

Introduction

"Au commencement était le Verbe, et le Verbe était auprès de Dieu, et le Verbe était Dieu. Il était au commencement auprès de Dieu. Tout fut par lui, et sans lui rien ne fut."

Évangile selon Saint Jean

Depuis la formalisation de la théorie quantique, et ses premières applications à la chimie par Heitler et London [1] d'une part et par Hund et Mulliken [2-4] d'autre part, les chimistes ont toujours cherché à effectuer un lien entre cette théorie rigoureuse et précise, et des modèles reposant sur une vision en paires d'électrons localisées.

Nous sommes désormais arrivés à une époque où, de par les progrès des méthodes de calcul de fonctions d'onde ou de densité électronique approchée, des algorithmes, et bien sûr de la puissance de calcul disponible, il est désormais possible de "produire" quantités de données numériques issues de calculs quantiques (énergies et barrières de réaction, géométries, moments dipolaires, quantités statistiques issues d'études dynamiques, etc.). Toutefois, une production exponentiellement croissante de ces données, n'a pas conduit à une augmentation également importante de notre compréhension intime des mécanismes qui régissent les réactions chimiques ou les propriétés des molécules et des matériaux. Il est essentiel à l'esprit humain, pour arriver à un état de compréhension supérieure, de pouvoir classifier, rationaliser, c'est-à-dire organiser de manière cohérente, et connecter entre elles l'ensemble de ces informations nouvelles. Et cette organisation rationnelle du savoir se fait au travers de modèles, produisant également des images dans lesquelles ces informations vont s'incarner. Ainsi, tout autant que de méthodes de calculs fiables et performantes, les chimistes ont besoin de modèles puissants, et par conséquent de méthodes réalisant cette connection entre méthodes de calculs et modèles.

La proposition de méthodes permettant d'extraire de calculs précis des images à base d'électrons localisés, et en particulier réalisant une correspondance entre fonction d'onde et description en structures de Lewis [5], a par conséquent constitué un champ d'investigation important de la chimie quantique.

Plusieurs méthodes allant dans ce sens ont été proposées ces dernières décennies, et notamment :

- Orbitales Localisées: LMO [6] et NBO [7]
- Atomes dans les Molécules (AIM) [8]
- Fonction de localisation d'électron (ELF) [9]
- Méthode des Loges [10]

A ces méthodes il faut bien entendu ajouter, occupant une place à part, le champ de la théorie Valence Bond, qui propose dès le départ un *ansatz* de fonctions d'ondes approchées réalisant un habillage quantique des structures de Lewis [11-14].

C'est dans cette démarche que s'inscrit la méthode des domaines de probabilité maximale (Maximum Probability Domains ou "MPD"), qui est l'objet d'étude de cette thèse. Cette méthode a été initialement proposée par Savin en 2002, [15] et est rapidement apparue comme une voie prometteuse pour l'étude des systèmes moléculaires et des cristaux. La méthode consiste en la recherche, dans une région choisie de l'espace, d'un domaine Ω qui maximise la probabilité $p_\nu(\Omega)$ de trouver ν et seulement ν électrons (avec ou sans prise en compte de leur spin).

Un rappel de la chimie quantique et une rapide présentation et comparaison des méthodes interprétatives qui y sont associés est conduit dans le chapitre 1. Dans le chapitre 2 sont détaillés les aspects théoriques et techniques concernant la fonction $p_\nu(\Omega)$, ainsi que son calcul pour une fonction d'onde de type Hartree-Fock. La méthode MPD est décrite plus en détail dans le chapitre 3. La recherche du domaine Ω maximisant la probabilité $p_\nu(\Omega)$ est un problème d'optimisation qui a besoin d'être bien formulé d'un point de vue mathématique, avant d'être formalisé par la suite au travers d'algorithmes d'optimisation. Ce traitement est fait dans le chapitre 3, qui contient également la proposition des deux algorithmes différents permettant de résoudre le problème d'optimisation posé. La suite logiciel MPD dans lequel s'incarne cette méthode, qui a été entièrement conçu et écrit au cours de cette thèse, est présenté en détail au chapitre 4.

Dans les chapitres 5 et 6, des exemples d'applications sur des systèmes moléculaires simples sont présentés, notamment dans la perspective de recherche d'une image localisée correspondant aux paires électroniques de cœur, de liaisons, ainsi qu'aux paires libres des molécules. Le chapitre 7 est dédié à l'étude de systèmes un peu originaux, les ions radicaux liés par une liaison à trois électrons. Dans ce chapitre, une étude détaillée de ce type de liaison a été conduite pour le système modèle du dimère cation du néon (Ne_2^+), et étendu par une étude comparative sur une série des cations symétriques modèles.

Les chapitres 8 et 9 sont réservés à des analyses de points fondamentaux qui auront été mis en évidence dans les chapitres exploratoires précédents. Le chapitre 8 traite ainsi de la possibilité de partitionner l'espace par les volumes Ω obtenus, une comparaison avec la méthode des loges étant réalisée. Dans le chapitre 9, est étudiée plus en détail la question de la multiplicité des solutions, qui peut provenir de raisons chimiques, mathématiques, ou de symétrie. Ce chapitre se terminera par une étude du cas particulier de H_3 triplet, qui pointera des limites de la méthode MPD et posera des questions qui restent ouvertes.

1

Méthodes de calcul et méthodes interprétatives de la chimie quantique

"Au commencement, Dieu créa le ciel et la terre. Or la terre était vide et vague, les ténèbres couvraient l'abîme, et un souffle de Dieu agitait la surface des eaux. Dieu dit: Que la lumière soit! Et la lumière fut."

Livre de la Genèse

Ainsi, comme présenté dans l'introduction de cette thèse, les chimistes théoriciens vivent dans une certaine forme de schizophrénie.

D'une part, les chimistes ont à leur disposition un outil théorique précis et puissant, celui de la mécanique quantique. Comme a pu le dire Dirac, on pourrait considérer que toute question de chimie peut se résoudre à un problème de mathématiques appliquées, toutefois impossible à résoudre exactement dans le cas général. [16] Ainsi, une grande partie de l'activité des chimistes quanticiens a consisté à développer des méthodes de calculs quantiques approchées, afin permettre d'appliquer la théorie quantique à la chimie. Les progrès tant dans l'amélioration des méthodes existantes et la formulation de méthodes nouvelles, dans l'amélioration des algorithmiques, que dans les progrès spectaculaires des moyens de calculs, ont permis ces dernières décennies l'entrée des chimistes quanticiens dans l'ère de "l'efficacité calculatoire", avec d'années en années la possibilité de faire des calculs de plus en plus précis sur des systèmes de plus en plus réalistes.

D'autre part, les chimistes théoriciens se sont retrouvés dès les débuts de la chimie quantique, dans les années 1920, face au besoin de connecter la théorie quantique à la vision courante du chimiste, faite d'atomes, de liaisons, et de paires d'électrons localisés. Cela a donné naissance à une seconde branche de l'activité en chimie quantique : celle des méthodes interprétatives, dans le but est justement d'effectuer cette connexion.

Ce chapitre vise ainsi à présenter un état de l'art succinct et partiel dans ces deux domaines, méthodes de calculs quantiques et méthodes interprétatives.

Ainsi, trois méthodes de calcul de fonctions d'ondes approchées seront brièvement introduites : la méthode de Hartree-Fock, la méthode des Interactions de Configurations qui en est une extension directe, et les méthodes Monte-Carlo Quantiques, d'usage moins répandu. Ce choix sélectif correspond aux types de fonctions d'onde qu'il est actuellement possible d'analyser par la méthode des domaines de probabilité maximale avec le programme écrit au cours de cette thèse.

Ensuite, deux familles de méthodes interprétatives d'usage courant, et ayant un lien direct avec la méthode des domaines de probabilité maximale, sont présentées. La première famille regroupe toutes les méthodes basées sur la localisation d'orbitales moléculaires. La seconde famille regroupe les méthodes AIM et ELF, fondées d'une part sur une fonction de localisation, et d'autre part sur une analyse topologique des systèmes dynamiques gradients. Ces méthodes ont en commun de partager le même but : extraire des images localisées, et retrouver la notion de liaison chimique, à partir de fonctions d'ondes par nature délocalisées décrivant un ensemble de particules en interaction. La méthode des Loges de Daudel, dont l'usage a été très limité, mais qui occupe un statut particulier car elle est très proche de la méthode des domaines de probabilité maximale, sera évoquée dans les chapitres suivants consacrés à la présentation de cette dernière.

Ce panorama est évidemment loin d'être exhaustif, et notamment deux grandes familles de méthodes interprétatives courantes ne sont pas présentées ici. Il s'agit d'une part des méthodes et modèles interprétatifs à base d'orbitales moléculaires délocalisées, et en particulier la méthode des orbitales frontières [17,11]. Il s'agit enfin, d'autre part, des méthodes et concepts reliés à la théorie Valence Bond (VB) [1,12-14]. Cette dernière occupe une place à part car elle est dans ses fondements à la fois une méthode de calcul quantique *et* une méthode interprétative, en proposant un *ansatz* de construction de fonctions d'ondes fondé sur une description localisée en paires électroniques. Une présentation suffisamment complète de ces méthodes, ainsi que l'étude de leurs connexions et différences avec les images issues de la méthode des domaines de probabilité maximale, dépassent largement le cadre de cette thèse. Enfin, nous n'entrerons pas non plus dans la présentation des différentes méthodes d'analyse de population, qui peuvent s'appliquer en principe sur tout type de fonction d'onde.

Trois méthodes de calcul quantique

L'équation de Schrödinger

Toute molécule ou solide est décrit en mécanique quantique non-relativiste par une fonction d'onde Ψ solution de l'équation de Schrödinger, avec E l'énergie et \hat{H} l'opérateur Hamiltonien : [18]

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (1.1)$$

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, les électrons se déplacent dans le champs des noyaux supposés fixes, la position des noyaux apparaît alors comme un paramètre dans l'équation de Schrödinger, et la question devient celle de la résolution du problème électronique.

Un système polyatomique comportant M noyaux et N électrons aura alors pour fonction d'onde électronique une fonction Ψ à N variables x_k . Chaque variable x_k aura quatre composantes :

- r_k : comportant les trois variables d'espace de l'électron k
- σ_k : spin de l'électron k , pouvant prendre deux valeurs discrètes : $+1/2$ (\uparrow) ou $-1/2$ (\downarrow)

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, l'Hamiltonien électronique non-relativiste s'exprime de la manière suivante :

$$\hat{H} = - \sum_{k=1}^N \frac{1}{2} \nabla_k^2 - \sum_{k=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{kA}} + \sum_{k=1}^N \sum_{l>k}^M \frac{1}{r_{kl}} \quad (1.2)$$

où:

$$r_{kl} = \|r_k - r_l\| \text{ et } r_{kA} = \|r_k - r_A\|$$

∇_k^2 est l'opérateur Laplacien par rapport à la variable r_k ;

Z_A et x_A sont respectivement le nombre atomique et la position du noyau A.

Des solutions analytiques pour l'équation de Schrödinger ne sont connues que pour quelques systèmes très simples [19,20]. Dans le cas général la résolution analytique exacte est impossible, du fait du terme biélectronique $1/r_{kl}$ décrivant le couplage entre les électrons qui fait du problème électronique un problème à N corps. Par conséquent, toute l'activité de méthodologie en chimie quantique a consisté à développer des méthodes permettant d'obtenir des fonctions d'ondes approchées de bonne qualité.

Parmi l'ensemble des méthodes existantes, trois d'entre elles seront brièvement présentées dans la suite de ce chapitre.

Méthode Hartree-Fock (HF)

La méthode Hartree-Fock repose sur l'approximation de champ moyen ("mean field"), qui consiste de manière générale à remplacer le terme d'interaction biélectronique $\sum_{l>k}^N \frac{1}{r_{kl}}$ de l'Hamiltonien par un potentiel moyen $\hat{v}_k(\Psi)$

ressenti par l'électron k du fait de la présence de l'ensemble des autres électrons. L'Hamiltonien $\hat{H}^{m.f}$ ainsi modifié peut alors s'exprimer comme somme d'opérateurs mono-électroniques :

$$\hat{H}^{m.f} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i \quad (1.3)$$

$$\hat{h}_k = -\frac{1}{2} \nabla_k^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{kA}} + \hat{v}_k \quad (1.4)$$

Les fonctions propres de ces opérateurs mono-électroniques ϕ_i sont appelées spin-orbitales, et les valeurs propres ϵ_i sont les énergies associées :

$$\hat{h}_k \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (1.5)$$

Les opérateurs étant indépendants du spin, ces spin-orbitales $\phi_i(x)$ s'expriment comme produit d'une fonction spatiale $\varphi_i(r)$ et d'une fonction de spin :

$$\phi_i(x) = \begin{cases} \varphi_i(r) \alpha(\sigma) \\ \varphi_i(r) \beta(\sigma) \end{cases} \quad (1.6)$$

où par convention α et β représentent respectivement les fonctions de spin \uparrow et de spin \downarrow .

Afin de respecter également la condition d'anti-symétrie imposée par le principe d'exclusion de Pauli, une fonction d'onde approchée bâtie sur ces spin-orbitales sera alors un déterminant de Slater normalisé :

$$\Psi(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} \phi_1(x_1) & \dots & \phi_n(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(x_n) & \dots & \phi_n(x_n) \end{pmatrix} \quad (1.7)$$

La fonction d'onde de Hartree-Fock est alors définie comme étant la meilleure fonction d'onde mono-déterminantale approchée de l'Hamiltonien exact du point de vue du principe variationnel :

$$\Psi^{\text{HF}} = \min_{\Psi_{\text{mono-det}}} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (1.8)$$

A ce moment-là, les opérateurs mono-électroniques associés sont appelés opérateurs de Fock \hat{F}_k , et s'expriment de la manière suivante :

$$\hat{h}_k \rightarrow \hat{F}_k = -\frac{1}{2} \nabla_k^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{kA}} + \hat{J}(\{\phi_i\}) - \hat{K}(\{\phi_i\}) \quad (1.9)$$

où \hat{J} et \hat{K} sont respectivement les opérateurs de Coulomb et d'Echange, qui seront explicités plus loin.

En pratique, pour la résolution numérique de l'équation de Hartree-Fock, les orbitales spatiales sont développées sur une base de fonction $\{\chi_j\}_{j=1\dots L}$:

$$\phi_i(r) = \sum_{j=1}^L C_{ij} \chi_j(r) \quad (1.10)$$

Le problème du calcul des orbitales dans le cadre de la méthode de Hartree-Fock se ramène alors à celui de la résolution d'une simple équation matricielle, nommée équation de Roothaan [21,22] :

$$F C = S C \epsilon \quad (1.11)$$

où F est la matrice de Fock, C est la matrice des coefficients C_{ij} , et où l'inconnu du problème, ϵ , est une matrice diagonale avec les valeurs d'énergie des orbitales ϵ_i sur la diagonale.

S est la matrice de recouvrement des fonctions de base, donnée par :

$$S_{ij} = \int_{\mathbb{R}^3} \chi_i(r) \chi_j(r) dr$$

Dans la méthode Hartree-Fock, les opérateurs de Coulomb \hat{J} et d'échange \hat{K} dépendent explicitement des orbitales :

$$\begin{aligned} \hat{J}(\phi_i) &= \int_{\mathbb{R}^3} \phi_i^*(r') \frac{1}{r_{ij}} \phi_i(r') dr' \\ \hat{K}(\phi_i) \phi_j(r) &= \int_{\mathbb{R}^3} \phi_i^*(r') \frac{1}{r_{ij}} \phi_j(r') \phi_i(r) dr' \end{aligned}$$

où \hat{K} est un opérateur non-local, qui se définit à travers son action sur une orbitale ϕ_j .

Cette dépendance explicite des orbitales pour les opérateurs \hat{J} et \hat{K} entraîne également une dépendance de la matrice de Fock F par rapport aux orbitales à calculer, et l'équation de Roothaan (1.11) à résoudre est par conséquent une équation auto-cohérente, qui ne peut être résolue que par un processus itératif. Le processus utilisé est appelé méthode du champ auto-cohérent ("Self-Consistent Field" ou SCF), et consiste à la succession des étapes suivantes :

- construction d'une matrice de Fock initiale F_0 à partir d'un jeu d'orbitales d'essai de départ, obtenues en général par une méthode semi-empirique,
- diagonalisation de F , ce qui conduit à un nouveau jeu d'orbitales moléculaires,
- construction d'une nouvelle matrice de Fock à partir des nouvelles orbitales obtenues à l'étape précédente,
- itérations des deux étapes précédentes, jusqu'à convergence.

Enfin, l'énergie Hartree-Fock sera alors obtenue en considérant la fonction de Hartree-Fock obtenue à l'issue de ce processus comme solution approchée de l'Hamiltonien exact :

$$E_{\text{HF}} = \langle \Psi^{\text{HF}} | H | \Psi^{\text{HF}} \rangle \quad (1.12)$$

En pratique, la fonction d'onde approchée

La méthode de Hartree-Fock connaît deux variantes, différant par la manière dont on traite la variable de spin :

- Hartree-Fock restreinte (Restricted Hartree-Fock ou RHF) : chaque orbitale spatiale est doublement occupée, par deux électrons de spin opposés, et engendre par conséquent deux spin-orbitales : $\phi_i(r) \alpha(\sigma)$ et $\phi_i(r) \beta(\sigma)$
- Hartree-Fock non restreinte (Unrestricted Hartree-Fock ou UHF) : chaque orbitale spatiale est simplement occupée, soit par un électron de spin \uparrow , soit par un électron de spin \downarrow . L'équation (1.11) est alors remplacée par deux équations distinctes de même forme, une pour chaque type de spin [23, 24]

Dans le traitement de systèmes à couche ouverte (nombre impair d'électrons), la dernière orbitale spatiale RHF sera simplement occupée. [25]

NB : Il est à noter que dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, les méthodes de type Kohn-Sham conduisent à la résolution d'équations similaires à celles de la méthode Hartree-Fock, où l'opérateur d'échange $-\hat{K}$ est remplacé par un potentiel d'échange-corrélation $\hat{v}_i^{\text{xc}}(\Psi)$ incluant les effets de corrélation électronique.

Méthode d'interaction de configuration (CI)

La méthode Hartree-Fock ne prend pas en compte des effets dûs à la corrélation électronique, ce qui est son principal point faible. La méthode d'interaction de configuration (CI) a pour but de corriger ce défaut (voir par exemple la référence [26]).

L'équation de Roothaan (1.11) fait intervenir des matrices carrées $K \times K$ et un vecteur ϵ de taille K , où K est la dimension de la base de fonctions choisie. Elle conduira par conséquent à un nombre identique K d'orbitales et d'énergies ϵ_i associées.

Si on prend le cas d'un système couche-fermées, les $\frac{N}{2}$ orbitales de plus basse énergie sont utilisées pour construire la fonction d'onde Hartree-Fock correspondant à l'état électronique fondamental, noté par la suite Ψ_0^{HF} , et ces orbitales sont appelées "orbitales occupées". Toutes les autres orbitales sont alors appelées orbitales virtuelles.

A partir de cette fonction Ψ_0^{HF} il est possible d'obtenir un déterminant correspondant à la configuration électronique associée à un état excité du système, en remplaçant une orbitale occupée i par une orbitale virtuelle d'indice $a > \frac{N}{2}$ (on considère les orbitales ordonnées selon leur énergie), et ce déterminant associée à cette configuration appelée simplement excitée sera alors noté : Ψ_i^a . De la même manière, il est possible de construire à partir du déterminant Ψ_0^{HF} associé à l'état fondamental des déterminants associés à des configurations électroniques doublement excitées Ψ_{ij}^{ab} , triplement excitées Ψ_{ijk}^{abc} , etc.

La méthode d'interaction de configuration revient alors à considérer la fonction d'onde Ψ^{CI} exprimée comme combinaison linéaire des ces déterminants :

$$\Psi^{\text{CI}} = c_0 \Psi_0 + \sum_{i=1}^N \sum_{a=N+1}^K c_i^a \Psi_i^a + \sum_{j>i=1}^N \sum_{b>a=N+1}^K c_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} + \sum_{k>j>i=1}^N \sum_{c>b>a=N+1}^K c_{ijk}^{abc} \Psi_{ijk}^{abc} + \dots \quad (1.13)$$

Si toutes les configurations possibles étaient prises en compte, et si la base de fonction était complète, une solution exacte de l'équation de Schrödinger serait obtenue. À base de fonction donnée, l'approximation la plus simple consiste déjà à tronquer l'interaction de configuration, en ne sélectionnant que certains types d'excitations. Par exemple, si seulement les excitations simples et doubles sont retenues, nous aboutissons à la méthode appelée CISD.

Méthodes Monte-Carlo Quantique (QMC)

Calcul stochastique

Méthode Monte-Carlo et algorithme de Métropolis

La méthode Monte-Carlo est une méthode introduite par Métropolis [27], pour calculer numériquement des intégrales multidimensionnelles à partir d'un processus stochastique, c'est à dire fondé sur une marche aléatoire. Considérons une fonction g dépendant d'une variable aléatoire X ayant une distribution de probabilité $f_X(x)$. L'espérance mathématique de cette fonction est donnée par :

$$E[g(X)] = \int g(u) f_X(u) du \quad (1.14)$$

Pour un échantillon $\{u_1, u_2, \dots, u_L\}$ de mesures indépendantes de la variable aléatoire X identiquement distribuées suivant la loi de probabilité $f_X(u)$, un estimateur sans biais de l'espérance peut être donné par l'expression suivante, d'après la loi des grands nombres :

$$\tilde{g}_{MC} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^L g(u_i) \quad (1.15)$$

L'algorithme Monte-Carlo consiste à effectuer une marche aléatoire dans l'espace des configurations de la variable u , et de générer un échantillon $\{u_1, u_2, \dots, u_L\}$ de X par une procédure d'acceptation/rejet de façon à ce que cet échantillon suive la distribution de probabilité de $f_X(u)$ [28]. Ce processus est appelé échantillonnage de $f_X(u)$.

Outre l'espérance mathématique de g , sa variance peut également être estimée par :

$$S_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^L [g(x_i) - \tilde{g}_{MC}]^2 \quad (1.16)$$

ainsi que son erreur statistique, toujours pour un échantillon des mesures indépendantes, par :

$$\text{Err}[\tilde{g}_{MC}] = \frac{S_g}{\sqrt{L}} \quad (1.17)$$

La méthode Monte-Carlo est d'application extrêmement large. On la rencontre dans des domaines aussi variés que la physique statistique [29-32], la biomédecine [33-37], les statistiques appliquées [38,39], les finances quantitatives [40-42] et la résolution des problèmes inverses [43].

Échantillonnage de $|\Psi|^2$

L'algorithme de Métropolis peut être utilisé pour échantillonner $|\Psi|^2$ par le biais d'un ensemble $\{w_1, \dots, w_i, \dots, w_L\}$ de configurations spatiales des N électrons appelées marcheurs :

$$w_i = (r_1^i, r_2^i, \dots, r_N^i) \quad (1.18)$$

Les marcheurs évoluent dans l'espace des configurations électroniques selon une marche aléatoire, et la procédure d'acceptation/rejet génère un échantillon $\{w_1, \dots, w_i, \dots, w_L\}$ reproduisant la distribution de probabilité $|\Psi|^2$.

En pratique, afin d'augmenter le taux d'acceptation, la marche aléatoire est biaisée par l'ajout d'un terme appelé "drift" $\frac{\nabla \Psi}{\Psi}$, faisant donc intervenir le gradient de la fonction d'onde, de façon à ce que la marche soit guidée vers les régions de plus forte densité de probabilité. Pour chaque électron k d'un marcheur i , la variation de ses coordonnées spatiales au cours de la marche suivra donc l'équation stochastique suivante :

$$dr_k^i(t) = \frac{\nabla \Psi}{\Psi} [r_k^i(t)] dt + dW(t) \quad (1.19)$$

où $W(t)$ est un processus aléatoire de Wiener.

Pour une présentation plus précise et complète des algorithmes utilisés dans les méthodes Monte-Carlo Quantique, voir par exemple [44-46].

Calcul d'observables en QMC

L'échantillonnage de $|\Psi|^2$ permet de calculer des observables dépendant d'une fonction d'onde approchée Ψ , notamment l'énergie, sans qu'il soit nécessaire de savoir calculer analytiquement les intégrales qui interviennent dans le calcul de cette observable.

De manière générale, l'évaluation d'une observable O locale passe par le calcul d'une intégrale de la forme suivante (sans considérer, pour simplifier, l'intégration sur les variables de spin) :

$$O = \langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} dr_1 \dots \int_{\mathbb{R}^3} dr_N \Psi^* \hat{O} \Psi \quad (1.20)$$

Cette intégrale peut être réécrite sous la forme suivante :

$$O = \int_{\mathbb{R}^3} dr_1 \dots \int_{\mathbb{R}^3} dr_N |\Psi|^2 \left(\frac{\hat{O} \Psi}{\Psi} \right) \quad (1.21)$$

Ainsi, à partir d'un échantillon $\{w_1, \dots, w_i, \dots, w_L\}$ de $|\Psi|^2$, un estimateur possible de l'observable O est donné par :

$$\tilde{O}_{\{w_i\}} = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L \left(\frac{\hat{O} \Psi}{\Psi} \right) \quad (1.22)$$

Méthodes de calcul quantique VMC et DMC

Le vocable "Monte-Carlo quantique" (QMC) désigne les algorithmes stochastiques utilisés pour calculer des observables dépendant de $|\Psi|^2$, mais il désigne en même temps plusieurs familles de méthodes de calculs quantiques associées. Les deux principales familles de méthodes QMC sont les méthodes Monte-Carlo Variationnel (VMC), et Diffusion Monte-Carlo (DMC). Si ces méthodes restent encore relativement confidentielles en chimie quantique, en particulier du fait d'un coût en temps de calcul qui reste très important, on trouve des applications dans des domaines de plus en plus variées de la chimie, notamment métaux de transition [47-62], molécules du vivant [63-65], agrégats [66-75], nanotubes de carbone [76-84], où à la photochimie [85-89].

Méthode Monte-Carlo variationnelle (VMC)

Le premier avantage du calcul stochastique d'intégrales, est d'offrir une flexibilité plus grande dans le choix de la forme de la fonction d'onde approchée. Il est ainsi possible en QMC de calculer des fonctions d'ondes allant au-delà de la forme courante de type CI, qui conduiraient pour l'évaluation d'observables à des intégrales difficiles voire impossibles à calculer analytiquement.

La forme de fonction d'onde la plus couramment utilisée en QMC consiste en un produit d'une partie déterminantale de type CI, par une fonction de corrélation e^J , appelée facteur de Jastrow, ayant pour but de modéliser les effets de corrélation électronique :

$$\Psi^{\text{VMC}} = e^J \Psi^{\text{CI}} \quad (1.23)$$

Le facteur de Jastrow comporte typiquement des termes de corrélation explicites entre particules, à deux corps (électron-électrons et électron-noyau), et à trois corps (électron-électron-noyau). De nombreuses fonctions de Jastrow existent, une forme classique a été proposée par Schmidt et Moskowitz [90] et peut s'exprimer de la façon suivante :

$$J = \sum_{A,k < l} f_{Akl} \quad (1.24)$$

où :

$$f_{Akl} = \sum_i^{N(A)} c_{iA} \left(\bar{r}_{Ak}^{m_{ia}} \bar{r}_{Al}^{n_{ia}} + \bar{r}_{Ajl}^{m_{ia}} \bar{r}_{Ak}^{n_{ia}} \right) \bar{r}_{kl}^{o_{iA}}$$

avec A correspondant à un noyau, k et l deux électrons, \bar{r} aux distances interparticulaires renormalisées, les m_{ia} , n_{ia} et o_{iA} des puissances entières, et N(A) au nombre total de termes de corrélation développés autour de l'atome A.

La méthode Monte-Carlo est alors employée pour évaluer l'énergie associé à cette fonction d'onde :

$$E^{\text{VMC}} = \frac{\langle \Psi^{\text{VMC}} | \hat{H} | \Psi^{\text{VMC}} \rangle}{\langle \Psi^{\text{VMC}} | \Psi^{\text{VMC}} \rangle} \quad (1.25)$$

Les différents paramètres dont dépend la fonction Ψ^{VMC} (paramètres de la fonction de Jastrow, coefficients des orbitales sur la base, exposants des fonctions de base) peuvent alors être optimisées de manière à minimiser l'énergie E^{VMC} , la variance de l'énergie, ou toute combinaison de ces deux quantités.[91-93]

Méthode Diffusion Monte-Carlo (DMC)

La méthode "Diffusion Monte-Carlo" est une implémentation stochastique de la méthode des puissances (power method), permettant à partir d'une fonction d'onde d'essai, en général calculée au niveau VMC, d'obtenir une bonne approximation de l'énergie électronique non-relativiste exacte de l'état fondamental.

La méthode des puissances est une méthode de résolution numérique d'un problème de valeurs propres permettant d'obtenir une approximation de la valeur propre dominante. Appliqué au cas de l'équation de Schrödinger, le principe de la méthode est d'appliquer k fois l'opérateur Hamiltonien \hat{H} à une fonction d'onde approchée, par exemple Ψ^{VMC} , qui peut toujours être exprimée comme combinaison linéaire des états électroniques Φ_i (vecteurs propres de \hat{H}) d'énergie E_i (valeurs propres de \hat{H}) :

$$\Psi^{\text{VMC}} = \sum_{i=0}^L C_i \Phi_i$$

L'application successive de \hat{H} tendra à projeter Ψ^{VMC} sur l'état fondamental Φ_0 , comme démontré ci-dessous :

$$\hat{H} \Psi^{\text{VMC}} = \sum_{i=0}^L C_i \hat{H} \Phi_i = \sum_{i=0}^L C_i E_i \Phi_i$$

$$\hat{H}^k \Psi^{\text{VMC}} = \sum_{i=0}^L C_i \hat{H}^k \Phi_i = \sum_{i=0}^L C_i E_i^k \Phi_i = (e_0)^k \left[C_0 \Phi_0 + \sum_{i=1}^L C_i \left(\frac{E_i}{E_0} \right)^k \Phi_i \right]$$

comme $\frac{E_i}{E_0} < 1$ pour $i > 0$, la limite de $\left(\frac{E_i}{E_0} \right)^k$ pour $k \rightarrow \infty$ est donc 0, et ainsi au fur et à mesure des projections les composantes des états excités dans Ψ^{VMC} voient leur importance diminuer, et la fonction projetée tendre vers l'état fondamental Φ_0 .

Si aucune contrainte n'est imposée, du fait de l'implémentation stochastique la solution obtenue correspond à l'état fondamental bosonique, c'est à dire dans une image de type orbitaire un état où tous les électrons, ne respectant plus le principe de Pauli, vont venir occuper l'orbitale de coeur 1s. Afin de converger sur une solution fermionique, la contrainte des "noeuds fixés" (FN-DMC) est utilisée, où les noeuds de la fonction d'onde de départ sont conservés au cours du processus de diffusion. Ainsi, une borne supérieure de l'énergie électronique exacte E_0 est en pratique obtenue, d'autant meilleure que les noeuds de la fonction d'onde VMC (positions de l'ensemble des électrons pour lesquelles la fonction d'onde s'annule) sont proches de ceux de la fonction d'onde exacte.

En pratique, le processus de diffusion DMC peut être obtenu par une modification simple de l'algorithme VMC, en ajoutant un processus de mort/naissance des marcheurs à la marche aléatoire. Pour plus détails, voir par exemple [44-46].

NB : Il convient de remarquer, dans l'optique d'une application de la méthode des domaines de probabilités maximale, qu'avec les algorithmes courants DMC l'échantillonnage de $|\Psi^{\text{VMC}} \Phi_{\text{FN}}|$ est réalisé et non pas de $|\Phi_{\text{FN}}|^2$, où Φ_{FN} est la fonction d'onde "fixed-nodes" obtenue à l'issue du processus de diffusion aux noeuds fixés.

Méthodes interprétatives : orbitales localisés

Orbitales moléculaires localisés

Les orbitales moléculaires canoniques (CMO) ϕ_i obtenues suite à un calcul Hartree-Fock sont des fonctions développées sur tout le squelette moléculaire, et par conséquent elles ne renvoient pas directement à une vision localisée des paires d'électrons. Une manière de retomber sur une vision localisée, consiste à appliquer une transformation unitaire aux OM canoniques, de manière à générer un jeu associé d'orbitales moléculaires localisées (LMO).

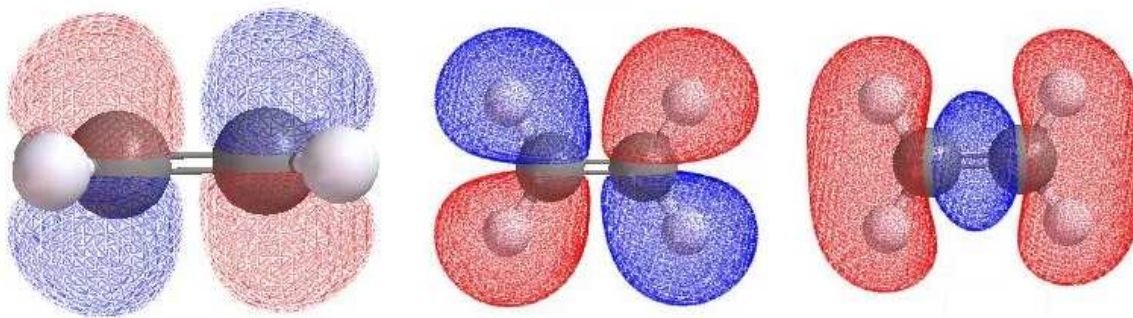


Figure 1: Exemples d'orbitales délocalisées pour la molécule d'éthylène.

De nombreux critères de localisation ont été proposés, basés sur l'énergie, la densité, etc.

Parmi les plus anciens, et encore l'un des plus couramment utilisés, on trouve la critère de Boys et Foster [94,95], qui ont proposé de maximiser l'éloignement moyenne du centroïde de chacune des orbitales. Cette opération peut être accomplie en maximisant la fonction c suivante :

$$c = \sum_{i=1}^N \|\langle \phi_i | r | \phi_i \rangle\|^2 \quad (1.26)$$

De leur côté, Edminston et Ruedenberg [96] ont proposé un critère basé sur l'énergie, où la somme des termes d'auto-répulsion des orbitales est maximisée :

$$c = \sum_{i=1}^N \left\langle \phi_i^2 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_i^2 \right\rangle \quad (1.27)$$

Citons encore, parmi les méthodes de localisations courantes, celle de Pipek et Mezey [97].

Chacune de ces méthodes de localisation présente ses propres avantages et inconvénients. La méthode de Pipek et Mezey semble conduire à une localisation plus forte des orbitales que la méthode de Boys dans les cas de molécules bien décrites par une seule structure de Lewis, tandis que dans les molécules à structure électronique délocalisée la méthode de Boys s'avère supérieure de ce point de vue. En terme de forme d'orbitales, la méthode de Boys conduit naturellement à l'obtention de paires libres et liaisons de type "banane", dans la cas de systèmes à liaison et/ou paires libres multiples et si la symétrie σ/π n'est pas imposée, tandis que la méthode de Pipek et Mezey conserve naturellement la symétrie σ/π . Quant à la méthode d'Edminston et Ruedenberg, elle conduit à un niveau de localisation proche de celui obtenu par la méthode de Pipek et Mezey, mais elle souffre d'un coût en temps de calcul plus important. [98]

Les orbitales localisées fournissent des images beaucoup plus proches de la vision chimiste, et permettent en général de retrouver clairement et séparément les paires libres, les liaisons, comme illustré à la figure 2.

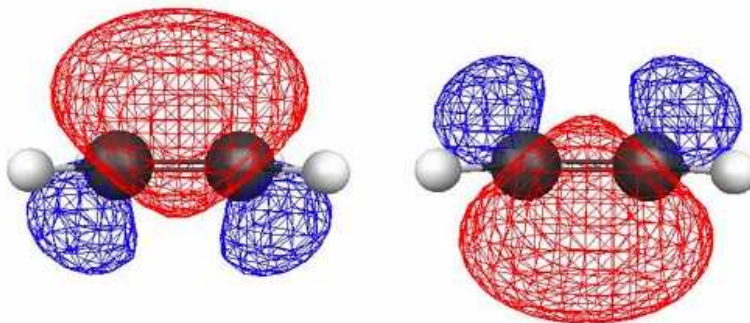


Figure 2 : Exemples d'orbitales localisées de type "banane" pour la double liaison de la molécule d'éthylène. (Source: [99])

Ces méthodes de localisation permettent de fournir une représentation imagée localisée des paires électroniques par leur visualisation sous forme d'isocontours par exemple, mais en pratique elles s'étendent formellement jusqu'à l'infini, car développées sur des fonctions de bases qui, bien que centrées sur un atome, s'étendent formellement dans tout l'espace. Ainsi, elles ne permettent pas de fournir formellement des domaines de localisation aux contours strictement bornés comme c'est le cas dans la méthode MPD.

Orbitales naturelles de liaison (NBO)

La méthode des orbitales naturelles de liaison ("Natural Bonding Orbitals" ou NBO) a été introduite par Weinhold et collaborateurs, et permet également, à partir d'une densité calculée, de générer différents jeux d'orbitales localisées.[100]. Le programme "NBO" complet implémentant cette méthode peut être interfacée avec *Gaussian*, et une version aux fonctionnalités limitées est disponible en standard dans *Gaussian*. [101]

Considérons la matrice densité réduite du premier ordre :

$$\gamma(x, x') = N \sum_{\sigma_1} \dots \sum_{\sigma_N} \int_{\mathbb{R}^3} dx_2 \dots \int_{\mathbb{R}^3} dx_N \Psi(x, \sigma_1, x_2, \sigma_2, \dots, x_N, \sigma_N) \Psi^*(x', \sigma_1, x_2, \sigma_2, \dots, x_N, \sigma_N) \quad (1.28)$$

La diagonalisation de cette matrice conduit à l'obtention des Orbitales Naturels (NO) qui en sont les vecteurs propres, les valeurs propres associés donnant l'occupation fractionnaire de ses orbitales [7]. Inspirés de cette procédure, Weinhold et col. [102] ont proposés la méthode des orbitales naturelles de liaison (NBO), qui consiste en trois étapes :

1. Diagonaliser la matrice densité réduite du premier ordre en blocs monocentriques atomiques sans la diagonaliser dans son entier => cela conduit aux orbitales atomiques naturelles (NAO) ;
2. Orthogonaliser les NAO ;
3. Rechercher des orbitales naturelles hybrides (NHO), via un processus qui diagonalise les blocs bicentriques ou tricentriques des NAO orthogonalisées.

Les orbitales NBO ainsi obtenues sont essentiellement localisées sur un ou deux centres, et fournissent une image localisée intéressante du point de vue interprétatif. Elles permettent en particulier de remonter à une description de la molécule à l'aide d'une structure de Lewis principale. Toutefois, elles ne correspondent pas à une transformation unitaire des orbitales canoniques, et de la physique peut ainsi être perdue au cours du processus de localisation. En particulier, pour les molécules résonnantes nécessitant plusieurs structures de Lewis pour être correctement décrites, le jeu d'orbitale NBO obtenu ne permet de remonter qu'à la structure principale.

Reed et Wheinhold ont également proposé un autre jeu d'orbitales localisées, les "orbitales moléculaires naturellement localisées" (NLMO), qui sont obtenues à partir des orbitales NBO auxquelles est ajouté une queue de délocalisation, de manière à générer un jeu d'orbitales localisées NLMO pouvant être relié aux OM canoniques par une transformation unitaire.[103] Chaque orbitales NLMO conserve donc en partie la forme localisée de son orbitale NBO correspondante d'origine, et la délocalisation supplémentaire qui apparaît est le fait de la réintroduction d'effets physiques qui avaient été perdus dans les orbitales NBO. Toutefois, dans le cas de molécules décrites par plusieurs structures de Lewis, certaines orbitales NLMO vont se délocaliser fortement, et l'on perd ainsi partiellement l'image localisée chère au chimiste.

Méthodes interprétatives : AIM et ELF

Fonctions de localisation

Des fonctions de localisation ont été proposées comme moyen de définir un socle solide et mathématiques rigoureux pour l'étude des liaisons chimiques. Parmi ces fonctions, les deux principales sont la densité électronique, qui servira de base à la méthode des atomes dans les molécules ("Atoms In Molecules" ou AIM) [8] et la fonction de localisation électronique (Electron Localisation Function ou ELF) [9].

Densité et son Laplacien

La densité électronique est reliée à la fonction d'onde par la relation suivante : [8,104,105]

$$\rho(r) = N \sum_{\sigma_1} \dots \sum_{\sigma_N} \int_{\mathbb{R}} dr_2 \dots \int_{\mathbb{R}} dr_N [\Psi(r, \sigma_1, r_2, \sigma_2, \dots, r_N, \sigma_N)]^2 \quad (1.29)$$

Pour une fonction d'onde générale de type CI pouvant se représenter par un jeu de L orbitales naturelles de nombres d'occupations $\{n_i\}_{i=1,\dots,L}$:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^L n_i [\phi_i(r)]^2 \quad (1.30)$$

Il est possible définir aussi les densités électroniques dépendant du spin :

$$\rho^\alpha(r) = N \sum_{\sigma_2} \dots \sum_{\sigma_N} \int_{\mathbb{R}} dr_2 \dots \int_{\mathbb{R}} dr_N [\Psi(r, 1/2, r_2, \sigma_2, \dots, r_N, \sigma_N)]^2 \quad (1.31)$$

$$\rho^\beta(r) = N \sum_{\sigma_2} \dots \sum_{\sigma_N} \int_{\mathbb{R}} dr_2 \dots \int_{\mathbb{R}} dr_N [\Psi(r, -1/2, r_2, \sigma_2, \dots, r_N, \sigma_N)]^2 \quad (1.32)$$

La densité électronique pour la molécule d'éthylène est présentée en figures 3 et 4.

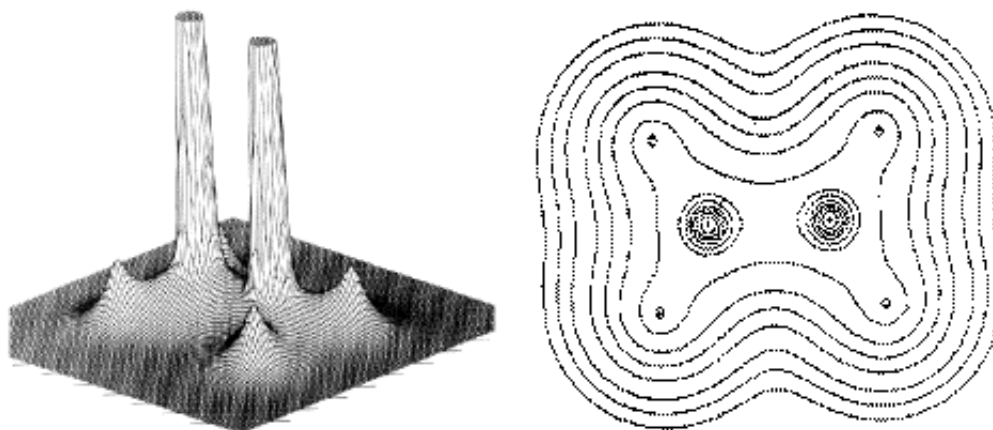


Figure 3 : A gauche : tracé de la densité $\rho(x)$ dans le plan de la molécule d'éthylène, à droite : courbes de niveau correspondantes. (source [8])

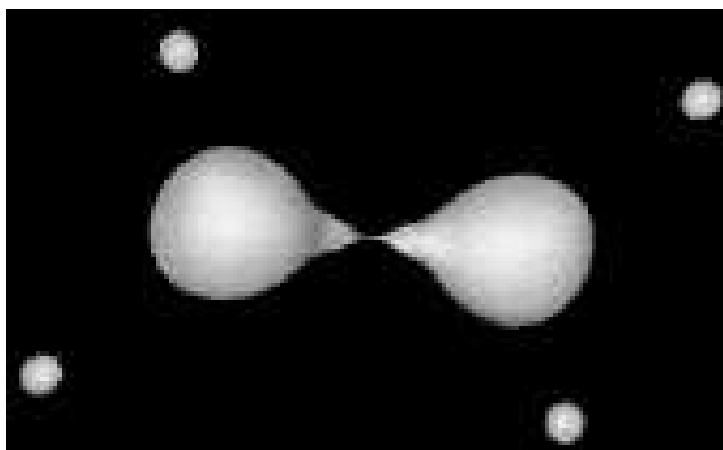


Figure 4 : Représentation 3D de la densité électronique dans la molécule d'éthylène pour une surface de niveau 0.36. (source [8])

Sur la figure 3, il est possible de reconnaître les 6 atomes de la molécule d'éthylène (les 2 atomes de carbones en grand, et les 4 atomes hydrogènes en plus petit), mais il n'est pas possible, à partir de la seule densité électronique, de visualiser les liaisons. En outre, comme la densité sur les noyaux est très élevée (voire figure 4), il n'est pas possible non plus, à partir de cette fonction, de localiser les liaisons et les paires libres.

Afin de contourner cette limitation, Bader propose d'utiliser le Laplacien de la densité $\Delta^2 \rho(x)$. Un exemple de tracé de $\rho(x)$ et $\Delta^2 \rho(x)$ est présenté à figure 5.

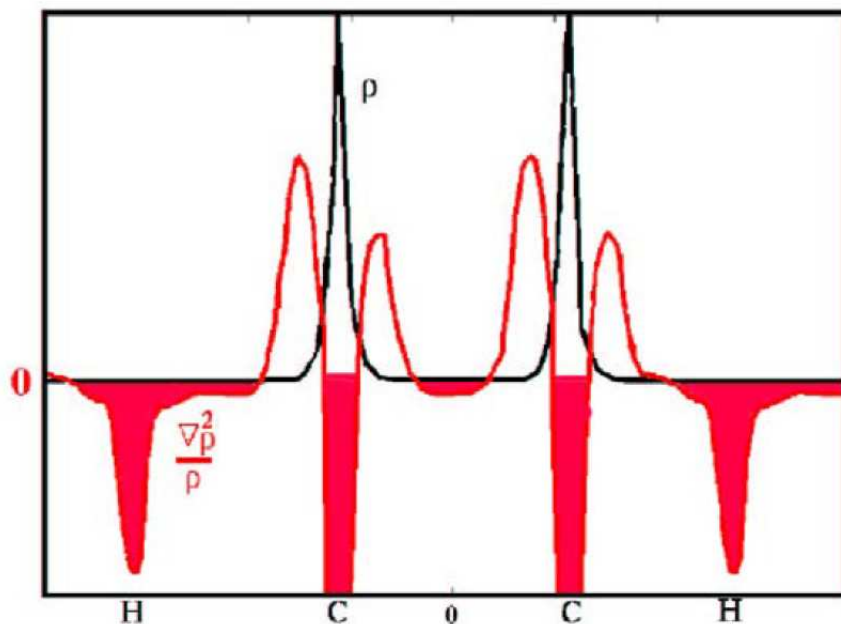


Figure 5 : Densité $\rho(x)$ (en noir) et son Laplacien $\Delta^2 \rho(x)$ (en rouge) dans la molécule d'acétylène. [106]

Il est à remarquer sur la figure 5 que le Laplacien de la densité, quand il est tronqué de ses valeurs négative, nous révèle l'existence de 5 régions associées à des minima de cette fonction, et correspondant respectivement : aux deux coeurs des atomes de carbone, aux deux liaisons CH, et pour la dernière région à la triple liaison CC. Il est possible également de visualiser sur une représentation 3D de cette fonction, en prenant pour valeur de coupure -0.5 par exemple, comme présenté en figure 6.

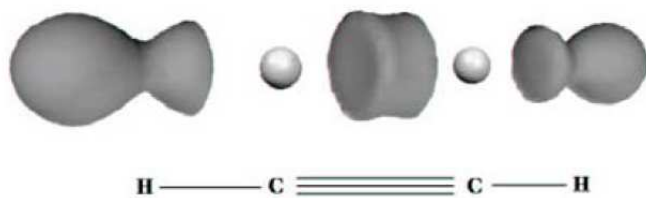


Figure 6 : Représentation 3D de $\Delta\rho(x)$ dans la molécule d'acétylène pour une surface de niveau -0.5. [106]

Enfin, le comportement du Laplacien de la densité est dans certains cas semblable à celui de la densité, ne présentant de maxima que sur les noyaux.

Face ces limitations, il est ainsi utile de rechercher une meilleure fonction de localisation que la densité et son Laplacien.

Fonction ELF

En 1990, Becke et Edgecombe [9,107, 108] ont proposé la fonction de localisation des électrons ("Electron Localization Function", ou ELF), notée $\eta(x)$, définie à partir de la probabilité conditionnelle de trouver un électron de spin σ en x_2 , sachant qu'un électron de même spin se trouve en x_1 :

$$P_{\text{cond}}^{\sigma\sigma}(r_1, r_2) = \frac{\pi^{\sigma\sigma}(r_1, r_2)}{\rho^{\sigma}(r_2)} \quad (1.33)$$

D'après le principe de Pauli, $P_{\text{cond}}^{\sigma\sigma}(x_1, x_2)$ sera nulle pour $x_1 = x_2$. Le Laplacien de $P_{\text{cond}}^{\sigma\sigma}(x_1, x_2)$ en ce point mesure la courbure de cette fonction, et il représente par conséquent une estimation de la probabilité de trouver un électron de même spin quand r_1 tend vers r_2 .

Pour une fonction d'onde Hartree-Fock, le Laplacien sera donné par :

$$\Delta^2 P_{\text{cond}}^{\sigma\sigma}(r) = D^{\sigma}(r) = T_s^{\sigma}(r) - \frac{1}{4} \frac{[\nabla \rho^{\sigma}(r)]^2}{\rho^{\sigma}(r)} \quad (1.34)$$

avec T_s^{σ} la densité d'énergie cinétique positive locale des électrons de spin σ , donnée par : $T_s^{\sigma}(r) = \sum_{i \in \sigma} [\nabla \phi_i(r)]^2$.

Becke et Edgecombe ont proposé d'utiliser comme système de référence celui du gaz homogène d'électrons, pour lequel :

$$D_0^{\sigma}(r) = 2.871 [2 \rho^{\sigma}(r)]^{5/3} \quad (1.35)$$

La fonction ELF η sera alors définie de façon à avoir ses valeurs comprises entre 0 et 1, et à valoir 0.5 pour un gaz homogène d'électrons :

$$\eta(r) = \left[1 + \left(\frac{D_s(r)}{D_0(r)} \right)^2 \right]^{-1} \quad (1.36)$$

où $D_s(r) = D^{\alpha}(r) + D^{\beta}(r)$ et $D_0(r) = D_0^{\alpha}(r) + D_0^{\beta}(r)$.

Originellement, Becke et Edgecombe ont établie η pour un système couche fermé, ce qui entraîne :

$$D_s(r) = T_s(r) - \frac{1}{4} \frac{[\nabla \rho(r)]^2}{\rho(r)} \text{ et } D_0(r) = 2.871 [2 \rho(r)]^{5/3} \quad (1.37)$$

avec $T_s(r) = \sum_i [\nabla \phi_i(r)]^2$.

Plusieurs fonctions ELF ont été proposées pour des systèmes à spin polarisé (couche ouverte: $\rho^{\alpha}(r) \neq \rho^{\beta}(r)$), Kohout et Savin ont notamment proposé la forme suivante [109] :

$$D_s(r) = T_s(r) - \frac{1}{8} \left\{ \frac{[\nabla \rho^{\alpha}(r)]^2}{\rho^{\alpha}(r)} + \frac{[\nabla \rho^{\beta}(r)]^2}{\rho^{\beta}(r)} \right\} \text{ et } D_0(r) = 2.871 \left\{ 2 [\rho^{\alpha}(r) + \rho^{\beta}(r)] \right\}^{5/3} \quad (1.38)$$

Deux exemples de fonctions d'ELF, pour l'éthylène et l'acétylène, sont présentées aux figure 7 et 8.

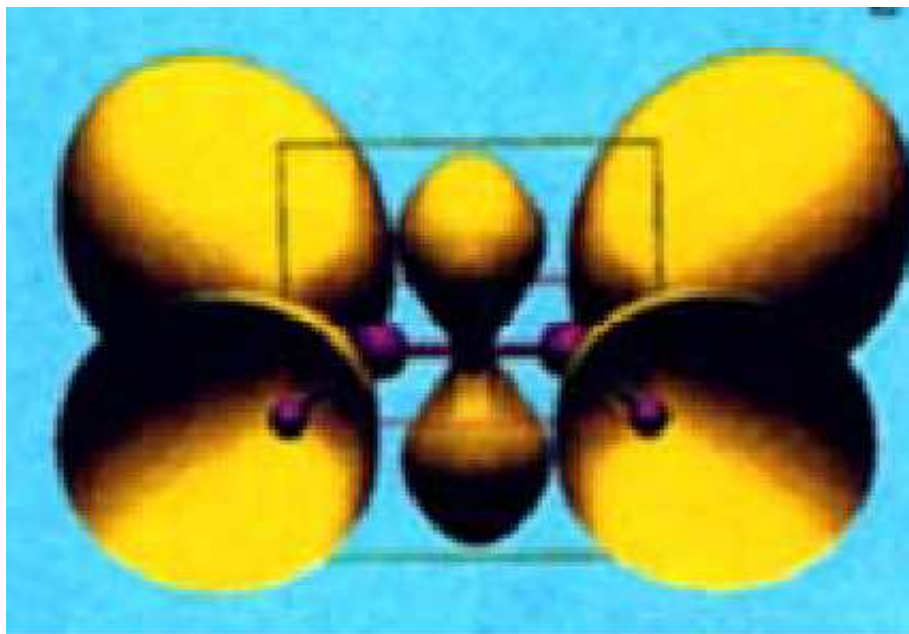


Figure 7 : Représentation 3D de la fonction ELF dans la molécule d'éthylène, pour une surface de niveau 0.8.
(Source: [110])

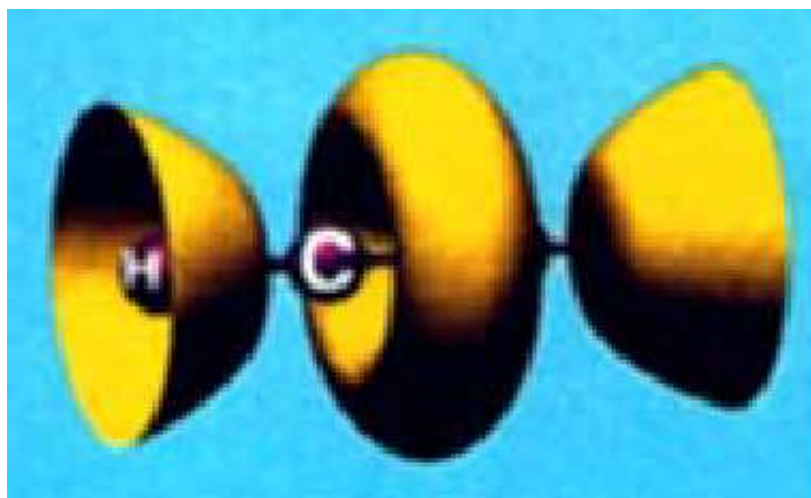


Figure 8 : Représentation en 3D de la fonction ELF dans la molécule d'éthylène pour une surface de niveau 0.8.
(Source: [110])

Les deux formulations d'ELF données par les D_s présentées aux équations 1.37 et 1.38 conduisent à des résultats très proches dans l'étude des couches atomiques de l'atome de Chlore. La fonction ELF dans sa forme standard (1.37), semble donc adaptée à la caractérisation de la liaison que se soit pour des couches fermées ou ouvertes. [111-113]

Analyse topologique des systèmes dynamiques gradients

L'étude des isocontours des fonctions ELF et AIM, présentées dans la section précédente, permet de retrouver des images chimiques des molécules, en faisant ressortir une image localisée des coeurs, des liaisons et des paires libres. Toutefois, le choix arbitraire de la valeur d'isocontour utilisée pour générer ces représentations pose problème. Il est ainsi possible de proposer différentes images pour la même molécule, comme présenté à la figure 9.

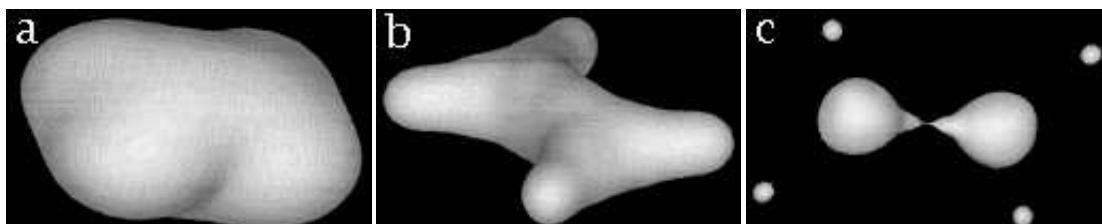


Figure 9 : Isocontours de la densité électronique pour la molécule d'éthylène, pour des valeurs de coupure 0.002 (a), 0.20 (b) et 0.36 (c). (source [8])

Par conséquent, il serait souhaitable de pouvoir proposer une méthode mathématiquement bien définie, sans arbitraire, qui permette une étude topologique de la liaison chimique.

Une possibilité est d'étudier la topologie d'une fonction multivariable $U(r)$, continue et dérivable, à l'aide du système dynamique défini par :

$$\frac{dr}{dt} = \nabla U(r) \quad (1.39)$$

Ce formalisme a été initié par H. Poincaré [114] pour l'étude des systèmes issus de la mécanique celeste, Bader [8] a été un pionnier dans l'application de cette méthode à la chimie quantique.

Les solutions de cette équation sont nommées trajectoires, et elles possèdent un certain nombre de propriétés : [106]

- ∇U est dirigé selon la plus grande pente, les trajectoire étant toujours perpendiculaires aux courbes de niveau ;
- il y a une seule solution à l'équation 1.39 passant par x_0 (problème de Cauchy), et donc les trajectoire ne s'intersectent pas ;
- les trajectoires sont toutes bornées entre deux points extrema x_c , nommés points critiques, pour lesquels $\nabla U(x_c) = 0$.

Les points critiques peuvent être :

- **un maximum local de $U(r)$** : limite des trajectoire pour $t \rightarrow +\infty$;
- **un minimum local de $U(r)$** : limite des trajectoires pour $t \rightarrow -\infty$;
- **un point selle de $U(r)$** : pour certaines trajectoires un point selle peut être trouvé comme limite pour $t \rightarrow +\infty$, et pour d'autres comme limite $t \rightarrow -\infty$

Les maxima de $U(r)$ sont aussi appelés atracteurs du système dynamique. Un bassin sera alors la variété stable Ω constituée de toutes les trajectoires qui finissent dans un même attracteur. Les trajectoires qui conduisent à un point selle seront des variétés instables, et par conséquent des séparatrices (frontière) entre les plusieurs bassins.

La classification des points critiques est faite à partir des valeurs propres de la matrice Hessienne de U :

$$HU(r) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial r_1^2}(r) & \frac{\partial^2 U}{\partial r_1 \partial r_2}(r) & \dots \\ \frac{\partial^2 U}{\partial r_2 \partial r_1}(r) & \frac{\partial^2 U}{\partial r_2^2}(r) & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

à partir desquelles il est possible d'extraire un couple (r,s) de valeurs permettant de classier le point critique, r étant le rang de la matrice HU(x), et s sa signature, c'est-à-dire la différence entre le nombre des valeurs propres positives et négatives, comme illustré à la figure 10.

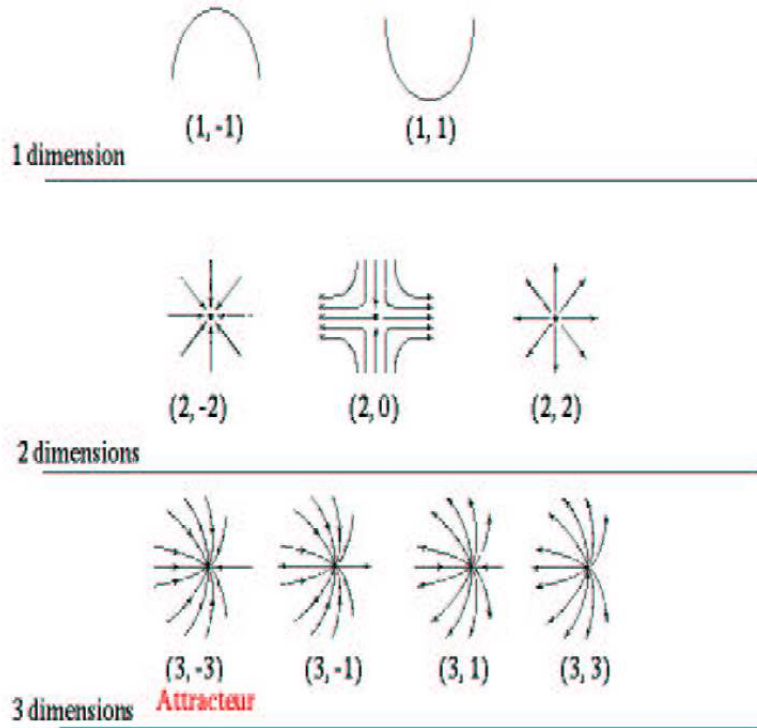


Figure 10 : Divers types de points critiques, classifiés selon le couple (r,s) (voir texte). Image extraite de [104]

Les fonctions $U(r)$ d'intérêt sont à 3 variables (3 dimensions), par conséquent les points critiques possibles sont ceux présentés à la table 1.

couple	valeurs propres	classification
(3, +3)	3 positives	minimum local
(3, +1)	2 positives, 1 négative	point selle
(3, -1)	1 positive, 2 négatives	point selle
(3, -3)	3 négatives	maximum local (attracteur)

Table 1 : Classification des points critiques en 3D.

Les attracteurs sont des points critiques importants, du fait qu'ils se trouvent dans des zones de forte densité de la fonction locale choisie, ce qui permet de les associer à des maxima de probabilité de présence électronique.

Un traitement plus détaillé du formalisme des systèmes dynamiques et l'étude topologique des fonctions locales peut être trouvé dans les ouvrages fondamentaux de Abraham et Marsden [115], ainsi que ceux d'Abraham et Shaw [116].

Propriétés d'un bassin

Les bassins sont des domaine de l'espace pour lesquels il est possible calculer certaines propriétés, comme :

Définition 1: La population électronique moyenne $\bar{N}(\Omega)$ qui est définie par:

$$\bar{N}(\Omega) = \int_{\Omega} \rho(r) dr$$

Définition 2 : La population moyenne des électrons α et β , $\bar{N}_{\alpha}(\Omega)$ et $\bar{N}_{\beta}(\Omega)$ qui sont définies par :

$$\bar{N}_{\alpha/\beta}(\Omega) = \int_{\Omega} \rho^{\alpha/\beta}(r) dr$$

Définition 3 : La population moyenne dépendant du spin $S(\Omega)$ qui est défini par:

$$S(\Omega) = \frac{1}{2} (\bar{N}_{\alpha} - \bar{N}_{\beta})$$

Définition 4 : Le volume de Ω $V(\Omega)$ qui est défini par:

$$V(\Omega) = \int_{\Omega} dr$$

Enfin, la probabilité d'avoir ν et seulement ν électrons dans Ω $P_{\nu}(\Omega)$, et l'entropie dans Ω $I(\Omega)$ qui y est associée, seront étudiées dans le chapitre suivant, ainsi que leurs relations avec les autres propriétés.

Bassin AIM

Bader a proposé une approche innovante appelée atomes dans les molécules (Atoms In Molecules ou AIM) [8,105,117] qui prend comme fonction locale la densité $\rho(r)$. Les attracteurs de $\nabla\rho(r)$ se situent sur les noyaux, de façon à ce que les bassins des attracteurs partagent l'espace de manière bien définie entre les atomes. Ces bassins seront donc nommés bassins atomiques. Les bassins atomiques auront comme séparatrices les surface de flux nul, c'est-à-dire :

$\nabla\rho(r) \cdot \mathbf{n}(r) = 0$, où \mathbf{n} est le vecteur normal à la surface. Voir l'exemple sur la molécule d'éthylène présenté à la figure 11.

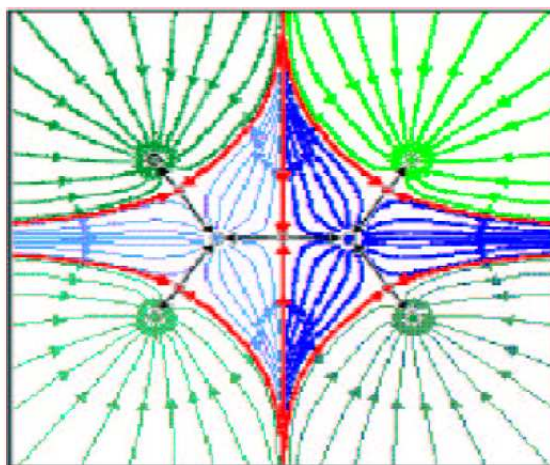


Figure 11 : Bassins atomiques de la molécule d'éthylène. Chaque bassin est représenté par une couleur différente, le rouge étant réservé aux surfaces séparatrices. (source : [106])

Il est possible de vérifier sur la figure 11 que les points critiques (3,-1) sont les points limites des surfaces séparatrice. Ces points joueront un rôle très important dans la théorie de Bader. Bader définit un chemin de liaison entre deux attracteur en passant par un point critique (3,-1). Ce chemin de liaison permet construire de façon systématique les graphes moléculaires.

La méthode AIM ne permet pas de repérer directement les liaisons chimiques et les paires libres, mais une analyse des liaisons est possible à l'aide des points critiques (3,-1) au milieu du chemin de liaison et du Laplacien de la densité $\Delta^2 \rho(r)$. Ces points critiques sont des points selles, c'est-à-dire de maxima dans une direction et minima dans l'autre. Le signe du Laplacien en ces points permet de déterminer quel est l'effet dominant. Si le Laplacien est positif, c'est l'effet minimum qui emporte, sinon c'est l'effet maximum. Une interaction à couche fermée (liaison ionique ou dative) est alors identifiée à une interaction conduisant à un Laplacien positif, et une interaction à électron partagé (liaison covalente) à un Laplacien négatif.

Bassin ELF

L'analyse topologique de la fonction ELF a été introduite par Silvi et Savin [107], et depuis cella elle a été largement employée en chimie, notamment dans la description des liaison chimiques [118-127] .

En effet, la méthode ELF propose une base rigoureuse à la notion de liaison chimique [112] .

Les attracteurs ELF (maxima de la fonction ELF) identifient les régions de répulsion de Pauli minimale, qui sont assimilée aux régions de fort appariement électronique dans l'espace. Les attracteurs sont en général ponctuels, mais une symétrie moléculaire appartenant à un groupe de symétrie continu engendre une déformation des attracteurs. Par exemple, dans une molécules linéaire, tous les attracteurs situés hors de l'axe de la molécule auront la forme d'un tore autour de cet axe. D'ailleurs pour un atome, les attracteurs sont des sphères concentriques centrées autour du noyau, suivant les divers couche atomique, sauf pour la couche K qui a pour atracteur un point.

Les bassins peuvent être classifiés en bassin de coeur (contenant les noyaux) et de valence [128]. Une exception est le bassin qui englobe un noyau de hydrogène, qui est nommé bassin protoné. Un bassin de valence est dit connecté à un coeur s'il a une séparatrice en commun avec le bassin de ce coeur. Les bassins de valence peuvent être classifiés en fonction de leur connexion à un coeur, le nombre des coeurs auxquels le bassin de valence est connecté définissant son ordre synaptique [129]. Les bassins protonés sont considéré comme conectés au "coeur" de l'hydrogène, comme présenté à la table 2.

Bassin	Ordre Synaptique	Nomenclature	Symbole
Coeur	-	Coeur	$C(X)$
Valence	0	Asynaptique	V
	1	Monosynaptique	$V(X)$
	2	Disynaptique	$V(X_1, X_2)$
	≥ 3	Polysynaptique	$V(X_1, X_2, \dots)$
Protonés	1	Monosynaptique	$V(H)$
	2	Disynaptique	$V(H, X)$
	≥ 3	Polysynaptique	$V(H, X_1, X_2, \dots)$

Table 2 : Classification des bassins d'ELF.

Le bassins de coeur localisent les électrons du coeur. Les bassins monosynaptique sont associés à des paires libres, et les bassins disynaptiques à des liaisons covalentes ou datives. L'absence d'un bassin disynaptique entre deux noyaux peut être signe d'une liaison ionique.

2

Calcul des probabilités

"Gott würfelt nicht!" (Dieu ne joue pas aux dés!) "Einstein, schreiben Sie Gott nicht vor, was er zu tun hat." (Einstein, cessez de dire à Dieu ce qu'il doit faire !)

Albert Einstein/ Niels Bohr

La fonction d'onde Ψ a une interprétation probabilistique associée, le carré de son module $|\Psi(r_1, \sigma_1, \dots, x_N, \sigma_N)|^2$ est alors interprété comme la densité de probabilité de trouver l'électron i dans la position r_i avec spin σ_i .

Par conséquent, la probabilité de trouver ν et seulement ν électrons dans la région Ω peut se calculer à partir de l'expression suivante, le préfacteur permettant de tenir compte de l'indiscernabilité des électrons :

$$P_\nu(\Omega) = \binom{N}{\nu} \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_N} \int_{\Omega} dr_1 \dots \int_{\Omega} dr_\nu \int_{\bar{\Omega}} dr_{\nu+1} \dots \int_{\bar{\Omega}} dr_N |\Psi(r_1, \sigma_1, \dots, x_N, \sigma_N)|^2 \quad (2.1)$$

Population électronique moyenne et Densité électronique

À partir de l'expression de la probabilité définie dans la section précédente, la population électronique moyenne dans une région de l'espace Ω peut se calculer de la manière suivante :

$$\bar{N}(\Omega) = \sum_{\nu=0}^N \nu P_\nu(\Omega) \quad (2.2)$$

Démonstration :

$$\sum_{\nu=0}^N \nu P_\nu(\Omega) = \sum_{\nu=1}^N \nu P_\nu(\Omega) = \sum_{\nu=1}^N \nu \binom{N}{\nu} \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_N} \int_{\Omega} dr_1 \dots \int_{\Omega} dr_\nu \int_{\bar{\Omega}} dr_{\nu+1} \dots \int_{\bar{\Omega}} dr_N |\Psi|^2$$

Sachant que:

$$\binom{N}{\nu} = \frac{N!}{\nu! (N-\nu)!} = \frac{N(N-1)!}{\nu(\nu-1)! (N-1-\nu+1)!} = \frac{N}{\nu} \frac{(N-1)!}{(\nu-1)! (N-1-(\nu-1))!} = \frac{N}{\nu} \binom{N-1}{\nu-1}$$

Il est possible remplacer :

$$\sum_{v=0}^N v P_v(\Omega) = \sum_{v=1}^N v \frac{N}{v} \binom{N-1}{v-1} \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_N} \int_{\Omega} dr_1 \dots \int_{\Omega} dr_v \int_{\bar{\Omega}} dr_{v+1} \dots \int_{\bar{\Omega}} dr_N |\Psi|^2$$

Alors :

$$\sum_{v=0}^N v P_v(\Omega) = \int_{\Omega} dr_1 \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_N} \sum_{v=1}^N \binom{N-1}{v-1} \int_{\Omega} dr_2 \dots \int_{\Omega} dr_v \int_{\bar{\Omega}} dr_{v+1} \dots \int_{\bar{\Omega}} dr_N |\Psi|^2$$

Donc:

$$\sum_{v=0}^N v P_v(\Omega) = \int_{\Omega} \rho(r) dr = \bar{N}(\Omega) \quad (2.3)$$

Ainsi, la formule proposée précédemment pour la population électronique est compatible avec la définition usuelle de population électronique du chapitre précédent.

Entropie

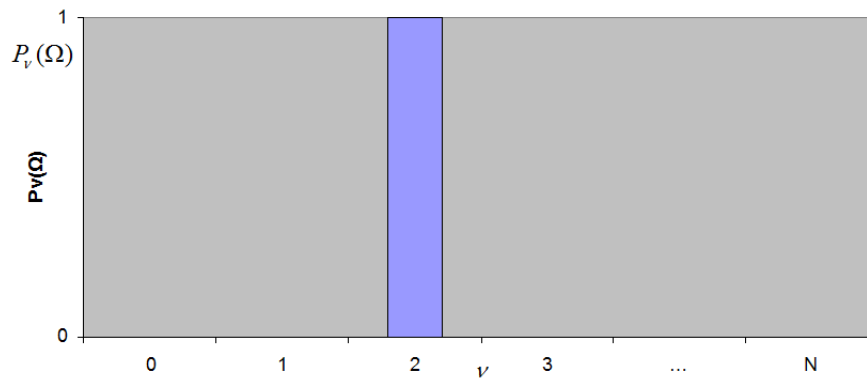
Définition 1 : L'entropie ou information moyenne est définie par: [130-134]

$$I(\Omega) = - \sum_{v=0}^N p_v(\Omega) \ln(p_v(\Omega)) \quad (2.4)$$

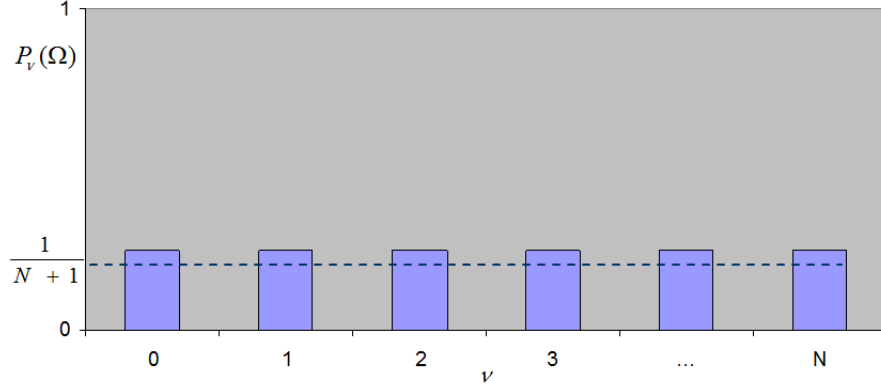
L'entropie est une mesure du désordre statistique du système. Sa valeur minimale sera 0 pour une domaine qui représente une structure de i électrons complètement ordonnés, où le seul événement possible est $v = i$ tout autre événement étant exclu, c'est-à-dire:

$$p_v(\Omega) = \begin{cases} 1 & , v = i \\ 0 & , v \neq i \end{cases}$$

Cette distribution de probabilité est présentée à la figure 1.



De la même manière, l'entropie maximale sera atteinte pour l'état plus désordonné possible, c'est-à-dire quand tous les événements sont équiprobable. La valeur est alors la même pour tout nombre d'électrons ν , et vaut : $p_\nu(\Omega) = \frac{1}{N+1}$. Dans ce cas, il n'existe aucune structure identifiable dans le domaine Ω . La distribution de probabilité dans cet état est présenté en figure 2.



Dans ce cas, l'entropie maximale sera donnée par la formule suivante :

$$I(\Omega) = - \sum_{\nu=0}^N \frac{1}{N+1} \ln\left(\frac{1}{N+1}\right) = -(N+1) \frac{1}{N+1} \ln\left(\frac{1}{N+1}\right) = -(-\ln(N+1)) = \ln(N+1) \quad (2.5)$$

En conclusion, lors de calculs de probabilités sur un système donné, une entropie basse sera associée à l'existence d'une structure à ν électrons dans Ω , et dans ce cas $P_\nu(\Omega)$ aura une valeur significativement supérieure à celle de tous les autres probabilités.

Le Spin

Afin de tenir compte de l'état de spin des électrons, il est possible de définir des probabilités dépendant du spin. La probabilité de trouver ν_α et seulement ν_α électrons de spin α , et ν_β et seulement ν_β électrons de spin β dans la région Ω de l'espace est alors donnée par l'expression suivante : [135]

$$P_{\nu_\alpha, \nu_\beta}(\Omega) = \binom{N}{\nu} \sum_{\substack{P\{\sigma_1, \dots, \sigma_{\nu_\alpha} = -1/2, \\ \sigma_{\nu_\alpha+1}, \dots, \sigma_\nu = 1/2\}}} \sum_{i > \nu} \int_{\Omega} dr_1 \dots \int_{\Omega} dr_\nu \int_{\Omega} dr_{\nu+1} \dots \int_{\Omega} dr_N |\Psi(r_1, \sigma_1 \dots, r_n, \sigma_N)|^2, \quad (2.6)$$

$$\nu = \nu_\alpha + \nu_\beta$$

Enfin, la probabilité P_ν de trouver ν et seulement ν électrons dans la région Ω indépendamment de leur état de spin, et la probabilité $P_{\nu_\alpha, \nu_\beta}$ de trouver seulement ν_α électrons de spin α et ν_β électrons de spin β dans la même région Ω , sont reliées par la relation suivante :

$$P_\nu(\Omega) = \sum_{\nu_\alpha + \nu_\beta = \nu} P_{\nu_\alpha, \nu_\beta}(\Omega) \quad (2.7)$$

En outre, il est possible de définir aussi une entropie dépendant du spin, prenant en compte le spin, comme suit :

Définition 2 : L'entropie dépendant du spin est définie par:

$$I_{\text{spin}}(\Omega) = - \sum_{\nu_\alpha, \nu_\beta} P_{\nu_\alpha, \nu_\beta}(\Omega) \ln[P_{\nu_\alpha, \nu_\beta}(\Omega)] \quad (2.8)$$

Par des formules similaire à 2.2, il est aussi possible de calculé les populations d'électrons α et β : \bar{N}_α et \bar{N}_β .

Algorithmes pour le calcul de la probabilité

Pour une fonction d'onde de type RHF (Ψ^{RHF}), il est possible définir la matrice de recouvrement des orbitales dans le domaine Ω :

Définition 3 : La matrice de recouvrement des orbitales dans la région de l'espace Ω est donnée par :

La probabilité de trouver ν et seulement ν électrons dans Ω sera calculée à partir des formules suivantes : [136]

$$P_\nu(\Omega) = a_\nu^N(\Omega) \quad (2.9)$$

où $\{a_j^k\}_{0 \leq k \leq N, 0 \leq j \leq k}$ est définie par récurrence de la manière suivante :

$$a_0^0 = 1, \text{ et pour } 1 \leq k \leq N :$$

$$\begin{cases} a_0^k = \alpha_k a_0^{k-1} \\ a_j^k = \beta_k a_{j-1}^{k-1} + \alpha_k a_j^{k-1}, \quad 1 \leq j \leq k-1 \\ a_k^k = \beta_k a_{k-1}^{k-1} \end{cases} \quad (2.10)$$

$$\text{avec : } \beta_k = 1 - \alpha_k = \lambda_k(\Omega)$$

$\lambda_k(\Omega)$ étant les valeurs propres doublés (orbitales doublement occupés) de la matrice de recouvrement dans Ω .

Pour une fonction de type UHF (Ψ^{UHF}) il sont définies deux matrices de recouvrement :

Définition 4: Matrices de recouvrement α et β dans Ω : les matrices de recouvrement des orbitales à l'intérieur de la région de l'espace Ω sont définies par les expressions suivantes, pour chacun des deux espaces de spin : [135,136]

Dans ce cadre, les formules précédentes continuent valide, à condition de prendre en λ_k non des valeur propres doublés, mais les valeurs propres des deux matrices S^α et S^β .

Probabilités dépendant du spin

Les formules de récurrence proposées par Cancès et al. [136] sont donc facilement adaptées pour tenir compte du spin pour une fonction Hartree-Fock, et la probabilité est alors donnée par :

$$P_{\nu_\alpha, \nu_\beta}(\Omega) = a_{\nu_\alpha, \nu_\beta}^N(\Omega) \quad (2.11)$$

où $a_{\nu_\alpha, \nu_\beta}^N$ est obtenu par récurrence :

$$a_{0,0}^0 = 1$$

Pour $1 \leq k \leq k_\alpha$: (orbitales α)

$$\left\{ \begin{array}{l} a_{i,0}^k = \alpha_k^\alpha \cdot a_{i,0}^{k-1} \\ a_{i,j}^k = \alpha_k^\alpha \cdot a_{i,j}^{k-1} + \beta_k^\alpha \cdot a_{i-1,j}^{k-1}, \text{ pour } i > 0 \wedge i < k_\alpha \\ a_{k_\alpha,j}^k = \beta_k^\alpha \cdot a_{i-1,j}^{k-1} \end{array} \right.$$

Pour $k_\alpha < k \leq n$: (orbitales β)

$$\left\{ \begin{array}{l} a_{0,j}^k = \alpha_{k-k_\alpha}^\beta \cdot a_{0,j}^{k-1} \\ a_{i,j}^k = \alpha_{k-k_\alpha}^\beta \cdot a_{i,j}^{k-1} + \beta_{k-k_\alpha}^\beta \cdot a_{i,j-1}^{k-1}, \text{ pour } j > 0 \wedge j < k_\beta \\ a_{i,k_\beta}^k = \beta_{k-k_\alpha}^\beta \cdot a_{i,j-1}^{k-1} \end{array} \right.$$

$$\text{avec : } \beta_k^{\alpha/\beta} = 1 - \alpha_k^{\alpha/\beta} = \lambda_k^{\alpha/\beta}$$

où λ_k^α et λ_k^β sont les valeurs propres de matrices S^α et S^β pour un modèle UHF et de S pour un modèle RHF, respectivement.

Fonctions d'onde non Hartree-Fock

Pendas et al. [138] ont adaptés les formules proposés pour le calcul des probabilités à partir des fonctions d'onde de type CI Ψ^{CI} . Pour des fonctions de type plus générale il est possible réaliser un échantillon de $|\Psi|^2$ par la méthode QMC [cf. chapitre 1] et calculer les probabilités de façon statistique sur cet échantillon.

Considérons un échantillon $\{R_1, R_2, \dots, R_L\}$, où R_i sont les coordonnées $\{r_1, r_2, \dots, r_N\}$ des électrons du marcheur i . L'estimateur de Monte-Carlo de la probabilité $P_\nu(\Omega)$ est donné par :

$$\tilde{P}_\nu(\Omega) = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L \mathbf{1}_\nu(N_\Omega(R_i)) \quad (2.13)$$

où $N_\Omega(R)$ est le nombre d'électrons de R dans Ω et $\mathbf{1}_\nu$ est définie par :

$$\mathbf{1}_\nu(x) = \begin{cases} 1 & , x = \nu \\ 0 & , x \neq \nu \end{cases}$$

La variance de cet estimateur sera donnée par :

$$\text{Var}[\tilde{P}_\nu(\Omega)] = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L \mathbf{1}_\nu(N_\Omega(R_i)) - [\tilde{P}_\nu(\Omega)]^2 \quad (2.14)$$

L'erreur d'estimation sera donc :

$$\text{Err} [\tilde{P}_v(\Omega)] = \sqrt{\frac{\text{Var} [\tilde{P}_v(\Omega)]}{L}} \quad (2.15)$$

Union des événements probabilistes

Rappels de théorie des probabilités :

Définition 5 : une σ -algèbre Σ sur l'ensemble U est un ensemble de sous-ensembles de U qui respecte les propriétés suivantes :

- Σ n'est pas vide : $\Sigma \neq \emptyset$
- Σ est stable par complémentaire : si $A \in \Sigma$, donc $A^c \in \Sigma$
- Σ est stable par union dénombrable : si $A_1, A_2, \dots, A_i, \dots \in \Sigma$, donc $\bigcup_i A_i \in \Sigma$

Définition 6 : une application P à valeurs positive sur une σ -algèbre Σ est une mesure si :

- L'ensemble vide a une mesure nulle : $P(\emptyset) = 0$
- P est σ -additive : pour une famille dénombrable $A_1, A_2, \dots, A_i, \dots$ deux à deux disjointes :
 $P(\bigcup_i A_i) = \sum_i P(A_i)$

Définition 7 : un espace de probabilités est défini par le triplet (U, Σ, P) . U est un ensemble nommé univers, Σ est une σ -algèbre sur U nommée ensemble des événements, et P est une mesure sur Σ tel que $P(U) = 1$.

Considérons deux événements disjoints A_1 et A_2 ($A_1 \cap A_2 = \emptyset$) :

$$P(A_1 \cup A_2) = P(A_1) + P(A_2) \quad (2.16)$$

Les événements probabilistes étudiés jusqu'ici sont de deux formes : "trouver v et seulement v électrons dans la région Ω de l'espace" ($A_v(\Omega)$), et "trouver v_α électrons α et v_β électrons β seulement dans Ω " ($A_{v_\alpha, v_\beta}(\Omega)$).

Enfin, nous introduisons également une nouvelle classe définie par l'union de deux ou plus de ces événements. La probabilité de trouver v_1 ou v_2 ... ou v_i ... électrons dans Ω est associée à l'événement $A_{v_1 \vee v_2 \dots \vee v_i \dots}(\Omega) = \bigcup_i A_{v_i}(\Omega)$, et sera donnée par :

$$P_{v_1 \vee v_2 \dots \vee v_i \dots}(\Omega) = P(A_{v_1 \vee v_2 \dots \vee v_i \dots}(\Omega)) = P\left(\bigcup_i A_{v_i}(\Omega)\right) = \sum_i P(A_{v_i}(\Omega)) = \sum_i P_{v_i}(\Omega), \text{ si } \forall i \neq j, v_i \neq v_j \quad (2.17)$$

ou par :

$$P_{v_i(v_i^\alpha, v_i^\beta)}(\Omega) = P\left(A_{v_i(v_i^\alpha, v_i^\beta)}(\Omega)\right) = P\left(\bigcup_i A_{v_i^\alpha, v_i^\beta}(\Omega)\right) = \sum_i P\left(A_{v_i^\alpha, v_i^\beta}(\Omega)\right) = \sum_i P_{v_i^\alpha, v_i^\beta}(\Omega), \quad (2.18)$$

si $\forall i \neq j, (v_i^\alpha, v_i^\beta) \neq (v_j^\alpha, v_j^\beta)$

3

Méthode MPD

"It is a lovely evening, dear Watson," said a wellknown voice. "I really think that you will be more comfortable outside than in."

Arthur Conan Doyle, "The Hound of the Baskervilles"

D'une côté, les méthodes interprétatives basées sur des orbitales localisés ne permettent pas l'extraction systématique des images chimiques, étant toujours dépendents de l'étude des isocontours pour cela. D'autre côté, la méthode ELF prend comme supposition "à priori" que les images de Lewis sont applicable au système étudié, ce qui limite, ou même empêche l'application de la méthode à des système plus compliqués qui dépassent les images de Lewis, comme par exemple les systèmes résonants. L'utilisation d'une méthode sans suppositions à priori, et qui soit capable d'extraire des images chimique de façons systématique s'impose.

Méthode des loges

Daudel [10] a proposé la partition de l'espace en domaines $\{\Omega_i\}$ nommés loges, de façons à optimiser une fonction cible $J(\Omega_1, \Omega_2, \dots)$. Les loges permet de localiser les paires électronique dans une molécule, comme dans l'exemple présenté en figure 1.

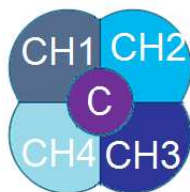


Figure 1 : Loges du méthane représentés de façons esquematique sur un plan.

Aslangul et al [137] ont proposé d'utiliser l'entropie de Shannon comme fonction à minimiser:

$$J(\Omega_1, \Omega_2 \dots) = I(\Omega_1, \Omega_2 \dots) = - \sum_{\nu_1, \nu_2, \dots} (P_{\nu_1, \nu_2, \dots}(\Omega_1, \Omega_2 \dots) \ln P_{\nu_1, \nu_2, \dots}(\Omega_1, \Omega_2 \dots)) \quad (3.1)$$

où $P_{\nu_1, \nu_2, \dots}(\Omega_1, \Omega_2, \dots)$ note la probabilité d'avoir ν_1 électrons dans Ω_1 , ν_2 dans Ω_2 ... [138]

Notons que contrairement l'entropie défini au chapitre précédent, l'entropie d'Aslangul est une grandeur extensive, c'est-à-dire:

$$I(\Omega_1, \Omega_2 \dots) = \sum_i I(\Omega_i)$$

Preuve:

$$I(\Omega_1, \Omega_2 \dots) = - \sum_{v_1, v_2, \dots} (P_{v_1, v_2, \dots}(\Omega_1, \Omega_2 \dots) \ln P_{v_1, v_2, \dots}(\Omega_1, \Omega_2 \dots))$$

Les événements probabilistiques $A_{v_1}(\Omega_1)$, $A_{v_2}(\Omega_2) \dots$ sont indépendents, c'est-à-dire:

$$P_{v_1, v_2, \dots}(\Omega_1, \Omega_2, \dots) = \prod_i P_{v_i}(\Omega_i)$$

Alors :

$$\begin{aligned} I(\Omega_1, \Omega_2 \dots) &= - \sum_{v_1, v_2, \dots} \prod_j P_{v_j}(\Omega_j) \ln \left(\prod_i P_{v_i}(\Omega_i) \right) = - \sum_{v_1, v_2, \dots} \prod_j P_{v_j}(\Omega_j) \sum_i \ln (P_{v_i}(\Omega_i)) \\ &= - \sum_{v_1, v_2, \dots} \sum_i \prod_j P_{v_j}(\Omega_j) \ln (P_{v_i}(\Omega_i)) = - \sum_i \sum_{v_i} \sum_{v_j, j \neq i} \prod_j P_{v_j}(\Omega_j) P_{v_i}(\Omega_i) \ln (P_{v_i}(\Omega_i)) \\ &= - \sum_i \sum_{v_i} \underbrace{\sum_{v_j, j \neq i} P_{v_j} \dots (\Omega_j, \dots)}_1 P_{v_i}(\Omega_i) \ln (P_{v_i}(\Omega_i)) = \sum_i \left(- \sum_{v_i} P_{v_i}(\Omega_i) \ln (P_{v_i}(\Omega_i)) \right) = \sum_i I(\Omega_i) \end{aligned}$$

Exemple

Considérons un système modèle avec trois électrons indépendants de même spin, dans une boîte unidimensionnelle. Les orbitales seront donnés par:

$$\phi_n(x) = \sqrt{2} \sin(n \pi x), \quad n = 1, 2 \text{ ou } 3 \text{ pour } 0 \leq x \leq 1 \quad (3.2)$$

La densité pour deux électrons voisins est présenté en figure 2.

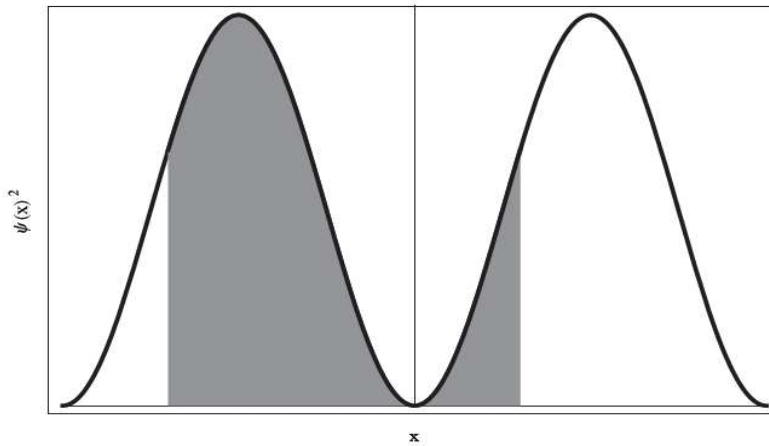


Figure 2 : Densité pour deux électrons voisins.

La région noircie a une population moyenne égale à 1, en effet, il y a une infinité des régions à population unitaire. Prenons une partition de l'espace en trois loges $\Omega_1 =]0, x[$, $\Omega_2 =]x, 1 - x[$ et $\Omega_3 =]1 - x, 1[$, la variation de l'entropie d'Aslangul $I(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3)$ en fonction de x est présenté dans la figure 3.

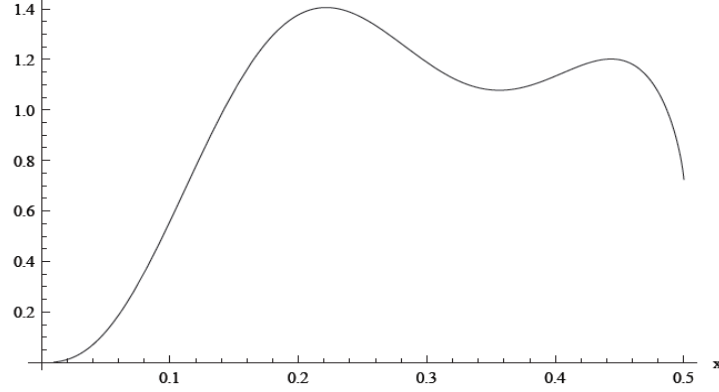


Figure 3 : $I(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3)$, pour $\Omega_1 =]0, x[$, $\Omega_2 =]x, 1 - x[$ et $\Omega_3 =]1 - x, 1[$.

Il existe un minimum de l'entropie d'Aslangul proche au maximum de $P_1(\Omega)$ en $x = 0.3565$, parcontre ils existent aussi deux minima non physique en $x = 0$ et $x = 0.5$. Le caractere aplati du minimum d'intérêt doit diffculter l'implementation d'un algorithme pour lui optimiser, ce qui doit amener aux minima non physique qui sont d'ailleur plus pronnocés. La fonction $I(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3)$ semble ne pas être une bonne fonction cible à utiliser dans un processus d'optimisation.

Les courbes de niveau de $P_1(\Omega)$, pour $\Omega =]x_1, x_2[$, sont presentées dans la figure 4.

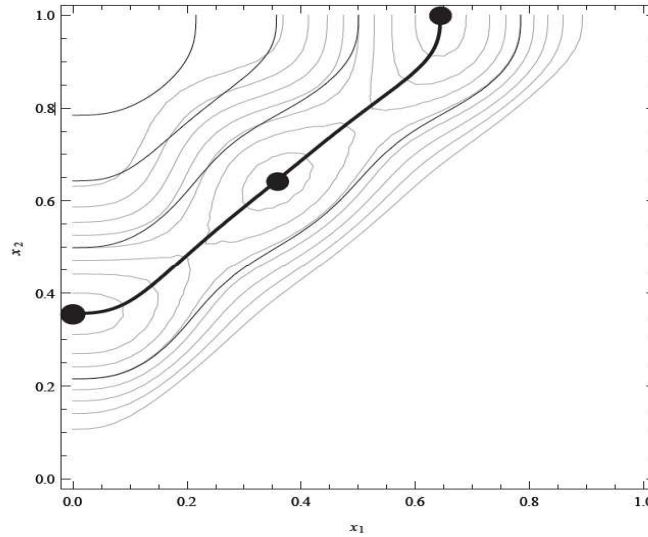


Figure 4 : Courbes de niveau de $P_1(\Omega)$ pour $\Omega =]x_1, x_2[$. Il est indiqué en gras la courbe de population unitaire.

Nous vérifions l'existence de trois maxima de $P_1(\Omega)$: $]0, 0.3566[$, $]0.3566, 1 - 0.3566[$ et $]1 - 0.3566, 1[$, tous les trois se trouvent proche à la courbe de population unitaire. Ces trois domaines permettrait la localisation des trois électrons si la probabilité était une fonction cible à maximiser, et d'ailleur, elle semble être une meulleur candidat à fonction cible que l'entropie d'Aslangul.

D'une autre côté, l'optimisation multi-domaine est difficile à traiter, très couteuse en temps de calcul, et semble nécessiter d'un effort parfois inutile, notamment dans l'étude de propriétés locales d'une molécule. En plus, il existera une forte interdépendance entre les domaines, et des eventuelles erreurs dans le calcul d'un domaine, se propageront dans les autres domaine.

Un autre points faible de cette méthode est la partition "à priori" de l'espace, ce qui entraine un contraint supplémentaire au problème, non justifiable par la physique. Une optimisation de la probabilité dans un seul domaine Ω semble être un problème plus naturel, souple et simple que le problème du calcul des loges.

Domaines de probabilité optimale

La méthode des domaines de probabilités maximale (DPM) est basé sur la définition :

Définition 8: Un domaine de probabilité maximale (Maximal Probability Domain, ou MPD) associé à un nombre d'électrons v est un domaine Ω_v de l'espace pour lequel la probabilité P_v de trouver v et seulement v électrons est localement maximale.

Cette définition peut être étendue afin de prendre en compte le spin des électrons :

Définition 9 : Un domaine de probabilité maximale (Maximal Probability Domain, ou MPD) associé à v_α électrons α et v_β électrons β , est un domaine $\Omega_{v_\alpha, v_\beta}$ de l'espace pour lequel la probabilité P_{v_α, v_β} de trouver v_α et seulement v_α électrons α ainsi que v_β et seulement v_β électrons β est localement maximale.

Afin d'éviter les lourdeurs rédactionnelles, dans la suite de ce manuscrit :

- le domaine maximal de probabilité sera souvent désigné par le seul vocable "domaine",
- la méthode numérique associée à la recherche de ces domaines et au calcul des probabilités dans les domaines, ainsi que le programme écrit au cours de cette thèse permettant ces calculs, seront tous deux désignés par l'abréviation "MPD".

La recherche du domaine de probabilité maximale consiste à résoudre l'un des problèmes suivants :

Problème d'optimisation

Problème 1 : trouver Ω_v tel que $P_v(\Omega)$ soit maximale, soit :

$$\max_{\Omega} P_v(\Omega) \quad (3.3)$$

ou bien, en prenant en consideration le spin :

Problème 2 : trouver $\Omega_{v_\alpha, v_\beta}$ tel que $P_{v_\alpha, v_\beta}(\Omega)$ soit maximale, soit :

$$\max_{\Omega} P_{v_\alpha, v_\beta}(\Omega) \quad (3.4)$$

Les domaines Ω appartiennent à l'ensemble des ouverts bornés de \mathbb{R}^3 , qui est un ensemble de dimension infinie. L'existence de solutions à ces problèmes d'optimisation en dimension infinie est difficile à démontrer, mais la paramétrisation de Ω nous amène à un problème en dimension finie (dimension égale la quantité de paramètres).

L'existence de solutions pour le problème paramétrisé est facile à démontrer, il suffit de prendre les deux cas extrêmes $\Omega = \mathbb{R}^3$ et $\Omega = \emptyset$ (qui doivent être admis par la paramétrisation). Pour $\Omega = \mathbb{R}^3$, $P_N(\mathbb{R}^3) = 1$ et toutes les autres probabilités sont nulles. Pour $\Omega = \emptyset$, $P_0(\emptyset) = 1$ et toutes les autres probabilités sont nulles. Ainsi, nous avons là deux points distincts où toutes les probabilités s'annulent sauf une qui atteint déjà son maximum (1) dans ce point. Comme les probabilités sont toujours positives, il aura au moins un maximum entre ces deux points pour les autres probabilités.

Sauf pour $P_N(\Omega)$ et $P_0(\Omega)$ qui ont un unique maximum, toutes les autres fonctions de probabilité $P_\nu(\Omega)$ auront en général des maxima multiples, cette multiplicité étant toujours difficile à déterminer. Ces solutions multiples peuvent apparaître pour des raisons physiques ou mathématiques, qui seront étudiées en détail dans les chapitres ultérieurs.

Exemples

Application à la recherche des couches atomiques

Le premier exemple d'application de cette méthode sur des systèmes réels, et le plus simple, concerne l'étude des couches atomiques. Considérons un atome avec N électrons, et cherchons les domaines $\{\Omega_\nu\}_{\nu=1,\dots,n}$ de forme sphérique centrés sur l'atome. Une façon de trouver ces domaines, est de tracer la variation de $P_\nu(\Omega_R)$ en fonction de R , où R est le rayon du domaine sphérique Ω_R centré sur l'atome X , comme présenté en figure 5.

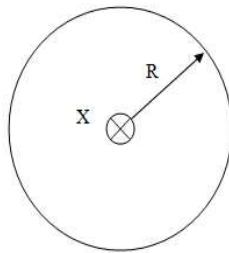


Figure 5: Domaine Ω_R sphère de rayon R centrée sur le noyau (supposé ponctuel) de l'atome X

Les probabilités de trouver ν électrons dans Ω_R pour l'atome de béryllium, avec ν variant entre 0 et 4, sont présentées dans la figure 6.

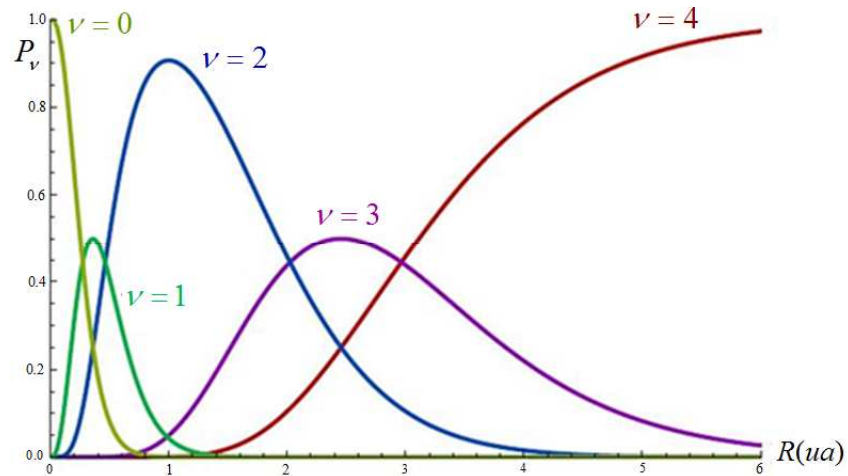


Figure 6 : Probabilité de trouver ν électrons dans une sphère de rayon R centrée sur l'atome de béryllium.

Nous vérifions ainsi sur cette figure que, pour n'importe quel nombre d'électrons ν , il existe toujours une solution pour le problème d'optimisation (3.1). Deux situations extrêmes ressortent logiquement, d'une part pour $\nu=4$ (tout les électrons), la solution correspondant à une sphère de rayon infini (ensemble de l'espace) ; et d'autre part pour $\nu=0$, la solution correspondant à une sphère de rayon nul (solution vide). Pour ces deux cas limites le maximum de probabilité obtenu sera de 1. Il est possible également de repérer un maximum de valeur importante pour $\nu = 2$, qui marque la séparation entre les deux couches atomiques de l'atome de béryllium. En revanche, pour les autres valeurs ($\nu=1$ et $\nu=3$), les maxima se montrent moins prononcés. Ainsi, il semblerait qu'à une séparation "physique" des électrons (en ensembles associés aux couches électroniques par exemple) corresponde une valeur élevée de probabilité maximale, tandis qu'à une séparation "non-physique" corresponde une faible valeur de probabilité maximale. Sur d'autres atomes possédant un plus grand nombre de couches atomiques, comme par exemple l'atome de magnésium et l'atome de zinc, il est possible repérer des maxima de valeur tellement faibles (<0.3) qu'aucun sens physique ne peut véritablement être attribué aux MPD associés.

Application à la molécule H_2 dissociée

Après les atomes, poursuivons l'exploration du comportement de la méthode MPD sur des systèmes simples, en l'occurrence la molécule de dihydrogène dissociée. Deux partitions de l'espace sont envisagées, dans la recherche d'un domaine maximisant la probabilité de trouver 1 seul électron : une partition horizontale et une partition verticale. Ces partitions sont représentées aux figures 7 et 8 ci-dessous, avec les quatre dispositions électroniques possibles pour ce système.

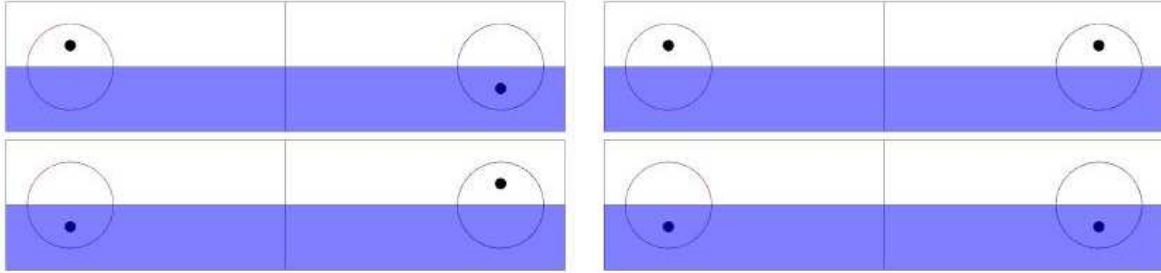


Figure 7 : Partition horizontale de l'espace pour la molécule de H_2 dissociée. Chaque atome d'hydrogène est symbolisé par une sphère centrée sur le noyau de l'atome. Les points noirs correspondent aux deux électrons, représentés dans une configuration donnée. Le domaine Ω correspondant à un demi-espace, et contenant en moyenne 1 électron, est représenté en bleu.

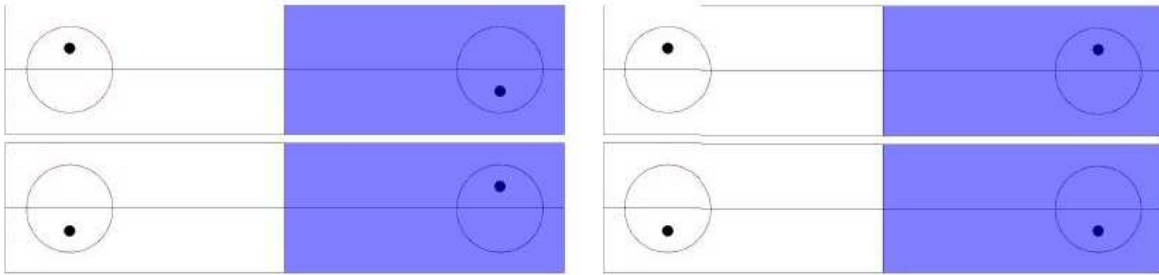


Figure 8 : Partition horizontale de l'espace pour la molécule de H_2 dissociée. Chaque atome d'hydrogène est symbolisé par une sphère centrée sur le noyau de l'atome. Les points noirs correspondent aux deux électrons, représentés dans une configuration donnée. Le domaine Ω correspondant à un demi-espace est représenté en bleu.

À partir des différentes répartitions possibles pour les électrons, il est possible de calculer les probabilités dans le domaine Ω , ainsi que sa population électronique moyenne. Ces valeurs sont présentées dans la table ci-dessous.

Partition	horizontale	verticale
$P_0(\Omega)$	1 / 4	0
$P_1(\Omega)$	1 / 2	1
$P_2(\Omega)$	1 / 4	0
Population	1	1

Table 1: Comparaison des probabilités obtenues à partir des deux partitions de l'espace proposés aux figures 7 (horizontale) et 8 (verticale) pour la molécule de H_2 dissociée.

Logiquement, les populations totales sont identiques, et valent 1 dans un demi-espace pour chacune des deux partitions. En revanche, les probabilités obtenues sont très différentes d'une partition à l'autre. Il faut en effet remarquer que si dans un domaine maximisant la probabilité de trouver ν électrons il est logique de trouver une population de ν électrons, inversement obtenir un domaine ayant une population ν ne garantit pas la maximisation de $P_\nu(\Omega)$. Un cas extrême est celui présenté à la figure 9 ci-dessous, correspondant à la même partition que celle de la figure 8, mais pour H_2 dans son état excité purement ionique : $H^+ H^- \rightleftharpoons H^- H^+$. Cette situation correspond toujours à des domaines ayant une population moyenne de 1, mais cette fois la probabilité $P_1(\Omega)$ est rigoureusement nulle.

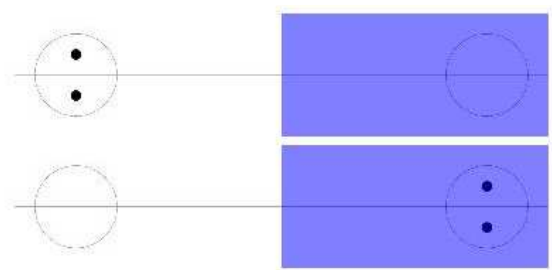


Figure 9 : Représentation schématique de H_2 dissocié dans son état électronique excité purement ionique. Les conventions sont les mêmes qu'aux figures 3 et 4.

Comparaison avec la méthode ELF

Un étude des probabilités dans les bassins AIM et dans les bassins ELF a été conduite en [139]. De cette étude, il ressort que la valeur maximale de $P_\nu(\Omega)$ est obtenue pour $\nu = 2$ dans les bassins d'ELF, et dans les bassins AIM cette valeur maximale est logiquement obtenue pour le nombre d'électrons $\nu = n_e$ auquel est associé chacun de ces bassins.

En reprenant l'exemple des couches atomiques associées à l'atome de zinc déjà étudié, il est trouvé une population électronique de 2.2 électrons dans le bassin d'ELF associé à la couche atomique $4s_2$, tandis que l'optimisation selon la méthode MPD d'un domaine Ω_2 associé à la même couche conduit à la valeur idéale 2.0 électrons. Nous pouvons ainsi en déduire que la méthode MPD permet d'obtenir les images les plus conforme à la vision de paires d'électrons localisées du chimiste ; tandis que la méthode ELF conduit, par le biais du critère indirect qu'est la fonction ELF, à des volumes qui n'en sont qu'une approximation plus lointaine.

Algorithmes d'optimisation des volumes

Le volume à optimiser est représenté sur une grille cuboïdale uniforme : à chaque parallélépipède rectangle élémentaire de cette grille est associée une valeur 1 ou 0, selon que cet élément appartient ou non au volume Ω , comme présenté en figure 10. Cette représentation permet un enregistrement physique du domaine sous la forme d'un fichier binaire au format "gaussian cube", très répandu et reconnu par de nombreux programmes de visualisation. En outre, ce format facilite le calcul des intégrales de recouvrement. De plus amples détails sur la représentation et la sauvegarde des domaines sont donnés dans le chapitre 4. L'appendice A quant à lui traite du calcul des intégrales de recouvrement sur une grille cuboïdale.

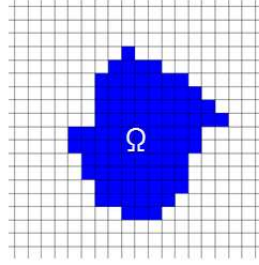


Figure 10 : Domaine Ω représenté dans une grille cuboïdal uniforme. En bleu les parallélépipèdes qui appartiennent à Ω et en blanc ceux qui n'appartiennent pas.

Méthode d'optimisation par acceptation / rejet

Le premier algorithme d'optimisation implementé pour résoudre les problèmes d'optimisations (3.1) et (3.2) est simple de principe. Il consiste à faire des petites perturbations de la surface définissant le domaine, en y ajoutant ou en y enlevant de manière totalement aléatoire des éléments de la grille, et à calculer *a posteriori* l'effet de ces perturbations sur la valeur de $P_V(\Omega)$ ou de $P_{V_\alpha, V_\beta}(\Omega)$. Ne sont acceptées que les perturbation qui contribuent à augmenter ces valeurs, et le domaine Ω évolue de cette manière. Le choix aléatoire des éléments à perturber assure que la surface est bien explorée de manière égale, sans qu'une direction particulière soit privilégiée. Une méthode d'optimisation similaire a été utilisée dans une étude précédente utilisant des fonctions d'onde Monte-Carlo Quantique (QMC). [140].

```

 $\Gamma = \Gamma_\Omega$ 
Faire1 jusqu'à que le critère d'arrêt soit atteint
  Faire2 tant que  $\Gamma$  n'est pas vide
    ■ = Selection d'un ■ aléatoire sur  $\Gamma$  (1)
     $\Omega^* = \Omega - \blacksquare$  (2)
    Si ( $P_V(\Omega^*) > P_V(\Omega)$ )  $\Omega = \Omega^*$ ,  $\Gamma = \Gamma_\Omega$  et quitter Faire2
    Sinon
       $\Omega^* = \Omega + \text{Voisinage Externe de } \blacksquare$  (3)
      Si ( $P_V(\Omega^*) > P_V(\Omega)$ )  $\Omega = \Omega^*$ ,  $\Gamma = \Gamma_\Omega$  et quitter Faire2
      Sinon  $\Gamma = \Gamma - \blacksquare$ 
    Fin Si-Sinon
  Fin Faire2
Fin de Faire1

```

Algorithme 1: Présentation schématique de l'algorithme d'optimisation par acceptation / rejet. Le signe ■ symbolise un élément de grille.

Les pas (1), (2) et (3) de l'algorithme 1 sont illustrés dans la figure 11.

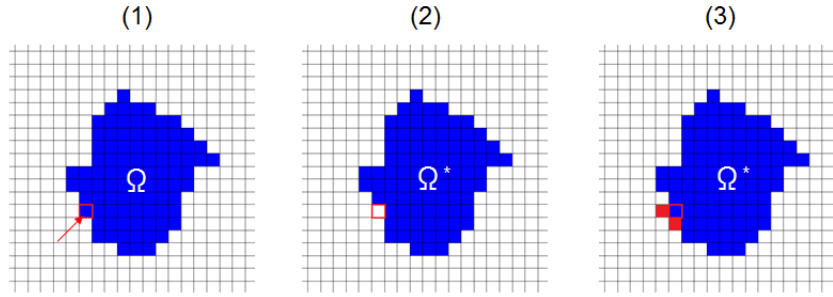


Figure 11: Illustration des pas de l'algorithme par acceptation / rejet.

Méthode de la direction de montée

L'une des principales limitations de l'algorithme précédent, est qu'étant donné qu'aucun gradient de la surface n'est utilisé pour guider la recherche du volume optimal et l'arrêt de l'optimisation, l'évolution devient de plus en plus lente au fur et à mesure que l'on se rapproche du volume optimal. En effet, lorsque le volume arrive à une situation où une grande partie de la surface s'approche de la solution optimale et ne devrait plus évoluer de manière significative, l'exploration de cette partie de la surface (ajout/retrait des éléments de grille) se poursuit sans engendrer aucune évolution. Pour résoudre cet inconvénient, il faut définir une meilleure façon de perturber le domaine Ω , ce qui peut se faire en utilisant le concept de direction de montée.

Le domaine Ω peut être perturbé de la manière suivante. Une application ϵ est définie, avec : $\epsilon \in W^{1,\infty}(\mathbb{R}^3, \mathbb{R}^3)$, qui associe à chaque point x du domaine Ω une perturbation $\epsilon(x)$, tel que x soit transformé en $x+\epsilon(x)$. [141] Le domaine perturbé sera donc donné par $(I + \epsilon)\Omega$, où I désigne l'identité. Même si cette perturbation est définie sur tout l'espace, ce ne sera que sur la surface Γ_Ω délimitant le domaine qu'elle aura un effet. Par conséquent, il est possible de décrire cette perturbation par une fonction $\Delta\Omega(x)$ définie sur la surface Γ_Ω , qui la perturbe dans la direction normale à la surface, comme présenté à la figure 12. La notation $\epsilon_{\Delta\Omega}$ sera adoptée par la suite pour représenter une application ϵ qui conduit à une perturbation $\Delta\Omega(x)$ de la surface délimitant le domaine Ω .

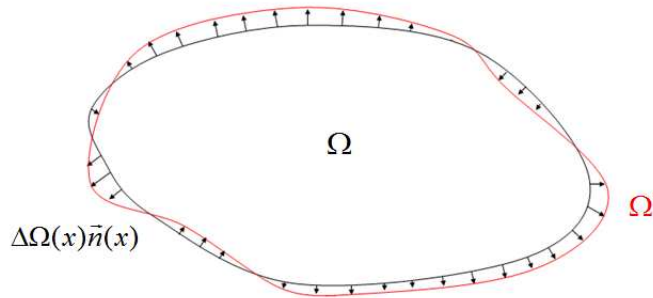


Figure 12 : Représentation schématique d'une perturbation $\Delta\Omega(x)$ de la surface délimitant le domaine Ω , par la méthode de direction de montée. Les flèches représentent les normales à la surface en chaque point de celle-ci.

Pour qu'il soit possible d'atteindre un maximum avec cette méthode, il est nécessaire de choisir une direction $\Delta\Omega(x)$ de perturbation tel que cette direction soit une direction de montée, c'est-à-dire satisfaisant la condition suivante :

Définition 10: Une direction $\Delta\Omega(x)$ définie sur la surface Γ_Ω est une direction de monté de $J(\Omega)$ si :

$$\exists \delta_0 > 0 \mid \forall \delta, 0 < \delta < \delta_0, J((I + \delta \cdot \epsilon_{\Delta\Omega}) \Omega) > J(\Omega)$$

Dérivée de forme

Dans une fonction à n variables, le gradient constitue toujours une direction de monté. D'où l'intérêt de définir une dérivée de forme pour la fonction $J(\Omega)$, dont nous vérifierons dans la suite qu'elle est bien une direction de montée pour $J(\Omega)$.

Définition 6: D'après Costabel et Louër [142], pour qu'une fonction $J(\Omega)$ ait une dérivée de forme $\partial_\Omega J(\Omega, \epsilon)$, il faut que $J((1+t.\epsilon)\Omega)$ soit dérivable par rapport à t en $t=0$ et donc:

$$\partial_\Omega J(\Omega, \epsilon) = \left(\frac{\partial}{\partial t} \right)_{t=0} J((1+t.\epsilon)\Omega), \text{ étant } \epsilon \text{ une application de } W^{1,\infty}(\mathbb{R}^3, \mathbb{R}^3).$$

On suppose par la suite que la dérivée est de la forme :

$$\partial_\Omega J(\Omega, \epsilon_\omega) = \int_{\Gamma_\Omega} \partial_\Omega J(\Omega, x) \omega(x) dx \quad (3.5)$$

Cette hypothèse est vraie pour $P_v(\Omega)$ comme il a été précédemment démontré Cancès et al. [136].

Théorème 1 : La fonction $\Delta\Omega_1(x) = \partial_\Omega J(\Omega, x)$ est une direction de montée de $J(\Omega)$.

Preuve:

$$J(\Omega + \delta \Delta\Omega_1) = J(\Omega) + \partial_\Omega J(\Omega, \delta \Delta\Omega_1) + o(\delta^2)$$

$$J(\Omega + \delta \Delta\Omega_1) = J(\Omega) + \delta \int_{\Gamma_\Omega} \partial_\Omega J(\Omega, x) \Delta\Omega_1(x) dx + o(\delta^2)$$

$$J(\Omega + \delta \Delta\Omega_1) - J(\Omega) = \delta \int_{\Gamma_\Omega} (\partial_\Omega J(\Omega, x))^2 dx + o(\delta^2)$$

$$\int_{\Gamma_\Omega} (\partial_\Omega J(\Omega, x))^2 dx > 0, \text{ donc d'après le théorème 2 :}$$

$$\exists \delta_0 > 0 \mid \forall \delta, 0 < \delta < \delta_0, \delta \int_{\Gamma_\Omega} (\partial_\Omega J(\Omega, x))^2 dx + o(\delta^2) > 0$$

$$\exists \delta_0 > 0 \mid \forall \delta, 0 < \delta < \delta_0, J(\Omega + \delta \Delta\Omega_1) - J(\Omega) > 0$$

$$\exists \delta_0 > 0 \mid \forall \delta, 0 < \delta < \delta_0, J(\Omega + \delta \Delta\Omega_1) > J(\Omega)$$

Théorème 2 : Pour une fonction f de $\delta > 0$ de la forme $f(\delta) = \delta V + o(\delta^2)$, si $V > 0$:

$$\exists \delta_0 > 0 \mid \forall \delta, 0 < \delta < \delta_0, f(\delta) > 0.$$

Preuve :

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{o(\delta^2)}{\delta} = 0, \text{ donc :}$$

$$\forall M > 0, \exists \delta_0 > 0 \mid \forall \delta, 0 < \delta < \delta_0, \left| \frac{o(\delta^2)}{\delta} \right| < M$$

Comme $\delta > 0$, $|\delta| = \delta$, en particulier pour $M = V$:

$$\exists \delta_0 > 0 \mid \forall \delta, 0 < \delta < \delta_0, |o(\delta^2)| < \delta V$$

Alors :

$$\exists \delta_0 > 0 \mid \forall \delta, 0 < \delta < \delta_0, \delta V > |o(\delta^2)| > 0$$

$$\exists \delta_0 > 0 \mid \forall \delta, 0 < \delta < \delta_0, \delta V > \pm o(\delta^2) > 0, \text{ dépendant du signe de } o(\delta^2)$$

$$\exists \delta_0 > 0 \mid \forall \delta, 0 < \delta < \delta_0, \delta V + o(\delta^2) > \pm o(\delta^2) + o(\delta^2)$$

Il y a deux cas possible:

Pour $o(\delta^2) > 0$: $\delta V + o(\delta^2) > o(\delta^2) + o(\delta^2) > 0$

Pour $o(\delta^2) < 0$: $\delta V + o(\delta^2) > -o(\delta^2) + o(\delta^2) = 0$

Alors :

$$\exists \delta_0 > 0 \mid \forall \delta, 0 < \delta < \delta_0, \delta V + o(\delta^2) > 0$$

Calcul de la dérivée de forme

Après dérivation de la formule de récurrence 1.10, il est possible d'obtenir une formule pour le calcul de la dérivée des probabilités par rapport à une variation du volume Ω [136] :

$$\partial_\Omega P_V(\Omega, \omega) = \text{Tr}(A_V(\Omega) \partial_\Omega S(\Omega, \omega)) \quad (3.6)$$

Avec :

$$A_V(\Omega) = \sum_{l=1}^n a_V^{n,l} X_l(\Omega) X_l(\Omega)^t$$

où $\{X_l(\Omega)\}_{l=1,\dots,n}$ sont les vecteurs propres de $S(\Omega)$, et où les $a_V^{n,l}$ sont calculés de la même manière que a_V^n , c'est-à-dire par la formule de récurrence 1.10, mais en remplaçant α_i et β_i par :

$$\beta_i = \begin{cases} \lambda_i & , i \neq l \\ 1 & , i = l \end{cases} \quad (3.7)$$

$$\alpha_i = \begin{cases} 1 - \lambda_i & , i \neq l \\ -1 & , i = l \end{cases} \quad (3.8)$$

L'application de la même procédure à la formule 1.12 permet ainsi d'obtenir une formule pour le calcul de la dérivée de $P_{V_\alpha, V_\beta}(\Omega)$:

$$\partial_\Omega P_{V_\alpha, V_\beta}(\Omega, \omega) = \text{Tr}(A_{V_\alpha, V_\beta}^\alpha(\Omega) \partial_\Omega S^\alpha(\Omega, \omega) + A_{V_\alpha, V_\beta}^\beta(\Omega) \partial_\Omega S^\beta(\Omega, \omega)) \quad (3.9)$$

Avec :

$$A_{V_\alpha, V_\beta}^{\alpha/\beta}(\Omega) = \sum_{l=1}^{n_\alpha/n_\beta} a_{V_\alpha, V_\beta}^{n,l,\alpha/\beta} X_l^{\alpha/\beta}(\Omega) X_l^{\alpha/\beta}(\Omega)^t$$

Où $\{X_l^{\alpha/\beta}(\Omega)\}_{l=1,\dots,n_\alpha/n_\beta}$ sont les vecteurs propres de $S^{\alpha/\beta}(\Omega)$, et les $a_{V_\alpha, V_\beta}^{n,l,\alpha/\beta}$ sont calculés de la même manière que $a_{V_\alpha, V_\beta}^{n,\alpha/\beta}$, c'est-à-dire par la formule récursive 1.12, simplement en remplaçant $\alpha_i^{\alpha/\beta}$ et $\beta_i^{\alpha/\beta}$ par :

$$\beta_i^{\alpha/\beta} = \begin{cases} \lambda_i^{\alpha/\beta} & , i \neq l \\ 1 & , i = l \end{cases} \quad (3.10)$$

$$\alpha_i^{\alpha/\beta} = \begin{cases} 1 - \lambda_i^{\alpha/\beta} & , i \neq l \\ -1 & , i = l \end{cases} \quad (3.11)$$

Les dérivées de forme $\partial_\Omega S(\Omega, \epsilon_\omega)$ et $\partial_\Omega S^{\alpha/\beta}(\Omega, \epsilon_\omega)$ sont données par les formules suivantes : [136]

$$\partial_{\Omega} S_{i,j}(\Omega, \epsilon_{\omega}) = \int_{\Gamma_{\Omega}} \phi_i(x) \phi_j(x) \omega(x) dx \quad (3.12)$$

$$\partial_{\Omega} S_{i,j}^{\alpha/\beta}(\Omega, \epsilon_{\omega}) = \int_{\Gamma_{\Omega}} \phi_i^{\alpha/\beta}(x) \phi_j^{\alpha/\beta}(x) \omega(x) dx \quad (3.13)$$

Le calcul de la dérivée $\partial_{\Omega} P_{\gamma_{\alpha}, \gamma_{\beta}}(\Omega, \epsilon_{\omega})$ n'a pas encore été implémenté dans le programme.

Algorithme d'optimisation

Faire évoluer le volume Ω selon $\Delta\Omega_1(x)$ est difficile, ce qui nous amène à chercher un autre candidat à la direction de montée :

Théorème 3 : La fonction $\Delta\Omega_2(x) = \frac{\partial_{\Omega} J(\Omega, x)}{|\partial_{\Omega} J(\Omega, x)|}$ est une direction de montée de $J(\Omega)$.

Preuve:

$$J(\Omega + \delta \Delta\Omega_2) = J(\Omega) + \partial_{\Omega} J(\Omega, \delta \Delta\Omega_2) + o(\delta^2)$$

$$J(\Omega + \delta \Delta\Omega_2) = J(\Omega) + \delta \int_{\Gamma_{\Omega}} \partial_{\Omega} J(\Omega, x) \Delta\Omega_2(x) dx + o(\delta^2)$$

$$J(\Omega + \delta \Delta\Omega_2) - J(\Omega) = \delta \int_{\Gamma_{\Omega}} \frac{(\partial_{\Omega} J(\Omega, x))^2}{|\partial_{\Omega} J(\Omega, x)|} dx + o(\delta^2)$$

$$\int_{\Gamma_{\Omega}} \frac{(\partial_{\Omega} J(\Omega, x))^2}{|\partial_{\Omega} J(\Omega, x)|} dx > 0, \text{ donc par le théorème 2 :}$$

$$\exists \delta_0 > 0 \mid \forall \delta, 0 < \delta < \delta_0, \delta \int_{\Gamma_{\Omega}} \frac{(\partial_{\Omega} J(\Omega, x))^2}{|\partial_{\Omega} J(\Omega, x)|} dx + o(\delta^2) > 0$$

$$\exists \delta_0 > 0 \mid \forall \delta, 0 < \delta < \delta_0, J(\Omega + \delta \Delta\Omega_2) - J(\Omega) > 0$$

$$\exists \delta_0 > 0 \mid \forall \delta, 0 < \delta < \delta_0, J(\Omega + \delta \Delta\Omega_2) > J(\Omega)$$

Une évolution suivant $\Delta\Omega_2(x)$ peut être facilement implémentée par l'algorithme qui suit :

$\Omega^* = \Omega$

Faire₁ jusqu'à que le critère d'arrêt soit atteint

 Calcul de $\partial_{\Omega} P_{\gamma}(\Omega, \blacksquare)$ sur tout \blacksquare appartenant à Γ_{Ω} (1)

 Faire₂ sur tous les éléments \blacksquare de Γ_{Ω} (2)

 Si $(\partial_{\Omega} P_{\gamma}(\Omega, \blacksquare) > 0)$ $\Omega^* = \Omega^* + \text{Voisinage Externe de } \blacksquare$

 Sinon $\Omega^* = \Omega^* - \blacksquare$

 Fin Faire₂

$\Omega = \Omega^*$

Fin de Faire₁

Algorithme 2: Présentation schématique de l'algorithme par la méthode de direction de montée tel qu'implémenté dans le programme MPD.

Les pas (1) et (2) de l'algorithme 2 sont illustrés dans la figure 13.

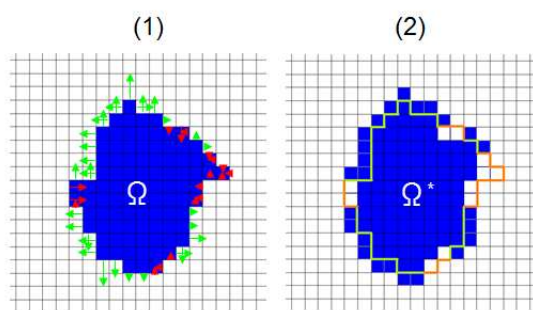


Figure 13 : Illustration des pas de l'algorithme par la méthode de direction de montée.

4

Suite logicielle MPD

"I believe that if you show people the problems and you show them the solutions they will be moved to act."

Bill Gates

La suite logicielle "MPD" a été entièrement écrite au cours de cette thèse. Elle permet, à partir d'une fonction d'onde calculée avec un programme de chimie quantique, et d'un domaine de l'espace représenté sur une grille tri-dimensionnelle, de calculer les probabilités de trouver n électrons dans le domaine, ainsi que plusieurs autres quantités associées (populations,...). Pour le moment, seuls les interfaçages avec *Gaussian* [143] et avec des programmes Monte-Carlo Quantique (QMC) sont fonctionnels. La suite "MPD" permet également de créer un nouveau domaine et de réaliser des opérations sur un ou plusieurs domaines (unions, intersections,...). Enfin, elle permet de réaliser une optimisation de domaine afin, à partir d'un domaine d'essai initial, de le faire évoluer de manière à obtenir un domaine maximisant la probabilité de trouver un nombre donné d'électrons.

La suite comprend quatre programmes, qui ont chacun les fonctionnalités suivantes

- **ProbaDomain** génération d'un domaine de départ, opérations sur les domaines (rotation, union, intersection...);
- **ProbaCpt** simple calcul des probabilités $P_\nu(\Omega)$ de trouver ν et seulement ν électrons dans un domaine Ω donné, ainsi que d'autres quantités associées population, entropie, etc. ;
- **ProbaOpt** optimisation du domaine Ω de façon à maximiser une probabilité-cible $P_\nu(\Omega)$ ou une fonction-cible J plus complexe ;
- **ProbaClean** suppression des domaines solutions intermédiaires créés au cours de l'optimisation.

L'interfaçage avec *Gaussian* se fait à travers le fichier au format *wfn* propre à ce code de calcul quantique. Seules des fonction d'onde Hartree-Fock (restricted closed et open-shell, unrestricted) peuvent être lues pour le moment. L'interfaçage avec les programmes QMC se fait au travers d'un fichier de marcheurs contenant un échantillon de $|\Psi|^2$ (Cf. chapitre 1).

Les domaines sont lus et écrits dans des fichiers au format standard *gaussian cube* (appelé aussi *cube*). Ce format, utilisé par de nombreux programmes de visualisation, comme *Molekel* [144] utilisé lors de cette thèse, est précisé en fin chapitre.

Compilation et Instalation

La compilation de la suite MPD nécessite un compilateur fortran standard, et la librairie *Lapack*.

La compilation est automatisée pour un système UNIX par le biais d'un fichier *makefile*. Avant compilation, il est nécessaire dans ce fichier de remplacer à la ligne où figure le nom de compilateur par défaut celui utilisé sur sa machine

makefile

```

:
$Comp = ifort
:
```

La compilation se fait en trois étapes

- compilation de *ProbaDomain* ;
- compilation de *ProbaCpt* ;
- compilation de *ProbaOpt*.

Chaque étape est accomplie par l'exécution de la commande suivante

```
>> make nom_du_programme
```

Le *Makefile* permet également d'effacer l'ensemble du résultat des compilations réalisées, par l'exécution de la commande suivante :

```
>> make clean
```

Une fois les trois étapes de compilation réalisées, on pourra déplacer l'ensemble des fichiers .exe et .sh dans le répertoire destiné aux programmes. Il conviendra enfin d'ajouter le chemin vers ce répertoire à la variable de système \$PATH.

Manuel de l'utilisateur

Recherche des domaines de probabilité maximale

Rechercher un domaine de probabilité maximale pour une molécule de son choix est accompli au travers des étapes successives suivantes :

1. Calcul d'une fonction d'onde HF avec *Gaussian* (inclure l'option : *out=wfn* dans l'input), ou Monte-Carlo Quantique (générer un échantillon de $|\Psi^2|$) ;
2. Préparation d'un domaine de départ Ω_0 représenté sur une grille dans un fichier au format *cube*, qui pourra être :
 - un petit cube généré à l'aide du programme *ProbaDomain* de cette suite;
 - un bassin AIM ou ELF calculé à l'aide du programme *Topmod* [145]
 - un domaine obtenu par *Qmcden* [140]
 - toute sorte de combinaison entre ces domaines, obtenue à partir des opérations entre domaines effectué par *ProbaDomain*

On pourra vérifier que le domaine de départ est raisonnable, en faisant un simple calcul des probabilités pour ce domaine à l'aide du programme *ProbaCpt* ;

Optimisation du domaine avec le programme *ProbaOpt*. Ce programme sauvegarde des domaines intermédiaires obtenus au cours du processus d'optimisation ;

4. Affichage des résultats (domaine final, ou évolution complète) à l'aide d'un programme de visualisation reconnaissant les fichiers au format *cube* (*Molekel* par exemple) ;
5. Nettoyage des résultats intermédiaire à l'aide du programme *ProbaClean* (seul le domaine final est conservé). Cette étape est conseillée, car les fichiers au format cube prennent en général une place importante.

Le domaine obtenu dépend à fois : 1) du domaine initial choisi (forme, taille, position dans l'espace), 2) de la probabilité-cible ou fonction-cible qui sera maximisée. Ainsi, si l'on souhaite obtenir des domaines relatifs à des paires électroniques différentes de la molécule (coeur, paire libre, liaison donnée...), ou bien relatifs à des nombres d'électrons différents, il convient de répéter les étapes 2 à 5 autant de fois que nécessaire.

NB : Avant de lancer l'optimisation de domaine, il est fortement recommandé de vérifier que la boîte de simulation utilisée pour représenter l'espace est suffisamment grande pour contenir tous les électrons de la molécule. Ce test se fait à partir d'un simple calcul de probabilités (programme *ProbaCpt*) dans un domaine qui englobe toute la boîte (généré par exemple par le programme *ProbaDomain*), et en vérifiant que la population totale est suffisamment proche du nombre d'électrons de la molécule.

Sont présentés dans la suite de ce document chacun des programmes composant la suite logicielle MPD.

Programme *ProbaDomain*

Le programme *ProbaDomain* sert à générer des domaines de départ, et à faire des opérations sur un ou plusieurs domaines.

Il peut être lancé en mode interactif par la commande suivante :

```
>> ProbaDomain.sh
```

Ou en mode batch par la commande suivante :

```
>> ProbaDomain.sh < a.inp
```

a.inp est un fichier d'entrée qui doit contenir l'enchaînement des commandes qui doivent être réalisées par le programme. Ce même fichier peut également convenir des commandes qui concernant les autres programmes de la suite MPD, elles seront alors ignorées par le programme *ProbaDomain*.

Les commandes acceptées par le programme *ProbaDomain* peuvent être séparées en deux genres :

- les commandes simples qui seront spécifiées sur une seule ligne, et de la façon suivante :

```
commande valeur
```

- commandes paramétrées : commandes qui nécessitent des paramètres supplémentaires pour leur exécution, elles s'étalent sur plusieurs lignes, selon la structure générale suivante :

```
command option
  paramètre1 valeur
  paramètre2 valeur
  :
  paramètre3 valeur
end command
```

Les commandes seront spécifiées dans le fichier d'entrée les uns à la suite des autres.

Fichiers nécessaire au lancement :

fichier de fonction d'onde au format *wfn*

- fichier(s) de domaine(s) au format *cube* concerné(s) (optionels)
- fichier d'entrée pour l'exécution en mode batch du programme *ProbaDomain* (optionnel)

Fichiers générés par le programme :

- seront créés autant de fichiers de domaines que de commandes "Save" contenues le fichier d'entrée.

Sont présentées dans la suite de cette section l'ensemble des commandes acceptées par le programme *ProbaDomain*, groupées par catégories.

Grille et position des atomes

ExtractAtoms *wfn-file.wfn*

Commande simple qui extrait la position des atomes du fichier de fonction d'onde créé par Gaussian *wfn-file.wfn*, et la stocke en mémoire. Cette commande doit être exécutée au moins une fois lors d'un lancement du programme *ProbaDomain*.

Exemple :

```
ExtractAtoms H2O.wfn
```

Create Grid

Génère une nouvelle grille structurée cuboïdale vide (sans aucun domaine).

Cette commande nécessite les paramètres suivants :

nbX, nbY, nbZ : nombre des pas de la grille dans chacune des directions x, y et z.

xmin, ymin, zmin, xmax, ymax, zmax : bornes de la boîte de simulation contenant la grille.

Exemple :

```
Create Grid
  xmin -5.
  xmax 5.
  ymin -5.
  ymax 5.
  zmin -5.
  zmax 5.
  nbX 100
  nbY 100
  nbZ 100
end Create
```

Lecture et écriture des fichiers *cube*

Read Domain

Lit la grille et le domaine d'un fichier *cube* nommé *File*, utilisant éventuellement une fonction *selector* (voir ci-dessous).

Cette commande nécessite le paramètre suivant :

File : nom du fichier *cube* à lire.

Cette commande peut également lire le paramètre suivant : (*optional*)

Selector : dans le cas où les éléments de la grille du fichier *cube* prennent des valeurs différentes (par exemple si le fichier contient plusieurs domaines, comme c'est le cas lorsqu'un fichier contenant des bassins d'*ELF* sont lus par exemple), cette fonction permet de sélectionner l'ensemble des éléments de grille correspondant à une valeur ou à une gamme de valeurs précises, qui formeront alors le domaine de départ. Les valeurs suivantes peuvent être précisées :

- $>\lambda$: sélectionne tous les éléments de la grille ayant une valeur supérieure à λ (entier) ;
- $<\lambda$: sélectionne tous les éléments de la grille ayant une valeur inférieure à λ (entier) ;
- $=\lambda$: sélectionne tous les éléments de la grille ayant une valeur égale à λ (entier) ;

Ce paramètre est optionnel, s'il n'est pas indiqué l'ensemble des éléments de grille ayant une valeur non nulle sont sélectionnés (défaut : >0).

Exemple :

```
Read Domain
  file H2O-Start.cube
  Selector >2      sélectionne les éléments de grille de valeur supérieure à 2
end New
```

Save Domain

Sauvegarde le domaine courant dans le fichier au format *cube* nommé *File*.

Cette commande nécessite le paramètre suivant :

File : nom du fichier *cube* dans lequel le domaine sera enregistré.

Cette commande peut également lire les paramètres suivants : (*optionnels*)

DomainVal, NotDomainVal : Valeurs utilisés lors de l'écriture du fichier *cube* pour représenté respectivement l'intérieur et l'extérieur du domaine. Ces paramètres sont optionnels, et s'ils ne sont pas indiqués leur valeur par défaut sera respectivement 1 et 0 (tous les éléments de la grille intérieurs au domaine se verront attribué la valeur 1, tous les éléments extérieurs au domaine se verront attribué la valeur 0).

Exemple :

```
Save Domain
  File H2O-Start.cube
  DomainVal 1      Les éléments intérieurs au domaine se verront attribué la
valeur 1
  NotDomainVal -1   Les éléments extérieurs au domaine se verront attribué la
valeur -1
end New
```

Créer un nouveau domaine

Create option

Génère un nouveau domaine. Il sera défini à partir du type de domaine précisé par le paramètre *option*, et des paramètres associés qui figureront sur les lignes suivantes.

Les types de domaines (paramètre *option*) sont les suivants.

Cuboid : pavé droit défini par le produit des intervalles $[x_{min}, x_{max}] \times [y_{min}, y_{max}] \times [z_{min}, z_{max}]$. Ce type nécessite des paramètres suivants :

xmin,ymin,zmin,xmax,ymax,zmax : bornes délimitant le pavé.

Exemple :

```
Create Cuboid
  xmin -5.
  xmax 5.
  ymin -5.
  ymax 5.
  zmin -5.
  zmax 5.
end Create
```

Polyhedron : polyèdre délimité par plusieurs plans, et la donnée d'un point définissant son intérieur. Ce type nécessite des paramètres suivants :

Point : coordonnées du point intérieur du polyèdre, précisé par ses coordonnées cartésiennes (réels) :

```
Point x y z
```

Plane : l'un des plans délimitant le polyèdre, définit par la donnée des coordonnées cartésiennes de trois points appartenant au plan :

```
Plane x1 y1 z1 x2 y2 z2 x3 y3 z3
```

Exemple :

```
Create Cuboid
  Point 1. 1. 1.
  Plane 0. 0. 0. 1. 0. 0. 0. 1. 0.
  Plane 0. 0. 0. 1. 0. 0. 0. 0. 1.
  Plane 0. 0. 0. 0. 1. 0. 0. 0. 1.
end Create
```

le polyèdre correspondra à 1/8ème de l'espace définie par $x>0$ $y>0$ $z>0$

Opérations sur un domaine

Ces opérations s'appliqueront sur le domaine courant.

Clean Domain

Supprime le domaine courant. Après l'exécution de cette commande, les éléments de la grille seront tous remis à la valeur 0.

Exemple :

```
Clean Domain
```

Complement Domain

Réalise une opération de complémentarité sur le domaine Ω , c'est-à-dire qu'après l'exécution de cette opération le nouveau domaine courant sera $\bar{\Omega}$, complémentaire dans tout l'espace du domaine Ω .

Exemple :

```
Complement Domain
```

Rotate Domain

Tourne le domaine Ω d'un angle *Angle*, exprimé en radians, au tour de l'axe *Axis*. Cette commande nécessite les paramètres suivants :

Angle : angle de rotation (en radians).

Axis : axe de rotation, qui ne peut être que l'un des 3 axes du repère de coordonnées cartésiennes : x, y ou z.

Exemple :

```
Rotate Domain
  Angle 3.14
  Axis X
end Rotate
```

Reflect Domain

Opère une réflexion du domaine Ω par rapport au plan perpendiculaire à l'axe *Axis*. Cette commande nécessite les paramètres suivants :

Axis : axe normal au plan de réflexion, qui ne peut être que l'un des 3 axes du repère de coordonnées cartésiennes : x, y ou z.

Exemple :

```
Reflect Domain
  Axis X
end Reflect
```

Composition de domaines

Ces opérations s'appliqueront sur deux domaines, le domaine courant et un second domaine qui devra être spécifié.

Join option

Fait l'union du domaine courant Ω avec un second domaine Ω^* : $\Omega_{\text{new}} = \Omega \cup \Omega^*$. Ce nouveau domaine sera défini à partir de l'option *option* et des paramètres associés qui figureront sur les lignes suivantes. Les options possibles sont les suivantes :

Cuboid : le second domaine Ω^* sera un pavé droit (cf commande *Create*, section "Créer un nouveau domaine").

Polyhedron : le second domaine Ω^* sera un polyèdre (cf commande *Create*, section "Créer un nouveau domaine").

Domain : le second domaine Ω^* sera lu dans le fichier *cube* nommé *File*. Cette option nécessite des paramètres suivants :

File : nom du fichier *cube* à lire.

Peut également prendre pour paramètre : (*optionel*)

Selector : permet de sélectionner un domaine dans un fichier *cube* en contenant plusieurs, cf la commande *Read* dans la section "Lecture et écriture des fichiers *cube*".

Exemple :

```
Join Domain
  File H2O-Start.cube
end Join
```

Intersect Domain

Réalise l'intersection du domaine courant Ω avec un second domaine Ω^* : $\Omega_{\text{new}} = \Omega \cap \Omega^*$. Le second domaine Ω^* sera lu depuis un fichier *cube* nommé *File*. Cette commande accepte les paramètres suivants :

File : nom du fichier *cube* à lire.

Peut également prendre pour paramètre : (*optionel*)

Selector : permet de sélectionner un domaine dans un fichier *cube* en contenant plusieurs, cf la commande *Read* dans la section "Lecture et écriture des fichiers *cube*".

Exemple :

```
Intersect Domain
  File H2O-Start.cube
end Intersect
```

Minus Domain

Retire du domaine courant Ω un second domaine Ω^* : $\Omega_{\text{new}} = \Omega - \Omega^*$. Le second domaine Ω^* sera lu depuis un fichier *cube* nommé *File*. Cette commande accepte les paramètres suivants :

File : nom du fichier *cube* à lire.

Peut également prendre pour paramètre : (*optionel*)

Selector : permet de sélectionner un domaine dans un fichier *cube* en contenant plusieurs, cf la commande *Read* dans la section "Lecture et écriture des fichiers *cube*".

Exemple :

```
Minus Domain
  File H2O-Start.cube
end Minus
```

MinusFrom Domain

Retire le domaine courant Ω d'un second domaine Ω^* : $\Omega_{\text{new}} = \Omega^* - \Omega$. Le second domaine Ω^* sera lu depuis un fichier *cube* nommé *File*. Cette commande accepte les paramètres suivants :

File : nom du fichier *cube* à lire.

Peut également prendre pour paramètre : (*optionel*)

Selector : permet de sélectionner un domaine dans un fichier *cube* en contenant plusieurs, cf la commande *Read* dans la section "Lecture et écriture des fichiers *cube*".

Exemple :

```
MinusFrom Domain
  File H2O-Start.cube
end MinusFrom
```

Contrôle de flux

end Manip

Quitte le programme *ProbaDomain*.

Exemple :

```
end ProbaDomain
```

NB : Dans la déclaration des commandes, veuillez bien respecter les majuscule, parce qu'elles sont nécessaire pour la bonnes interpretation des commandes.

Résumé

Exemple de fichier d'entrée destiné au programme *ProbaDomain* :

H2O-ProbaDomain.inp

```
ExtractAtoms H2O.wfn
```

```
Create Grid
xmin - 5.
ymin - 5.
zmin - 5.
xmax 5.
ymax 5.
zmax 5.
nbX 100
nbY 100
nbZ 100
end Create
```

```
Create Cuboid
xmin - 1.
ymin - 1.
zmin - 1.
xmax 1.
ymax 1.
zmax 1.
end Create
```

```
Save Domain
File H2O-Start.cube
end Save
```

```
end ProbaDomain
```

Programme *ProbaCpt*

Le programme *ProbaCpt* calcule les différentes probabilités pour un domaine donné Ω .

Il est exécuté en mode batch :

```
>> ProbaCpt.sh file_name
```

où *file_name.inp* est un fichier d'entrée qui doit contenir les paramètres nécessaires au bon déroulement du programme.

Les autres fichiers nécessaire au fonctionnement du programme sont les suivants :

fichier de fonction d'onde ou fichier de marcheurs ;

- fichier au format *cube* contenant le domaine sur lequel les calculs seront faits.

Aucun fichier autre que le fichier de sortie n'est généré par ce programme. Le fichier de sortie aura le même nom que le fichier d'entrée, et différera par son extension (*.out*).

L'ensemble des paramètres que le programme reconnaît sont listés ci-dessous.

Les paramètres acceptés par le programme *ProbaCpt* peuvent être séparées en deux genres :

- les paramètres simples qui seront spécifiés sur une seule ligne, et de la façon suivante :
paramètre valeur
- les paramètres complexes qui sont spécifiés sur plusieurs lignes (des exemples précis sont donnés dans la suite).

Les paramètres sont spécifiés dans le fichier d'entrée les uns à la suite des autres.

Il est nécessaire de spécifier l'ensemble des paramètres suivants :

DomainFile

Nom du fichier *cube* contenant le domaine Ω pour lequel le calcul de probabilité sera réalisé.

WaveFctFile

Nom du fichier contenant la fonction d'onde étudiée.

WFNFormatFile

Format du fichier de fonction d'onde, trois possibilités :

- **Gaussian** : format *wfn* de *Gaussian* ;
- **Walkers** : format standard de fichier de marcheurs obtenu par l'échantillonnage d'une fonction d'onde dans un programme QMC (cf "Manuel du développeur" dernière section pour plus de détails).

Pour une fonction d'onde échantillonnée en QMC trois paramètres supplémentaires doivent être ajoutés, sous la forme d'un bloc terminé par *end Walkers*, comme suit:

```
WFNFormatFile Walkers
  nwlk                               Nombre de marcheurs
  na                                 Nombre d'électrons de spin  $\alpha$  dans chaque
  marcheur
  nb                                 Nombre d'électrons de spin  $\beta$  dans chaque
  marcheur
end Walkers
```

BaseType

Type des fonctions de base utilisées dans le calcul. Deux possibilités :

- **Cartesian** : pour des fonctions GTO cartésiennes ;

Ce paramètre n'est pas nécessaire pour une fonction d'onde QMC.

NB : le fichier *wfn* de *Gaussian* contient des orbitales exprimées sur des fonctions de base de type cartésiennes (cf "Manuel du développeur" dernière section pour plus de détails).

Exemple de fichier d'entrée destiné au programme *ProbaCpt* :

H2O-ProbaCpt.inp

```
DomainFile H2O-Domain.cube
WaveFctFile H2O.wfn
WFNFormatFile Gaussian
BaseType Cartesian
```

NB : Dans la déclaration des paramètres, veuillez bien respecter les majuscule, parce qu'elles sont nécessaire pour sa bonnes interpretation.

Extrait d'un fichier de sortie du programme *ProbaCpt* (les commentaires sont en *rouge italique*) :

H2O-ProbaCpt.out

```
***** DOMAIN 1.00000000000000 *****
nu P(nu) v Pv(Ω)
na nb P(na,nb) vα vβ Pvα,vβ(Ω)

0 0.06506
0 0 0.06506
1 0.29644
0 1 0.14822
1 0 0.14822
2 0.41502
0 2 0.03868
1 1 0.33767
2 0 0.03868

:

9 0.00000
4 5 0.00000
5 4 0.00000
10 0.00000
5 5 0.00000

Population: 1.84240311217649
Population alpha: 0.921201556088247
Population beta: 0.921201556088247

Entropy (relative): 1.35907552177803 ( 0.590238991401479 )
Spin-Entropy (relative): 2.00976091335332 ( 0.560834454480521 )

Volume: 84.4813727948279 Volume du domaine (en u.a.)

*****
Computing Duration: 0h 0min 2.20sec
```

Dans le fichier de sortie nous retrouvons d'abord toutes les probabilités indépendantes du spin $P_v(\Omega)$, suivies, pour chacune d'entre elles, de leur décomposition en probabilité dépendant du spin $P_{v_\alpha, v_\beta}(\Omega)$. Rappelons, comme montré dans le chapitre 2, que $P_v(\Omega)$ est égale à la somme de toutes les $P_{v_\alpha, v_\beta}(\Omega)$ telles que : $v = v_\alpha + v_\beta$.

À la fin du fichier est affiché : la population moyenne, la population moyenne d'électrons de chaque spin, ainsi que l'entropie I et l'entropie dépendant du spin I_{spin} calculées à partir des formules du chapitre 2.

Après les valeurs des entropies, sur la même ligne mais en parenthèse, sont affichées leurs valeurs relatives au maximum d'entropie (Cf. équation du chapitre 2), c'est-à-dire :

$$I^{\text{rel}}(\Omega) = \frac{I(\Omega)}{I^{\text{max}}(N)} \text{ et } I_{\text{spin}}^{\text{rel}}(\Omega) = \frac{I_{\text{spin}}(\Omega)}{I_{\text{spin}}^{\text{max}}(n_\alpha, n_\beta)} \quad (4.1)$$

Enfin, est affiché aussi la valeur du volume du domaine Ω (en u.a.) et le temps de calcul.

Si le calcul a été fait à partir d'un échantillon QMC de $|\Psi|^2$, sont également affichées aux côtés de ces différentes valeurs leurs erreurs statistiques, précédées par le symbole : +/- . Ces valeurs seront calculés selon les formules du chapitre 2.

Programme *ProbaOpt*

Le programme *ProbaOpt* réalise une optimisation du domaine Ω de façon à maximiser une probabilité-cible $P_v(\Omega)$ ou une fonction-cible J plus complexe.

Il sera lancé en mode batch :

```
>> ProbaOpt.sh file_name
```

où *file_name.inp* est un fichier d'entrée qui doit contenir les paramètres nécessaires au bon déroulement du programme.

Les autres fichiers nécessaires au fonctionnement du programme sont les suivants :

- fichier d'entrée *file_name* contenant les paramètres transmis au programme *ProbaOpt* ;
- fichier de fonction d'onde ;
- fichier au format *cube* contenant le domaine initial.

Les fichiers générés sont :

- fichier de sortie, qui aura le même que nom que le fichier d'entrée et différera par son extension (*.out*) ;
- fichiers (numérotés) au format *cube* contenant les domaines obtenus au cours de l'optimisation.

L'ensemble des paramètres que le programme reconnaît sont listés ci-dessous.

Les paramètres acceptés par le programme *ProbaCpt* peuvent être séparées en deux genres :

- les paramètres simples qui seront spécifiés sur une seule ligne, et de la façon suivante :

```
paramètre valeur
```

- les paramètres complexes qui sont spécifiés sur plusieurs lignes (des exemples précis sont donnés dans la suite).

Les paramètres sont spécifiés dans le fichier d'entrée les uns à la suite des autres.

Il est nécessaire de spécifier l'ensemble des paramètres suivants :

DomainFile

Nom du fichier *cube* contenant le domaine initial.

DomainEvolFile

Préfixe utilisé pour composer le nom des différents fichiers *cube* numérotés qui contiendront les domaines successivement générés au cours de l'optimisation : $\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_n$. Ces fichiers seront nommés de la manière suivante : *DomainEvolFile-000.cube, DomainEvolFile-001.cube, ...*

WaveFctFile

Nom du fichier contenant la fonction d'onde étudiée.

WFNFormatFile

Format du fichier de fonction d'onde.

- **Gaussian** : si le fichier est au format *wfn* de *Gaussian* ;

BaseType

Type des fonctions de base utilisées dans le calcul. Deux possibilités:

- **Cartesian** : pour des fonctions GTO cartésiennes

TargetFunction

Indique la fonction-cible J à optimiser. Cette fonction peut être une probabilité, une somme de probabilités, ou de manière générale une fonction plus complexe (dépendant de probabilités et du volume du domaine par exemple).

Ce paramètre est suivi d'une option :

- **Spin** : si la fonction-cible est constituée d'une ou plusieurs probabilités dépendant du spin, de la forme P_{v_α, v_β} :

$$J(\Omega) = P_{v_{\alpha_1}, v_{\beta_1}}(\Omega) + P_{v_{\alpha_2}, v_{\beta_2}}(\Omega) + \dots$$

- **NoSpin** : si la fonction-cible est constituée d'une ou plusieurs probabilités indépendantes sur spin, de la forme P_v :

$$J(\Omega) = P_{v_1}(\Omega) + P_{v_2}(\Omega) + \dots$$

D'autres sous-paramètres sont nécessaires :

NbProba : Nombre des probabilités constituant la fonction-cible, sa valeur est 1 par défaut ;

na, nb (si Spin) : listes des valeurs $\{v_{\alpha_i}\}$ et $\{v_{\beta_i}\}$ définissant la fonction-cible à optimiser ;

nu (si NoSpin) : liste des valeurs $\{v_i\}$ d'électrons définissant la fonction à optimiser.

NB : Si NbProba est différent de 1, sa spécification doit être donnée avant celle des na, nb et nu.

Ces sous-paramètres forment un bloc se terminant par *end TargetFunction*, comme dans les deux exemples suivants :

Exemple 1

```
TargetFunction Spin
  NbProba 2
  na 1 1
  nb 1 0
end TargetFunction
```

$$J(\Omega) = P_{1,1\downarrow,0}(\Omega) = P_{1,1}(\Omega) + P_{1,0}(\Omega)$$

Exemple 2

```
TargetFunction NoSpin
  NbProba 2
  nu 2 0
end TargetFunction
```

$$J(\Omega) = P_{2\downarrow,0}(\Omega) = P_2(\Omega) + P_0(\Omega)$$

Il est également possible de préciser dans le fichier d'entrée les paramètres suivants : (*optionels*)

OptimizationOrder

Paramètre qui définit le type d'algorithme d'optimisation utilisé. Deux valeurs sont possibles :

0 : pour l'algorithme d'acceptation/rejet (*défaut*)

1 : pour l'algorithme de direction de montée.

PrintCriter

Nombre de pas d'optimisation séparant deux étapes d'écriture dans le fichier de sortie des quantités calculées (probabilités, populations,...). Si un nombre κ est donné, tous les κ pas d'optimisation les quantités calculées seront affichés. La valeur par défaut est 1 (écriture à chaque pas d'optimisation).

SavingCriter

Nombre de pas d'optimisation séparant deux sauvegardes de l'évolution du domaine en cours d'optimisation. Si un nombre κ est donné, tous les κ pas d'optimisation les quantités calculées seront affichés. La valeur par défaut est 1 (écriture à chaque pas d'optimisation).

Exemple de fichier d'entrée destiné au programme *ProbaOpt* :

H2O-ProbaOpt.inp

```

DomainFile H2O-Start.cube
DomainEvolFile H2O-Evol
WaveFctFile H2O.wfn
WFNFormatFile Gaussian
BaseType Cartesian
TargetFunction NoSpin
    nu 2
end TargetFunction
OptimizationOrder 1
PrintCriter 2
SavingCriter 5

```

NB : Dans la déclaration des paramètres, veuillez bien respecter les majuscule, parce qu'elles sont nécessaire pour sa bonnes interpretation.

Ainsi, tous les 2 pas d'optimisation (valeur attribuée au paramètre *PrintCriter*), les grandeurs calculées sont enregistrées dans le fichier de sortie, comme dans l'exemple commenté suivant (commentaires en *rouge italique*) :

H2O-ProbaOpt.out

```

:

***** step                6 ***** pas d'optimisation

***** Partial Analysis *****

P                2 =      0.45126          Liste des probabilités qui composent la fonction-cible J
                                           à optimiser, dans cet exemple : seulement  $P_2(\Omega)$ 

V =      195.352521258125          Volume du domaine  $\Omega$  (en ua)

Population alpha: 0.93363711917403      Population électronique moyenne de spin  $\alpha$  dans  $\Omega$ 
Population beta:  0.93363711917403      Population électronique moyenne de spin  $\beta$  dans  $\Omega$ 
Population Total:  1.86727423834806      Population électronique moyenne dans  $\Omega$ 

*****

J =      4.51264E-001          fonction-cible J à optimiser et
|deltaJ| = 2.17711E-003        sa variation par rapport au pas précédent

dV =     -1.16885E+001          Variation du volume par rapport au pas précédent

:

```

À la fin de l'optimisation, toutes les probabilités sont affichées (Full Analysis) dans le fichier de sortie. Les probabilités composant la fonction-cible J à optimiser sont marqué par une étoile (*). Son indiquées également la valeur finale de J, le volume du domaine associé, et le temps de calcul, comme dans l'exemple qui suit :

H2O-ProbaCpt.out

```

Optimization finished!
Domain Saving ...
***** Full Analysis *****
      nu  P(nu)   v      Pv (Ω)
      na      nb      P(na,nb)   vα   vβ   Pvα,vβ (Ω)

      0    0.06506
      0      0      0.06506
      1    0.29644
      0      1      0.14822
      1      0      0.14822
      2    0.41502 *
      0      2      0.03868
      1      1      0.33767
      2      0      0.03868

      :

      9    0.00000
      4      5      0.00000
      5      4      0.00000
     10    0.00000
      5      5      0.00000

V =      84.4813727948279      Volume du domaine (en u.a.)

Population alpha:   0.921201556088247
Population beta:    0.921201556088247
Population Total:   1.84240311217649

*****

J =      4.15023E-001      fonction-cible J optimisée et
|deltaJ| = 0.00000E+000    sa dernière variation

*****
Computing Duration:   1h 30min 25.50sec

```

Programme *ProbaClean*

Ce programme est lancé en mode batch :

```
>> ProbaClean.sh file_name
```

`file_name.inp` est le fichier d'entrée utilisé pour *ProbaOpt*. Cette routine renomme le dernier fichier d'évolution (domaine optimal) *fname-xxx.cube* en : *fname-Final.cube*, et efface tout les autres fichiers de domaines. Une partie de l'évolution sera également effacée du fichier *file_name.out* généré par *ProbaOpt*, afin de réduire sa taille.

Temps de calcul

Dans la table 1 ci-dessous sont indiqués à titre indicatif le temps que prend l'optimisation d'un domaine de probabilité maximal associé à la liaison C-H dans la molécule de méthane (CH₄), pour les deux algorithmes implementés. Le calcul a été réalisé sur un processeur Intel Xeon Woodcrest E5504 à 2.00GHz.

Méthode	Temps de calcul
acceptation / rejet	25 min
direction de montée	8 min

Table 1: durée d'optimisation du domaine de probabilité maximale associé à une liaison C-H dans la molécule de méthane (CH₄).

Le simple calcul des probabilités dans un domaine ne prend que quelques secondes (5 secondes dans le domaine optimisé pour cet exemple).

Manuel du developpeur

La suite MPD comporte 12 modules essentiels et 4 "principaux" (*main*) associés chacun à l'un des 4 programmes écrits en FORTRAN90, ainsi que 4 scripts écrits en langage shell-script. L'ensemble représente environs 10000 lignes de code.

Les programmes de la suite ont été développés et testés sous différentes distributions Linux, et sauf pour les scripts qui devront être convertis le code FORTRAN est portable sous d'autres systèmes d'exploitation.

Architecture des programmes

Méthode de programmation modulaire

Les programmes ont été conçus de façon modulaire, c'est-à-dire décomposés en modules indépendants. Cette organisation facilite le développement, en découpant le travail de programmation en petites sous-étapes de programmation indépendantes. Elle permet également de conserver une vision d'ensemble de l'architecture du programme.

Les modules peuvent être propres à un programme ou communs à plusieurs programmes. Chaque module se comporte comme une boîte noire : il peut être appelé par un autre module en ne connaissant seulement que ses entrées et ses sorties, la connaissance du détail de la structure intérieure du module n'étant pas nécessaire. Par conséquent, cette méthode facilite le développement, car un module peut être créé ou modifié sans que cela n'impacte les autres modules. Enfin, cette méthode facilite également la réutilisation pour d'autres programmes du code déjà écrit.

Dans cette section du document l'architecture générale de chaque programme est présentée.

Les conventions adoptées sur les schémas sont les suivantes :

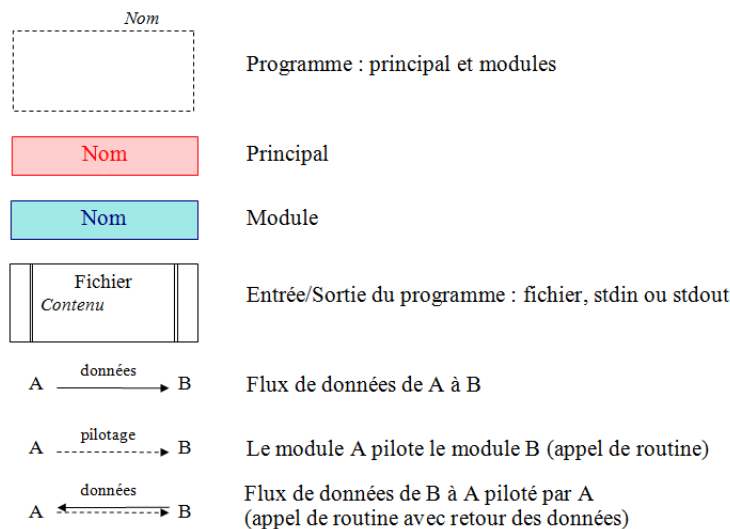


Figure 1 : Convention des symboles utilisés dans les schémas d'architecture générale des programmes.

Programme *ProbaDomain*

L'architecture générale du programme *ProbaDomain* est présentée à la figure 2 ci-dessous.

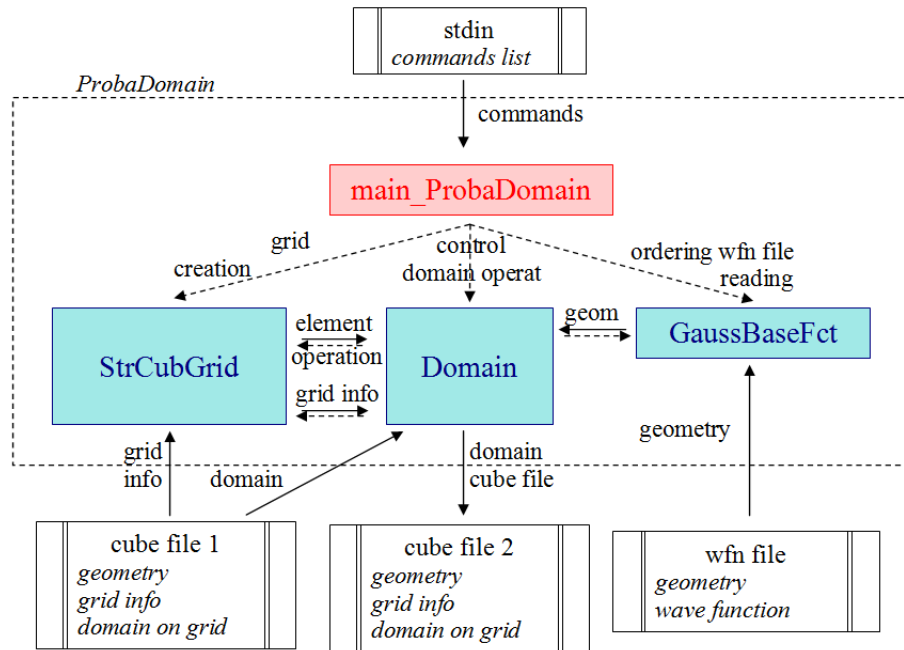


Figure 2 : Architecture du programme *ProbaDomain*. Les conventions du schéma sont détaillées en début de section.

Lors de l'exécution du programme, le principal *main_ProbaDomain* lit l'entrée standard (stdin), éventuellement redirigée depuis un fichier d'entrée, et à partir des commandes reçues pilote les modules *StrCubGrid*, *Domain* et *GaussBaseFct*.

Les événements suivants se succèdent alors, en fonction des commandes envoyées par l'opérateur :

- le module *GaussBaseFct* lit la géométrie du fichier *wfn* et la stocke en mémoire ;
- le module *StrCubGrid* lit la grille contenue dans le fichier *cube* ;
- le module *domain* lit et enregistre des domaines dans des fichiers *cube* ;

Lors de l'écriture de domaines, le module *domain* récupère la géométrie du module *GaussBaseFct* ainsi que les informations de la grille du module *StrCubGrid*.

Les opérations sur les éléments de grille appartenant au domaine sont réalisées par le module *StrCubGrid* par appel du module *Domain*.

Programme *ProbaCpt*

L'architecture générale du programme *ProbaCpt* est présentée à la figure 3 ci-dessous.

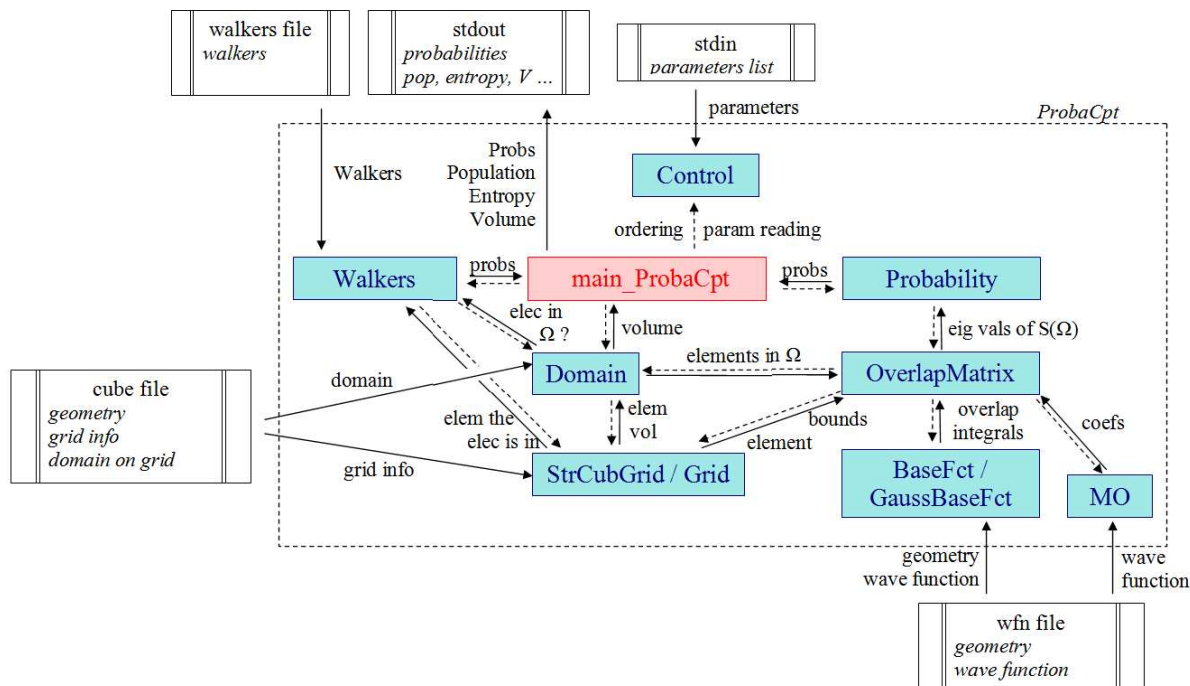


Figure 3 : Architecture du programme *ProbaCpt*. Les conventions du schéma sont détaillées en début de section.

Le principal *main_ProbaCpt* appelle le module *Control*, ce dernier ira lire les paramètres dans l'entrée standard *stdin* et les stocke en mémoire de façon à ce qu'ils soient accessibles à tous les modules.

Les événements suivants se succèdent alors, en fonction des commandes présentes dans le fichier d'entrée :

- les modules *StrCubGrid* et *Domain* lisent le fichier *cube* où ils récupèrent les données correspondant à la grille et au domaine ;

Si une fonction d'onde analytique est utilisée :

- le fichier *wfn* est lu par les modules *GausBaseFct* et *MO*, qui extraient la base utilisée et les coefficients sur cette base pour chaque orbitale moléculaire ;
- le module *OverlapMatrix* demande ensuite au module *GausBaseFct* de calculer les intégrales de recouvrement sur les éléments du domaine récupérés depuis le module *Domain*, les bornes des éléments pour le calcul des intégrales étant obtenus du module *StrCubGrid* ;
- la matrice de recouvrement et ses valeurs propres sont alors calculées par ce même module *OverlapMatrix*, selon la formule de l'appendice A, à partir des coefficients des OM sur les fonctions de base récupérées du module *MO* ;
- le module *Probability* récupère alors la matrice de recouvrement et ses valeurs propres, qu'il utilise pour calculer les probabilités demandées par le programme principal.

Si un échantillon QMC de $|\Psi|^2$ est utilisé, le module *Walkers* :

- lit un fichier de marcheurs ;
- vérifie en appelant le module *StrCubGrid* à quel élément de la grille chaque électron de chaque marcheur appartient, et en appelant le module *Domain* combien d'électrons sont compris dans Ω ;
- à partir de cette statistique, calcule les probabilités demandées par *ProbaCpt*, ainsi que les erreurs statistiques correspondantes.

Ensuite, quel que soit le type de fonction d'onde :

- le principal calcule les propriétés découlant des probabilités (populations, entropie,...), et les enregistre dans le fichier de sortie ;
- le module *StrCubGrid* calcule de volume du domaine à la demande du module *Domain*, puis ce dernier envoie la valeur du volume au principal.

NB : Le script de lancement *ProbaCpt.sh* redirectionne l'entrée standard *stdin* depuis le fichier d'entrée vers l'exécutable *ProbaCpt*, et la sortie standard *stdout* vers le fichier de sortie.

Programme *ProbaOpt*

L'architecture générale du programme *ProbaOpt* est présentée à figure 4 ci-dessous.

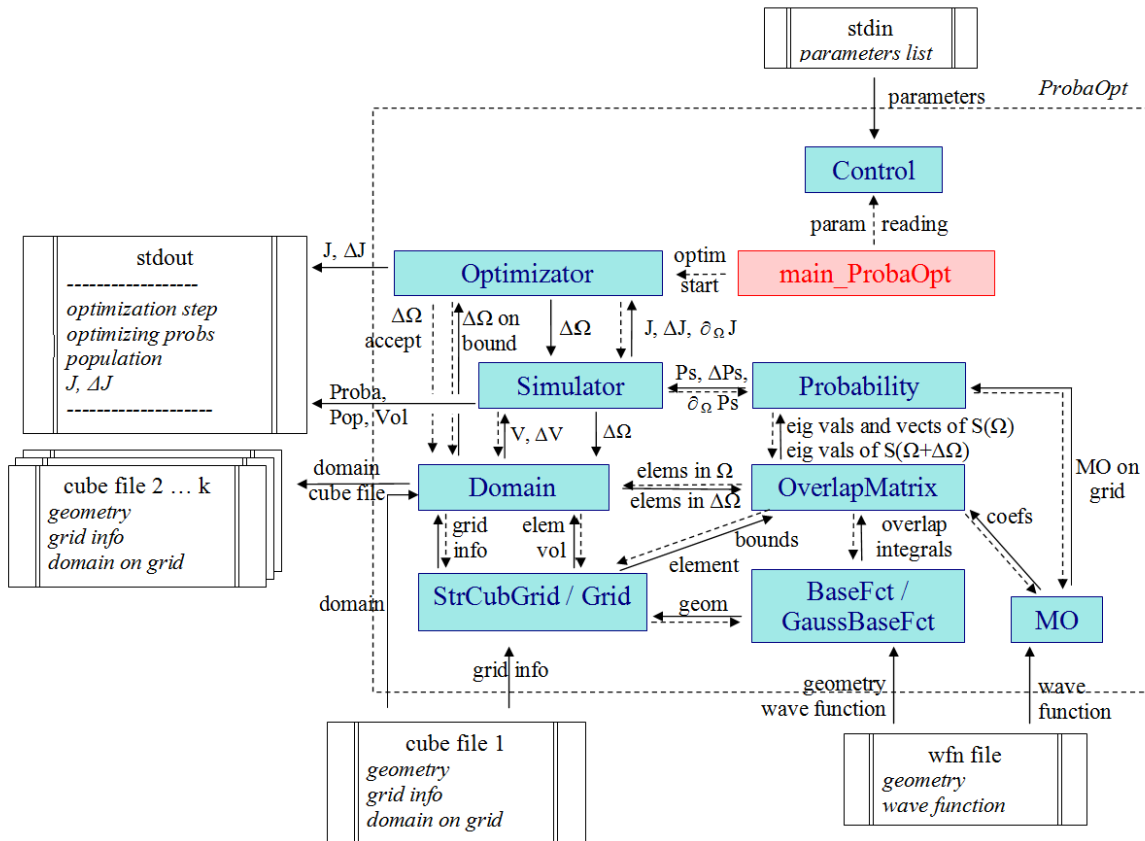


Figure 4 : Architecture du programme *ProbaOpt*. Les conventions du schéma sont détaillées en début de section

Lors de l'exécution du programme, le principal *main_ProbaOpt* appelle le module *Control*, ce dernier ira lire les paramètres dans l'entrée standard *stdin* et les stocke en mémoire de façon à ce qu'ils soient accessibles à tous les modules.

Ensuite, le principal *main_ProbaOpt* lance l'optimisation du domaine dans *Optimisateur*, et les événements suivants se succèdent, à chaque pas d'optimisation :

Si l'algorithme d'acceptation/rejet est employé :

- *Optimisateur* appelle le module *Domain* qui lui passe une perturbation aléatoire $\Delta\Omega$ du domaine courant définie à la surface le délimitant, et la transmet au module *Simulator* ;

le module *Simulator* demande alors au module *Domain* de lui passer le volume et sa variation, et au module *Probability* de lui passer les valeurs des probabilités P et leurs variations ΔP , nécessaires à l'optimisation ;

- le calcul de la probabilité dans le domaine courant et du volume du domaine s'opère de la façon détaillée dans la section consacrée au programme *ProbaCpt* (on rappelle que l'optimisation n'est possible que pour une fonction d'onde analytique, pas pour un échantillon QMC de $|\Psi|^2$) ;
- le module *Probability* demande alors au module *OverlapMatrix* de lui passer les valeurs propres de la matrice de recouvrement $S(\Omega + \Delta\Omega)$ dans le domaine perturbé afin de pouvoir calculer ΔP ;
- le module *Simulator* retourne alors au module *Optimisateur* la fonction-cible J et sa variation ΔJ (cf paramètre "TargetFunction" dans le "Manuel de l'utilisateur") ;

Si l'algorithme de direction de montée est employé :

- le module *Simulator* demande au module *Domain* de lui passer le volume, et au module *Probability* les valeurs des probabilités P et leurs dérivées $\partial_n P$, nécessaires à l'optimisation ;
- le calcul de la probabilité dans le domaine courant et du volume du domaine, s'opère de la façon détaillée dans la section consacrée au programme *ProbaCpt* (on rappelle que l'optimisation n'est possible que pour une fonction d'onde analytique, pas pour un échantillon QMC de $|\Psi|^2$) ;
- le module *Probability* demande alors au module *OverlapMatrix* de lui passer : les valeurs et les vecteurs propres de la matrice de recouvrement dans le domaine $S(\Omega)$ pour le calcul de $\partial_n P$;
- le module *Simulator* retourne alors au module *Optimisateur* la fonction-cible J à optimiser et sa dérivée $\partial_\Omega J$ (fonction-cible J : cf paramètre "TargetFunction" dans le "Manuel de l'utilisateur") ;
- *Optimisateur* appelle le module *Domain* qui lui passe une perturbation $\Delta\Omega$ suivant le signe de $\partial_\Omega J$ sur la surface délimitant le domaine, et la transmet au module *Simulator* ;

Enfin, tous les n pas (cf commande *SaveCriter* dans le "Manuel de l'utilisateur") le module *Optimisateur* demande au module *Domain* de sauvegarder le domaine courant dans un fichier au format *cube*.

NB : Le script de lancement *ProbaOpt.sh* redirectionne le contenu du fichier d'entrée vers l'entrée standard (*stdin*), et la sortie standard (*stdout*) vers le fichier de sortie. En pratique, le module *Control* lit ainsi les paramètres d'exécution dans le fichier d'entrée, et les modules *Optimisateur* et *Simulator* écrivent les résultats dans le fichier de sortie.

Programme *ProbaClean*

Le programme *ProbaClean* n'a pas de fichier exécutable associé, et se compose d'un simple script écrit en langage shell-script *ProbaClean.sh*.

Ce programme lit le fichier d'entrée du programme *ProbaOpt* pour y récupérer la racine des noms des fichier d'évolution, et les efface en ne gardant que le dernier domaine, alors renommé en *racine-Final.cube*.

En outre, ce script efface la partie intermédiaire du fichier de sortie de *ProbaOpt*, de manière à ne conserver que les informations concernant le début et la fin de l'optimisation.

Description des modules

Méthode IRP

Les modules ont été écrits en suivant la méthode de programmation IRP [146]. IRP est une méthode de programmation scientifique fondée sur le principe des arbres de dépendances, conçue par COLONNA en tant que successeur de la méthode OSIPE [147]. Cette méthode permet d'assurer la cohérence du programme et de limiter les bugs.

Cette méthode est basée sur la construction d'un arbre de dépendance entre les différentes variables du système. A chaque fois qu'une variable doit être calculée, il est alors vérifié que la valeur de toutes les variables desquelles elle dépend sont déjà calculés.

Afin d'illustrer ce principe, considérons l'exemple d'un programme simple qui doit calculer la fonction t suivante :

$$t(u(d_1, d_2), v(u(d_3, d_4), w(d_5))) \quad (4.2)$$

Où d_1, d_2, d_3, d_4, d_5 sont les données de départ du programme ; et les fonctions u, v, w et t sont décrites par :

$$u(x, y) = x + y + 1 \quad (4.3)$$

$$v(x, y) = x + y + 2 \quad (4.4)$$

$$w(x) = x + 3 \quad (4.5)$$

$$t(x, y) = x + y + 4 \quad (4.6)$$

Le programme de calcul de t possèdera alors l'arbre de dépendance présenté à la figure 5.

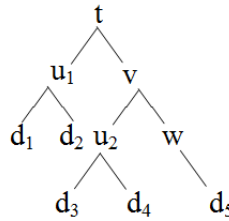


Figure 5 : Arbre de dépendance du programme de calcul de t .

Pour une variable a quelconque, les variables, fonctions et routines suivantes sont(nécessaires pour la bonne application de la méthode IRP :

a_gd : variable logique (vraie ou faux) qui indique si la valeur de la variable a est bonne ou pas ;

a_allocate : routine qui alloue une espace mémoire pour la variable a (cette routine vérifie si les variables qui donnent de dimension de a sont bonnes) ;

a_allocated : fonction qui vérifie si un espace memoire est bien alloué pour a ;

a_cpt : routine qui calcule a ;

a_ngd : routine qui change a_gd en faux, c'est à dire, la valeur de a n'est plus bonne. Ce type de routine n'apparait que pour les variables qui sont calculés à plusieurs reprises, et qui nécessitent alors d'être actualisées de temps en temps.

NB: La routine a_ngd doit faire appel à toutes les routines ngd des variables qui sont calculées à partir de a , suivant l'arbre de dépendance des feuilles vers la racine.

a_clear : routine qui libère la mémoire ocupée par la variable a , et fait : $a_gd = \text{FALSE}$ (la valeur de a n'est plus bonne) ;

a_eval : fonction qui retourne la valeur de a . Ces fonctions sont utilisées dans la communication entre les modules. Avant de retourner la valeur de a , il faut vérifier a_gd pour savoir si la valeur de a est bonne, sinon il faut d'abord lancer le calcul de a .

Le calcul d'une variable b , dependant de a_1, a_2, \dots, a_n sera alors réalisé comme suit:

```

b_cpt()

    if not b_allocated() then b_allocate()

    if not a1_gd then a1_cpt()
    if not a2_gd then a2_cpt()
        ⋮
    if not an_gd then an_cpt()

    algorithme de calcul de b

    b_gd = TRUE

end b_cpt

```

Algorithme 1 : implémentation de la méthode IRP pour le calcul d'une variable b dépendant de n variables a_1, a_2, \dots, a_n .

NB : Le terme variable est utilisé ici comme synonyme de structure de donnée, une variable du module peut être donc : une vraie variable, un vecteur, une matrice, ou même un ensemble de variables, de vecteurs ou de matrices.

L'écriture des fonctions, routines et variables IRP pour chaque variable d'un programme risque de devenir une tâche de programmation lourde. Des tentatives d'automatisation de cette méthode ont par conséquent été accomplies, comme l'outil IRPF90 d'A. Scemama [148].

L'application de la méthode IRP au développement de la suite MPD n'a pas été automatisé, et ainsi chaque fonction, routine et variable IRP a du être écrite par le développeur lui même.

Liste des modules

Les modules composant les quatre programmes de la suite MPD, et apparaissant sur les schémas des figures détaillant l'architecture des programmes sont les suivants.

Control

Ce module lit et stocke en mémoire les paramètres nécessaires au fonctionnement de chaque programme.

Ce module a une seule routine :

control_read : routine qui lit et interprète les paramètres d'exécution du programme dans l'entrée standard (*stdin*) ou dans un fichier d'entrée si elle y est redirectionnée.

Grid

Ce module calcule des propriétés associées à la grille, comme le volume et les centres des éléments de grille.

Ce module possède deux variables indépendantes entre elles :

Grid_Vol : liste des volumes de chaque élément de grille ;

Grid_Center : liste des centres de chaque élément de grille. Pour chaque éléments de la grille sont gardées les trois coordonnées de son centre.

Les principales routines et fonctions de ce module sont :

Grid_Vol_eval(i) : fonction qui retourne le volume de l'élément de grille i ;

Grid_Center_eval(i,x,y,z) : routine qui retourne les coordonnées x, y, z du centre de l'élément de grille i .

StrCubGrid

Ce module stocke en mémoire une grille structurée constituée de pavés droits. La grille est la seule variable manipulée et sa structure est constitué par des noeuds, qui assemblés constituent les éléments de grille. Chaque élément de la grille est constitué des 8 noeuds qui sont numérotés comme sur la figure 6 ci-dessous.

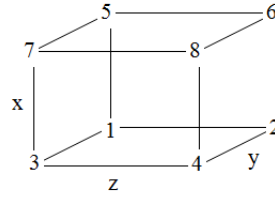


Figure 6 : Numérotation des noeuds d'un élément de grille.

Bien que la grille ait une structure a priori assez complexe, son stockage en mémoire est simple. Les coordonnées des noeuds sont conservés dans 3 listes : $\{x_i\}$, $\{y_i\}$ et $\{z_i\}$, et ainsi l'espace est discrétisé dans les direction x, y et z. Le noeud des coordonnées (x_i, y_j, z_k) sera donc numéroté de la manière suivante :

$$m = k + (j - 1) (\text{dimension en } z) + (i - 1) (\text{dimension en } y) \quad (4.7)$$

Les principales routines et fonctions de ce modules sont :

StrCubGrid_redefine(bornes,nbPas) : routine qui (re)définit la grille à partir des bornes et du nombre de pas qui sont donnés en entrée.

StrCubGrid_read : routine qui lit les informations de la grille du fichier *cube* et la redéfinit à partir de ces informations. Le nom du fichier *cube* lu par cette routine est donné par le paramètre *FullDomain_file* du module *Control*. Les information de la grille lu depuis ce fichier sont : le centre du premier élément de la grille, la longueur et le nombre de pas dans chaque direction.

StrCubGrid_dim_x, **StrCubGrid_dim_y**, **StrCubGrid_dim_z** : fonctions qui retournent le nombre des éléments dans les listes $\{x_i\}$, $\{y_i\}$ ou $\{z_i\}$.

StrCubGrid_dim : fonction qui retourne le nombre total des noeuds.

StrCubGrid_NbElemX, **StrCubGrid_NbElemY**, **StrCubGrid_NbElemZ** : fonctions qui retournent le nombre des pas de discrétisation dans chaque direction.

StrCubGrid_NbElem : fonction qui retourne le nombre des éléments de grille.

StrCubGrid_NodeOfElem(i,e) : Fonction qui retourne le noeud i de l'élément e de la grille, d'après les conventions de numérotation présentées à la figure 6.

StrCubGrid_Node_x(i), **StrCubGrid_Node_y(i)**, **StrCubGrid_Node_z(i)** : fonctions qui retournent les coordonnées x, y ou z du noeud i .

StrCubGrid_nextX(i), **StrCubGrid_nextY(i)**, **StrCubGrid_nextZ(i)** : fonctions qui retournent le prochain noeud dans la direction x, y ou z par rapport au noeud i . Les fonctions retournent 0 s'il n'existe pas de prochain noeud (extrémité de la grille).

StrCubGrid_prevX(i), **StrCubGrid_prevY(i)**, **StrCubGrid_prevZ(i)** : fonctions qui retournent le noeud précédent dans la direction x, y ou z par rapport au noeud i . Les fonctions retournent 0 s'il n'existe pas de noeud précédent (extrémité de la grille).

StrCubGrid_nextElemX(i), **StrCubGrid_nextElemY(i)**, **StrCubGrid_nextElemZ(i)** : fonctions qui retournent l'élément de grille suivant dans la direction x, y ou z par rapport à l'élément i . Les fonctions retournent 0 s'il n'existe pas d'élément suivant (extrémité de la grille).

StrCubGrid_prevElemX(i), StrCubGrid_prevElemY(i), StrCubGrid_prevElemZ(i) : fonctions qui retournent l'élément précédent dans la direction x, y ou z par rapport à l'élément i . Les fonctions retournent 0 s'il n'existe pas d'élément précédent (extrémité de la grille).

StrCubGrid_SymElemInX(i), StrCubGrid_SymElemInY(i), StrCubGrid_SymElemInZ(i) : fonctions qui retournent les éléments de grille qui correspondent à la reflexion de l'élément i par rapport au plan normal aux directions x, y ou z.

StrCubGrid_Vol(i) : fonction qui retourne le volume de l'élément i de la grille.

StrCubGrid_dvol(pert) : fonction qui retourne le volume de la liste des élément $pert$.

StrCubGrid_Center_x(i), StrCubGrid_Center_y(i), StrCubGrid_Center_z(i) : fonctions qui retournent les coordonnées x, y ou z du centre de l'élément de grille i .

StrCubGrid_dx(i,mode), StrCubGrid_dy(i,mode), StrCubGrid_dz(i,mode) : fonctions qui retournent le pas de grille dans les directions x, y ou z pour le noeud i . La variable *mode* indique le type de schéma auquel le pas de la grille s'adresse. Trois possibilités sont offertes :

- 0 : schéma centré
- 1 : schéma décentré pas en avant
- -1 : schéma décentré pas en arrière

StrCubGrid_findX(x), StrCubGrid_findY(y), StrCubGrid_findZ(z) : fonctions qui cherchent dans les listes $\{x_i\}$, $\{y_i\}$ ou $\{z_i\}$ la valeur qui est la plus proche de x, y ou z.

StrCubGrid_find(x,y,z) : fonction qui retourne le noeud le plus proche du point (x,y,z).

StrCubGrid_insideElem(x,y,z) : fonction qui retourne l'élément de grille auquel le point (x,y,z) appartient. Si le point est hors la grille, la valeur 0 est retournée.

StrCubGrid_FindCuboidalDomain(bornes,listeElem) : routine qui retourne dans une liste des éléments de grille appartenant à la région délimitée par les bornes indiquées.

StrCubGrid_FindXRevDomain(axeBornes,rBornes,listeElem),

StrCubGrid_FindYRevDomain(axeBornes,rBornes,Domain),

StrCubGrid_FindZRevDomain(axeBornes,rBornes,Domain) : routines qui retournent une liste des éléments de grille appartenant à la région obtenue par la rotation autour de l'axe x, y ou z d'un rectangle limité par des bornes dans la direction de l'axe de rotation et par les bornes de la direction radiale.

Domain

Ce module stocke et manipuler le domaine Ω . Ce module comporte les variables suivantes :

FullDomain : stocke le domaine sous la forme d'une fonction exprimée sur la grille, qui vaut 1 pour les éléments qui appartiennent au domaine, et 0 pour ceux qui n'y appartiennent pas.

Domain : stockage creux du domaine, un simple liste des éléments qui appartiennent au domaine est conservé.

Domain_var : variation du domaine. Liste des éléments ajoutés (valeur positive) et enlevés (valeur négative) du domaine.

Domain_bound : surface délimitant le domaine. Elle est constituée d'une liste des éléments de grille qui ont au moins une face appartenant à la surface délimitant le domaine (les éléments de surface), et d'une liste indiquant pour chaque élément de surface les faces qui appartiennent à la surface et celles qui n'y appartiennent pas. Les faces d'un élément de la grille sont numérotées comme indiqué à la figure 7.

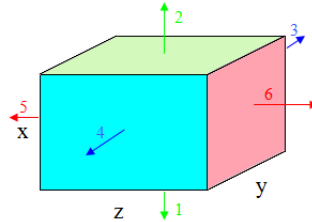


Figure 7 : Numérotation des faces d'un élément de grille.

Domain_bound_FaceCenters : Centres des faces des éléments de surface.

L'arbre de dépendance des variable est établi à la figure 7.

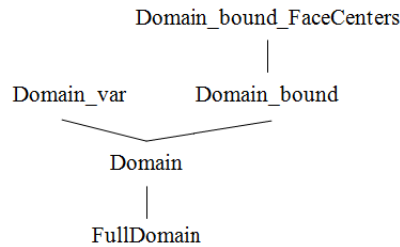


Figure 7 : Arbre de dépendance des variables du module *Domain*.

Nous vérifions qu'à partir du domaine exprimé sur la grille, est calculée la représentation creuse du domaine. A partir de cette représentation sont calculés la variation du domaine et sa surface. Une fois obtenue la surface, il est possible de calculer les centres des faces des éléments de cette surface.

Les principales routines et fonctions du module *Domain* sont:

FullDomain_read(mode) : routine de lecture du fichier cube *FullDomain_file* (paramètre du module *Control*) qui en extrait le domaine. La variable *mode* indique ce qu'il convient de faire du domaine lu :

- **mode=0** : remplace le domaine courant par le domaine lu ;
- **mode=1** : joint le domaine lu au domaine courant ;
- **mode=2** : extrait l'intersection du domaine lu avec le domaine courant.

Domain_new(domaine) : routine qui génère un nouveau domaine à partir d'une liste des éléments de grille qui doivent lui appartenir.

Domain_perturbate(pert) routine qui perturbe le domaine courant en ajoutant ou enlevant les éléments figurant dans une liste *pert*, qui a le même format que la variable *domain_var*.

Elem_in_Domain(i) : fonction qui vérifie si l'élément de grille *i* appartient à Ω .

Domain_restart routine qui renvoie un domaine vide.

Domain_joinCuboid(bornes) : routine qui ajoute au domaine une région en forme de pavé droit délimitée par les bornes.

Domain_save routine qui sauve le domaine dans le fichier cube *FullDomain_file* (paramètre de *Control*).

Domain_complement routine qui remplace le domaine courant par son complémentaire dans tout l'espace.

Domain_rotateX(teta), Domain_rotateY(teta), Domain_rotateZ(teta) routines qui réalisent des rotation autour des axes x, y ou z d'un angle *teta* radian.

Domain_JoinRegion(plans,point) routine qui ajoute à Ω la région polygonale délimitée par des plans et un point définissant son intérieur. Les plans sont définis par trois points non colinéaires.

Domain_symetrizeInX, Domain_symetrizeInY, Domain_symetrizeInZ routines qui réalisent une reflexion du domaine par rapport aux plans perpendiculaires aux l'axes x, y ou z.

Domain_el(i) fonction qui retourne le i-ème élément du domaine.

Domain_dim fonction qui retourne le nombre d'éléments composant le domaine.

Domain_vol fonction qui retourne le volume du domaine.

Domain_eval(domaine) routine qui retourne la liste *domaine* des éléments composant le domaine.

Domain_variation(i) fonction qui retourne le i-ème élément de la variation du domaine.

Domain_var_dim fonction qui retourne le nombre d'éléments de la variation du domaine.

Domain_bound_el(i) fonction qui retourne le i-ème élément de la surface du domaine.

Domain_bound_ExternFaceOfElement(j,i) : fonction qui vérifie si la face j de l'élément i de la surface appartient à la surface délimitant le domaine.

Domain_bound_dim fonction qui retourne le nombre d'éléments de la surface.

ExtractBound(noeuds, triangles) extrait la surface sous la forme d'une grille surfacique triangulaire. Une grille surfacique triangulaire est définie à partir de la liste de ses noeuds et d'une liste des éléments triangulaires, avec les trois noeuds qui constituent chaque élément de la grille.

Domain_bound_pert(pert, elem, init, f, OK) génère une perturbation sur la surface délimitant le domaine. Toutes les variables de cette routine sont facultatives. Cette routine conserve une liste interne des éléments de surface qui est initialisée lorsque *init* = T (True). Si ni *elem*, ni *f* ne sont donnés, la routine choisit un élément aléatoire dans cette liste pour être extrait du domaine. L'élément choisi sera également extrait de la liste, de afin que si une nouvelle perturbation est produite avant la réinitialisation de la liste, cet élément ne puisse pas être choisi à nouveau.

Les variables de la routine sont :

- **pert** : variable de sortie. Comporte la liste correspondant à la perturbation du domaine dans le même format que la variable *Domain_var*. Si cette variable n'est pas donnée aucune perturbation est calculée.
- **elem** : si elle est présente, cette variable indique l'élément de la surface à perturber, et son signe donne le sens de la perturbation.
- **f** : si elle est présente, cette variable est une fonction définie sur les faces des éléments de surface et donner le sens de la perturbation : si $f < 0$ l'élément auquel la face appartient est enlevé, sinon l'élément voisin de l'autre côté de la surface est ajouté.
- **init** : variable logique qui par défaut vaut F (False), mais si *init* = T (True) une initialisation de la liste des éléments de la surface est réalisée.
- **OK** : variable logique permettant d'indiquer s'il y a toujours des éléments de surface dans la liste retournant T (True), dans le cas contraire la variable *OK* retournera la valeur F (False).

Domain_bound_FaceCenter(i,j,k) : Fonction qui retourne la coordonnée k du centre de la face j de l'élément i.

GausBaseFct

Ce module lit et stocke en mémoire les fonctions de base de type gaussiennes (GTO), et effectue des calculs à partir de celles-ci.

Il existe trois variables dans ce module :

GausBaseFct : fonctions de base GTO cartésiennes ;

ProdGausFct : produit entre les fonctions GTO exprimées comme combinaisons linéaires des GTO [Cf. équations de l'appendice A].

L'arbre de dépendance des variables est établi à la figure 8.

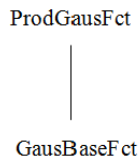


Figure 8 : Arbre de dépendance des variables du module *GausBaseFct*.

Le produit des fonctions de base est calculé à partir des fonctions GTO cartésiennes.

Les principales routines et fonctions du module *GaussBaseFct* sont :

ProdGTO_Int(i,j,bornes) : retourne la valeur de l'intégrale du produit des fonctions de base i et j entre les bornes spécifiées ;

GausBaseFct_read : lit le fichier *wfn* de *Gaussian* et extrait les informations concernant les fonctions de base cartésiennes ;

GausBaseFct_dim : retourne le nombre des fonctions de base cartésiennes ;

GausBaseFct_eval(i,x,y,z) : retourne la valeur de la fonction cartésienne i, évaluée au point (x,y,z) ;

ProdGausFct_Int_x(i,j,bornes), ProdGausFct_Int_y(i,j,bornes), ProdGausFct_Int_z(i,j,bornes) : fonctions qui retournent la valeur de l'intégrale du terme x, y ou z du produit des fonctions cartésiennes i et j dans x, y ou z sur les bornes spécifiées ;

ProdGausFct_Int(i,j,bornes) : retourne la valeur de l'intégrale du produit des fonctions cartésiennes i et j sur les bornes spécifiées ;

ProdGausFct_eval(i,j,x,y,z) : retourne la valeur du produit des fonctions cartésiennes i et j, évaluée au point (x,y,z).

BaseFct

Ce module stocke et exploite les valeurs des fonctions de base sur les noeuds de la grille. Il existe une seule variable dans ce module :

NBaseFct : valeurs numériques des fonctions de base dans les noeuds de la grille.

La seule fonction d'intérêt associée est:

BaseFct_dim : retourne le nombre de fonctions de base.

MO

Ce module lit, stocke, et calcule les orbitales moléculaires (MO).

Il existe trois variables dans ce module :

Atoms : contient les informations sur les atomes, tel que leur position et leur charge.

MO : contient les informations sur les orbitales moléculaires, telles que : description de la base (coefficients), population et type d'orbitale. Ils existe 3 possibilités pour le type d'orbitale :

- α : orbitale de population unitaire, associée à un électron de spin α ;
- β : orbitale de population unitaire, associée à un électron de spin β ;
- **RHF** : orbitaire de population 2, associée à une paire d'électron de spin opposés.

NMO : valeurs numériques des orbitales moléculaires sur les noeuds de la grille.

OverlapMatrix

Ce module calcule la matrice de recouvrement sur le domaine, ainsi que ses valeurs propres et ses vecteurs propres.

MO_classif : classification des orbitales, comporte trois listes avec chacune les orbitales de type α , β et RHF (cf module *MO* pour plus détail sur cette classification) ;

OrbOvMat : matrice de recouvrement des orbitales sur le domaine ;

OrbObMat_eigValVec : valeurs propres et vecteurs propres de la matrice de recouvrement des orbitales sur le domaine ;

BasOvIntOnXYZGrid : intégrales de recouvrement des fonctions de base sur chaque intervalle de la grille en x, y et z ;

PertOrbOvMat : matrice de recouvrement du domaine perturbé ;

PertOrbOvMat_eigValVec : valeurs propres et vecteurs propres de la matrice de recouvrement du domaine perturbé.

L'arbre de dépendance des variables est établi à la figure 9.

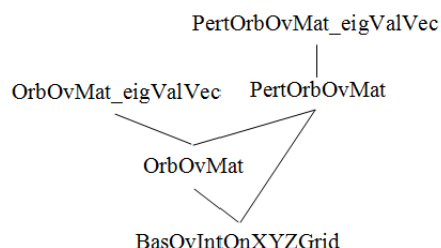


Figure 9 : Arbre de dépendance des variables du module *OverlapMatrix* sans la variable *MO_classif*.

NB : Tous les variables sont dépendants de *MO_classif* à l'exception de *BasOvIntMatXYZGrid* qui est indépendante.

La matrice de recouvrement correspondant à la perturbation du domaine est construite selon les formules présentées à l'appendice A. Ses valeurs propres et ses vecteurs propres sont ensuite calculées. De cette matrice et de la matrice de recouvrement du domaine courant est déduite par simple différence la matrice de recouvrement du domaine perturbé.

La variable *MO_classif* intervient à plusieurs moments de ce processus, notamment lors de l'organisation des données calculés, et pour simplifier le calcul, par exemple en évitant le calcul du recouvrement entre des orbitales α et β lorsque celle-ci est nulle.

Les principales routines de ce module sont :

OrbOvMat_EigVal_eval(eigval_a, eigval_b) : retourne les valeurs propres de la matrice de recouvrement des orbitales occupées par un électron α , ainsi celle des orbitals occupés par un électron β .

OrbOvMat_EigVec_eval(eigval_a, eigval_b) : routine qui retourne les vecteurs propres de la matrice de recouvrement des orbitals occupés par un électron α , et également de celle des orbitals occupés par un électron β .

Probability

Ce module calcule les probabilités à l'aide des formules du chapitre 2.

Les variables de ce module peuvent être regroupées en trois blocs :

Probabilités dépendant du spin

ProbaS : probabilités $P_{v_\alpha, v_\beta}(\Omega)$;

ProbaS_pert : variation des probabilités $\Delta P_{v_\alpha, v_\beta}(\Omega)$;

aS : variable auxiliaire dans le calcul des probabilités $a_{i,j}^k$.

alpha_a, alpha_b, beta_a, beta_b : variables auxiliaires dans le calcul des probabilités : $\alpha_k^\alpha, \alpha_k^\beta, \beta_k^\alpha$ et β_k^β .

Probabilités

Proba : probabilités $P_v(\Omega)$

Proba_pert : variation des probabilités ;

a : variable auxiliaire dans le calcul des probabilités a_j^k ;

alpha, beta : variables auxiliaires dans le calcul des probabilités : α_k et β_k ;

Dérivées de forme des probabilités

dProba : dérivées des probabilités calculées sur tous les points de la grille ;

dProbaOnBound : dérivées des probabilités calculées sur la surface, plus exactement dans le centre des faces de chaque élément de la surface ;

da : variable auxiliaire dans le calcul des dérivées $a_j^{k,l}$;

Amu_alpha, Amu_beta : variables auxiliaires dans le calcul des dérivées : $A_l^\alpha(\Omega)$ et $A_l^\beta(\Omega)$;

XXt_alpha, XXt_beta : variables auxiliaires dans le calcul des dérivées : $X_l^\alpha.X_l^{\alpha^t}$ et $X_l^\beta.X_l^{\beta^t}$;

NB: Pour plus de détails sur les variables auxiliaires et les calculs des probabilités et de ses dérivées voir les formules des chapitres 2 et 3.

L'arbre de dépendance des variables est établie dans la figure 10.

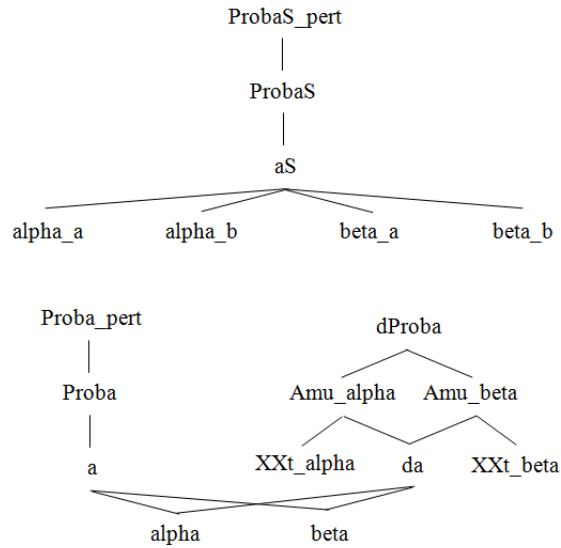


Figure 10 : Arbre de dépendance des variables du module *Probability* .

L'arbre du calcul de *ProbaS* et *Proba* ne sont pas trop différents : d'abord il faut avoir les variables α et β , après α et pour finir les probabilités. À partir des probabilités, il est possible de calculer la variation des probabilités pour une perturbation dans le domaine. Le calcul des dérivées passe aussi par les variables α et β qui permettent le calcul de da . Ayant calculé déjà da , il faut encore $X_l^\alpha \cdot X_l^{\alpha^t}$ et $X_l^\beta \cdot X_l^{\beta^t}$ pour calculer $A_l^\alpha(\Omega)$ et $A_l^\beta(\Omega)$ qui permettent le calcul des dérivées que ce soit sur toute la grille, ou bien sur la surface.

Les principales routines de ce module sont :

NbElec, NbElec_alpha, NbElec_beta fonctions qui retournent le nombre total d'électrons, ou d'électrons alpha ou beta ;

ProbaS_eval (ν_α, ν_β) : fonction qui retourne la valeur de $P_{\nu_\alpha, \nu_\beta}(\Omega)$;

ProbaS_pert_eval ($\nu_\alpha, \nu_\beta, \text{perturbation}$) : fonction qui retourne $\Delta P_{\nu_\alpha, \nu_\beta}$ pour une perturbation donnée sur le domaine ;

ProbaS_accepted routine qui indique au module que la perturbation du domaine est acceptée (et par conséquent : $P_{\text{spin}} = P_{\text{spin}} + \Delta P_{\text{spin}}$) ;

Proba_eval(ν) : fonction qui retourne la valeur de P_ν ;

Proba_pert_eval ($\nu, \text{perturbation}$) : fonction qui retourne ΔP_ν pour une perturbation donnée sur le domaine ;

Proba_accepted routine qui indique au module que la perturbation du domaine est acceptée (et par conséquent : $P = P + \Delta P$) ;

dProba_dim : fonction qui retourne la dimension de la grille de $\partial_\Omega P_\nu(\Omega)$;

dProba_eval(ν, dProba) routine qui retourne les valeurs de $\partial_\Omega P_\nu(\Omega)$ sur la grille ;

dProbaOnBound_dim : fonction qui retourne le nombre total d'éléments de grille appartenant à la surface délimitant le domaine.

dProbaOnBound_eval(ν, dProba) : routine qui retourne la valeur de $\partial_\Omega P_\nu(\Omega)$ sur les faces de chaque élément de la surface délimitant le domaine.

Walkers

Ce module lit un fichier de marcheurs contenant un échantillon QMC de $|\Psi|^2$ [Cf chapitre 1], et calcule les probabilités et quantités associées, ainsi que leurs erreurs statistiques. Pour ces calculs ils sont utilisés les équations du chapitre 2.

Il y a deux variables dans ce module :

Wlks : contient l'information sur les marcheurs, à travers, pour chaque marcheur la liste des éléments de la grille où sont localisés les électrons du marcheur ;

WlkStatProb : contient les probabilités calculées à partir des marcheurs, ainsi que l'estimation de leurs variance et leurs erreurs statistiques.

L'arbre de dépendance entre ces variables est donné à la figure 11.



Figure 11 : Arbre de dépendance des variables du module *Walkers* .

Les principales routines et fonctions du module sont :

Wlks_read : lit le fichier de marcheurs ;

WlkStatProba_eval (ν_α, ν_β) : retourne la valeur de $P_{\nu_\alpha, \nu_\beta}(\Omega)$;
WlkStatProba_eval_var (ν_α, ν_β) : retourne la variance de $P_{\nu_\alpha, \nu_\beta}(\Omega)$;
WlkStatProba_eval_err (ν_α, ν_β) : retourne l'erreur statistique de $P_{\nu_\alpha, \nu_\beta}(\Omega)$.

Optimizer

Module responsable pour réalisation du processus d'optimisation. C'est dans ce module que les algorithmes d'optimisation sont implémentés, plus exactement dans la routine **Optimize** :

Optimize : routine qui réalise l'optimisation des probabilités d'après les paramètres d'exécution dans le module **Control**

Simulator

Ce module fait l'interface entre le module *optimizer* et les autres modules.

Il n'y a pas de variables propres à ce module.

Les principales routines et fonctions du module sont :

Simulate (**J**, **LagMultEq**, **ContrEq**, **dJ**, **dContrEq**, **pert**, **deltaJ**, **deltaContrEq**) : retourne toutes les quantités nécessaires à l'optimisation de **J**. La seule variable obligatoire est **J**, qui correspond à la fonction-cible.

Les autres variables, optionnelles, sont :

- **pert** : perturbation sur le domaine ;
- **J** : quantité à optimiser ;
- **deltaJ** : variation de cette quantité avec la perturbation du domaine ;
- **dJ** : dérivée de forme de cette quantité ;
- **LagMultEq** : multiplicateurs de lagrange associés à des contraintes d'égalité ;
- **ContrEq** : contraintes d'égalité à respecter lors de l'optimisation ;
- **deltaContrEq** : variations des contraintes avec la perturbation du domaine ;
- **dContrEq** : dérivées de forme des contraintes d'égalité ;

NewIteration : au terme d'un nouveau pas d'optimisation, exécute la commande *a_ngd* (Cf. Méthode IRP) pour les variables qui doivent être recalculées au pas d'optimisation suivant.

PertAccepted : routine à exécuter quand une perturbation dans le domaine a été acceptée, elle exécute chacune des routines d'acceptation de perturbation des autres modules ;

Simulator_analysis(full) : affiche toutes les variables d'intérêt : probabilités impliquées dans la fonction-cible **J**, populations, volume, etc. Avec l'option **full** (**full=T**), toutes les probabilités sont alors affichées.

Modules accessoires

Plusieurs modules d'utilité secondaire ont également été écrits, dont la liste est donnée ci-dessous. Ils n'apparaissent pas sur les figures détaillant l'architecture des programmes.

Randon

Ce module génère des nombres aléatoires, il est constitué d'une routine principale :

RandGen (seed) : génère une valeur aléatoire. La variable *seed* est optionnelle, mais si elle est présente elle réinitialise la suite pseudo-aléatoire avec la semence qui est donnée.

ErfFct

Ce module stocke en mémoire les valeurs des fonctions **ERF** et **EXP** dans l'optique d'un gain en temps de calcul. Ce module a deux variables indépendantes :

my_erf : valeurs de la fonction **ERF** ;
my_exp : valeurs de la fonction **EXP** .

Ce module a deux fonctions et une routine d'intérêt :

my_erf(x) : retourne la valeur de ERF(x)

my_exp(x) : retourne la valeur de EXP(x)

my_fct_cpt : calcule toutes les valeurs de ERF et de EXP.

Lecture et écriture des fichiers

La suite MPD est amenée à utiliser trois principaux formats de fichier, en mode lecture ou écriture. Chacun de ces formats est décrit par la suite.

Fichier de fonction d'onde

Les fichiers décrivant la fonction d'onde étudiée doivent être au format *wfn* de *Gaussian* [143].

L'en-tête de ce fichier contient des informations générales, comme le nombre des orbitales moléculaires et le nombre de fonctions de base, suivit d'une description de la géométrie de la molécule, comme dans l'exemple suivant :

```
H2O
GAUSSIAN          5 MOL ORBITALS      36 PRIMITIVES      3 NUCLEI
O   1   (CENTRE  1)   0.00000000   0.00000000   0.22542388   CHARGE =   8.0
H   2   (CENTRE  2)   0.00000000   1.44183124  -0.90169550   CHARGE =   1.0
H   3   (CENTRE  3)   0.00000000  -1.44183124  -0.90169550   CHARGE =   1.0
```

Nous trouvons ensuite une description des fonctions de base : les noyaux sur lesquels ces fonctions sont centrées, le type de fonction de base, et à la fin les exposants de ces fonctions.

Les types de fonctions de base sont interprétés à l'aide de trois indices n_1 , n_2 et n_3 (cf. équation 9.9 de l'appendice A), présentés comme suit :

(0,0,0) (1,0,0) (0,1,0) (0,0,1) (2,0,0) (0,2,0) (0,0,2) (1,1,0) (1,0,1) (0,1,1) (3,0,0) (0,3,0) (0,0,3) (2,1,0) (0,0,0) (2,0,1) (0,2,1) (1,2,0) (1,0,2) (0,1,2) (1,1,1)

Le numéro donné en *type assignments* correspond à la position du type de fonction dans cette liste.

Exemple de la partie description des fonctions de base d'un fichier *wfn* :

```
CENTRE ASSIGNMENTS   1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1
CENTRE ASSIGNMENTS   1  1  1  1  1  1  1  1  2  2  2  2  3  3  3  3
TYPE ASSIGNMENTS     1  1  1  1  1  1  1  1  1  2  2  2  3  3  3  4  4  4  1  2
TYPE ASSIGNMENTS     3  4  5  6  7  8  9 10  1  1  1  1  1  1  1  1
EXPONENTS   0.5484672D+04 0.8252349D+03 0.1880470D+03 0.5296450D+02 0.1689757D+02
EXPONENTS   0.5799635D+01 0.1553962D+02 0.3599934D+01 0.1013762D+01 0.1553962D+02
EXPONENTS   0.3599934D+01 0.1013762D+01 0.1553962D+02 0.3599934D+01 0.1013762D+01
EXPONENTS   0.1553962D+02 0.3599934D+01 0.1013762D+01 0.2700058D+00 0.2700058D+00
EXPONENTS   0.2700058D+00 0.2700058D+00 0.8000000D+00 0.8000000D+00 0.8000000D+00
EXPONENTS   0.8000000D+00 0.8000000D+00 0.8000000D+00 0.1873114D+02 0.2825394D+01
EXPONENTS   0.6401217D+00 0.1612778D+00 0.1873114D+02 0.2825394D+01 0.6401217D+00
EXPONENTS   0.1612778D+00
```

Suite ensuite la liste des orbitales moléculaires.

Pour chaque orbitale moléculaire, une première ligne précise : le numéro de l'orbitale, son type, sa population (nombre d'occupation), et son énergie.

Concernant le type des OM :

- si la population est 2.0, l'orbitale est alors de type RHF ;
- si la population est 1.0 (fonction UHF) le programme regarde alors la numérotation des orbitales : les premières orbitales correspondent aux OM α , puis un saut apparaît dans la numérotation des OM (les OM virtuelles α ne sont pas imprimées par *Gaussian*), les programmes de la suite MPD identifient alors les OM suivantes comme étant associées aux électrons β .

Il est possible également de modifier le fichier *wfn*, de manière à ce que le type de l'OM soit exprimé de façon explicite, selon la convention suivante qui est reconnue par les programmes de la suite MPD :

- $= 0.0$: RHF
- < 0.0 : α
- > 0.0 : β

Suivent ensuite les coefficients de l'orbitale développée sur les fonctions de base cartésiennes, comme présenté dans l'exemple qui suit:

MO	1	MO 0.0	OCC NO =	2.0000000	ORB. ENERGY = -20.5628914	
	0.82727622D+00	0.15226299D+01	0.24639025D+01	0.32388688D+01	0.27779590D+01	
	0.94983136D+00	-0.13041919D-01	-0.58192790D-02	0.17184409D-01	0.00000000D+00	
	0.00000000D+00	0.00000000D+00	0.00000000D+00	0.00000000D+00	0.00000000D+00	
	-0.41511531D-02	-0.31982396D-02	-0.14041995D-02	0.10764889D-02	0.00000000D+00	
	0.00000000D+00	0.13355288D-03	-0.43268258D-02	-0.46573355D-02	-0.45163525D-02	
	0.00000000D+00	0.00000000D+00	0.00000000D+00	0.72768167D-04	0.12342858D-03	
	0.14051908D-03	-0.34068235D-04	0.72768167D-04	0.12342858D-03	0.14051908D-03	
	-0.34068235D-04					

Fichier de Domaine

Les fichiers de domaine sont au format standard *cube*, utilisé par plusieurs programmes quantiques et reconnu par plusieurs programmes de visualisation.

Le fichier débute par des informations sur la grille et sur la géométrie de la molécule.

La grille est spécifiée par la donnée à la première ligne du centre du premier élément de grille, suivi aux trois lignes suivantes par le nombres de pas dans chaque des trois directions de l'espace x, y et z et de la taille du pas, comme présenté dans l'exemple qui suit :

```

Cube File
New Grid
3      -4.182948      -4.182948      -4.182948
99      0.085366      0.000000      0.000000
99      0.000000      0.085366      0.000000
99      0.000000      0.000000      0.085366

```

Vient ensuite une description de la géométrie de la molécule. Chaque ligne définit un atome, par la donnée de son numéro atomique suivi de ses coordonnées cartésiennes, comme présenté dans l'exemple qui suit :

8	8.000000	0.000000	0.000000	0.225424
1	1.000000	0.000000	1.441831	-0.901695
1	1.000000	0.000000	-1.441831	-0.901695

Le fichier contient ensuite les valeurs d'une fonction définie sur la grille qui représente le domaine, comme présenté dans l'exemple qui suit :

0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

Fichier des marcheurs

Le fichier de marcheurs générés par un programme QMC doit avoir le format suivant. Il doit contenir la position des électrons de la molécule pour chaque marcheur (1 électron par ligne), en commençant par les coordonnées de tous les électrons α . Une ligne de démarcation (pouvant contenir une information qui ne sera pas lue par les programmes de la suite MPD) séparé chaque marcheur.

Ainsi, la structure de ce type de fichier correspond à la représentation schématique suivante :

$$\begin{array}{ccc}
 x_1 & y_1 & z_1 \\
 \vdots & \vdots & \vdots \\
 x_{N_\alpha} & y_{N_\alpha} & z_{N_\alpha} \\
 x_{N_\alpha+1} & y_{N_\alpha+1} & z_{N_\alpha+1} \\
 \vdots & \vdots & \vdots \\
 x_N & y_N & z_N
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{ccc} x_1 & y_1 & z_1 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ x_{N_\alpha} & y_{N_\alpha} & z_{N_\alpha} \\ x_{N_\alpha+1} & y_{N_\alpha+1} & z_{N_\alpha+1} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ x_N & y_N & z_N \end{array}} \right\} \Rightarrow \text{Marcheur n}^\circ 1$$

XXX $\square \Rightarrow$ Ligne de démarcation entre marcheurs

$$\begin{array}{ccc}
 x_1 & y_1 & z_1 \\
 \vdots & \vdots & \vdots \\
 x_{N_\alpha} & y_{N_\alpha} & z_{N_\alpha} \\
 x_{N_\alpha+1} & y_{N_\alpha+1} & z_{N_\alpha+1} \\
 \vdots & \vdots & \vdots \\
 x_N & y_N & z_N
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{ccc} x_1 & y_1 & z_1 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ x_{N_\alpha} & y_{N_\alpha} & z_{N_\alpha} \\ x_{N_\alpha+1} & y_{N_\alpha+1} & z_{N_\alpha+1} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ x_N & y_N & z_N \end{array}} \right\} \Rightarrow \text{Marcheur n}^\circ 2$$

XXX $\square \Rightarrow$ Ligne de démarcation

$$\begin{array}{ccc}
 & \vdots & \\
 & \vdots & \\
 x_1 & y_1 & z_1 \\
 \vdots & \vdots & \vdots \\
 x_{N_\alpha} & y_{N_\alpha} & z_{N_\alpha} \\
 x_{N_\alpha+1} & y_{N_\alpha+1} & z_{N_\alpha+1} \\
 \vdots & \vdots & \vdots \\
 x_N & y_N & z_N
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{ccc} & \vdots & \\ & \vdots & \\ x_1 & y_1 & z_1 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ x_{N_\alpha} & y_{N_\alpha} & z_{N_\alpha} \\ x_{N_\alpha+1} & y_{N_\alpha+1} & z_{N_\alpha+1} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ x_N & y_N & z_N \end{array}} \right\} \Rightarrow \text{Marcheur n}^\circ k$$

5

Liaisons covalentes

"Il n'est pas bon que l'homme soit seul. Il faut que je lui fasse une aide qui lui soit assortie."

Livre de la Genèse 2, 18

D'après le modèle de Lewis, les électrons ont tendance à se regrouper par paires dans les molécules, et les liaisons chimiques correspondent à une ou plusieurs paires formées par la mise en commun d'électrons appartenant originellement à deux atomes différents. Les schémas présentant les différentes paires d'électrons dans une molécule sont alors appelés structures de Lewis. Par exemple, dans la molécule de hydrogène, la liaison covalente est constituée par deux électrons de spins opposés qui ensemble forment une liaison, conduisant à la structure de Lewis présentée figure 1.



Figure 1: Schémas représentant la formation d'une paire de Lewis dans la molécule de dihydrogène (b), à partir de deux atomes d'hydrogène séparés (a).

La molécule de H_2 possède une seule paire électronique, et par conséquent le domaine de probabilité maximale pour cette paire d'électrons correspond à l'ensemble de l'espace.

CH₄

La molécule de méthane est l'un des archétypes de molécules présentant des liaisons covalentes simples. L'optimisation des domaines maximisant la probabilité de trouver 2 électrons (indépendamment de leur spin) dans cette molécule conduit à deux types de domaines. D'une part : à un volume très contracté autour de l'atome de carbone, identifiable à la paire d'électrons de cœur ; et d'autre part à quatre domaines équivalents partitionnant de manière égale le reste de l'espace, représentés à la figure 2 ci-dessous, et que l'on peut associer aux quatre liaisons covalentes CH.

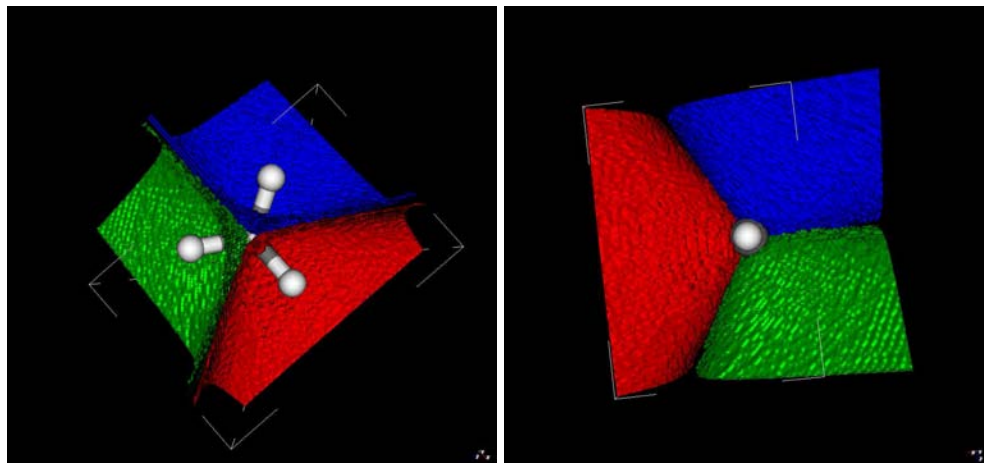


Figure 2 : Domaines maximisant la probabilité de trouver 2 électrons pour trois des quatre liaisons CH de la molécule CH₄.

Les probabilités, les populations, ainsi que les entropies obtenues après optimisation du volume, et calculées selon les définitions présentées au chapitre 3, sont présentées pour chacun des deux types de domaines dans la table 1 ci-dessous.

Le domaine associé aux électrons de cœur présente ainsi une probabilité maximale de contenir 2 électrons clairement supérieure à celle du domaine associé à la liaison CH. Dans les deux cas, la population est très proche de 2, comme attendu. Enfin, les valeurs comparées des entropies indiquent que le domaine de cœur semble être également plus structuré, son entropie étant plus basse que pour le volume de valence. En effet, cette grandeur est, compte-tenu de la définition adoptée et comme nous l'avons vu au chapitre 3, une mesure de l'aspect plus ou moins structuré du volume : si une seule probabilité est égale à 1 et toutes les autres à 0 l'entropie sera nulle (valeur minimale), tandis qu'au contraire l'entropie maximale sera obtenue lorsque toutes les probabilités sont de valeurs égales dans le volume, ce qui donnera une valeur $\ln(10 + 1) \approx 2.4$.

MPD	Cœur	CH
$P_2 (\Omega_2)$	0.79	0.55
$\bar{N} (\Omega_2)$	2.02	1.98
$I (\Omega_2)$	0.70	1.16

Table 1: Probabilités de trouver 2 électrons, populations, et entropies, pour les deux types de domaines (cœurs et liaisons CH) maximisant la probabilité de trouver 2 électrons dans la molécule de méthane.

C_2H_6

Considérons à présent la molécule d'éthane, de formule brute C_2H_6 . Trois types de domaines maximisant la probabilité de trouver 2 électrons peuvent être obtenus pour cette molécule : deux domaines que l'on peut chacun associer à la paire d'électrons de coeur des carbones, six domaines correspondant aux liaisons CH, et enfin un dernier domaine que l'on peut identifier à la liaison simple C-C. Certains de ces domaines sont présentés à la figure 3 ci-dessous.

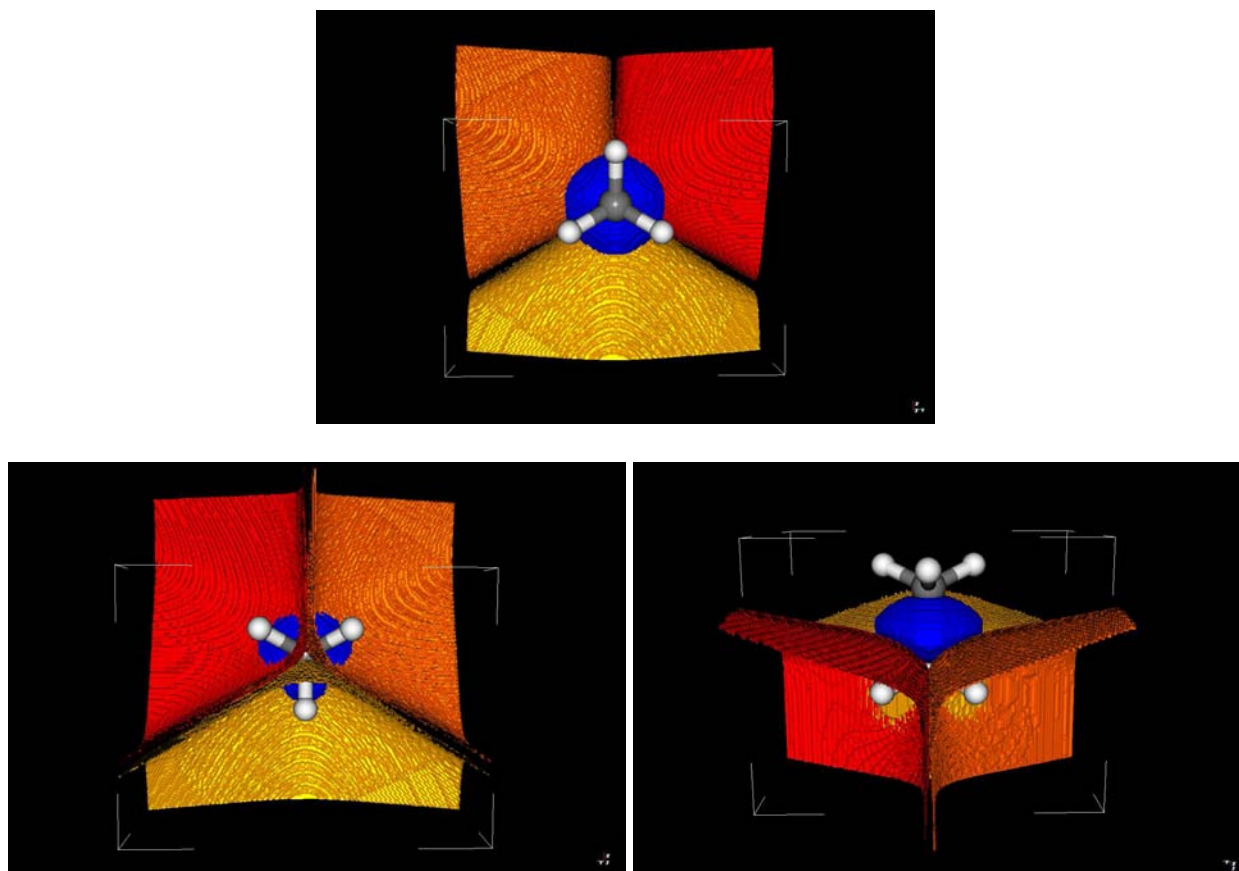


Figure 3: Domaines maximisant la probabilité de trouver 2 électrons correspondant à trois des liaisons CH et à la liaison CC dans la molécule d'éthane C_2H_6 , sous différentes vues.

Les probabilités, populations, ainsi que les entropies obtenues après optimisation des volumes, sont présentées pour chacun des trois types de domaines dans la table 2 ci-dessous.

MPD	CH	CC	Cœurs
$P_1 (\Omega_2)$	0.22	0.24	0.09
$P_2 (\Omega_2)$	0.55	0.41	0.78
$P_3 (\Omega_2)$	0.17	0.23	0.11
$\bar{N} (\Omega_2)$	1.96	2.08	2.03
$I (\Omega_2)$	1.15	1.43	0.71

Table 2: Probabilités, populations, et entropies pour les trois types de domaines (MPD) maximisant la probabilité de trouver 2 électrons dans la molécule d'éthane.

Il apparaît ainsi, de manière cohérente avec ce qui a été obtenu dans la molécule de méthane, que les domaines de coeur sont ceux qui ressortent avec la probabilité maximale la plus forte, avec une valeur nettement supérieure à celle des autres volumes. Les domaines associés aux liaisons de valence ressortent avec des probabilités relativement comparables. Le volume associé à la liaison simple C-C ressort toutefois avec une probabilité de trouver 2 électrons un peu plus faible que celle obtenue pour le volume associé aux liaisons C-H.

Les calculs d'entropie font ressortir des différences encore plus nettes entre les différents types de domaines, avec une valeur de l'entropie, indicatrice de la structuration des volumes, d'autant plus faible que la probabilité maximale est forte. En effet, l'entropie la plus faible est mesurée pour le volume de coeur, l'entropie dans les domaines décrivant les liaisons CH étant significativement plus élevée, celle dans le domaine décrivant la liaison CC étant la plus élevée.

C₂ H₄

Considérons à présent la molécule d'éthylène, formule brute C₂ H₄, dont la structure de Lewis est représentée à la figure 4. Il s'agit d'un archétype de molécule présentant une liaison double, c'est-à-dire présentant deux paires électroniques assurant la liaison entre deux fragments moléculaires.

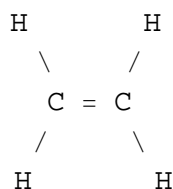


Figure 4 : Structure de Lewis pour la molécule d'éthylène C₂ H₄.

Nous allons nous intéresser plus particulièrement dans cette molécule au domaine décrivant la liaison double C=C, c'est-à-dire au domaine maximisant la probabilité de trouver 4 électrons dans la région centrale de la molécule (Ω_4). Ce domaine, ainsi que les domaines associés aux liaisons C-H, sont représentés sur la figure 5 ci-dessous.

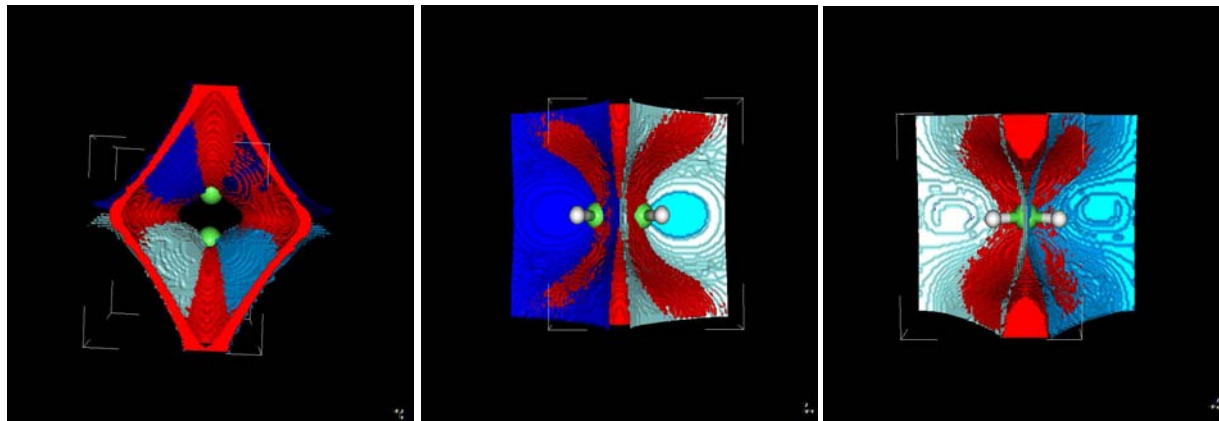


Figure 5 : Vue d'ensemble des différents domaines de probabilité maximale associés à la molécule d'éthylène (C_2H_4). La liaison double C=C apparaît en rouge, et correspond à un domaine maximisant le probabilité de trouver 4 électrons. Les domaines associés aux différentes liaisons C-H apparaissent quant à eux en plusieurs tonalités de bleu.

La probabilité maximale $P_2(\Omega_2)$ de trouver 2 électrons dans les volumes correspondant aux liaisons C-H est de 0.58, soit une valeur similaire à celle trouvée dans les mêmes volumes pour la molécule d'éthane C_2H_6 . Les populations dans ces volumes sont proches de 2 comme attendu ($\bar{N}(\Omega_2) = 1.98$). Enfin, l'entropie a également une valeur similaire à celle trouvée pour les volumes correspondants dans la molécule d'éthane ($I(\Omega_2) = 1.11$).

En revanche, les tendances sont tout à fait différentes pour les valeurs associées au domaine Ω_4 , associé à la liaison double C=C. La probabilité maximale de trouver 4 électrons ($P_4(\Omega_4) = 0.35$) ressort comme bien inférieure à ce qui avait été trouvé pour la liaison simple C-C dans l'éthane, et plus généralement pour tous les autres domaines de probabilité maximale considérés jusqu'à présent. Toutefois, malgré une faible probabilité maximale $P_4(\Omega_4)$, la population électronique dans le domaine ressort avec une valeur proche du nombre d'électrons attendus : $\bar{N}(\Omega_4) = 3.8$. Enfin, l'entropie $I(\Omega_4) = 1.55$ reste suffisamment faible pour conférer un sens physique à ces volumes.

Afin d'étudier plus finement la région de localisation relative à la liaison double, ce domaine à 4 électrons (Ω_4) sera par la suite décomposé en deux domaines à 2 électrons (Ω_2), de deux manières différentes, et correspondant aux deux types d'images originellement envisagées pour la double liaison C=C dans l'éthylène. [13] Nous étudierons d'une part un découpage en deux domaines équivalents identifiables en 2 "liaisons bananes", et d'autre part un découpage en un domaine à 2 électrons assimilable à la liaison σ et un second domaine assimilable à la liaison π . L'objectif de cette étude sera de trancher, si cela est possible, entre ces deux représentations pour la liaison double C=C.

Découpage de la liaison double en 2 liaisons "bananes"

Un premier découpage du domaine Ω_4 est obtenu en recherchant deux domaines maximisant la probabilité de trouver 2 électrons de part et d'autre du plan moléculaire. Les domaines obtenus sont présentés à la figure 6, et sont assimilables à l'image proposée de "liaison banane".

Il apparaît sur la figure 6 que ces domaines ne s'étendent pas sur toute la région qui était celle occupée par le domaine Ω_4 , avec une population dans les deux volumes "bananes" de 0.11 électrons de moins que la population du domaine Ω_4 . En outre, il existe également une intersection importante entre les deux domaines "bananes" à 2 électrons, avec une population commune aux deux domaines de 0.21 électrons.

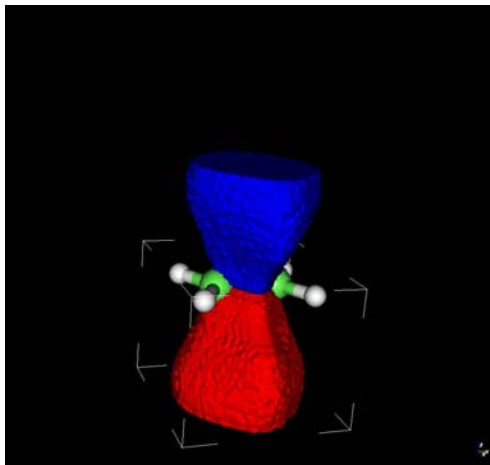


Figure 6 : Découpage de la liaison double de la molécule d'éthylène C_2H_4 en deux domaines assimilables à des liaisons bananes.

Découpage de la liaison double en une liaison σ et une liaison π

Un autre découpage possible pour Ω_4 est obtenu par la séparation courante en deux paires de liaisons l'une de type σ et l'autre de type π , ce qui devrait se traduire par deux domaines Ω_2 de formes différentes, et ayant une localisation et des propriétés de symétrie qui sont celles attendues pour ces deux types de liaison.

L'optimisation est conduite de la manière suivante. Un premier domaine Ω_2 est tout d'abord obtenu en partant d'une sphère centrée entre les deux atomes de carbones. Le domaine résultant de l'optimisation (MPD) possède une forme cylindrique centrée autour de l'axe de la liaison C-C et incluant celui-ci. Ce premier domaine est ainsi identifiable à une liaison σ . Un second domaine Ω_2 est ensuite obtenu en partant comme point de départ d'un volume initial correspondant à Ω_4 auquel on a ôté la région occupée par le volume σ . Le domaine résultat de l'optimisation (MPD) s'étend alors jusqu'à l'extrémité de la boîte de simulation, tout en évitant les régions où sont majoritairement localisés les autres paires électroniques (liaison σ C-C, liaisons C-H, coeurs des carbones). Ces deux volumes à 2 électrons sont représentés figure 7 ci-dessous. A la différence de la première décomposition étudiée (en deux liaisons bananes), cette décomposition en volumes σ - π s'étend bien dans l'intégralité du volume Ω_4 , et les volumes $\Omega_2(\sigma)$ et $\Omega_2(\pi)$ ne présentent pas d'intersection significative entre eux.

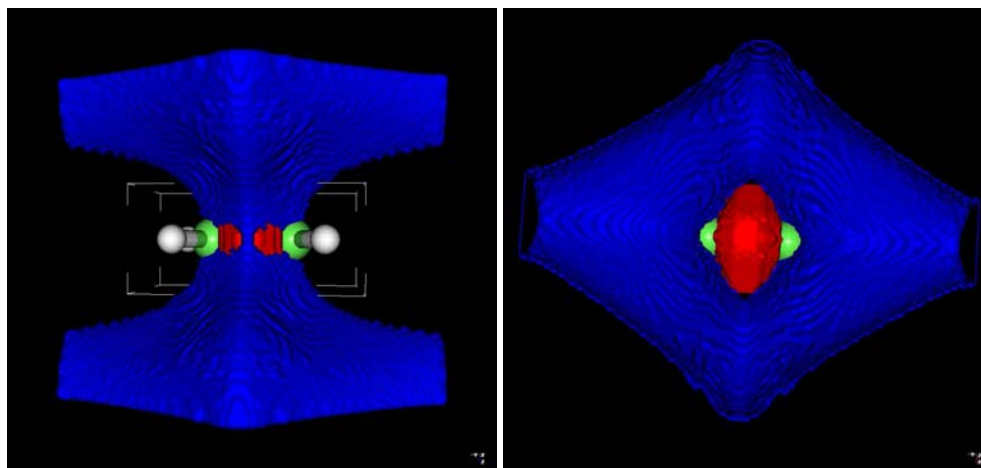


Figure 7 : Découpage de la liaison double de la molécule d'éthylène C_2H_4 en deux domaines assimilables à une liaison σ (rouge) et une liaison π (bleu).

Comparaison et Conclusion

La table 3 rassemble les données numériques relatives aux différents types de domaines maximisant la probabilité de trouver 2 électrons dans la région interatomique C-C pour la molécule d'éthylène. Comme remarqué précédemment, et contrairement au cas des volumes associés aux liaisons σ et π , nous trouvons une population inférieure à 2 dans les volumes associés aux liaisons bananes. Il est possible que cela vienne des limites de notre algorithme d'optimisation, malgré l'utilisation d'un gradient. Il est également possible que le problème ne soit pas de type numérique, mais une indication de la difficulté à obtenir deux volumes "banane" contenant réellement deux électrons appariés entre eux, et bien séparés l'un de l'autre, et que les solutions que nous obtenons correspondent peut-être à des volumes "mixtes" non-physiques, mélange de deux demi-volumes σ et π . Cette hypothèse semble corroborée par le fait que les deux volumes "bananes", comme nous l'avons précédemment remarqué, n'occupent pas tout l'espace défini par Ω_4 , et en outre connaissent une forte intersection entre eux.

Toutefois, le volume "banane" obtenu correspond bien à un extremum de probabilité à 2 électrons, et vraisemblablement à un maximum étant donné qu'il est stable sous l'effet d'une faible perturbation. En outre, la probabilité de trouver deux électrons dans ce volume "banane" est élevée, et même supérieure à celle obtenue dans le volume π . Enfin, la valeur de l'entropie, indicatrice de l'aspect "structuré" du volume, est comparable pour les volumes "bananes" et σ , et inférieure à celle obtenue pour le volume π .

Ainsi, les différentes observations que nous pouvons faire ne permettent pas de trancher formellement entre les deux images, séparation σ - π ou bien en deux liaisons "bananes", et il ressort ainsi de notre analyse de probabilité que ces deux images semblent devoir *a priori* être considérées comme deux images physiques équivalentes dans la description de la liaison double $C=C$.

MPD	σ	π	ban	CH
$P_1 (\Omega_2)$	0.21	0.23	0.25	0.20
$P_2 (\Omega_2)$	0.4	0.34	0.4	0.58
$P_3 (\Omega_2)$	0.25	0.24	0.23	0.17
$\bar{N} (\Omega_2)$	2.16	2.16	1.87	1.98
$I (\Omega_2)$	1.42	1.56	1.38	1.10

Table 3: Probabilités, populations, et entropies pour les différents type de domaines (liaisons CH, σ , π et bananes) maximisant la probabilité de trouver 2 électrons dans la molécule d'éthylène (C_2H_4).

C_2H_2

La molécule d'acétylène (C_2H_2), suite logique dans la série étudiée, présente cette fois une liaison triple entre les deux carbones. La figure 8 fait apparaître clairement les deux domaines Ω_2 maximisant la probabilité de trouver deux électrons dans les régions de l'espace comprenant les hydrogènes, domaines par conséquent assimilables aux liaisons CH. Les deux domaines Ω_2 associés aux électrons correspondant aux coeurs des carbones ne se voient pas sur la figure de par leur faible volume. Enfin, le domaine Ω_6 correspondant à la triple liaison CC correspond de manière presque exacte au complémentaire dans tout l'espace de l'union de tous les volumes Ω_2 ainsi obtenus.

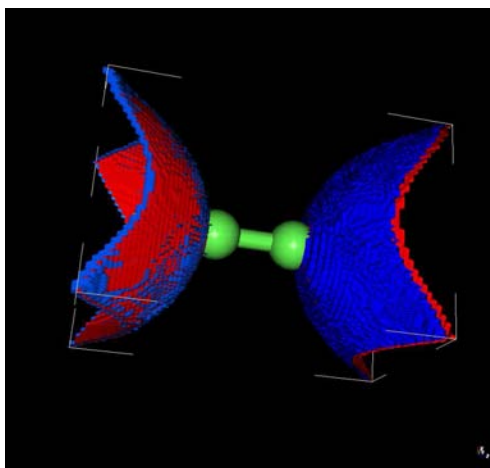


Figure 8 : Vision générale de la molécule d'acétylène C_2H_2 , et des domaines maximisant la probabilité de trouver 2 électrons correspondant aux liaisons CH (en bleu), ainsi que le domaine maximisant la probabilité de trouver 6 électrons et correspondant à la liaison triple CC (en rouge).

La probabilité maximale $P_2(\Omega_2)$ dans les domaines correspondant liaisons CH vaut 0.58 comme dans la molécule d'éthylène, la population électronique ($\bar{N}(\Omega_2) = 1.967$) et l'entropie ($I(\Omega_2) = 1.1$) restant également très proches des valeurs obtenues pour cette molécule. Le domaine Ω_6 associé à la triple liaison CC a une probabilité maximale $P_6(\Omega_6) = 0.39$, supérieure à celle trouvée pour les domaines correspondant à la double liaison CC, et qui se retrouve donc être plus proche de la valeur obtenue pour la liaison CC simple. En suivant la même procédure que pour la molécule d'éthylène, nous allons chercher un découpage de la liaison triple (Ω_6) en trois liaisons simples (Ω_2).

Découpage de la liaison triple en 3 liaisons bananes

Comme pour l'étude conduite sur la molécule d'éthylène, un premier découpage du domaine Ω_6 peut être obtenu en recherchant une division en trois domaines à 2 électrons similaires, et assimilables à 3 liaisons de type "banane". Les trois domaines Ω_2 maximisant la probabilité de trouver 2 électrons obtenus à partir d'une division en trois parts égales du domaine initial Ω_6 , sont présentés à la figure 9 ci-dessous. A la différence des domaines "banane" obtenus pour l'éthylène, ces domaines s'étendent cette fois sur tout le volume Ω_6 . En revanche, nous retrouvons cette fois encore une intersection significative entre ces différents volumes. Cette intersection s'étend sur un volume total de 0.78 ua^3 (ua = unités atomiques), et contient une population de 0.17 électrons.

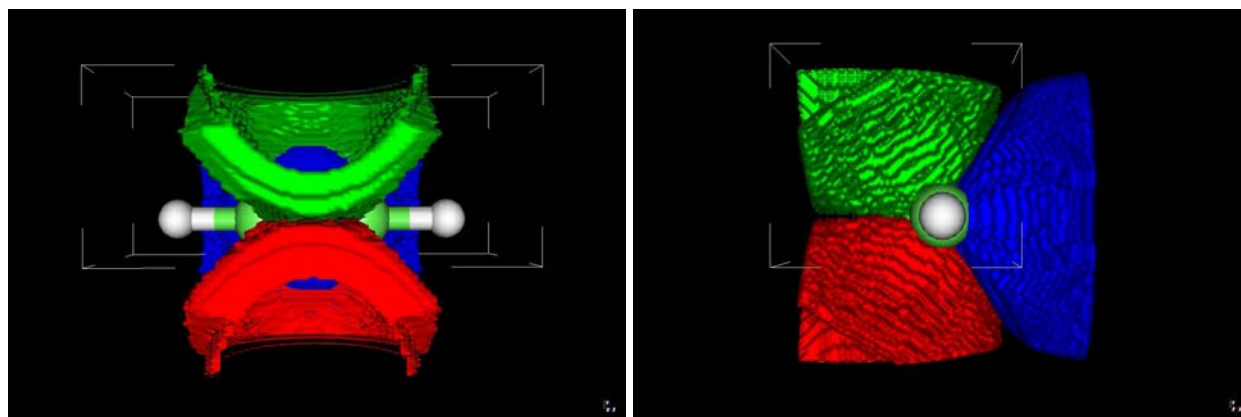


Figure 9 : Découpage de la liaison triple de la molécule d'acétylène C_2H_2 en trois domaines maximisant la probabilité de trouver 2 électrons pouvant être associés à 3 liaisons de type "banane".

Découpage de la liaison triple en deux liaisons π et une σ

Un découpage alternatif du domaine Ω_6 est obtenu en le décomposant d'une part en un premier domaine Ω_2 que l'on peut associer à une liaison σ , et d'autre part en deux autres domaines Ω_2 qui peuvent être associés chacun à une liaison π . Les domaines de probabilité maximale correspondants, obtenus par le calcul, sont présentés sur les figures 10 et 11 ci-dessous. Tout comme pour les systèmes précédents, ces domaines Ω_2 sont inclus dans le domaine Ω_6 , et n'ont pas d'intersection significative entre eux.

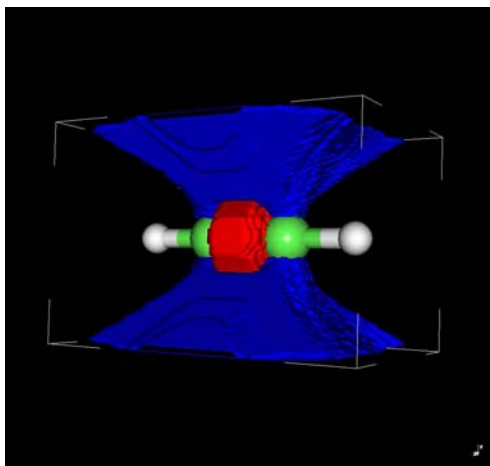


Figure 10 : Domaines maximisant la probabilité de trouver 2 électrons correspondant aux liaisons σ (rouge) et π (bleu) dans la molécule d'acétylène C_2H_2 .

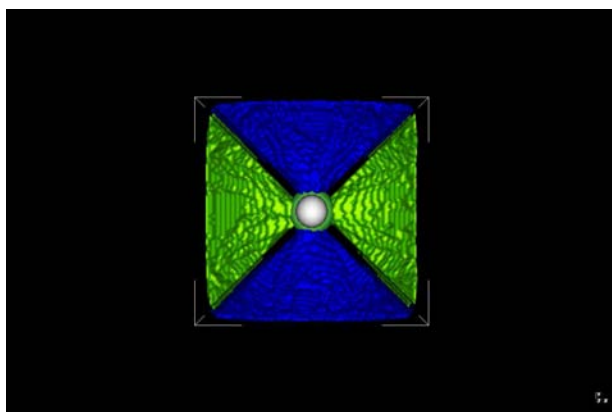


Figure 11: Domaines maximisant la probabilité de trouver 2 électrons correspondant aux liaisons π (bleu et vert) dans la molécule d'acétylène C_2H_2 .

Comparaison et Conclusion

La table 4 ci-dessous rassemble les résultats numériques (probabilités, populations, entropies) pour les différents types de domaines de probabilité maximale à 2 électrons obtenus pour l'acétylène (de type bananes, σ et π).

Pour cette molécule, ce sont cette fois les domaines σ qui ressortent avec une population plus faible que prévue, dénotant probablement une optimisation qui n'est pas complète, malgré les algorithmes plus évolués à base de gradients que nous utilisons à présent. Pour le reste, les résultats restent conformes à ce qui a été trouvé précédemment sur l'éthane et l'éthylène, à savoir des probabilités à 2 électrons et une structuration des volumes (entropie) très similaires pour les volumes σ et "bananes", et une probabilité (et une structuration) un peu plus faibles pour les volumes π . Là encore, il aucun des deux modèles de représentation, séparation σ - π ou liaisons "bananes", ne ressort comme décrivant le mieux la liaison multiple dans cette molécule, ces deux représentations ressortent de nos calculs comme également valables.

MPD	σ	π	ban	CH
$P_1 (\Omega_2)$	0.32	0.25	0.27	0.20
$P_2 (\Omega_2)$	0.38	0.34	0.40	0.58
$P_3 (\Omega_2)$	0.17	0.23	0.21	0.17
$\bar{N} (\Omega_2)$	1.77	2.24	2.07	1.97
$I (\Omega_2)$	1.40	1.55	1.42	1.10

Table 4: Probabilités, populations, et entropies pour les différents types de domaines (liaisons CH, σ , π et bananes) maximisant la probabilité de trouver 2 électrons dans la molécule d'acétylène ($C_2 H_2$).

Si₂ H₂

La molécule de disilyne, Si₂ H₂, a fait l'objet de nombreuses études en chimie quantique.

Plusieurs minima existent sur la surface de potentiel de cette molécule, et la géométrie la plus stable pour l'état électronique fondamental n'est pas une géométrie plane, mais de type «papillon».[149-152]

L'agencement linéaire des quatre atomes, à la manière de la molécule d'acétylène, ne correspond pas à un minimum de la surface de potentiel du disilyne, mais à un état de transition connectant deux géométries coudées équivalents par symétrie.

De nombreuses études ont également porté sur l'analyse de la nature de la liaisons XX et XY (avec X,Y = Si, Ge, Sn, Pb) dans des analogues de l'acétylène dans des géométries coudées, afin de mieux comprendre la nature de ces liaisons, et en particulier pourquoi un mode de liaison triple ne semble se retrouver que dans le cas du carbone. [153-160].

Nous avons ainsi décidé dans ce chapitre de nous intéresser également à cette géométrie coudée, afin de voir si la méthode MPD permettait d'apporter un éclairage nouveau sur la nature de la liaison Si-Si, comparaison avec la liaison triple C-C dans l'acétylène.

Cependant, il existe de la même manière deux liaisons SiH, représentées par des domaines Ω_2 maximisant la probabilité de trouver 2 électrons, et une liaison SiSi que l'on peut supposer triple, représentée par un domaine Ω_6 . Les domaines à 2 et 6 électrons ainsi obtenus par le calcul sont présentés en figure 12.

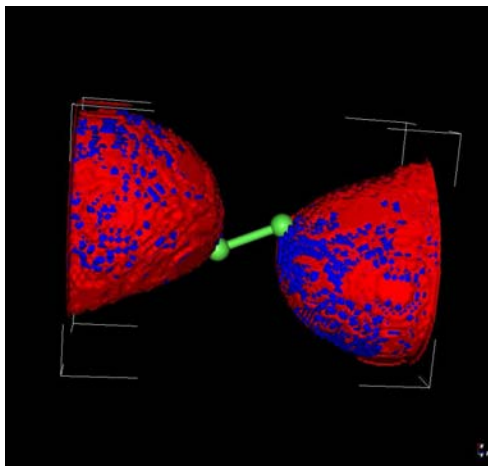


Figure 12 : Domaines de probabilité maximale pour la molécule Si_2H_2 . Les domaines Ω_2 maximisant la probabilité de trouver 2 électrons dans la région des liaisons SiH apparaissent en rouge. Le domaine Ω_6 maximisant la probabilité de trouver 6 électrons entre les deux atomes de silicium est assimilable au complémentaire de l'union des deux domaines Ω_2 et est représenté en bleu. Les domaines associés aux électrons de coeur ont été omis.

La valeur de la probabilité maximale obtenue dans les domaines à 2 électrons ($P_2(\Omega_2) = 0.66$) représentant la liaison SiH, s'avère être supérieure à celle obtenue pour les liaisons CH. Le volume à 6 électrons Ω_6 correspondant à la région centrale SiSi, ressort également avec une probabilité maximale ($P_6(\Omega_6) = 0.49$) supérieure à celle obtenue précédemment dans le volume associé à la triple liaison CC.

Un découpage du domaine Ω_6 en trois sous-domaines à 2 électrons de type "banane" est présenté à la figure 13 ci-dessous. La probabilité maximale $P_2(\Omega_2)$ dans ces domaines est de 0.4, c'est-à-dire légèrement supérieure à celle obtenue pour la même décomposition de la liaison CC. Une population électronique de 2.08, ainsi qu'une faible entropie obtenue de 1.41 sont cohérentes avec la probabilité obtenue, et confirment la validité physique de cette représentation en 3 liaisons "bananes" pour cette molécule. L'existence d'une séparation σ - π n'a pas été vérifiée.

MPD	SiH	ban
$P_1(\Omega_2)$	0.15	0.23
$P_2(\Omega_2)$	0.66	0.40
$P_3(\Omega_2)$	0.16	0.24
$\bar{N}(\Omega_2)$	2.02	2.08
$I(\Omega_2)$	0.97	1.41

Table 5: Probabilités, populations, et entropies pour les différents types de domaines (SiH et bananes) maximisant la probabilité de trouver 2 électrons dans la molécule de Si_2H_2 .

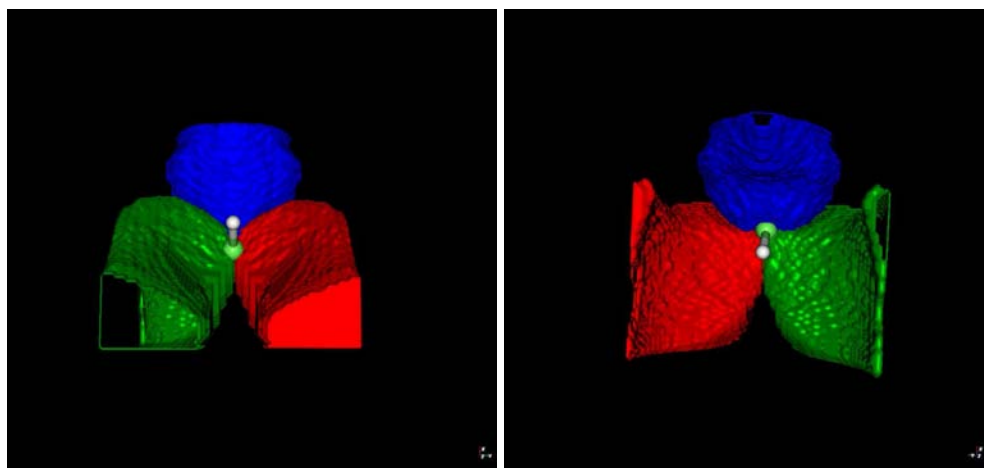


Figure 13: Découpage de la liaison triple de la molécule d'acétylène Si_2H_2 en trois domaines maximisant la probabilité de trouver 2 électrons pouvant être associés à 3 liaisons de type "banane". Deux vues différentes sont présentées.

6

Paires libres

"A pior solidão é aquela que se sente na companhia de outros."

Érico Veríssimo (écrivain brésilien)

"Il n'est de pire solitude que celle qu'on éprouve quand on est deux."

Marc Levy

Dans la plupart des molécules, notamment celles contenant des atomes situés à la droite du carbone dans le tableau périodique, les électrons ne s'apparient pas seulement sous forme de paires de coeurs et de paires de liaisons interatomiques, mais également sous la forme de paires libres de valence. Quelques exemples de molécules présentant des paires libres sont présentés sur la figure 1 ci-dessous, dans la représentation originelle de Lewis, et qui sont étudiées par la méthode des probabilités dans ce chapitre.

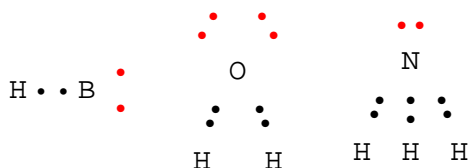


Figure 1 : Exemples de molécules contenant des paires libres, dans la représentation originelle de G. N. Lewis.

BH

La molécule de BH dans son état électronique fondamental singulet est l'exemple le plus simple de molécule présentant une paire libre. Pour cette molécule, trois domaines de probabilité maximale à 2 électrons différents peuvent être obtenus : un premier associé à la paire d'électrons de coeur de l'atome de Bore, un second associé à la liaison BH, et enfin un troisième associé à la paire libre de valence sur l'atome de Bore. Ces trois domaines sont représentés sur la figure 2 ci-dessous.

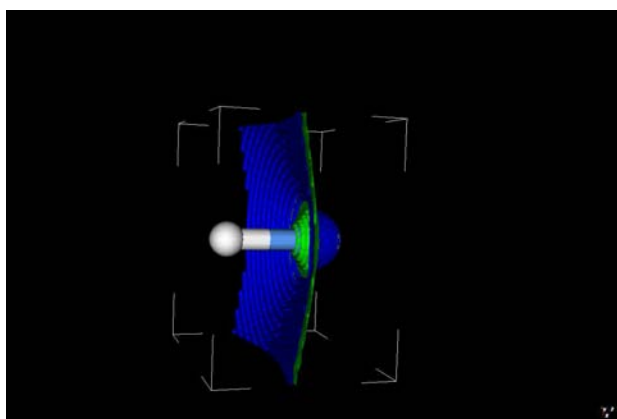


Figure 2 : Domaines de probabilité maximale à 2 électrons pour la molécule de BH. En vert, domaine associé à la paire de coeur de l'atome de bore, en bleu la séparatrice des domaines associés respectivement à la paire libre de l'atome de bore et à la liaison B-H

Les probabilités maximales dans ces 3 domaines, les populations, ainsi que les entropies sont rassemblées dans la table 1 ci-dessous.

MPD	BH	Cœur	PL
$P_2 (\Omega_2)$	0.75	0.85	0.66
$\bar{N} (\Omega_2)$	1.97	2.01	1.86
$I (\Omega_2)$	0.77	0.53	0.95

Table 1: Probabilités, populations, et entropies pour les différents type de domaines maximisant la probabilité de trouver 2 électrons dans la molécule d'hydruure de bore (BH) : domaine représentant la liaison (BH), le coeur et la paire libre (PL) du Bore.

Les domaines obtenus pour la molécule d'hydruure de bore apparaissent comme beaucoup plus structurés que ceux obtenus jusqu'à présent. Cela se voit avant tout à travers des probabilités à 2 électrons significativement plus élevées que celles obtenues sur les autres molécules déjà étudiées, mais également à travers un découpage quasi-parfait de l'espace en 3 domaines distincts, les recouvrements entre domaines était quasiment nuls.

Si l'on compare les différents domaines, il ressort, comme cela a déjà été observé que la probabilité est plus élevée dans le domaine de coeur que dans celui de la liaison. Concernant la paire libre, le domaine apparaît comme étant le moins structuré des trois, ce qui se traduit par une probabilité maximale plus faible, une population inférieure à 2., ainsi qu'une entropie plus forte pour ce volume.

H_2O

Dans la molécule d'eau, en plus de la paire de cœur de l'atome d'oxygène, on trouve également deux liaisons simples OH, ainsi que deux paires libres (PL) sur l'oxygène. Les différents domaines de probabilité maximale associés sont présentés sur la figure 3 ci-dessous. Les domaines des paires libres de la molécule d'eau sont en bleu, les domaines associés aux liaisons OH en rouge et orange. Les domaines associés aux paires libres apparaissent de manière plus nette sur la figure 4, où ils sont les seuls représentés.

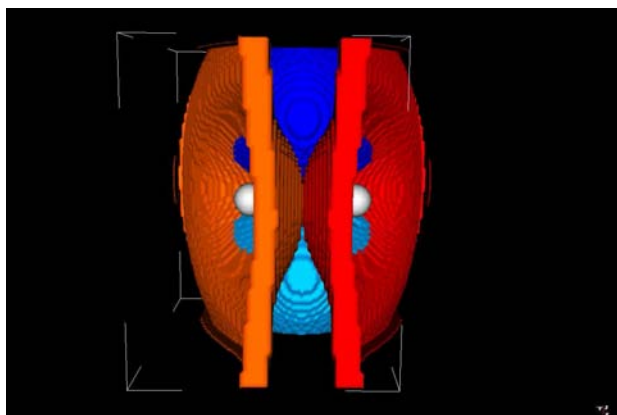


Figure 3 : Domaines maximisant la probabilité de trouver 2 électrons pour la molécule d'eau. Celle-ci est vue par en-dessous, les atomes d'hydrogène pointant vers l'avant, l'oxygène vers l'arrière. Les domaines associés aux paires libres de la molécule d'eau apparaissent en bleu, ceux associés aux liaisons O-H en orange.

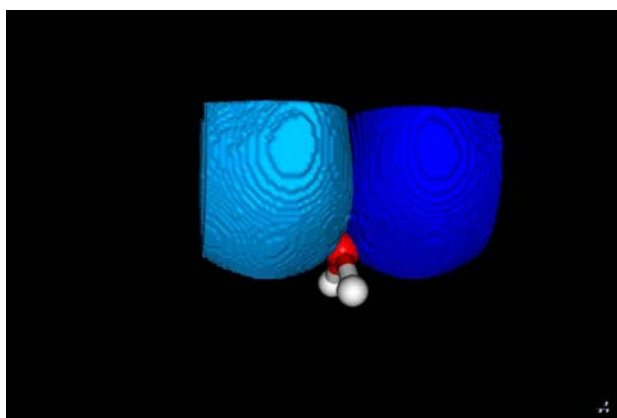


Figure 4 : Domaines de probabilité maximale associés aux paires libres de la molécule d'eau (en bleu).

Les différentes quantités calculées relatives à ces domaines sont rassemblées dans la table 2 ci-dessous.

MPD	OH	Cœur	PL
$P_2 (\Omega_2)$	0.45	0.72	0.41
$\bar{N} (\Omega_2)$	1.90	2.05	1.84
$I (\Omega_2)$	1.31	0.85	1.36

Table 2: Probabilités, populations, et entropies pour les différents type de domaines maximisant la probabilité de trouver 2 électrons dans la molécule d'eau.

À la différence de ce qui a été trouvé pour la molécule de BH, les domaines de probabilité maximale associés aux paires libres et aux liaisons OH ressortent comme également structurés du point de vue probabiliste, avec des probabilités maximales mais également des valeurs d'entropies très proches, et bien différentes de celles obtenues pour la paire de coeur. Les populations dans les domaines de valence sont également légèrement inférieures à 2, ce qui est également le signe de volumes assez peu structurés comme constaté dans le chapitre précédent.

NH₃

Enfin, considérons à présent la molécule d'ammoniac NH₃, dernière de notre série de molécules archétypes présentant des paires libres de valence. Dans cette molécule 3 types de domaines maximisant la probabilité de trouver 2 électrons peuvent également être obtenus : un domaine pour le coeur de l'atome d'azote, trois domaines équivalents pour chacune des liaisons N-H, et enfin un domaine associé à la paire libre (PL) de la molécule. Les différents domaines de probabilité maximale associés aux liaisons N-H sont présentés sur la figure 5 ci-dessous, et le domaine correspondant à la paire libre sur la figure 6.

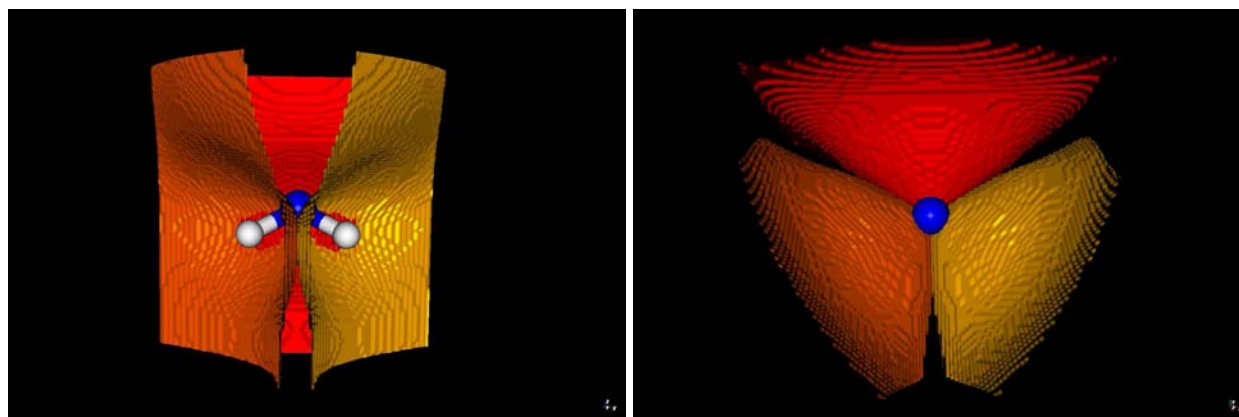


Figure 5 : Domaines associés aux liaisons N-H dans la molécule d'ammoniac (NH₃).

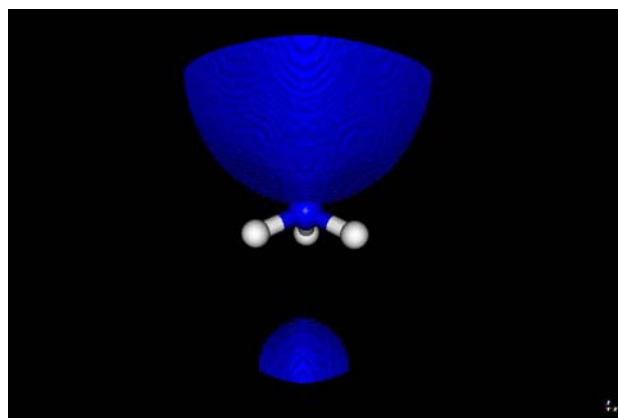


Figure 6 : Domaines associés à la paire libre de la molécule d'ammoniac (NH₃).

Le domaine de probabilité maximale associé aux électrons de coeur est une fois de plus celui qui ressort avec la plus grande probabilité P_2 , de 0.76, contre des valeurs bien plus faibles et proches de 0.45 pour les domaines de valence (liaisons et paire libre). L'entropie fait également apparaître une plus grande structuration du coeur, avec une valeur de 0.77, à comparer avec les valeurs proches de 1.3 pour les domaines de valence.

MPD	BH	Cœur	PL
$P_2 (\Omega_2)$	0.49	0.75	0.40
$\bar{N} (\Omega_2)$	1.93	2.03	1.91
$I (\Omega_2)$	1.26	0.78	1.40

Table 3: Probabilités, populations et entropies pour les différents type de domaines maximisant la probabilité de trouver 2 électrons dans la molécule d'amoniac (NH_3).

La molécule d'amoniac a la particularité intéressante, à température ambiante, de connaître une inversion dynamique de son "parapluie des liaisons", telle que représentée à la figure 7 ci-dessous. Cette propriété d'inversion dynamique, qui s'effectue à une fréquence précise, a d'ailleurs été utilisée pour la conception des premières horloges atomiques.

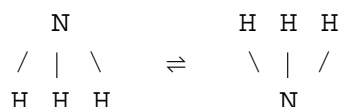


Figure 7 : Inversion du parapluie des liaisons et de la région de localisation de la paire libre dans l'amoniac.

Une question ouverte concerne l'évolution de la localisation de la paire libre au cours de cette inversion. Dans l'une des deux conformations correspondant à la géométrie la plus stable, l'on peut penser intuitivement que la paire libre se trouve alors essentiellement localisée dans le demi-espace ne contenant pas les hydrogènes. Dans l'autre conformation la plus stable, après inversion du parapluie des liaisons, la paire libre se trouve alors dans l'autre demi-espace. Que se passe-t-il alors au cours de ce processus d'inversion, et plus particulièrement à la géométrie de l'état de transition ? Où se trouvent les deux électrons de la paire libre dans la géométrie plane correspondant à l'état de transition : sont-ils chacun de part et d'autre du plan moléculaire, ou bien restent-ils ensemble du même côté du plan moléculaire, la paire d'électrons passant dynamiquement d'un demi-espace à l'autre ?

Nous allons tenter de répondre à cette question de l'évolution spatiale du domaine de localisation de la paire libre par la méthode des probabilités. Trois solutions pour les domaines de probabilités maximales Ω_2 pouvant être associés à la paire libre ont été trouvés, pour la molécule d'ammoniac dans la géométrie plane de son état de transition, et sont représentés sur la figure 8 ci-dessous.

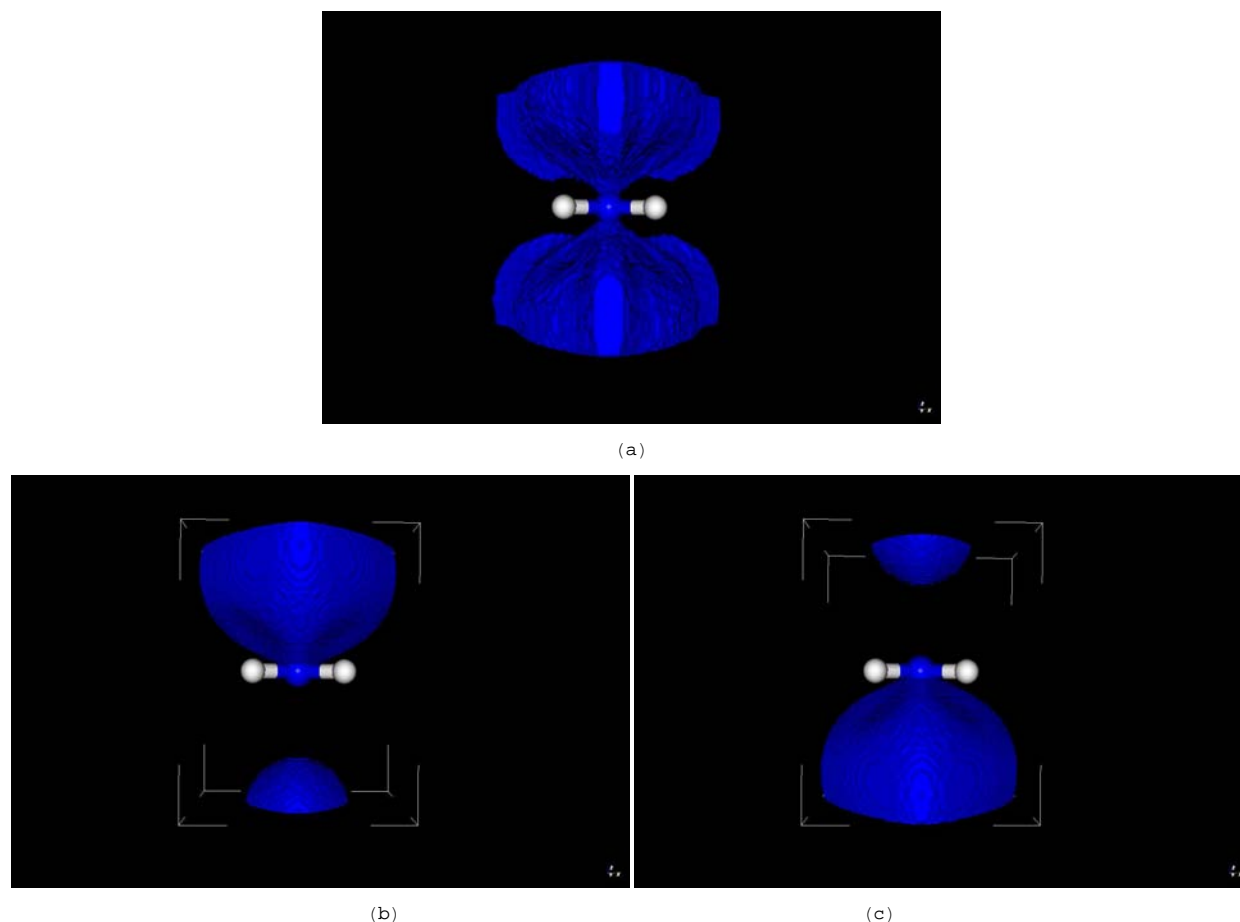


Figure 8 : Trois domaines de probabilité maximale obtenus pour représenter la paire libre de l'ammoniac (NH_3) dans une géométrie plane.

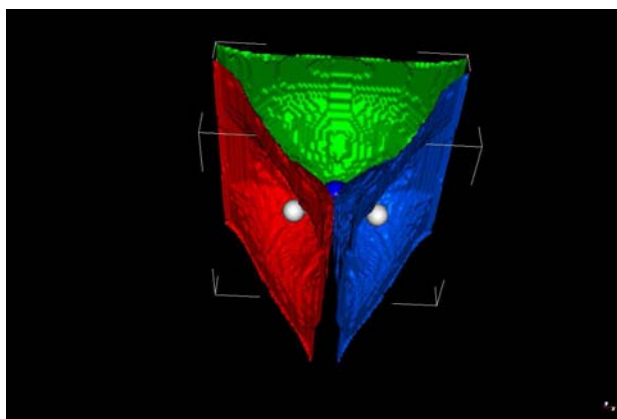
Le volume de la figure du haut ((a)) correspond à une situation soit d'électrons partagés entre les deux demi-espaces, soit de paire évoluant dynamiquement entre demi-espaces supérieur et inférieur au cours du temps. Les deux volumes du bas, (b) et (c), correspondent quant à eux manifestement à une paire qui ne serait localisée que dans un demi-espace. Les différentes quantités numériques obtenues dans ces différents domaines sont rassemblées dans la table 4 ci-dessous.

MPD	a	b / c
$P_1 (\Omega_2)$	0.31	0.28
$P_2 (\Omega_2)$	0.37	0.40
$P_3 (\Omega_2)$	0.18	0.20
$\bar{N} (\Omega_2)$	1.79	1.91
$I (\Omega_2)$	1.43	1.40

Table 4: Probabilités, populations, et entropies pour les domaines présentés à la figure 8.

Les populations trouvées, légèrement inférieures à 2., ainsi que les valeurs élevées des entropies, font apparaître ces deux types de domaines comme peu structurés, ce qui comme nous l'avons vu est systématiquement trouvé pour des volumes s'étendant dans une large région de l'espace.

Le second enseignement qui ressort de ces résultats, est qu'il n'est pas possible de trancher entre les deux types d'images. De manière peut-être plus juste, il est possible d'interpréter ces deux types de domaines comme représentatifs d'une même réalité, à savoir une paire d'électrons oscillant entre les deux demi-espace, image qui peut être obtenue soit à travers un volume unique (a) soit à travers la superposition de deux images "résonantes" (b) \leftrightarrow (c). Il est toutefois assez surprenant, si les volumes (b) et (c) ne représentent chacun que la moitié d'une réalité qui serait complètement englobée par le volume (a). Nous ne pouvons pas totalement exclure le fait que (b) ou (c) soient des points selles (points stationnaires Ω^* , $\partial_{\Omega} J(\Omega^*) = 0$, qui ne sont pas ni maximum ni minimum de $J(\Omega)$), toutefois ce type de solution est assez rarement obtenu dans une méthode de direction de montée, et dans ce cas il ne devrait pas être stable sous l'effet d'une perturbation comme cela semble être le cas pour les volumes (b) et (c).

Figure 9 : Domaines de probabilité maximale associés aux liaisons NH de l'ammoniac (NH_3) dans sa géométrie plane.

Afin d'explorer plus en détail la question de la localisation de la paire libre dans cette géométrie de transition, nous souhaitons essayer de répondre aux questions suivantes :

- les 2 électrons se trouvent localisés soit dans un demi-espace, soit dans l'autre?
- ou bien se trouvent-ils séparés chacun dans un demi-espace ?
- ou enfin, la réalité correspond-elle à une combinaison de ces deux situations, et si oui dans quelles proportions ?

Pour répondre à ces questions, nous avons sous-découpé le domaine (a) en deux demi-domaines, séparés par le plan moléculaire, et nous avons conduit un simple calcul de probabilité (sans réoptimisation de volume) dans l'un de ces deux sous-domaines. La répartition de probabilité obtenue dans un demi-domaine (partie haute, ou bien partie basse du volume (a) associé à la paire libre), est présentée à la table 5 ci-dessous.

Partie	haut / bas
$P_0 (\Omega)$	0.34
$P_1 (\Omega)$	0.45
$P_2 (\Omega)$	0.18

Table 5: Probabilités dans la moitié du domaine de probabilité maximale associé à la paire libre de l'amoniac dans sa géométrie plane.

Ainsi, la probabilité $P_1(\Omega)$ de trouver un seul électron de la paire libre dans un demi-domaine vaut 0.45, et ne se montre que légèrement inférieure à la probabilité de trouver la paire libre entièrement localisée dans un demi-domaine ("haut" ou "bas"), cette dernière étant égale à la probabilité de trouver 0 et 2 électrons dans le demi-domaine : $P_{2\vee 0}(\Omega) = P_2(\Omega) + P_0(\Omega) = 0.52$. A noter que ces valeurs ne semblent pas évoluer significativement avec la prise en compte de la corrélation électronique [140,161] dans la fonction d'onde : à partir d'une fonction d'onde Diffusion Monte-Carlo Quantique (DMC) nous obtenons des probabilités très similaires à celles obtenues à partir d'une simple fonction Hartree-Fock.

Ainsi, la réponse à la question posée correspond à la troisième hypothèse : au cours du temps, pour la molécule d'amoniac dans son état de transition, les électrons de la paire libre se retrouvent tantôt tous les deux du même côté du plan moléculaire, tantôt de part et d'autre du plan moléculaire.

7

Liaisons à trois électrons

"Unlike the one-electron bond, the three-electron bond, which has sometimes been proposed, is, to my mind, unthinkable."

Gilbert N. Lewis [162]

Dans les chapitres précédents ont été étudiés des systèmes constitués d'un nombre pair d'électrons, dans lesquels ces électrons se regroupent par paires en liaisons covalentes ou paires libres. Dans ce chapitre est étudié un type de liaison un peu particulier rencontré dans certains ions radicaux : la liaison à 3 électrons.

Ce type de liaison se rencontre notamment aux cours de réactions *in vivo* impliquant des radicaux libres (radical OH en particulier), à travers des intermédiaires de réaction à durée de vie souvent longue, comme les ponts disulfure réduits par exemple (liaison $S \cdot : S^-$).

De nombreux auteurs ont proposé des descriptions schématiques pour la liaison à 3 électrons, fournissant des images concernant la répartition dans l'espace des électrons de cette liaison.[163,164] Les principales représentations qui ont été proposées sont représentées à la figure 1.

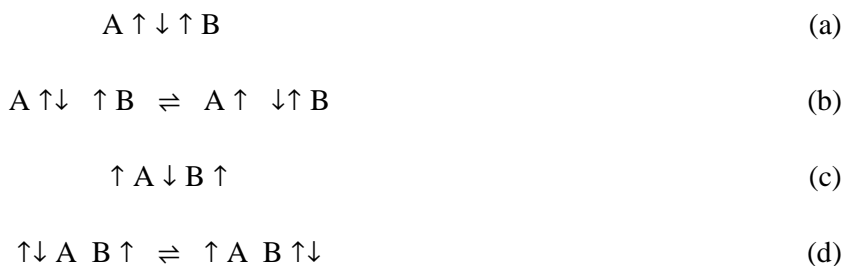


Figure 1 : Différentes représentations schématiques de la liaison à 3 électrons, correspondant à différentes vision de la répartition dans l'espace de ces électrons.

La figure 1 fait apparaître deux configurations, (a) et (b), où les 3 électrons de la liaison sont vus comme étant localisés entre les atomes. Ces deux configurations seront ainsi regroupées sous le nom de schémas "internes" par la suite. La configuration (a) représente une situation où les deux électrons de spin α , en répulsion triplet, sont vus comme étant chacun localisés sur l'un des deux atomes, tandis que l'électron β , assurant la cohésion de l'édifice, serait lui localisé dans un domaine situé dans la région interatomique. La seconde configuration (b), présente une image résonante entre deux structures similaires (et de poids identiques si les deux fragments A et B sont les mêmes), où les 3 électrons de la liaison sont répartis en d'une part une paire localisée sur l'un des deux atomes, et d'autre part un électron non apparié (de spin α) localisé sur l'autre atome.

Suivent sur la même figure deux autres configurations (c) et (d), similaires respectivement à (a) et (b) mais où cette fois soit les deux électrons de spin α (configuration (c)) soit les 3 électrons sont vus comme étant localisés en dehors de la région interatomique. Ces deux configurations seront ainsi regroupées sous le nom de schémas "externes" par la suite.

L'objet de ce chapitre est de calculer des volumes optimisés par la méthode MPD pour la liaisons à trois électrons d'un système archétype, le dimère cation du néon Ne_2^+ , afin de tenter de trancher entre ces différentes images, d'une part l'image avec un électron β au centre versus l'image résonante, et d'autre part schéma "interne" versus "externe".

Le dimère cation du Néon (Ne_2^+)

Le système le plus simple présentant une liaison à 3 électrons est le cation He_2^+ . Toutefois, comme ce système est constitué que de trois électrons, le volume maximisant la probabilité de trouver 3 électrons correspond de manière triviale à l'ensemble de l'espace. Il n'est donc pas possible, sans modification de la méthode, de tirer de la méthode MPD une image nous renseignant sur la localisation d'une liaison à 3 électrons à partir de ce système. C'est pourquoi nous allons étudier comme système prototype de la liaison à 3 électrons le cation Ne_2^+ .

Une première image de la liaison à 3 électrons dans ce cation est obtenue en optimisant un volume maximisant la probabilité de trouver 2 électrons α et 1 électrons β , en partant comme volume initial d'une sphère localisée au milieu de la distance interatomique. La solution obtenue est présentée sur la figure 2. La probabilité $P_{2,1}(\Omega)$ obtenue pour ce volume est de 0.17, sur une fonction UHF. Toutefois, il est intéressant de remarquer que des valeurs importantes sont également trouvées pour les probabilités $P_{1,1}(\Omega)$ (0.15), correspondant à une paire d'électrons, et $P_{2,2}(\Omega)$ (0.10) correspondant à deux paires d'électrons. Malgré une faible valeur pour la probabilité maximale, une valeur de population de 2.98 est obtenue, permettant d'associer à ce volume la signification physique d'un domaine de l'espace où 3 électrons se trouvent en moyenne.

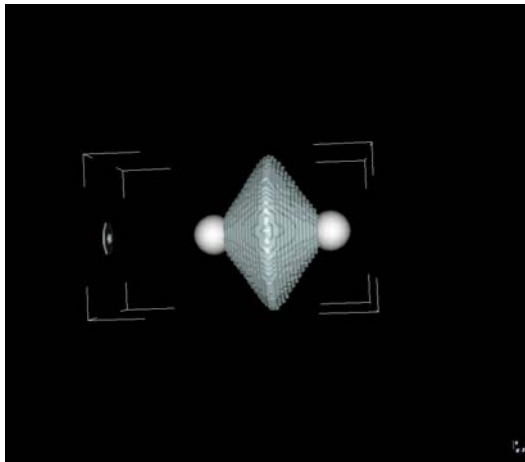


Figure 2 : Liaison à 3 électrons dans le dimère cation du néon (Ne_2^+).

Cette première image est tout autant compatible avec les représentations schématiques (a) et (b) de la figure 1. Afin de tenter d'obtenir une image qui précise laquelle de ces deux représentations, (a) ou (b), est la plus proche de la "réalité" physique de cette liaison, ce domaine à 3 électrons a été décomposé en : d'une part deux sous-domaines $\Omega_{1,0}$ dans lesquels la probabilité de trouver un seul électron α est maximale, et d'autre part un domaine $\Omega_{0,1}$ dans lequel est cette fois maximale la probabilité de trouver un seul électron β . Le résultat des optimisations de volume est présenté à la figure 3 ci-dessous.

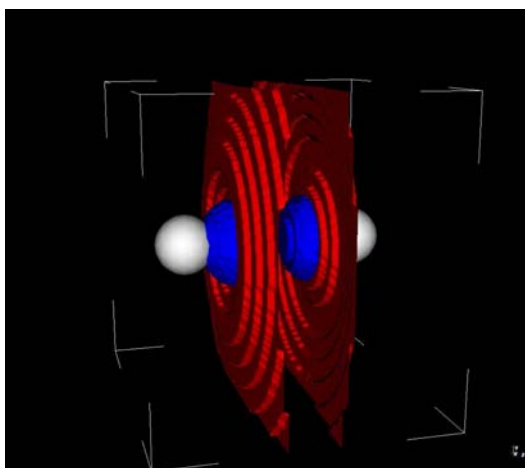


Figure 3: Détail de la liaison à 3 électrons dans le dimère cation du néon (Ne_2^+). Les domaines associés aux électrons de spin α ($\Omega_{1,0}$) sont en bleu, et le domaine associé aux électrons de spin β ($\Omega_{0,1}$) en rouge.

Sont ainsi obtenus deux domaines $\Omega_{0,1}$ (électrons α) localisés à proximité des atomes, et un domaine $\Omega_{0,1}$ (électron β) localisé au centre de la molécule. Il n'a pas été possible de trouver une solution $\Omega_{0,1}$ (électron β) non centré, ce qui aurait correspondu à l'image résonante (b). Ainsi, il semblerait de prime abord que l'image (a) puisse être une meilleure représentation physique de la liaison à 3 électrons.

Toutefois, deux faits surprenants apparaissent dans les images ainsi obtenues :

- le domaine $\Omega_{0,1}$ (électron β) s'étend bien au-delà de l'espace occupé par le volume $\Omega_{2,1}$ à trois électrons ;
- il existe un fort recouvrement entre les volumes $\Omega_{1,0}$ et $\Omega_{0,1}$ ainsi obtenus.

Examinons à présent les probabilités et les populations obtenues après optimisation dans ces deux domaines. Ces valeurs sont présentées dans la table 1 ci-dessous.

DPM	α	β
$P_{0,0}(\Omega)$	0.30	0.36
$P_{0,1}(\Omega)$	0.15	0.21
$P_{1,0}(\Omega)$	0.28	0.19
$P_{1,1}(\Omega)$	0.15	0.11
$\bar{N}_\alpha(\Omega)$	0.59	0.45
$\bar{N}_\beta(\Omega)$	0.41	0.46

Table 1: Analyse des probabilités dans les domaines associés aux électrons de spin α et β ($\Omega_{1,0}$ et $\Omega_{0,1}$) composant la liaison à 3 électrons du dimère cation du Néon (Ne_2^+). La probabilité-cible maximisée au cours de l'optimisation de chaque domaine apparaît en rouge.

Ainsi, dans le volume $\Omega_{1,0}$ on trouve logiquement une forte probabilité $P_{1,0}(\Omega)$, mais également une valeur assez élevée pour la probabilité $P_{0,0}(\Omega)$. Toutefois, la probabilité de trouver un seul électron quel que soit son spin (α ou β) est quant à elle très élevée : $P_1(\Omega) = P_{1,0}(\Omega) + P_{0,1}(\Omega) = 0.43$, chiffre très supérieur aux autres probabilités, ce qui nous permet de conclure sans ambiguïté que ce volume peut être associé à l'espace occupé par l'un des électrons de la liaison, mais que celui-ci peut être indifféremment (et de manière non séparable) un électron α ou β .

L'analyse des chiffres obtenus pour le volume $\Omega_{0,1}$ fait apparaître des probabilités $P_{1,0}(\Omega)$ et $P_{0,1}(\Omega)$ ainsi que des populations d'électrons α et β quasiment identiques, bien que ce volume ait été optimisé en maximisant la probabilité $P_{0,1}(\Omega)$. De manière encore plus claire que pour le volume $\Omega_{1,0}$, le volume $\Omega_{0,1}$ peut être identifié comme un volume accommodant l'un des électrons de la liaison, indifféremment α ou β .

Ainsi, cette analyse plus fine permet de démontrer de manière claire qu'il n'est pas possible d'obtenir un domaine associé à un type d'électrons en particulier (α ou β) de la liaison, ce qui penche en faveur de l'interprétation (b) comme étant le schéma descriptif le plus proche de la réalité physique de la liaison à 3 électrons.

Afin de valider définitivement cette hypothèse, il faudrait rechercher près de chaque atome les domaines $\Omega_{(1,0)\vee(1,1)}$, qui maximisent $P_{(1,0)\vee(1,1)}$, c'est-à-dire la probabilité d'avoir ou bien un et un seul électrons α , ou bien une paire d'électrons (un α et un β). Ces volumes fournissent une nouvelle décomposition du volume global $\Omega_{2,1}$ associé à la liaison à trois électrons, et ils sont présentés sur la figure 4.

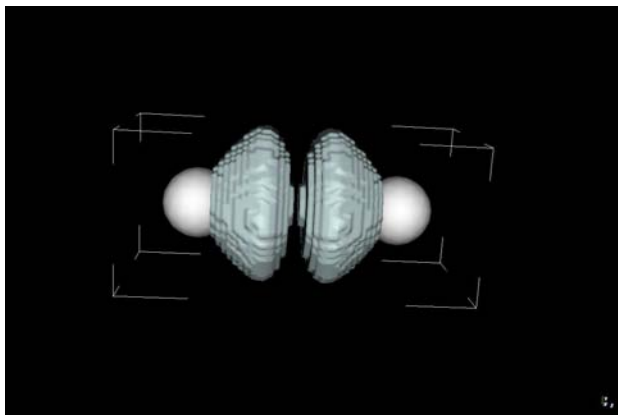


Figure 4 : Domaines maximisant la probabilité de trouver 1 ou 2 électrons ($P_{(1,0)\vee(1,1)}$) entre les atomes de neon, image résonante possible pour la liaison à 3 électrons dans le dimère cation du néon (Ne_2^+).

Enfin, deux autres solutions pour ce problème d'optimisation peuvent être obtenues, et sont présentées en figure 5. Ces solutions correspondent à des volumes "externes", qui ont été recherchés à partir de volumes de départ situés en dehors de la région interatomique. Ces volumes peuvent être associés à la description résonante (d).

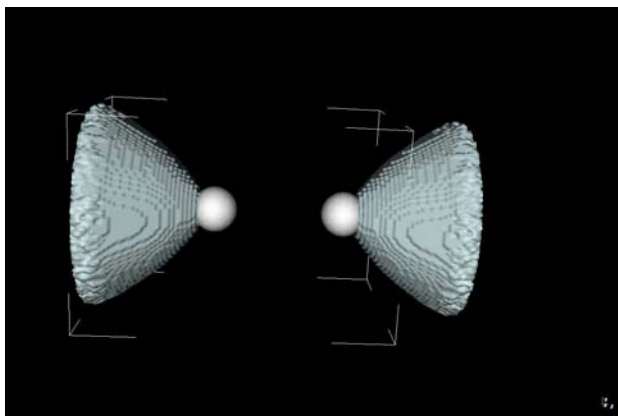


Figure 5 : Domaines maximisant la probabilité de trouver 1 ou 2 électrons ($P_{(1,0)\vee(1,1)}$) à l'extérieur des atomes de neon, image résonante possible pour la liaison à 3 électrons dans le dimère cation du néon (Ne_2^+).

Les probabilités et les populations dans ces deux solutions sont comparées dans la table 2.

DPM	Interne	Externe
$P_{1,0}(\Omega)$	0.26	0.26
$P_{1,1}(\Omega)$	0.22	0.23
$\bar{N}(\Omega)$	0.48	0.49
$\bar{N}_\alpha(\Omega)$	0.82	0.82
$\bar{N}_\beta(\Omega)$	0.62	0.62

Table 2: Comparaison entre les probabilités des solutions présentées respectivement à la figure 4 ("Interne") et à la figure 5 ("Externe"), correspondant aux deux images résonantes trouvées pour la liaison à 3 électrons dans le dimère cation du néon (Ne_2^+).

De manière intéressante et peut-être surprenante, les valeurs obtenues pour les deux types de volumes, "interne" et "externe", sont équivalentes, tant en ce qui concerne les différentes probabilités qu'en ce qui concerne les populations. La conclusion qui ressort de cette analyse est que les deux configurations résonantes (b) et (a) sont toutes deux également représentatives de la liaison à 3 électrons dans le cation Ne_2^+ , et peuvent être assimilées aux deux images possibles pour ce système qui sont présentées dans les figures 4 et 5. Toutefois, il convient de remarquer que ces résultats ont été obtenus à partir d'une fonction d'onde UHF, ne prenant pas en compte la corrélation électronique, en particulier la corrélation dynamique importante dans ce type de liaisons. Il serait intéressant de rechercher l'existence de ces deux solutions, et d'en examiner les probabilités, à partir d'une fonction d'onde tenant compte de la corrélation électronique.

Série des Cations

Le cation Ne_2^+ est l'un des membres de la série des dimères cations symétriques liés par une liaison à 3 électrons, de la forme générale $(\text{XH}_k)_2^+$ où :

$$k = 8 - \text{nombre d' électrons de valence de X} \quad (7.1)$$

et : $X = \text{Ne, F, O, N}$; pour ce qui est des cations de la seconde ligne du tableau périodique.

A cette série nous ajoutons le cas $X = \text{Ar}$, afin d'avoir un exemple représentatif de la ligne suivante.

La série des cations étudiés est par conséquent :

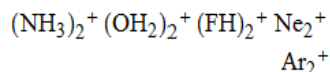


Figure 6 : Série des dimères cations liés par une liaison à 3 électrons considérés dans cette étude. Les lignes et les colonnes suivent l'atome X dans la table périodique.

Les volumes Ω_3 maximisant la probabilité de trouver 3 électrons, obtenus pour chacune des molécules de cette série, sont représentés aux figures 7 et 8 ci-dessous.

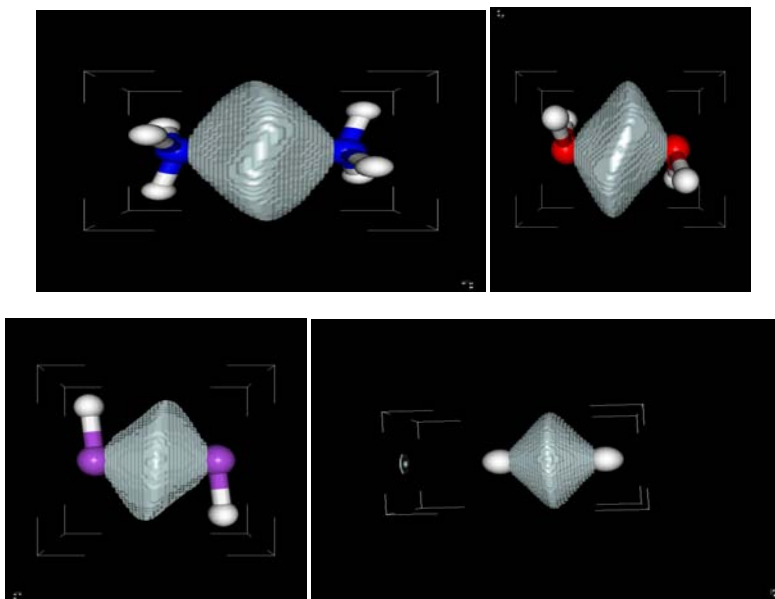


Figure 7 : Domaines maximisant la probabilité de trouver 3 électrons pour les dimères cations de la première ligne du tableau périodique.

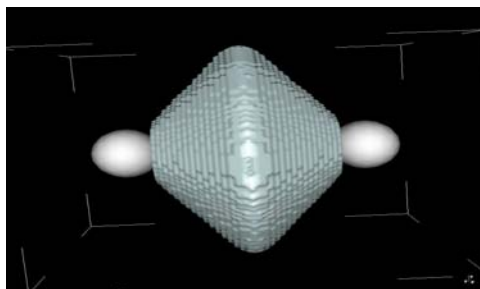


Figure 8 : Domaines maximisant la probabilité de trouver 3 électrons pour les dimères cations de la seconde ligne du tableau périodique.

Afin de rechercher d'éventuelles tendances en fonction de la position de l'atome lourd X dans le tableau périodique, les valeurs maximales de $P_{2,1}(\Omega)$ obtenues pour chaque cation de la série sont représentées sur les figures 9 et 10.

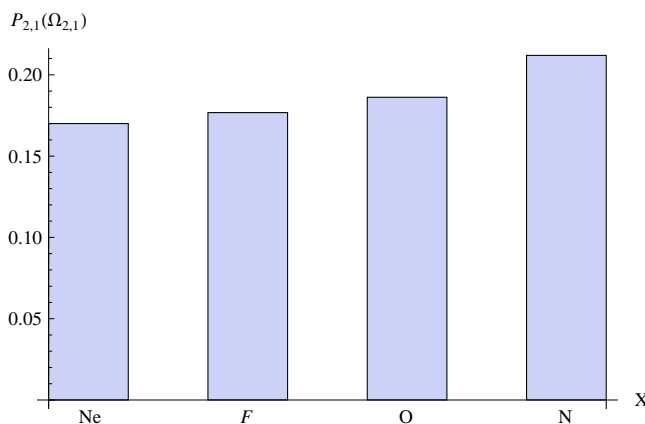


Figure 9: Probabilité maximale $P_{2,1}$ des domaines maximisant la probabilité de trouver 3 électrons pour les dimères cations pour chaque cation, avec X suivant une ligne de la table périodique.

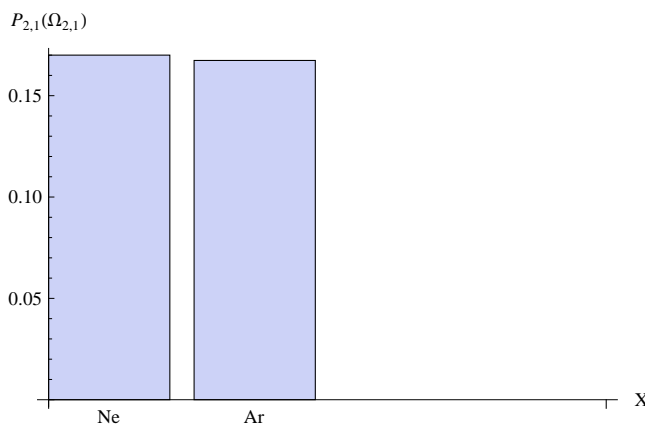


Figure 10: Probabilité maximale $P_{2,1}$ des domaines maximisant la probabilité de trouver 3 électrons pour les dimères cations pour chaque cation, avec X suivant une colonne du tableau périodique.

On observe une augmentation de la probabilité maximale lorsque l'on se déplace de droite à gauche sur une ligne du tableau périodique, ainsi qu'une légère réduction lorsque l'on descend dans une colonne. Cette variation sur une ligne peut être associée avec la réduction du nombre de paires libres dans ces molécules, avec en outre un saut de probabilité plus important lorsque l'on passe de $X=O$ à $X=N$ (absence de paires libres dans $(NH_3)_2^+$). Il est possible que la présence de paires libres sur les atomes conduise à une plus grande dispersion des probabilités, du fait de la présence d'autres électrons venant "visiter" le volume central associé à la liaison à 3 électrons, et donc inversement une meilleure définition de ce volume central et une meilleure séparation des régions associées aux autres paires d'électrons lorsqu'il y a moins, et a fortiori plus du tout ($X=N$) de paires libres sur les molécules.

A noter également, de manière intéressante, qu'une corrélation apparaît sur cette série avec l'énergie de liaison calculée en Hartree-Fock, car celle-ci, tout comme la probabilité maximale, augmente lorsque l'on se déplace de la droite vers la gauche du tableau périodique dans le choix de l'atome lourd X, et elle diminue lorsque l'on passe de X=Ne à X=Ar. Cette tendance apparaît car l'énergie de la liaison à 3 électrons est également renforcée par la diminution du nombre de paires libres, du fait de la diminution de répulsion de Pauli due aux paires libres que cela impliquait [165].

Conclusion

Bien que les probabilités maximales obtenues soient relativement faibles (entre 0.15 et 0.2), la population proche de 3 électrons dans tous les volumes optimisés permet de leur associer le sens physique de domaines de l'espace associés à la liaison à 3 électrons dans ces molécules. Par contre, à l'intérieur de ce volume les différents électrons de la liaison n'apparaissent pas facilement localisables, ce qui nous a permis de conclure à la validité de la description résonante (schémas (b) et (d) de la figure 1) pour ce type de liaisons.

8

Partition de l'espace

"Rien n'était en discordance. «Tout à sa place ! » était toujours le mot d'ordre."

Hans Christian Andersen, "Alt og alle på sin plads"

"... aber es muß auch ganz klar sein, was katholisch ist und was nicht" ("... mais il doit aussi être clair ce qui est catholique et ce qui ne l'est pas")

Benoit XVI

Différemment de la méthode des loges, dans laquelle une partition de l'espace est imposée par la méthode, la méthode des MPD ne l'impose pas. D'ailleurs, une partition de l'espace en plusieurs domaines de probabilité maximale Ω_{ν_i} , mais pas forcément disjoints, tels que $\sum_i \nu_i = N$, est prévue. Un exemple analytique très simple est obtenue avec la molécule de H_2 dissociée, traitée dans le chapitre 2. Pour cette molécule, l'espace est partitionné en deux domaines complémentaires, Ω_1 et $\overline{\Omega}_1$. La partition de l'espace en Ω_ν et $\Omega_{N-\nu}$ est toujours existante, d'après le Theorème 5.

Théorème 5 : A un domaine Ω qui est un domaine de probabilité maximale pour ν électrons, peut être associé son complémentaire $\overline{\Omega}$ domaine de probabilité maximale pour $(N-\nu)$ électrons.

Preuve:

$$P_\nu(\Omega) = \binom{n}{\nu} \int_{\Omega} dx_1 \dots dx_\nu \int_{\overline{\Omega}} dx_{\nu+1} \dots dx_n |\Psi(x)|^2 = \binom{n}{n-\nu} \int_{\Omega} dx_1 \dots dx_\nu \int_{\overline{\Omega}} dx_{\nu+1} \dots dx_n |\Psi(x)|^2$$

La tranformation linéaire $x_i' = x_{n-i+1}$ est décrite en terme matriciel par:

$$A = \begin{pmatrix} 0 & \dots & 0 & 1 \\ 0 & \dots & 1 & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Une application de cette transformation à l'intégrale ci-dessous donne :

$$P_\nu(\Omega) = \left(\frac{n}{n-\nu} \right) \int_{\Omega} dx_1' \dots dx_\nu' \int_{\Omega} dx_{\nu+1}' \dots dx_n' \left| \Psi(A.x) \right|^2 \det(A) =$$

$$\left(\frac{n}{n-\nu} \right) \int_{\Omega} dx_1' \dots dx_\nu' \int_{\Omega} dx_{\nu+1}' \dots dx_n' \left| \Psi(x) \right|^2 1 = P_{n-\nu}(\bar{\Omega})$$

Donc:

$$\max_{\Omega} P_\nu(\Omega) = \max_{\Omega} P_{n-\nu}(\bar{\Omega})$$

Cette partition de l'espace en deux volumes complémentaires apparaît dans plusieurs des cas étudiés dans les chapitres précédents. Dans le présent chapitre, ces résultats sont repris et commentés sous cette optique.

CH₄

La géométrie tétraédrique de la molécule de méthane (CH₄) conduit à une partition de l'espace en quatre pyramides. Avec le domaine associé aux électrons de cœur, les domaines de probabilité maximale correspondant aux liaisons CH constituent une vraie partition pyramidale de l'espace, comme représenté de manière à la figure 1 ci-dessous.

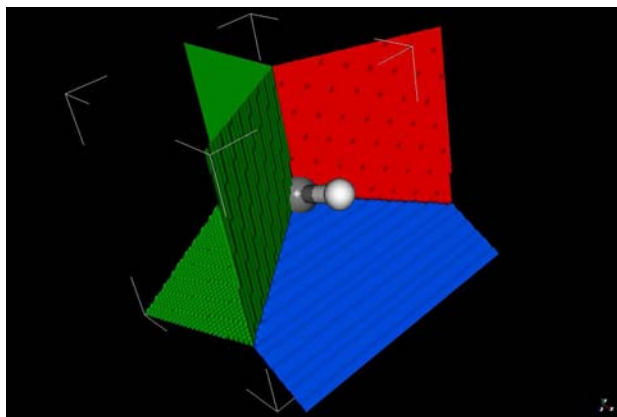


Figure 1 : Partition idéale de l'espace en quatre domaines pyramidaux pour la molécule de méthane (CH₄).

La figure 2 ci-dessous présente une comparaison entre les domaines de probabilité maximale obtenus avec les deux algorithmes d'optimisation. Il ressort ainsi, directement par une comparaison visuelle, que la méthode de la direction de montée conduit à des domaines de probabilités maximales mieux optimisés, ce qui se traduit par une partition de l'espace mieux réalisée, les domaines obtenus par la méthode d'optimisation discrète faisant apparaître des zones vides entre eux.

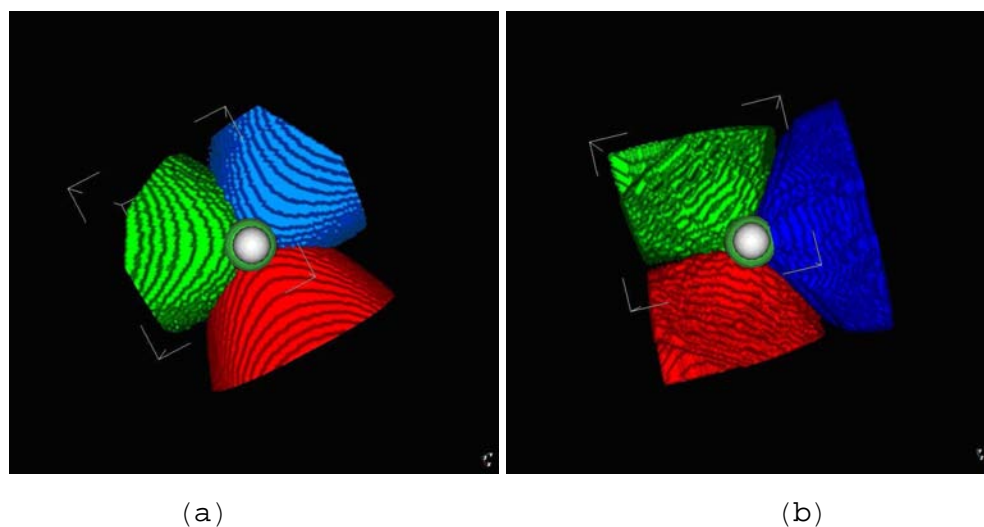


Figure 2 : Comparaison des domaines maximisant la probabilité de trouver 2 électrons associés à 3 des 4 liaisons C-H dans la molécule de méthane (CH_4), pour les deux méthodes d'optimisation étudiées : (a) solutions obtenues avec la méthode d'optimisation discrète, (b) solutions obtenues avec la méthode de la direction de montée.

Molécules C_2H_n et Si_2H_2

Les molécules C_2H_6 , C_2H_4 et C_2H_2 , étudié dans le chapitre 3, peuvent conduire à une partition de l'espace en différents domaines de probabilité maximale, soit, en laissant de côté les petits domaines relatifs aux électrons de cœur des carbones :

Molécule d'éthane C_2H_6 : six domaines Ω_2 pour les six liaisons CH, et un domaine Ω_2 pour la liaison CC \Rightarrow partition de l'espace en 7 domaines ;

Molécule d'éthylène C_2H_4 : quatre domaines Ω_2 pour les quatre liaisons CH, et un domaine Ω_4 pour la double liaison CC \Rightarrow partition de l'espace en 5 domaines

Molécule d'acétylène C_2H_2 : deux domaines Ω_2 pour les deux liaisons CH, et un domaine Ω_6 pour la liaison CC \Rightarrow partition de l'espace en 3 domaines

Les domaines Ω_4 et Ω_6 peuvent eux-mêmes être partitionnés en respectivement deux et trois domaines Ω_2 , avec dans chaque cas deux solutions trouvées qui semblent équivalentes du point de vue physique : séparation en domaines σ - π ou en domaines "bananes". Comme nous l'avons vu, une légère préférence peut toutefois être avancée pour la séparation σ - π , d'une part sur le critère d'une meilleure séparation entre ces deux types de domaines, les domaines "bananes" présentant une importante intersection entre eux, et d'autre part du fait que les domaines "bananes" ne s'étendent pas complètement dans les domaines Ω_4 ou Ω_6 qu'ils sont censés paver.

De la même manière, la molécule Si_2H_2 , également étudiée dans le chapitre 3, partitionne l'espace en trois domaines de probabilité maximale : deux domaines Ω_2 pour les liaisons SiH, et un domaine Ω_6 pour la triple liaison SiSi. La décomposition de ce dernier en 3 sous-domaines Ω_2 de type "banane" ne conduit pas à une partition aussi bonne de Ω_6 que dans le cas de l'acétylène.

9

Multiplicité des solutions

"Tous les bonheurs se ressemblent, mais chaque infortune a sa physionomie particulière."

Multiplicité par partition de l'espace

La discussion sur la partition de l'espace entreprise dans le chapitre précédent permet de conclure qu'il existera au moins $\frac{N}{\nu}$ domaines de probabilité maximale à ν électrons, conduisant à une partition de l'espace en $\frac{N}{\nu}$ domaines à ν électrons.

Concernant l'unicité de ces solutions, le problème d'optimisation posé comporte souvent par nature plusieurs solutions physiques : il est ainsi normal de trouver plusieurs domaines maximisant la probabilité de trouver 2 électrons (paire d'électrons) dans différentes régions de l'espace : région de coeur des atomes, région de valence d'un des atomes (paire libre), région interatomique (liaison). Ainsi, le domaine du départ de l'optimisation aura une influence importante sur le domaine optimisé obtenu à la fin du processus d'optimisation. Le choix du domaine initial entraînera l'obtention d'une ou d'autre solution du problème d'optimisation.

Ensuite, pour les domaines associés à des liaisons multiples, nous avons vu que leur découpage en sous-domaines correspondant à des liaisons simples (Ω_2) va pouvoir se faire au moins selon deux types de solutions : partition σ - π , et partition en bananes.

Il est possible de proposer un modèle analytique simple, correspondant à un système modèle semblable à l'atome de beryllium, qui conduise déjà à des solutions multiples. La probabilité $P_2(\Omega)$, pour une couronne sphérique Ω , bornée par les rayons R_1 et R_2 , est présentée en figure 1, où l'on peut observer l'existence des deux maxima :

- $R_1 = 0, R_2 \simeq 3$

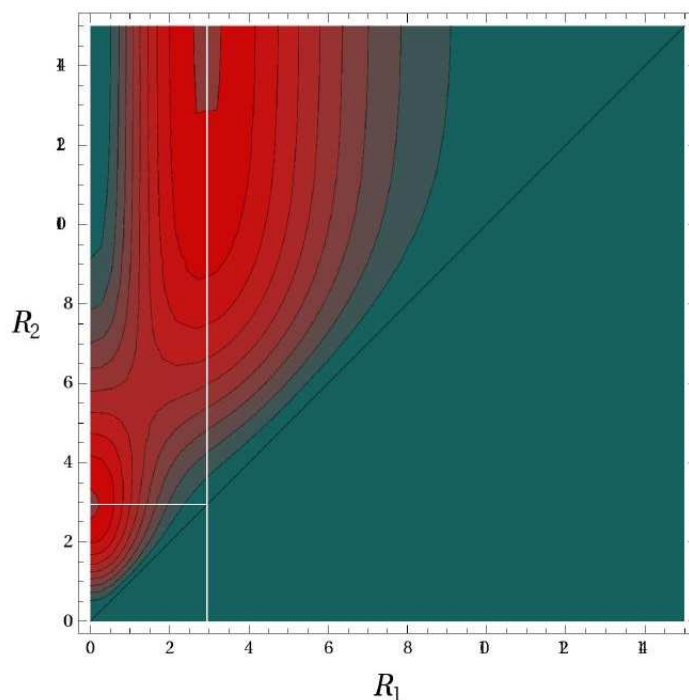


Figure 1 : Variation de $P_2(\Omega)$ pour une couronne sphérique bornée par les rayons R_1 et R_2 (en unités atomiques), dans un système modèle similaire à l'atome de béryllium.

Ces deux solutions correspondent à deux couches à 2 électrons autour de l'atome de béryllium, constituant une partition de l'espace qui n'est, par conséquent, pas unique.

Multiplicité des images

Un exemple un peu moins trivial est apporté par la molécule CO_2 , qui possède un domaine de probabilité maximale à 4 électrons présenté à la figure 2 ci-dessous.

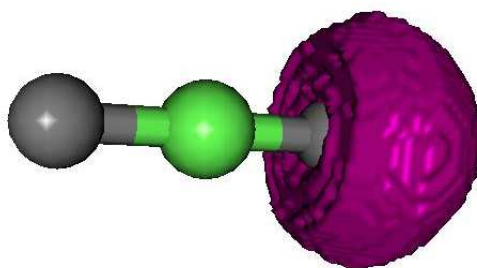


Figure 2 : Domaine maximisant la probabilité de trouver 4 électrons autour de l'un des atomes d'oxygène de la molécule de CO_2

En cherchant à décomposer ce domaine à 4 électrons en deux sous-domaines à 2 électrons, nous obtenons deux types de solutions différentes, présentées à la figure 3 ci-dessous. La première solution (3a) correspond à une division en deux domaines équivalents, l'un pointant vers le haut et l'autre vers le bas, et que l'on peut associer aux deux paires libres de l'oxygène dans une description de type "oreilles de lapin". La seconde solution obtenue, dont l'une est présentée sur la figure (3b), correspond à une séparation des 4 électrons en deux paires libres différentes, l'une de type " σ ", pointant dans l'axe de la molécule et à l'opposé de la liaison, et l'autre de type π (non représentée). On retrouve ainsi par la méthode MPD cette double description physique des paires libres de l'oxygène bien connue des chimistes.

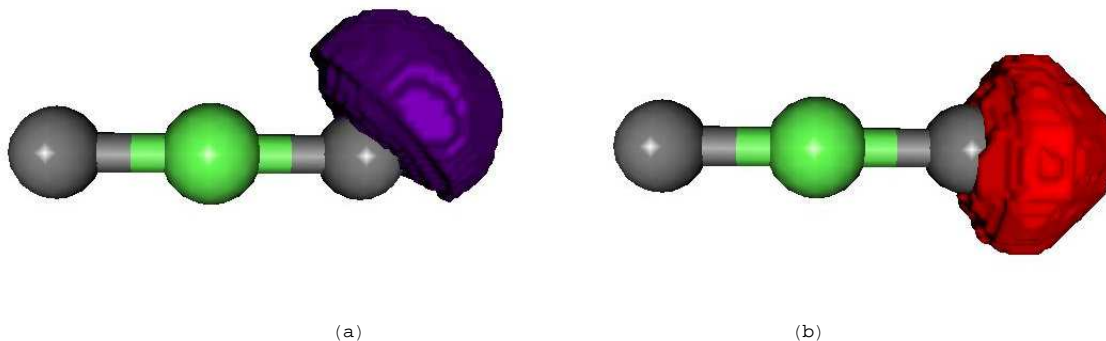


Figure 3 : Domaine maximisant la probabilité de trouver 2 électrons autour de l'un des atomes d'oxygène de la molécule de CO_2

Multiplicité par symétrie

Un autre aspect qui peut contribuer à augmenter la multiplicité des solutions sont les symétries moléculaires. La définition des symétries dans une molécule est donnée par: [166]

Définition 12: Une molécule est dite symétrique par rapport à un opérateur unitaire G sur \mathbb{R}^3 si sa fonction d'onde respecte:

Quelques exemples des opérateurs de symétrie moléculaires courants :

- rotation de θ selon les axes x , y et z :

$$R_x^\theta = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\theta) & -\sin(\theta) \\ 0 & \sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix}, R_y^\theta = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & 0 & -\sin(\theta) \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin(\theta) & 0 & \cos(\theta) \end{pmatrix} \text{ et } R_z^\theta = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) & 0 \\ \sin(\theta) & \cos(\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Le théorème 6 et son corollaire font la liaison entre la symétrie et les domaines de probabilité maximale.

Théorème 6 : Pour une fonction d'onde Ψ symétrique ou anti-symétrique par rapport à l'opérateur unitaire G , si un domaine Ω est un domaine de probabilité maximale, alors $G.\Omega$ sera aussi un MPD.

Il est important de noter que mêmes les domaines de probabilité issus de la partition de l'espace respectent le théorème 6 et son corollaire, de façon que certaines des solutions multiples mentionnées dans la section précédente peuvent être aussi comprises à l'aide de ce théorème. Toutefois, d'autres solutions multiples peuvent également découler naturellement des propriétés de symétrie de la molécule. Ainsi, à partir d'un des domaines à 2 électrons associé à l'une des liaisons CH du méthane, l'on peut en déduire trois autres solutions équivalentes (et correspondant aux domaines associés aux autres liaisons CH) en appliquant sur le domaine obtenu les opérations de symétrie du groupe ponctuel T_d auquel appartient le méthane. De la même manière, il va exister une infinité d'ensembles de trois domaines Ω_2 décrivant les trois liaisons "bananes" CC dans l'acétylène, qui peuvent être obtenus en appliquant une rotation quelconque autour de l'axe C_∞ (confondu avec l'axe moléculaire) de la molécule sur n'importe quel jeu initial de trois domaines Ω_2 de type "bananes".

La molécule C_2H_2 est ainsi symétrique par rapport à une rotation θ quelconque autour de l'axe Z, c'est-à-dire, par rapport à l'opérateur R_z^θ . La famille des domaines de probabilité maximale de type "bananes" sera donnée par:

$$R_z^\theta \Omega_{\text{ban}}, \theta \in [0, \pi[\quad (9.1)$$

La famille des domaines de probabilité maximale π sera donnée par:

$$R_z^\theta \Omega_\pi, \theta \in [0, \pi[\quad (9.2)$$

Une autre exemple est la molécule Si_2H_2 qui possède trois symétries:

- R_y : Symétrie de réflexion

Les trois domaines de probabilité maximale de type "bananes" de cette molécule présentés dans le chapitre 3 sont déjà symétriques par rapport à R_y , donc trois autres domaines de probabilité maximale sont obtenus par application des opérations de symétrie suivantes :

$$R_x.R_z.\Omega_{\text{ban}_i} \text{ ou } R_y^\pi.\Omega_{\text{ban}_i}, i = 1, 2, 3$$

Les domaines de probabilité maximale Ω_{ban} et $R_x.R_z.\Omega_{\text{ban}}$ sont comparés sur les figures ci-dessous.

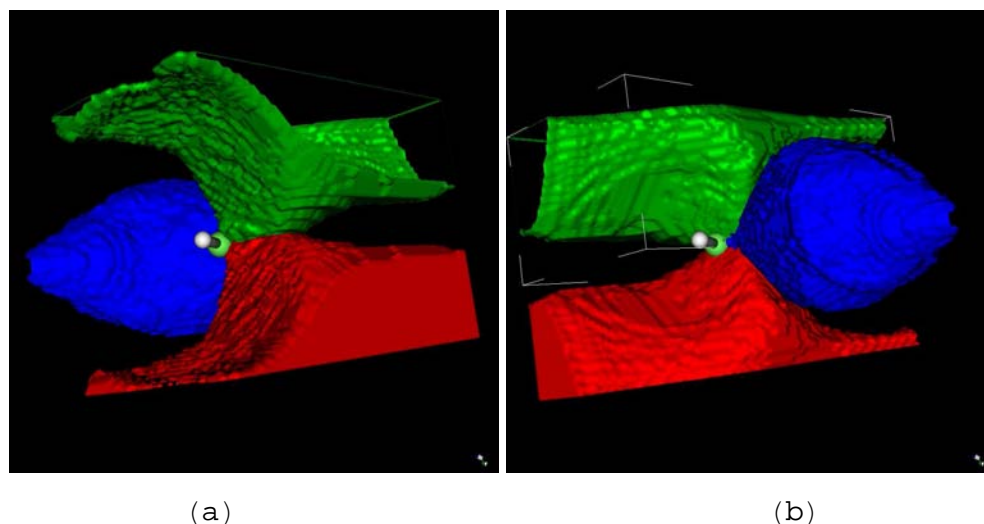


Figure 4 : Comparaison entre : (a) domaines de type "banane" maximisant la probabilité de trouver 2 électrons dans la molécule d'acétylène, et : (b) même domaines suite à l'application des opérations de rotations $R_x.R_z$

Multiplicité dans un état dégénéré

Une exemple intéressant de partitions multiples est celui de H_3^+ dans son état triplet, avec les trois hydrogènes disposés sous la forme d'un triangle équilatéral, comme présenté à la figure 5 ci-dessous.

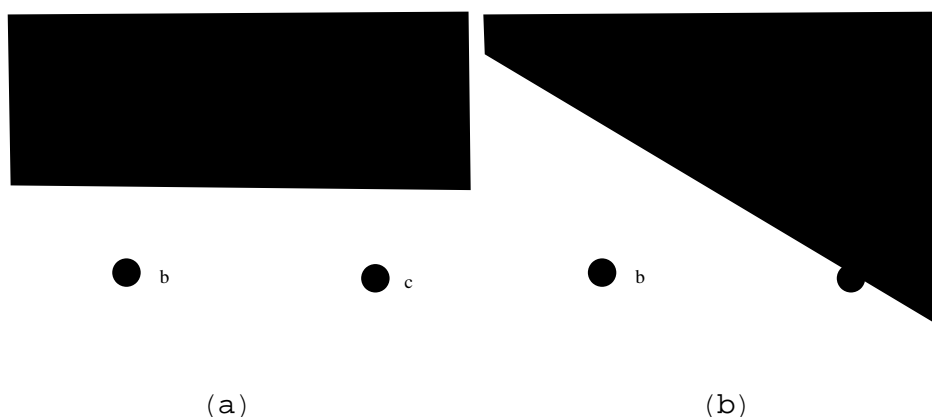


Figure 5 : Représentation schématique de H_3^+ dans son état triplet. Les noyaux des trois atomes d'hydrogène sont symbolisés par des points noirs. Les trois hydrogène sont disposés sous la forme d'un triangle équilatéral. (a) Partition correspondant à $\Omega_{\delta=0}$, et (b) partition correspondant à $\Omega_{\delta=0.5}$ (voir texte)

Plusieurs états électroniques dégénérés existent pour l'état triplet de cette molécule dans cette géométrie, et il y aura par conséquent une infinité d'états quantiques possibles pour ce système. Une étude analytique de ce système est possible pour le cas où les atomes sont très éloignés les uns des autres, vu qu'à ce moment-là le recouvrement entre les orbitales atomiques des atomes d'hydrogène peut être négligé. Dans le cadre d'une fonction de Hartree-Fock, ces états peuvent alors être décrits à partir des orbitales ϕ_1 et ϕ_2 suivantes :

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\chi_a + \chi_b + \chi_c)$$

$$\phi_2 = \cos\theta \frac{1}{\sqrt{6}} (2\chi_a - \chi_b - \chi_c) + \sin\theta \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_b - \chi_c)$$

où $\{\chi_a, \chi_b, \chi_c\}$ constitue une base des fonctions centrées sur les atomes a, b et c; et θ est un paramètre qui entre dans la définition d'une famille de ϕ_2 pour la variété des états quantiques admis.

La variation de l'orbitale ϕ_2 avec le paramètre θ est indiqué à la figure 6 ci-dessous.






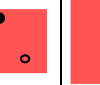
θ	$-\frac{2\pi}{3}$	$-\frac{\pi}{2}$	$-\frac{\pi}{3}$	$-\frac{\pi}{6}$	0	$\frac{\pi}{6}$
ϕ_2						



Figure 6 : Représentation schématique de l'évolution de l'orbitale ϕ_2 avec le paramètre θ (rad) (voir texte)

Une partition de l'espace peut alors être obtenue à partir d'un plan qui passe par l'origine, comme montré dans la figure 5, l'inclinaison du plan étant le paramètre à optimiser. La matrice de recouvrement sera alors donnée par :

$$S(\Omega_\delta) = \begin{pmatrix} \frac{1}{3} (1 + \delta) & \frac{2}{\sqrt{18}} \cos[\theta] - \left(\frac{1}{\sqrt{18}} \cos[\theta] + \frac{1}{\sqrt{6}} \sin[\theta] \right) \delta \\ \frac{2}{\sqrt{18}} \cos[\theta] - \left(\frac{1}{\sqrt{18}} \cos[\theta] + \frac{1}{\sqrt{6}} \sin[\theta] \right) \delta & \frac{2}{3} (\cos[\theta])^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{6}} \cos[\theta] + \frac{1}{\sqrt{2}} \sin[\theta] \right)^2 \delta \end{pmatrix} \quad (9.4)$$

où δ est un paramètre qui mesure l'inclinaison du plan qui définit la partition $\Omega_\delta / \overline{\Omega}_\delta$ à partir de la valeur de l'intégrale $\int_\Omega \chi_c^2 dx$. Cette valeur varie entre 0 et 1.

Les courbes de niveau de $p_1(\Omega_\delta)$ en fonction de δ et θ sont présentées en figure 7 ci-dessous .

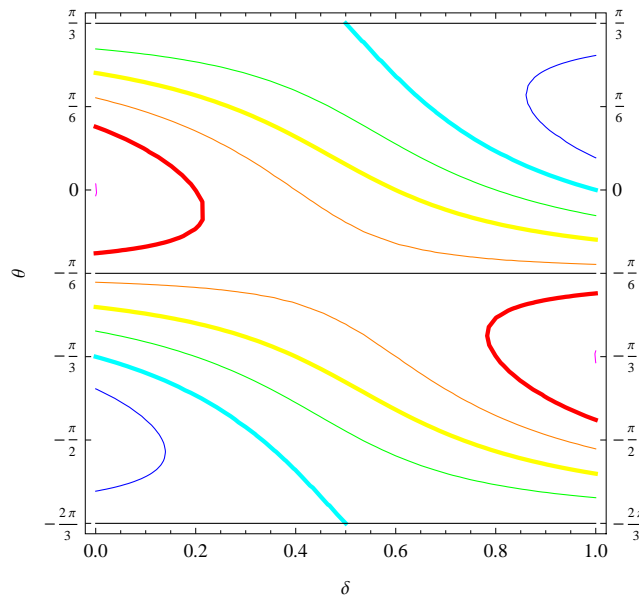


Figure 7 : Courbes de niveau correspondant à la variation de la probabilité $p_v(\Omega_\delta)$ en fonction de δ et $\theta(\text{rad})$ (voir texte)

Ces courbes de niveau permettent de vérifier que pour chaque état quantique défini par une valeur θ correspondant aux valeurs de : $-\frac{2\pi}{3}$, $-\frac{\pi}{6}$ ou $\frac{\pi}{3}$, il aura un seul maximum de probabilité:

$$\delta_{\text{opt}} = \begin{cases} 0 & , -\frac{\pi}{6} < \theta < \frac{\pi}{3} \\ 1 & , -\frac{2\pi}{3} < \theta < -\frac{\pi}{6} \end{cases} \quad (9.5)$$

Pour les états correspondant à : $\theta = -\frac{2\pi}{3}$, $\theta = -\frac{\pi}{6}$ et $\theta = \frac{\pi}{3}$, la probabilité ne varie pas avec δ , de façon à ce que toute valeur δ sera un maximum, ce qui conduit ainsi à une infinité de domaines correspondant à la probabilité maximale pour ces trois états.

Toute perturbation de la géométrie amènera alors à l'un de ces états de perturbation avec une seule solution, c'est-à-dire $\delta_{\text{opt}} = 0$ ou 1. Une étude numérique a été conduite dans laquelle une perturbation a été appliquée sur l'angle de l'un des coins, de manière à l'amener à une valeur légèrement supérieure ou inférieure à 60° . Les deux partitions obtenues sont présentées à la figure 8 ci-dessous.

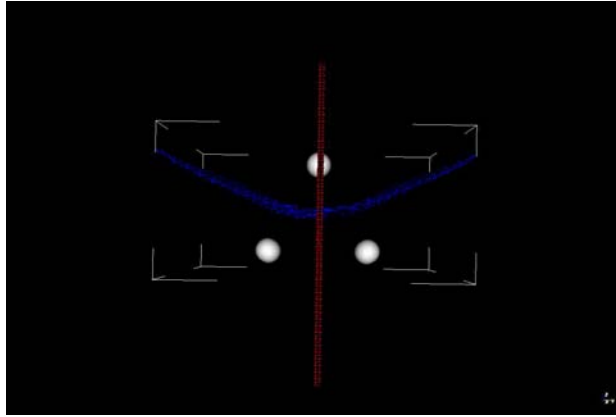


Figure 8 : Partitionnement possible pour les domaines maximisant la probabilité de trouver 2 électrons dans la molécule de H_3^+ . La partition correspondant à $\Omega_{\delta=0}$ est en bleu, et la partition correspondant à $\Omega_{\delta=0.5}$ en rouge (voir texte).

La configuration en triangle équilatéral est un point de dégénérescence du système où l'énergie des différents états quantiques est égale, comme montré dans la figure 9.

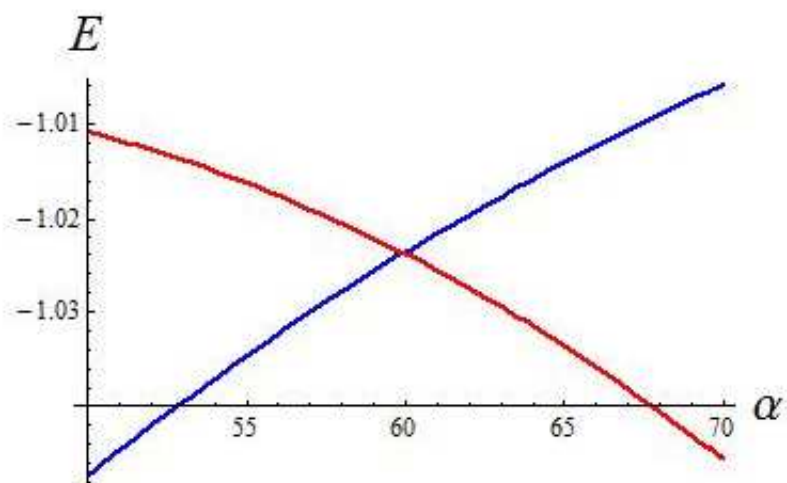


Figure 9: Énergie des les deux états quantiques autour du point de dégénérescence (voir texte). E en unité atomique et α en degrés.

En plus du changement brusque de la topologie de la partition optimale, il se produit également un changement abrupt de la probabilité maximale $P_1(\Omega_1)$ comme présenté en figure 10 ci-dessous. Ce changement était déjà prévu dans l'étude analytique, laquelle a conduit à prévoir une variation des valeurs de probabilité de 1 à $\frac{5}{6} = 0.8333 \dots$. La différence entre les valeurs analytiques et numériques est due à des effets de recouvrement entre les fonctions de base, qui ont été négligés dans l'étude analytique.

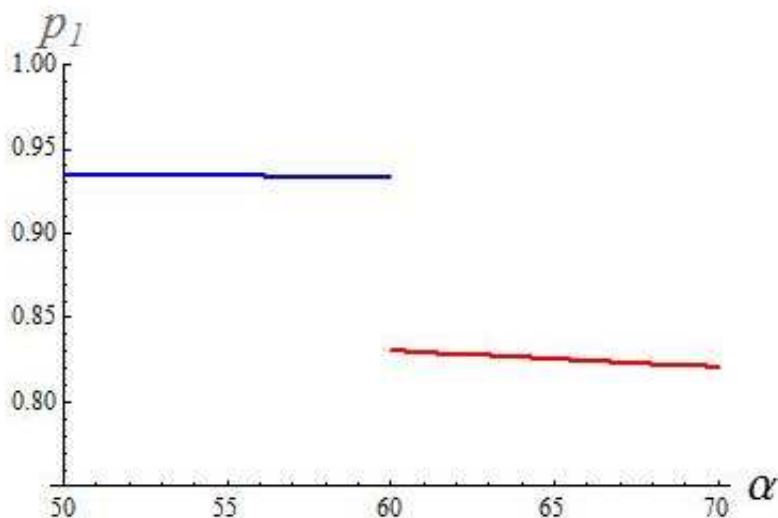


Figure 10 : Probabilité de trouver 1 électron pour les deux états quantique autour du point de dégénérescence (voir texte). α en degrés.

Grâce aux premières applications faites à partir du programme écrit au cours de cette thèse, il a été possible de mettre en évidence que la méthode des domaines de probabilité maximale permet d'obtenir des images ayant un sens chimique, correspondant bien le plus souvent à la vision du chimiste, ou permettant de préciser celle-ci dans les situations où plusieurs images concurrentes ont été proposées.

Sur les systèmes étudiés, la méthode MPD conduit à des images plus claires et fiables que celles produites par les méthodes ELF et AIM, avec notamment des populations dans les domaines plus proches de ce qui est attendu (2 électrons pour un domaine correspondant à une seule paire d'électrons).

La méthode est facile à utiliser, elle se montre efficace pour localiser des paires électroniques dans les molécules quel que soit leur type, elle est rapide avec un coût en temps de calcul qui croît modérément avec la taille du système, étant donné que des quantités locales sont considérées.

L'existence de liaisons multiples est également facilement repérable à l'aide de la méthode. Il n'a pas été possible de trancher sur les différentes "images" proposées pour la liaison multiple, à savoir une description en liaisons $\sigma + \pi$ d'une part et en liaisons "bananes" d'autre part, plusieurs solutions tout aussi valables du point de vue des probabilités ayant été obtenues. Nous en tirons la conclusion que ces deux images sont tout aussi valables.

Il en est allé de même pour la description des paires libres de l'oxygène, où la description "en oreilles de lapin" et la description en paire σ et π sont ressorties comme tout aussi physiques l'une que l'autre du point de vue des probabilités.

Une tendance générale qui ressort toutefois systématiquement, est celle d'une plus grande structuration des paires de cœur, à la fois une valeur de la probabilité maximale élevée et une dispersion faible autour de celle-ci, mesurée par l'entropie. Les paires qui ressortent comme les moins structurées sont celles qui s'étendent formellement dans une grande région de l'espace, comme c'est le cas la plupart du temps pour les paires libres, ainsi que les liaisons π .

L'étude de la liaison à trois électrons dans le Ne_2^+ a permis d'exclure certaines des images proposées pour cette liaison, et valider l'image résonante, où une paire d'électrons et un électron célibataires sont alternativement respectivement localisés sur un centre et l'autre. Toutefois, la méthode MPD n'a pas abouti à la discrimination d'une seule image, faisant ressortir comme de probabilité équivalente les descriptions résonantes avec les électrons entre ou de part et d'autre de la région interatomique. L'étude d'une série de cations symétriques liés par une liaison à trois électrons, de la forme générale $H_n X \cdot \cdot X H_n$, fait apparaître une tendance à la diminution de la probabilité P_3 dans les domaines à 3 électrons lorsque l'on se déplace pour le choix de l'atome X de gauche à droite dans le tableau périodique, et à l'augmentation de cette valeur P_3 lorsque l'on descend dans une colonne. Ces variations de probabilités suivent la variation de l'énergie de la liaison calculée par la méthode Hartree-Fock (HF), ainsi que la quantité de paires libres dans ces molécules, avec une probabilité P_3 d'autant plus forte que l'énergie de la liaison à 3 électrons est élevée en HF et que la molécule possède peu de paires libres.

Une comparaison avec la méthode des loges, d'essence très similaire à la méthode MPD, a été conduite. La contrainte de pavage total de l'espace en loges, avec en plus la contrainte pour ces loges d'être disjointes, est un désavantage à la fois conceptuel et technique par rapport à la méthode MPD, cette dernière étant des deux points de vue beaucoup plus souple. En effet, avec la méthode MPD il est vérifié que nous obtenons généralement également une partition de l'espace, toutefois sans avoir à l'imposer. Cette partition dans les cas étudiés ne se montre pas parfaite, car non assurée par des contraintes mathématiques, mais de notre point de vue elle n'a aucune raison d'être a priori forcément obtenue du point de vue physique. Les domaines que nous obtenons ont également toute possibilité de se recouvrir entre eux, ce qui peut correspondre, par exemple dans les systèmes résonants, à une situation physique. De ce point de vue, la contrainte imposée dans la méthode des loges de division en domaines disjoints apporte non seulement une difficulté technique supplémentaire pour le calcul, mais en outre peut conduire à des artefacts, ou tout au moins à une "perte" partielle de sens physique.

Enfin, nous trouvons également une haute valeur de l'entropie dans certains des domaines obtenus, ce qui semble être le signe d'un mélange de plusieurs images chimiques différentes dans ces domaines. Ce mélange peut venir du fait que nous cherchons à maximiser la probabilité d'un événement (avoir ν électrons) sans nous inquiéter de minimiser celle des autres événements, ce qui pourrait être également assuré, dans une version améliorée de la méthode, par exemple par une contrainte simultanée de minimisation de l'entropie.

Un aspect qui reste ouvert dans cette méthode concerne celui de la multiplicité des solutions, qui parfois se montre justifié du point de vue physique, par exemple de par les propriétés de symétrie de la molécule considérée, ou pour des raisons physico-chimiques. Toutefois, une multiplicité de solutions peut également survenir sans l'une de ces deux raisons. Un cas d'intérêt où ce phénomène est observé concerne les états dégénérés, où une infinité de solutions peuvent être obtenues. Le cas de la molécule de H_3^+ triplet, étudié dans le Chapitre 7, présente une situation de ce type. Les états dégénérés sont des mélanges d'autres états, ce qui pourrait justifier ce comportement. L'hypothèse plus raisonnable est que dans les états dégénérés les structures de Lewis n'existent pas et que donc la question posée (maximisation de la probabilité) n'a pas de sens.

Bibliographie

- [1] HEITLER W., LONDON, F. Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik. *Zeitschrift für Physik*, 1927, vol. 44, p. 455-472
- [2] HUND, F. Zur Deutung einiger Erscheinungen in den Molekelspektren. *Zeitschrift für Physik*, 1926, vol. 36, p. 657-674
- [3] MULLIKEN R. S. Electronic states. IV. Hund's theory; second positive nitrogen and Swan bands; alternate intensities. *Physical Review*, 1927, vol. 29, p. 637-649
- [4] MULLIKEN R. S. The assignment of quantum numbers for electrons in molecules. *Physical Review*, 1928, vol. 32, p. 186-222
- [5] LEWIS G. N. The Atom and the Molecule. *Journal of the American Chemical Society*, 1916, vol. 38, p. 762-785.
- [6] LENNARD-JONES J. E. The electronic structure of some diatomic molecules. *Transactions of the Faraday Society* [en ligne], 1929 [Ref. du 2 décembre 2010], vol. 25, p. 668-686. Disponible sur: <http://pubs.rsc.org/>
- [7] REED A. E., WEINSTOCK R. B., WEINHOLD F. Natural population analysis. *Journal of Chemical Physics*, 1975, vol. 83, p. 735-746
- [8] BADER R. F. W. Atoms in Molecules: A Quantum Theory. 2ème ed. Oxford: Clarendon Press, 1994. 458 p.
- [9] BECKE A. D., EDGECOMBE K. E. A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems. *Journal of Chemical Physics*, 1990, vol. 92, p. 5397-5403
- [10] DAUDEL R., BRION H., ODIOT S. Localizability of Electrons in Atoms and Molecules. Application to the study of the notion of shell and of the Nature of Chemical Bonds. *Journal of Chemical Physics*, 1955, vol. 23, p. 2080-2083
- [11] HIBERTY P., NGUYEN T. A. Introduction à la Chimie Quantique. Paris: Ellipses, 2008. 320 p.
- [12] PAULING L. The nature of the chemical bond. Application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules. *Journal of the American Chemical Society*, 1931, vol. 53, p. 1367-1400;
- [13] PAULING L. *Nature of the Chemical Bond*. 3ème ed. Ithaca: Cornell University Press, 1960. 664 p.
- [14] SHAIK S., HIBERTY P. C. A Chemist's Guide to Valence Bond Theory. 1ère ed. Hoboken: Wiley, 2007. 316 p.
- [15] SAVIN A. Probability distributions and valence shells in atoms. *Reviews of modern quantum chemistry: A celebration of the contributions of Robert G. Parr* [en ligne] / ed. par K.D. Sen. Singapore: World-Scientific, 2002 [Ref. du 2 décembre 2010] . p. 43-62. Disponible sur: <http://ebooks.worldscinet.com/>
- [16] DIRAC P. A. M. Quantum Mechanics of Many-Electron Systems. *Proceedings of the Royal Society A*, 1929, vol. 123, p. 714-733
- [17] FUKUI K., YONEZAWA T., SHINGU H. A Molecular Orbital Theory of Reactivity in Aromatic Hydrocarbons. *Journal of Chemical Physics*, 1952 vol. 20, p. 722-725

- [18] SZABO A., OSTLUND N. S. *Modern Quantum Chemistry*. New York: Dover, 1996. 480 p.
- [19] MATTIS D. C. *The Many-Body Problem: An Encyclopedia of Exactly Solved Models in One Dimension*. Utah: World Scientific. 1993. 984 p.
- [20] TEZUKA H. Analytical solution of the Schrödinger equation with linear confinement potential *Journal of physics. A, mathematical and general* 1991, vol. 24, p. 5267-5272
- [21] Roothaan C. C. J. New Developments in Molecular Orbital Theory. *Reviews of Modern Physics*, 1951, vol. 23, p. 69–89
- [22] HALL G. G. The Molecular Orbital Theory of Chemical Valency. VIII. A Method of Calculating Ionization Potentials. *Proceedings of the Royal Society A*, 1951, vol. 205, p. 541–552
- [23] BERTHIER G. Extension de la méthode du champ moléculaire self-consistent à l'étude des états à couche incomplète. *Comptes rendus hebdomadaires des seances de l'academie des sciences*, 1954, vol. 238, p. 91-93
- [24] Pople J. A., Nesbet R. K. Self-Consistent Orbitals for Radicals. *Journal of Chemical Physics*, 1954, vol. 22, p. 571-572
- [25] Glaesemann K. R., Schmidt M. W. On the Ordering of Orbital Energies in High-Spin ROHF. *Journal of Physical Chemistry A*, 2010, vol. 114, p. 8772–8777
- [26] Sherrill, C. D., Schaefer III H. F. The Configuration Interaction Method: Advances in Highly Correlated Approaches *Advances in Quantum Chemistry* ed. par P-O. Löwdin, San Diego: Academic Press, 1999, vol. 34, p. 143–269
- [27] Metropolis N., Ulam, S. The Monte Carlo Method, *Journal of the American Statistical Association*, 1949, vol. 44, p. 335-341
- [28] Allen M. P., Tildesley D. J. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford: Oxford University Press, 1989. 408 p.
- [29] Metropolis N., Rosenbluth A. W., Rosenbluth M. N., Teller A. H., Teller E. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines, *Journal of Chemical Physics*, 1953, vol. 21 p. 1087-1092
- [30] Li Z.Q., Scheraga H. A. Monte Carlo-minimization approach to the multiple-minima problem in protein folding. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States*, 1987, vol. 84, p. 6611-6615
- [31] Steinbach P. J. Exploring peptide energy landscapes: A test of force fields and implicit solvent models. *Proteins*, 2004, vol. 57, p. 665-677
- [32] Abagyan R., Totrov M. Biased probability Monte Carlo conformational searches and electrostatic calculations for peptides and proteins. *Journal of Molecular Biology*, 1994, vol. 235, p. 983-1002
- [33] Wang L-H., Jacques S. L., Zheng L-Q. Monte Carlo modeling of photon transport in multi-layered tissues. *Computer Methods and Programs in Biomedicine*, 1995, vol. 47, p. 131–146
- [34] Wang L-H., Jacques S. L., Zheng L-Q. Convolution for responses to a finite diameter photon beam incident on multi-layered tissues. *Computer Methods and Programs in Biomedicine*, 1997, vol. 54, p. 141–150
- [35] Jacques S. L., Wang L-H. Monte Carlo modeling of light transport in tissues. *Optical Thermal Response of Laser Irradiated Tissue*, ed. par A. J. Welch et M. J. C. Van Gemert, New York: Plenum Press, 1995. p. 73-100.

-
- [36] WANG L-H., JACQUES S. L. Optimized radial and angular positions in Monte Carlo modeling. *Medical Physics*, 1994, vol. 21, p. 1081-1083
 - [37] ALERSTAM E., SVENSSON T., ANDERSSON-ENGELS S. Parallel computing with graphics processing units for high-speed Monte Carlo simulation of photon migration. *Journal of Biomedical Optics*, 2008, vol. 13, p. 060504-1-060504-3
 - [38] SAWILOWSKY S. S., FAHOOME G. C. *Statistics via Monte Carlo Simulation with Fortran*. Rochester Hills: MI: JMASM. 2003
 - [39] SAWILOWSKY S. S. You think you've got trivials? *Journal of Modern Applied Statistical Methods*, 2003, vol. 2, p. 218-225
 - [40] BOYLE P. P. Options: A Monte Carlo Approach. *Journal of Financial Economics*, 1977, vol. 4, p. 323-338
 - [41] BROADIE M., GLASSERMAN P. Estimating Security Price Derivatives Using Simulation. *Management Science*, 1996, vol. 42, p. 269-285
 - [42] LONGSTAFF F. A., SCHWARTZ E. S. Valuing American options by simulation: a simple least squares approach. *Review of Financial Studies*, 2001, vol. 14, p. 113-148
 - [43] MOSEGAAR K., TARANTOLA A. Monte Carlo sampling of solutions to inverse problems. *Journal of Geophysical Research*, 1995, Vol. 100 p 12431-12447
 - [44] HAMMOND B. L., LESTER J. W. A., REYNOLDS P. J. *Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry*. Singapore: World Scientific, 1994. 400 p.
 - [45] FOULKES W. M. C., MITAS L., NEEDS R. J., RAJAGOPAL G. Quantum Monte Carlo simulations of solids. *Reviews of Modern Physics*, 2001, vol. 73, p. 33-83
 - [46] BOUABÇA Th. *Introduction d'orbitales corrélées dans les approches Monte-Carlo Quantiques* [Ressource électronique] sous la direction de M. CAFFAREL. Toulouse: Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2009. [réf du 19 janvier 2011] Thèse: Nanophysique. Disponible sur : http://thesesups.ups-tlse.fr/847/1/Bouabca_Thomas.pdf
 - [47] HURLEY M. M., CHRISTIANSEN P. A. Relativistic effective potentials in quantum Monte Carlo calculations. *Journal of Chemical Physics*, 1987, vol. 86, p. 1069-1070
 - [48] CHRISTIANSEN P. A. Effective potentials and multiconfiguration wave functions in quantum Monte Carlo calculations. *Journal of Chemical Physics*, 1988, vol. 88, p. 4867-4870
 - [49] CHRISTIANSEN P. A. Relativistic effective potentials in transition metal quantum Monte Carlo simulations. *Journal of Chemical Physics*, 1991, vol. 95, p. 361-363
 - [50] MITÁŠ L., SHIRLEY E. L., CEPERLEY D. M. Nonlocal pseudopotentials and diffusion Monte Carlo. *Journal of Chemical Physics*, 1991, vol. 95, p. 3467-3475
 - [51] BELOHOREC. P., ROTHSTEIN S. M., VRBIK J. Infinitesimal differential diffusion quantum Monte Carlo study of CuH spectroscopic constants. *Journal of Chemical Physics*, 1993, vol. 98, p. 6401-6405
 - [52] ROTHSTEIN S. M. Valence energy in variational Monte Carlo: CuH dissociation energy. *International Journal of Quantum Chemistry*, 1996, vol. 60, p. 803-808
 - [53] ROTHSTEIN S. M. All-Electron Monte Carlo Calculations of Heavy Atom Systems. *Recent Advances in Quantum Monte Carlo Methods, Part I, Advances in Computational Physics, Vol. 2* ed. par W. A. LESTER, Jr. Singapore: World Scientific, 1997, p. 181-187
 - [54] MITÁŠ L. *Computer Simulation Studies in Condensed Matter Physics V*, ed. par D. P. LANDAU, K. K. MON et H. B. SCHUTTLER Berlin: Springer, 1993. p. 94

- [55] MITÁŠ L. Quantum Monte Carlo calculation of the Fe atom. *Physical Review A*, 1994, vol. 49, p. 4411-4414
- [56] FLAD H. J., DOLG M. Probing the accuracy of pseudopotentials for transition metals in quantum Monte Carlo calculations *Journal of Chemical Physics*, 1997, vol. 107, p. 7951-7959
- [57] OVCHARENKO I. V., LESTER Jr. W. A., XIAO C., HAGELBERG F. Quantum Monte Carlo characterization of small Cu-doped silicon clusters: CuSi_4 and CuSi_6 . *Journal of Chemical Physics*, 2001, vol. 114, p. 9028-9032
- [58] SEN P., MITÁŠ L. Electronic structure and ground states of transition metals encapsulated in a Si_{12} hexagonal prism cage. *Physical Review B*, 2003, vol. 68, p. 155404-155407
- [59] EL AKRAMINE O., LESTER Jr W. A., KROKIDIS X., TAFT C. A., GUIMARÃES T. C., PAVÃO A. C., ZHU R. Quantum Monte Carlo study of the CO interaction with a dimer model surface for Cr(110). *Molecular Physics*, 2003, vol. 101, p. 277-285
- [60] SOKOLOVA S., LUCHÖW A. An Ab Initio Study of TiC with the Diffusion Quantum Monte Carlo Method. *Chemical Physics Letters*, 2000, vol. 320, p. 421-424
- [61] WAGNER L., MITÁŠ L. A quantum Monte Carlo study of electron correlation in transition metal oxygen molecules. *Chemical Physics Letters*, 2003, vol. 370, p. 412-417
- [62] CAFFAREL M., DAUDEY J-P., HEULLY J-L., RAMÍREZ-SOLÍS A. Towards accurate all-electron quantum Monte Carlo calculations of transition-metal systems: Spectroscopy of the copper atom. *Journal of Chemical Physics*, 2005, vol. 123, p. 094102-094109
- [63] EL AKRAMINE O., ASPURU-GUZIĆ A., GROSSMAN J. C., LESTER Jr W. A. Quantum Monte Carlo Study of Electronic Excitations of Free-Base Porphyrin. *Journal of Chemical Physics*, 2004, vol. 120, p. 3049-3050
- [64] KOSEKI J., MAEZONO R., TACHIKAWA M., TOWLER M. D., NEEDS R. J. Quantum Monte Carlo study of porphyrin transition metal complexes. *Journal of Chemical Physics*, 2008, vol. 129, p. 085103-085107
- [65] DE LA LANDE A., MADDALUNO J., SCEMAMA A., PILMÉ J., SALAHUB D., PARISEL O., GÉRARD H., CAFFAREL M., PIQUEMAL J.-P. Spin-driven activation of dioxygen in various metalloenzymes and their inspired models [Ressource électronique]. Disponible sur: http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/jpp/21698_fta.pdf [consulté le 18 janvier 2011] Submit à *Journal of Computational Chemistry*.
- [66] GROSSMAN J. C., MITÁŠ L., RAGHAVACHARI K. Structure and Stability of Molecular Carbon: Importance of Electron Correlation. *Physical Review Letters*, 1995, vol. 75, p. 3870-3873
- [67] GROSSMAN J. C., MITÁŠ L. Quantum Monte Carlo Determination of Electronic and Structural Properties of Si_n Clusters ($n \leq 20$). *Physical Review Letters*, 1995, vol. 74, p. 1323-1326
- [68] MITÁŠ L., GROSSMAN J. C., STICH I., TOBIK J. Silicon Clusters of Intermediate Size: Energetics, Dynamics, and Thermal Effects. *Physical Review Letters*, 2000, vol. 84, p. 1479-1482
- [69] TORELLI T., MITÁŠ L. Electron Correlation in C_4N^{+2} Carbon Rings: Aromatic versus Dimerized Structures. *Physical Review Letters*, 2000, vol. 85, p. 1702-1705
- [70] BELOMOIN G., ROGOZHINA E., THERRIEN J., BRAUN P. V., ABUHASSAN L., NAYFEH M. H., WAGNER L., MITÁŠ L. Effects of surface termination on the band gap of ultrabright Si_{29} nanoparticles: Experiments and computational models. *Physical Review B*, 2002, vol. 65, p. 193406-1-193406-4
- [71] SARSA A., MUR-PETIT J., POLLS A., NAVARRO J. Two-dimensional clusters of liquid ^4He . *Physical Review B*, 2003, vol. 68, p. 224514-224518

- [72] BODO E., COCCIA E., LÓPEZ-DURÁN D., GIANTURCO F. A. Ionic dopants in He droplets: cluster energies from a variational and diffusion Monte Carlo approach. *Physica Scripta*, 2007, vol. 76, p. C104-C110
- [73] NEEK-AMMAL M., TAYEBIRAD G., ASGARI R. Ground State Properties of A Confined Simple Atom by C_{60} Fullerene. *Journal of Physics B*, vol. 40, p. 1509-1521 (2007).
- [74] COCCIA E., BODO E., GIANTURCO F. A. Nanoscopic phase changes in doped ^4He droplets. *Europhysics Letters*, 2008, vol. 82, p. 23001-p1-23001-p6
- [75] TIAGO, M. L., KENT P. R. C., HOOD R. Q., REBOREDO F. A. Neutral and charged excitations in carbon fullerenes from first-principles many-body theories. *Journal of Chemical Physics*, 2008, vol. 129, p. 084311-084317
- [76] GORDILLO M. C., BORONOAT J., CASULLERAS J. Quasi-one-dimensional ^4He inside carbon nanotubes. *Physical Review B*, 2000, vol. 61, p. R878-R881
- [77] GORDILLO M. C., BORONOAT J., CASULLERAS J. Zero-Temperature Equation of State of Quasi-One-Dimensional H_2 . *Physical Review Letters*, 2000, vol. 85, p. 2348-2351
- [78] GORDILLO M. C., BORONOAT J., CASULLERAS J. Isotopic effects of hydrogen adsorption in carbon nanotubes. *Physical Review B*, 2001, vol. 65, p. 014503
- [79] GORDILLO M. C., BORONOAT J., CASULLERAS J. A quantum Monte Carlo study of ^4He in carbon nanotube bundles. *Journal of Low Temperature Physics*, 2002, vol. 126, p. 199-204
- [80] GORDILLO M. C., BORONOAT J., CASULLERAS J. H_2 in the interstitial channels of nanotube bundles. *Physical Review B*, 2003, vol. 68, p. 125421
- [81] CICERO G., GROSSMAN J. C., GALLI G. Adhesion of single functional groups to individual carbon nanotubes: Electronic effects probed by ab initio calculations. *Physical Review B*, 2006, vol. 74, p. 035425
- [82] GORDILLO M. C. Role of Vacancies in the Adsorption of Quantum Noble Gases inside a Bundle of Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 2006, vol. 96, p. 216102
- [83] GORDILLO M. C., BORONOAT J., CASULLERAS J. ^4He adsorbed inside (10,10) single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 2007, vol. 76, p. 0193402
- [84] GORDILLO M. C. ^4He Adsorbed on the Outer Surface of Carbon Nanotube Bundles. *Physical Review Letters*, 2008, vol. 101, p. 046102
- [85] SCHAUTZ F., FILIPPI C. Optimized Jastrow–Slater wave functions for ground and excited states: Application to the lowest states of ethene. *Journal of Chemical Physics*, 2004, vol. 120, p. 10931-10941
- [86] SCHAUTZ F., BUDA F., FILIPPI C. Excitations in photoactive molecules from quantum Monte Carlo. *Journal of Chemical Physics*, 2004, vol. 121, p. 5836-5844
- [87] CORDOVA F., DORIOL L. J., IPATOV A., CASIDA M. E., FILIPPI C., VELA A. Troubleshooting time-dependent density-functional theory for photochemical applications: Oxirane. *Journal of Chemical Physics*, 2007, vol. 127, p. 164111-164128
- [88] TAPAVICZA E., TAVERNELLI I., ROTHLSBERGER U., FILIPPI C., CASIDA M. E. Mixed time-dependent density-functional theory/classical trajectory surface hopping study of oxirane photochemistry. *Journal of Chemical Physics*, 2008, vol. 129, p. 124108-124126
- [89] FILIPPI C., ZACCHEDDU M., BUDA F., Absorption Spectrum of the Green Fluorescent Protein Chromophore: A Difficult Case for ab Initio Methods? *Journal of Chemical Theory and Computing*, 2009, vol. 5, 2074-2087

- [90] SCHMIDT K. E., MOSKOWITZ J. W. Correlated Monte Carlo wave functions for the atoms He through Ne. *Journal of Chemical Physics*, 1990, vol. 93, p. 4172-4178
- [91] TOULOUSE J., UMRIGAR C. J. Optimization of quantum Monte Carlo wave functions by energy minimization. *Journal of Chemical Physics*, 2007, vol. 126, p. 084102-084117
- [92] UMRIGAR C. J., TOULOUSE J., FILIPPI C., SORELLA S., HENNG R. G. Alleviation of the Fermion-Sign Problem by Optimization of Many-Body Wave Functions. *Physical Review Letters*, 2007, vol. 98, p. 110201
- [93] TOULOUSE J., UMRIGAR C. J. Full optimization of Jastrow-Slater wave functions with application to the first-row atoms and homonuclear diatomic molecules. *Journal of Chemical Physics*, 2008, vol. 128, p. 174101-174114
- [94] BOYS S. F. Construction of Some Molecular Orbitals to Be Approximately Invariant for Changes from One Molecule to Another. *Reviews of Modern Physics*, 1960, vol. 32, p. 296-299
- [95] FOSTER J. M., BOYS S. F. Canonical Configurational Interaction Procedure. *Reviews of Modern Physics*, 1960, vol. 32, p. 300-302
- [96] EDMISTON C., RUEDENBERG K. Localized Atomic and Molecular Orbitals. *Reviews of Modern Physics*, 1963, vol. 35, p. 457-464
- [97] PIPEK J., MEZEY P. G. A fast intrinsic localization procedure applicable for ab initio and semiempirical linear combination of atomic orbital wave functions. *Journal of Chemical Physics*, 1989, vol. 90, p. 4916-4927
- [98] BOUGHTON J. W., PULAY P. Comparison of the boys and Pipek-Mezey localizations in the local correlation approach and automatic virtual basis selection. *Journal of Computational Chemistry*, 1993, vol. 14, p. 736-740
- [99] JENSEN J. H. *Molecular Modeling Basics*. Copenhagen: University of Copenhagen, CRC press, 2010. 189 p.
- [100] WEINHOLD F., LANDIS C. *Valency and Bond: A natural bond donor-acceptor perspective*. Cambridge: University Press, 2005. 760 p.
- [101] NBO 5.0. , développé par E. D. GLEDENING, J. K. BADENHOOP, A. E. REED, J. E. CARPENTER, J. A. BOHMANN, C. M. MORALES et F. WEINHOLD, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison. 2001. Disponible sur: <http://www.chem.wisc.edu/~nbo5/>
- [102] REED A. E., CURTIS L. A., WEINHOLD F. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *Chemical Reviews*, 1988, vol. 88, p. 899-926
- [103] REED A. E., WEINHOLD F. Natural localized molecular orbitals. *Journal of Chemical Physics*, 1985, vol. 83, p. 1736-1740
- [104] GILLESPIE R. J., POPELIER P. L. A. *Chemical Bonding and Molecular Geometry : From Lewis to Electron Densities*. USA: Oxford University Press, 2001. 288 p.
- [105] POPELIER, P. L. A. *Atoms in Molecules, An introduction*. London: Prentice Hall, 2000. 188 p.
- [106] PILMÉ J. *Analyse topologique de quelques interactions métal-ligand : MX (M=Sc,Ti,...,Cu; X = CO, N₂, CN⁻, H₂O, NH₃ et F⁻)* sous la direction de B. SILVI. Paris: Université Pierret et Marie Curie, 2003. Thèse: Chimie Informatique et Théorique.
- [107] SILVI B., SAVIN A. Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions. *Nature*, 1994, vol. 371 p. 683-686

- [108] TSIRELSON V., STASH A. Determination of the electron localization function from electron density. *Chemical Physics Letters*, 2002, vol. 351 p.142-148
- [109] KOHOUT, M., SAVIN A. Atomic shell structure and electron numbers. *International Journal of Quantum Chemistry*, 1996, vol. 60, p. 875-882
- [110] SAVIN A., NESPER R., WENGERT S., FÄSSER Th. F. Die Elektronenlokalierungsfunktion ELF. *Angewandte Chemie*, 1997, vol. 109, p. 1892-1918
- [111] CHESNUT D. B., BARTOLOTTI L. J. The electron localization function description of aromaticity in five-membered rings. *Chemical Physics*, 2000, vol. 253 p. 1-11
- [112] SAVIN A., BECKE A. D., FLAND J., NESPER R. PREUSS H., VON SCHNERING H. G. Ein neuer Blick auf die Elektronenlokalisierung. *Angewandte Chemie*, 1991, vol. 103 p. 421-424
- [113] CHESNUT D. B. An Electron Localization Function Study of the Lone Pair. *Journal of Physical Chemistry A*, 2000, vol. 104, p. 11644–11650
- [114] POINCARÉ H. *Les méthodes nouvelles de la mécanique céleste*. Paris: Gauthier-Villars, 1892. 3 vol.
- [115] ABRAHAM R. H., MARSDEN J. E. *Foundations of Mechanics*. 2ème ed. Redwood City: Addison Wesley, 1987. 826 p.
- [116] ABRAHAM R. H., SHAW C. D. *Dynamics : The geometry of Behavior*. 2ème ed. New York: Addison Wesley, 1992. 642 p.
- [117] BADER R.F.W., AUSTEN M. A. Properties of atoms in molecules: Atoms under pressure. *Journal of Chemical Physics*, 1997, vol. 107, p. 4271-4285
- [118] ALIKHANI M. E., BOUTELLER Y., SILVI B. Bonding, Electronic, and Vibrational Analysis of the Al-C₂H₄ Complex Using Density Functional Theory and Topological Method (ELF). *Journal of Physical Chemistry*, 1996, vol. 100, p. 16092–16097
- [119] CATALAYUD, M., ANDRÉS J., BELTRÁN A., SILVI B. The hierarchy of localization basins: a tool for the understanding of chemical bonding exemplified by the analysis of the VO_x and VO_x⁺ (x=1–4) systems. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling*, 2000, vol. 105, p. 299-308
- [120] CHOUKROUN R., DONNADIEU B., ZHAO J-S., CASSOUX P., LEPETIT C., SILVI B. Synthesis and Characterization of [Cp₂ V (μ-η²:η⁴-butadiyne) ZrCp' ₂] Heterodimetallic Complexes (Cp' = C₅ H₄t-Bu, C₅ H₄Me). Formation Mechanism and Theoretical (ELF) Evidence for the Existence of Planar Tetracoordinate Carbon (ptC). *Organometallics*, 2000, vol. 19, 1901-1911
- [121] NOURY S., COLONNA F., SAVIN A., SILVI B. Analysis of the delocalization in the topological theory of chemical bond. *Journal of Molecular Structure*, 1998, vol. 450, p. 59-68
- [122] SILVI B., SAVIN A., WAGNER F. R. The Nature of Silicon-Oxygen Bonds in Silica Polymorphs. *Modelling of Minerals and Silicated Materials, Topics in molecular organization and engineering edition*, ed. par B. SILVI et P. D'ARCO, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1997, vol. 15, p. 179-199
- [123] PILMÉ J., ALIKHANI M. E., SILVI B. Structure and Stability of M-CO, M = First-Transition-Row Metal: An Application of Density Functional Theory and Topological Approaches. *Journal of Physical Chemistry A*, 2003, vol. 107, p. 4506–4514
- [124] LLUSAR R., BELTRÁN A., ANDRÉS J., NOURY S., SILVI B. Topological analysis of electron density in depleted homopolar chemical bonds. *Journal of Computational Chemistry*, 1999, vol. 20, p. 1517-1526
- [125] BELTRÁN A., ANDRÉS J., NOURY S., SILVI B. Structure and Bonding of Chlorine Oxides and Peroxides: ClO_x, ClO_x⁻ (x = 1-4), and Cl₂ O_x (x = 1-8). *Journal of Physical Chemistry A*, 1999, vol. 103, p. 3078-3088

- [126] CHESNUT D. B., BARTOLOTTI L. J. The pair density description of aromaticity in some substituted cyclopentadienyl systems: a comparison of AIM and ELF bonding descriptors. *Chemical Physics*, 2000, vol. 257, p. 175-181
- [127] DOBADO J. A., MOLINA J., UGGLA R., SUNDBERG M. R. Multiple Bonding in Four-Coordinated Titanium(IV) Compounds. *Inorganic Chemistry*, 2000, vol. 39, p. 2831-2836
- [128] HÄUSSERMANN U., WENGERT S., NESPER R. Eindeutige Wirkungsbereiche in Kristallstrukturen am Beispiel aluminiumhaltiger intermetallischer Phasen. *Angewandte Chemie*, 1994, vol. 106, p. 2150-2154
- [129] SILVI B. The synaptic order: a key concept to understand multicenter bonding. *Journal of Molecular Structure*, 2002, vol. 614, p. 3-10
- [130] FISHER R. A. Theory of statistical estimation. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1925, vol. 22, p. 700-725
- [131] SHANNON C. F. A mathematical theory of communication. *Bell System Technical Journal*, 1948, vol. 27, p. 379-423 et 623-656
- [132] SHANNON C. F., WEAVER W. The Mathematical Theory of Communication. Urbana: University of Illinois Press, 1998. 144 p.
- [133] LATHI B. P. Introduction to Information Theory. *Modern Digital and Analog Communication Systems*, ed. par B. P. LATHI, Oxford: Oxford Press, 3^a ed. 1998, p. 679-727
- [134] CARLSON A. B., CRILLY P., RUTLEDGE J. Information and Detection Theory. *Communication Systems*, ed. par A. B. CARLSON, P. CRILLY et J. RUTLEDGE, Tokyo: McGraw-Hill Kogakusha, Ltd. 4a. ed. 2001, p. 699-759
- [135] MARTÍN PENDÁS A., FRANCISCO E., BLANCO M. A. Spin resolved electron number distribution functions: How spins couple in real space. *Journal of Chemical Physics*, 2007, vol. 127, p. 144103-144113
- [136] CANCÈS E., KERIVEN R., LODIER F., SAVIN A. How electrons guard the space: shape optimization with probability distribution criteria. *Theoretical Chemistry Accounts*, 2004, vol. 111, p. 373-380
- [137] ASLANGUL C., CONSTANCIELA R., DAUDELA R., KOTISA Ph. Aspects of the Localizability of Electrons in Atoms and Molecules: Loge Theory and Related Methods. *Advances in Quantum Chemistry*, 1972, vol. 6, p. 93-141
- [138] FRANCISCO E., MARTÍN PENDÁS A., BLANCO M. A. EDF: Computing electron number probability distribution functions in real space from molecular wave functions. *Computer Physics Communications*, 2008, vol. 178, p. 621-634
- [139] CHAMORRO E., FUENTEALBA P., SAVIN A. Electron Probability Distribution in AIM and ELF Basins. *Journal of Computational Chemistry*, 2003, vol. 24, p. 496-504
- [140] SCEMAMA A., CAFFAREL M., SAVIN A. Maximum probability domains from Quantum Monte Carlo calculations. *Journal of Computational Chemistry*, 2007, vol. 28, p. 442-454
- [141] CANCÈS E. *Contributions à l'étude mathématique et numérique de modèles intervenant en simulation moléculaire et multi-échelle* [Ressource électronique] sous la coordination de E. SERE. Paris: Université Paris IX Dauphine, 2003. [réf. du 2 décembre 2010] Habilitation à diriger des recherches: Mathématiques appliquées et applications des mathématiques. Disponible sur: <http://cermics.enpc.fr/~cances/home.html>
- [142] COSTABEL M., LE LOUËR F. Shape derivatives of boundary integral operators in electromagnetic scattering [Ressource électronique]. Prépublication de l'INRIA. 2010. 41 p. Disponible sur: <http://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00453948/en/> [consulté le 2 décembre 2010]

- [143] Gaussian 03, Revision D.01, développé par M. J. FRISCH *et al.*, Gaussian, Inc., Wallingford. 2004.
Disponible en: <http://www.gaussian.com/>
- [144] PORTMANN S.; LÜTHI H. P. MOLEKEL: an interactive molecular graphics tool. *Chimia*, 2000, vol. 54, p. 766-770
- [145] Topmod, développé par NOURY S., KROKIDIS X., FUSTER F. et SILBI B., Université Pierre et Marie Curie, Paris, France.
- [146] SCEMAMA A. *irpf90.py tutorial* [Ressource électronique]. Disponible sur: http://www.irsamc.upstlse.fr/fichiers/users/238/irpf90_tutorial.pdf [consulté le 19 janvier 2011]
- [147] COLONNA F, JOLLYA L-H., POIRIERB R. A., ÁNGYÁNC J. G., JANSENC G. OSIPE : a tool for scientific programming in FORTRAN. *Computer physics communications*, 1994, vol. 81, p. 293-317
- [148] SCEMAMA A. IRPF90 : a programming environnement for high performance computing [Ressource électronique]. Cornell University Library arXiv. 2009 18p. Disponible sur <http://arxiv.org/abs/0909.5012v1> [consulté le 11 janvier 2011]
- [149] STEGMANN R., FRENKING G. Theoretical Studies of Organometallic Compounds. 15. Si₂H₂ and CSiH₂ Isomers as Ligands in High-Valent Transition Metal Complexes. *Organometallics*, 1995, vol. 14, p. 5308-5315
- [150] KARNI M., APELOIG Y. The Fascinating World of Low-Coordination Silicon Compounds. Theory and Experiment in Synergy. *Chemistry in Israel*, 2005, vol. 19, p. 22-32
- [151] KARNI M., APELOIG Y., KAPP J., SCHLEYER P. von R. Theoretical Aspects of Compounds Containing Si, Ge, Sn and Pb. *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, ed. par Z. RAPPOPORT et Y. APELOIG, Chichester: John Wiley & Sons, 2001, vol. 3, p. 1-163
- [152] GANZER I., HARTMANN M., FRENKING G. Theoretical studies of organic germanium, tin and lead compounds. *The Chemistry of Organic germanium, tin and lead Compounds*, ed. par Z. RAPPORT, Chichester: John Wiley & Sons, 2002, vol. 2, p. 169-282.
- [153] TAGAKI N., NAGASE S. Substituent Effects on Germanium-Germanium and Tin-Tin Triple Bonds. *Organometallics*, 2001, vol. 20, p. 5498-5500
- [154] LEIN M., KRAPP A., FRENKING G. Why Do the Heavy-Atom Analogues of Acetylene E₂H₂ (E = Si-Pb) Exhibit Unusual Structures? *Journal of the American Chemistry Society*, 2005, vol. 127, p. 6290-6299
- [155] JUNG Y., BRYNDA M., POWER P. P., HEAD-GORDON M. Ab Initio Quantum Chemistry Calculations on the Electronic Structure of Heavier Alkyne Congeners: Diradical Character and Reactivity. *Journal of the American Chemistry Society*, 2006, vol. 128, p. 7185-7192.
- [156] GRUNENBERG J. Intrinsic Bond Strengths of Multiple C-C, Si-Si, and C-Si Bonds. *Angewandte Chemie, International Edition*, 2001, vol. 40, p. 4027-4029
- [157] MALCOLM N. O. J., GILLESPIE R. J., POPELIER P. L. A. A topological study of homonuclear multiple bonds between the elements of group 14. *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions*, 2002, p. 3333-3341.
- [158] CHESNUT D. B. Bonding in the Si₂H₂ isomers: A topographical study. *Heteroatom Chemistry*, 2002, vol. 13, p. 53-62
- [159] SUGIYAMA Y., SASAMORI T., HOSOI Y., FURULAWA Y., TAKAGI N. NAGASE S., TOKITOH N. Synthesis and Properties of a New Kinetically Stabilized Digermene: New Insights for a Germanium Analogue of an Alkyne. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, vol. 128, p. 1023-1031

- [160] BRIDGEMAN A. J., IRELAND L. R. Multiple bonding in Groups 13 and 14 homonuclear ethyne analogues. *Polyhedron*, 2001, vol. 20, p. 2841-2851
- [161] FRANCISCO E., MARTÍN PENDÁS A., BLANCO M. A. Electron number probability distributions for correlated wave functions. *Journal of Chemical Physics*, 2007, vol. 126, p. 94102-94115
- [162] LEWIS G. N. The Chemical Bond. *Journal of Chemical Physics*, 1933, vol. 1, p.17-28
- [163] BAIRD N. C. Three-electron bond. *Journal of Chemical Education*, 1977, vol. 54, p. 291-293
- [164] HARCOURT R. D. The Pauling 3-electron bond: A recommendation for the use of the Linnett structure. *Journal of Chemical Education*, 1985, vol. 62, p. 99-100
- [165] LAUVERGNAT D., MAÎTRE Ph., HIBERTY Ph. C., VOLATRON F. Valence Bond Analysis of the Lone Pair Bond Weakening Effect for the X-H Bonds in the Series $XH_n = CH_4, NH_3, OH_2, FH$. *Journal of Physical Chemistry*, 1996, vol. 100, p. 6463-6468
- [166] RIVAIL J. L. Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes. 2ème ed. Paris: CNRS Editions, EDP Science, 1999. 436p.
- [167] OBARA S., SAIKA A. Efficient recursive computation of molecular integrals over Cartesian Gaussian functions. *Journal of Chemical Physics*, 1986, vol. 84, p. 3963-3974
- [168] OBARA S., SAIKA A. General recurrence formulas for molecular integrals over Cartesian Gaussian functions. *Journal of Chemical Physics*, 1988, vol. 89, p. 1540-1559
- [169] JENSEN F. Introduction to Computational Chemistry. 2ème ed. Chichester: Wiley, 2006. 624 p.
- [170] SAVIN A. The electron localization function (ELF) and its relatives: interpretations and difficulties. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2005, vol. 727, p. 127-131
- [171] MARTÍN PENDÁS A., FRANCISCO E., BLANCO M. A. Pauling Resonant Structures in Real Space through Electron Number Probability Distributions. *Journal of Physical Chemistry A*, 2007, vol. 111, p. 1084-1090
- [172] HAMMOND B. L., LESTER J. W. A., REYNOLDS P. J. *Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry*. Singapore: World Scientific, 1994. 400 p.
- [173] FOULKES, W. M. C., MITÁŠ L., NEEDS R. J., RAJAGOPAL G. Quantum Monte Carlo simulations of solids. *Reviews of Modern Physics*, 2001, vol. 73, p. 33-83
- [174] WEINHOLD F., LANDIS C. R. High Bond Orders in Metal-Metal Bonding. *Science*, 2007, vol. 316, p. 61-63
- [175] SCEMAMA A. *Réactivité en milieu atmosphérique et analyse Monte-Carlo quantique de la localisation électronique* [Ressource électronique] sous la direction de P. CHAQUIN. Paris: Université Pierret et Marie Curie, 2004. [réf du 19 janvier 2011] Thèse: Chimie Informatique et Théorique. Disponible sur : <http://www.irsamc.ups-tlse.fr/fichiers/users/238/these.pdf>

Appendice A

Calcul des Intégrales de Recouvrement

Les orbitales sont décomposées sur une base de fonctions $\{\chi_i(x)\}_{i=\{1,\dots,L\}}$, et s'expriment donc de la façon suivante :

$$\phi_i(x) = \sum_{j=1}^L C_{ij} \chi_j(x) \quad (9.6)$$

La matrice de recouvrement sera donnée par:

$$S(\Omega) = C^t \cdot \Sigma(\Omega) \cdot C \quad (9.7)$$

où : $\Sigma_{\mu\kappa}(\Omega) = \int_{\Omega} \chi_{\mu}(x) \chi_{\kappa}(x) dx$

$$\Sigma_{\mu\kappa}(\Omega) = \int_{\Omega} \chi_{\mu}(x) \chi_{\kappa}(x) dx = \sum_j \int_{E_j} \chi_{\mu}(x) \chi_{\kappa}(x) dx \quad (9.8)$$

Dans les programmes de calcul non-périodiques, les fonctions de base les plus courantes sont de type gaussiennes (GTO):

$$\chi_{\mu}(x) = (x_1 - x_1^{\mu})^{n_1^{\mu}} (x_2 - x_2^{\mu})^{n_2^{\mu}} (x_3 - x_3^{\mu})^{n_3^{\mu}} e^{-\xi_{\mu} \|\vec{x} - \vec{x}^{\mu}\|^2} \quad (9.9)$$

Ces fonctions sont à variables séparables, c'est-à-dire:

$$\chi_{\mu}^i(x_i) \chi_{\kappa}^i(x_i) = \sum_{k=0}^{n_i^{\mu} + n_i^{\kappa}} \beta_i^k (x_i - \alpha_i)^k e^{-\xi(x_i - \alpha_i)^2} \quad (9.10)$$

où:

$$\int_{a_i}^{b_i} \chi_{\mu}^i(x_i) \chi_{\kappa}^i(x_i) dx_i = \sum_{k=0}^{n_i^{\mu} + n_i^{\kappa}} \beta_i^k \int_{a_i}^{b_i} (x_i - \alpha_i)^k e^{-\xi(x_i - \alpha_i)^2} dx_i \quad (9.11)$$

Ces intégrales sont calculées par la formule de récurrence d'ordre 2 suivante : [167] [168]

$$\int_{a_i}^{b_i} (x_i - \alpha_i)^k e^{-\xi(x_i - \alpha_i)^2} dx_i =$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{\xi}} \left(\operatorname{Erf} \left[(b_i - \alpha_i) \sqrt{\xi} \right] - \operatorname{Erf} \left[(a_i - \alpha_i) \sqrt{\xi} \right] \right) & , k = 0 \\ \frac{e^{-(a_i^2 + b_i^2 + \alpha_i^2)\xi}}{2\xi} \left(e^{(b_i^2 + 2a_i\alpha_i)\xi} - e^{(a_i^2 + 2b_i\alpha_i)\xi} \right) & , k = 1 \\ \frac{k-1}{2\xi} \left\{ \int_{a_i}^{b_i} (x_i - \alpha_i)^{k-2} e^{-\xi(x_i - \alpha_i)^2} dx_i - \left(\frac{(x_i - \alpha_i)^{k-1}}{k-1} e^{-\xi(x_i - \alpha_i)^2} \right)_{x_i=a_i}^{b_i} \right\} & , k \geq 2 \end{array} \right.$$