

Proposition de Sujet de Thèse pour Contrat Doctoral UCA

Adresse e-mail à utiliser pour toute correspondance :

cassam@unice.fr

Titre de la thèse

Orbitales d'un potentiel coulombien étalé pour la méthode d'interaction de configurations en champ moyen électrons-noyaux

Thesis Title

Smearred Coulomb potential orbitals for the electron-nucleus mean field configuration interaction method

Directeur de Thèse (HDR ou assimilé)

Nom : Cassam-Chenai

Prénom : Patrick

Téléphone : 04 92 07 62 60

Courriel : cassam@unice.fr

Laboratoire d'accueil

LJAD

Co-directeur

Nom :

Prénom :

HDR :

Unité de recherche :

Téléphone :

Courriel :

Domaine Scientifique

DS1 - Mathématiques et leurs Interactions

Description du sujet

La méthode d'interactions de configurations en champ moyen electron-noyau (ICCM-EN) permet d'obtenir en un seul calcul les niveaux quantiques électroniques et vibrationnels d'une molécule sans faire l'approximation dite "de Born-Oppenheimer" (BO) [1]. Les méthodes de la chimie quantique traditionnelle se placent au contraire dans le cadre de cette approximation. Elles décrivent des nuages électroniques pour des configurations nucléaires fixes et font usage pour cela de bases d'orbitales centrées sur les noyaux. Ces dernières ne sont pas appropriées pour les calculs ICCM-EN et leurs lacunes ont été jusqu'à présent comblées par l'addition d'orbitales excentrées. Toutefois, celles-ci introduisent des dépendances linéaires avec les orbitales initiales et génèrent des orbitales moléculaires virtuelles peu utiles à la description des fonctions d'onde de basse énergie de la molécule. Il apparaît donc important de développer des bases d'orbitales spécifiques pour la méthode ICCM-EN permettant de décrire avec précision les nuages électroniques des noyaux oscillants d'un système moléculaire.

Nous proposons d'utiliser les fonctions propres d'un hamiltonien modèle à un électron, $H=T+V$, avec un potentiel V qui correspond au potentiel coulombien d'un fil infini de charge Z répartie selon une fonction de Gauss. Il y a à ce problème deux cas limites:

- Pour une distribution gaussienne totalement étalée, on tend vers un fil uniformément chargé;
- Pour une distribution au contraire piquée en zéro, on tendra vers une charge Z concentrée à l'origine et on obtiendra les fonctions propres de l'atome hydrogénoïde.

Entre ces deux cas limites, en prenant par exemple une largeur gaussienne de l'ordre de l'amplitude de vibration d'un noyau, on aura des fonctions de base, correspondant à un potentiel coulombien convolués par un mouvement nucléaire de vibration harmonique, que l'on peut penser particulièrement appropriées aux calculs ICCM-EN.

Le travail de thèse consistera à déterminer les solutions de ce problème aux valeurs propres à un-électron, et à calculer les intégrales entre les fonctions propres, nécessaires au calcul des éléments de matrice de l'opérateur hamiltonien d'un système à n -électrons. Les formules obtenues seront ensuite implémentées dans le logiciel BDF [2] et la performance des nouvelles orbitales sera étudiée sur quelques molécules tests. La chimie du positron prenant de l'importance du fait de l'utilisation de cette particule en imagerie médicale, et la méthode ICCM-EN étant conçue pour traiter des systèmes non-BO, les applications cibleront en priorité des molécules exotiques, positroniques. Il s'agit donc d'un sujet pour un candidat désireux de s'ouvrir aux applications des mathématiques et non rebutté par la programmation informatique.

Bibliographie

[1] P. Cassam-Chenai, Bingbing Suo, Wenjian Liu, Decoupling electrons and nuclei without the Born-Oppenheimer approximation, Phys. Rev. A. 92, 012502, (2015).

[2] http://182.92.69.169:7226/Introduction#Current_features

Description of the thesis

The electron-nucleus mean field configuration interaction (EN-MFCI) method affords one

to obtain in a single calculation, the electronic and vibrational energy levels of a molecule, without making the "Born-Oppenheimer" (BO) approximation [1]. In contrast, the traditional methods of Quantum Chemistry are set in the frame of this approximation. They describe electronic clouds of fixed nuclear configurations and make use of orbital basis sets centered on nuclei. The latter are not appropriate for EN-MFCI calculations and their discrepancies have been bypassed so far, only by adding off-centered orbitals. However, these additional functions introduce linear dependencies with the initial orbitals and span virtual molecular orbitals of little use for the description of low energy wave functions of the molecule. So, it appears important to develop new orbital basis sets for the EN-MFCI method, able to describe the electron cloud of oscillating nuclei in a molecular system.

We propose to use the eigenfunctions of a model one-electron Hamiltonian with a potential corresponding to the Coulomb potential of an infinite wire with charge Z distributed according to a Gaussian function. There are two limiting cases to this problem :

- A Gaussian function completely spread out : the system will tends toward a uniformly charged infinite wire ;
- A Gaussian function sharply peaking at the origin (Dirac distribution limit) : the system will tends toward a point-charge Z concentrated at the origine and the hydrogenoid atom eigenfunctions will be obtained.

Between these two limiting cases, by taking a Gaussian width parameter of the order of magnitude of a nucleus vibration amplitude, we will get basis functions corresponding to a Coulomb potential convoluted by a nuclear, vibrational, harmonic motion, that we may think particularly appropriate for EN-MFCI calculations.

The thesis work will consist in determining the solutions of this eigenvalue problem and in computing the integrals between the eigenfunctions that are necessary to calculate the Hamiltonian matrix elements of an n -electron system. The formulas so-obtained will be then implemented in the BDF computer code [2] and the performance of the new orbital sets will be assessed on selected test molecules. The emphasis will be put on applications to exotic, positronic molecules, because understanding positronic chemistry is becoming a more and more important issue due to the use of positrons in medical imaging, and because the EN-MFCI has been specifically developed to deal with non-BO systems.

References

[1] P. Cassam-Chenaï, B. Suo, W. Liu, Phys. Rev. A92, 012502 (2015), "Decoupling electrons and nuclei without the Born-Oppenheimer approximation: The Electron-Nuclei Mean-Field Configuration Interaction Method."

[2] BDF: http://182.92.69.169:7226/Introduction#Current_features

Informations complémentaires

Le candidat devra impérativement joindre à sa candidature ses relevés de notes universitaires et ses classements aux masters.

It is a subject for a candidate opened to applications of mathematics to quantum physics and keen on programming.