

Exam date - Date de soutenance: 2006/03/17

Candidate - Candidat: Stefano BORINI

**Theory and applications of advanced techniques in quantum chemistry  
and their integration in a common infrastructure**

**Théorie et applications de techniques avancées en chimie quantique  
et leur integration dans une structure commune**

**Abstract**

This work surveyed two innovative techniques dedicated to the study of molecular systems: the Freeze-and-Cut technique, an extension of the localization technique developed in Toulouse which aims at the reduction of the computational cost by performing a neglect of the molecular system not involved in the molecular phenomena under study, and the n-electron valence state perturbation theory (NEVPT), a multireference perturbation theory applicable to CAS wavefunctions blessed with many powerful properties, like size consistency, absence of intruder states and computational efficiency.

Finally, a partnership with the CINECA supercomputing center lead to insights in the problems related to the deployment of a grid infrastructure for quantum chemistry evaluations. Two problems have been recognized and solved: the need of a library for parsing XML with the Fortran language solved thanks to the development of the F90xml library, and a common file format for large binary data, solved by means of the Q5Cost library.

**Résumé**

Ce travail a regardé deux nouvelles techniques pour l'étude ab initio des systèmes moléculaires. La technique de localisation utilise une procedure d'optimisation qui preserve la localité d'un groupe d'orbitales de guess localisées. Une extension de cette technique, la technique Freeze-and-Cut, permet la réduction du coût computationnel après élimination de la partie du système pas intéressée au phénomène étudié.

La deuxième technique étudiée pendant ce travail de These est la théorie perturbative "n-Electron Valence state Perturbation Theory" (NEVPT). La NEVPT est une théorie perturbative multiréférence qui peut être appliquée à des fonction d'onde de type CAS. La théorie est propre et efficiente, et existe dans deux versions, la Strongly Contracted et la Partially contracted, selon le niveau de contraction de l'espace perturbatif.

Une collaboration avec le centre de supercalcul CINECA a été aussi effectuée dans le cadre d'un projet international entre différent instituts de recherche en chimie quantique. L'objectif est l'integration des différentes méthodologies ab initio dans une réseau d'ordinateurs.

Deux problèmes sont prioritaires dans la phase initial du projet: la nécessité d'une bibliotheque pour la lecture du format de fichier XML avec le langage Fortran, et le développement d'un format de fichier binaire commun pour le stockage de donnees de grand taille. Pour le premier problème, la bibliothèque F90xml a été développée. Pour le deuxième problème, un modèle des données a été implémenté dans la bibliothèque Q5Cost, une bibliothèque très solide et extensible.

Keywords/Most clés: ab initio, localization, nevpt, q5cost, f90xml, abigrid