



Juin 2010

MASTER DE CHIMIE DE PARIS CENTRE  
Spécialité : Chimie Analytique Physique et Théorique

Rapport de Stage NC900

Implémentation et test de fonctions d'onde Valence Bond pour les calculs  
Monte Carlo Quantique

Bastien MUSSARD

Stage de recherche sous la responsabilité de :

Benoît BRAIDA et Julien TOULOUSE

Laboratoire de Chimie Théorique, Université Pierre et Marie Curie  
3, Rue de Galilée  
Ivry-sur-Seine



Je tiens à remercier chaudement Benoit Braida et Julien Toulouse pour leur aide, leur disponibilité et leur pédagogie. J'ai appris beaucoup pendant ce stage, tant d'un côté purement scientifique, avec la théorie VB et les méthodologie QMC, que du point de vue plus général de l'expérience à recherche.



## Résumé

Le travail réalisé pendant ce stage visait à tester la méthode VB-QMC en tant que véritable méthode de Valence Bond corrélée. Après un rappel d'éléments des théories Valence Bond (VB) qui explique l'utilisation d'orbitales strictement localisées dans des calculs quantiques et de Quantum Monte Carlo (QMC), on présente les promesses portées par la méthodologie VB-QMC pour contourner l'inconvénient du trop grand temps de calcul en Valence Bond.

L'idée, à terme, est de ne plus faire de Valence Bond qu'en VB-QMC, et il faut donc s'assurer que tous les outils interprétatifs propres à la théorie Valence Bond soient transposables en VB-QMC. Ainsi, au cours de ce stage, le calcul des poids de structures VB a été implémenté dans le logiciel de Monte-Carlo quantique CHAMP. Il a fallu pour cela prendre en main de gros programmes de calculs et connaître leur structure, modifier certains scripts d'interfaçage précédemment développés au laboratoire et maîtriser l'utilisation d'un cluster de calculs parallèles. Les tests menés sur les poids ont montré le succès l'implémentation et ont permis de tirer des conclusions intéressantes sur le comportement du Jastrow dans un calcul QMC.

Le problème du calcul de structures VB séparées en QMC a également été traité. Il était à craindre que de telles structures ne puissent pas être stabilisées, mais on a montré que les calculs avec la méthodologie VB-QMC ne posaient pas de problème notable à un niveau d'optimisation intermédiaire et permettait de tirer des interprétations sur la physique de liaisons particulières. Un prochain travail devra consister en une optimisation complète des fonctions d'onde séparées. Le calcul de ces états diabatiques pourra à terme ouvrir la voie vers la réalisation de diagrammes Valence Bond en VB-QMC, ce qui permettrait de populariser la méthode VB-QMC auprès des chimistes de la communauté Valence Bond.



## Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>Méthodes</b>	<b>10</b>
2.1	Théorie Valence Bond (VB) . . . . .	10
	Une autre mécanique quantique . . . . .	10
	Corrélation en VB . . . . .	10
	Structures séparées . . . . .	12
2.2	Quantum Monte-Carlo (QMC) . . . . .	12
	VB-QMC . . . . .	13
	Jastrow . . . . .	13
	Optimisations . . . . .	14
2.3	Détails de calculs . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Résultats</b>	<b>15</b>
3.1	Calculs sur fonctions d'onde complètes . . . . .	15
3.2	Poids VB en QMC . . . . .	18
	Implémentation des poids . . . . .	18
	Tests de l'implémentation . . . . .	19
	Évolution des poids . . . . .	20
3.3	Structures séparées . . . . .	22
<b>4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>28</b>





# 1 Introduction

Ce travail se concentre autour d'une question particulière, qui est de savoir à quel point la méthodologie Quantum Monte-Carlo (QMC) peut être utilisée pour effectuer de manière efficace des calculs Valence Bond (VB).

La théorie Valence Bond a été développée au début de la mécanique quantique, dès 1926, comme une alternative aux théories des orbitales moléculaires délocalisées sur une molécule entière. En VB les orbitales sont strictement localisées sur des fragments. L'idée est de traduire en une fonction d'onde quantique l'image intuitive d'une ou plusieurs structures de Lewis en résonance pour décrire une molécule (voir partie Méthode, page 10). Assez rapidement, les théories des orbitales moléculaires ont été prédominantes car elles ont pu donner des résultats qualitatifs dans les années 1960s, là où il a fallu attendre tard des données Valence Bond. En effet, avec cette localisation des orbitales en VB, l'orthogonalité des orbitales est perdue, ce qui augmente considérablement le nombre de termes à calculer à chaque étape et fait de la méthode VB une méthode très coûteuse en temps de calcul.

La méthode Quantum Monte-Carlo est également une méthode coûteuse, mais pour des raisons bien différentes. Le principe est de calculer stochastiquement certaines observables le long d'une chaîne de pas aléatoires équilibrée (voir partie Méthode, page 13), ce qui est plus coûteux que des calculs analytiques type *ab-initio*, et ce même pour de petites molécules. En revanche, malgré cet inconvénient de départ, la croissance du temps de calcul est en  $N^3$ , où  $N$  est le nombre d'électrons, là où la croissance d'une méthode VB est exponentielle, sans compter la possibilité de massivement paralléliser les algorithmes en QMC (voir page 13). De plus faire un calcul avec des orbitales non-orthogonales en QMC n'est pas plus coûteux que d'utiliser une fonction d'onde type orbitale moléculaire : la manière de calculer l'énergie n'est pas différente que les orbitales soient orthogonales ou non (en fait le temps de calcul sera même moins grand avec des orbitales localisées!). Ainsi les orbitales localisées du Valence Bond ne sont plus un inconvénient, et pourraient même devenir un avantage.

Pour aller plus loin dans la comparaison, on peut insister sur la manière d'introduire la corrélation électronique en VB, qui démultiplie encore le nombre de termes dans le calcul des éléments de matrice (voir partie Méthode, page 11). Il en résulte qu'en VB, il est difficile de faire des calculs précis pour plus de quelques atomes lourds et quelques structures de Lewis. En revanche en QMC la corrélation est introduite en ajoutant devant la fonction d'onde un pré-facteur qui ne dépend que du type d'atomes en jeu, et non du nombre de ceux-ci, et n'augmente donc pas significativement le nombre de paramètres. Ainsi il est testé actuellement le traitement de systèmes corrélés avec une centaine de structures de Lewis.

L'espoir d'une approche QMC des calculs VB (méthode VB-QMC) est donc de pouvoir traiter de plus grosses molécules avec une bonne corrélation, tout en gardant l'aspect intuitif des fonctions d'onde "type structure de Lewis" qu'apporte le Valence Bond. Pour cela, néanmoins, il faut vérifier que les puissants outils interprétatifs du VB sont transférables en QMC. C'est la raison pour laquelle une partie de ce travail a consisté à développer la possibilité de calculer des poids de structures d'une fonction d'onde pendant un calcul Monte-Carlo, pour vérifier que les poids restent cohérents avec la description voulue. De la même manière, il faut être capable, en QMC de calculer des énergies de résonance (pour réaliser à terme des diagramme VB). Pour cela il a été testé la possibilité de calculer en QMC, tout comme en Valence Bond, des énergies de structures séparées (voir 22).

La partie Méthodes reprend des éléments de théorie Valence Bond et Monte-Carlo quantique, ainsi que les détails de calculs nécessaires à la compréhension des données présentées dans la partie Résultats. Dans cette partie Résultats sont communiqués les calculs d'énergies et de poids sur les fonctions d'onde complètes, ainsi que le travail relatif à l'implémentation et au test des poids VB dans le logiciel QMC CHAMP, suivi des résultats obtenus sur les structures séparées.

## 2 Méthodes

### 2.1 Théorie Valence Bond (VB)

#### Une autre mécanique quantique

Aux débuts de la mécanique quantique, là où Hund et Mulliken choisissent d'écrire des fonctions d'onde délocalisées sur la molécule entière, Heitler et London proposent d'utiliser des orbitales localisées et non-orthogonales [2] et écrivent une fonction d'onde "pré-VB" purement covalente que l'on nomme généralement fonction de Heitler-London (HL) :

$$\Psi_{HL} = |a\bar{b}| - |\bar{a}b|$$

pour une molécule diatomique A-B, où  $a$  et  $b$  désignent des orbitales localisées sur les atomes A et B.

Pour faire le parallèle, une fonction d'onde *ab-initio* type Hartree-Fock simple s'écrit avec l'orbitale moléculaire  $\sigma = a + b$  et donne, développée sur la base de structure VB :

$$\Psi_{HF} = |\sigma\bar{\sigma}| = (|a\bar{b}| - |\bar{a}b|) + |a\bar{a}| + |b\bar{b}|$$

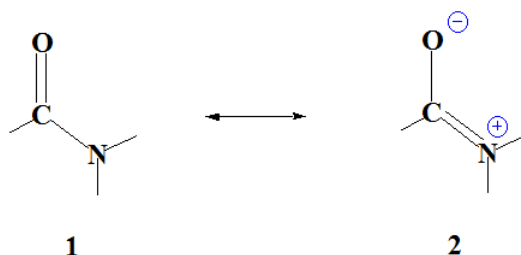
cette fonction d'onde contient donc déjà exactement, et ce à toute distance, une moitié de contribution ionique implicite : les orbitales moléculaires décrivent toute la molécule et peuvent donc décrire un caractère ionique où deux électrons se trouvent sur le même atome. L'expérience montre qu'une bonne description d'une liaison, pourtant, n'est pas une proportion 50%/50% mais plutôt 80% de covalente et 20% de structures ioniques. Les énergies de dissociation sont également mauvaises.

Plus tard Pauling comprend, à la suite des travaux de Lewis, que la superposition d'un caractère covalent et ionique décrit mieux les liaisons [3] : il ajoute donc à la fonction d'onde une partie ionique avec des coefficients optimisables et on commence à parler de "structures".

$$\Psi_{VB} = C_{cov} (|a\bar{b}| - |\bar{a}b|) + C_{ion1} |a\bar{a}| + C_{ion2} |b\bar{b}|$$

*Note : la description avec trois structures correspond en théorie des orbitales moléculaires à un MC-SCF CAS(2,2).*

Une structure est un ensemble de déterminants qui forment une fonction propre de spin et qui est censée mimer l'image chimique d'une structure de Lewis. Ainsi la théorie Valence Bond (VB) est-elle une traduction en mécanique quantique de la vision de Lewis : une fonction d'onde est une combinaison linéaire de structures différentes (figure 1) dans laquelle les paires d'électrons peuvent tour à tour décrire une liaison, une paire libre...



**Fig. 1:** Structures possibles pour décrire une molécule

Au-delà de l'aspect intuitif, la théorie VB permet de dégager facilement des grandeurs telles que l'hybridation, des énergies de résonances, etc.

#### Corrélation en VB

Comme dans les méthodes plus classiques - type Hartree-Fock et post-Hartree-Fock, il existe en VB plusieurs niveaux de description de la corrélation. On présente ici tous les niveaux utilisés dans les calculs,

du niveau le plus simple à la meilleure description possible, appelée SD-BOVB.

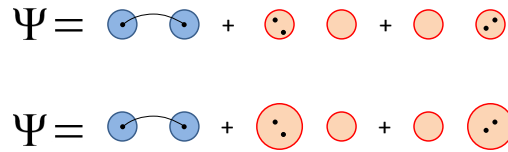
### VBSCF

On cherche à rétablir le poids optimal entre covalent et ionique et par conséquent à représenter correctement l'énergie due à la formation -rupture- d'une liaison et, dans un soucis de compacité, de cette énergie seulement. On distingue donc des orbitales actives (qui participent à la formation des liaisons) et inactives (qui restent constamment occupées).

Tous les paramètres (coefficients des orbitales et des structures) sont optimisés simultanément de manière auto-cohérente afin de minimiser l'énergie (d'où le nom VBSCF pour Valence Bond Self Consistent Field)[4]. Il s'agit en fait d'une généralisation de la méthode MC-SCF, où les orbitales ne sont pas contraintes à l'orthogonalité.

### L-BOVB

On introduit ce que l'on appelle l'effet Breathing Orbitals (BOVB). L'idée est de laisser les orbitales s'adapter à la fluctuation de la charge dans une structure donnée. Considérons l'exemple de la molécule  $F_2$  : une fonction d'onde VBSCF est une combinaison linéaire d'une structure covalente et des deux structures ioniques (figure 2). Lors d'un calcul VBSCF, les orbitales sont les mêmes pour toutes les structures, c'est-à-dire qu'elles sont optimisées pour une situation moyenne. Or on peut s'attendre à ce que le potentiel ressenti par les paires d'électrons d'un fluor de la structure 1 soit différent dans les structures 2 et 3, où il est chargé. Ainsi un calcul VBSCF décrit mal les structures ioniques.



**Fig. 2:** Dessin comparatif : principe des descriptions VBSCF (en haut) et BOVB (en bas). On présente une fonction d'onde mêlant des contributions covalente (en bleu,  $A.-.A$ ) et ioniques (en rouge,  $A-A+$  et  $A+A-$ ). On voit que les orbitales peuvent s'adapter à la charge de l'atome dans le cas de BOVB.

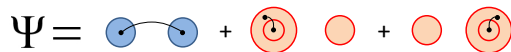
Ce qui manque à l'énergie est ce que l'on appelle de la corrélation dynamique : la contribution due au réarrangement de l'environnement électronique sous l'effet des fluctuations de charge. La solution mise en avant par Hiberty [5] est de donner à chaque structure VB un jeu propre d'orbitales que l'on peut optimiser séparément. Typiquement, la fonction d'onde BOVB la plus simple s'écrirait :

$$\Psi_{BOVB} = C_{cov} (|\bar{a}\bar{b}| - |\bar{a}b|) + C_{ion_1} |a'\bar{a}'| + C_{ion_2} |b'\bar{b}'|$$

Concrètement les orbitales vont se polariser et ajuster leur taille et leur forme en fonction de la charge de leur atome. Les succès de la méthode BOVB [11], confirment que cette manière d'introduire la corrélation dynamique représente assez précisément le phénomène physique. Également, cette méthode n'ajoute pas de déterminants, n'augmente pas la taille de la fonction d'onde qui reste très compacte, au contraire des techniques type post-Hartree-Fock. En revanche chaque structure corrélée démultiplie le nombre de jeux d'orbitales à optimiser, ce qui est très vite couteux en temps de calcul. Il est typiquement difficile de faire un calcul avec une bonne corrélation pour plus de quelques atomes lourds et quelques structures (une douzaine au maximum).

### S-BOVB

La méthode dite Split-BOVB suit la même idée et améliore encore la description des électrons actifs des structures ioniques. On passe d'une description avec des orbitales doublement occupées à une description d'une paire d'électrons couplés en singulet dans deux orbitales différentes localisées sur le même atome. Cette ajout permet de prendre en compte la corrélation radiale entre les électrons appariés (figure 3).



**Fig. 3:** Principe de la description S-BOVB (cf figure 2 pour une légende). On introduit une corrélation supplémentaire entre les électrons d'une même paire.

### SD-BOVB

En effectuant des calculs avec des orbitales strictement localisées, on peut casser des interactions (type hyperconjugaison par exemple ou délocalisation d'une paire libre sur le centre voisin) qui sont susceptibles de compter dans l'énergie du système. Pour améliorer encore la description du système, la méthodologie utilisée consiste à délocaliser les orbitales inactives sur l'ensemble de la molécule. On appelle cet ultime niveau Split Delocalized-BOVB.

*Note : délocaliser les orbitales actives n'aurait pas de sens en VB. Comme en théorie des orbitales moléculaire, cela reviendrait à introduire implicitement un caractère ionique à la liaison, caractère déjà présent explicitement à travers les structures VB ioniques.*

### Structures séparées

Dans l'idée de toujours chercher à comprendre les divers événements physiques qui conduisent à la formation d'une liaison et qui lui donnent son énergie, l'étude des structures séparées est un outil puissant. En théorie Valence Bond, il est aisé de calculer l'énergie associée à des fonctions d'onde incomplètes, c'est-à-dire des fonctions d'onde dont on a retiré un certain nombre de structures. On verra dans la partie Résultats l'utilité de tels calculs.

## 2.2 Quantum Monte-Carlo (QMC)

L'idée du Monte-Carlo Quantique est d'utiliser le formalisme et les procédures déjà connus du Monte-Carlo pour calculer les intégrales d'un calcul de chimie quantique, résoudre l'équation de Schrödinger ou pour calculer directement des observables quantiques (on parle alors de VMC, Variational Monte Carlo). Ces méthodes sont encore peu utilisées car elles sont couteuses en temps de calcul, mais donnent de meilleurs résultats, comme nous le verrons plus loin.

Pour calculer une observable, telle que l'énergie, on part de son expression, par exemple :

$$E = \int dR \Psi(R) \hat{H}(R) \Psi(R)$$

où  $R$  sont les coordonnées électroniques. On peut ré-écrire :

$$E = \int dR \Psi(R) \hat{H}(R) \Psi(R) = \int dR \Psi^2(R) \frac{\hat{H}(R) \Psi(R)}{\Psi(R)} = \int dR \Psi^2(R) E_L(R)$$

où l'on a défini l'énergie locale  $E_L$ .

On peut donc maintenant définir une énergie moyenne comme la moyenne des valeurs de l'énergie en des points  $R_k$  distribués selon la probabilité  $\Psi^2$ , échantillonnée par un algorithme type Métropolis :

$$E_M = \frac{1}{M} \sum_k E_L(R_k) \quad (2.1)$$

Un calcul de Monte-Carlo Quantique est donc un calcul d'observable où un pas Monte-Carlo 'classique' est remplacé par le déplacement d'un électron. Le pas est accepté en fonction de la nouvelle valeur de l'énergie au nouveau point. La valeur finale de l'énergie est une moyenne sur tous les pas effectués. Un avantage majeur de ce type de méthode est la possibilité de rendre le calcul massivement parallèle : plusieurs chaînes de pas différentes peuvent être lancées sur plusieurs processeurs et les données rassemblées par la suite pour calculer la moyenne.

La manière dont les calculs sont faits implique en général de lancer des calculs sur différents "blocs" contenant un nombre défini de pas. Les calculs dans un bloc peuvent être faits sur un même processeur. On définit donc la "durée" d'un calcul Monte-Carlo par un couple de nombres, par exemple, un calcul 1000x100 désigne un calcul fait sur 100 blocs de 1000 pas chacun, soit un total de 100 000 itérations.

Les calculs étant stochastiques, ils sont plus coûteux qu'un calcul analytique, mais les résultats sont aussi meilleurs, ce qui commence à être nécessaire face aux précisions grandissantes des données expérimentales, et le besoin croissant de quantités de référence pour des calculs *ab-initio*. Les meilleurs résultats en Monte-Carlo proviennent de la meilleure convergence par rapport à la base en comparaison à un calcul d'énergie  $E_{FullCI}$  (meilleure énergie possible avec les méthodes type post-Hartree-Fock). Ainsi l'erreur systématique en Monte-Carlo due à l'utilisation d'une base finie est inférieure à l'erreur systématique obtenue avec des méthodes habituelles. En revanche une incertitude statistique autour de l'énergie QMC apparaît, due au fait que l'égalité 2.1 est en fait valable pour un nombre de point  $M$  infini. On améliore donc la valeur moyenne de l'énergie que l'on trouve au prix d'une incertitude à laquelle il faudra porter grande attention.

## VB-QMC

Un des problèmes importants du VB est la non-orthogonalité qui augmente le nombre de termes à calculer pour les éléments de la matrice hamiltonienne et de recouvrement. De plus, la manière d'introduire la corrélation en VB (voir page 11) ne se fait pas en augmentant le nombre de configurations (on garde une fonction d'onde assez compacte), mais en augmentant le nombre d'orbitales (il y a un set d'orbitales par structures). Ainsi chaque structures corrélée démultiplie le nombre de termes de recouvrement à calculer.

Ainsi, si les méthodes QMC sont habituellement coûteuses, on peut espérer qu'elles soient adaptées à un calcul VB. En effet, la manière de calculer l'énergie en QMC (via  $E_L$ ) ne change pas que les orbitales soient orthogonales ou non. De plus, comme nous allons le voir maintenant, la corrélation dynamique n'est pas introduite du tout de la même manière.

## Jastrow

On introduit explicitement une corrélation courte portée, c'est-à-dire une corrélation dynamique, via des fonctions arbitraires factorisées devant la fonction d'onde et qui dépendent des coordonnées des électrons et des noyaux. Ces fonctions sont appelées des fonctions de Jastrow [14].

$$\Psi = e^J \left( \sum_i c_i |\Phi_i\rangle \right)$$

où la somme entre parenthèse peut représenter une fonction d'onde Hartree-Fock, VB, ou autre.

L'idée de base est de remplacer à moindre coût une fonction d'onde purement mono-électronique par une fonction d'onde contenant une contribution multi-particulaire. Le Jastrow le plus simple consiste en fait à améliorer jusqu'à une certaine précision le *cusp* électron-électron et le *cusp* électron-noyau, mais des raffinements sont possibles, notamment la prise en compte de corrélation électron-électron-noyau, c'est-à-dire d'une corrélation radiale différente entre le coeur et la valence.<sup>1</sup>

Le Jastrow que l'on a utilisé [15], s'écrit :

<sup>1</sup>Il existe de nombreux types de Jastrow, et de nombreuses façon de tronquer la portée de la corrélation introduite. Nous avons testé une série de combinaisons de type de Jastrow et de portée d'interaction, avant de se fixer sur le Jastrow du type *isc* = 4 d'Umrigar [15], avec une constante de coupure de  $\kappa = 0.8$ .

$$J = f_{en}(r_{i\alpha}) + f_{ee}(r_{ij}) + f_{een}(r_{ij}, r_{i\alpha}, r_{j\alpha})$$

où les indices  $i$  et  $j$  représentent des électrons et l'indice  $\alpha$  un noyau.

La partie séduisante dans cette approche est que les polynômes  $f_{e-e}$ ,  $f_{e-n}$ , et  $f_{e-e-n}$  traitant chaque corrélation possèdent des paramètres dont le nombre ne dépend que du type d'atomes concernés par la simulation, et non du nombre de ceux-ci.

## Optimisations

On réalise différents calculs QMC au cours de ce travail. Les calculs sans Jastrow sont faits à partir d'une fonction d'onde VBSCF transférée vers un input QMC. On ne ré-optimise ni les orbitales ni les coefficients des structures : ces calculs sont strictement équivalents à un pas de plus VBSCF (et sont d'ailleurs nommés *VBSCF* dans la partie Résultats). Ensuite on introduit un Jastrow avec des paramètres arbitraires, qui ajoute explicitement la corrélation dynamique sur une fonction d'onde VBSCF (au lieu de l'effet "breathing" en VB). Ces paramètres sont optimisés, ainsi que les coefficients des structures (cette méthode est labellisée *J-VBSCF(jc)* dans la partie Résultat). On peut également en plus de tout cela ré-optimiser les orbitales, pour faire un calcul d'optimisation complète, appelé *J-VBSCF(jco)*.

Certains chimistes plus habitués à faire des calculs *ab-initio* pourraient se demander pourquoi on ne réalise pas directement une optimisation complète. L'optimisation des orbitales en QMC n'est pas simple et est une technique assez récente et peu répandue. Beaucoup d'articles sont encore publiés sans optimisation des orbitales. En fait l'optimisation des orbitales est encore sujet à controverse : en théorie des orbitales moléculaire, il n'y a que les orbitales donc il faut les optimiser, évidemment. Mais en QMC, il est souvent pensé que le Jastrow peut suffire à adapter les orbitales en taille et en forme, à travers le terme  $e-n$ .

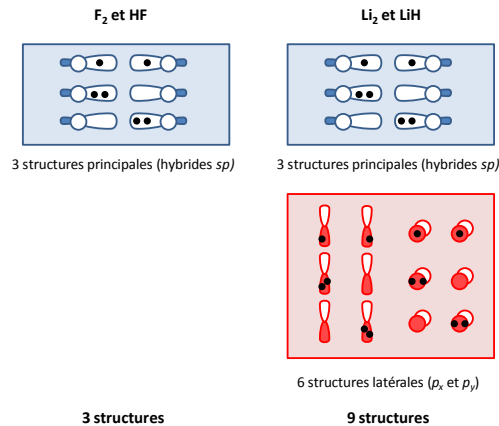
## 2.3 Détails de calculs

Il a été choisi d'effectuer les calculs sur quatre molécules tests :  $Li_2$ ,  $F_2$ , LiH et HF. Ces molécules peuvent paraître simples du point de vue d'un chimiste peu habitué aux calculs quantiques, mais elles ont été choisies car elles constituent des cas exigeants en ce qui concerne la description de leur liaison.  $F_2$  et HF ont une forte corrélation dynamique et ont été choisies pour tester l'utilisation du Jastrow en QMC ;  $Li_2$  et LiH sont un cas limite d'application de la description VB pour lesquels on peut craindre que le Jastrow brouille la différence entre les structures covalente et ioniques. L'idée générale est de délimiter les champs d'application des méthodes et d'évaluer les limites des descriptions.

Les calculs sont effectués à la distance d'équilibre expérimentale. Les calculs VB ont été réalisés avec le programme XMVB de Wu *et al.* [7], et les calculs QMC avec le programme CHAMP de Umrigar *et al.* Des scripts écrits au laboratoire permettent d'interfacer ces deux programmes, et les modifier a constitué une partie du travail de ce stage

Au début de tout calcul VB, il nous faut décider quelle structures seront à prendre en compte. Pour les molécules  $F_2$  et HF, la description classique à trois structures est complète (voir schéma 4). En revanche le lithium possède des orbitales  $2p$  proches en énergie des orbitales  $2s$  et laissées vacantes. Il est envisageable que ces dernières se trouvent peuplées. Aux trois structures principales, on doit donc ajouter des structures que l'on appelle latérales qui utilisent les orbitales  $2p_x$  et  $2p_y$  (voir schéma 4).

Dans les calculs QMC de CHAMP, on utilise des bases de Slater plutôt que leur expansion en Gaussiennes. Ces expansions sont habituellement utilisées en chimie quantiques pour le gain qu'elles apportent en temps de calcul, on les utilise d'ailleurs pour les calculs Gaussian et XMVB. Le passage des bases de Slater aux bases Gaussiennes ne s'accompagne pas de perte notoire dans la description de la fonction d'onde loin du noyau, en revanche la forme du 'cusp' (la zone proche du noyau) est sacrifiée. Or, en QMC, la zone du 'cusp' est une grande source de fluctuations ; la valeur de l'énergie autour du noyau évolue rapidement, ce qui cause un grand nombre de rejet dans les pas Monte-Carlo et une grande erreur statistique. Ceci oblige à allonger le temps de calcul pour obtenir des moyennes stables. Le choix de bases de Slater permet donc de diminuer le temps d'un calcul QMC. Les bases de Slater ont également le bon



**Fig. 4:** Structures utilisées pour tous les calculs de ce travail. Les calculs concernant les molécules  $F_2$  et  $HF$  ne contiennent que trois structures (une covalente et deux ioniques), ceux concernant les molécules  $Li_2$  et  $LiH$  contiennent ces trois structures (en bleu) auxquelles sont ajoutées six structures latérales (en rouge).

comportement asymptotique à l'infini.

Pour le fluor et l'hydrogène, on utilise la base VB1 de Ema *et al.* [8]. Le fait de prendre en compte les structures latérales du lithium oblige à choisir la base avec beaucoup de soin. Après quelques tests on choisit d'utiliser la base VB1 pour les orbitales de cœur et de valence, et la base VB3 de Ema *et al.* [8] pour les orbitales de polarisation, très importantes pour les structures latérales.

## 3 Résultats

### 3.1 Calculs sur fonctions d'onde complètes

On présente dans le tableau 1 les résultats de calculs *ab-initio* sur les molécules tests  $Li_2$ ,  $F_2$ ,  $LiH$ ,  $HF$ , allant du niveau VBSCF au niveau SD-BOVB. Les calculs VB-QMC sont également réalisés à différents niveaux. Les calculs sans Jastrow sont nommés *VBSCF* car ils sont formellement équivalents à des calculs *ab-initio* VBSCF. Les niveaux de calcul où un Jastrow est ajouté sont labellés J-VBSCF(jc) et J-VBSCF(jco). Dans les calculs (jc) on optimise le Jastrow et les coefficients des structures et on optimise les orbitales en plus dans les calculs (jco).

Atomes	Li	F	H	
HF	-7,4326	-99,4108	-0,5000	
J-VBSCF(jc)	-7,47717(9)	-99,6974(5)	-0,49999(2)	
J-VBSCF(jco)	-7,47789(8)	-99,6994(5)	-0,50000(1)	
exact	-7,4781	-99,7339	-0,5000	
Molécules	$Li_2$	$F_2$	LiH	HF
<i>ab-initio</i>				
HF	-14,8711	-198,7552	-7,9866	-100,0616
VBSCF	-14,8928	-198,8194	-8,0108	-100,0735
L-BOVB	-14,8933	-198,8524	-8,0133	-100,0900
S-BOVB	-14,8980	-198,8561	-8,0180	-100,0957
SD-BOVB	-14,8980	-198,8607	-8,0180	-100,1079
QMC				
VBSCF	-14,893(1)	-198,827(6)	-8,012(1)	-100,065(5)
J-VBSCF(jc)	-14,9849(2)	-199,4126(4)	-8,0639(2)	-100,4160(4)
J-VBSCF(jco)	-14,9888(4)	-199,4299(5)	-8,0679(2)	-100,4223(5)
exact	-14,9950	-199,5304	-8,0673	-100,4588
Puits	$Li_2$	$F_2$	LiH	HF
<i>ab-initio</i>				
HF	3,7	-41,6	33,9	94,6
VBSCF	17,3	-1,4	49,1	102,1
L-BOVB	17,6	19,4	50,6	112,5
S-BOVB	20,5	21,6	53,6	116,0
SD-BOVB	20,5	24,5	53,6	123,7
QMC				
VBSCF	17,4(7)	3(4)	49,8(7)	97(3)
J-VBSCF(jc)	19,2(2)	11,2(7)	54,4(1)	137,2(4)
J-VBSCF(jco)	20,7(3)	19,5(7)	56,5(1)	139,9(4)
exact	24,4	39,3	56,0	141,1

**Tab. 1:** Énergies totales (en Hartree) des molécules tests et des atomes correspondants et puits (en kcal/mol) pour des calculs HF, VB et VB-QMC. Les calculs QMC sont réalisés sans Jastrow (alors équivalent à un calcul VBSCF et donc nommé comme tel), et avec Jastrow (J-VBSCF). Entre parenthèse est noté ce que l'on optimise : (jc) pour une optimisation des paramètres du Jastrow et des coefficients des structures, et (jco) lorsque l'on optimise en plus les orbitales. Les énergies exactes de Li,  $Li_2$ , F et  $F_2$  proviennent de [9]. Celle de LiH vient de [10] et celle de HF de [11].

Les données entre parenthèses pour les calculs QMC sont les incertitudes sur le dernier chiffre présenté. En Monte-Carlo, en effet, on estime la valeur d'un objet avec une probabilité que la valeur exacte soit dans la barre d'erreur de 66%, et on peut être sûr à 95% que la valeur exacte est à deux fois la barre d'erreur.



On s'attache d'abord à commenter les énergies totales des calculs *ab-initio*. Pour  $Li_2$ , l'introduction de la corrélation (passage de VBSCF jusqu'à SD-BOVB) fait gagner 5 mHa là où  $F_2$  retrouve plus de 40 mHa. Il a en effet été observé que l'effet "breathing orbitals" est important avec de petites orbitales où le confinement des électrons est plus grand. De la même manière, les orbitales décrivant des paires libres vont augmenter l'effet du passage à L-BOVB. Leurs électrons, plus proches du noyau, subissent les fluctuations de charges de manière plus directe et vont être plus prompt à profiter du changement de taille des orbitales. L'expérience montre que ce dernier effet (corrélation inter-paires libres) est nettement prépondérant dans la contribution de L-BOVB : ainsi l'effet L-BOVB est-il plus important avec le difluor. On retrouve les mêmes tendances avec LiH et HF. L'effet de la délocalisation (SD-BOVB) est nul avec  $Li_2$  et LiH (car il n'y a aucune paire à délocaliser). Il est plutôt important lorsque les orbitales inactives qui sont délocalisées décrivent des paires libres comme c'est le cas avec  $F_2$ , où l'on récupère la répulsion de Pauli en délocalisant les orbitales.

Considérons à présent les énergies totales QMC. La première ligne permet de vérifier que les énergies VBSCF obtenues en QMC sont les mêmes aux barres d'erreur près (voir page précédente) que les calculs VB. A la deuxième ligne, on voit que l'effet du Jastrow est considérable sur l'énergie totale : il fait descendre l'énergie de plus de 50 mHa pour LiH et de presque 0,6 Ha pour  $F_2$ . Ceci montre que le Jastrow seul permet d'introduire la quasi-totalité de la corrélation dynamique, plus même que le permettait les méthodes type BOVB. La dernière ligne illustre l'effet de la seule optimisation des orbitales. Comme mentionné dans la partie Méthodes, l'optimisation des orbitales est souvent pensée comme n'étant pas toujours d'une grande utilité. On voit qu'en fait on gagne quand même des énergies raisonnables, notamment avec le difluor, pour lequel on peut arguer que l'optimisation des orbitales est vraiment nécessaire. Les énergies finales en VB-QMC sont très proches des énergies exactes, beaucoup plus proches que n'importe quel calcul VB. Encore une fois, ceci confirme le rôle du Jastrow dans le traitement de l'énergie de corrélation dynamique totale.

La deuxième partie du tableau présente les puits des mêmes molécules. Les puits des méthodes *ab-initio* sont calculés par rapport à la référence Hartree-Fock donnée en début de tableau. En effet, à distance infinie les structures ioniques disparaissent et il reste une structure covalente décrivant deux atomes neutres infiniment éloignés, ce qui correspond à deux fois un calcul Hartree-Fock d'atomes séparés (un calcul Hartree-Fock de la molécule avec une distance inter-nucléaire infinie contiendrait encore une moitié de contribution ionique, voir page 10, et ne correspond pas à la situation physique de deux atomes neutres isolés). Pour les méthodes type QMC, il faut calculer par rapport à l'énergie d'un atome isolé avec facteur de Jastrow (début de tableau également).

Les puits SD-BOVB sont globalement très bons<sup>2</sup>. Comme mentionné précédemment, les énergies totales en VB sont assez loin des valeurs exactes (plus loin que les énergies VB-QMC), mais l'énergie de liaison par rapport à la référence Hartree-Fock est très bonne. Le puits VBSCF de  $F_2$  ne correspond pas du tout à la valeur exacte : le calcul donne une interaction répulsive entre les deux atomes. Le difluor est en fait connu comme étant un système où une grande partie de l'énergie provient de la corrélation dynamique : le niveau Hartree-Fock donne lui aussi une interaction répulsive. En revanche rajouter l'effet BO (*i.e.* la corrélation dynamique) suffit tout de suite à retrouver, si ce n'est un résultat quantitatif, au moins une interaction attractive. Ce résultat montre que c'est l'effet de "breathing" qui est l'origine physique de cette corrélation manquante en Hartree-Fock. Il s'agit en fait, comme nous le verrons plus loin, d'une liaison un peu particulière, pas vraiment une liaison covalente classique mais une liaison "charge-shift" (voir page 27).

En QMC, toutes les valeurs des puits avec Jastrow sont meilleures ou égales au niveau SD-BOVB. Ce résultat permet de valider la méthodologie J-VBSCF, et de confirmer que le Jastrow introduit une corrélation dynamique suffisante pour décrire ces liaisons. Le fait d'optimiser les orbitales en plus permet d'arriver exactement aux valeurs expérimentales. Il faut tout de même souligner que l'énergie de liaison de  $F_2$  est assez loin de la valeur exacte (il manque 20 kcal/mol). Des calculs-tests ont été réalisés où l'on applique le Jastrow sur une fonction d'onde L-BOVB plutôt que sur une fonction d'onde VB-SCF : l'énergie se trouve un peu améliorée et passe au-dessous de 30 kcal/mol, ce qui est étonnant. *A priori* l'effet "breathing" et le Jastrow devraient être redondants. On montre donc ici que le Jastrow ne fait pas

<sup>2</sup>Les calculs SD-BOVB de HF sont partiellement convergés, car une instabilité se développe dans la fonction d'onde, qui n'est pas optimale à la fin du calcul. Cela explique en partie l'énergie de liaison éloignée de l'énergie exacte (124 kcal/mol contre 141). Ces instabilités ne sont pas rares en BOVB, car seules les paires actives sont corrélées. En revanche avec la méthode J-VBSCF le Jastrow corrèle toutes les paires d'électrons et l'énergie de liaison est très bonne.

exactement le même travail sur la corrélation que l'effet "breathing" : le Jastrow tel qu'il est utilisé n'est pas assez flexible pour introduire de manière différenciée la corrélation de la liaison et des paires libres sur  $F_2$ . Certaines améliorations sont actuellement à l'étude pour mieux décrire ce type de système.

### 3.2 Poids VB en QMC

#### Implémentation des poids

L'idée sous-jacente à tout ce travail étant de se passer complètement des étapes Valence Bond et de faire tout calcul VB entièrement en QMC, le but du stage a été de tester à quel point il est possible de retrouver l'essentiel du pouvoir interprétatif du VB avec la méthode VB-QMC. Un outil de choix est le calcul des poids des différentes structures, qu'il était donc important d'implémenter dans un logiciel de calcul QMC.

La littérature VB, comme dans tout domaine, contient de nombreuses formules de poids. Il a été choisi d'implémenter deux formules différentes pendant ce stage. Ainsi ont été implémentés ce que l'on appelle les poids de Chirgwin-Coulson, les plus utilisés, et les poids de Löwdin. Il est en effet utile d'avoir à disposition plusieurs expressions : un désaccord frappant entre deux est souvent le signe que quelque-chose s'est mal passé dans le calcul (en général deux structures sont redondantes).

Les poids de Chirgwin-Coulson sont définis à partir d'une fonction alternative, *i.e.* à partir, en fait, de la fonction d'onde que l'on normalise. Ainsi on définit :

$$|\bar{\Psi}\rangle = \frac{|\Psi\rangle}{\sqrt{\langle\Psi|\Psi\rangle}}$$

Ce qui permet de définir les poids  $w_i$  tels que :

$$\langle\bar{\Psi}|\bar{\Psi}\rangle = 1 = \frac{\sum_i \sum_j c_i c_j S_{ij}}{\sum_i \sum_j c_i c_j S_{ij}} = \sum_i w_i$$

d'où la formule des poids de Chirgwin-Coulson [12], qui se somment à 1 :

$$w_i = \frac{\sum_j c_i c_j S_{ij}}{\sum_i \sum_j c_i c_j S_{ij}} \quad (3.1)$$

Pour le calcul de ses poids, Löwdin propose de définir une nouvelle base orthogonale, à partir de la base non-orthogonale qui sert au calcul en effectuant une transformation de Löwdin :

$$|\bar{\Psi}_i\rangle = \sum_k (S^{-\frac{1}{2}})_{ik} |\Psi_k\rangle$$

où  $S$  est la matrice des recouvrements. On vérifie que la nouvelle base est bien orthogonale :

$$\begin{aligned} \langle\bar{\Psi}_i|\bar{\Psi}_j\rangle &= \sum_{kl} (S^{-1/2})_{ik} S_{kl} (S^{-1/2})_{jl} \\ &= \sum_{kl} (S^{-1/2})_{ik} S_{kl} (S^{-1/2})_{lj} \\ &= (S^{-1/2} S S^{-1/2})_{ij} \\ &= \delta_{ij} \end{aligned}$$

où l'on utilise successivement le fait que  $S$  est auto-adjoint et symétrique. Ainsi la fonction d'onde s'écrit maintenant :

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle &= \sum_i c_i |\Psi_i\rangle = \sum_i c_i \sum_k (S^{1/2})_{ki} |\bar{\Psi}_k\rangle \\ &= \sum_k \left( \sum_i c_i (S^{1/2})_{ki} \right) |\bar{\Psi}_k\rangle \\ &= \sum_k \bar{c}_k |\bar{\Psi}_k\rangle \end{aligned}$$

ce qui permet de sortir une nouvelle expression de poids à partir des nouveaux coefficients  $\bar{c}_k$  [13] :

$$w_k = \frac{\bar{c}_k^2}{\sum_k \bar{c}_k^2} \quad (3.2)$$

Dans les deux cas on a besoin calculer l'objet  $S_{ij}$  pendant un calcul QMC. On voit ici que, moyennant quelques transformations, il suffit de calculer la moyenne du produit  $\frac{\Psi_i(R)}{\Psi_0(R)} \frac{\Psi_j(R)}{\Psi_0(R)}$  :

$$S_{ij} = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \int dR \frac{\Psi_i(R)}{\Psi_0(R)} \frac{\Psi_j(R)}{\Psi_0(R)} \Psi_0^2(R) = \left\langle \frac{\Psi_i(R)}{\Psi_0(R)} \frac{\Psi_j(R)}{\Psi_0(R)} \right\rangle_{\Psi_0^2} \quad (3.3)$$

où les  $\Psi_i$  contiennent le Jastrow.

Les formules de ces poids ont été implémentées et testées au cours de ce stage dans le logiciel de calcul Monte-Carlo CHAMP.

### Tests de l'implémentation

Il nous faut maintenant évaluer l'erreur que l'on fait sur ces poids, pour pouvoir faire en toute connaissance de cause les interprétations nécessaires. Par exemple on peut chercher à se donner une idée du temps d'auto-corrélation des poids lors d'un calcul QMC. Le temps d'auto-corrélation est le nombre de pas minimum en-dessous duquel la valeur d'un objet calculé à un pas n'est plus indépendante de la valeur de l'objet à l'instant initial (au premier pas Monte-Carlo). Cet outil statistique donne un indice sur le temps au bout duquel la chaîne de pas aléatoires s'équilibre, c'est-à-dire le temps au bout duquel un objet aura environ la même valeur d'un pas à l'autre. C'est une grandeur cruciale pour surveiller une simulation, notamment pour être sûr qu'un bloc contient assez de pas pour que les moyennes qu'on y réalise soient significatives.

On présente dans un premier tableau (tableau 2) le pourcentage d'erreur en fin d'un calcul sur le difluor ( $\% = \frac{\text{erreur}}{\text{valeur}}$ ). On voit qu'un calcul à 1000 pas par bloc sur 10 blocs ne suffit pas à converger les poids de manière suffisante (erreur supérieure à 1% de la valeur pour certains poids). Le deuxième tableau montre qu'en revanche un calcul 1000x100 permet de converger tous les poids. Des tests effectués sur les autres molécules ont donné les mêmes résultats : tous les calculs seront donc effectués sur 1000x100 itérations.

VBSCF	1000x10	Pourcent	VBSCF	1000x100	Pourcent
0,778400	0,776(2)	0,3	0,778400	0,7783(6)	0,1
0,110800	0,109(2)	1,9	0,110800	0,1108(6)	0,5
0,110800	0,115(2)	1,6	0,110800	0,1110(6)	0,5

**Tab. 2:** Recherche du minimum d'itération pour converger les poids des structures de  $F_2$  à moins de 1% d'erreur. Premier (resp. deuxième) tableau : calcul QMC sans Jastrow à 1000x10 (resp. 1000x100) itérations.

Pour évaluer le temps d'auto-corrélation, on descend progressivement le nombre de pas par bloc en gardant constant le nombre total d'itérations (on augmente le nombre de blocs). On cherche à savoir au-delà de quel nombre de pas par bloc les poids ne sont plus convergés sous la barre des 1%. On présente ainsi dans le tableau 3 des calculs 100x1000 et 50x2000.

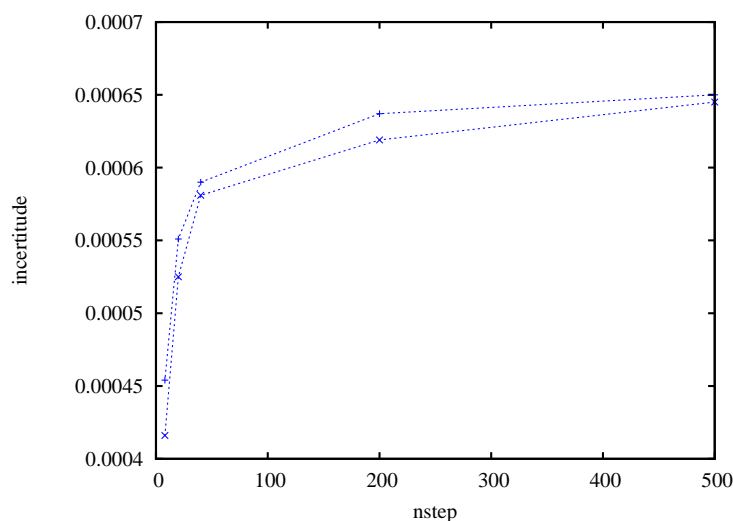
On remarque que descendre jusqu'à 50 pas par bloc n'influe pas sur la valeur des poids obtenus lors du calcul. Le temps d'auto-corrélation est donc en-dessous de 50, ce qui est très bon : peu de calculs de Monte-Carlo Quantique se font à moins de 50 pas par bloc et il est inutile de descendre en dessous.

Le graphique 5 montre de manière plus détaillée l'évolution des incertitudes en fonction du nombre de pas  $n_{step}$  par bloc, toujours à nombre d'itération (nombre de pas par bloc fois nombre de bloc) constant. On voit qu'en dessous d'un certain nombre de pas (environ 50 pas par bloc) l'incertitude est largement sous-estimée. Au delà de ce nombre de pas, on peut considérer que l'incertitude est correctement estimée

VBSCF	100x1000	Pourcent	VBSCF	50x2000	Pourcent
0,778400	0,7781(5)	0,1	0,778400	0,7781(4)	0,1
0,110800	0,1171(4)	0,4	0,110800	0,1171(4)	0,4
0,110800	0,1048(4)	0,4	0,110800	0,1048(4)	0,4

**Tab. 3:** Recherche du temps d'auto-corrélation pour le calcul QMC sans Jastrow des poids des structures de  $F_2$ . Premier tableau : 100x1000 itérations ; deuxième tableau : 50x2000.

et que le calcul des poids est satisfaisant. On peut donc, à nouveau, placer le temps d'auto-corrélation aux environs de 50 pas par bloc.



**Fig. 5:** Évolution des incertitudes des poids des structures (covalente avec un signe '+' et ionique avec signe 'x') pour la molécule  $F_2$ , en VB-QMC sans Jastrow. On voit que l'incertitude est sous-estimée jusqu'à une cinquantaine de pas par bloc, ensuite l'incertitude est correctement estimée. On place donc le temps d'auto-corrélation aux environs de 50 pas par bloc.

## Évolution des poids

Le tableau 4 rassemble les valeurs des poids des structures des molécules  $Li_2$ ,  $F_2$ , LiH et HF pour différentes méthodes de calculs VB et VB-QMC.

Une première analyse intéressante peut être de comparer les poids VBSCF et les poids QMC sans facteur de Jastrow. En effet un calcul VB-QMC sans facteur de Jastrow équivaut strictement en théorie à un calcul VBSCF : l'énergie et les poids doivent être identiques. Les barres d'erreur des poids VB-QMC recouvrent ici les poids VBSCF dans la majorité des cas. Les faibles écarts observés (notamment avec HF) peuvent être attribués au développement en gaussiennes qui est fait dans les calculs *ab-initio* et pas dans les calculs QMC. Ce résultat permet de valider l'implémentation telle qu'elle a été faite. On peut noter que LiH présente un poids négatif : il ne faut pas s'en alarmer, ceci est tout à fait autorisé par la formule de Chirgwin-Coulson pour des structures particulièrement minoritaires.

L'évolution des poids en VB (notamment pour  $F_2$  et HF) va vers une augmentation de l'importance des structures ioniques principales lorsque l'on augmente le niveau de traitement de la corrélation, de VBSCF à S-BOVB. En effet ces structures ioniques sont défavorisées et sous-estimées en VBSCF (dans la réalité : 80% covalente, 20% ionique, voir partie 2.1). À ce niveau, les orbitales sont communes à toutes les structures et s'adaptent plus à la structure covalente majoritaire. En passant au niveau BOVB, les structures ioniques bénéficient de leur propre jeu d'orbitales et voient alors leur description s'améliorer et leur poids augmenter. On peut également observer qu'aucune structure latérale n'est vraiment touchée

Structures	<i>ab-initio</i>			QMC		
	VBSCF	S-BOVB	SD-BOVB	VBSCF	J-VBSCF(jc)	J-VBSCF(jco)
<i>Li<sub>2</sub></i>						
1	0,905880	0,724130	0,726630	0,9046(2)	0,8529(2)	0,849(7)
2	0,015520	0,110540	0,108770	0,01552(1)	0,0459(7)	0,0492(1)
3	0,015520	0,109860	0,109100	0,01547(1)	0,04659(7)	0,0449(1)
4	0,014620	0,013870	0,013890	0,0151(1)	0,0124(1)	0,0119(2)
5	0,008460	0,006930	0,006930	0,00874(8)	0,00787(9)	0,0091(2)
6	0,008460	0,006930	0,006930	0,00866(8)	0,00761(8)	0,0076(1)
7	0,014620	0,013870	0,013930	0,0148(1)	0,012(1)	0,012(2)
8	0,008460	0,006930	0,006890	0,00857(7)	0,0073(9)	0,0085(2)
9	0,008460	0,006930	0,006930	0,00854(7)	0,00742(8)	0,0078(2)
<i>F<sub>2</sub></i>						
1	0,778560	0,699570	0,699900	0,7783(6)	0,6893(1)	0,6924(2)
2	0,110720	0,150210	0,150050	0,1108(6)	0,1557(1)	0,1546(2)
3	0,110720	0,150220	0,150050	0,111(6)	0,155(1)	0,153(2)
<i>LiH</i>						
1	0,83302	0,55154	0,55192	0,8315(2)	0,6811(2)	0,5692(2)
2	0,20494	0,40646	0,40628	0,2059(1)	0,2945(2)	0,4272(2)
3	-0,04529	0,03493	0,03473	-0,04495(4)	0,0202(3)	-0,000331(1)
4	0,00064	0,00057	0,00057	0,00064(1)	0,00044(1)	0,000396(9)
5	0,00259	0,00256	0,00256	0,00262(3)	0,0012(1)	0,00119(1)
6	0,00045	0,00041	0,00041	0,00047(2)	0,00038(1)	0,00040(1)
7	0,00064	0,00057	0,00057	0,00064(1)	0,00059(1)	0,000419(8)
8	0,00259	0,00256	0,00256	0,00270(4)	0,00117(1)	0,00117(2)
9	0,00045	0,00041	0,00041	0,00045(1)	0,00041(1)	0,00035(1)
<i>HF</i>						
1	0,606067	0,64942	0,66722	0,5900(6)	0,4162(2)	0,3811(1)
2	0,02464	0,03786	0,03224	0,02224(8)	0,03772(5)	0,01338(1)
3	0,36865	0,31272	0,30055	0,3877(6)	0,5460(2)	0,6055(1)

**Tab. 4:** Évolution des poids VB et VB-QMC pour les structures des molécules  $Li_2$ ,  $F_2$ ,  $LiH$  et  $HF$ . Les calculs QMC ont été fait sur 1000x100 itérations et sont réalisés sans Jastrow (alors équivalent à un calcul VBSCF et donc nommé comme tel), et avec Jastrow (J-VBSCF). Entre parenthèse est noté ce que l'on optimise : (jc) pour une optimisation des paramètres du Jastrow et des coefficients des structures, et (jco) lorsque l'on optimise en plus les orbitales

par le changement de méthode, et que le niveau SD-BOVB n'apporte pas de lecture supplémentaire sur les poids en général.

Le cas de  $Li_2$  mérite une analyse un petit peu plus attentive. On remarque d'abord que le poids de la structure covalente est très nettement majoritaire, écrasant devant les poids des ioniques. La liaison  $Li_2$  est essentiellement covalente, même si l'ajout de toutes les autres structures est nécessaire pour avoir des résultats qualitatifs. Les poids des structures ioniques augmentent trop au passage à des niveau supérieurs de corrélation. En fait, pour  $Li_2$ , le recouvrement entre la structure covalente et les structures ioniques principales peut atteindre 0,8, là où en général il est inférieur à 0,5 (0,3 pour  $F_2$ ). Ceci montre que  $Li_2$  est en fait un cas limite, comparable aux problèmes que l'on rencontre en VB avec des bases infinies qui décrivent tout l'espace : les covalentes suffisent à décrire un certain caractère ionique et les ioniques sont donc redondantes et se mélangent avec la covalente, d'où leur faible poids.

De manière générale, l'évolution des poids en VB-QMC suit la même ligne que les poids VB, c'est-à-dire que le poids des structures ioniques augmentent avec la description de la corrélation. Ceci est notamment frappant pour la molécule  $F_2$ , où les poids de S-BOVB et du QMC sont similaires dès l'apparition.

rition du Jastrow. Ceci montre bien, d'une part que le VB-QMC traite la même corrélation que le VB, et surtout qu'il n'y a pas de mélange des structures puisque que les poids restent bien définis : les structures ioniques ne sont pas utilisées pour améliorer la corrélation de la structure covalente. Ceci est déjà un bon espoir pour le traitement de structures séparées en VB-QMC, présenté dans la section suivante.

La ionique minoritaire de HF voit son poids descendre en SD-BOVB par rapport à L-BOVB ce qui est anormal. En effet, on améliore sa description par rapport à L-BOVB : l'évolution devrait être inverse... Cela est probablement dû au fait que la fonction n'a été que partiellement convergée (voir page 17). L'évolution des poids en J-VBSCF paraît plus conforme à ce que l'on attend.

Pour LiH, on voit apparaître la corrélation dans la valeur des poids en deux étapes : c'est au moment d'optimiser les orbitales que l'on voit des poids correspondant à une situation de bonne corrélation. De la même manière, les poids J-VBSCF(jc) de  $Li_2$  se situent entre les poids VBSCF et S-BOVB. Il n'est pas évident que les poids S-BOVB soient les poids à prendre comme référence. En effet il n'est pas peu commun qu'en BOVB les structures qui étaient très minoritaires soient utilisées, justement dans les cas de forts recouvrements comme  $Li_2$ , pour améliorer la description de la structure majoritaire. Ainsi les structures minoritaires peuvent perdre leur identité et leurs poids peuvent être sans signification. L'interprétation reste ouverte, mais on peut espérer qu'en QMC, où c'est le Jastrow qui introduit la corrélation, les structures minoritaires ne soient pas sacrifiées et que leurs poids soient cohérents.

L'analyse des poids des structures de ces molécules constitue déjà un bon test qui permet de comprendre les limites du VB dans certains cas, et permet de confirmer que la méthodologie VB-QMC est robuste. La prochaine section s'intéresse au calcul de structures séparées, test plus exigeant encore qui va permettre de pousser les conclusions de cette partie.

### 3.3 Structures séparées

On revient ici sur le calcul de l'énergie associée à des fonctions d'onde incomplètes, c'est-à-dire des fonctions d'onde dont on a retiré un certain nombre de structures. On peut par exemple retirer les structures ioniques et calculer l'énergie du système ne contenant plus que des structures covalentes, ou inversement. On peut également calculer ce que l'on appelle un état quasi-classique, qui correspond à une liaison covalente rompue. Comme expliqué plus haut (page 10), une structure covalente est décrite par deux déterminants, un état quasi-classique est composé d'un seul de ces deux déterminants, voir figure 6 :



**Fig. 6:** Contrairement à une liaison covalente (à gauche), un état quasi-classique (à droite) décrit un système auquel on interdit l'échange d'électron responsable de la liaison chimique en mécanique quantique (d'où le nom "quasi-classique"). Il décrit une liaison rompue avec une géométrie (une distance inter-nucléaire) inchangée.

Au cours de ce travail, on donne des noms aux différences d'énergie intéressantes entre ces différentes fonctions d'onde :

**Énergie quasi-classique** ( $E_{qc}$ ) est la différence d'énergie entre l'état quasi-classique et l'énergie à distance infinie. Il s'agit en fait des attractions ou répulsions électroniques brutes qui apparaissent lorsque l'on rapproche les atomes sans former la liaison.

**Énergie covalente** ( $D_E$  covalente) est la différence entre un état quasi-classique et l'énergie d'une structure séparée exclusivement covalente. Il s'agit de l'énergie récupérée en formant la liaison purement covalente type Heitler-London, c'est-à-dire en autorisant l'échange d'électron entre atomes.

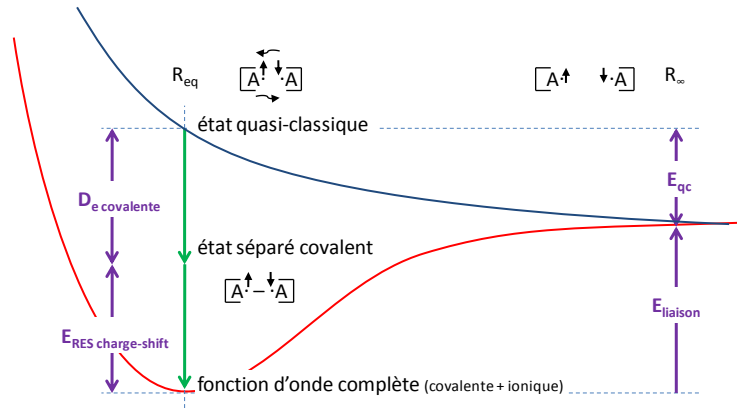
**Énergie de résonance charge-shift** ( $E_{RES}$  charge-shift) est la différence entre une structure séparée covalente et la fonction d'onde complète (structures covalente et ioniques). Il s'agit du gain d'énergie

que l'on trouve en ajoutant les structures ioniques dont la description a besoin pour être complète.

Cette énergie de résonance est prépondérante dans l'énergie de certaines liaisons (comme  $F_2$ , voir page 27), ce qui a des conséquences sur leur réactivité. Le terme "charge-shift" a été introduit dans les années 1990s par Shaik [6] pour discerner ces liaisons des liaisons covalentes classiques.

On cherche à décomposer l'énergie de liaison des molécules diatomiques en contributions de ces différences. On peut ainsi voir que l'énergie de liaison peut s'écrire (voir schéma 7) :

$$\begin{aligned} E_{\text{liaison}} &= (E_{\infty} - E_{\text{quasi-classique}}) + (E_{\text{quasi-classique}} - E_{\text{covalente}}) + (E_{\text{covalente}} - E_{\text{complète}}) \\ E_{\text{liaison}} &= E_{qc} + D_{\text{E covalente}} + E_{\text{RES charge-shift}} \end{aligned}$$



**Fig. 7:** Décomposition d'une énergie de liaison en différentes contributions. On rapproche les atomes d'une distance infinie : on perd l'énergie  $E_{qc}$ . L'état quasi-classique est à la distance d'équilibre mais ne contient que les énergies d'interaction attractives ou répulsives (figurée par les flèches noires en vaguelettes). La structure séparée permet de récupérer l'énergie de la liaison uniquement covalente, et en rajoutant les structures ioniques, on retrouve l'énergie de résonance entre structures.

On présente des calculs de structures séparées VB et on vérifie qu'il est possible de calculer de tels états en VB-QMC avant de présenter une étude de l'évolution des différentes contributions en fonction des méthodes utilisées, en VB et en VB-QMC, de manière à évaluer le comportement de chaque méthode.

Ces calculs effectués en VB ne sont pas surprenants : on retrouve bien une décomposition de l'énergie de liaison en différentes contributions. On montre dans le tableau 5 les écarts d'énergie entre les fonctions d'onde incomplètes et la fonction d'onde totale. Le tableau 6 montre les grandeurs intéressantes que l'on peut retirer de ce genre de calculs (voir page 22).

Tout d'abord il est bon de préciser que l'on ne présente pas les énergies des fonctions d'onde à structures séparées, seulement la différences d'énergie avec la fonction d'onde totale correspondante. Ces énergies subissent une chute impressionnante (supérieure à 0.5 Ha pour  $F_2$ ) entre les calculs VB et QMC. La chute est beaucoup plus faible avec les fonctions d'onde comportant plusieurs structures, comme  $Li_2$  et  $LiH$  qui ont des structures latérales). On pourrait craindre à un effondrement variationnel des structures séparées, mais les écarts d'énergie ne représentent en fait que de faibles pourcentages de la valeur des énergies totales. Il s'agit donc juste de la corrélation et non de l'éventuel effondrement que l'on redoutait. Le fait que la chute en énergie est plus visible en QMC vient du fait que la corrélation y est introduite par le Jastrow, qui est apparemment déjà efficace même avec une seule structure. En VB, la corrélation n'est pas introduite pour une seule structure : l'effet "BOVB" et *a posteriori* les effets de 'Split' n'interviennent qu'avec plusieurs structures.

energies (mHa)	<i>ab-initio</i>			
	$Li_2$	$F_2$	LiH	HF
	VBSCF			
quasi-classique	19	170	72	336
ionique	26	494	31	158
tout ionique	11	442	26	124
covalente	4	80	12	96
	SD-BOVB			
quasi-classique	24	208	80	366
ionique	28	517	27	163
tout ionique	8	364	17	85
covalente	9	117	19	124
	QMC			
energies (mHa)	$Li_2$	$F_2$	LiH	HF
	J-VBSCF(jc)			
quasi-classique	16	200	70	375
ionique	19	513	16	785
tout ionique	8	377	11	45
covalente	2	113	6	143
	J-VBSCF(jco)			
quasi-classique	12	#	23	149
ionique	13	#	9	212
tout ionique	5	#	5	15
covalente	2	#	2	25

**Tab. 5:** Écarts d'énergie entre les structures séparées quasi-classique, ionique, tout ionique et covalente, en mHa, par rapport à la fonction d'onde complète. Les calculs QMC sont réalisés sans Jastrow (alors équivalent à un calcul VBSCF et donc nommé comme tel), et avec Jastrow (J-VBSCF). Entre parenthèse est noté ce que l'on optimise : (jc) pour une optimisation des paramètres du Jastrow et des coefficients des structures, et (jco) lorsque l'on optimise en plus les orbitales. Les calculs sur  $F_2$  ne sont pas convergés.



Les écarts d'énergie des fonctions d'onde *ab-initio* vont servir de référence pour étudier le comportement des écarts en VB-QMC. On peut néanmoins souligner que les ioniques de  $F_2$  et HF sont très élevées alors que celles de  $Li_2$  sont très proches de la fonction d'onde purement covalente. On peut noter également que les structures purement ioniques et purement covalente de  $Li_2$  échangent de position au passage de VBSCF à S-BOVB. En fait toutes les structures finissent par se mélanger et par se rapprocher. Comme déjà mentionné plus haut (voir page 21),  $Li_2$  est un cas limite, physiquement majoritairement covalent, où la description VB échoue. Concrètement la structure covalente suffit à bien décrire le système, et rajouter les ioniques est superflu dès le niveau VBSCF (visible déjà dans les puits).

Les molécules  $F_2$  et HF gardent le même ordonnancement dans les structures au passage en QMC, et les écarts au niveau J-VBSCF(jco) sont globalement comparables au niveau SD-BOVB (avec éventuellement une stabilisation des ioniques grâce au Jastrow). Pour  $Li_2$  il est encore plus marquant que la covalente suffit à décrire le système. La précision de la description covalente est meilleure en VB-QMC qu'en Valence Bond : le Jastrow introduit déjà bien la corrélation électronique pour des fonctions d'onde à structures uniques. Pour LiH également, le VB-QMC dévoile une redondance entre les structures. En VB,  $Li_2$  et LiH sont données majoritairement comme covalente, mais les calculs J-VBSCF révèlent la limite dans la description VB qui est incapable de donner clairement un caractère ionique ou covalent à la liaison. D'autres méthodes interprétatives (du type ELF par exemple) ont déjà défini LiH comme étant purement ionique.

Il serait intéressant d'implémenter les recouvrements entre structures en VB-QMC dans CHAMP, comme cela se fait dans le logiciel de calcul Valence Bond XMVB, pour vérifier que les structures covalentes et ioniques de  $Li_2$  ne décrivent pas en fait la même chose. On rappelle qu'en BOVB, le recouvrement pour  $Li_2$  entre la structure covalente principale et les ioniques principales atteint 0,8, pour  $F_2$  il n'est que de 0,3 (voir page 21).  $Li_2$  n'est en fait presque que covalent, comme on va le voir juste après.

energies (kcal/mol)	<i>ab-initio</i>			
	$Li_2$	$F_2$	LiH	HF
VBSCF				
$E_{qc}$	5,1849	-108,2765	3,8250	-108,8722
$D_E$ covalente	9,4961	56,5781	37,5319	150,9291
$E_{RES}$ cs	2,6343	50,3143	7,7428	60,0382
$E_{liaison}$	17,3152	-1,3841	49,0998	102,0950
SD-BOVB				
$E_{qc}$	5,1849	-105,8449	3,2233	-106,0679
$D_E$ covalente	9,4961	56,6735	38,1331	152,1345
$E_{RES}$ cs	5,8634	73,7141	12,2258	77,7251
$E_{liaison}$	20,5444	24,5426	53,5821	123,7918
energies (kcal/mol)	QMC			
	$Li_2$	$F_2$	LiH	HF
J-VBSCF(jc)				
$E_{qc}$	8,8234	-114,3600	10,2540	-98,2440
$D_E$ covalente	8,9106	54,6560	40,4743	145,8958
$E_{RES}$ cs	1,4290	70,9157	3,6720	89,5535
$E_{liaison}$	19,1631	11,2118	54,04003	137,2053
J-VBSCF(jco)				
$E_{qc}$	13,1902	#	42,1749	46,4357
$D_E$ covalente	6,3378	#	13,3032	77,5601
$E_{RES}$ cs	1,1717	#	0,9822	15,8760
$E_{liaison}$	20,6998	#	56,4603	139,8718

**Tab. 6:** Grandeurs d'intérêt (cf page 22), en kcal/mol, résultant de calculs de structures séparées en VB et en VB-QMC. Les calculs QMC sont réalisés sans Jastrow (alors équivalent à un calcul VBSCF et donc nommé comme tel), et avec Jastrow (J-VBSCF). Entre parenthèse est noté ce que l'on optimise : (jc) pour une optimisation des paramètres du Jastrow et des coefficients des structures, et (jco) lorsque l'on optimise en plus les orbitales. Les calculs sur  $F_2$  ne sont pas convergés.

On retrouve, comme prévu, des grandeurs issues des calculs *ab-initio* qui vont aider à comprendre plus la physique de la formation de ces liaisons. Une première remarque est que l'énergie  $E_{qc}$  est attractive pour  $Li_2$  et  $LiH$  : il n'y a pas de répulsion en fait entre ces atomes, juste l'attraction classique. Pour  $F_2$  et  $HF$ , en revanche, cette attraction est masquée par la répulsion de paires (assimilable à l'effet LPBWE) et rend cette contribution négative (voir schéma 7). Au passage de VB-SCF à S-BOVB, aucunes des énergies ne sont modifiées sauf l'énergie de la fonction totale qui est stabilisée. Ainsi seule l'énergie de "charge-shift" augmente, les autres fonctions d'onde ne permettent pas d'introduire la corrélation car elles sont mono-structurales. Pour  $F_2$  c'est cette augmentation qui assure une description acceptable de la liaison. C'est à ce moment là, en améliorant la description de l'énergie de résonance charge-shift, que l'on passe d'une interaction répulsive à une attraction. C'est la raison pour laquelle  $F_2$  est classée à part par Shaik comme une liaison dite "charge-shift". Pour  $Li_2$ ,  $LiH$  et  $HF$ , au contraire, c'est la contribution de l'énergie  $D_E$  covalente qui est majoritairement responsable de l'énergie de liaison, c'est-à-dire la contribution de la structure purement covalente.

On s'intéresse à présent aux grandeurs d'intérêt obtenues en VB-QMC, dernier test effectué pendant ce travail pour juger cette méthode. Pour  $Li_2$ , on voit (comme avec les poids) qu'en J-VBSCF(jco) l'énergie quasi-classique descend un peu trop bas comparée aux niveaux VB. Comme on l'a déjà maintes fois répété au cours de ce travail,  $Li_2$  est un cas limite où les descriptions se brouillent systématiquement. En revanche, l'énergie  $E_{qc}$  de  $LiH$  augmente assez anormalement en J-VBSCF(jc) (comparée à BOVB), et explose en (jco) : la structure quasi-classique s'effondre sur la covalente. De la même manière, l'énergie de résonance CS s'effondre, ce qui veut dire qu'avec une seule covalente on retrouve l'énergie accessible avec les ioniques. On peut cependant trouver des voies pour éviter de tels effondrements, notamment essayer de faire des calculs avec un Jastrow à deux corps seulement, pour voir s'il est possible de stabiliser les structures indépendantes. On peut essayer d'utiliser des bases avec un pseudo-potential pour le coeur, pour éviter certaines fluctuations, et moins de flexibilité pour éviter de rester "bloqué" sur une certaine structure. Sinon cela ne marche pas, il faudra conclure que ce test montre qu'il n'est pas possible en VB-QMC de calculer des structures séparées pour  $LiH$ .  $HF$  suit le même destin. En revanche l'optimisation intermédiaire (jc) donne des résultats concordant avec le VB (beaucoup plus que les résultats avec optimisation d'orbitales, qui s'effondrent).

La conclusion est apparemment que le calcul de structures séparées ne marche en VB-QMC lorsque l'on optimise les orbitales. Il faudrait vérifier la méthodologie de passage des calculs XMVB à CHAMP pour la ré-optimisation des orbitales pour être sûr que le problème est intrinsèque à la méthode VB-QMC. Il peut aussi s'agir d'un cas particulier des liaisons courtes impliquant l'hydrogène, ou bien des systèmes à deux électrons de valence ( $Li_2$ ,  $LiH$ ,) où le Jastrow a trop de flexibilité. Pour bien conclure ce travail il faudrait faire tous ces mêmes calculs sur d'autres systèmes (liaison  $\sigma$  et  $\pi$  C-C, liaison C-H...) pour critiquer et mettre en perspective les conclusions actuelles. Tous ces calculs étaient prévus dans le plan de travail, mais il y a eu de gros travaux périphériques d'interfaçage et de programmation, ce qui nous a forcé à nous concentrer sur ces molécules tests capables de remettre en question les limites des théories et de rentrer au coeur du problème.

## 4 Conclusion

Les travaux de ce stage ont permis de montrer que le VB-QMC, c'est-à-dire le couplage du Monte-Carlo quantique comme outil de calcul avec des fonctions d'onde issues de théories Valence Bond, pouvait être considéré comme une méthode Valence Bond corrélée à part entière, ce qui ouvre de nombreuses et prometteuses voies pour de futures études.

Dans un premier temps, les calculs de poids de structures VB ont été implémentés dans le logiciel de Monte-Carlo quantique CHAMP, ce qui a demandé la maîtrise de la structure et du code de CHAMP. Les tests réalisés sur les poids ont permis de montrer le succès de l'implémentation et les conclusions tirées à partir de leurs données ont montré que la méthode VB-QMC gardait l'intégrité des structures covalente et ioniques au sein d'un calcul QMC. À la suite de ce travail, des séries de calculs ont été réalisées sur des molécules modèles, à différents niveaux VB ainsi qu'en QMC, pour explorer la possibilité de calculer des fonctions diabatiques. Les fonctions diabatiques décrivent des structures VB séparées, c'est-à-dire qu'elles décrivent la structure électronique d'un état qui ne change pas le long d'une certaine évolution, typiquement la structure électronique d'un réactif ou d'un produit fixé le long d'une réaction. La conclusion concernant cette partie du travail est plus nuancée et appelle d'autres tests, mais il semble qu'il est possible de calculer certains états diabatiques à un niveau intermédiaire d'optimisation, mais que l'optimisation complète de fonctions d'onde diabatiques réclame une attention particulière.

Être capable de calculer des états diabatiques en utilisant un calcul QMC est crucial pour ouvrir vraiment les perspectives du VB-QMC. En effet le calcul de tels états pourra permettre de faire des diagrammes VB en QMC. En fait, l'implémentation des poids a aussi été pensée dans la même optique : être capable de vérifier l'intégrité des différentes structures VB au cours d'un calcul QMC. En effet, l'alternative d'utiliser du QMC pour des calculs VB ne sera pas aussi utile et aussi répandue si elle ne permet pas d'utiliser les outils interprétatifs simples et puissants apportés par la théorie Valence Bond (type diagramme VB, calcul d'énergies de résonances, etc...).

Ce stage a apporté des indications supplémentaires quant aux promesses et aux limites portées par la méthode VB-QMC. Dans un travail prochain, il sera bon de continuer l'étude des fonctions diabatiques, notamment vérifier les interfaces XMVB/CHAMP et tester l'utilisation de Jastrow à deux corps ou même l'implémentation d'un Jastrow localisé dans CHAMP.

## Références

- [1] P. C. Hiberty, S. S. Shaik, *A Chemist's Guide to Valence Bond Theory*, Wiley, 2008
- [2] H. Heitler, F. London, *Z. Phys.*, **44**, 455 (1927).
- [3] (a) L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 1367 (1931) ; (b) L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 998 (1932) ; (c) L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3570 (1932) ; (d) L. Pauling, *The nature of the chemical bond*, 3rd edn. Cornell University Press, Ithaca, NY (1960).
- [4] J. H. Van Lenthe, G. G. Balint-Kurti, *Chem. Phys. Lett.*, **76**, 138 (1980).
- [5] (a) P. C. Hiberty, J.P. Flament, E. Noizet, *Chem. Phys. Lett.*, 189-259 (1992). et [1]
- [6] S. Shaik, D. Danovich, B. Silvi, D. Lauvergnat, P. C. Hiberty, *Chem. Eur. J.*, **11**, 6358 (2005).
- [7] Lingchun Song, Yirong Mo, Qianer Zhang, Wei Wu, *J. Comput. Chem.*, **26**, 514 (2005).
- [8] J. F. Rico, R. Lopez, A. Aguado, I. Ema, G. Ramirez, *J. Comput. Chem.*, **19**, 1284 (1998)
- [9] S. J. Chakravorty, S. R. Gwaltney, E. R. Davidson, F. A. Parpia, and C.F. Fischer, *Phys. Rev. A* **47**, 3649 (3).
- [10] M. W. Chase, Jr., *NIST-JANAF Tables*, 4th ed., *J. Phys. Chem. Ref. Data Monogr.* **9**, Suppl. 1 (1998).
- [11] K. P. Huber and G. Herzberg, in *Molecular Spectra and Molecular Structure : Constants of Diatomic Molecules*, **4** (1979).
- [12] H. B. Chirgwin, C. A. Coulson, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A*, **2**, 196 (1950).
- [13] P. O. Löwdin, *Arkiv. Mat. Astr. Fysik*, **35A**, 9 (1947).
- [14] J. W. Moskowitz, K. E Schmidt, *J. Comput. Phys*, **93**, 4172 (1990).
- [15] C. Filippi, C. J. Umrigar, *J. Chem. Phys*, **105**, 213 (1996), A. D. Güçlü, G. S. Jeon, C. J. Umrigar, J. K. Jain, *Phys. Rev. B*, **72**, 205327 (2005).