Structure électronique: Stratégies

Andreas Savin Laboratoire de Chimie Théorique 3, rue Galilée, Ivry/Seine 01 4427 6196 savin@lct.jussieu.fr

Paris, 3.6.2008

Aperçu

Equation de Schrödinger

Techniques

Comment ça marche

Liaison chimique

Structure de la matière

Atomes



Atomes et liaisons



CsCI: Liaisons Cs–Cs?



 $R(Cs-Cs; Cs_2^+) < R(Cs-Cs; CsCl, cryst.)$

Noyaux et électrons





Caractère probabiliste

Description quantique: $|\Psi|^2$



Comment obtenir Ψ ?

Equation de Schrödinger pour électrons

Equation de Schrödinger

Limites

Solutions

Equation de Schrödinger

Equation de Schrödinger

$\boldsymbol{H} \Psi_i = \boldsymbol{E}_i \Psi_i$

Opérateur hamiltonien

Opérateur hamiltonien pour électrons:

 $H = T + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn}$ $T = \sum_{i=1,N} -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \qquad \text{énergie cinétique des électrons}$ $V_{ne} = \sum_{i=1,N} \sum_A - \frac{Z_A}{|r_i - R_A|} \text{ interaction noyaux-électrons}$ $V_{ee} = \sum_{1 \le i < j \le N} \frac{1}{|r_i - r_j|} \qquad \text{interaction entre électrons}$ $V_{nn} = \sum_A \sum_B \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|} \qquad \text{interaction entre noyaux}$

Unités atomiques: $\hbar = 1$, e = -1, $m_e = 1$, ...

Energie cinetique des noyaux (T_n) ? : noyaux fixes $(R_A, ...)$

Fonction d'onde

 $\Psi(\mathbf{r}_1 \,\sigma_1, \,\mathbf{r}_2 \,\sigma_2, \, \dots, \,\mathbf{r}_N \,\sigma_N)$

antisymétrique (fermions, principe de Pauli):

$$\Psi(\dots, r_{i}\sigma_{i}, \dots, r_{j}\sigma_{j}, \dots) = -\Psi(\dots, r_{j}\sigma_{j}, \dots, r_{i}\sigma_{i}, \dots)$$





*E*₀: énergie de l'état fondamental



$$\langle \Psi \,|\, \Phi \rangle = \int \dots \int \Psi^* \, \Phi$$

Propriétés

 λ perturbation $H \to H(\lambda), \Psi \to \Psi(\lambda)$

Exemple: champ électrique uniforme

$$H(\lambda) = T + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} + \lambda \mu$$

 λ : champ

moment dipolaire

 $\mu = \sum_{i=1,N} r_i - \sum_{A=1,N_A} Z_A R_A: \text{ opérateur}$ $\langle \Psi \mid \mu \Psi \rangle: \text{ valeur moyenne}$

Propriétés

Une perturbation λ produit

 $E(\lambda) = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \frac{1}{2} \lambda^2 E^{(2)} + \dots$

Coefficients $E^{(i>0)}$ = propriétés

Origine des perturbations

- 'externes' (exemple: champ magnétique)
- 'internes' (au système traité) (exemple: couplages + moments magn. nucléaires)

Propriétés

. . .

Champ électrique uniforme $E(\lambda) = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \frac{1}{2} \lambda^2 E^{(2)} + \dots$ $E^{(1)}: \text{ moment dipolaire}$ $E^{(2)}: \text{ polarisabilité}$

Rôle des noyaux

Structure moléculaire

$$H(R_A \dots) \Rightarrow \Psi(r_i, \dots; R_A, \dots), E(R_A, \dots)$$

 $\min_{R_A} E(R_A, ...) \Rightarrow$ structure moléculaire

Réactions chimiques

Electrons 'suivent' le mouvement des noyaux $[T_n + V(R_A, ...)] \Psi_{nuc}(R_A, ...) = \mathcal{E} \Psi_{nuc}(R_A, ...)$ $V(R_A, ...) = E(R_A, ...)$: (hyper)surface de potentiel

Rôle des noyaux

Justification de la séparation du mouvement des noyaux

Equation de Schrödinger noyaux+électrons :

$$(T_n + H) \Psi(r_1, ..., R_A, ...) = \mathcal{E} \Psi(r_1, ..., R_A, ...)$$

Avec
 $\Psi(r_1, ..., R_A, ...) \approx \Psi(r_i, ...; R_A, ...) \Psi_{nuc}(R_A, ...)$
 $H \Psi(r_i, ...; R_A, ...) \approx E(R_A, ...) \Psi(r_i, ...; R_A, ...)$

Solution avec $T \Psi(r_i, ...; R_A, ...) \approx 0$ [$T_n + V(R_A, ...)$] $\Psi_{nuc}(R_A, ...) = \mathcal{E} \Psi_{nuc}(R_A, ...)$

Rôle des noyaux

Courbe de potentiel





Limites de $H \Psi = E \Psi$: Séparation noyauxélectrons

Croisement evité



 $T_n \Psi(r_i, \dots; R_A, \dots) \approx 0$

Limites de $H \Psi = E \Psi$: Effets relativistes

Estimation du rôle de la relativité dans la chimie

 $v_{1s} \approx Z$ $c \approx 137$ Pour Au: $v/c \approx 0.6$

Pourquoi...

- Au est un métal noble?
- Hg est liquide?
- Pb n'a pas la structure du diamant?

Effets relativistes



Solutions

- Directe
- Variationnelle
- Perturbative
- Projections
- Approximations non-controlées (DFT, semi-empiriques, ...)

Solution directe

Difficultés

- haute dimension
- antisymétrie de Ψ

Solution variationnelle

$$\delta \langle \Psi \mid H \Psi \rangle = 0 \& \langle \Psi \mid \Psi \rangle = 1 \qquad \Rightarrow H \Psi = E \Psi$$

 $\mathbf{0} = \langle \delta \Psi \,|\, \boldsymbol{H} \,\Psi \rangle + \lambda \left(\langle \delta \Psi \,|\, \Psi \rangle - 1 \right) = \langle \delta \Psi \,|\, (\boldsymbol{H} + \lambda) \,\Psi \rangle \ \forall \ \delta \Psi$

 $\min_{\Psi} \langle \Psi \mid H \mid \Psi \rangle \& \langle \Psi \mid \Psi \rangle = 1 \qquad \Rightarrow H \Psi_0 = E_0 \Psi_0$

Difficultés

- choix de Ψ
- nombre de paramètres très grand pour choix connus

Solution perturbative

 $\begin{aligned} \mathcal{H}^{(0)} \Psi^{(0)} &= E^{(0)} \Psi^{(0)} \text{ consideré solvable,} \\ \text{par exemple, sans interaction entre electrons} \\ \left(\mathcal{H}^{(0)} + \lambda \left(\mathcal{H} - \mathcal{H}^{(0)}\right)\right) \left(\Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + ...\right) \\ &= \left(E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + ...\right) \left(\Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + ...\right) \\ &\Rightarrow \text{ equations pour chaque puissance de } \lambda. \\ \lambda &= 1: \mathcal{H} \Psi = E \Psi \end{aligned}$

Difficultés

- complexité accroît vite avec puissance de λ
- convergence

Projections

 $\langle \Psi_{\mathcal{T}} \, | \, \mathcal{H} \, \Psi \rangle = \mathcal{E} \, \langle \Psi_{\mathcal{T}} \, | \, \Psi \rangle \ \Rightarrow \mathcal{H} \, \Psi = \mathcal{E} \, \Psi$

Exemples

- Diffusion Monte Carlo
- Coupled Cluster (série de Ψ_T)

Difficulté

– choix de Ψ_T

Approximations non-controlées (DFT)

 $\min_{\Psi} \langle \Psi | H\Psi \rangle \approx \min_{\Phi} \left\langle \Phi | H^{(0)} \Phi \right\rangle + \mathcal{F}[\Phi]$

 $H^{(0)}$: simplification de H, considérée solvable $\mathcal{F}[\Phi]$: fonctionnelle, approximation

Difficulté

– trouver des formes simples et précises pour ${\mathcal F}$

Techniques

Techniques



Bases

Taille du systeme



Monte Carlo variationnel

Integration numérique (haute dimension)

 $\int \Psi \, H \, \Psi = \int \Psi^2 \, \frac{H \Psi}{\Psi} \approx \sum_{\rho} \left(\frac{H \Psi}{\Psi} \right)_{\rho}$

Points *p* distribués selon Ψ^2

Remplissage faible de l'espace (Monte Carlo)

 $\int \Psi H \Psi \ge E_0$: paramètres dans Ψ optimisables


Bases

- Mono-électroniques : pour $\varphi(r)$
- Multi-électroniques : pour $\Phi(r_1 \sigma_1, r_2 \sigma_2, ..., r_N \sigma_N)$



$$\chi_{\mu}(\mathbf{r}) \text{ pour } \varphi(\mathbf{r}) \approx \sum_{\mu} \mathbf{c}_{\mu i} \chi_{\mu}(\mathbf{r})$$

 $c_{\mu i}$: inconnues χ_{μ} : choix

Trouver des fonctions \rightarrow trouver des nombres

Bases: φ

Exemple: Atome d'hydrogène

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}$$

 $\chi_{\mu} = e^{-\alpha_{\mu} r^{2}}$ (base Gaussienne)

Bases: Φ

$$\Phi_{I}(1, 2, ..., N)$$
 pour $\Psi(1, 2, ..., N) \approx \sum_{I} c_{I} \Phi_{I}$

$$\Phi_i(1, 2, \dots, N) = \varphi_i(1) \varphi_j(2) \dots \varphi_k(N)$$

Exemple: $f(r_1, r_2)$

$$f(\mathbf{r}_{1}, \mathbf{r}_{2}) = \sum_{i} \kappa_{i}(\mathbf{r}_{1}) \varphi_{i}(\mathbf{r}_{2}), \qquad \forall \mathbf{r}_{1}$$

$$\kappa_{i}(\mathbf{r}_{1}) = \sum_{j} C_{j,i} \varphi_{j}(\mathbf{r}_{1}), \qquad \forall i$$

$$f(\mathbf{r}_{1}, \mathbf{r}_{2}) = \sum_{i,j} C_{j,i} \varphi_{j}(\mathbf{r}_{1}) \varphi_{i}(\mathbf{r}_{2}), \quad i, j \leftrightarrow I$$

Bases: Φ

Construction avec restrictions physiques: antisymétrie

$$\Phi_{I}(1, 2, ..., N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \Big[\varphi_{i}(1) \varphi_{j}(2) \dots \varphi_{k}(N) - \varphi_{j}(1) \varphi_{i}(2) \dots \varphi_{k}(N) + \dots \Big]$$

$$\Phi_{I}(1, 2, ..., N): \text{ déterminants de Slater (avantage: N!)}$$

Exemple: $f(r_1 \sigma_1, r_2 \sigma_2)$

$$f(\mathbf{r}_{1} \sigma_{1}, \mathbf{r}_{2} \sigma_{2}) = \sum_{i,j} \mathbf{c}_{i,j} \varphi_{i}(\mathbf{r}_{1} \sigma_{1}) \varphi_{j}(\mathbf{r}_{2} \sigma_{2})$$

$$f(\mathbf{r}_{1} \sigma_{1}, \mathbf{r}_{2} \sigma_{2}) = -f(\mathbf{r}_{1} \sigma_{1}, \mathbf{r}_{2} \sigma_{2})$$

$$\mathbf{c}_{j,i} = -\mathbf{c}_{i,j}$$

$$\sum_{i,j} \mathbf{c}_{i,j} \varphi_{i}(\mathbf{r}_{1} \sigma_{1}) \varphi_{j}(\mathbf{r}_{2} \sigma_{2}) =$$

$$\sum_{i < j} \mathbf{c}_{i,j} \left[\varphi_{i}(\mathbf{r}_{1} \sigma_{1}) \varphi_{j}(\mathbf{r}_{2} \sigma_{2}) - \varphi_{j}(\mathbf{r}_{1} \sigma_{1}) \varphi_{i}(\mathbf{r}_{2} \sigma_{2}) \right]$$

Bases: Restrictions physiques

Restrictions symétrie

 $\varphi_{s}(\mathbf{r}) = \sum c_{\mu} \chi_{\mu}(\mathbf{r}), \qquad \chi \text{ ayant symétrie } s$

 $\Phi_{I}(1, 2, ..., N)$: configurations $\Rightarrow \sum_{I} c_{I} \Phi_{I}$ ("CI")

Exemple:
$$\varphi_s(\mathbf{r}) = \varphi_s(-\mathbf{r})$$

 $e^{-r^2}, e^{-2r^2}, e^{-4r^2}, \dots$: participent
 $x e^{-r^2}, x e^{-2r^2}, x e^{-4r^2}, \dots$: ne participent pas

Bases: Contractions

 $\tilde{f}_{\mu} = \sum_{m} c_{m\mu} \chi_{\mu}: \text{ nouvelles fonctions de base}$ $\Rightarrow \text{ réduction du nombre de paramètres à déterminer}$ $Pour \varphi(r)$ $\varphi(r) = c_1 \chi_1(r) + c_2 \chi_2(r) + ... = c_1(\chi_1 + c_2/c_1 \chi_2) + ...$ $c_2/c_1, \dots: \text{ fixés}$ $Pour \Phi(1, 2, \dots, N)$ $\Psi(1, 2, \dots, N) = \sum c_l \Phi_l(1, 2, \dots, N) = ...$

Bases: Contractions

Exemple: Atome d'hydrogène



Bases: Elements de matrice

$$\langle \varphi | \varphi' \rangle = \sum_{\mu,\nu} C_{\mu i} C'_{\nu j} \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle = \sum_{\mu,\nu} C_{\mu i} C'_{\nu j} S_{\mu \nu}$$

$$\langle \Phi | \Phi' \rangle = \sum_{I,J} C_{I} C'_{J} \langle \Phi_{I} | \Phi_{J} \rangle$$

$$\langle \Phi | H \Phi' \rangle = \sum_{I,J} C_{I} C'_{J} \langle \Phi_{I} | H \Phi_{J} \rangle = \sum_{I,J} C_{I} C'_{J} H_{IJ}$$

Simplifications pour bases orthogonales

$$\langle \Phi | \Phi' \rangle = \sum_{I, J} C_I C_J \langle \Phi_I | \Phi_J \rangle = \dots \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle \dots = \dots \delta_{ij} \dots$$

Bases & méthodes

 $\delta \langle \Psi | H \Psi \rangle = 0 \& \langle \Psi | \Psi \rangle = 1$

Interaction des configurations (CI)

$$\Psi(1, 2, ..., N) \approx \sum_{I} c_{I} \Phi_{I} (1, 2, ..., N), \text{ donne}$$

$$\langle \Psi \mid H\Psi \rangle = \sum_{I,J} c_I c_J \langle \Phi_I \mid H\Phi_J \rangle = \sum_{I,J} c_I c_J H_{IJ}$$

$$\langle \Psi \mid \Psi \rangle = \sum_{I,J} c_I c_J \langle \Phi_I \mid \Phi_J \rangle = \sum_{I,J} c_I c_J \delta_{IJ}$$

 Φ_I choix (base), H_{IJ} précalculés,

 c_l sont optimisés : $\partial_{c_l} \Rightarrow \sum_J H_{IJ} c_J = E c_l$

Bases: Choix

Types de bases

- $\chi(\mathbf{r})$: Gauss $(e^{-\alpha r^2} ...)$, Slater $(r^n e^{-\alpha r})$, ondes planes, ondelettes, ...
- Φ : $\varphi(\mathbf{r})$ optimisés

Systèmes pour choisir la base

atomes, molécules simples, ... pour φ

 $H^{(0)}$ pour $\varphi \rightarrow \Phi$

Bases: Choix

Déterminer les bases

Parfois difficile (optimisation non-linaire), mais motivé par utilisation répétée

Bases: convergence

 ΔE_{at} (distribution des erreurs, kJ/mol)

Helgaker et al. (J. Phys. Org. Chem. 04)

methodes (Φ)↑

bases mono-électroniques (φ) \rightarrow



Bases: Propriétés

Bases adaptées aux propriétés

Base adaptée à $\lambda = 0$ peut être trop petite à $\lambda \neq 0$

Bases: Propriétés

Exemple: H dans champ électrique

- dans champ nul, $\varphi_{1s} \sim e^{-r}$
- dans champ infinitésimal, direction z:



Bases: Problème

- Taille de la base
 - des φ (r),{ χ_1 , ...}, \propto *N*, au nombre d'atomes, ...
 - des Φ croît de façon exponentielle
- Resultats:
 - croissance du nombre des paramètres à optimiser
 - croissance plus rapide des nombre d'opérations



Taille: Transformation de base

Besoin de h_{ij}

$$\boldsymbol{h_{ij}} = \int \varphi_i \left(-\frac{1}{2} \, \nabla^2 \, \varphi_j \right) = \int \left(\sum_{\mu} \boldsymbol{c}_{\mu \, i} \, \chi_{\mu} \left(-\frac{1}{2} \, \nabla^2 \, \sum_{\nu} \boldsymbol{c}_{\nu \, i} \, \chi_{\mu} \right) = \sum_{\mu,\nu} \boldsymbol{c}_{\mu \, i} \, \boldsymbol{c}_{\nu \, j} \, \frac{\int \chi_{\mu} - \frac{1}{2} \, \nabla^2 \, \chi_{\nu}}{h_{\mu\nu}} = \sum_{\mu,\nu} \boldsymbol{c}_{\mu \, i} \, \boldsymbol{c}_{\nu \, j} \, \boldsymbol{h}_{\mu\nu}$$

Taille: Transformation de base $O(N^4)$

$$h_{ij} = \sum_{\mu,\nu} c_{\mu i} c_{\nu j} h_{\mu \nu} \qquad \forall i, j$$

do i =1,n do j = 1, n $h_{ij} = 0$ do $\mu = 1, n$ do $\nu = 1, n$ $h_{ij} = h_{ij} + c_{\mu i} c_{\nu i} h_{\mu \nu}$ enddo enddo enddo

Taille: Solution = algorithmes $O(N^3)$

j

$$\begin{split} h_{ij} &= \sum_{\mu} C_{\mu i} \left(\sum_{\nu} C_{\nu j} h_{\mu \nu} \right) \quad \forall i, \\ \text{do j = 1, } N & \\ \text{do } \mu = 1, N & \\ m_{\mu} = 0 & \\ \text{do } \nu = 1, N & \\ m_{\mu} = m_{\mu} + c_{\nu j} h_{\mu \nu} & \\ \text{enddo} & \\ \text{enddo} & \\ \text{do i = 1, } N & \\ h_{ij} = 0 & \\ \text{do } \mu = 1, N & \\ h_{ij} = h_{ij} + c_{\mu i} m_{\mu} & \\ \text{enddo} & \\ \end{array}$$

Taille: Transformation de base

• Example

Interaction entre électrons demande $\langle i j | k l \rangle = \int \int d^3 r_1 d^3 r_2 \varphi_i(r_1) \varphi_j(r_2) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \varphi_k(r_1) \varphi_l(r_2)$ Description dans la base des $\chi : O(N^4)$

 $\langle \mu \, \nu \, | \, \lambda \, \sigma \rangle = \iint d^3 \, r_1 \, d^3 \, r_2 \, \chi_{\mu}(r_1) \, \chi_{\nu}(r_2) \, \frac{1}{|r_1 - r_2|} \, \chi_{\lambda}(r_1) \, \chi_{\sigma}(r_2)$

Taille: $\langle j | k | \rangle \rightarrow O(N^8)$

Exemple: $O(N^8)$

```
Nombre d'opérations ~ N^8:

\langle ij | kl \rangle = \langle \Sigma_{\mu} \chi_{\mu} c_{\mu i} \Sigma_{\nu} \chi_{\nu} c_{\nu j} | \Sigma_{\lambda} \chi_{\lambda} c_{\lambda k} \Sigma_{\sigma} \chi_{\sigma} c_{\sigma l} \rangle

= \Sigma_{\mu} c_{\mu i} \Sigma_{\nu} c_{\nu j} \Sigma_{\lambda} c_{\lambda k} \Sigma_{\sigma} c_{\sigma l} \langle \mu \nu | \lambda \sigma \rangle

do i = 1, N

...

do l = 1, N

\langle ij | kl \rangle = 0

do \mu = 1, N

...

do \sigma = 1, N

\langle ij | kl \rangle = \langle ij | kl \rangle + c(\mu, i)c(\nu, j)c(\lambda, k)c(\sigma, l) \langle \mu \nu | \lambda \sigma \rangle

enddo

...

enddo
```

Taille: Solution = algorithmes

```
Exemple: O(N^8) \rightarrow O(N^5)
```

```
Nombre d'opérations ~ N^5:

do i = 1, N

<i \nu \mid \lambda \sigma >= 0

do \mu = 1, N

...

do \sigma = 1, N

...

i \nu \mid \lambda \sigma >= <i \nu \mid \lambda \sigma >+ c(\mu, i) < \mu \nu \mid \lambda \sigma >

enddo

...

enddo

do j = 1, N ...
```

Bases auxiliaires

$$\phi(r) \, \varphi(r) = \sum_m c_m f_m(r) \propto N^3$$

$$\int \int \varphi_i(\mathbf{r}) \,\varphi_j(\mathbf{r}) \,W(\mathbf{r},\,\mathbf{r}') \,\varphi_k(\mathbf{r}') \,\varphi_l(\mathbf{r}') \propto N^4$$

 $\iint f_m(\boldsymbol{r}) \, w \, (\boldsymbol{r}, \, \boldsymbol{r}') \, f_n(\boldsymbol{r}') \propto N^2$

Exemple: 'Density Fit', motivation

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu} \chi_{\mu}(\mathbf{r}) \chi_{\nu}(\mathbf{r}) \approx \sum_{m} c_{m} f_{m}(\mathbf{r}) = \tilde{\rho}(\mathbf{r})$$

$$\iint \rho(\boldsymbol{r}) \, \boldsymbol{W}(\,|\, \boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}\,'\,|) \, \rho(\boldsymbol{r}\,') : \, O(N^4)$$

$$\iint \tilde{\rho}(\boldsymbol{r}) \, \boldsymbol{w}(\,|\, \boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}\,'\,|) \, \tilde{\rho}(\boldsymbol{r}\,') : \, \mathcal{O}(N^2)$$

'Density Fit', choix $\tilde{
ho}$

$$\int \int (\rho(\boldsymbol{r}) - \tilde{\rho}(\boldsymbol{r})) w(|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r'}|) (\rho(\boldsymbol{r'}) - \tilde{\rho}(\boldsymbol{r'})) = \min$$
$$\int \int (\rho(\boldsymbol{r}) - \sum_{m} \boldsymbol{c}_{m} f_{m}(\boldsymbol{r})) w(|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r'}|) (\rho(\boldsymbol{r'}) - \sum_{n} \boldsymbol{c}_{n} f_{n}(\boldsymbol{r'})) = \min$$
$$\sum_{m} \boldsymbol{c}_{m} \int \int f_{m}(\boldsymbol{r}) w(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r'}) f_{n}(\boldsymbol{r'}) = \boldsymbol{c}_{n} \int f_{n}(\boldsymbol{r}) w(|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r'}|) \rho(\boldsymbol{r})$$

Estimateur amélioré de $\int \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \tilde{\rho}(\mathbf{r}')$

$$\int \int \tilde{\rho}(\boldsymbol{r}) w(|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|) \tilde{\rho}(\boldsymbol{r}') : \text{erreur } O(\Delta \rho)$$

$$2 \int \int \tilde{\rho}(\boldsymbol{r}) w(|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|) \rho(\boldsymbol{r}') - \int \int \tilde{\rho}(\boldsymbol{r}) w(|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|) \tilde{\rho}(\boldsymbol{r}') : O(\Delta \rho^2)$$

Taille: Solution = potentiels

Partie inactive chimiquement (coeur)



Traitement explicte de *N*_{valencee} électrons; traitement des effets de coeur par un potentiel effectif

Taille: Solution = modèle moléculaire

Choix d'un système modèle plus petit, significatif

Proteïne → "centre actif"



Taille: Solution = méthode

Méthode: choix de méthode (et base) abordable

- Méthode: approximation plus sévère pour Ψ
- Bases: plus petites
- Construction d'approximations non controlées: DFT
- Paramétrisation sur données experimentales : méthodes semi–empiriques
- Couplage avec des méthodes non-quantiques: QM/MM ("quantum mechanics / molecular mechanics")

Taille: Hartree–Fock

Méthode Hartree–Fock (HF):

- $\sum_{I} c_{I} \Phi_{I} \rightarrow \Phi_{HF}$: premier terme de l'expansion
- $\langle \Phi_{HF} | H | \Phi_{HF} \rangle = \min: \varphi \text{ dans } \Phi_{HF} \text{ sont optimisées}$

Restrictions de symétrie (autres que l'antisymétrie)?

⇒ variantes ("restricted", "unrestricted")

Taille: Solution = tendances

Classes de systèmes: pour extraire des tendances

• "Extrapolation"

Résultat experimental connu pour $A_1, A_2, ..., A_M$, mais pas sur A_{M+1} , ... Calculs sur $A_1, A_2, ..., A_M$ sont acceptables Calcul sur A_{M+1} , ... sont considérés acceptables

• "Différence"

Calcul de la propriété X sur A_i donne une erreur ΔX_i . On espère que les erreurs proches dans la série: $\Delta X_i \approx \Delta X_j \Rightarrow$ on ne prédit que $X_i - X_j$

Limites dues à la taille: conclusions

En géneral, on ne peut pas resoudre l'equation de Schrödinger avec suffisament de précision pour les systèmes "d'interêt chimique", par exemple 1 kcal/mole pour *E*.

Choix de la forme de Ψ , des approximations supplémentaires, essentielles.

Connaissance des performances de la méthode utilisée (comparaison avec données "sûres", littérature, ...) absolument nécessaire pour juger la pertinance des résultats des calculs.

Comment ça marche

Comment ça marche

- Input
- Output
- Comparer avec les mesures

Input

- Définition du système
- Modèle de calcul
- Propriétés désirées
- Détails de calcul
- Définition du système: $N, Z_A, ..., R_A, ...$
- Modèle de calcul
- Propriétés désirées
- Détails de calcul

- Définition du système: N, Z_A, .., R_A
- Modèle de calcul: Hartree–Fock, ou DFT, ou ...
- Propriétés désirées
- Détails de calcul

- Définition du système: N, Z_A, ..., R_A
- Modèle de calcul: Hartree–Fock, ou DFT, ou ...
- Propriétés désirées: énergie, structure d'équilibre, moment dipolaire, …
- Détails de calcul

- Définition du système: N, Z_A, ..., R_A
- Modèle de calcul: Hartree–Fock, ou DFT, ou ...
- Propriétés désirées: énergie, structure d'équilibre, moment dipolaire, …
- Détails de calcul: bases, précision, critères de convergence, ...

Input: Exemple (Gaussian03)

FHF⁻: Optimisation de géometrie

♯Ρ	rhf / 6 - 311 G **	Units = bohr	opt
	Méthode / Base de fonctions		Optimisation de géometrie

F۲	١F	_
Т	itre	Э

-1, 1 Charge, Multiplicité de spin

F	0	0	1.733
H	0	0	0
F	0	0	-1.733
$\rightarrow Z_A$	XA	УА	Z _A

Output: Auteurs

Cite this work as:

Gaussian 03, Revision B.02, M.J.Frisch, G.W.Trucks, H.B.Schlegel, G.E.Scuseria, M.A.– Robb, J.R.Cheeseman, J.A.Montgomery, Jr., T.Vreven, K.N.Kudin, J.C.Burant, J.M.Millam, S. S.Iyengar, J.Tomasi, V.Barone, B.Mennucci, M.Cossi, G.Scalmani, N.Rega, G.A.Petersson, H.Nakatsuji, M.Hada, M.Ehara, K.Toyota, R.Fukuda, J.Hasegawa, M.Ishida, T.Nakajima, Y.H onda, O.Kitao, H.Nakai, M.Klene, X.Li, J.E.Knox, H.P.Hratchian, J.B.Cross, C.Adamo, J.Jara millo, R.Gomperts, R.E.Stratmann, O.Yazyev, A.J.Austin, R.Cammi, C.Pomelli, J.W.Ochtersk i, P.Y.Ayala, K.Morokuma, G.A.Voth, P.Salvador, J.J.Dannenberg, V.G.Zakrzewski, S.Dappri ch, A.D.Daniels, M.C.Strain, O.Farkas, D.K.Malick, A.D.Rabuck, K.Raghavachari, J.B.Fores man, J.V.Ortiz, Q.Cui, A.G.Baboul, S.Clifford, J.Cioslowski, B.B.Stefanov, G.Liu, A.Liashenko , P.Piskorz, I.Komaromi, R.L.Martin, D.J.Fox, T.Keith, M.A.Al–Laham, C.Y.Peng, A.– Nanayakkara, M.Challacombe, P.M.W.Gill, B.Johnson, W.Chen, M.W.Wong, C.Gonzalez, an d J.A.Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.



Structure

Distance matrix (angstroms):

1 2

3

- 1 F 0.000000
- 2 H 0.917064 0.000000
- 3 F 1.834128 0.917064 0.000000

Φ (choix automatique du programme): 1 σ_g^2 1 σ_u^2 2 σ_g^2 2 σ_u^2 3 σ_g^2 1 π_u^4 1 π_g^4 3 σ_u^2

Initial guess orbital symmetries:

Occupied (SGU) (SGG) (SGG) (SGU) (SGG) (PIU) (PIU) (PIG) (PIG) (SGU) Virtual (SGG) (SGG) (PIU) (PIU) (SGG) (SGU) (PIG) (PIG) (SGU) (PIU) (PIU) (SGG) (SGG) (SGU) (PIG) (PIG) (DLTG) (DLTG) (DLTU) (DLTU) (PIU) (PIG) (PIG) (SGU) (PIU) (PIU) (PIG) (PIG) (SGG) (SGU) (SGG) (SGU)

Output: optimisation des φ

 $\langle \Phi | H | \Phi \rangle$ doit être minimisé

Evolution de *E* au long des itérations

Cycle	1	E= -199.313592896811		
Cycle	2	E= -199.387931790843	Delta-E=	-0.074338894031
Cycle	3	E= -199.448893516764	Delta-E=	-0.060961725921
Cycle	4	E= -199.448961125436	Delta-E=	-0.000067608672
Cycle	5	E= -199.448964296022	Delta-E=	-0.000003170586
Cycle	6	E= -199.448964394673	Delta-E=	-0.00000098651
Cycle	7	E= -199.448964398910	Delta-E=	-0.00000004237
Cycle	8	E= -199.448964398945	Delta-E=	-0.00000000035
Cycle	9	E= -199.448964398945	Delta-E=	0.000000000000

Output: nouvelle structure?

Forces

Center Atomic		Fo	Forces (Hartrees/Bohr)			
Number	Numb	ber X	Y	Z		
1	a		0 00000000	0 280628356		
2	1	0.000000000	0.000000000	0.000000000		
3	9	0.000000000	0.000000000	-0.280628356		

Structure

Distance matrix (angstroms): 1 2 3 1 F 0.000000 2 H 1.029320 0.000000 3 F 2.058639 1.029320 0.000000

Output: évolution de E avec R



Output: Résultats

 $\Phi: \mathbf{1}\,\sigma_{g}{}^{2}\,\mathbf{1}\,\sigma_{u}{}^{2}\,\mathbf{2}\,\sigma_{g}{}^{2}\,\mathbf{2}\,\sigma_{u}{}^{2}\,\mathbf{3}\,\sigma_{g}{}^{2}\,\mathbf{1}\,\pi_{u}{}^{4}\,\mathbf{1}\,\pi_{g}{}^{4}\,\mathbf{3}\,\sigma_{u}{}^{2}$

Energy:= -199.5318515

Structure

Distance matrix (angstroms):

2 3

1 F 0.00000

1

- 2 H 1.117510 0.000000
- 3 F 2.235020 1.117510 0.000000

Population analysis

Mulliken atomic charges:

1 1 F -0.733921

- 2 H 0.467842
- 3 F -0.733921

Comparer avec les mesures

Sources des différences:

- environnement (solvent, matrice, ..)
- température
- modèle utilisé pour analyser les données experimentales
- ...

Mesures: le rôle du modèle

Exemple

Distance interatomique différente par diffraction de neutrons ou de rayons X

Explication (fausse)

Densité électronique (rayons X) n'est pas maximale sur les noyaux (neutrons)

Calculs

Densité électronique maximale sur les noyaux

Mesures: le rôle du modèle

Explication (correcte)

Modèle utilisé pour analyser la densité électronique (superposition des densités atomiques) ne tient pas compte de la déformation de la densités due à la liaison chimique

Mesures: le rôle du modèle

Densité de la molécule H_2 , et de la promolécule (distance correcte, et distance "optimisée")



Liaison chimique

Le problème





Regions de probabilité maximale

Probabilité

Probabilité de trouver 2 électrons dans Ω

$$p(2, \Omega) = \frac{N!}{(N-2)! \, 2!} \int_{\Omega} \int_{\Omega} d \, 1 \, d \, 2 \int_{\overline{\Omega}} \int_{\overline{\Omega}} \int_{\overline{\Omega}} \dots \, d \, 3 \, d \, N \, \left| \Psi \right|^2$$

Probabilité maximale

Déformer Ω pour maximiser $p(2, \Omega)$

Optimisation de forme



Domaines de probabilité maximale

Régions ou la probabilité de trouver 2 électrons est maximale

BH comme exemple



CsCl et SnO



SnO: paires d'électrons



Conclusion

Calcul de la structure électronique: Une routine?

Oui

▲ Calculs quantiques se font pour des molécules avec des centaines d'atomes, pour des polymères, des surfaces, des cristaux. Des logiciels sont faits pour être utilisés sans connaissances détaillés de chimie quantique.

Non

- Connaissance de détail pour analyser les résultats des programmes
- ▼ Méthodes nouvelles?