Étude *ab initio* de la structure électronique de la réaction N (^{2}D) + CH_4 : application à l'atmosphère de Titan

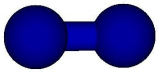
Présentation:
Ouk Chanda-Malis
Institut UTINAM (UMR 6213)
Institut Carnot de Bougogne (UMR 5209)

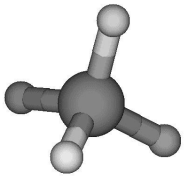
Encadrants:
Béatrice Bussery-Honvault
Natalia Zvereva-Loëte

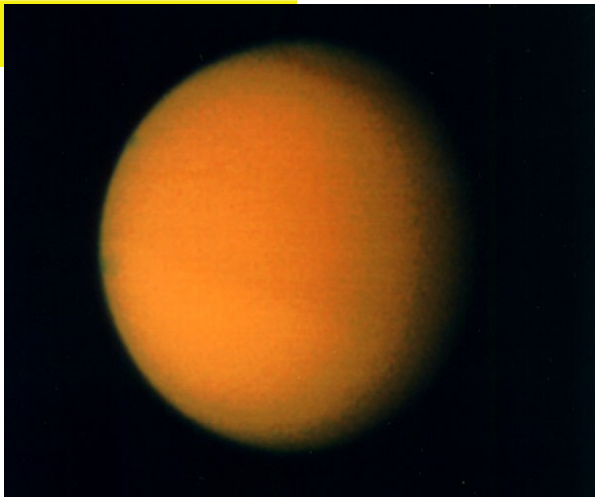
Application

→ Titan, satellite de Saturne

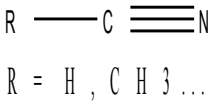
→ Atmosphère composée de N_2 et CH_4 :







→ Traces de nitriles :



→ mécanismes réactionnels impliquant N (atomique ou ionique) et CH_4.

Études expérimentales et théoriques du système CH_4 + $N(^2D)$

1997

- Étude par technique de fluorescence induite par laser (LIF)
- Détection des produits : NH (20%) et H(80%)

- Calculs numériques « *ab initio* »
- Méthode des perturbations (MP2/MP4)
- CASSCF/MRCI

2009

- Étude par technique de faisceau moléculaire croisé (CMB)
- Détection des isomères CH_2NH et CH_3N.

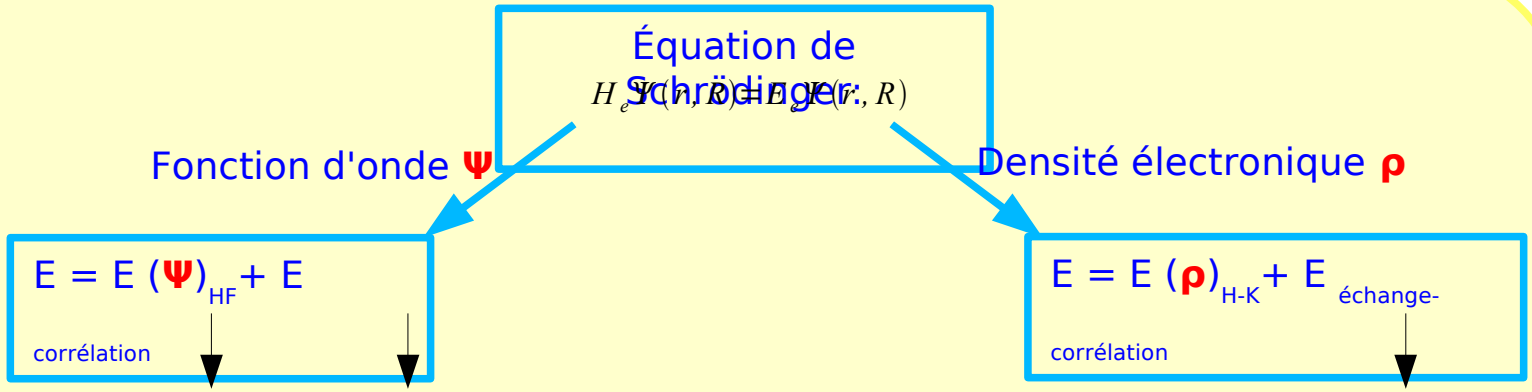
- Calculs numériques DFT/ab initio
- Méthode B3LYP,
- Méthode « coupled cluster » (CCSD(T)) et W1

Introduction au calcul *ab initio*

→ **Aucune surface d'énergie potentielle (SEP)**

→ SEP globale : 3N – 6 = 12 coordonnées, très complexe. Calcul n^{12} points.

→ pour la dynamique ou la spectroscopie.



Introduction au calcul *ab initio*

La théorie Hartree-Fock

Méthode de résolution approchée de l'équation de Schrödinger.

→ Hamiltonien approché (Hartree) :

$$H = \sum_{i=1}^{n} F(i) + V_{NN}(cste)$$

→ *F(i)* : opérateur de Fock, hamiltonien mono-électronique tel que :

$$F(i)\psi_i = \epsilon_i \psi_i \qquad \psi_i : orbitales\ moléculaires\ (OM)$$

$$\psi_i = \sum_{k}^{M} C_{ki} \chi_k \qquad \chi_k : fonctions\ de\ base\ décrivant\ les\ OA$$

→ déterminant de Slater (pour *n* e^- et *n* spin-orbitales) :

$$\Psi^{HF} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \cdots & \phi_n(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(n) & \phi_2(n) & \cdots & \phi_n(n) \end{vmatrix} \qquad \phi_i(j) = \psi_i(j) \times \psi^{spin}(j)$$

→ L'énergie dans l'approximation HF est :

$$E_e = \frac{\langle \Psi^{HF} | H | \Psi^{HF} \rangle}{\langle \Psi^{HF} | \Psi^{HF} \rangle} \qquad \langle \Psi^{HF} | \Psi^{HF} \rangle = 1$$

Introduction au calcul *ab initio*

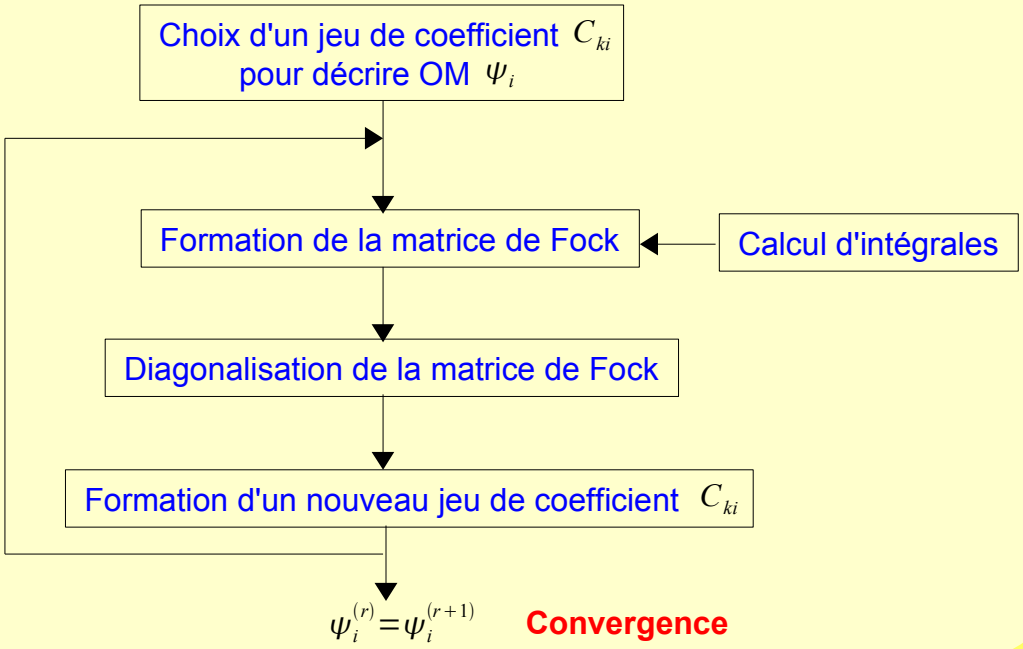
La valeur attendue de l'énergie est convertie en une somme d'intégrales sur les orbitales :

$$E^{HF} = \langle \Psi^{HF} | H | \Psi^{HF} \rangle = 2\sum_i h_i + \sum_{ij} (2J_{ij} - K_{ij})$$

Intégrale mono-électronique — Intégrale coulombienne — Intégrale d'échange

La méthode de résolution SCF (Self Consistent Field)

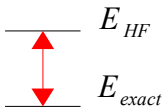
→ Problème : *F(i)* dépend de Ψ_i



Introduction au calcul *ab initio*

La théorie Hartree-Fock ne tient pas compte de la corrélation électronique (interactions e^-- e^-)
→ surestimation de l'énergie électronique.

$$E_{corr} = E_{exact} - E_{HF}$$



→ nombreux algorithmes pour corriger cette surestimation.

La méthode CASSCF (complete active space self consistent field)

$$\Psi^{CASSCF} = C_0 \Psi^{HF} + \sum_i C_i D_i$$

D_i : *déterminant de Slater résultant de l'excitation des électrons dans l'espace des OM de valence.*

La méthode MRCI (Multi-reference configuration interaction)

Exemple : simple et double excitation

$$\Psi^{MRCI} = C_0 \Psi^{CASSCF} + \sum_j C_j \Psi_j^{CASSCF}$$

Ψ_j^{CASSCF} : *fonction d'onde résultant de l'excitation de* 1 *ou* 2 *électrons de la fonction d'onde CASSCF.*

Calcul numérique

MOLPRO 2010.1 H.-J. Werner, P. J. Knowles and *al.*

→ Code de calcul de la structure électronique des atomes, des molécules et des ions.

→ Code commerciale destiné à plusieurs utilisateurs

→ 2 versions disponibles : Scalaire ou parallèle

→ 1,5 millions de lignes de code : 85% f77, 10% f90, 5% C

→ 5 groupes d'auteurs principaux et 20 développeurs

Fichier input :

- géométrie de CH4N
- base des fonctions décrivant OA χ_k aug-cc-pVTZ
- Méthode de calcul de Ψ. HF, CASSCF, MRCI

→

Script SGE
- Environnement parallèle : Impi ou Intel_MPI (Tight ou Robin)
- Pcs : 4-8
- mémoire : 20 Go

→

Soumission du job

Calcul numérique

Etude du système CH4 + N(^{2}D)

Base étendue : aug- cc- pVTZ
→ Nombre d'OA contractées (fonctions de base) : 184

Étapes du Calcul d'optimisation
(recherche d'un minimum ou maximum)

1) Calcul d'intégrales : programmes SEWARD (R. Lindh), ARGOS (R. M. Pitzer) (quelques secondes, 2 Go)

2) Calcul RHF-SCF (quelques minutes, 2 Go)

3) Calcul CASSCF (~10 min, 4 Go)

Espace actif (CASSCF) : 13 e-, 12 OM
→ Nombre de configurations : ~ 340 000

4) Optimisation de géométrie (30 min à une 20^{aine} h)

5) Calcul des fréquences (~1h)

Calcul d'énergie « single point »

Étape 1) à 3) idem

4) calcul MRCI

Nb de conf. IC contractées : ~ 106 000 000
(IC non-contractées : ~ 14 000 000 000)
(~ 6h)

QSD path (chemins de réaction)

Etape 1) à 3) idem

4) calcul de points pas à pas le long d'un « vecteur transition » jusqu'au minimum (30 mn à 20^{aine} h)

* temps donné pour 8 pcs

CH_4 +N (^{2}D)

*MRCI+Q/AVTZ, *MRCI+Q /VTZ , optimisation CASSCF(13,12)/AVTZ*

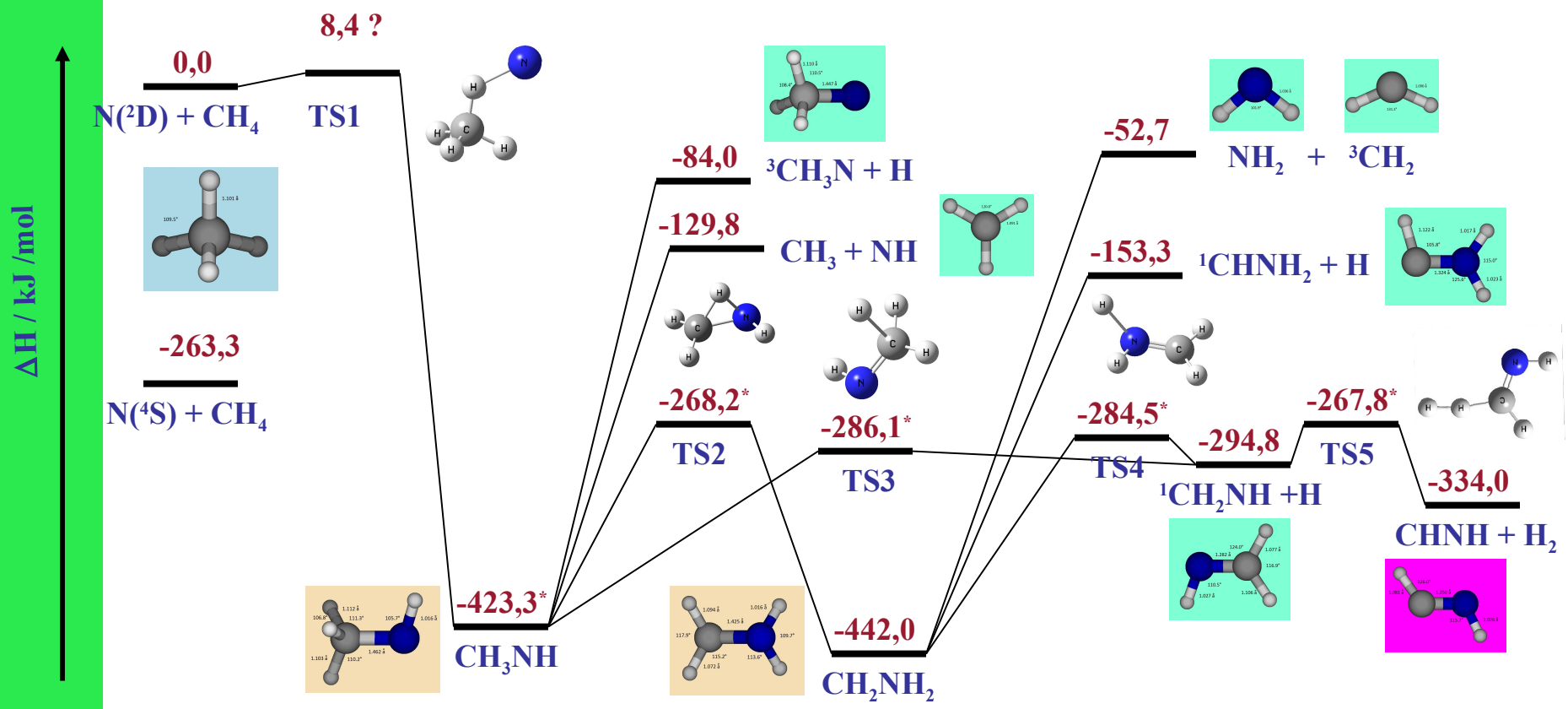


Diagramme d'enthalpie de la réaction CH_4 +N (^{2}D)

4. Conclusion et Perspectives

→ Aperçu de la surface globale à obtenir.

→ Temps d'un calcul CASSCF (~10 min par configuration)

→ Temps d'un calcul MRCI (~6h par configuration)

→ Nombre de points à calculer pour obtenir la surface : ~30 000 / 40 000
- CASSCF (~10 mois de calcul)
- MRCI (~27 ans de calcul)

Problèmes rencontrés :

- problème lié à la mémoire au niveau MRCI

- problème liés aux environnements parallèles utilisés :
→ OpenMPI 1.3.4
→ OpenMPI 1.4.3
→ Intel_mpi

MERCI de votre attention

MERCI à l'équipe du Mésocentre