'heptacène. Cependant l'auteur souhaite avertir le lecteur des doutes sur le bon déroulement de l'optimisation

QMC de l'heptacène, molécule dont l'optimisation a été problématique pour des raisons essentiellement techniques et dont les résultats n'ont pu être améliorés. Si l'on considère que l'intensité de l'heptacène devrait être plus élevée (point plus bas sur le graphique) alors l'alternance concerne toute la série d'acène étudiée.

Les corrélations électroniques sont aussi quantifiables à travers les valeurs des coefficients linéaires de la géminale développée sur une base d'orbitales atomiques. Nous exploitons les similitudes de la géminale avec la théorie RVB (*resonating valence bond*) adoptée par PAULING et WHELAND [1933] alors aussi appliquée aux acènes. Les coefficients $\lambda_{i,j}$ de la géminale représentent chaque liaison chimique possible liant les sites i et j . L'antisymétrisation génère alors toutes les configurations possibles par paires d'électrons.

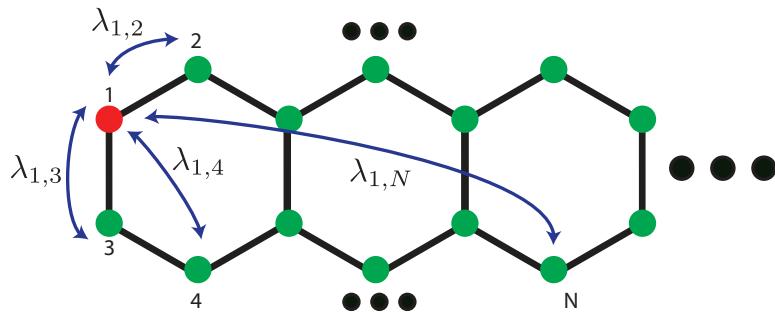


FIGURE 3.45 – Interprétation des coefficients $\lambda_{i,j}$ de la géminale par une image *RVB* (*resonating valence bond*), couplant les électrons localisés sur les différents sites nucléaires.

Nous présentons sur la figure 3.46 les populations de valeurs des coefficients $|\lambda_{ij}|$ (sur une échelle logarithmique) en fonction de la distance séparant les paires de sites, où λ_{ij} correspond au coefficient linéaire de la géminale écrite :

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i,j=1}^{N_{base}} \lambda_{ij} \mathcal{G}_i(\mathbf{r}) \mathcal{G}_j(\mathbf{r}'), \quad (3.38)$$

avec une base atomique d'orbitales Gaussiennes \mathcal{G}_i pour $1 < i < N_{base}$.

Nous avons étudié sur cette figure le cas de la molécule de nonacène, la plus longue de notre série, dans sa forme JAGP.

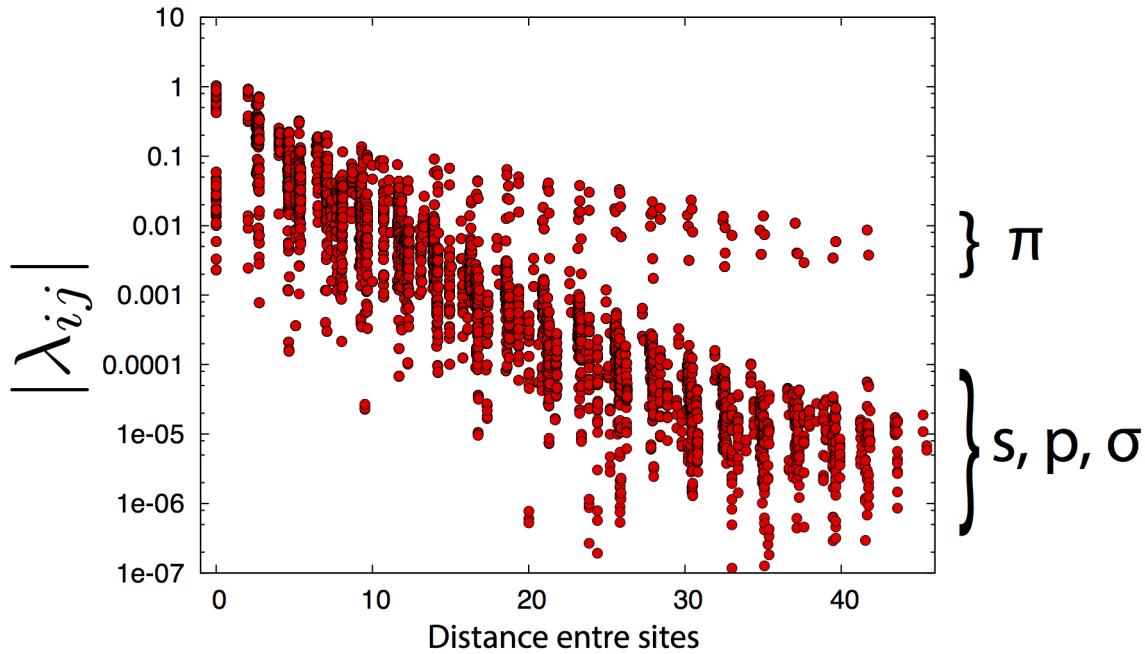


FIGURE 3.46 – Intensité des coefficients λ_{ij} de la géminale (échelle logarithmique) entre orbitales i et j en fonction de la distance séparant leurs sites (unité atomique a_0).

Cette figure montre deux populations distinctes. Une première population majoritaire présente une décroissance collective exponentielle avec la distance séparant la paire de sites i et j . Une seconde population s'en distingue par une décroissance beaucoup moins rapide en fonction de la distance entre sites. Un examen détaillé permet d'attribuer les éléments de cette population aux couples d'orbitales p_z , tandis que les autres éléments forment essentiellement le groupe de liaisons sp^2 , planaires. Nous présentons sur la figure 3.47 spécifiquement les coefficients des paires d'orbitales p_z , en fixant un site carbone de référence à l'extrême gauche de la molécule.

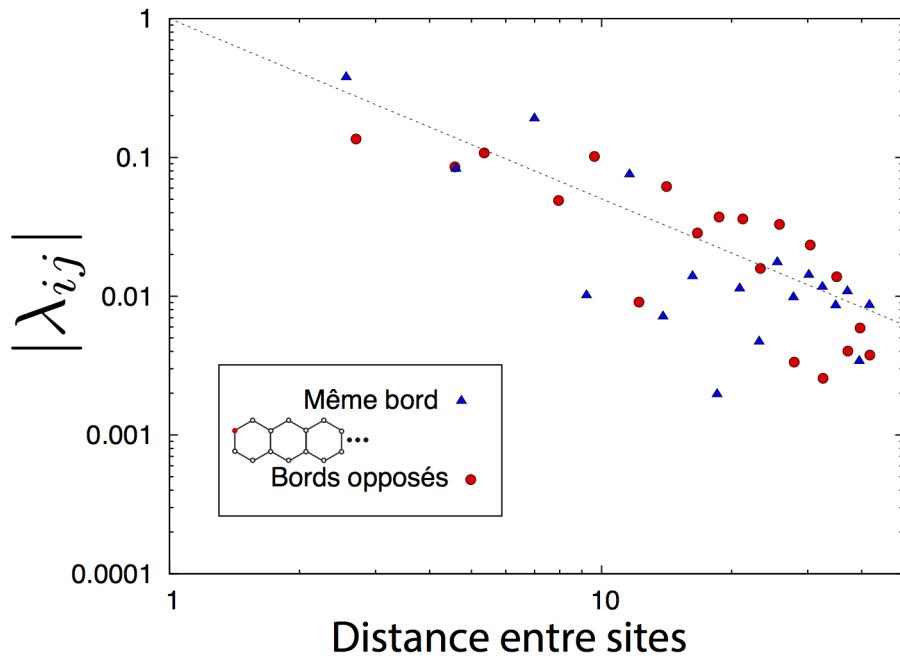


FIGURE 3.47 – Intensité des coefficients λ_{ij} (échelle logarithmique) spécifiquement entre orbitales i et j de type p_z en fonction de la distance séparant leurs sites (unité atomique a_0 et échelle logarithmique).

Nous distinguons sur cette figure les coefficients couplant le carbone extrême à un carbone du même bord (triangles noirs) ou du bord opposé (cercles rouges). Les données sont présentées sur une échelle logarithmique pour chaque axe. L'ensemble des points présente, graphiquement et sur l'échelle bi-logarithmique, une décroissance collective sensiblement linéaire. Nous estimons donc la tendance présentée par les données sous la forme d^t , avec t obtenu par fitting et obtenons :

$$f(d) = d^{-1.30(\pm 0.05)} \quad (3.39)$$

La décroissance lente des couplages entre orbitales p_z illustre la longue portée des corrélations statiques entre ces orbitales dans les acènes et leur possible caractère conducteur.

De la même façon, nous présentons l'allure des populations de coefficients linéaires α_{ij} du facteur de Jastrow à trois ou quatre corps $J_{3/4}$ sur la figure 3.48.

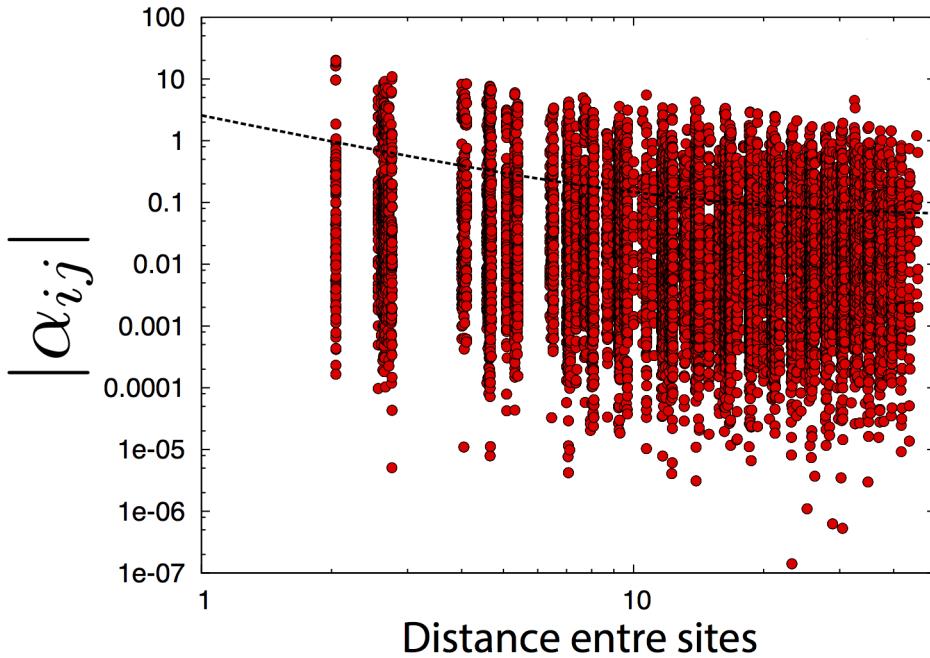


FIGURE 3.48 – Intensité des coefficients α_{ij} du facteur de Jastrow $J_{3/4}$ (échelle logarithmique) couplant deux orbitales i et j , en fonction de la distance entre sites (unité atomique a_0 et échelle logarithmique).

Pour le facteur de Jastrow l’ensemble des termes présente un comportement uniforme, sans sous-ensemble de termes se distinguant des autres. La tendance de la décroissance des points peut être exprimée sous la forme

$$f(d) = 2.5d^{-1.45} \quad (3.40)$$

qui a été obtenue par fitting sur les ensembles de points regroupant les α_{ij} moyens en fonction de la distance inter-sites.

La vitesse de décroissance des termes du facteur de Jastrow à trois ou quatre corps constitue un indice du caractère conducteur ou isolant (de Mott) dans le cas d’une structure périodique . La loi de puissance suivant laquelle tendent à décroître les coefficients du facteur de Jastrow avec la distance qui sépare les sites couplés est représentative d’un comportement conducteur dans le cas d’une structure périodique. Les caractères superfluide ou isolant de Mott sont discriminés, dans l’espace réciproque, suivant l’article de CAPELLO et collab. [2007, 2008] par

$$\begin{cases} J(q) \sim \frac{1}{q} & \text{pour un superfluide,} \\ J(q) \sim \frac{1}{q^3} & \text{pour un isolant de Mott,} \end{cases} \quad (3.41)$$

ce qui mène au comportement dans l’espace réel

$$\begin{cases} J(r) \sim \frac{1}{r^2} & \text{pour un superfluide,} \\ J(r) \sim \log(r) & \text{pour un isolant de Mott.} \end{cases} \quad (3.42)$$

L'exposant estimé à -1.45 est donc compatible avec un comportement conducteur.

Dans un contexte de physique de la matière condensée, une étude plus approfondie de ces termes pour une molécule exploitée comme jonction entre deux matériaux constitue un point de départ prometteur pour l'étude de leur conductance [YELIN et collab., 2016].

3.3.6 Modèle de fonction d'onde et géométrie

Dans la section précédente, nous avons remarqué de fortes oscillations dans les différences de densité de charge entre les différents modèles de fonction d'onde. Ces effets sont extrêmement prononcés sur le nonacène, et plus généralement semblent présenter une tendance croissante (en nombre d'anneaux des acènes) à distinguer les différentes formes de singulet entre elles. Le nonacène constitue de plus un exemple particulièrement intéressant dans la mesure où il est à ce jour l'acène le plus long synthétisé actuellement sans être lié à des groupes fonctionnels pour le stabiliser (à basse température et sous matrice PMMA dans TÖNSHOFF et BETTINGER [2010]). Nous l'exploitons donc à titre d'exemple pour en extraire des informations sur les conséquences du choix de l'ansatz de fonction d'onde sur la géométrie.

La géométrie du nonacène exploitée jusqu'à présent a été obtenue par optimisation structurale DFT avec fonctionnelle B3LYP sur une base cc-pVTZ. Il a été vérifié sur des molécules plus courtes (sur le pentacène et l'heptacène) que les structures obtenues par optimisations B3LYP et QMC ne présentaient que des différences minimes. Avec la molécule de nonacène, à la lumière des résultats précédents, nous pouvons supposer que nous sommes près d'une longueur critique où les corrélations électroniques jouent un rôle plus influent sur la géométrie de la structure. Il se peut donc que le traitement des corrélations par la fonctionnelle B3LYP, pourtant très élaborée, soit encore trop incomplet dès la comparaison avec une fonction d'onde mono-configurationnelle optimisée sur l'Hamiltonien *ab initio* multi-électronique.

Nous comparons donc dans un premier temps, pour le nonacène dans ses formes singulet et triplet, les différences, avant et après optimisation structurale QMC, entre les paramètres étudiés en section précédente dans la table 3.10, puis les différences entre structures nucléaires optimisées en DFT avec fonctionnelle B3LYP sur base cc-pVTZ, et JSD optimisé par méthode VMC (figure 3.49).

Géométrie optimisée au niveau	B3LYP cc-pVTZ	QMC
Énergétique		
Triplet - JSD	0.22(4) eV	0.18(2) eV
JDD-JSD	-0.18(2) eV	-0.19(2) eV
JAGP-JSD	-0.40(2) eV	-0.54(2) eV
$ \lambda_{HOMO}/\lambda_{LUMO} $		
JDD	3.0(3)	2.66(4)
JAGP	28(3)	40(1)
Occupations électroniques		
n_{LUMO} (JDD)	0.2	0.250(1)
$\sum_{i=LUMO}^{\infty} n_i$ (JAGP)	0.186(2)	0.212(2)

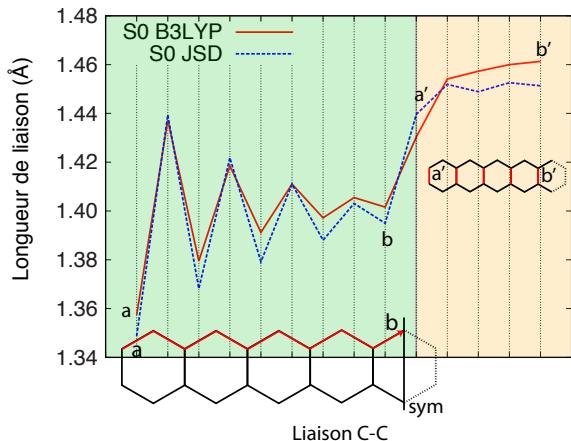
TABLE 3.10 – Changements provoqués par l’optimisation structurale par méthode QMC du nonacène sur les différences énergétiques, les rapports entre coefficients HOMO et LUMO de la géminale, et sur les occupations électroniques (issues de la matrice de densité).

La table 3.10 nous présente d’abord l’effet des optimisations QMC sur les différences énergétiques. Nous constatons que le gap singulet-triplet évalué au niveau JSD est essentiellement inchangé (modulo la barre d’erreur). Il en est de même pour le gain énergétique procuré par l’optimisation de la forme JDD sr la forme JSD du singulet. La forme JAGP, cependant, bénéficie le plus de la relaxation de géométrie. L’optimisation structurale agit donc de concert avec les résonances multiples entre sites.

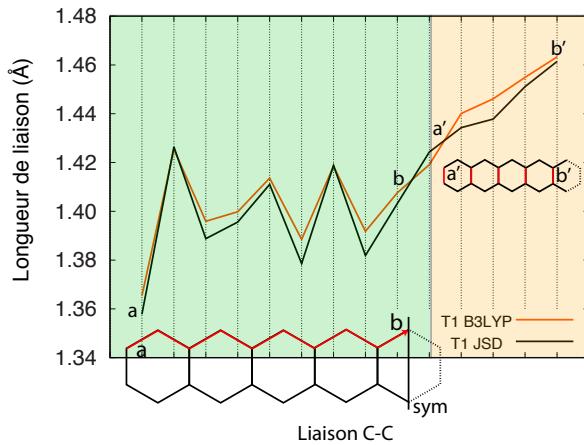
Dans la forme JDD, le rapport $|\lambda_{HOMO}/\lambda_{LUMO}|$ décroît légèrement, se rapprochant très peu de la valeur *open shell* (rapport unitaire). Cependant, de même que la figure 3.32 illustre à quel point l’ajout de nouvelles résonances éloigne la fonction d’onde de l’*open shell*, la forme JAGP, encore une fois, nous dirige encore plus loin de ce modèle.

Cependant, si les proportions d’occupation entre les orbitales HOMO et LUMO sont encore éloignées de l’égalité par l’optimisation structurale, la quantité globale d’électrons fuyant les orbitales sous le LUMO vers les états supérieurs à l’HOMO augmentent encore, dépassant le seuil de 0.2 électron (soit 0.4 électron non apparié d’après la mesure de HEAD-GORDON [2003a], qui vaut le double de la mesure que nous présentons) illustré par la figure 3.36.

Les formes mono-configurationnelles singulet (JSD) et triplet semblent, à la vue de l’étude sur l’énergétique avoir peu bénéficié de l’optimisation structurale. La figure 3.49 nous montre les variations constatées des longueurs de liaison par passage de la structure optimale B3LYP à QMC.



(a) Comparaison des longueurs de liaison du nonacène singulet pour les géométries optimisées en DFT B3LYP et en QMC sur fonction JSD.



(b) Comparaison des longueurs de liaison du nonacène triplet pour les géométries optimisées en DFT B3LYP et en QMC sur fonction JSD.

FIGURE 3.49 – Contribution de la méthode QMC à l’optimisation de la géométrie sur forme JSD (mono-configurationnelle) par rapport à l’optimisation DFT B3LYP. Sur la partie gauche de chaque figure (fond vert) se trouvent tracées les longueurs de liaison entre carbones voisins se succédant sur les bords de la molécule de nonacène, en partant d’une extrémité (liaison a) jusqu’au carbone central (liaison b). Sur les parties droites (fond orange) se trouvent les liaisons carbone-carbone transverses en partant de l’extrémité du nonacène a' , jusqu’à la liaison centrale b' .

Nous remarquons encore une fois que la fonctionnelle B3LYP, en dépit d’écart inférieurs au centième de nanomètre, décrit presque aussi bien la géométrie du singulet comme du triplet que le QMC lorsque nous nous limitons à un ansatz mono-configurationnel. L’alternance des liaisons des bords de la molécule est reproduite fidèlement. L’optimisation QMC accentue davantage les variations des longueurs des liaisons internes du singulet.

Nous pouvons désormais comparer les structures nucléaires des différentes formes de singulet du nonacène optimisées par méthode QMC. La comparaison des résultats d’optimisations structurales des fonctions singulets JSD, JDD et JAGP est présentée sur la figure 3.50.

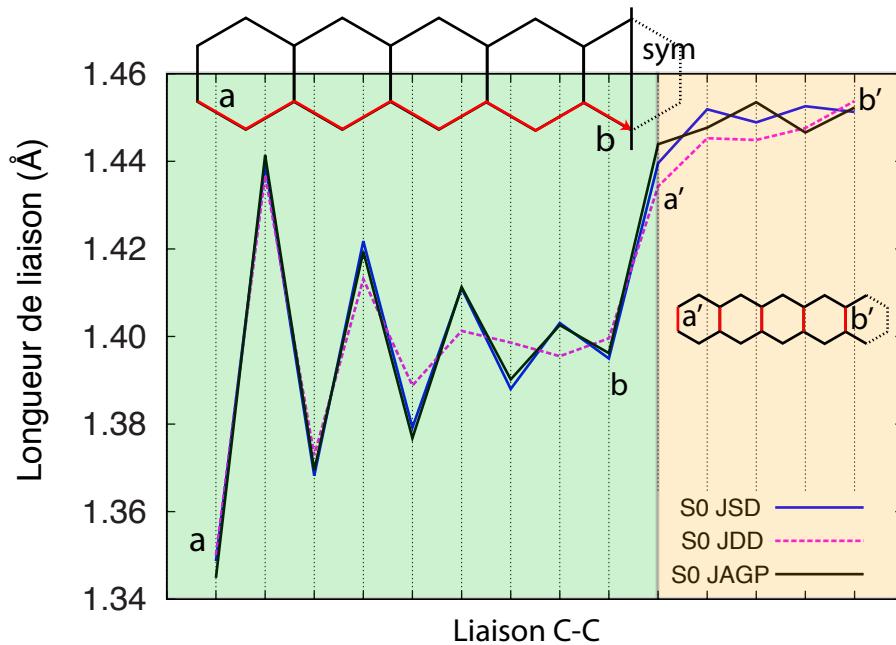


FIGURE 3.50 – Comparaison des géométries singulet du nonacène optimisées par QMC aux différents niveaux de théorie (modèles mono-configurationnel, bi-configurationnel, multi-configurationnel non-restréint en rang).

Nous remarquons une transition surprenante de la forme variationnelle JDD, se situant à mi-chemin entre les espaces variationnels des formes JSD (variationnellement moins libre que le JDD) et JAGP (plus libre). Alors que les formes JAGP et JSD présentent un accord très fin sur les longueurs de la périphérie du nonacène, la forme JDD présente quant à elle des différences allant en s'accentuant à mesure que nous nous rapprochons du centre de la molécule. L'alternance de liaisons se trouve même brisée puis renversée sur la septième et la huitième liaison de la molécule.

Pour les liaisons transverses, les formes JSD et JAGP présentent une alternance inverse l'une par rapport à l'autre. En moyenne, ces longueurs restent cependant relativement voisines pour ces deux formes, tandis que la forme JDD est translatée (allure relativement similaire) vers des liaisons plus courtes par rapport à la forme JSD (à l'exception de la liaison la plus centrale). Par rapport à la forme JAGP, les liaisons transverses de la forme JDD sont plus courtes jusqu'aux deux liaisons les plus centrales.

Nous pouvons interpréter le raccourcissement des liaisons présentées par la forme JDD par le fort caractère résonant des orbitales HOMO et LUMO, modulant fortement la densité électronique sur les bords de la molécule, et donc modulant aussi l'écrantage de chaque carbone par rapport à son symétrique.

Le comportement de la forme JDD n'est pas sans rappeler celui observé sur les formes triplets dans les figures 3.18, où l'alternance des liaisons se renverse entre singulets et triplets. Nous présentons donc sur la figure 3.51 la comparaison des singulets JDD et JAGP avec le triplet JSD optimisé par méthode QMC.

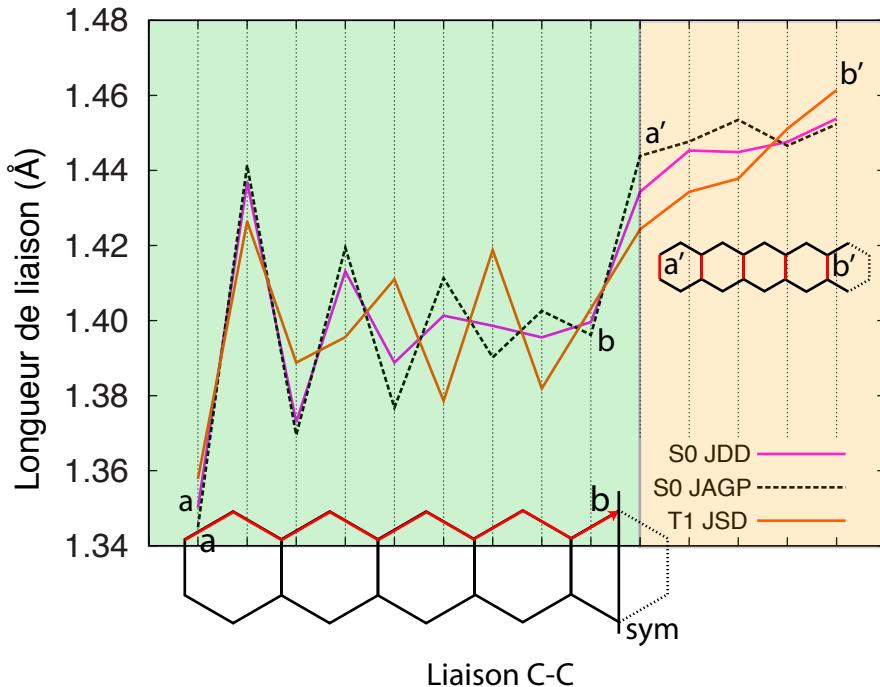


FIGURE 3.51 – Comparaison des géométries QMC singulet sur modèle bi-configurationnel et multi-configurationnel avec la géométrie QMC triplet.

La comparaison des formes singulet JDD et JAGP avec la forme triplet JSD situe systématiquement les longueurs de liaison carbone-carbone de la forme JDD entre celles de la forme JAGP et du triplet JSD. Ceci illustre une forte tendance de la forme JDD à se rapprocher géométriquement de la forme triplet.

Cette tendance rappelle fortement celle de la forme singulet *open shell* du pentacène, dont l'énergétique était nettement améliorée sur la structure triplet par rapport à celle obtenue sur la géométrie singulet.

Chapitre 4

Conclusion

4.1 Résumé des résultats

Après une étude détaillée de la molécule d’anthracène, et de sa proche parente phénanthrène, nous avons obtenu un panel de résultats (énergie de première ionisation, affinité électronique, énergie d’excitation 1L_a , caractérisation structurale de l’état fondamental, de celui excité 1L_a et de ceux ionisés) présentant des accords très fins avec les références expérimentales correspondantes. Nous sommes en particulier parvenus à optimiser la structure nucléaire de l’état excité 1L_a par méthode QMC. L’optimisation structurale d’état excité par méthode QMC présentée diffère de celle effectuée par GUARESCHI et FILIPPI [2013] par la forme de fonction d’onde. L’étude [GUARESCHI et FILIPPI, 2013] emploie une forme Jastrow-CI (*interaction de configuration*), dont la partie déterminantale est explicitement développée sur des déterminants de Slaters à symétries adaptées à l’état cible. Nous bénéficiions de la compacité de la géminale réduisant considérablement le nombre de paramètres par rapport à une fonction de type CI. Nous avons maintenu la stabilité de l’optimisation de l’état excité 1L_a grâce aux contraintes fixées sur les coefficients des orbitales HOMO et LUMO de la géminale.

Nous avons remarqué sur l’état excité 1L_a de l’anthracène que l’effet de la relaxation de la géométrie nucléaire est important. Il est impératif d’en tenir compte pour reproduire les résultats expérimentaux.

Les méthodes QMC se sont donc avérées précises, permettant des optimisations de géométrie fiables selon un ansatz multi-configurationnel permettant d’exprimer la richesse des corrélations électroniques des acènes de façon semblable à la théorie RVB [PAULING et WHELAND, 1933]. Ces méthodes offrent l’avantage d’optimiser l’ansatz de fonction JAGP, fortement corrélé et sélectif en spin total de la fonction d’onde (absence de contamination de spin), nous permettant d’étudier les états singulet et triplet des acènes sans briser la symétrie de chacun. Nous avons alors procédé à une comparaison systématique de modèles de fonction d’onde sur la famille des acènes allant de l’anthracène (3 anneaux benzéniques) au nonacène (9 anneaux benzéniques), optimisés par méthode QMC :

- une forme mono-configurationnelle que nous avons noté JSD (Jastrow single determi-

nant),

- une forme bi-configurationnelle que nous avons noté JDD (Jastrow double determinant), à caractère résonant concernant les orbitales HOMO et LUMO,
- une forme non limitée en nombre de configurations (précédemment limité à travers le nombre maximum d'orbitales moléculaires intégrées dans la géminale, s'arrêtant au niveau HOMO pour la forme JSD et LUMO pour la forme JDD) que nous avons noté JAGP,
- une forme triplet mono-configurationnelle.

La finalité de cette étude est de prendre partie dans le débat initié par BENDIKOV et collab. [2004] concluant à un caractère diradical des acènes de longue chaîne par DFT B3LYP non restreint, illustré par une forme *open shell* caractérisée par de fortes résonances entre les orbitales HOMO et LUMO, symétriques entre elles et localisées sur les bords de la molécule. L'étude [HAJGATÓ et collab., 2009] réfute le caractère *open shell* des acènes en montrant sur l'exemple de l'heptacène que l'inclusion de niveaux électroniques virtuels par méthodes CASSCF(14,14) les symétries électroniques des orbitales sont rétablies. Cette étude montre que plus le niveau de corrélation augmente dans la méthode employée (CASSCF(N,N) avec N croissant jusqu'à 14), plus l'occupation du niveau électronique LUNO (*lowest unoccupied natural orbital*) diminue au profit de niveau HONO (*highest occupied natural orbital*). L'heptacène au niveau CASSCF(14,14) exhibe des occupations de 1.78 électrons de l'HONO et 0.22 électron du LUNO.

Les études [HACHMANN et collab., 2007] et [PLASSER et collab., 2013] concluent de leur côté à un caractère fortement multi-radical des acènes de longue chaîne, respectivement par méthodes DMRG et MRCC. Dans ces deux études, les occupations électroniques des acènes de longue chaîne se dépeuplent sous le niveau HONO au profit des niveaux au-dessus du LUNO, et cet effet est étalé sur plusieurs orbitales.

Notre étude se positionne aux côtés des conclusions de l'étude [HAJGATÓ et collab., 2009]. En effet nous n'observons pas d'occupations macroscopiques des états virtuels excités (*fuite* d'électrons vers les états au-dessus de l'HOMO autour de 0.2 électron). De plus il est intéressant de constater que les occupations HONO/LUNO de l'heptacène de l'étude [HAJGATÓ et collab., 2009] de 1.78/0.22 électrons avoisinent les valeurs extraites de la matrice de densité AGP. Pour le heptacene nous obtenons une fraction de 0.17 électrons distribuée sur les états au-dessus de l'HOMO, en bon accord avec la valeur de 0.22 prédictive par [HAJGATÓ et collab., 2009]. La différence flagrante entre les résultats que nous obtenons sur la forme JAGP avec ceux obtenus par simulations DMRG, ainsi que MRCC (*multi reference coupled cluster*) dans l'approximation en moyenne quadratique est illustrée par la figure 4.1.

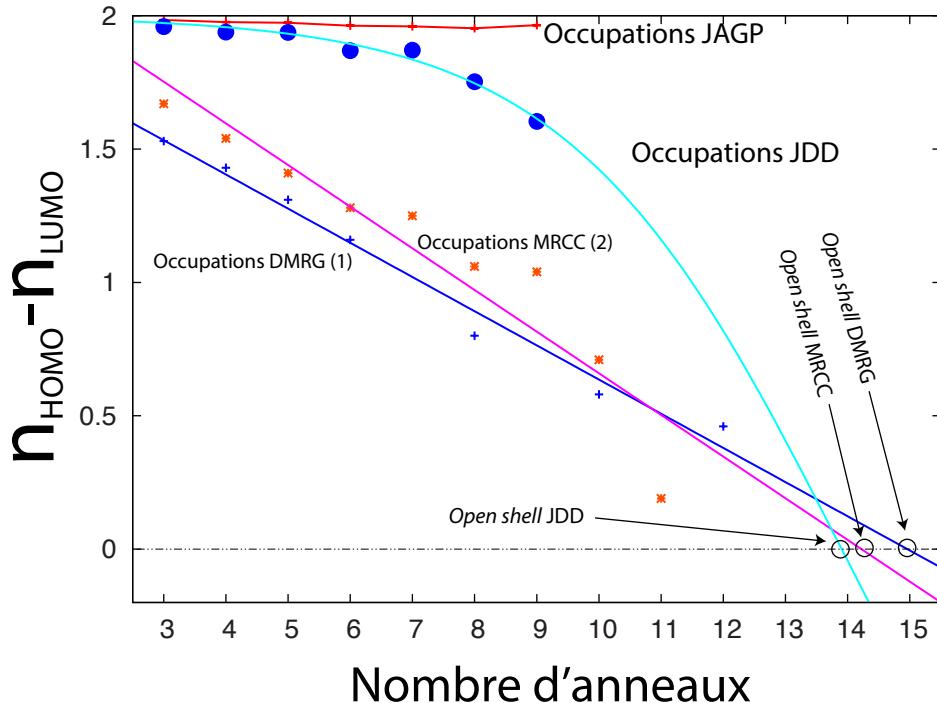


FIGURE 4.1 – Différences d’occupations électroniques entre les niveaux HOMO et LUMO sous les formes JAGP et JDD, optimisées par méthodes QMC, comparées aux résultats des études DMRG de HACHMANN et collab. [2007] (1) et MRCC de PLASSER et collab. [2013] (2). L’extrapolation affine des résultats conduit à une prévision d’*open shell* autour de 15 anneaux pour les formes DMRG et MRCC, comparable au résultat d’extrapolation de la forme JDD.

Les différences d’occupations JAGP entre les niveaux HOMO et LUMO sont beaucoup plus élevées que celles fournies par les méthodes DMRG et MRCC. Cependant nous constatons que ces deux méthodes conduisent par extrapolation affine à prévoir des occupations égales des niveaux HOMO et LUMO (*open shell*) autour des acènes à quinze anneaux. Cette tendance constitue un parallèle avec les résultats très proches obtenus sur la forme JDD. Ceci pourrait indiquer que nous pouvons décrire la physique obtenue par DMRG et MRCC à l’intérieur de notre forme variationnelle de fonction d’onde. Ceci nous permet ainsi de comparer l’énergétique entre deux solutions différentes (les formes JDD et JAGP) au sein du même cadre théorique, ce qui renforce la fiabilité de nos prédictions.

Les différences d’énergie entre fonctions singulet et triplet JSD sont exploitées pour une comparaison avec les résultats mono-configurationnels déjà existants par méthodes déterministes. Ils trouvent un bon accord avec les estimations obtenues au niveau *coupled cluster*, de l’étude du gap singulet-triplet des acènes par *méthode focal point analysis* [HAJGATÓ et collab., 2011].

Les fonctions JDD et JAGP constituent des ansatz variationnels plus libres suivant les méthodes QMC employées, leur comparaison avec les formes JSD nous a permis de discriminer certaines corrélations faisant défaut dans les modèles mono-configurationnels :

- l'influence du seul niveau LUMO, à l'exclusion des niveaux énergétiques supérieurs (fonction JDD) affecte fortement la densité électronique des systèmes étudiés, avec un impact fort sur la structure nucléaire,
- les corrélations entre niveaux HOMO et LUMO, à l'exclusion des autres (forme JDD), rapprochent la structure des acènes vers une structure semblable à celle du triplet,
- les corrélations avec les niveaux supérieurs au niveau LUMO (modèle JAGP) induisent également des différences de densité électronique, mais géométriquement, ils tendent à ramener la structure nucléaire à l'état optimal obtenu avec un modèle mono-configurationnel, les différences entre JSD et JAGP se présentant surtout sur les liaisons transverses, reliant deux carbones opposés par l'axe de symétrie long de la molécule,

L'étude de la différence $E_{JAGP} - E_{JSD}$ des énergies JAGP et JSD nous conduit à un gain énergétique sensiblement constant en fonction du nombre d'anneaux, et donc présente une tendance à un caractère intensif de cette quantité dans la famille des acènes. Ceci conduit à une énergie de condensation par paire d'électrons tendant vers 0 défavorable à un caractère supraconducteur non conventionnel. Ceci nuance les prévisions de l'étude [KIVELSON et CHAPMAN, 1983] envisageant en 1983 les acènes comme supraconducteurs à une dimension. Cependant l'origine supposée dans cet article de la supraconductivité est *conventionnelle*, basée sur un fort couplage électrons-phonons. Or, nos résultats témoignant d'un fort couplage entre géométrie nucléaire et électronique dans la famille des acènes, les résultats de l'étude de [KIVELSON et CHAPMAN, 1983] ne sont nullement mis en défaut. De plus, cette étude suppose une distorsion de Peierls que nous ne pouvons mettre en doute, toutes nos géométries nucléaires ayant été obtenues avec contrainte de symétrie du groupe D_{2h} . Sur la base de la seule électronique, nous ne pouvons cependant pas envisager de supraconductivité des acènes longs. Par contre l'étude des coefficients linéaires de la géminale et de ceux du facteur de Jastrow nous permet de conclure à un état conducteur. L'étude de ces coefficients offre un cadre théorique pour l'étude de la saturation de conductance étudiée expérimentalement dans [YELIN et collab., 2016].

Nous avons remarqué que par traitement trop partiel des corrélations électroniques (inclusion du seul niveau LUMO dans la forme JDD) de nombreux indices peuvent nous mener sur la piste de l'*open shell* (pondération des orbitales HOMO et LUMO tendant vers un rapport de 1, différences d'occupations électroniques de ces orbitales tendant vers 0, éventualité d'une géométrie favorable). Cependant l'ajout de plus de corrélations (forme JAGP) élimine ces indices. Pour toutes les géométries étudiées, qu'elles soient optimales pour la forme singulet ou triplet, optimisées suivant un ansatz mono-configurationnel, ou multi-configurationnel, l'état électronique de plus basse énergie présente toujours des occupations électroniques de l'état LUMO très faible, nous éloignant des conclusions *open shell*, même sur des géométries optimisées sur un ansatz qui lui est favorable (optimisations structurales du nonacène sous forme JDD, ou du pentacène sous la forme *open shell*). Ces conclusions sont en accord avec celles issues de [HAJGATÓ et collab., 2009], qualifiant l'état *closed shell* des acènes d'état fondamental naturel, plus propice aux tra-

tements post Hartree-Fock que la forme *open shell*. Les méthodes QMC nous permettent de plus d'accéder à des informations sur la géométrie nucléaire des acènes longs, qui est impactée fortement par l'ansatz multi-configurationnel de la fonction d'onde électronique (différences des longueurs des liaisons transverses des acènes longs, par rapport au traitement mono-configurationnel, avec renversement de l'alternance de ces liaisons).

Les diagrammes de Kekulé nous ont permis à plusieurs reprises d'interpréter la dépendance de résultats avec le modèle de fonction d'onde électronique appliqué. Nous avons pu par exemple mettre en parallèle la forme triplet et la forme singulet *open shell* : en considérant le comportement (localisation) de la paire d'électrons non appariés du triplet et celui des électrons occupant les niveaux HOMO et LUMO du singulet *open shell* comme similaire, les schémas de Kekulé conduisent à une *rigidité* comparable des positions diagrammatiques des doubles liaisons dans les deux cas, expliquant le comportement identique de l'alternance des liaisons entre carbones voisins le long de la périphérie de la molécule. Cependant nous n'avons pas envisagé les liaisons *faibles* apparaissant dans un modèle de Dewar, joignant des carbones opposés d'un même hexagone. L'intérêt de ces schémas étudiés par BHATTACHARYA et collab. [2014] est de permettre au schéma d'un acène de présenter plus d'un cycle de Clar (figure 4.2), alors qu'avec les seules doubles liaisons *courtes* entre carbones voisins un schéma de Kekulé ne peut faire apparaître plus d'un cycle.

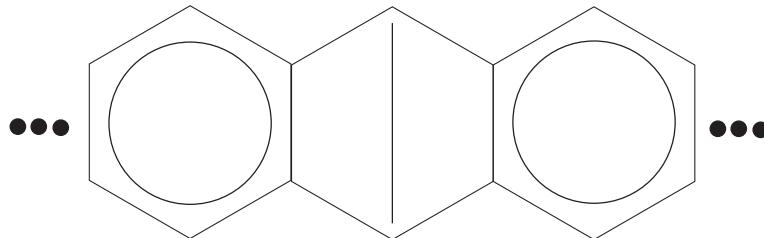


FIGURE 4.2 – Les liaisons *faibles* entre carbones opposés d'un cycle benzénique peuvent permettre des diagrammes dans lesquels apparaissent plus d'un cycle de Clar.

D'un point de vue énergétique, selon un premier raisonnement diagrammatique simple, le sacrifice énergétique induit par une liaison faible au détriment d'une double liaison offre un bénéfice d'autre part grâce à l'augmentation du nombre de sextets de Clar. Cependant cette image naïve ne tient probablement pas suffisamment compte de l'électrostatique, et la liaison faible devrait repousser les électrons des cycles construits sur les hexagones voisins hors des liaisons transverses (figure 4.3)

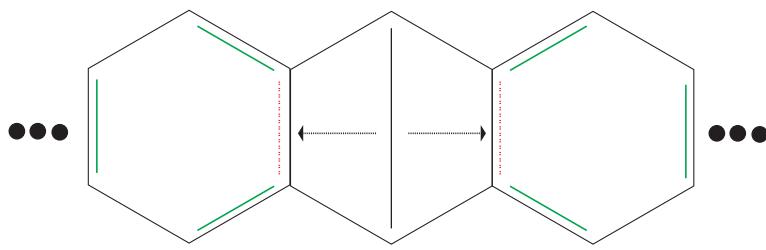


FIGURE 4.3 – Les liaisons faibles induisent une contrainte électrostatique sur les doubles liaisons transverses (en pointillés rouges) détruisant les sextets de Clar. Il ne reste alors que les liaisons périphériques. Image valable pour la fonction JDD.

Nous retrouvons le cas de figure présenté dans la discussion de la géométrie de la forme JDD. Plutôt que des cycles de Clar délocalisant les électrons sur tout un hexagone, pour lequel il en résulterait une géométrie homogène sans alternance des longueurs de liaisons, de tels schémas doivent induire une forte alternance due à des intensités différentes de l'écranage de l'interaction de Coulomb entre carbones voisins (la densité électronique étant plus élevée sur une double liaison que sur une simple).

L'étude [BHATTACHARYA et collab., 2014] présente aussi une énergie de résonance augmentant avec la taille de l'acène, contrairement à la différence $E_{JAGP} - E_{JSD}$ des acènes qui est intensive en nombre d'anneaux (ou d'électrons).

Contrairement à la situation de l'article [BHATTACHARYA et collab., 2014] présentant donc des acènes avec plusieurs cycles de Clars aux positions bien fixées dans leur schéma de Kekulé, nos résultats, qui donnent l'état JAGP toujours plus stable que celui JDD, semblent plutôt indiquer un comportement résonant entre différentes configurations dans lesquelles un unique cycle de Clar s'écoule d'un hexagone à un autre (figure 4.4). Comme la fonction JAGP développe des résonances sur plusieurs états, elle doit favoriser un caractère aromatique plus fort où l'on peut envisager un comportement liquide des sextets de Clar. Cette prédiction est confirmée aussi par les méthodes projectives de Monte Carlo diffusionnel, où la seule contrainte provient des noeuds de la fonction d'onde de départ. Les noeuds de la fonction JAGP sont différents de ceux de la fonction JDD et donnent lieu à une énergie plus basse et donc plus proche de celle du véritable état fondamental.

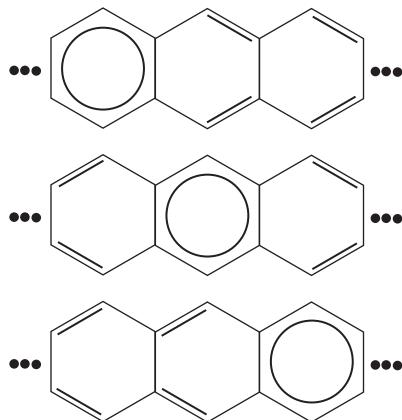


FIGURE 4.4 – Comportement *liquide* des sextet de Clar des acènes.

La différence fondamentale entre le modèle JDD (figure 4.3) et celui JAGP (figure 4.4) est la localisation de deux électrons au centre de la molécule, un sur chaque côté, qui forment une paire faiblement liante dans le JDD et qui minimisent la répulsion Coulombienne locale sur chaque bord. Cette image est contrastée par la délocalisation électronique de la forme résonante JAGP. Le résultat final qui privilégie le caractère aromatique sur celui radical est la conséquence d'un équilibre énergétique qui se développe entre la minimisation de l'énergie Coulombienne et le gain énergétique sur la partie cinétique en provenance de la délocalisation. En définitive, selon les résultats QMC présentés dans cette étude, la seconde quantité (cinétique) l'emporte sur la première (Coulombienne).

Cependant cette image est valable pour les acènes, mais pour les nanorubans à bords zigzag, que l'on obtient en générant de nouvelles rangées de cycles, les schémas se complexifient et à la limite de nanorubans *épais* (tendant asymptotiquement vers le modèle périodique du graphène) une alternance ternaire des cycles de Clar (figure 4.5), à positions fixes, constitue un modèle satisfaisant, reproduisant par exemple les densités électroniques issues d'images STM (*scanning tunneling microscopy*) de nanorubans de graphène [WASSMANN et collab., 2010].

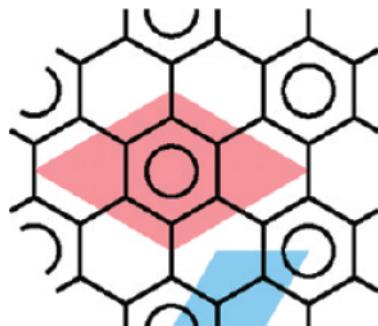


FIGURE 4.5 – Figure extraite de [WASSMANN et collab., 2010] illustrant la périodicité ternaire des sextets de Clar dans les nanorubans de graphène.

Cette étude montre donc que les acènes, dans leur limite 1D, sont très différents des nanorubans à largeur supérieure à l'unité benzénique et il devrait y avoir une transition entre les deux régimes en fonction de l'épaisseur à étudier ultérieurement.

4.2 Perspectives

Les méthodes QMC employées dans cette étude se sont avérées performantes et rapides (relativement à la difficulté de la tâche) dans l'optimisation de fonctions d'onde suivant l'Hamiltonien *ab initio* développé sur tous les électrons en dehors de ceux décrits par le pseudopotentiel. L'optimisation VMC présente de plus une flexibilité avantageuse en ce qui concerne la possibilité d'élargir l'espace variationnel d'une fonction d'onde. Cette possibilité nous permet d'envisager une étude généralisant celle présentée dans cette thèse des fonctions d'onde en intégrant progressivement dans la fonction d'onde les niveaux 2, 3, ..., N niveaux au-dessus du LUMO afin d'étudier l'effet individuel de chaque niveau sur les formes intermédiaires entre le JDD et le JAGP.

Cette étude permettrait en particulier d'observer, par différence entre résultats à différents niveaux de théorie, de quelle manière agit chaque nouvelle configuration et avec quelles autres elle résonne. Ceci permettrait aussi de comprendre de quelle manière l'augmentation du niveau de théorie cesse de s'accorder avec les résultats DMRG de [HACHMANN et collab., 2007] (résultats compatibles avec un singulet *open shell* à quinze anneaux) pour se rapprocher des conclusions de [HAJGATÓ et collab., 2009] (perte des occupations macroscopiques des niveaux au-dessus de l'HOMO).

Ces mêmes occupations macroscopiques ont servi d'explication pour la forte réactivité des acènes [HACHMANN et collab., 2007]. Nous mettons ce caractère multi-radical en question, mais les acènes n'en restent pas moins réactifs. Expérimentalement des stratégies de fonctionnalisation se sont avérées efficaces pour réduire cette réactivité [PAYNE et collab., 2005]. Il serait donc utile par la suite d'étudier l'effet de l'approche d'éléments extérieurs sur un acène.

Concernant les géométries, nous avons optimisé les structures des acènes en conservant les symétries du groupe D_{2h} . Or, l'étude de KIVELSON et CHAPMAN [1983] envisage des distorsions de Peierls. S'il est communément admis que les acènes n'en exhibent pas [ANTHONY, 2008; ZADE et BENDIKOV, 2010], l'effet de l'impact d'un modèle de fonction d'onde à haut niveau de détail des corrélations électroniques sur de possibles distorsions brisant les symétries n'a pas encore été étudié.

Nous avons aussi étudié l'état excité 1L_a de l'anthracène. L'intérêt de cette excitation n'est pas moindre pour les acènes plus longs puisqu'elle intervient dans les processus de fission du singulet décrits par ZIMMERMAN et collab. [2010] dans le pentacène et dont l'intérêt est conséquent dans les applications au domaine photovoltaïque. Une étude systématique de cette excitation pourrait être profitable, surtout compte tenu de l'importance

d'une bonne description de la géométrie nucléaire pour obtenir des résultats corrects. Au-delà de la molécule isolée, une étude des acènes plongés dans un environnement devrait être réalisée en observant avec soin les effets environnementaux sur la géométrie, ainsi que sur les densités électroniques ou de spin. Ceci pourrait être utile à l'élaboration de modèles théorique cadrant les expériences [SAKUMA et collab., 2016] produisant les phénomènes de fission du singulet recherchés sur des dimères de pentacène.

Enfin, l'étude des acènes ouvre la voie vers l'étude des nanorubans de graphène. La forme zigzag monohydrogénée a suscité un fort enthousiasme depuis l'étude de SON et collab. [2006], modéré par de nombreux résultats négatifs par la suite (reconstruction des bords, effets magnétiques minimes et affectés par l'environnement, réactivité...). Cependant il serait utile de voir si l'étude [WASSMANN et collab., 2010], effectuée sur un très large panel de nanorubans, offrant une vision diagrammatique très élaborée à partir des cycles de Clar, est compatible avec les résultats que l'on obtiendrait avec une description approfondie des corrélations électroniques, en particulier sur les effets de bords. Ceci peut être envisagé en plongeant l'étude effectuée sur les acènes dans un cadre plus large, en étudiant des nanorubans (avec conditions périodiques, ou bien des molécules constituant en des segments) par méthode QMC.

En particulier une telle étude partant des acènes et leur donnant une épaisseur pourrait permettre d'observer une transition d'un état *liquide de sextets de Clar* vers un état où ces sextets sont figés à des positions fixées avec alternance ternaire le long d'une rangée.

Annexe A

Table des résultats de simulations QMC

Nous présentons la synthèse des résultats présentés dans la partie 3, présentant les énergies des fonctions d'onde des acènes étudiés dans les formes JSD, JDD et JAGP (se reporter à la section 3.3 pour les détails de ces fonctions), avec précision de l'origine de la structure (DFT sur fonctionnelle B3LYP ou optimisation structurale VMC).

Forme de fonction	JSD	JAGP jusqu'au LUMO	JAGP <i>complet</i>
Anthracène singulet (VMC) Géométrie QMC	-85.4518(5) Ha.	-85.45523(19) Ha.	-85.4648(4) Ha.
Anthracène singulet (LRDMC) Géométrie QMC	-85.6226(7) Ha.	-85.6260(8) Ha.	-85.6288(6) Ha.
Anthracène triplet (VMC) Géométrie QMC	-85.3699(5) Ha.	***	-85.3801(2) Ha.
Anthracène triplet (LRDMC) Géométrie QMC	-85.5440(7) Ha.	***	-85.5480(7) Ha.
Tétracène singulet (VMC) Géométrie B3LYP	-109.3501(5) Ha.	-109.3551(3) Ha.	-109.3646(3) Ha.
Tétracène singulet (LRDMC) Géométrie B3LYP	-109.5677(9) Ha.	-109.5691(10) Ha.	-109.5756(11) Ha.
Tétracène triplet (VMC) Géométrie B3LYP	-109.2920(4) Ha.	***	-109.3045(5) Ha.
Tétracène triplet (LRDMC) Géométrie B3LYP	-109.5121(10) Ha.	***	-109.5173(8) Ha.
Pentacène singulet (VMC) Géométrie QMC	-133.2474(4) Ha.	-133.2495(3) Ha.	-133.2613(3) Ha.
Pentacène singulet (LRDMC) Géométrie QMC	-133.514(3)Ha.	-133.5175(7) Ha.	-133.5216(12) Ha.
Pentacène triplet (VMC) Géométrie QMC	-133.2063(5) Ha.	***	-133.2181(12) Ha.
Pentacène triplet (LRDMC) Géométrie QMC	-133.472(2) Ha.	***	-133.4752(8)Ha.

Hexacène singulet (VMC) Géométrie B3LYP	-157.1339(7) Ha.	-157.1366(4) Ha.	-157.1460(4) Ha.
Hexacène singulet (LRDMC) Géométrie B3LYP	-157.4581(10)Ha.	-157.4602(9)Ha.	-157.4666(13)Ha.
Hexacène triplet (VMC) Géométrie B3LYP	-157.1029(7) Ha.	***	***
Hexacène triplet (LRDMC) Géométrie B3LYP	-157.4581(10) Ha.	***	***
Heptacène singulet (VMC) Géométrie QMC	-181.0201(5) Ha.	-181.0241(5) Ha.	-181.0360(5) Ha.
Heptacène singulet (LRDMC) Géométrie QMC	-181.4010(19) Ha.	-181.4055(15) Ha.	-181.4127(24) Ha.
Heptacène triplet (VMC) Géométrie QMC	-180.9973(11) Ha.	***	***
Heptacène triplet (LRDMC) Géométrie QMC	-181.384(2) Ha.	***	***
Octacène singulet (VMC) Géométrie B3LYP	-204.9276(6) Ha.	-204.9317(5) Ha.	-204.9436(6) Ha.
Octacène singulet (LRDMC) Géométrie B3LYP	-205.3456(18) Ha.	-205.3434(25) Ha.	-205.3527(15) Ha.
Octacène triplet (VMC) Géométrie B3LYP	-204.9096(6) Ha.	***	***
Octacène triplet (LRDMC) Géométrie B3LYP	-205.8276(22) Ha.	***	***
Nonacène singulet (VMC) Géométrie B3LYP	-228.8117(7) Ha.	-228.8204(6) Ha.	-228.8285(5) Ha.
Nonacène singulet (LRDMC) Géométrie B3LYP	-229.2855(26)Ha.	-229.2895(23)Ha.	***
Nonacène triplet (VMC) Géométrie B3LYP	-228.8055(14) Ha.	***	***
Nonacène triplet (LRDMC) Géométrie B3LYP	-230.599(6)Ha.	***	***
Nonacène singulet (VMC) Géométrie QMC	-228.8243(6) Ha.	-228.8289(7) Ha.	-228.8442(6) Ha.
Nonacène triplet (VMC) Géométrie QMC	-228.8176(7) Ha.	***	***

Annexe B

Données du pseudopotentiel

Nous rappelons la décomposition (section 2.2) du pseudopotentiel en une composante locale autour de chaque noyau

$$V_i^{loc}(\mathbf{r}) = -\frac{Z_{eff}}{r} + \sum_{k=1}^{N_{loc}} \chi_k \frac{e^{-\alpha_k r^2}}{r^{2-n_k}} \quad (\text{B.1})$$

avec Z_{eff} la charge effective du noyau écranté par les électrons de coeur, et $\chi_k, \alpha_k, \beta, n_k$ des paramètres optimaux extraits de BURKATZKI et collab. [2007], et N_{loc} le rang de coupure de la somme, et une composante résolue en moment angulaire centrée elle aussi autour de chaque noyau

$$V_i^{ang}(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{L_{max}} \left(\sum_{k=1}^{N_{ang}} \chi_k \frac{e^{-\alpha_k r^2}}{r^{2-n_k}} \right) \sum_{m=-l}^l |lm\rangle\langle lm| \quad (\text{B.2})$$

où l varie sur les moments angulaires jusqu'à la coupure L_{max} , $\chi_k, \alpha_k, \beta, n_k$ sont des paramètres optimaux extraits de l'article BURKATZKI et collab. [2007], et N_{ang} est le rang de coupure de la somme, $|lm\rangle\langle lm|$ est le projecteur de moment angulaire l et de moment magnétique m .

Nous avons autour de chaque site carbone :

$$\begin{aligned} V_C^{loc}(\mathbf{r}) &= -\frac{4.0}{r} + 4.0 \frac{e^{-8.35973821r^2}}{r} + 33.43895285 \cdot r e^{-4.48361888r^2} - 19.17537323 e^{-3.93831258r^2} \\ V_C^{ang}(\mathbf{r}) &= |0\rangle\langle 0| \cdot 22.55164191 e^{-5.02991637r^2} \end{aligned}$$

et autour de chaque site hydrogène

$$V_H^{loc}(\mathbf{r}) = -\frac{1.0}{r} + 1.0 \frac{e^{-10.0r^2}}{r} + 10.0 \cdot r e^{-9.872559446615r^2} - 7.556924974646 e^{-10.258560602196r^2}.$$

Chaque carbone apportera 4 électrons de valence au lieu de 6, tandis que pour les hydrogènes la seule fonction du pseudopotentiel est de supprimer les divergences dans la variance du potentiel Coulombien, ainsi chaque hydrogène fournit toujours un électron de valence.

Annexe C

Paramètres des fonctions d'onde

Géométries

Nous présentons ici les géométries employées pour les différentes fonctions d'onde des acènes. Les positions sont exprimées en multiples du rayon de Bohr a_0 .

Anthracène singulet (optimisation QMC JSD)			Anthracène triplet (optimisation DFT B3LYP cc-pVTZ))		
C	2.298980772487428	1.346058157004358	C	2.35010657765842	1.35764270638049
C	2.298980772487428	-1.346058157004358	C	2.35010657765842	-1.35764270638049
C	-2.285478125196325	1.352977479765208	C	-2.33430039871181	1.35500320898338
C	-2.285478125196325	-1.352977479765208	C	-2.33430039871181	-1.35500320898338
C	1.084849502791222E-02	2.633966911766890	C	9.110264157892589E-003	2.64963454418155
H	8.931655863718500E-03	4.675049307985863	H	8.581884188730860E-003	4.68710842272527
C	1.084849502791222E-02	-2.633966911766890	C	9.110264157892589E-003	-2.64963454418155
H	8.931655863718500E-03	-4.675049307985863	H	8.581884188730860E-003	-4.68710842272527
C	4.666384769195768	2.644906417780530	C	4.64271711536508	2.61573751359768
C	6.875189806112459	1.342166781950651	C	6.94776872058301	1.29461532620830
C	6.875189806112459	-1.342166781950651	C	6.94776872058301	-1.29461532620830
C	4.666384769195768	-2.644906417780530	C	4.64271711536508	-2.61573751359768
C	-4.648805111171691	2.645815334428023	C	-4.62534935551386	2.62189797111198
C	-6.853184381740578	1.343601770850545	C	-6.92697009190210	1.29545442285025
C	-6.853184381740578	-1.343601770850545	C	-6.92697009190210	-1.29545442285025
C	-4.648805111171691	-2.645815334428023	C	-4.62534935551386	-2.62189797111198
H	4.668162694871761	4.687164249115173	H	4.64406200301670	4.65414592168002
H	-4.654472017280170	4.679195471612389	H	-4.63308101877481	4.65763016245641
H	4.668162694871761	-4.687164249115173	H	4.64406200301670	-4.65414592168002
H	-4.654472017280170	-4.679195471612389	H	-4.63308101877481	-4.65763016245641
H	8.650507900769522	2.347629372237872	H	8.70111774917401	2.33194798575604
H	8.650507900769522	-2.347629372237872	H	8.70111774917401	-2.33194798575604
H	-8.632296768960286	2.343357921377261	H	-8.67899375926240	2.33110505989193
H	-8.632296768960286	-2.343357921377261	H	-8.67899375926240	-2.33110505989193

Anthracène 1L_a (optimisation QMC)		
C	2.31077173734488	1.35540619409980
C	2.31077173734488	-1.35540619409980
C	-2.34161191767650	1.35405039153707
C	-2.34161191767650	-1.35405039153707
C	-1.761918370401970E-002	2.63667453383045
H	-1.439332623363340E-002	4.67854765738487
C	-1.761918370401970E-002	-2.63667453383045
H	-1.439332623363340E-002	-4.67854765738487
C	4.63556732949961	2.62896560629895
C	6.91377272596263	1.30925199352773
C	6.91377272596263	-1.30925199352773
C	4.63556732949961	-2.62896560629895
C	-4.66676092767821	2.62716937424132
C	-6.9440947624100	1.30861155722709
C	-6.9440947624100	-1.30861155722709
C	-4.66676092767821	-2.62716937424132
H	4.64202139909342	4.66843752222172
H	-4.67028264207237	4.66968297896144
H	4.64202139909342	-4.66843752222172
H	-4.67028264207237	-4.66968297896144
H	8.67915467914533	2.32715611294397
H	8.67915467914533	-2.32715611294397
H	-8.70880485057679	2.32803644627549
H	-8.70880485057679	-2.32803644627549
Tétracène singulet (optimisation DFT B3LYP cc-pVTZ)		
C	0.0000000000000000E+00	1.3660483941999990
C	0.0000000000000000E+00	-1.3660483941999990
C	2.3237122442000022	2.6454036530999981
C	2.3237122442000022	-2.6454036530999981
C	-2.3237122442000022	2.6454036530999981
C	-2.3237122442000022	-2.6454036530999981
C	4.6072903722999960	1.3657824263000002
C	4.6072903722999960	-1.3657824263000002
C	-4.6072903722999960	1.3657824263000002
C	-4.6072903722999960	-1.3657824263000002
C	6.9811860513999993	2.6503612320999985
C	6.9811860513999993	-2.6503612320999985
C	-6.9811860513999993	2.6503612320999985
C	-6.9811860513999993	-2.6503612320999985
C	9.1927773592000083	1.3462239845999992
C	9.1927773592000083	-1.3462239845999992
C	-9.1927773592000083	1.3462239845999992
C	-9.1927773592000083	-1.3462239845999992
H	2.3249155126000007	4.6915612237999996
H	2.3249155126000007	-4.6915612237999996
H	-2.3249155126000007	4.6915612237999996
H	-2.3249155126000007	-4.6915612237999996
H	6.9843358962000017	4.6950184335999960
H	6.9843358962000017	-4.6950184335999960
H	-6.9843358962000017	4.6950184335999960
H	-6.9843358962000017	-4.6950184335999960
H	10.9734596933000006	2.3474653995999989
H	10.9734596933000006	-2.3474653995999989
H	-10.9734596933000006	2.3474653995999989
H	-10.9734596933000006	-2.3474653995999989
Tétracène triplet (optimisation DFT B3LYP cc-pVTZ)		
C	0.0000000000000000E+000	1.37329672540537
C	0.0000000000000000E+000	-1.37329672540537
C	2.31409820641922	2.64114814273323
C	2.31409820641922	-2.64114814273323
C	-2.31409820641922	2.64114814273323
C	-2.31409820641922	-2.64114814273323
C	4.67434743092227	1.34944435610073
C	4.67434743092227	-1.34944435610073
C	-4.67434743092227	1.34944435610073
C	-4.67434743092227	-1.34944435610073
C	6.98844747241233	2.62749981665826
C	6.98844747241233	-2.62749981665826
C	-6.98844747241233	2.62749981665826
C	-6.98844747241233	-2.62749981665826
C	9.26107811132014	1.31381254743588
C	9.26107811132014	-1.31381254743588
C	-9.26107811132014	1.31381254743588
C	-9.26107811132014	-1.31381254743588
H	2.32092596155449	4.68685826534701
H	2.32092596155449	-4.68685826534701
H	-2.32092596155449	4.68685826534701
H	-2.32092596155449	-4.68685826534701
H	6.99406548898254	4.67222248918189
H	6.99406548898254	-4.67222248918189
H	-6.99406548898254	4.67222248918189
H	-6.99406548898254	-4.67222248918189
H	11.0277521312460	2.33845386095702
H	11.0277521312460	-2.33845386095702
H	-11.0277521312460	2.33845386095702
H	-11.0277521312460	-2.33845386095702

Pentacène singulet (optimisation QMC)			Pentacène triplet (optimisation DFT B3LYP cc-pVTZ)		
C	0.00000000000000000000E+00	2.64747767017748981	C	0.00000000000000000000E+00	2.64084848304994990
C	0.00000000000000000000E+00	-2.64747767017748981	C	2.33322508480762014	1.36889881508650002
C	2.30153524618524985	1.36144033578738011	C	2.33322508480762014	-1.36889881508650002
C	2.30153524618524985	-1.36144033578738011	C	-2.33322508480762014	1.36889881508650002
C	-2.30153524618524985	1.36144033578738011	C	-2.33322508480762014	-1.36889881508650002
C	-2.30153524618524985	-1.36144033578738011	C	4.6199680626979028	2.63832538652602011
C	4.63873803404584972	2.64631171270332999	C	4.6199680626979028	-2.63832538652602011
C	4.63873803404584972	-2.64631171270332999	C	-4.6199680626979028	2.63832538652602011
C	-4.63873803404584972	2.64631171270332999	C	-4.6199680626979028	-2.63832538652602011
C	6.90498624953859963	1.36534270365710997	C	6.96328077230347997	1.34417618840574993
C	6.90498624953859963	-1.36534270365710997	C	6.96328077230347997	-1.34417618840574993
C	-6.90498624953859963	1.36534270365710997	C	-6.96328077230347997	1.34417618840574993
C	-6.90498624953859963	-1.36534270365710997	C	9.289518743265084	2.62697743145661011
C	9.29088585072224049	2.65385293470825978	C	9.289518743265084	-2.62697743145661011
C	9.29088585072224049	-2.65385293470825978	C	-9.289518743265084	2.62697743145661011
C	-9.29088585072224049	2.65385293470825978	C	-9.289518743265084	-2.62697743145661011
C	-9.29088585072224049	-2.65385293470825978	C	11.5406611101288998	1.32330001210163006
C	11.4895199884903008	1.35394992927412994	C	11.5406611101288998	-1.32330001210163006
C	11.4895199884903008	-1.35394992927412994	C	-11.5406611101288998	1.32330001210163006
C	-11.4895199884903008	1.35394992927412994	C	-11.5406611101288998	-1.32330001210163006
C	-11.4895199884903008	-1.35394992927412994	H	13.2698269485926996	2.34535289762558019
H	13.2698269485926996	2.34535289762558019	H	13.3062084396095006	2.34177270626397016
H	13.2698269485926996	-2.34535289762558019	H	13.3062084396095006	-2.34177270626397016
H	-13.2698269485926996	2.34535289762558019	H	-13.3062084396095006	2.34177270626397016
H	-13.2698269485926996	-2.34535289762558019	H	0.00000000000000000000E+00	4.68847457276462976
H	0.00000000000000000000E+00	-4.68847457276462976	H	0.00000000000000000000E+00	-4.688324558782453959
H	4.63538583166223006	4.68918349231413956	H	4.62165488271893032	4.67949171971424960
H	4.63538583166223006	-4.68918349231413956	H	4.62165488271893032	-4.67949171971424960
H	-4.63538583166223006	4.68918349231413956	H	-4.62165488271893032	4.67949171971424960
H	-4.63538583166223006	-4.68918349231413956	H	9.28496582866725007	4.66820104349188014
H	9.29011961645421991	4.69422312710891010	H	9.28496582866725007	-4.66820104349188014
H	9.29011961645421991	-4.69422312710891010	H	-9.28496582866725007	4.66820104349188014
H	-9.29011961645421991	4.69422312710891010	H	-9.28496582866725007	-4.66820104349188014
Hexacène singulet (optimisation DFT B3LYP cc-pVTZ)			Hexacène triplet (optimisation DFT B3LYP cc-pVTZ)		
C	0.00000000000000000000E+00	1.37437156084722001	C	0.00000000000000000000E+00	1.37900609944025
C	0.00000000000000000000E+00	-1.37437156084722001	C	0.00000000000000000000E+00	-1.37900609944025
C	2.31780455574864996	2.65176575907808987	C	2.31062012489861	2.64729097954931
C	2.31780455574864996	-2.65176575907808987	C	2.31062012489861	-2.64729097954931
C	-2.31780455574864996	2.65176575907808987	C	-2.31062012489861	2.64729097954931
C	-2.31780455574864996	-2.65176575907808987	C	-2.31062012489861	-2.64729097954931
C	4.61481082295115019	1.37332972625665994	C	4.66073039213434	1.36789369160790
C	4.61481082295115019	-1.37332972625665994	C	4.66073039213434	-1.36789369160790
C	-4.61481082295115019	1.37332972625665994	C	-4.66073039213434	1.36789369160790
C	-4.61481082295115019	-1.37332972625665994	C	-4.66073039213434	-1.36789369160790
C	6.95618634458648000	2.65017317269325003	C	6.95155326974164	2.63822564171304
C	6.95618634458648000	-2.65017317269325003	C	6.95155326974164	-2.63822564171304
C	-6.95618634458648000	2.65017317269325003	C	-6.95155326974164	2.63822564171304
C	-6.95618634458648000	-2.65017317269325003	C	-6.95155326974164	-2.63822564171304
C	9.22684778826599050	1.3712949453389008	C	9.28333940655298	1.35287223650042
C	9.22684778826599050	-1.3712949453389008	C	9.28333940655298	-1.35287223650042
C	-9.22684778826599050	1.3712949453389008	C	-9.28333940655298	1.35287223650042
C	-9.22684778826599050	-1.3712949453389008	C	11.6234332191690	2.63728088295589
C	11.6085646127451998	2.65410117688699998	C	11.6234332191690	-2.63728088295589
C	11.6085646127451998	-2.65410117688699998	C	-11.6234332191690	2.63728088295589
C	-11.6085646127451998	2.65410117688699998	C	-11.6234332191690	-2.63728088295589
C	-11.6085646127451998	-2.65410117688699998	C	13.8631230329360	1.33013119316592
C	13.8148431348241001	1.35002630296553994	C	13.8631230329360	-1.33013119316592
C	-13.8148431348241001	1.35002630296553994	C	-13.8631230329360	1.33013119316592
C	-13.8148431348241001	-1.35002630296553994	C	-13.8631230329360	-1.33013119316592
H	2.31842622053077996	4.69762108736501993	H	2.31340511276588	4.69319748894658
H	2.31842622053077996	-4.69762108736501993	H	2.31340511276588	-4.69319748894658
H	-2.31842622053077996	4.69762108736501993	H	-2.31340511276588	4.69319748894658
H	-2.31842622053077996	-4.69762108736501993	H	-2.31340511276588	-4.69319748894658
H	6.95832318131236960	4.69619632917841034	H	6.95587598423815	4.68441583348558
H	6.95832318131236960	-4.69619632917841034	H	6.95587598423815	-4.68441583348558
H	-6.95832318131236960	4.69619632917841034	H	-6.95587598423815	4.68441583348558
H	-6.95832318131236960	-4.69619632917841034	H	-6.95587598423815	-4.68441583348558
H	11.6122934039459995	4.69870265026615019	H	11.6262487934400	4.68202508520111
H	11.6122934039459995	-4.69870265026615019	H	11.6262487934400	-4.68202508520111
H	-11.6122934039459995	4.69870265026615019	H	-11.6262487934400	4.68202508520111
H	-11.6122934039459995	-4.69870265026615019	H	-11.6262487934400	-4.68202508520111
H	15.5969446590121006	2.34863676676323019	H	15.6372751917986	2.34235203140764
H	15.5969446590121006	-2.34863676676323019	H	15.6372751917986	-2.34235203140764
H	-15.5969446590121006	2.34863676676323019	H	-15.6372751917986	2.34235203140764
H	-15.5969446590121006	-2.34863676676323019	H	-15.6372751917986	-2.34235203140764

Heptacène singulet (optimisation QMC)			Heptacène triplet (optimisation DFT B3LYP cc-pVTZ)		
C	0.0000000000000000E+00	2.64784013276063979	C	0.0000000000000000E+000	2.65218672825730
C	0.0000000000000000E+00	-2.64784013276063979	C	0.0000000000000000E+000	-2.65218672825730
C	2.31170905566807994	1.37089769395570005	C	2.31905471306779	1.37547044846532
C	2.31170905566807994	-1.37089769395570005	C	2.31905471306779	-1.37547044846532
C	-2.31170905566807994	1.37089769395570005	C	-2.31905471306779	1.37547044846532
C	-2.31170905566807994	-1.37089769395570005	C	-2.31905471306779	-1.37547044846532
C	4.64626085936941013	2.64517675834007981	C	4.61070570152219	2.64509724916847
C	4.64626085936941013	-2.64517675834007981	C	4.61070570152219	-2.64509724916847
C	-4.64626085936941013	2.64517675834007981	C	-4.61070570152219	2.64509724916847
C	-4.64626085936941013	-2.64517675834007981	C	-4.61070570152219	-2.64509724916847
C	6.93409756051480031	1.37010642819767003	C	6.95312723117759	1.36279958772350
C	6.93409756051480031	-1.37010642819767003	C	6.95312723117759	-1.36279958772350
C	-6.93409756051480031	1.37010642819767003	C	-6.95312723117759	1.36279958772350
C	-6.93409756051480031	-1.37010642819767003	C	-6.95312723117759	-1.36279958772350
C	9.29239709444800077	2.64688117005349000	C	9.24733127936994	2.63221815142658
C	9.29239709444800077	-2.64688117005349000	C	9.24733127936994	-2.63221815142658
C	-9.29239709444800077	2.64688117005349000	C	-9.24733127936994	2.63221815142658
C	-9.29239709444800077	-2.64688117005349000	C	-9.24733127936994	-2.63221815142658
C	11.5499356610791004	1.36901563001781001	C	11.5625009948412	1.34881191117305
C	11.5499356610791004	-1.36901563001781001	C	11.5625009948412	-1.34881191117305
C	-11.5499356610791004	1.36901563001781001	C	-11.5625009948412	1.34881191117305
C	-11.5499356610791004	-1.36901563001781001	C	-11.5625009948412	-1.34881191117305
C	13.9454169015080005	2.65224351289309013	C	13.9076308901794	2.63434424184094
C	13.9454169015080005	-2.65224351289309013	C	13.9076308901794	-2.63434424184094
C	-13.9454169015080005	2.65224351289309013	C	-13.9076308901794	2.63434424184094
C	-13.9454169015080005	-2.65224351289309013	C	-13.9076308901794	-2.63434424184094
C	16.1445873716273987	1.35764806814081007	C	16.1382064463437	1.33235792710603
C	16.1445873716273987	-1.35764806814081007	C	16.1382064463437	-1.33235792710603
C	-16.1445873716273987	1.35764806814081007	C	-16.1382064463437	1.33235792710603
C	-16.1445873716273987	-1.35764806814081007	C	-16.1382064463437	-1.33235792710603
H	17.9278178589794983	2.35304590120613000	H	17.9123230931258	2.33713086008103
H	17.9278178589794983	-2.35304590120613000	H	17.9123230931258	-2.33713086008103
H	-17.9278178589794983	2.35304590120613000	H	-17.9123230931258	2.33713086008103
H	-17.9278178589794983	-2.35304590120613000	H	-17.9123230931258	-2.33713086008103
H	13.9510909512171999	4.69336501366831982	H	13.9125687311706	4.67329580492962
H	13.9510909512171999	-4.69336501366831982	H	-13.9125687311706	-4.67329580492962
H	-13.9510909512171999	4.69336501366831982	H	-13.9125687311706	4.67329580492962
H	-13.9510909512171999	-4.69336501366831982	H	-13.9125687311706	-4.67329580492962
H	0.0000000000000000E+00	4.69496239206798016	H	0.0000000000000000E+000	4.69581411157553
H	0.0000000000000000E+00	-4.69496239206798016	H	0.0000000000000000E+000	-4.69581411157553
H	4.64707941942806002	4.69079317829076992	H	4.61964350518364	4.68722842736670
H	4.64707941942806002	-4.69079317829076992	H	4.61964350518364	-4.68722842736670
H	-4.64707941942806002	4.69079317829076992	H	-4.61964350518364	4.68722842736670
H	-4.64707941942806002	-4.69079317829076992	H	-4.61964350518364	-4.68722842736670
H	9.29496755385071083	4.69067428589687996	H	9.25928080460108	4.67420013174747
H	9.29496755385071083	-4.69067428589687996	H	9.25928080460108	-4.67420013174747
H	-9.29496755385071083	4.69067428589687996	H	-9.25928080460108	4.67420013174747
H	-9.29496755385071083	-4.69067428589687996	H	-9.25928080460108	-4.67420013174747

Octacène singulet (optimisation B3LYP cc-pVTZ)			Octacène triplet (optimisation DFT B3LYP cc-pVTZ)		
C	0.0000000000000000E+00	1.3767152297000004	C	0.0000000000000000E+000	1.38337443850000
C	0.0000000000000000E+00	-1.3767152297000004	C	0.0000000000000000E+000	-1.38337443850000
C	2.3214292651999993	2.6466358680000017	C	2.31089160010000	2.64773040170000
C	2.3214292651999993	-2.6466358680000017	C	2.31089160010000	-2.64773040170000
C	-2.3214292651999993	2.6466358680000017	C	-2.31089160010000	2.64773040170000
C	-2.3214292651999993	-2.6466358680000017	C	-2.31089160010000	-2.64773040170000
C	4.6299669085000014	1.3757759882000002	C	4.66749913640000	1.37308972020000
C	4.6299669085000014	-1.3757759882000002	C	4.66749913640000	-1.37308972020000
C	-4.6299669085000014	1.3757759882000002	C	-4.66749913640000	1.37308972020000
C	-4.6299669085000014	-1.3757759882000002	C	-4.66749913640000	-1.37308972020000
C	6.9639843292999966	2.6466938747999996	C	6.94701833420000	2.64221893890000
C	6.9639843292999966	-2.6466938747999996	C	6.94701833420000	-2.64221893890000
C	-6.9639843292999966	2.6466938747999996	C	-6.94701833420000	2.64221893890000
C	-6.9639843292999966	-2.6466938747999996	C	-6.94701833420000	-2.64221893890000
C	9.2550744378999940	1.3740516464000010	C	9.30336753340000	1.35927331620000
C	9.2550744378999940	-1.3740516464000010	C	9.30336753340000	-1.35927331620000
C	-9.2550744378999940	1.3740516464000010	C	-9.30336753340000	1.35927331620000
C	-9.2550744378999940	-1.3740516464000010	C	-9.30336753340000	-1.35927331620000
C	11.607287623499995	2.6457851720000007	C	11.6005778166000	2.63774886910000
C	11.607287623499995	-2.6457851720000007	C	11.6005778166000	-2.63774886910000
C	-11.607287623499995	2.6457851720000007	C	-11.6005778166000	2.63774886910000
C	-11.607287623499995	-2.6457851720000007	C	-11.6005778166000	-2.63774886910000
C	13.872393204499998	1.3714591008999989	C	13.9141900100000	1.35456375100000
C	13.872393204499998	-1.3714591008999989	C	13.9141900100000	-1.35456375100000
C	-13.872393204499998	1.3714591008999989	C	-13.9141900100000	1.35456375100000
C	-13.872393204499998	-1.3714591008999989	C	-13.9141900100000	-1.35456375100000
C	16.2610620849999989	2.6517192590000005	C	16.2685940261000	2.64090871200000
C	16.2610620849999989	-2.6517192590000005	C	16.2685940261000	-2.64090871200000
C	-16.2610620849999989	2.6517192590000005	C	-16.2685940261000	2.64090871200000
C	-16.2610620849999989	-2.6517192590000005	C	-16.2685940261000	-2.64090871200000
C	18.4609865992000017	1.3512081605999993	C	18.4945412711000	1.33484179280000
C	18.4609865992000017	-1.3512081605999993	C	18.4945412711000	-1.33484179280000
C	-18.4609865992000017	1.3512081605999993	C	-18.4945412711000	1.33484179280000
C	-18.4609865992000017	-1.3512081605999993	C	-18.4945412711000	-1.33484179280000
H	2.3242661173000010	4.6953101684999983	H	2.31547048500000	4.69611436950000
H	2.3242661173000010	-4.6953101684999983	H	2.31547048500000	-4.69611436950000
H	-2.3242661173000010	4.6953101684999983	H	-2.31547048500000	4.69611436950000
H	-2.3242661173000010	-4.6953101684999983	H	-2.31547048500000	-4.69611436950000
H	6.9673934042000008	4.6955821136999956	H	6.95515247380000	4.68963160090000
H	6.9673934042000008	-4.6955821136999956	H	6.95515247380000	-4.68963160090000
H	-6.9673934042000008	4.6955821136999956	H	-6.95515247380000	4.68963160090000
H	-6.9673934042000008	-4.6955821136999956	H	-6.95515247380000	-4.68963160090000
H	11.612567353999994	4.6951234835999976	H	11.6055816658000	4.68624642630000
H	11.612567353999994	-4.6951234835999976	H	11.6055816658000	-4.68624642630000
H	-11.612567353999994	4.6951234835999976	H	-11.6055816658000	4.68624642630000
H	-11.612567353999994	-4.6951234835999976	H	-11.6055816658000	-4.68624642630000
H	16.264464057299997	4.6992033459000000	H	16.2787490119000	4.69008828930000
H	16.264464057299997	-4.6992033459000000	H	16.2787490119000	-4.69008828930000
H	-16.264464057299997	4.6992033459000000	H	-16.2787490119000	4.69008828930000
H	-16.264464057299997	-4.6992033459000000	H	-16.2787490119000	-4.69008828930000
H	20.2486172929000006	2.3462572184999991	H	20.2768994386000	2.34261300310000
H	20.2486172929000006	-2.3462572184999991	H	20.2768994386000	-2.34261300310000
H	-20.2486172929000006	2.3462572184999991	H	-20.2768994386000	2.34261300310000
H	-20.2486172929000006	-2.3462572184999991	H	-20.2768994386000	-2.34261300310000

Nonacène singulet (optimisation QMC JAGP)			Nonacène triplet (optimisation DFT B3LYP cc-pVTZ)		
C	0.0000000000000000E+00	2.6568962510000004	C	0.0000000000000000E+000	2.65461152940601
C	0.0000000000000000E+00	-2.6568962510000004	C	0.0000000000000000E+000	-2.65461152940601
C	2.3209076387000005	1.3807616168000009	C	2.32575253869222	1.38083330962195
C	2.3209076387000005	-1.3807616168000009	C	2.32575253869222	-1.38083330962195
C	-2.3209076387000005	1.3807616168000009	C	-2.32575253869222	1.38083330962195
C	-2.3209076387000005	-1.3807616168000009	C	-2.32575253869222	-1.38083330962195
C	4.6505427465000021	2.6561880482000021	C	4.60791133806175	2.65018754630682
C	4.6505427465000021	-2.6561880482000021	C	4.60791133806175	-2.65018754630682
C	-4.6505427465000021	2.6561880482000021	C	-4.60791133806175	2.65018754630682
C	-4.6505427465000021	-2.6561880482000021	C	-4.60791133806175	-2.65018754630682
C	6.9617740837999996	1.3795451846999998	C	6.96427359610545	1.37105562238728
C	6.9617740837999996	-1.3795451846999998	C	6.96427359610545	-1.37105562238728
C	-6.9617740837999996	1.3795451846999998	C	-6.96427359610545	1.37105562238728
C	-6.9617740837999996	-1.3795451846999998	C	-6.96427359610545	-1.37105562238728
C	9.3035460112999992	2.6544469353000020	C	9.23837428172073	2.64203776456452
C	9.3035460112999992	-2.6544469353000020	C	9.23837428172073	-2.64203776456452
C	-9.3035460112999992	2.6544469353000020	C	-9.23837428172073	2.64203776456452
C	-9.3035460112999992	-2.6544469353000020	C	-9.23837428172073	-2.64203776456452
C	11.6013460275000000	1.3769518675000009	C	11.5754939227911	1.35848190262296
C	11.6013460275000000	-1.3769518675000009	C	11.5754939227911	-1.35848190262296
C	-11.6013460275000000	1.3769518675000009	C	-11.5754939227911	1.35848190262296
C	-11.6013460275000000	-1.3769518675000009	C	-11.5754939227911	-1.35848190262296
C	16.2299643935999995	1.3739712531999991	C	16.1706546209615	1.35524671664085
C	16.2299643935999995	-1.3739712531999991	C	16.1706546209615	-1.35524671664085
C	-16.2299643935999995	1.3739712531999991	C	-16.1706546209615	1.35524671664085
C	-16.2299643935999995	-1.3739712531999991	C	-16.1706546209615	-1.35524671664085
C	20.8322428779000006	1.3514780035000002	C	20.7474989316004	1.34580861677898
C	20.8322428779000006	-1.3514780035000002	C	20.7474989316004	-1.34580861677898
C	-20.8322428779000006	1.3514780035000002	C	-20.7474989316004	1.34580861677898
C	-20.8322428779000006	-1.3514780035000002	C	-20.7474989316004	-1.34580861677898
C	13.9585770935000006	2.6531065415000014	C	13.8812945525683	2.63845698743382
C	13.9585770935000006	-2.6531065415000014	C	13.8812945525683	-2.63845698743382
C	-13.9585770935000006	2.6531065415000014	C	-13.8812945525683	2.63845698743382
C	-13.9585770935000006	-2.6531065415000014	C	-13.8812945525683	-2.63845698743382
C	18.6239399632999998	2.6565481247000001	C	18.5363277784296	2.64736863159337
C	18.6239399632999998	-2.6565481247000001	C	18.5363277784296	-2.64736863159337
C	-18.6239399632999998	2.6565481247000001	C	-18.5363277784296	2.64736863159337
C	-18.6239399632999998	-2.6565481247000001	C	-18.5363277784296	-2.64736863159337
H	22.6186824235000010	2.3459642249999990	H	22.5263237977174	2.34329779253015
H	22.6186824235000010	-2.3459642249999990	H	22.5263237977174	-2.34329779253015
H	-22.6186824235000010	2.3459642249999990	H	-22.5263237977174	2.34329779253015
H	-22.6186824235000010	-2.3459642249999990	H	-22.5263237977174	-2.34329779253015
H	0.0000000000000000E+000	4.7052578851999999	H	0.0000000000000000E+000	4.69705491546311
H	0.0000000000000000E+000	-4.7052578851999999	H	0.0000000000000000E+000	-4.69705491546311
H	4.6517358842999995	4.70314122739999974	H	4.60549531471856	4.69457516542185
H	4.6517358842999995	-4.70314122739999974	H	4.60549531471856	-4.69457516542185
H	-4.6517358842999995	4.70314122739999974	H	-4.60549531471856	4.69457516542185
H	-4.6517358842999995	-4.70314122739999974	H	-4.60549531471856	-4.69457516542185
H	9.3055032640000039	4.7020354700000022	H	9.24187578958192	4.68275313735529
H	9.3055032640000039	-4.7020354700000022	H	9.24187578958192	-4.68275313735529
H	-9.3055032640000039	4.7020354700000022	H	-9.24187578958192	4.68275313735529
H	-9.3055032640000039	-4.7020354700000022	H	-9.24187578958192	-4.68275313735529
H	13.9635703857000006	4.7014748943000043	H	13.8830384858178	4.68227990219873
H	13.9635703857000006	-4.7014748943000043	H	13.8830384858178	-4.68227990219873
H	-13.9635703857000006	4.7014748943000043	H	-13.8830384858178	4.68227990219873
H	-13.9635703857000006	-4.7014748943000043	H	-13.8830384858178	-4.68227990219873
H	18.6329230155000012	4.7019846954000019	H	18.5278233768350	4.68962987906883
H	18.6329230155000012	-4.7019846954000019	H	18.5278233768350	-4.68962987906883
H	-18.6329230155000012	4.7019846954000019	H	-18.5278233768350	4.68962987906883
H	-18.6329230155000012	-4.7019846954000019	H	-18.5278233768350	-4.68962987906883

Facteur de Jastrow

Anthracène singulet JAGP	0.4114968375897207
Anthracène triplet JSD	0.402064229656499
Anthracène 1L_a	0.403507261732549
Tétracène singulet JAGP	0.623681809559977984
Tétracène triplet JSD	0.625037057991464
Pentacène singulet JAGP	0.667819224016236945
Pentacène triplet JSD	0.666494354860298954
Hexacène singulet JAGP	0.656619438256204946
Hexacène triplet JSD	0.633162605773834
Heptacène singulet JAGP	0.850420579584938996(*)
Heptacène triplet JSD	0.835084484799615(*)
Octacène singulet JAGP	0.656006273222443981
Octacène triplet JSD	0.659553141922035
Nonacène singulet JAGP	0.641513916367799975
Nonacène triplet JSD	0.639582652943289

TABLE C.1 – Valeur des paramètres du facteur de Jastrow à deux corps

(*)Le comportement anormal de l'heptacène, sans conséquence sur les énergies VMC et LRDMC obtenues qui soient visibles relativement aux résultats des autres acènes, n'a pu être interprété. L'auteur pense que, la variété des paramètres minimisant l'énergie de la forme JAGP étant de dimension non nulle, l'optimisation de l'heptacène a pu s'écartez du minimum des autres fonctions par accident sans incidence sur les résultats. Les données doivent cependant être prises avec précaution.

Base d'orbitales nucléaires

Nous présentons ici les valeurs des exposants des orbitales de type Gaussiennes de chaque acène. Elles correspondent au terme α_k dans l'exponentielle $e^{-\alpha_k \cdot r^2}$.

C s	0.1193439904595635 0.3521442754742618 1.866466456109391 4.480743643733260 4.638975259929794
C p	6.646073862175475E-02 0.1590729299513862 0.4346292515382382 0.9777482704213157 3.357656377985856 6.812645823036881
H s	9.965309265048779E-02 0.2166352722257399 0.5506038581616944 2.162890502912423 8.489502973597439

TABLE C.2 – Anthracène singulet JAGP

C s	0.124246386462669 0.362745776971501 1.69305294254956 2.78837918094839 3.21363246971449
C p	0.278325563369860 6.749122058679285E-002 0.160131614269187 0.418344504302261 0.972001551842982 5.06403789737195
H s	9.994637878533168E-002 0.229381010110326 0.555652799796247 2.14245506404099 8.63826181890047

TABLE C.3 – Anthracène triplet JSD

C s	0.100343855119357003E-01 0.199537986491848014E-01 0.499463445013089979E-01 0.110591633507740997 0.241924083344927987 0.467267373752372983 1.11041480565551010 2.60377434901417004 8.84087194321990921 10.6443586406111006
C p	0.502126000368482983E-01 0.997492913656460034E-01 0.190778944272952000 0.344862850733904991 0.685784313064634055 1.49124003504597002 2.97504000203948982 6.46180292395855016
C d	0.993770026329162948E-01 0.273160911708562992 0.739920133049574047 3.34812828913322003
H s	0.580355855867717013E-01 0.125614418764623009 0.266638683642979990 0.504300344978334980 1.27423503421714002 2.74000014132949987 6.14024737926369024 13.5058336884862005
H p	0.334391472954121027 0.621614939893953000 1.57085460083714001 3.57478328404337997

TABLE C.4 – Anthracène 1L_a

C s	0.119611641882468006 0.355638073271353994 1.46607660838722009 3.85874927377098009 4.23120443361349974
C p	0.660012962620588062E-01 0.151827816870213989 0.467629644524341026 1.19045369807176993 2.96720835915302006 6.62220274725707014
H s	0.924757755927815978E-01 0.225020568231946994 0.569713968614807054 2.24695113911965016 8.77533946930427966

TABLE C.5 – Tétracène singulet JAGP

C s	0.126485614516644 0.365647616153441 1.46187188502508 3.81209505620197 4.29031390355303
C p	9.376993437946810E-002 9.526213041875520E-002 0.193720877493566 0.547303347876095 1.96760320770117 5.67369574100158
H s	9.086099277238829E-002 0.223392996431974 0.578423642880433 2.26614693233634 8.85851416271633

TABLE C.6 – Tétracène triplet JAGP

C s	0.125878240771772010 0.370146774567845005 1.30090254711535991 3.63786248066588991 4.17923648620678012
C p	0.799046595393654996E-01 0.161407201053100996 0.476190975921607973 1.27627090706700996 2.96345269099795017 6.64663366178749015
H s	0.100378886906098003 0.223389153686009007 0.559939053983752988 2.24225244956322012 8.77241082192048083

TABLE C.7 – Pentacène singulet JAGP

C s	0.128224932809829995 0.370990090646301007 1.29530312324762997 3.60300022990496016 4.15974003297446959
C p	0.833008148027729045E-01 0.117647688204281994 0.288933241670455976 0.618243188109920960 2.17346003820034994 5.98283098592509965
H s	0.950126905833938995E-01 0.22510346555470006 0.571334464631495953 2.24668300265941001 8.77122215191876009

TABLE C.8 – Pentacène singulet JAGP

C s	0.128112381632886990 0.369643698958263989 1.24324472590345003 3.56046864151185005 4.20596576596487015
C p	0.671531407549278980E-01 0.148401479980140000 0.457062932697411994 1.29788312333907996 3.07244804195291010 6.75681298703923972
H s	0.953768579511173054E-01 0.208534105561820005 0.506 230617683227968 2.30504519696320997 8.90765178377458078

TABLE C.9 – Hexacène singulet JAGP

C s	0.129470650120211 0.372926126998472 1.04710687180526 3.42258721268162 4.13976180602049
C p	0.119179509514480 0.122897192802121 0.395669036009771 1.00728900200992 2.50891687336250 6.32993225380080
H s	9.326328870145061E-002 0.217058473920812 0.514190597123534 2.29181203391870 8.91663942602405

TABLE C.10 – Hexacène triplet JSD

C s	0.115403334954725004 0.353979556184362998 2.04739255026454003 3.63364650830017011 3.64428656749774982
C p	0.671799510746240031E-01 0.731915836969651984E-01 0.176917281826040995 0.480930262210966020 1.08324640861055999 5.04536702361960998
H s	0.108475975838716002 0.108939047599548006 0.429655146159716006 2.15204158157093017 8.63457843810403958

TABLE C.11 – Heptacène singulet JAGP

C s	0.124821145765160 0.376736835650584 1.67493323250798 3.09209315757221 3.24277340437128
C p	0.204511724682137 7.541083271727510E-002 0.178017110287972 0.456933649574512 1.06005938684233 5.02807853202052
H s	0.106584761574019 0.107734464522648 0.432575649397358 2.16938238470534 8.68532766611762

TABLE C.12 – Heptacène triplet JSD

C s	0.117946476458974006 0.348049927096147016 1.49271483087978996 4.11567341690355981 4.20945233525562035
C p	0.864598717077044998E-01 0.870606549902765009E-01 0.176324710595102990 0.525815092501392023 1.92755755197994993 5.64607330878553970
H s	0.874658407261162951E-01 0.203792993019728003 0.565516919230555026 2.19183115979727017 8.65611255118695944

TABLE C.13 – Octacène singulet JAGP

C s	0.124076805908641 0.362802192288394 1.42258699247512 3.99802469265676 4.13536320823600
C p	8.785744778085380E-002 8.843611086939331E-002 0.177348084018335 0.526715140952977 1.93408421015039 5.66906023288614
H s	8.762058307680780E-002 0.210004873762713 0.566890397214642 2.21885533572327 8.74623133930799

TABLE C.14 – Octacène triplet JSD

C s	0.117825922940635999 0.343905405437879008 1.39382368380063992 3.95115327905427982 4.16201319452014040
C p	0.850912805989073040E-01 0.856194801779357056E-01 0.174951265860283006 0.511574655902661046 1.87897872036272995 5.66700478841972988
H s	0.896310377163670041E-01 0.195139710268802002 0.528428304362796974 2.39767564628707008 9.08103451623984981

TABLE C.15 – Nonacène singulet JAGP

C s	0.129515943704463 0.366668607439488 1.18711323139392 3.65161841121646 4.01231854200688
C p	0.116188857034290 0.123103438347340 0.379491052005101 0.872337790499462 2.39894791719285 6.25063826131964
H s	8.034271747156470E-002 0.196854628740893 0.517433901636430 2.39005444359756 9.07619134507436

TABLE C.16 – Nonacène triplet JSD

Remerciements

Ces travaux de thèse doctorale ont pu se réaliser grâce à toute une machinerie administrative complexe, menant à un financement de trois ans et demi et à un bon encadrement dans mon université. J'en remercie sincèrement les acteurs sans les citer. La qualité de travaux doctoraux dépend beaucoup de critères politiques et administratifs sans lesquels rien n'est envisageable, mais j'aurais aussi été vraiment dans l'embarras sans un non moins précieux soutiens familial. Je tiens donc à remercier avant tout mes parents, Martine et Gérald, qui m'ont réaccueilli au foyer, moi, un grand garçon de trente-deux ans (au moment où cette aventure à débuté). J'étais heureux de retrouver ma famille le soir et de dîner avec eux. Je me sentais comme chez moi dans mon bureau, mais je me sentais encore mieux chez moi !

Mon bureau est devenu ma résidence secondaire. Je m'y suis installé le temps des travaux (travaux numériques, et non de charpenterie) grâce à Michele Casula et Francesco Mauri, mes superviseurs que je remercie. Ils m'ont offert un challenge à relever, enrichissant, duquel je sors transformé.

Je remercie aussi les membres du jury pour leur relecture et l'aide apportée à travers leurs corrections. J'ai pu ainsi enrichir ce manuscrit et éliminer certaines honteuses sottises.

Parmi mes collègues doctorants se distinguent deux groupes disjoints : celui de ceux qui ont partagé mon bureau, et celui de ceux qui ont partagé TurboRVB. Je remercie Nithavong Cam [CAM et collab., 2015], Thibault Sohier [SOHIER et collab., 2015], Vincent Vercamer [VERCAMER et collab., 2015], Maud Jussot (dernière venue dans l'équipe donc les publis, ça viendra!), pour avoir tenu bon avec moi à côté, pour m'avoir offert du kombucha, du rooibos, des références de sites web (souvent chronophages), et pour tous les divers moments de notre quotidien. Je remercie ensuite mes compagnons de TurboRVB, Nicolas Devaux [DEVAUX et collab., 2015], Henri Hay [HAY et collab., 2015], Mario Dagrada [DAGRADA et collab., 2014], Félix Mouhat [MOUHAT et collab., 2015], pour les moments partagés autours de ce code. Je souhaite à tous mes collègues d'avoir une belle carrière bien méritée, harmonisée avec une belle vie, de famille et personnelle, que chacun vivra comme une belle aventure. Je souhaite que vos succès prédominent sur vos (petits) échecs, que les uns prolifèrent exponentiellement tandis que les autres tendent asymptotiquement vers 0 avec le temps. J'espère que dans votre carrière vous aurez un souvenir pour moi quand vous décortiquerez vos données, aidé par le Lac des Cygnes de Tchaikovsky pour vous concentrer, et par une tablette (ou deux) de chocolat à portée de main, ou par une tisane relaxante !

Table des figures

1.1	Effet d'un champ électrique sur les électrons de spin \uparrow et \downarrow dans un nanoruban de graphène à bords zigzag, monohydrogénés (figures issues de l'article de SON et collab. [2006]). En l'absence de champ électrique (état (A)), l'état fondamental de la structure présente un gap entre les niveaux de conduction et de valence, \uparrow et \downarrow , tandis que l'application d'un champ électrique (état (B)) rend l'un des états de spin conducteur en refermant son gap, et l'autre état de spin isolant en ouvrant son gap.	6
1.2	Géométrie des acènes.	7
1.3	Heptacène stabilisé par fonctionnalisation, figure issue de PAYNE et collab. [2005]	8
1.4	Diagrammes de Lewis des modèles de Kekulé et Dewar. Les atomes de carbones se situent aux angles de l'hexagone. Les segments représentent une liaison impliquant deux électrons. Les doubles liaisons sont représentées par des segments dédoublés. Chaque carbone est relié à un hydrogène dont la liaison est non représentée, et doit ensuite former trois autres liaisons. Les liaisons π , à l'origine des doubles liaisons et des liaisons diamétrales dans le modèle de Dewar, sont à l'origine de la multiplication des diagrammes, témoins des résonances dans le benzène.	9
1.5	Sextet de Clar issu des résonances entre six électrons p_z dans le benzène.	10
1.6	Résonances entre schémas de Kekulé. Le taux d'apparition de doubles liaisons entre deux sites détermine sa force. Des paires de schémas peuvent se synthétiser en cycles de Clar. L'anthracène ne peut présenter simultanément plus d'un cycle de Clar sur un même diagramme. Sur les figures de droite, nous avons employé des pointillés pour attirer l'attention sur le risque de double comptage des structures (chaque figure de gauche n'apparaît que dans une figure de droite à trait plein, mais en ajoutant la figure en pointillés les deux figures de gauche servant à la construire apparaissent alors dans plusieurs figures de droite).	11
1.7	Le phénanthrène peut être représenté par deux cycles de Clar simultanément présents, ce qui explique sa stabilité sur l'anthracène.	11
1.8	Chromophore RPSB subissant un changement de conformation intervenant dans les phénomènes de vision (source : [COCCIA et collab., 2013])	12

1.9	Illustration de l’alternance des longueurs de liaison par l’exemple de la molécule d’anthracène.	13
1.10	Occupations d’orbitales naturelles pour la série des acènes de deux à douze anneaux benzéniques [HACHMANN et collab., 2007]. Le niveau HONO (<i>highest occupied natural orbital</i>) est pour chaque acène l’orbitale naturelle (au sens de [HACHMANN et collab., 2007]) occupée la plus haute dans une vision mono-configurationnelle. Dans cette étude, en corrélant les électrons selon un point de vue multi-configurationnel, les niveaux LUNO (lowest unoccupied natural orbital) acquièrent une occupation non nulle comme présentée.	14
1.11	Figure issue de l’étude de [ANGLIKER et collab., 1982] présentant les corrélations entre gap singulet-triplet et énergie d’ionisation. L’extrapolation des données suggère un état fondamental triplet à partir de l’octacène	16
1.12	Paire d’orbitales dégénérées en énergie obtenue par BENDIKOV et collab. [2004] par méthode UB3LYP	16
1.13	Par combinaisons linéaires des orbitales HOMO et LUMO issues de simulation DFT restreinte nous obtenons des orbitales localisées sur les bords de la molécule similaires à celles obtenues par M. Bendikov par calculs UB3LYP	17
1.14	Effet du traitement post Hartree-Fock appliqué aux fonctions d’onde du benzène et naphtalène par méthodes restreintes et non restreintes (données issues de l’étude de HAJGATÓ et collab. [2009]). Les valeurs sont exprimées en Hartree et ont été obtenues sur une base STO-3G d’orbitales atomiques.	21
1.15	Mécanisme de fission du pentacène conduisant à la formation de deux triplets à la suite d’une excitation électronique par un seul photon (figure issue de [ZIMMERMAN et collab., 2010])	25
1.16	Gap singulet (S0) triplet (T1) adiabatique (incluant les changements de géométrie nucléaire et l’énergie de point zéro) par la méthode <i>focal point analysis</i> de l’article [HAJGATÓ et collab., 2011] (duquel sont tirées les valeurs expérimentales).	27
1.17	Comparaison entre résultats expérimentaux et simulations par méthode TDDFT/B3LYP (figure issue de [GRIMME et PARAC, 2003])	28
1.18	Paire localisée sur les bords.	30
1.19	Allure (en unités arbitraires) des énergies pour la solution fondamentale du problème à deux sites et pour les cas approchés <i>open shell</i> et <i>closed shell</i> en fonction du rapport U/t	31
2.1	Des marcheurs aléatoires se déplacent itérativement et forment peu à peu un échantillon représentatif de mesures. Leur distribution acquiert un caractère stationnaire avec le nombre d’itérations.	46
2.2	Allure de la fonction u (expressions 2.59 et 2.60) en fonction de la distance entre électrons corrélés.	54
2.3	Génération des orbitales φ_{left} et φ_{right} par combinaisons linéaires de φ_{HOMO} et φ_{LUMO}	60

2.4 Sécurité offerte par la contrainte de rang sur la géminale. Les paramètres évoluent dans l'espace α_{mol} ($\dim(\alpha_{mol}) << \dim(\alpha_{tot})$). Si ce sous-espace constraint bien la fonction d'onde dans un minimum local, la projection des gradients présentée dans cette section nous protège des directions contenues dans α_{mol}^\perp décroissant sous le minimum recherché.	61
2.5 L'ensemble de paramètres α_{mol} , ici représenté par une droite, génère un sous-espace vectoriel de l'ensemble des paramètres α , représenté par un plan. En appliquant l'équation 2.93 à la matrice J_α nous obtenons la projection $\partial_{\alpha_{ij}} E^{\parallel}$	67
2.6 Régulation au voisinage d'un nœud de Ψ	70
2.7 Illustration des effets statistiques sur l'optimisation des paramètres.	71
2.8 Pour un atome isolé, le mouvement des électrons suit le mouvement d'un noyau dans l'expression des termes d'Hellmann-Feynman. Les variations de l'énergie locale s'intègrent donc à zéro. Cependant, les variances divergent. La solution est apportée par la transformation d'espace discutée dans l'article [BARBORINI et collab., 2012].	75
2.9 Nous affinons l'estimation de l'énergie électronique E_0 d'un état donné successivement par optimisation VMC, puis projection sur l'état fondamental de l'Hamiltonien à nœuds fixés par méthode DMC.	79
3.1 L'étude énergétique comparée des molécules d'anthracène et de phénanthrène fournit des indices sur la stabilité des bords <i>zigzag</i> et <i>armchair</i> des nano-rubans de graphène.	81
3.2 La fonction d'onde initiale issue de DFT présente des orbitales HOMO (a) et LUMO (b) aux symétries en accord avec l'étude théorique de HASHIMOTO et collab. [1996].	83
3.3 Indexation des sites carbone et longueur de liaison QMC en Å pour l'anthracène dans l'état fondamental.	85
3.4 Comparaison graphique des résultats présentés en table 3.2.	86
3.5 Orbitales <i>Left</i> et <i>Right</i> issues des combinaisons linéaires (expression 3.3) des orbitales HOMO et LUMO (figure 3.2).	88
3.6 Longueurs des liaisons entre carbones voisins estimées par méthodes QMC pour les différents états simulés (S_0 - singulet fondamental neutre, 1L_a , anion et cation).	90
3.7 Conventions employées dans la table 3.5 pour l'étude des variations des constantes de rotation avec les changements de géométries causés par l'excitation de la molécule d'anthracène de son état fondamental vers l'état 1L_a	91

3.8 La perte d'un électron de la molécule d'anthracène engendre de nombreuses structures de Kekulé et l'apparition d'un électron non apparié (symbolisé par une charge -). En partant d'un schéma de Kekulé singulet donné la liaison <i>détruite</i> est représentée en pointillés sur les figures (A) et (B), et l'électron célibataire restant a le choix de se placer sur l'un des deux carbones de la liaison (son déplacement étant ici symbolisé par une flèche). De plus, la situation de l'exemple (B) peut conduire à l'exemple (C) car la liaison centrale symbolisée en pointillés est libre de se déplacer (le mouvement étant symbolisé par une flèche) vers l'emplacement à sa droite, vacant pour une double liaison. Les mouvements de liaisons électroniques peuvent se succéder tel que dans l'exemple (D).	94
3.9 Illustration de l'équivalence entre diagrammes de Kekulé pour l'anthracène cation (Ant^+) et anion (Ant^-). Pour le cation, une double liaison de l'état fondamentale a été brisée. L'électron restant se localise sur une orbitale p_z d'un des carbones de la liaison. L'autre carbone présente une orbitale vacante, considérée dans un modèle de Hubbard semi-rempli sur réseau (formé par les orbitales p_z) comme occupé par un trou (cercle pointillé vide). L'anion présente un schéma de Kekulé dual dans lequel le trou est remplacé par une paire d'électrons. L'orbitale p_z affectée se trouve alors doublement occupée.	95
3.10 Références des sites carbone et longueurs de liaisons entre carbones voisins estimées par méthodes QMC en Å pour la molécule de phénanthrène dans son état fondamental.	99
3.11 Longueurs des liaisons entre carbones voisins du phénanthrène dans son état fondamental, valeurs expérimentales (Ref. [PETŘÍČEK et collab., 1990]), par optimisation QMC, et B3LYP (Refs. [MARTIN et collab., 1996; WIBERG, 1997]). Les conventions d'indices sont celles présentées en Figure 3.10. Les barres d'erreur sont présentées pour les résultats expérimentaux et QMC.	100
3.12 Équivalence par combinaisons linéaires (équation 3.8) entre la paire d'orbitales $\varphi_{HOMO/LUMO}$ et $\varphi_{left/right}$	103
3.13 Comparaison des géométries optimisées par méthodes QMC du pentacène dans les formes singulet S_0 (courbe rouge) et T_1 (courbe bleue). Les liaisons entre sites carbone voisins suivent un parcours le long de la périphérie de la molécule sur la partie gauche du graphe (fond vert), puis nous plaçons les longueurs des liaisons transverses indiquées sur la légende de droite (cadre fond rouge).	104
3.14 Illustration du renversement du spin d'un électron pa passage d'une forme triplet à singulet <i>open shell</i>	105
3.15 Longueurs de liaisons des géométries des acènes de trois à neuf anneaux, singulets, optimisées par méthode DFT B3LYP sur base cc-pVTZ.	107
3.16 Longueurs de liaisons des géométries des acènes de trois à neuf anneaux, triplets, optimisées par méthode DFT B3LYP sur base cc-pVTZ.	108

3.17 Longueurs des liaisons transverses.	109
3.18 Différences des longueurs des liaisons Singulet-Triplet sur la périphérie des acènes.	109
3.19 Différences des longueurs des liaisons $L_S - L_T$ entre carbones voisins pour les liaisons transverses, suivant un parcours partant de l'extrémité des acènes vers son intérieur.	110
3.20 Illustrations des différences entre singulet et triplet de l'anthracène au niveau des diagrammes de Kekulé accessibles. Le singulet autorise la formation de sextets de Clar représentés par un cercle sur les figures de gauche. La forme triplet localise deux charges de spin identique sur les carbones centraux indiqués par des points rouges sur la figure. Les doubles liaisons partant de ces carbones sont alors interdites. Ceci entraîne la modification des schémas de résonances. Sur les deux situations présentées, le schéma triplet du bas est défavorable sur celui du haut d'un point de vue électrostatique. La répulsion coulombienne des deux charges non appariées est plus forte sur une liaison transverse que sur une liaison périphérique sur le cycle voisin.	111
3.21 Densité 2D de spin (entre électrons de spin \uparrow , ρ^\uparrow et électrons de spin \downarrow , ρ^\downarrow) de l'anthracène sous forme triplet. Distances en Bohr a_0 , et densités en $e \cdot a_0^{-2}$. L'erreur sur les mesures est inférieur à 10^{-3} en chaque point.	112
3.22 Différence de densité de charge de l'anthracène entre forme triplet (ρ_T) et singulet (ρ_S). Distances en Bohr a_0 , et densités $e \cdot a_0^{-2}$. L'erreur sur les mesures est inférieur à 10^{-3} en chaque point.	112
3.23 Différence de densité de charge 1D entre les fonctions triplet (ρ_T^{1D}) et singulet (ρ_S^{1D}). Distances en Bohr a_0 et densités 1D en unités $e \cdot a_0^{-1}$	113
3.24 Comparaison des simulations du gap singulet triplet pour la famille des acènes entre les méthodes VMC et LRDMC sur fonctions JSD, et CCSD(T). L'énergie de point zéro est omise dans toutes les simulations. Pour les expériences : les valeurs des benzène, naphtalène, anthracène, tétracène sont issues de [SIEBRAND, 1967], pentacène de [BURGOS et collab., 1977], hexacène de [ANGLIKER et collab., 1982].	115
3.25 Estimation du gap singulet triplet des acènes par méthodes VMC sur fonction JAGP avec comparaison aux méthodes précédentes.	116
3.26 Effet sur le gap singulet triplet des acènes de la méthode LRDMC à noeuds fixés sur les fonctions JAGP.	117
3.27 Prise en considération de l'énergie de point zéro (ZPM - <i>zero point motion</i>) dans l'estimation du gap singulet triplet. La différence d'énergie ($\Delta ZPM(T-S)$) a été ajoutée à l'estimation du gap singulet triplet la plus fine (LRDMC sur fonction JAGP) de nos résultats et à ceux obtenus par méthodes <i>coupled cluster</i> de l'étude [HAJGATÓ et collab., 2011].	118
3.28 Rapport des coefficients HOMO et LUMO des formes JDD des acènes avec fitting illustrant l'éventualité d'une forme <i>open shell</i> aux environs de l'acène à quinze anneaux.	125

3.29 Bénéfice énergétique estimé par méthode VMC de l'optimisation de la forme JDD (dans laquelle les résonances entre niveaux HOMO et LUMO contribuent) sur la forme JSD (prise en référence acène par acène).	126
3.30 Bénéfice énergétique estimé par méthode LRDMC de l'optimisation de la forme JDD (dans laquelle les résonances entre niveaux HOMO et LUMO contribuent) sur la forme JSD (prise en référence acène par acène).	127
3.31 Calcul des différences d'occupations électroniques entre les niveaux HOMO et LUMO pour chaque acène, extraits de la matrice de densité, avec fitting illustrant l'éventualité d'une forme <i>open shell</i> aux environs de quatorze anneaux.	128
3.32 Rapport des coefficients HOMO et LUMO extraits de la forme diagonalisée de la géminale des acènes après optimisation de la forme JAGP avec fitting illustrant la disparition de la possibilité d'obtenir une forme <i>open shell</i> à occupation HOMO et LUMO unitaire.	129
3.33 Comparaison entre les formes JDD et JAGP des différences d'occupation des orbitales HOMO et LUMO extraits des matrices de densité des différentes structures.	130
3.34 Estimation par méthode VMC du bénéfice énergétique de l'optimisation des formes JAGP, incluant les niveaux au-delà du LUMO dans les résonances entre électrons (La référence énergétique pour chaque acène étant prise au niveau JSD).	131
3.35 Estimation par méthode LRDMC du bénéfice énergétique de l'optimisation des formes JAGP, incluant les niveaux au-delà du LUMO dans les résonances entre électrons (La référence énergétique pour chaque acène étant prise au niveau JSD).	132
3.36 Comparaison entre les occupations électroniques totales des niveaux au-dessus de l'HOMO. Dans la forme JDD, cela se limite à l'occupation du niveau LUMO. Pour la forme JAGP, la somme a été effectuée à convergence en nombre d'orbitales, ainsi nous notons par ∞ la borne supérieure de la somme.	133
3.37 Densité bidimensionnelle de spin de la molécule de nonacène dans sa forme triplet. Les distances sont exprimées en unités atomiques a_0 , et les densités ρ en $e \cdot a_0^{-2}$	135
3.38 Comparaison de densité projetée sur l'axe long de la molécule de nonacène (une dimension) entre les différences triplet-JAGP et JDD-JAGP (mis à l'échelle par un facteur 5). Distances en unité a_0 et densités en $e \cdot a_0^{-1}$	136
3.39 Comparaison de densité projetée sur l'axe long de la molécule de nonacène (une dimension) entre les différences triplet-JSD et JDD-JSD (mis à l'échelle par un facteur 5). Distances en unité a_0 et densités en $e \cdot a_0^{-1}$	137

3.40 Schéma par modèles de Kekulé mettant en parallèle l'occupation des sites carbone centraux par une paire d'électrons non appariés contraignant les résonances dans les formes singulet <i>open shell</i> et triplet, conduisant à des similarités de géométrie.	138
3.41 Comparaisons des différences triplet-JAGP et JDD-JAGP (mis à l'échelle d'un facteur 5) de densités électroniques à une dimension pour l'ensemble des acènes. Distances en unité a_0 et densités en $e \cdot a_0^{-1}$	139
3.42 Illustration de l'échantillonnage permettant de mesurer les corrélations de spin. Lors d'un échantillonnage VMC, la composante de spin totale S_z des électrons situés dans le cylindre centré en a et de diamètre $d=1.4a_0$ est mesurée (σ_a) de même pour un site b (σ_b).	140
3.43 Corrélations de spin $\langle \sigma_a \sigma_b \rangle$ dans la famille des acènes en fonction du nombre d'anneaux, sur les formes singulet JSD, JDD, JAGP, entre les sites carbone formant les liaisons transverses centrales (tracé du haut), les liaisons périphériques centrales (tracé central), et les liaisons terminant la chaîne zigzag (tracé du bas).	141
3.44 Corrélations de spin estimées en VMC dans la famille des acènes en fonction de leur longueur entre les carbones centraux de pointes opposées, pour les singulets JSD, JDD, et JAGP.	142
3.45 Interprétation des coefficients $\lambda_{i,j}$ de la géminale par une image <i>RVB</i> (<i>resonating valence bond</i>), couplant les électrons localisés sur les différents sites nucléaires.	143
3.46 Intensité des coefficients λ_{ij} de la géminale (échelle logarithmique) entre orbitales i et j en fonction de la distance séparant leurs sites (unité atomique a_0).	144
3.47 Intensité des coefficients λ_{ij} (échelle logarithmique) spécifiquement entre orbitales i et j de type p_z en fonction de la distance séparant leurs sites (unité atomique a_0 et échelle logarithmique).	145
3.48 Intensité des coefficients α_{ij} du facteur de Jastrow $J_{3/4}$ (échelle logarithmique) couplant deux orbitales i et j , en fonction de la distance entre sites (unité atomique a_0 et échelle logarithmique).	146
3.49 Contribution de la méthode QMC à l'optimisation de la géométrie sur forme JSD (mono-configurationnelle) par rapport à l'optimisation DFT B3LYP. Sur la partie gauche de chaque figure (fond vert) se trouvent tracées les longueurs de liaison entre carbones voisins se succédant sur les bords de la molécule de nonacène, en partant d'une extrémité (liaison a) jusqu'au carbone central (liaison b). Sur les parties droites (fond orange) se trouvent les liaisons carbone-carbone transverses en partant de l'extrémité du nonacène a' , jusqu'à la liaison centrale b'	149
3.50 Comparaison des géométries singulet du nonacène optimisées par QMC aux différents niveaux de théorie (modèles mono-configurationnel, bi-configurationnel, multi-configurationnel non-restréint en rang).	150

3.51 Comparaison des géométries QMC singulet sur modèle bi-configurationnel et multi-configurationnel avec la géométrie QMC triplet.	151
4.1 Différences d'occupations électroniques entre les niveaux HOMO et LUMO sous les formes JAGP et JDD, optimisées par méthodes QMC, comparées aux résultats des études DMRG de HACHMANN et collab. [2007] (1) et MRCC de PLASSER et collab. [2013] (2). L'extrapolation affine des résultats conduit à une prévision d' <i>open shell</i> autour de 15 anneaux pour les formes DMRG et MRCC, comparable au résultat d'extrapolation de la forme JDD.	155
4.2 Les liaisons <i>faibles</i> entre carbones opposés d'un cycle benzénique peuvent permettre des diagrammes dans lesquels apparaissent plus d'un cycle de Clar.	157
4.3 Les liaisons faibles induisent une contrainte électrostatique sur les doubles liaisons transverses (en pointillés rouges) détruisant les sextets de Clar. Il ne reste alors que les liaisons périphériques. Image valable pour la fonction JDD.	158
4.4 Comportement <i>liquide</i> des sextet de Clar des acènes.	159
4.5 Figure extraite de [WASSMANN et collab., 2010] illustrant la périodicité ternaire des sextets de Clar dans les nanorubans de graphène.	159

Bibliographie

- ALLEN, F. H., O. KENNARD, D. G. WATSON, L. BRAMMER, A. G. ORPEN et R. TAYLOR. 1987, «Tables of bond lengths determined by x-ray and neutron diffraction. part 1. bond lengths in organic compounds», *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, , n° 12, p. S1–S19. (Cité en pages 13, 85 and 86)
- ANDERSON, P. W. 1987, «The Resonating Valence Bond State in La₂CuO₄ and Superconductivity», *Science*, vol. 235, n° 4793, p. 1196–1198. (Cité en page 9)
- ANGLIKER, H., E. ROMMEL et J. WIRZ. 1982, «Electronic spectra of hexacene in solution (ground state. Triplet state. Dication and dianion)», *Chemical Physics Letters*, vol. 87, n° 2, p. 208–212. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0009261482835896>. (Cité en pages 15, 16, 115, 182 and 185)
- ANTHONY, J. 2008, «The Larger Acenes : Versatile Organic Semiconductors», *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47, n° 3, p. 452–483. (Cité en page 160)
- ASSARAF, R. et M. CAFFAREL. 1999, «Zero-Variance Principle for Monte Carlo Algorithms», *Physical Review Letters*, vol. 83, n° 23, p. 4682–4685. (Cité en pages 44 and 48)
- AVELLA, A., F. MANCINI et T. SAIKAWA. 2003, «The 2-site Hubbard and $\langle t \rangle$ - $\langle J \rangle$ models», *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, vol. 36, n° 4, p. 445–473. (Cité en pages 29 and 30)
- BABA, M., M. SAITO, K. TAGUMA, K. SHINOHARA, K. YOSHIDA, Y. SEMBA, S. KASAHARA, N. NAKAYAMA, H. GOTO, T. ISHIMOTO et collab.. 2009, «Structure and excited-state dynamics of anthracene : Ultrahigh-resolution spectroscopy and theoretical calculation», *The Journal of chemical physics*, vol. 130, p. 134315. (Cité en pages 24, 88, 89, 90, 91 and 92)
- BARBORINI, M., S. SORELLA et L. GUIDONI. 2012, «Structural optimization by quantum monte carlo : Investigating the low-lying excited states of ethylene», *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 8, n° 4, p. 1260–1269. (Cité en pages 69, 75 and 183)
- BECKE, A. D. 1993, «Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, n° 7, p. 5648–5652. (Cité en page 39)
- BENDIKOV, M., H. M. DUONG, K. STARKEY, K. HOUK, E. A. CARTER et F. WUDL. 2004, «Oligoacenes : Theoretical prediction of open-shell singlet diradical ground states»,

- Journal of the American Chemical Society, vol. 126, n° 24, p. 7416–7417. (Cité en pages 15, 16, 17, 18, 19, 87, 92, 101, 105, 106, 154 and 182)
- BHATTACHARYA, D., A. PANDA, A. MISRA et D. J. KLEIN. 2014, «Clar Theory Extended for Polyacenes and Beyond», The Journal of Physical Chemistry A, vol. 118, n° 24, p. 4325–4338. (Cité en pages 157 and 158)
- BIERMANN, D. et W. SCHMIDT. 1980, «Diels-alder reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons. 1. acenes and benzologs», Journal of the American Chemical Society, vol. 102, n° 9, p. 3163–3173. (Cité en pages 88 and 89)
- BOCHICCHIO, R. C., A. TORRE et L. LAIN. 2003, «Comment on ‘characterizing unpaired electrons from one-particle density matrix’», Chemical Physics Letters, vol. 380, n° 3–4, p. 486–487. (Cité en page 133)
- BURGOS, J., M. POPE, C. E. SWENBERG et R. R. ALFANO. 1977, «Heterofission in pentacene-doped tetracene single crystals», physica status solidi (b), vol. 83, n° 1, p. 249–256. (Cité en pages 115 and 185)
- BURKATZKI, M., C. FILIPPI et M. DOLG. 2007, «Energy-consistent pseudopotentials for quantum monte carlo calculations», The Journal of Chemical Physics, vol. 126, n° 23, 234105. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/126/23/10.1063/1.2741534>. (Cité en pages 35, 36, 98 and 167)
- CAM, N., T. GEORGELIN, M. JABER, J. F. LAMBERT et K. BENZERARA. 2015, «In vitro synthesis of amorphous Mg-, Ca-, Sr- and Ba-carbonates : What do we learn about intracellular calcification by cyanobacteria?», Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 161, p. 36–49. (Cité en page 179)
- CAPELLO, M., F. BECCA, M. FABRIZIO et S. SORELLA. 2007, «Superfluid to Mott-Insulator Transition in Bose-Hubbard Models», Physical Review Letters, vol. 99, n° 5, p. 056402. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.99.056402>. (Cité en page 146)
- CAPELLO, M., F. BECCA, M. FABRIZIO et S. SORELLA. 2008, «Mott transition in bosonic systems : Insights from the variational approach», Physical Review B, vol. 77, n° 14, p. 144517. (Cité en page 146)
- CASULA, M., C. ATTACCALITE et S. SORELLA. 2004, «Correlated geminal wave function for molecules : An efficient resonating valence bond approach», The Journal of Chemical Physics, vol. 121, n° 15, p. 7110–7126. (Cité en page 63)
- CASULA, M., C. FILIPPI et S. SORELLA. 2005, «Diffusion Monte Carlo Method with Lattice Regularization», Physical Review Letters, vol. 95, n° 10, p. 100201. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.95.100201>. (Cité en pages 76, 78 and 79)
- CLAR, E. 1964, Polycyclic Hydrocarbons, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, ISBN 978-3-662-01670-1 978-3-662-01668-8. (Cité en page 7)

- COCCIA, E., D. VARSANO et L. GUIDONI. 2013, «Protein Field Effect on the Dark State of 11-*cis* Retinal in Rhodopsin by Quantum Monte Carlo/Molecular Mechanics», *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 9, n° 1, p. 8–12. (Cité en pages 12 and 181)
- DAGRADA, M., M. CASULA, A. M. SAITTA, S. SORELLA et F. MAURI. 2014, «Quantum Monte Carlo Study of the Protonated Water Dimer», *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 10, n° 5, p. 1980–1993. (Cité en page 179)
- DAL CORSO, A. 2001, «Density-functional perturbation theory with ultrasoft pseudopotentials», *Physical Review B*, vol. 64, n° 23, p. 235 118. (Cité en page 38)
- DELEUZE, M. S., L. CLAES, E. S. KRYACHKO et J.-P. FRANÇOIS. 2003, «Benchmark theoretical study of the ionization threshold of benzene and oligoacenes», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 119, n° 6, p. 3106–3119. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/119/6/10.1063/1.1589731>. (Cité en pages 95 and 96)
- DEVAUX, N., M. CASULA, F. DECREMPS et S. SORELLA. 2015, «Electronic origin of the volume collapse in cerium», *Physical Review B*, vol. 91, n° 8, p. 081 101. (Cité en page 179)
- DUPUY, N., S. BOUAOULI, F. MAURI, S. SORELLA et M. CASULA. 2015, «Vertical and adiabatic excitations in anthracene from quantum Monte Carlo : Constrained energy minimization for structural and electronic excited-state properties in the JAGP ansatz», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 142, n° 21, p. 214 109. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/142/21/10.1063/1.4922048>. (Cité en pages 13, 66, 67 and 85)
- FELLER, D. 1996, «The role of databases in support of computational chemistry calculations», *Journal of Computational Chemistry*, vol. 17, n° 13, p. 1571–1586. (Cité en page 41)
- GIANNOZZI, P., S. BARONI, N. BONINI, M. CALANDRA, R. CAR, C. CAVAZZONI, D. CESEROLI, G. L. CHIAROTTI, M. COCOCCHIONI, I. DABO, A. DAL CORSO, S. DE GIRONCOLI, S. FABRIS, G. FRATESI, R. GEBAUER, U. GERSTMANN, C. GOUGOUSSIS, A. KOKALJ, M. LAZZERI, L. MARTIN-SAMOS, N. MARZARI, F. MAURI, R. MAZZARELLO, S. PAOLINI, A. PASQUARELLO, L. PAULATTO, C. SBRACCIA, S. SCANDOLO, G. SCLAUZERO, A. P. SEITSONEN, A. SMOGUNOV, P. UMARI et R. M. WENTZCOVITCH. 2009, «Quantum espresso : a modular and open-source software project for quantum simulations of materials», *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 21, n° 39, p. 395 502 (19pp). (Cité en page 40)
- GOSCINSKI, O. 1982, «Antisymmetrized geminal power (AGP) wave-functions in finite and extended systems», *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 22, n° S16, p. 591–603. (Cité en page 120)
- GRIMME, S. et M. PARAC. 2003, «Substantial errors from time-dependent density functional theory for the calculation of excited states of large π systems», *ChemPhysChem*, vol. 4, n° 3, p. 292–295. (Cité en pages 28, 87, 89 and 182)

- GUARESCHI, R. et C. FILIPPI. 2013, «Ground- and Excited-State Geometry Optimization of Small Organic Molecules with Quantum Monte Carlo», *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 9, n° 12, p. 5513–5525. (Cité en page 153)
- HACHMANN, J., J. J. DORANDO, M. AVILÉS et G. K.-L. CHAN. 2007, «The radical character of the acenes : A density matrix renormalization group study», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 127, n° 13, 134309. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/127/13/10.1063/1.2768362>. (Cité en pages 13, 14, 19, 21, 134, 154, 155, 160, 182 and 188)
- HAJGATÓ, B., M. S. DELEUZE, D. J. TOZER et F. DE PROFT. 2008, «A benchmark theoretical study of the electron affinities of benzene and linear acenes», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 129, n° 8, 084308. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/129/8/10.1063/1.2967182>. (Cité en pages 95, 96, 97 and 101)
- HAJGATÓ, B., M. HUZAK et M. S. DELEUZE. 2011, «Focal Point Analysis of the Singlet-Triplet Energy Gap of Octacene and Larger Acenes», *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 115, n° 33, p. 9282–9293. URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp2043043>. (Cité en pages 24, 27, 101, 114, 115, 118, 155, 182 and 185)
- HAJGATÓ, B., D. SZIEBERTH, P. GEERLINGS, F. DE PROFT et M. DELEUZE. 2009, «A benchmark theoretical study of the electronic ground state and of the singlet-triplet split of benzene and linear acenes», *The Journal of chemical physics*, vol. 131, n° 22, p. 224321–224321. (Cité en pages 19, 20, 21, 24, 106, 128, 154, 156, 160 and 182)
- HASHIMOTO, T., H. NAKANO et K. HIRAO. 1996, «Theoretical study of the valence $\pi \rightarrow \pi^*$ excited states of polyacenes : benzene and naphthalene», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 104, n° 16, p. 6244–6258. (Cité en pages 39, 82, 83 and 183)
- HASTINGS, W. K. 1970, «Monte Carlo sampling methods using Markov chains and their applications», *Biometrika*, vol. 57, n° 1, p. 97–109. (Cité en page 46)
- HAY, H., G. FERLAT, M. CASULA, A. P. SEITSONEN et F. MAURI. 2015, «Dispersion effects in SiO_2 polymorphs : An ab initio study», *Physical Review B*, vol. 92, n° 14, p. 144111. (Cité en page 179)
- HEAD-GORDON, M. 2003a, «Characterizing unpaired electrons from the one-particle density matrix», *Chemical Physics Letters*, vol. 372, n° 3–4, p. 508–511. (Cité en pages 133 and 148)
- HEAD-GORDON, M. 2003b, «Reply to comment on ‘characterizing unpaired electrons from the one-particle density matrix’», *Chemical Physics Letters*, vol. 380, n° 3–4, p. 488–489. (Cité en page 133)
- HERVÉ LE FERRAND, C.-J. D. L. V. P. 2014, «Démonstration du théorème de Bernoulli», URL <https://www.bibnum.education.fr/mathematiques/probabilites/demonstration-du-theoreme-de-bernoulli>. (Cité en page 45)

- HOHENBERG, P. et W. KOHN. 1964, «Inhomogeneous Electron Gas», *Physical Review*, vol. 136, n° 3B, p. B864–B871. (Cité en page 36)
- HUBBARD, J. 1963, «Electron Correlations in Narrow Energy Bands», *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 276, n° 1365, p. 238–257. (Cité en page 29)
- HUBBARD, J. 1964a, «Electron Correlations in Narrow Energy Bands. II. The Degenerate Band Case», *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 277, n° 1369, p. 237–259. (Cité en page 29)
- HUBBARD, J. 1964b, «Electron Correlations in Narrow Energy Bands. III. An Improved Solution», *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 281, n° 1386, p. 401–419. (Cité en page 29)
- IGLESIAS-GROTH, S., A. MANCHADO, R. REBOLO, J. I. G. HERNÁNDEZ, D. A. GARCÍA-HERNÁNDEZ et D. L. LAMBERT. 2010, «A search for interstellar anthracene towards the Perseus anomalous microwave emission region», *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, vol. 407, n° 4, p. 2157–2165. (Cité en page 24)
- KADANTSEV, E. S., M. STOTT et A. RUBIO. 2006, «Electronic structure and excitations in oligoacenes from ab initio calculations», *The Journal of chemical physics*, vol. 124, p. 134901. (Cité en pages 87, 89, 95 and 96)
- KATO, T. 1957, «On the eigenfunctions of many-particle systems in quantum mechanics», *Communications on Pure and Applied Mathematics*, vol. 10, n° 2, p. 151–177. (Cité en page 53)
- KAWASHIMA, Y., T. HASHIMOTO, H. NAKANO et K. HIRAO. 1999, «Theoretical study of the valence $\pi \rightarrow \pi^*$ excited states of polyacenes : benzene and naphthalene», *Theoretical Chemistry Accounts*, vol. 102, n° 1-6, p. 49–64. (Cité en page 39)
- KIVELSON, S. et O. L. CHAPMAN. 1983, «Polyacene and a new class of quasi-one-dimensional conductors», *Physical Review B*, vol. 28, n° 12, p. 7236–7243. (Cité en pages 156 and 160)
- KOHN, W. et L. J. SHAM. 1965, «Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects», *Physical Review*, vol. 140, n° 4A, p. A1133–A1138. (Cité en page 37)
- KRESSE, G. et J. FURTHMÜLLER. 1996a, «Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set», *Computational Materials Science*, vol. 6, n° 1, p. 15–50. (Cité en page 40)
- KRESSE, G. et J. FURTHMÜLLER. 1996b, «Efficient iterative schemes for \textit{ab initio} total-energy calculations using a plane-wave basis set», *Physical Review B*, vol. 54, n° 16, p. 11 169–11 186. (Cité en page 40)

- KRESSE, G. et J. HAFNER. 1994, «Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements», *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 6, n° 40, p. 8245. (Cité en page 40)
- KRYKUNOV, M., S. GRIMME et T. ZIEGLER. 2012, «Accurate theoretical description of the 1la and 1lb excited states in acenes using the all order constricted variational density functional theory method and the local density approximation», *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 8, n° 11, p. 4434–4440. (Cité en pages 87 and 89)
- LANGHALS, H. 2004, «Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments. 3rd revised edition. By Heinrich Zollinger.», *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 43, n° 40, p. 5291–5292. (Cité en page 23)
- MARQUIS DE LAPLACE, P. S. 1810, *Mémoire sur les approximations des formules qui sont fonctions de très-grands nombres, et sur leur application aux probabilités*, Baudouin. (Cité en page 47)
- LEE, C., W. YANG et R. G. PARR. 1988, «Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density», *Physical Review B*, vol. 37, n° 2, p. 785–789. (Cité en page 40)
- MARTIN, J. M., J. EL-YAZAL et J.-P. FRANÇOIS. 1996, «Structure and vibrational spectrum of some polycyclic aromatic compounds studied by density functional theory. 1. naphthalene, azulene, phenanthrene, and anthracene», *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, n° 38, p. 15 358–15 367. (Cité en pages 13, 99, 100 and 184)
- MAYER, P. M., V. BLANCHET et C. JOBLIN. 2011, «Threshold photoelectron study of naphthalene, anthracene, pyrene, 1, 2-dihydronaphthalene, and 9, 10-dihydroanthracene», *The Journal of chemical physics*, vol. 134, p. 244312. (Cité en pages 95 and 96)
- MOUHAT, F., D. BOUSQUET, A. BOUTIN, L. BOUËSSEL DU BOURG, F.-X. COUDERT et A. H. FUCHS. 2015, «Softening upon Adsorption in Microporous Materials : A Counterintuitive Mechanical Response», *The journal of physical chemistry letters*, vol. 6, n° 21, p. 4265–4269. (Cité en page 179)
- NIGHTINGALE, M. P. et C. J. UMRIGAR. 1998, *Quantum Monte Carlo Methods in Physics and Chemistry*, Springer Science & Business Media, ISBN 978-0-7923-5552-6. (Cité en page 54)
- PAULING, L. et G. W. WHELAND. 1933, «The nature of the chemical bond. v. the quantum-mechanical calculation of the resonance energy of benzene and naphthalene and the hydrocarbon free radicals», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 1, n° 6, p. 362–374. (Cité en pages 9, 42, 143 and 153)
- PAYNE, M. M., S. R. PARKIN et J. E. ANTHONY. 2005, «Functionalized Higher Acenes : Hexacene and Heptacene», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, n° 22, p. 8028–8029. (Cité en pages 7, 8, 160 and 181)

- PEDLEY, J. 1994, Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds, Trc Data Series, CRC press, Taylor & Francis group, ISBN 9781883400019. (Cité en pages 98, 100 and 101)
- PENDLETON, Y. J. et L. J. ALLAMANDOLA. 2002, «The Organic Refractory Material in the Diffuse Interstellar Medium : Mid-Infrared Spectroscopic Constraints», The Astrophysical Journal Supplement Series, vol. 138, n° 1, p. 75. (Cité en page 23)
- PERDEW, J. P., K. BURKE et M. ERNZERHOF. 1996, «Generalized Gradient Approximation Made Simple», Physical Review Letters, vol. 77, n° 18, p. 3865–3868. (Cité en pages 40 and 82)
- PERDEW, J. P. et A. ZUNGER. 1981, «Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems», Physical Review B, vol. 23, n° 10, p. 5048–5079. (Cité en page 38)
- PETŘÍČEK, V., I. CÍSAŘOVÁ, L. HUMMEL, J. KROUPA et B. BŘEZINA. 1990, «Orientational disorder in phenanthrene. structure determination at 248, 295, 339 and 344 k», Acta Crystallographica Section B, vol. 46, n° 6, p. 830–832. URL <http://dx.doi.org/10.1107/S0108768190007510>. (Cité en pages 99, 100 and 184)
- PILEVARSHAHRI, R., I. RUNGGER, T. ARCHER, S. SANVITO et N. SHAHTAHMASSEBI. 2011, «Spin transport in higher \$n\$-acene molecules», Physical Review B, vol. 84, n° 17, p. 174437. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.174437>. (Cité en page 6)
- PLASSER, F., H. PAŠALIĆ, M. H. GERZABEK, F. LIBISCH, R. REITER, J. BURGDÖRFER, T. MÜLLER, R. SHEPARD et H. LISCHKA. 2013, «The Multiradical Character of One- and Two-Dimensional Graphene Nanoribbons», Angewandte Chemie International Edition, vol. 52, n° 9, p. 2581–2584. (Cité en pages 154, 155 and 188)
- PLATT, J. R. 1949, «Classification os spectra of cata-condensed hydrocarbons», The Journal of Chemical Physics, vol. 17, n° 5, p. 484–495. (Cité en page 28)
- REYNOLDS, P. J., D. M. CEPERLEY, B. J. ALDER et W. A. LESTER JR. 1982, «Fixed-node quantum monte carlo for moleculesa) b)», The Journal of Chemical Physics, vol. 77, n° 11, p. 5593–5603. (Cité en page 39)
- SAKUMA, T., H. SAKAI, Y. ARAKI, T. MORI, T. WADA, N. V. TKACHENKO et T. HASEBE. 2016, «Long-Lived Triplet Excited States of Bent-Shaped Pentacene Dimers by Intramolecular Singlet Fission», The Journal of Physical Chemistry A. (Cité en pages 105 and 161)
- SCHAUTZ, F. et C. FILIPPI. 2004, «Optimized Jastrow–Slater wave functions for ground and excited states : Application to the lowest states of ethene», The Journal of Chemical Physics, vol. 120, n° 23, p. 10931–10941. (Cité en page 60)

- SCHIEDT, J. et R. WEINKAUF. 1997, «Photodetachment photoelectron spectroscopy of mass selected anions : anthracene and the anthracene-h₂ cluster», *Chemical physics letters*, vol. 266, n° 1, p. 201–205. (Cité en pages 95, 96 and 97)
- SHOCKLEY, W. et H. J. QUEISSER. 1961, «Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells», *Journal of Applied Physics*, vol. 32, n° 3, p. 510–519. (Cité en page 24)
- SIEBRAND, W. 1967, «Radiationless transitions in polyatomic molecules. ii. triplet-ground-state transitions in aromatic hydrocarbons», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 47, n° 7, p. 2411–2422. (Cité en pages 115 and 185)
- SOHIER, T., M. CALANDRA et F. MAURI. 2015, «Density-functional calculation of static screening in two-dimensional materials : The long-wavelength dielectric function of graphene», *Physical Review B*, vol. 91, n° 16, p. 165428. (Cité en page 179)
- SON, Y.-W., M. L. COHEN et S. G. LOUIE. 2006, «Half-metallic graphene nanoribbons», *Nature*, vol. 444, p. 347. (Cité en pages 5, 6, 17, 161 and 181)
- SORELLA, S. 2001, «Generalized Lanczos algorithm for variational quantum Monte Carlo», *Physical Review B*, vol. 64, n° 2, p. 024512. (Cité en page 60)
- SORELLA, S. 2005, «Wave function optimization in the variational Monte Carlo method», *Physical Review B*, vol. 71, n° 24, p. 241103. (Cité en page 60)
- SORELLA, S. 2012, «Turborvb quantum monte carlo package. h ttp://people.sissa.it/sorella/web/index.htm 1 (accessed date 21 May 2012). (Cité en page 82)
- TAMAGAWA, K., T. IIJIMA et M. KIMURA. 1976, «Molecular structure of benzene», *Journal of Molecular Structure*, vol. 30, n° 2, p. 243–253. (Cité en page 9)
- TÖNSHOFF, C. et H. F. BETTINGER. 2010, «Photogeneration of octacene and nonacene», *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, n° 24, p. 4125–4128. (Cité en pages 7 and 147)
- VALSSON, O. et C. FILIPPI. 2010, «Photoisomerization of model retinal chromophores : Insight from quantum monte carlo and multiconfigurational perturbation theory», *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 6, n° 4, p. 1275–1292. (Cité en page 23)
- VERCAMER, V., G. LELONG, H. HIJIYA, Y. KONDO, L. GALOISY et G. CALAS. 2015, «Diluted Fe³⁺ in silicate glasses : Structural effects of Fe-redox state and matrix composition. An optical absorption and X-band/Q-band EPR study», *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 428, p. 138–145. (Cité en page 179)
- WASSMANN, T., A. P. SEITSONEN, A. M. SAITTA, M. LAZZERI et F. MAURI. 2010, «Clar's theory, π-electron distribution, and geometry of graphene nanoribbons», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, n° 10, p. 3440–3451. (Cité en pages 5, 108, 159, 161 and 188)

WERNER, H.-J., P. J. KNOWLES, G. KNIZIA, F. R. MANBY, M. SCHÜTZ, P. CELANI, W. GYÖRFFY, D. KATS, T. KORONA, R. LINDH, A. MITRUSHENKOV, G. RAUHUT, K. R. SHAMASUNDAR, T. B. ADLER, R. D. AMOS, A. BERNHARDSSON, A. BERNING, D. L. COOPER, M. J. O. DEEGAN, A. J. DOBBYN, F. ECKERT, E. GOLL, C. HAMPEL, A. HESSELMANN, G. HETZER, T. HRENAR, G. JANSEN, C. KÖPPL, Y. LIU, A. W. LLOYD, R. A. MATA, A. J. MAY, S. J. McNICHOLAS, W. MEYER, M. E. MURA, A. NICKLASS, D. P. O'NEILL, P. PALMIERI, D. PENG, K. PFLÜGER, R. PITZER, M. REIHER, T. SHIOZAKI, H. STOLL, A. J. STONE, R. TARRONI, T. THORSTEINSSON et M. WANG. 2015, MOLPRO, version 2015.1, a package of ab initio programs, molpro. See. (Cité en pages 40 and 85)

WIBERG, K. B. 1997, «Properties of some condensed aromatic systems», The Journal of Organic Chemistry, vol. 62, n° 17, p. 5720–5727. URL <http://dx.doi.org/10.1021/jo961831j>. (Cité en pages 13, 99, 100 and 184)

YELIN, T., R. KORYTÁR, N. SUKENIK, R. VARDIMON, B. KUMAR, C. NUCKOLLS, F. EVERAUX et O. TAL. 2016, «Conductance saturation in a series of highly transmitting molecular junctions», Nature Materials, vol. advance online publication. (Cité en pages 147 and 156)

ZADE, S. et M. BENDIKOV. 2010, «Heptacene and Beyond : The Longest Characterized Acenes», Angewandte Chemie International Edition, vol. 49, n° 24, p. 4012–4015. (Cité en page 160)

ZEN, A., E. COCCIA, Y. LUO, S. SORELLA et L. GUIDONI. 2014, «Static and Dynamical Correlation in Diradical Molecules by Quantum Monte Carlo Using the Jastrow Anti-symmetrized Geminal Power Ansatz», Journal of Chemical Theory and Computation, vol. 10, n° 3, p. 1048–1061. (Cité en pages 50 and 54)

ZIMMERMAN, P. M., Z. ZHANG et C. B. MUSGRAVE. 2010, «Singlet fission in pentacene through multi-exciton quantum states», Nature Chemistry, vol. 2, n° 8, p. 648–652. URL <http://www.nature.com/nchem/journal/v2/n8/full/nchem.694.html>. (Cité en pages 6, 24, 25, 26, 105, 160 and 182)