

Master Chimie Paris Centre
Chimie Analytique Physique et Théorique

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

Soutenance de stage NC900

Bastien Mussard

Encadrants :

Benoit Braida et Julien Toulouse


Laboratoire de Chimie Théorique, Université Pierre et Marie Curie

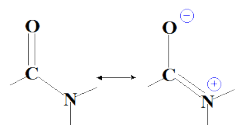
Le Valence Bond et le Quantum Monte Carlo

Une théorie d'orbitales localisées


$$\left[\begin{array}{c} \text{orbitales moléculaires} \\ \Psi_{HF} = |\sigma\bar{\sigma}| = (|a\bar{b}| - |\bar{a}b|) + |a\bar{a}| + |b\bar{b}| \end{array} \right]$$

orbitales localisées

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




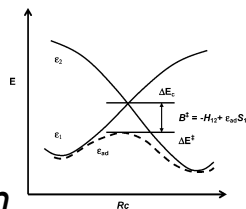
+ structures de Lewis

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


Intérêt

- Bonne énergie de dissociation
- Outils interprétatifs

→ énergies de résonance
→ diagramme VB (réactivité)



Une méthode de calcul stochastique

énergie estimée par échantillonnage Métropolis

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

On échantillonne des points R de l'espace avec une densité de probabilité Ψ^2 .

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

Intérêt

- Flexibilité de Ψ (meilleure précision)
- Parallélisation facile
- Confronter précision expérimentale
- Référence *ab-initio*

Introduire la corrélation dynamique

En Valence Bond

$$\left[\text{VBSCF: } \Psi = \text{blue pair} + \text{red pair} + \text{orange pair} \right]$$

L-BOVB

effet 'breathing orbitals'

$$C_{\text{cov}} (|a\bar{b}| - |\bar{a}b|) + C_{\text{ion}_1} |a'a'| + C_{\text{ion}_2} |b'b'|$$

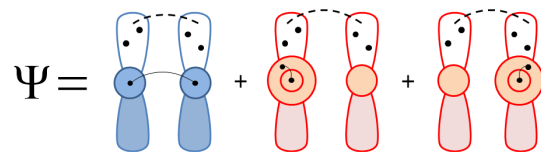


S-BOVB

$$\Psi = \text{blue pair} + \text{red pair with radial correlation} + \text{orange pair with radial correlation}$$

rajoute une corrélation radiale entre les deux électrons d'une paire

SD-BOVB



délocalise les orbitales inactives

Chaque structure corrélée dédouble le nombre d'orbitales à optimiser !

En Quantum Monte Carlo

Jastrow

factorisé devant la fonction d'onde
introduit explicitement certaines corrélations

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

L'idée : remplacer une fonction d'onde mono-électronique par une fonction multi-corps.

J contient des termes e-e, e-n, e-e-n :

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

améliore
cusp
e-n

améliore
cusp
e-e

corrélacion
radiale

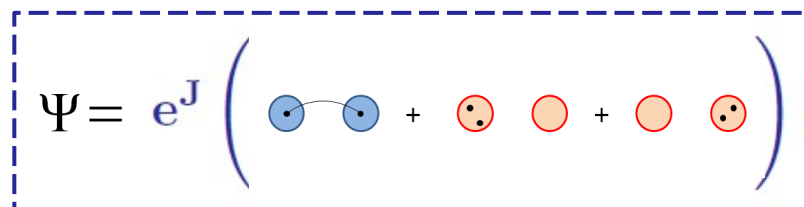
Le nombre de paramètres ne dépend que du nombre de type d'atomes !

L'espoir : VB-QMC

**Mixer deux méthodes
couteuses ?**

L'idée :

utiliser une fonction d'onde VB-SCF... .. dans un calcul QMC



Corrélation statique : introduite à peu de frais par la fonction d'onde VB

Efficacité : problème de non-orthogonalité disparaît

grandes bases ne sont plus nécessaires pour une bonne précision

STAGE M2S2

Problématique : conserver les outils interprétatifs Valence Bond

Implémenter des calculs de poids :

évaluer la nature physique d'une liaison (covalente, ionique,
« charge-shift »)

Étude de structures séparées

comprendre précisément les liaisons chimiques

à terme : diagramme VB (un outil VB puissant)

Fonctions d'onde complètes

Énergies totales

Puits

- Effet de BO
- Effet de délocalisation
- Effet du Jastrow
- Effet de l'optimisation des orbitales

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
	<i>QMC</i>			
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

Table : énergies (en Ha) pour des calculs VB et VB-QMC

Fonctions d'onde complètes

Énergies totales

Puits

- SD-BOVB : bon
- QMC : presque exacts

- E_2 : répulsif
- ajout de BO suffit : liaison particulière
- QMC assez loin de valeur exp
→ amélioration à l'étude

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

Table : puits (en kcal/mol) pour des calculs VB et VB-QMC

Poids des structures

L'implémentation

Lire, comprendre, écrire dans le code CHAMP
(logiciel de calcul QMC d'Umrigar)

Formules de Chirgwin-Coulson et de Löwdin,
adaptées pour un calcul QMC

$$w_i = \frac{\sum_j c_i c_j S_{ij}}{\sum_i \sum_j c_i c_j S_{ij}}$$

Premiers tests : vérification de l'estimation de
l'incertitude, etc... → **CONCLUANTS !**

Test numérique

Fonction d'onde VBSCF, en VB et en QMC

(faibles écarts dus aux bases)

Structures	<i>ab-initio</i> VBSCF	QMC VBSCF
	<i>Li₂</i>	<i>Li₂</i>
1	0,905880	0,9047(2)
2	0,015520	0,01551(1)
3	0,015520	0,01550(1)
4	0,014620	0,01500(8)
5	0,008460	0,00871(6)
6	0,008460	0,00861(6)
7	0,014620	0,01484(7)
8	0,008460	0,00861(5)
9	0,008460	0,00854(5)
	<i>F₂</i>	<i>F₂</i>
1	0,778560	0,7783(6)
2	0,110720	0,1108(6)
3	0,110720	0,1110(6)

Poids des structures

Evolution des poids

Li2

F2

covalente ultra-majoritaire

- ioniques augmentent trop
- en fait les structures se mélangent

Structures	<i>ab-initio</i>		QMC
	VBSCF	SD-BOVB	J-VBSCF(jco)
1	0,905880	0,726630	0,8490(7)
2	0,015520	0,108770	0,0492(1)
3	0,015520	0,109100	0,0449(1)
4	0,014620	0,013890	0,0119(3)
5	0,008460	0,006930	0,0091(2)
6	0,008460	0,006930	0,0076(2)
7	0,014620	0,013930	0,0120(3)
8	0,008460	0,006890	0,0085(2)
9	0,008460	0,006930	0,0078(2)

Table : comparaison de l'évolution des poids entre différents niveaux de corrélation en VB et un calcul VB-QMC totalement optimisé

Poids des structures

Evolution des poids

Li2

F2

- ioniques augmentent

même corrélation traitée par Jastrow

pas de mélange des structures

Structures	<i>ab-initio</i>		QMC
	VBSCF	SD-BOVB	J-VBSCF(jco)
1	0,778560	0,699900	0,6924(2)
2	0,110720	0,150050	0,1546(2)
3	0,110720	0,150050	0,1530(2)

Table : comparaison de l'évolution des poids entre différents niveaux de corrélation en VB et un calcul VB-QMC totalement optimisé

Structures séparées

Différentes structures séparées

Covalente, ioniques, tout ioniques

État quasi-classique :

liaison covalente : deux déterminants

état quasi-classique : un seul de ces deux là

$$|a\bar{b}| - |\bar{a}b|$$



Premier tests : écarts d'énergies

VB :

- ioniques : hautes pour F_2
- proches de la covalente pour Li_2 et se mélangent à nouveau : cas limite

QMC :

structures de F_2 gardent le même ordonnement

- écart (jc) comparable à SD-BOVB
- pas d'effondrement en (jco)
- Li_2 : plus marquant encore
- covalente décrit encore mieux le système à elle seule
- pas inquiétant

energies (mHa)	<i>ab-initio</i>	
	Li_2	F_2
SD-BOVB		
quasi-classique	24	208
ionique	28	517
tout ionique	8	364
covalente	9	117
energies (mHa)	QMC	
	Li_2	F_2
J-VBSCF(jc)		
quasi-classique	16,5(4)	200,1(7)
ionique	19,3(4)	513,0(7)
tout ionique	7,7(4)	377,1(7)
covalente	2,3(3)	113,0(7)
J-VBSCF(jco)		
quasi-classique	12,0(7)	155,6(8)
ionique	13,0(7)	365,9(8)
tout ionique	4,6(6)	191,7(8)
covalente	1,9(6)	52,2(8)

Table : écarts d'énergie entre les structures séparées et la fonction d'onde complète.

Structures séparées

Différentes structures séparées

Covalente, ioniques, tout ioniques

État quasi-classique :

liaison covalente : deux déterminants

état quasi-classique : un seul de ces deux là

$$|a\bar{b}| - |\bar{a}b|$$



Premier tests : écarts d'énergies

Molécules type A-H

- Structures tiennent au niveau (jc)
- Optimisation des orbitales cause un effondrement

Idées

bases plus compactes (Gaussienne double-zéta)

Jastrow adapté au VB (i.e. localisé strictement)

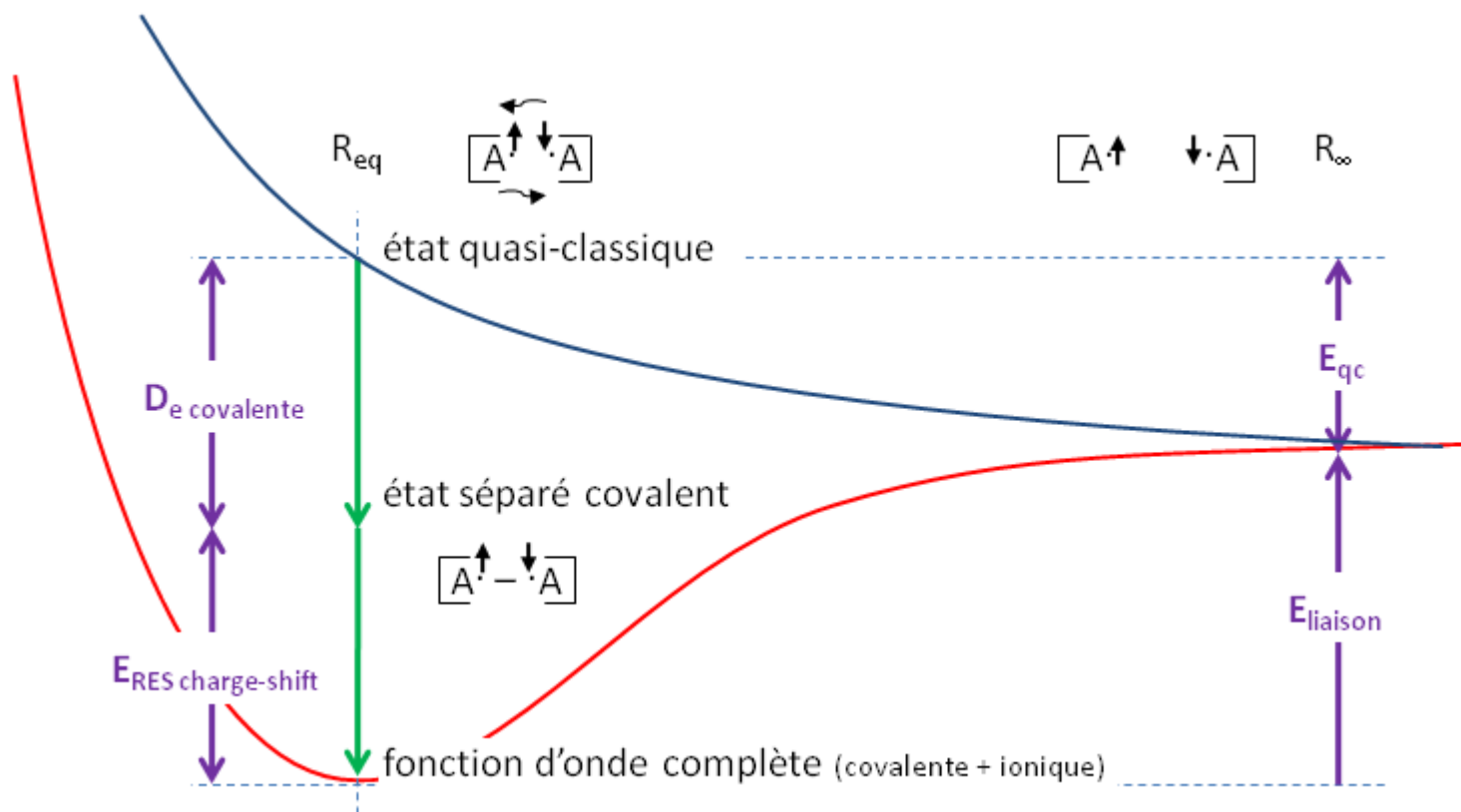
energies (mHa)	<i>ab-initio</i>	
	LiH	HF
quasi-classique ionique tout ionique covalente	SD-BOVB	
	80	366
	27	163
	17	85
	19	124

energies (mHa)	QMC	
	LiH	HF
quasi-classique ionique tout ionique covalente	J-VBSCF(jc)	
	70,4(4)	375,2(7)
	16,0(4)	168,8(7)
	11,5(4)	45,5(7)
	5,9(3)	142,7(7)
quasi-classique ionique tout ionique covalente	J-VBSCF(jco)	
	22,8(5)	148,9(7)
	8,8(3)	212,1(7)
	4,6(3)	14,5(7)
	1,6(4)	25,3(7)

Table : écarts d'énergie entre les structures séparées et la fonction d'onde complète.

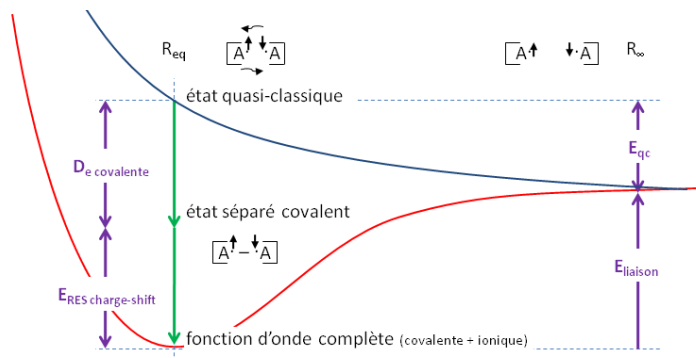
Structures séparées

Grandeurs d'intérêt



Structures séparées

Grandeurs d'intérêt



VB :

- Li₂ , LiH : E_{qc} attractif
- F₂ et HF : répulsion de paires
- E_{cs} augmente pour F₂
tout le reste inchangé : liaison spéciale

QMC :

- Li₂ : E_{qc} augmente trop : cas limite
- LiH : E_{qc} augmente : quasi-classique s'effondre
E_{cs} diminue : la covalente suffit

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}	8,8(3)	-114,4(5)	10,3(3)	-98,2(5)
D _E covalente	8,9(2)	54,7(4)	40,5(3)	145,9(4)
E _{RES cs}	1,4(2)	70,9(4)	3,7(2)	89,6(4)
E _{liaison}	19,2(2)	11,2(4)	54,0(2)	137,2(4)

Conclusion

Poids

succès de l'implémentation

résultats en concordance avec le VB : **un outil de plus pour le VB-QMC**

Structures séparées

en bonne voie pour F_2 (pour l'éthane également)
encore du travail à réaliser, d'autres questions à se poser

Liaisons A-H

apparemment : marche mal pour les liaisons type A-H
c'était le but de ces tests : se poser de nouvelles questions

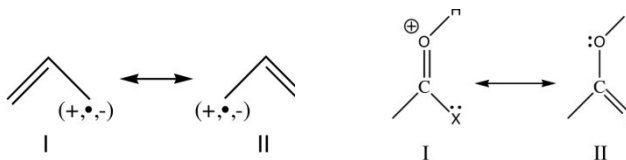
plusieurs idées déjà : Jastrow adapté au VB (i.e. localisé strictement)

bases plus compactes (Gaussienne

Pour continuer

- double-zéta)
- autres liaisons

- calcul d'énergies de résonnance



- construction d'un diagramme VB solvaté

