

Localisation de paires d'électrons avec la fonction EPLF

Anthony Scemama

Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques / IRSAMC,
Toulouse (France)
scemama@irsamc.ups-tlse.fr
<http://eplf.sourceforge.net>

16 Février 2011

Outline

- 1 Présentation de la fonction EPLF
- 2 Formulation en Monte Carlo quantique (2004)
 - Calcul stochastique de l'EPLF
 - Applications
- 3 Reformulation pour les calculs analytiques (2010)
 - Calcul analytique de l'EPLF
 - Applications

Qu'est-ce que la fonction EPLF ?

- EPLF : Electron Pair Localization Function
- Fonction locale de l'espace 3D qui mesure l'*appariement* électronique
- Introduite dans le contexte Monte Carlo quantique en 2004¹
- Modifiée pour les calculs analytiques en 2010^{2,3}

¹ A. Scemama, P. Chaquin, M. Caffarel *J. Chem. Phys.* **121** 1725 (2004)

² F. Alary, J.-L. Heully, A. Scemama, B. Garreau-de-Bonneval, K. I. Chane-Ching, M. Caffarel *Theor. Chem. Acc.* **126**, 243 (2010).

³ A. Scemama, M. Caffarel, R. Chaudret, J.-P. Piquemal *J. Chem. Theory Comput.*, (2011) Article ASAP.

Qu'est-ce que la fonction EPLF ?

- EPLF : Electron Pair Localization Function
- Fonction locale de l'espace 3D qui mesure l'*appariement* électronique
- Introduite dans le contexte Monte Carlo quantique en 2004¹
- Modifiée pour les calculs analytiques en 2010^{2,3}

¹ A. Scemama, P. Chaquin, M. Caffarel *J. Chem. Phys.* **121** 1725 (2004)

² F. Alary, J.-L. Heully, A. Scemama, B. Garreau-de-Bonneval, K. I. Chane-Ching, M. Caffarel *Theor. Chem. Acc.* **126**, 243 (2010).

³ A. Scemama, M. Caffarel, R. Chaudret, J.-P. Piquemal *J. Chem. Theory Comput.*, (2011) Article ASAP.

Qu'est-ce que la fonction EPLF ?

- EPLF : Electron Pair Localization Function
- Fonction locale de l'espace 3D qui mesure l'*appariement* électronique
- Introduite dans le contexte Monte Carlo quantique en 2004¹
- Modifiée pour les calculs analytiques en 2010^{2,3}

¹ A. Scemama, P. Chaquin, M. Caffarel *J. Chem. Phys.* **121** 1725 (2004)

² F. Alary, J.-L. Heully, A. Scemama, B. Garreau-de-Bonneval, K. I. Chane-Ching, M. Caffarel *Theor. Chem. Acc.* **126**, 243 (2010).

³ A. Scemama, M. Caffarel, R. Chaudret, J.-P. Piquemal *J. Chem. Theory Comput.*, (2011) Article ASAP.

Qu'est-ce que la fonction EPLF ?

- EPLF : Electron Pair Localization Function
- Fonction locale de l'espace 3D qui mesure l'*appariement* électronique
- Introduite dans le contexte Monte Carlo quantique en 2004¹
- Modifiée pour les calculs analytiques en 2010^{2,3}

¹ A. Scemama, P. Chaquin, M. Caffarel *J. Chem. Phys.* **121** 1725 (2004)

² F. Alary, J.-L. Heully, A. Scemama, B. Garreau-de-Bonneval, K. I. Chane-Ching, M. Caffarel *Theor. Chem. Acc.* **126**, 243 (2010).

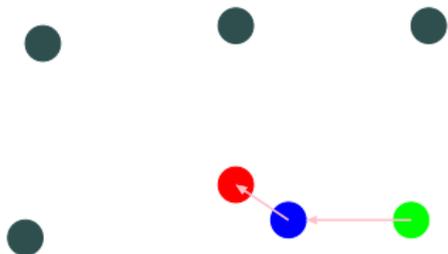
³ A. Scemama, M. Caffarel, R. Chaudret, J.-P. Piquemal *J. Chem. Theory Comput.*, (2011) Article ASAP.

L'appariement électronique

Un électron i en \vec{r}_i est apparié à un électron j en \vec{r}_j si j est l'électron spatialement le plus proche de i .

L'appariement est donc une quantité locale (en \vec{r}_i), proportionnelle à $d(\vec{r}_i)^{-1}$ où

$$d(\vec{r}_i) = \min_{j \neq i} |\vec{r}_j - \vec{r}_i|$$

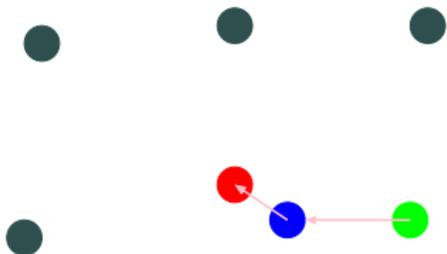


L'appariement électronique

Un électron i en \vec{r}_i est apparié à un électron j en \vec{r}_j si j est l'électron spatialement le plus proche de i .

L'appariement est donc une quantité locale (en \vec{r}_i), proportionnelle à $d(\vec{r}_i)^{-1}$ où

$$d(\vec{r}_i) = \min_{j \neq i} |\vec{r}_j - \vec{r}_i|$$

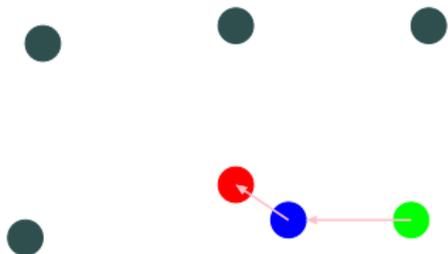


L'appariement électronique

Un électron i en \vec{r}_i est apparié à un électron j en \vec{r}_j si j est l'électron spatialement le plus proche de i .

L'appariement est donc une quantité locale (en \vec{r}_i), proportionnelle à $d(\vec{r}_i)^{-1}$ où

$$d(\vec{r}_i) = \min_{j \neq i} |\vec{r}_j - \vec{r}_i|$$



L'appariement électronique

En un point \vec{r} , on calcule la valeur moyenne de la distance entre l'électron en \vec{r} et

- l'électron de **même spin** le plus proche

$$d_{\sigma\sigma}(\vec{r}) = \int \Psi^2(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \left[\sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \min_{j \neq i; \sigma_j = \sigma_i} |\vec{r}_i - \vec{r}_j| \right] d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$$

- l'électron de **spin opposé** le plus proche

$$d_{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{r}) = \int \Psi^2(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \left[\sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \min_{j; \sigma_j \neq \sigma_i} |\vec{r}_i - \vec{r}_j| \right] d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$$

Definition

$$\text{EPLF}(\vec{r}) = \frac{d_{\sigma\sigma}(\vec{r}) - d_{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{r})}{d_{\sigma\sigma}(\vec{r}) + d_{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{r})} \quad -1 \leq \text{EPLF}(\vec{r}) \leq 1$$

L'appariement électronique

En un point \vec{r} , on calcule la valeur moyenne de la distance entre l'électron en \vec{r} et

- l'électron de **même spin** le plus proche

$$d_{\sigma\sigma}(\vec{r}) = \int \Psi^2(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \left[\sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \min_{j \neq i; \sigma_j = \sigma_i} |\vec{r}_i - \vec{r}_j| \right] d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$$

- l'électron de **spin opposé** le plus proche

$$d_{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{r}) = \int \Psi^2(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \left[\sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \min_{j; \sigma_j \neq \sigma_i} |\vec{r}_i - \vec{r}_j| \right] d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$$

Definition

$$\text{EPLF}(\vec{r}) = \frac{d_{\sigma\sigma}(\vec{r}) - d_{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{r})}{d_{\sigma\sigma}(\vec{r}) + d_{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{r})} \quad -1 \leq \text{EPLF}(\vec{r}) \leq 1$$

L'appariement électronique

En un point \vec{r} , on calcule la valeur moyenne de la distance entre l'électron en \vec{r} et

- l'électron de **même spin** le plus proche

$$d_{\sigma\sigma}(\vec{r}) = \int \Psi^2(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \left[\sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \min_{j \neq i; \sigma_j = \sigma_i} |\vec{r}_i - \vec{r}_j| \right] d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$$

- l'électron de **spin opposé** le plus proche

$$d_{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{r}) = \int \Psi^2(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \left[\sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \min_{j; \sigma_j \neq \sigma_i} |\vec{r}_i - \vec{r}_j| \right] d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$$

Definition

$$\text{EPLF}(\vec{r}) = \frac{d_{\sigma\sigma}(\vec{r}) - d_{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{r})}{d_{\sigma\sigma}(\vec{r}) + d_{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{r})} \quad -1 \leq \text{EPLF}(\vec{r}) \leq 1$$

Outline

- 1 Présentation de la fonction EPLF
- 2 **Formulation en Monte Carlo quantique (2004)**
 - Calcul stochastique de l'EPLF
 - Applications
- 3 Reformulation pour les calculs analytiques (2010)
 - Calcul analytique de l'EPLF
 - Applications

Outline

- 1 Présentation de la fonction EPLF
- 2 **Formulation en Monte Carlo quantique (2004)**
 - Calcul stochastique de l'EPLF
 - Applications
- 3 Reformulation pour les calculs analytiques (2010)
 - Calcul analytique de l'EPLF
 - Applications

Le QMC en bref

Pour une propriété O on définit une propriété locale $\frac{O\Psi}{\Psi}$:

$$\begin{aligned} O &= \frac{\langle \Psi | O | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \\ &= \frac{\int \Psi^2(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \left[\frac{O\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)}{\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)} \right] d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N}{\int \Psi^2(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N} \end{aligned}$$

La valeur moyenne de O est calculée numériquement par un échantillonnage de la densité à N particules $\Psi^2(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$:

$$\begin{aligned} O &= \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{\sum_{k=1}^M \Psi^2(\vec{r}_1^k, \dots, \vec{r}_N^k) \frac{O\Psi(\vec{r}_1^k, \dots, \vec{r}_N^k)}{\Psi(\vec{r}_1^k, \dots, \vec{r}_N^k)}}{\sum_{k=1}^M \Psi^2(\vec{r}_1^k, \dots, \vec{r}_N^k)} \\ &= \left\langle \frac{O\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)}{\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)} \right\rangle_{\Psi^2} \end{aligned}$$

Le QMC en bref

Pour une propriété O on définit une propriété locale $\frac{O\Psi}{\Psi}$:

$$\begin{aligned} O &= \frac{\langle \Psi | O | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \\ &= \frac{\int \Psi^2(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \left[\frac{O\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)}{\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)} \right] d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N}{\int \Psi^2(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N} \end{aligned}$$

La valeur moyenne de O est calculée numériquement par un échantillonnage de la densité à N particules $\Psi^2(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$:

$$\begin{aligned} O &= \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{\sum_{k=1}^M \Psi^2(\vec{r}_1^k, \dots, \vec{r}_N^k) \frac{O\Psi(\vec{r}_1^k, \dots, \vec{r}_N^k)}{\Psi(\vec{r}_1^k, \dots, \vec{r}_N^k)}}{\sum_{k=1}^M \Psi^2(\vec{r}_1^k, \dots, \vec{r}_N^k)} \\ &= \left\langle \frac{O\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)}{\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)} \right\rangle_{\Psi^2} \end{aligned}$$

Calcul de l'EPLF en QMC

En pratique :

- On dispose d'une "boîte noire" qui génère des configurations $(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ distribués suivant Ψ^2
- On définit $\frac{\partial \Psi}{\partial \Psi} = \min_{j \neq i} |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$
- On tire plusieurs millions de configurations
- Pour chaque configuration : on calcule pour chaque électron la distance de l'électron de même spin le plus proche et la distance de l'électron de spin opposé le plus proche.
- On discrétise l'espace en petits éléments de volume.
- Pour chaque électron, les valeurs sont accumulées dans une moyenne qui correspond à l'élément de volume où se trouve l'électron

Calcul de l'EPLF en QMC

En pratique :

- On dispose d'une "boîte noire" qui génère des configurations $(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ distribués suivant Ψ^2
- On définit $\frac{\partial \Psi}{\partial \Psi} = \min_{j \neq i} |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$
- On tire plusieurs millions de configurations
- Pour chaque configuration : on calcule pour chaque électron la distance de l'électron de même spin le plus proche et la distance de l'électron de spin opposé le plus proche.
- On discrétise l'espace en petits éléments de volume.
- Pour chaque électron, les valeurs sont accumulées dans une moyenne qui correspond à l'élément de volume où se trouve l'électron

Calcul de l'EPLF en QMC

En pratique :

- On dispose d'une "boîte noire" qui génère des configurations $(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ distribués suivant Ψ^2
- On définit $\frac{O\Psi}{\Psi} = \min_{j \neq i} |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$
- On tire plusieurs millions de configurations
- Pour chaque configuration : on calcule pour chaque électron la distance de l'électron de même spin le plus proche et la distance de l'électron de spin opposé le plus proche.
- On discrétise l'espace en petits éléments de volume.
- Pour chaque électron, les valeurs sont accumulées dans une moyenne qui correspond à l'élément de volume où se trouve l'électron

Calcul de l'EPLF en QMC

En pratique :

- On dispose d'une "boîte noire" qui génère des configurations $(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ distribués suivant Ψ^2
- On définit $\frac{O\Psi}{\Psi} = \min_{j \neq i} |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$
- On tire plusieurs millions de configurations
- Pour chaque configuration : on calcule pour chaque électron la distance de l'électron de même spin le plus proche et la distance de l'électron de spin opposé le plus proche.
- On discrétise l'espace en petits éléments de volume.
- Pour chaque électron, les valeurs sont accumulées dans une moyenne qui correspond à l'élément de volume où se trouve l'électron

Calcul de l'EPLF en QMC

En pratique :

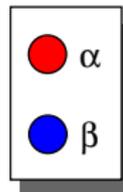
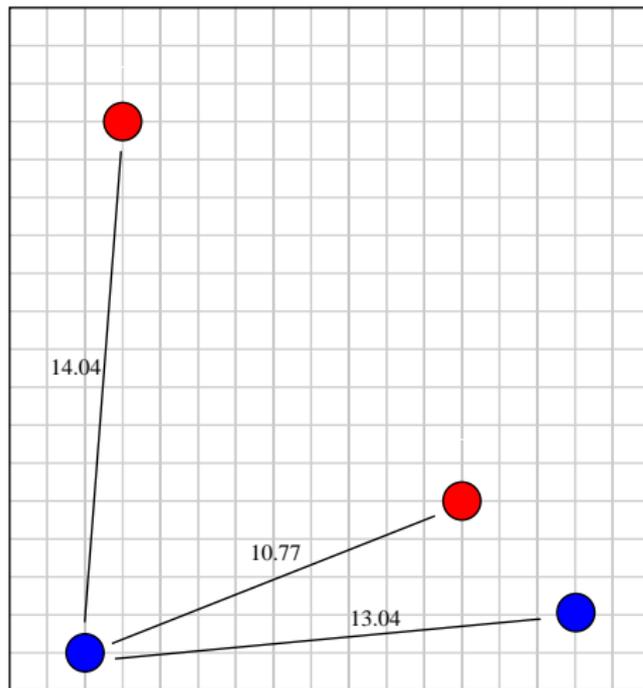
- On dispose d'une "boîte noire" qui génère des configurations $(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ distribués suivant Ψ^2
- On définit $\frac{O\Psi}{\Psi} = \min_{j \neq i} |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$
- On tire plusieurs millions de configurations
- Pour chaque configuration : on calcule pour chaque électron la distance de l'électron de même spin le plus proche et la distance de l'électron de spin opposé le plus proche.
- On discrétise l'espace en petits éléments de volume.
- Pour chaque électron, les valeurs sont accumulées dans une moyenne qui correspond à l'élément de volume où se trouve l'électron

Calcul de l'EPLF en QMC

En pratique :

- On dispose d'une "boîte noire" qui génère des configurations $(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ distribués suivant Ψ^2
- On définit $\frac{O\Psi}{\Psi} = \min_{j \neq i} |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$
- On tire plusieurs millions de configurations
- Pour chaque configuration : on calcule pour chaque électron la distance de l'électron de même spin le plus proche et la distance de l'électron de spin opposé le plus proche.
- On discrétise l'espace en petits éléments de volume.
- Pour chaque électron, les valeurs sont accumulées dans une moyenne qui correspond à l'élément de volume où se trouve l'électron

Calcul de l'EPLF en QMC



EPLF

$$\frac{d_{\sigma\sigma}(\vec{r}) - d_{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{r})}{d_{\sigma\sigma}(\vec{r}) + d_{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{r})}$$

$$d_{\sigma\sigma} = 13.04$$

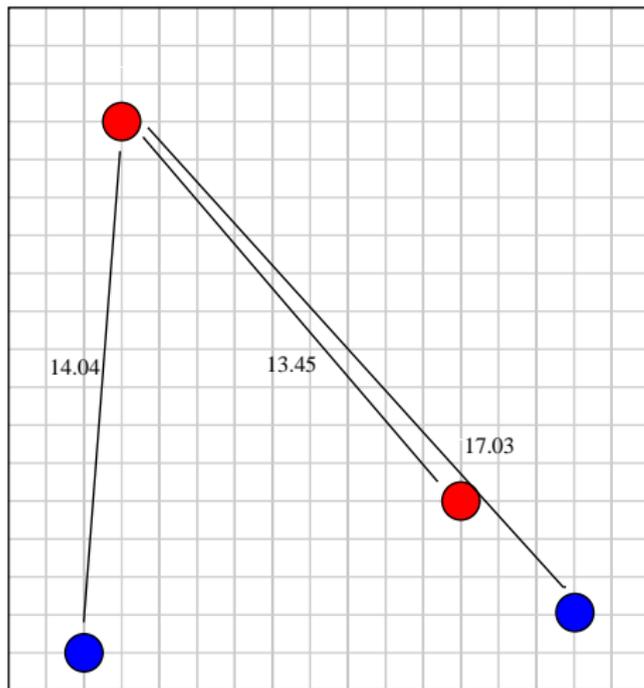
$$d_{\sigma\bar{\sigma}} = 10.77$$

$$\text{EPLF} = 0.09$$

$$\text{EPLF} > 0$$

Léger appariement
anti-parallèle

Calcul de l'EPLF en QMC



EPLF

$$\frac{d_{\sigma\sigma}(\vec{r}) - d_{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{r})}{d_{\sigma\sigma}(\vec{r}) + d_{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{r})}$$

$$d_{\sigma\sigma} = 14.04$$

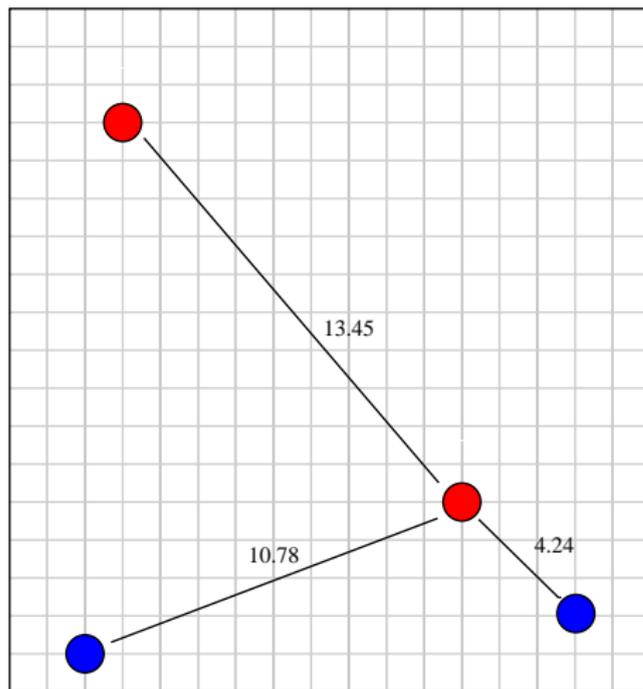
$$d_{\sigma\bar{\sigma}} = 13.45$$

$$\text{EPLF} = -0.12$$

$$\text{EPLF} < 0$$

Léger appariement
parallèle

Calcul de l'EPLF en QMC


 α
 β

EPLF

$$\frac{d_{\sigma\sigma}(\vec{r}) - d_{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{r})}{d_{\sigma\sigma}(\vec{r}) + d_{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{r})}$$

$$d_{\sigma\sigma} = 4.24$$

$$d_{\sigma\bar{\sigma}} = 13.45$$

$$\text{EPLF} = 0.52$$

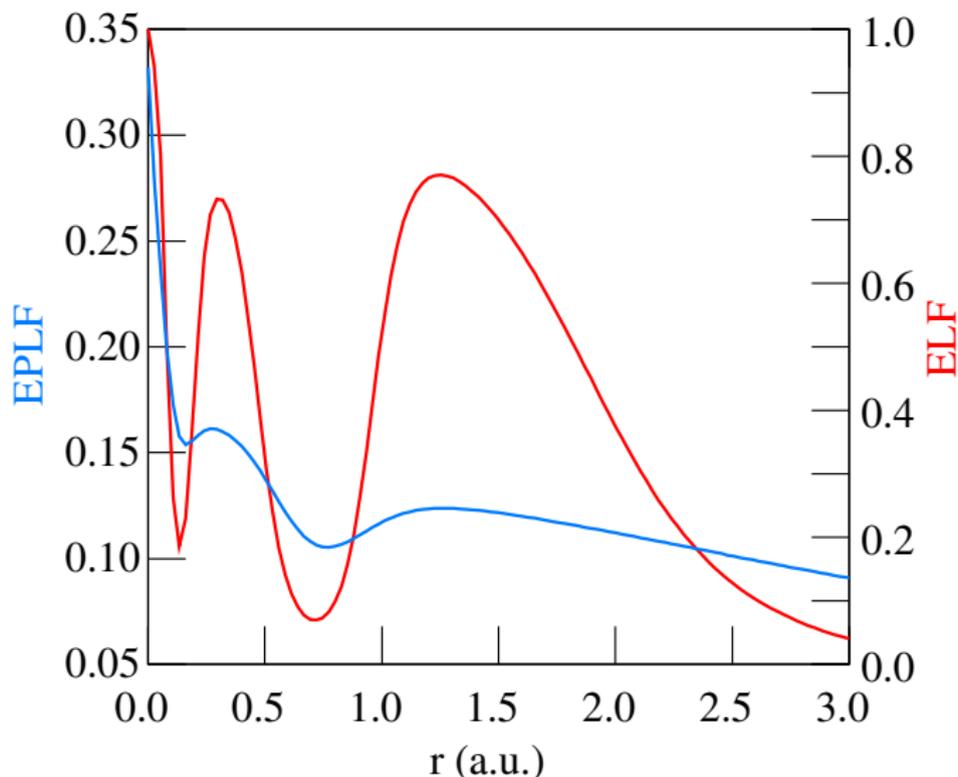
$$\text{EPLF} \gg 0$$

Fort appariement
anti-parallèle

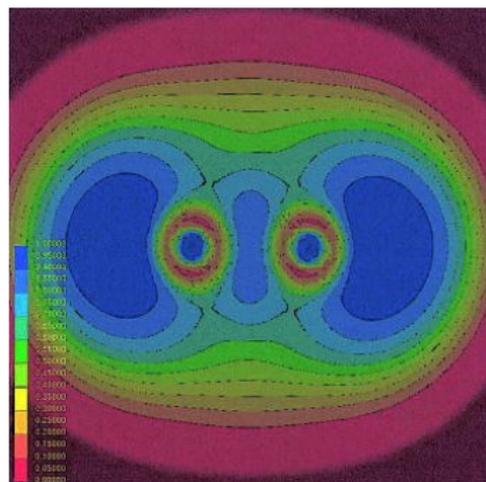
Outline

- 1 Présentation de la fonction EPLF
- 2 **Formulation en Monte Carlo quantique (2004)**
 - Calcul stochastique de l'EPLF
 - **Applications**
- 3 Reformulation pour les calculs analytiques (2010)
 - Calcul analytique de l'EPLF
 - Applications

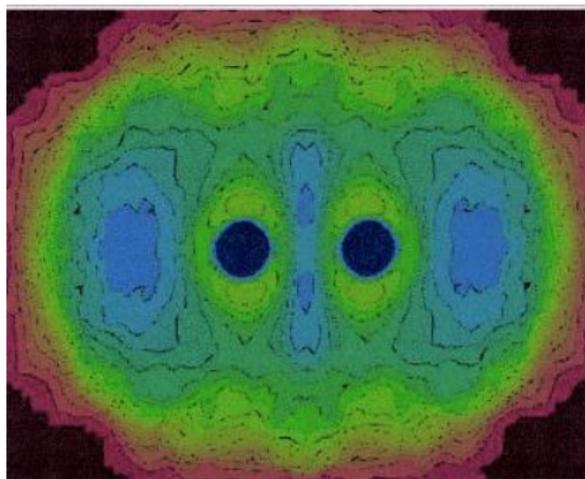
Exemples : L'atome d'Argon



Exemples : N_2 (Hartree-Fock)

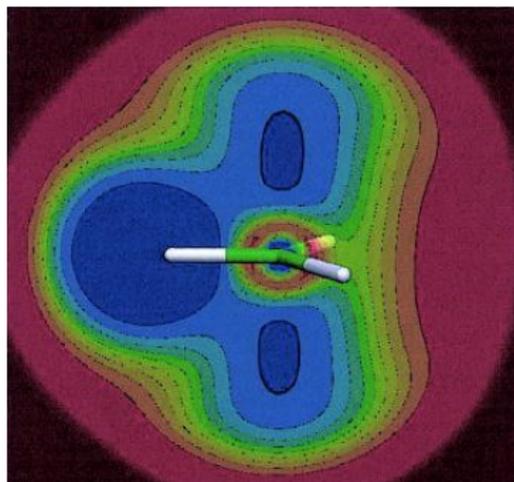


ELF

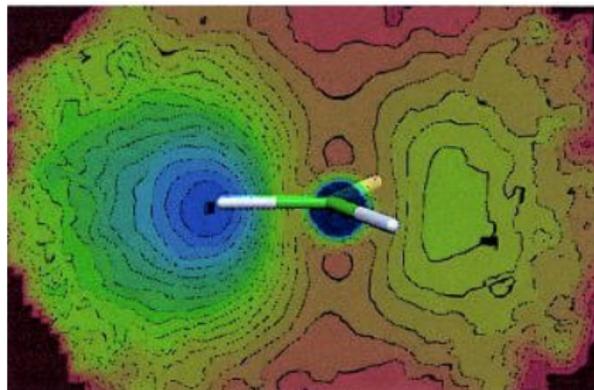


EPLF

Exemples : CH₃ (Hartree-Fock)

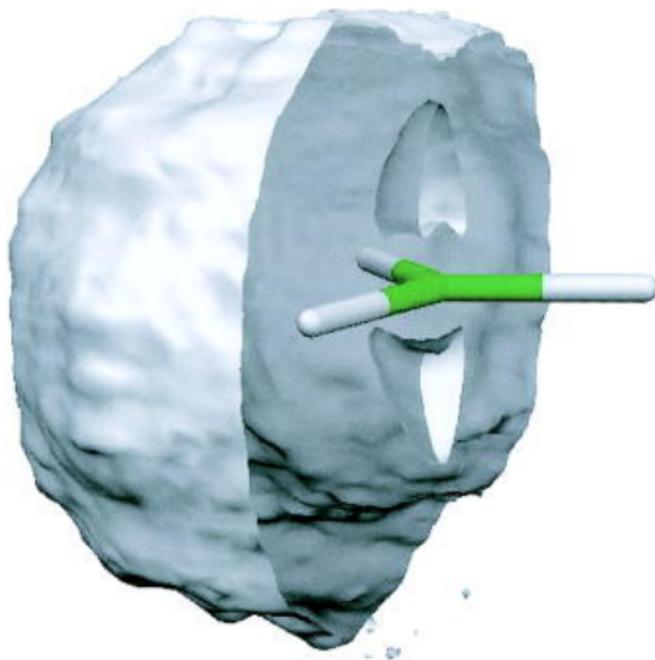


ELF



EPLF

Exemples : CH₃ (Hartree-Fock)



Outline

- 1 Présentation de la fonction EPLF
- 2 Formulation en Monte Carlo quantique (2004)
 - Calcul stochastique de l'EPLF
 - Applications
- 3 **Reformulation pour les calculs analytiques (2010)**
 - Calcul analytique de l'EPLF
 - Applications

Outline

- 1 Présentation de la fonction EPLF
- 2 Formulation en Monte Carlo quantique (2004)
 - Calcul stochastique de l'EPLF
 - Applications
- 3 **Reformulation pour les calculs analytiques (2010)**
 - **Calcul analytique de l'EPLF**
 - Applications

Le besoin d'une expression analytique

- Avec les estimateurs QMC, les images sont très bruitées :
 - Temps de calcul considérable pour réduire les barres d'erreur
 - Le gradient d'EPLF est encore plus bruité, donc pas d'analyse topologique simple
- Une expression analytique de l'EPLF serait plus adaptée aux méthodes conventionnelles (Hartree-Fock, CI, CAS, . . .)
- Une expression analytique appliquée à une fonction d'onde approchée est nécessaire pour utiliser les techniques de réduction de variance en QMC
- La présence de la fonction min dans les expressions de $d_{\sigma\sigma}$ et $d_{\sigma\bar{\sigma}}$ rend les choses difficiles pour l'intégration analytique

Le besoin d'une expression analytique

- Avec les estimateurs QMC, les images sont très bruitées :
 - Temps de calcul considérable pour réduire les barres d'erreur
 - Le gradient d'EPLF est encore plus bruité, donc pas d'analyse topologique simple
- Une expression analytique de l'EPLF serait plus adaptée aux méthodes conventionnelles (Hartree-Fock, CI, CAS, . . .)
- Une expression analytique appliquée à une fonction d'onde approchée est nécessaire pour utiliser les techniques de réduction de variance en QMC
- La présence de la fonction min dans les expressions de $d_{\sigma\sigma}$ et $d_{\sigma\bar{\sigma}}$ rend les choses difficiles pour l'intégration analytique

Le besoin d'une expression analytique

- Avec les estimateurs QMC, les images sont très bruitées :
 - Temps de calcul considérable pour réduire les barres d'erreur
 - Le gradient d'EPLF est encore plus bruité, donc pas d'analyse topologique simple
- Une expression analytique de l'EPLF serait plus adaptée aux méthodes conventionnelles (Hartree-Fock, CI, CAS, . . .)
- Une expression analytique appliquée à une fonction d'onde approchée est nécessaire pour utiliser les techniques de réduction de variance en QMC
- La présence de la fonction min dans les expressions de $d_{\sigma\sigma}$ et $d_{\sigma\bar{\sigma}}$ rend les choses difficiles pour l'intégration analytique

Le besoin d'une expression analytique

- Avec les estimateurs QMC, les images sont très bruitées :
 - Temps de calcul considérable pour réduire les barres d'erreur
 - Le gradient d'EPLF est encore plus bruité, donc pas d'analyse topologique simple
- Une expression analytique de l'EPLF serait plus adaptée aux méthodes conventionnelles (Hartree-Fock, CI, CAS, ...)
- Une expression analytique appliquée à une fonction d'onde approchée est nécessaire pour utiliser les techniques de réduction de variance en QMC
- La présence de la fonction min dans les expressions de $d_{\sigma\sigma}$ et $d_{\sigma\bar{\sigma}}$ rend les choses difficiles pour l'intégration analytique

Le besoin d'une expression analytique

- Avec les estimateurs QMC, les images sont très bruitées :
 - Temps de calcul considérable pour réduire les barres d'erreur
 - Le gradient d'EPLF est encore plus bruité, donc pas d'analyse topologique simple
- Une expression analytique de l'EPLF serait plus adaptée aux méthodes conventionnelles (Hartree-Fock, CI, CAS, . . .)
- Une expression analytique appliquée à une fonction d'onde approchée est nécessaire pour utiliser les techniques de réduction de variance en QMC
- La présence de la fonction min dans les expressions de $d_{\sigma\sigma}$ et $d_{\sigma\bar{\sigma}}$ rend les choses difficiles pour l'intégration analytique

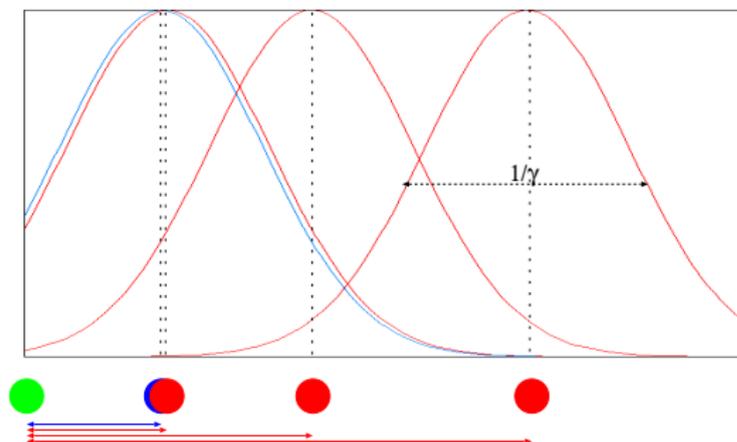
Le besoin d'une expression analytique

- Avec les estimateurs QMC, les images sont très bruitées :
 - Temps de calcul considérable pour réduire les barres d'erreur
 - Le gradient d'EPLF est encore plus bruité, donc pas d'analyse topologique simple
- Une expression analytique de l'EPLF serait plus adaptée aux méthodes conventionnelles (Hartree-Fock, CI, CAS, . . .)
- Une expression analytique appliquée à une fonction d'onde approchée est nécessaire pour utiliser les techniques de réduction de variance en QMC
- La présence de la fonction min dans les expressions de $d_{\sigma\sigma}$ et $d_{\sigma\bar{\sigma}}$ rend les choses difficiles pour l'intégration analytique

Suppression de la fonction min

On approxime la fonction min en introduisant des Gaussiennes.

$$\min_{j \neq i} |\vec{r}_i - \vec{r}_j| = \lim_{\gamma \rightarrow \infty} \sqrt{-\frac{1}{\gamma} \ln \left(\sum_{j \neq i} e^{-\gamma |\vec{r}_i - \vec{r}_j|^2} \right)}$$



Suppression de la fonction min

Comme on ne sait pas calculer

$$d(r) = \left\langle \Psi \left| \sqrt{-\frac{1}{\gamma} \ln \left(\sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \sum_{j \neq i; \sigma_i = \sigma_j}^N e^{-\gamma |\vec{r}_i - \vec{r}_j|^2} \right)} \right| \Psi \right\rangle$$

on fait l'approximation suivante :

$$d(r) \sim \sqrt{-\frac{1}{\gamma} \ln \left\langle \Psi \left| \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \sum_{j \neq i; \sigma_i = \sigma_j}^N e^{-\gamma |\vec{r}_i - \vec{r}_j|^2} \right| \Psi \right\rangle}$$

Justification de l'approximation

Approximation

$$R = \frac{\langle \Psi | \sqrt{-\ln f} | \Psi \rangle}{\sqrt{-\ln \langle \Psi | f | \Psi \rangle}} \sim 1$$

- Si f est constant :

$$R = \frac{\langle \Psi | \Psi \rangle \sqrt{-\ln f}}{\sqrt{-\ln \langle \Psi | \Psi \rangle} + \sqrt{-\ln f}} = 1$$

- La validité de l'approximation est liée aux fluctuations de f
- Si γ est suffisamment grand, pour chaque configuration $(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ f est dominée par *une seule* exponentielle $\exp(-\gamma |\vec{r}_i - \vec{r}_{j\min}|^2)$
- $|\vec{r}_i - \vec{r}_{j\min}|$ fluctue beaucoup moins que $|r_i - r_j|$

Justification de l'approximation

Approximation

$$R = \frac{\langle \Psi | \sqrt{-\ln f} | \Psi \rangle}{\sqrt{-\ln \langle \Psi | f | \Psi \rangle}} \sim 1$$

- Si f est constant :

$$R = \frac{\langle \Psi | \Psi \rangle \sqrt{-\ln f}}{\sqrt{-\ln \langle \Psi | \Psi \rangle} + \sqrt{-\ln f}} = 1$$

- La validité de l'approximation est liée aux fluctuations de f
- Si γ est suffisamment grand, pour chaque configuration $(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ f est dominée par *une seule* exponentielle $\exp(-\gamma |\vec{r}_i - \vec{r}_{j \min}|^2)$
- $|\vec{r}_i - \vec{r}_{j \min}|$ fluctue beaucoup moins que $|r_i - r_j|$

Justification de l'approximation

Approximation

$$R = \frac{\langle \Psi | \sqrt{-\ln f} | \Psi \rangle}{\sqrt{-\ln \langle \Psi | f | \Psi \rangle}} \sim 1$$

- Si f est constant :

$$R = \frac{\langle \Psi | \Psi \rangle \sqrt{-\ln f}}{\sqrt{-\ln \langle \Psi | \Psi \rangle} + \sqrt{-\ln f}} = 1$$

- La validité de l'approximation est liée aux fluctuations de f
- Si γ est suffisamment grand, pour chaque configuration $(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ f est dominée par *une seule* exponentielle $\exp(-\gamma |\vec{r}_i - \vec{r}_{j \min}|^2)$
- $|\vec{r}_i - \vec{r}_{j \min}|$ fluctue beaucoup moins que $|r_i - r_j|$

Justification de l'approximation

Approximation

$$R = \frac{\langle \Psi | \sqrt{-\ln f} | \Psi \rangle}{\sqrt{-\ln \langle \Psi | f | \Psi \rangle}} \sim 1$$

- Si f est constant :

$$R = \frac{\langle \Psi | \Psi \rangle \sqrt{-\ln f}}{\sqrt{-\ln \langle \Psi | \Psi \rangle} + \sqrt{-\ln f}} = 1$$

- La validité de l'approximation est liée aux fluctuations de f
- Si γ est suffisamment grand, pour chaque configuration $(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ f est dominée par *une seule* exponentielle $\exp(-\gamma |\vec{r}_i - \vec{r}_{j \min}|^2)$
- $|\vec{r}_i - \vec{r}_{j \min}|$ fluctue beaucoup moins que $|r_i - r_j|$

Justification de l'approximation

Approximation

$$R = \frac{\langle \Psi | \sqrt{-\ln f} | \Psi \rangle}{\sqrt{-\ln \langle \Psi | f | \Psi \rangle}} \sim 1$$

- Si f est constant :

$$R = \frac{\langle \Psi | \Psi \rangle \sqrt{-\ln f}}{\sqrt{-\ln \langle \Psi | \Psi \rangle} + \sqrt{-\ln f}} = 1$$

- La validité de l'approximation est liée aux fluctuations de f
- Si γ est suffisamment grand, pour chaque configuration $(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ f est dominée par *une seule* exponentielle $\exp(-\gamma |\vec{r}_i - \vec{r}_{j \min}|^2)$
- $|\vec{r}_i - \vec{r}_{j \min}|$ fluctue beaucoup moins que $|r_i - r_j|$

Expressions analytiques des distances minimales

$$d_{\sigma\sigma}(\vec{r}) \sim \lim_{\gamma \rightarrow \infty} \sqrt{-\frac{1}{\gamma} \ln \left\langle \Psi \left| \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \sum_{j \neq i; \sigma_i = \sigma_j}^N e^{-\gamma |\vec{r}_i - \vec{r}_j|^2} \right| \Psi \right\rangle}$$

$$d_{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{r}) \sim \lim_{\gamma \rightarrow \infty} \sqrt{-\frac{1}{\gamma} \ln \left\langle \Psi \left| \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \sum_{j; \sigma_i \neq \sigma_j}^N e^{-\gamma |\vec{r}_i - \vec{r}_j|^2} \right| \Psi \right\rangle}$$

Calcul des distances minimales

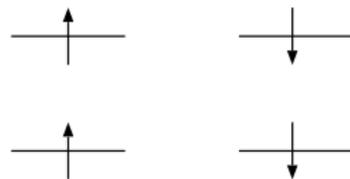
En chaque point de l'espace \vec{r} , il faut calculer :

$$\phi_i(\vec{r})\phi_i(\vec{r}) \int \phi_j(\vec{r}')f(\vec{r}; \vec{r}')\phi_j(\vec{r}')d\vec{r}' \quad \phi_i(\vec{r})\phi_j(\vec{r}) \int \phi_i(\vec{r}')f(\vec{r}; \vec{r}')\phi_j(\vec{r}')d\vec{r}'$$

$$\phi_i(\vec{r})\phi_j(\vec{r}) \int \phi_k(\vec{r}')f(\vec{r}; \vec{r}')\phi_l(\vec{r}')d\vec{r}' \quad (\text{CISD})$$

Pour les électrons de même spin spin :

$$\sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j \neq i}^{N_\alpha} + \sum_{i=1}^{N_\beta} \sum_{j \neq i}^{N_\beta}$$



Pour les électrons de spins opposés spin :

$$2 \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\beta}$$



Le choix de γ

- γ doit être grand pour que l'approximation soit valide
- Quand $\gamma \rightarrow \infty$,

$$\left\langle \Psi \left| \sqrt{-\frac{1}{\gamma} \ln \left(e^{-\gamma |\vec{r}_i - \vec{r}_{j \min}|^2} \right)} \right| \Psi \right\rangle \rightarrow \langle \Psi || \vec{r}_i - \vec{r}_{j \min} || \Psi \rangle$$

- Mais l'approximation n'est pas valide dans la limite $\gamma \rightarrow \infty$

$$\sqrt{-\frac{1}{\gamma} \ln \langle \Psi | e^{-\gamma |\vec{r}_i - \vec{r}_{j \min}|^2} | \Psi \rangle} \rightarrow 0$$

- Il faut choisir γ suffisamment grand pour discriminer l'électron le plus proche du second plus proche, mais le plus petit possible

Le choix de γ

- γ doit être grand pour que l'approximation soit valide
- Quand $\gamma \rightarrow \infty$,

$$\left\langle \Psi \left| \sqrt{-\frac{1}{\gamma} \ln \left(e^{-\gamma |\vec{r}_i - \vec{r}_{j \min}|^2} \right)} \right| \Psi \right\rangle \rightarrow \langle \Psi | |\vec{r}_i - \vec{r}_{j \min}| | \Psi \rangle$$

- Mais l'approximation n'est pas valide dans la limite $\gamma \rightarrow \infty$

$$\sqrt{-\frac{1}{\gamma} \ln \langle \Psi | e^{-\gamma |\vec{r}_i - \vec{r}_{j \min}|^2} | \Psi \rangle} \rightarrow 0$$

- Il faut choisir γ suffisamment grand pour discriminer l'électron le plus proche du second plus proche, mais le plus petit possible

Le choix de γ

- γ doit être grand pour que l'approximation soit valide
- Quand $\gamma \rightarrow \infty$,

$$\left\langle \Psi \left| \sqrt{-\frac{1}{\gamma} \ln \left(e^{-\gamma |\vec{r}_i - \vec{r}_{j \min}|^2} \right)} \right| \Psi \right\rangle \rightarrow \langle \Psi | |\vec{r}_i - \vec{r}_{j \min}| | \Psi \rangle$$

- Mais l'approximation n'est pas valide dans la limite $\gamma \rightarrow \infty$

$$\sqrt{-\frac{1}{\gamma} \ln \langle \Psi | e^{-\gamma |\vec{r}_i - \vec{r}_{j \min}|^2} | \Psi \rangle} \rightarrow 0$$

- Il faut choisir γ suffisamment grand pour discriminer l'électron le plus proche du second plus proche, mais le plus petit possible

Le choix de γ

- γ doit être grand pour que l'approximation soit valide
- Quand $\gamma \rightarrow \infty$,

$$\left\langle \Psi \left| \sqrt{-\frac{1}{\gamma} \ln \left(e^{-\gamma |\vec{r}_i - \vec{r}_{j \min}|^2} \right)} \right| \Psi \right\rangle \rightarrow \langle \Psi || \vec{r}_i - \vec{r}_{j \min} || \Psi \rangle$$

- Mais l'approximation n'est pas valide dans la limite $\gamma \rightarrow \infty$

$$\sqrt{-\frac{1}{\gamma} \ln \left\langle \Psi \left| e^{-\gamma |\vec{r}_i - \vec{r}_{j \min}|^2} \right| \Psi \right\rangle} \rightarrow 0$$

- Il faut choisir γ suffisamment grand pour discriminer l'électron le plus proche du second plus proche, mais le plus petit possible

Le choix de γ

On adapte la valeur de γ à l'environnement électronique afin que γ soit plus grand dans les zones de forte densité.

Pour cela :

- On définit une sphère $\Omega(\vec{r}_i)$ de rayon $d_\Omega(\vec{r}_i)$
- On représente l'électron en \vec{r}_i et ses deux plus proches voisins par un modèle de 3 particules indépendantes
- La probabilité de trouver les 3 particules dans la sphère est

$$P_\Omega(\vec{r}_i) = \left(\frac{1}{3} \int_{\Omega(\vec{r}_i)} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \right)^3$$

- On suppose que la densité est constante dans la sphère, égale à $\rho(\vec{r}_i)$
- Le rayon de la sphère est ajusté tel que la probabilité P_Ω soit fixée

$$d_\Omega(\vec{r}_i) = \left(\frac{4\pi}{9} P_\Omega^{-1/3} \rho(\vec{r}_i) \right)^{-1/3}$$

Le choix de γ

On adapte la valeur de γ à l'environnement électronique afin que γ soit plus grand dans les zones de forte densité.

Pour cela :

- On définit une sphère $\Omega(\vec{r}_i)$ de rayon $d_\Omega(\vec{r}_i)$
- On représente l'électron en \vec{r}_i et ses deux plus proches voisins par un modèle de 3 particules indépendentes
- La probabilité de trouver les 3 particules dans la sphère est

$$P_\Omega(\vec{r}_i) = \left(\frac{1}{3} \int_{\Omega(\vec{r}_i)} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \right)^3$$

- On suppose que la densité est constante dans la sphère, égale à $\rho(\vec{r}_i)$
- Le rayon de la sphère est ajusté tel que la probabilité P_Ω soit fixée

$$d_\Omega(\vec{r}_i) = \left(\frac{4\pi}{9} P_\Omega^{-1/3} \rho(\vec{r}_i) \right)^{-1/3}$$

Le choix de γ

On adapte la valeur de γ à l'environnement électronique afin que γ soit plus grand dans les zones de forte densité.

Pour cela :

- On définit une sphère $\Omega(\vec{r}_i)$ de rayon $d_\Omega(\vec{r}_i)$
- On représente l'électron en \vec{r}_i et ses deux plus proches voisins par un modèle de 3 particules indépendentes
- La probabilité de trouver les 3 particules dans la sphère est

$$P_\Omega(\vec{r}_i) = \left(\frac{1}{3} \int_{\Omega(\vec{r}_i)} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \right)^3$$

- On suppose que la densité est constante dans la sphère, égale à $\rho(\vec{r}_i)$
- Le rayon de la sphère est ajusté tel que la probabilité P_Ω soit fixée

$$d_\Omega(\vec{r}_i) = \left(\frac{4\pi}{9} P_\Omega^{-1/3} \rho(\vec{r}_i) \right)^{-1/3}$$

Le choix de γ

On adapte la valeur de γ à l'environnement électronique afin que γ soit plus grand dans les zones de forte densité.

Pour cela :

- On définit une sphère $\Omega(\vec{r}_i)$ de rayon $d_\Omega(\vec{r}_i)$
- On représente l'électron en \vec{r}_i et ses deux plus proches voisins par un modèle de 3 particules indépendantes
- La probabilité de trouver les 3 particules dans la sphère est

$$P_\Omega(\vec{r}_i) = \left(\frac{1}{3} \int_{\Omega(\vec{r}_i)} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \right)^3$$

- On suppose que la densité est constante dans la sphère, égale à $\rho(\vec{r}_i)$
- Le rayon de la sphère est ajusté tel que la probabilité P_Ω soit fixée

$$d_\Omega(\vec{r}_i) = \left(\frac{4\pi}{9} P_\Omega^{-1/3} \rho(\vec{r}_i) \right)^{-1/3}$$

Le choix de γ

On adapte la valeur de γ à l'environnement électronique afin que γ soit plus grand dans les zones de forte densité.

Pour cela :

- On définit une sphère $\Omega(\vec{r}_i)$ de rayon $d_\Omega(\vec{r}_i)$
- On représente l'électron en \vec{r}_i et ses deux plus proches voisins par un modèle de 3 particules indépendentes
- La probabilité de trouver les 3 particules dans la sphère est

$$P_\Omega(\vec{r}_i) = \left(\frac{1}{3} \int_{\Omega(\vec{r}_i)} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \right)^3$$

- On suppose que la densité est constante dans la sphère, égale à $\rho(\vec{r}_i)$
- Le rayon de la sphère est ajusté tel que la probabilité P_Ω soit fixée

$$d_\Omega(\vec{r}_i) = \left(\frac{4\pi}{9} P_\Omega^{-1/3} \rho(\vec{r}_i) \right)^{-1/3}$$

Le choix de γ

On adapte la valeur de γ à l'environnement électronique afin que γ soit plus grand dans les zones de forte densité.

Pour cela :

- On définit une sphère $\Omega(\vec{r}_i)$ de rayon $d_\Omega(\vec{r}_i)$
- On représente l'électron en \vec{r}_i et ses deux plus proches voisins par un modèle de 3 particules indépendantes
- La probabilité de trouver les 3 particules dans la sphère est

$$P_\Omega(\vec{r}_i) = \left(\frac{1}{3} \int_{\Omega(\vec{r}_i)} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \right)^3$$

- On suppose que la densité est constante dans la sphère, égale à $\rho(\vec{r}_i)$
- Le rayon de la sphère est ajusté tel que la probabilité P_Ω soit fixée

$$d_\Omega(\vec{r}_i) = \left(\frac{4\pi}{9} P_\Omega^{-1/3} \rho(\vec{r}_i) \right)^{-1/3}$$

Le choix de γ

- $\gamma(\vec{r}_i)$ est choisi tel que le rapport κ entre la largeur de la Gaussienne ($1/\sqrt{2\gamma}$) et le rayon de la sphère $d_\Omega(\vec{r}_i)$ soit fixé :

$$\kappa = \sqrt{2\gamma(\vec{r}_i)}d_\Omega(\vec{r}_i)$$

- On obtient alors une expression de $\gamma(\vec{r}_i)$ qui dépend de la densité :

$$\gamma(\vec{r}_i) = \frac{\kappa^2}{2} \left(\frac{4\pi}{9} P_\Omega^{-1/3} \rho(\vec{r}_i) \right)^{2/3}$$

Nous avons constaté que les valeurs suivantes sont numériquement convenables :

$P_\Omega = 0.001$ et $\kappa = 50$.

Le choix de γ

- $\gamma(\vec{r}_i)$ est choisi tel que le rapport κ entre la largeur de la Gaussienne ($1/\sqrt{2\gamma}$) et le rayon de la sphère $d_\Omega(\vec{r}_i)$ soit fixé :

$$\kappa = \sqrt{2\gamma(\vec{r}_i)}d_\Omega(\vec{r}_i)$$

- On obtient alors une expression de $\gamma(\vec{r}_i)$ qui dépend de la densité :

$$\gamma(\vec{r}_i) = \frac{\kappa^2}{2} \left(\frac{4\pi}{9} P_\Omega^{-1/3} \rho(\vec{r}_i) \right)^{2/3}$$

Nous avons constaté que les valeurs suivantes sont numériquement convenables :

$P_\Omega = 0.001$ et $\kappa = 50$.

Le choix de γ

- $\gamma(\vec{r}_i)$ est choisi tel que le rapport κ entre la largeur de la Gaussienne ($1/\sqrt{2\gamma}$) et le rayon de la sphère $d_\Omega(\vec{r}_i)$ soit fixé :

$$\kappa = \sqrt{2\gamma(\vec{r}_i)}d_\Omega(\vec{r}_i)$$

- On obtient alors une expression de $\gamma(\vec{r}_i)$ qui dépend de la densité :

$$\gamma(\vec{r}_i) = \frac{\kappa^2}{2} \left(\frac{4\pi}{9} P_\Omega^{-1/3} \rho(\vec{r}_i) \right)^{2/3}$$

Nous avons constaté que les valeurs suivantes sont numériquement convenables :

$P_\Omega = 0.001$ et $\kappa = 50$.

Le choix de γ

- $\gamma(\vec{r}_i)$ est choisi tel que le rapport κ entre la largeur de la Gaussienne ($1/\sqrt{2\gamma}$) et le rayon de la sphère $d_\Omega(\vec{r}_i)$ soit fixé :

$$\kappa = \sqrt{2\gamma(\vec{r}_i)}d_\Omega(\vec{r}_i)$$

- On obtient alors une expression de $\gamma(\vec{r}_i)$ qui dépend de la densité :

$$\gamma(\vec{r}_i) = \frac{\kappa^2}{2} \left(\frac{4\pi}{9} P_\Omega^{-1/3} \rho(\vec{r}_i) \right)^{2/3}$$

Nous avons constaté que les valeurs suivantes sont numériquement convenables :

$P_\Omega = 0.001$ et $\kappa = 50$.

Le choix de γ

- $\gamma(\vec{r}_i)$ est choisi tel que le rapport κ entre la largeur de la Gaussienne ($1/\sqrt{2\gamma}$) et le rayon de la sphère $d_\Omega(\vec{r}_i)$ soit fixé :

$$\kappa = \sqrt{2\gamma(\vec{r}_i)}d_\Omega(\vec{r}_i)$$

- On obtient alors une expression de $\gamma(\vec{r}_i)$ qui dépend de la densité :

$$\gamma(\vec{r}_i) = \frac{\kappa^2}{2} \left(\frac{4\pi}{9} P_\Omega^{-1/3} \rho(\vec{r}_i) \right)^{2/3}$$

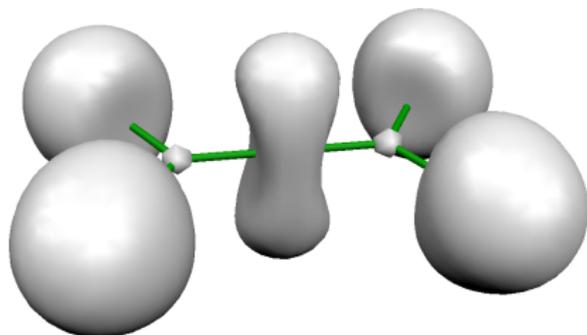
Nous avons constaté que les valeurs suivantes sont numériquement convenables :

$P_\Omega = 0.001$ et $\kappa = 50$.

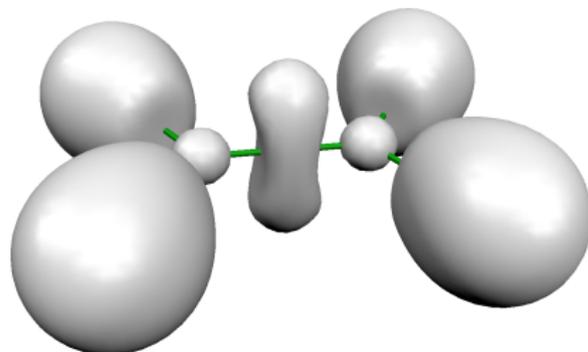
Outline

- 1 Présentation de la fonction EPLF
- 2 Formulation en Monte Carlo quantique (2004)
 - Calcul stochastique de l'EPLF
 - Applications
- 3 Reformulation pour les calculs analytiques (2010)
 - Calcul analytique de l'EPLF
 - Applications

Exemples : L'éthylène



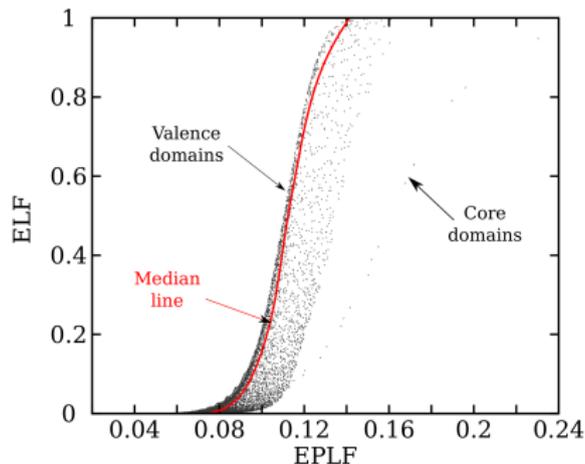
ELF



EPLF

Relation entre ELF et EPLF

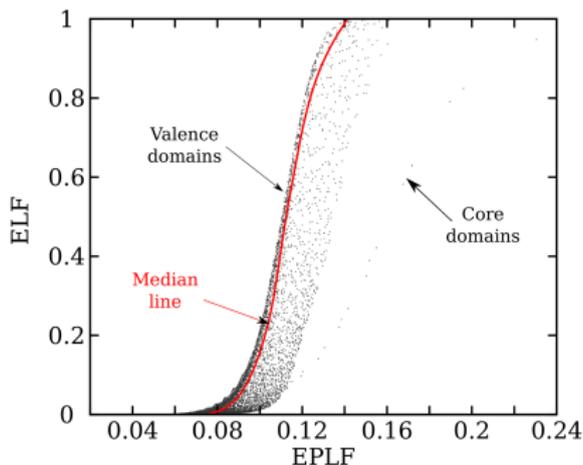
On trace $EPLF(\vec{r}) = f(ELF(\vec{r}))$.



Pour les représentations “champ moyen” (HF ou DFT) à couches fermées, la localisation des électrons et la localisation des paires d'électrons anti-parallèles est équivalente. ELF et EPLF sont similaires.

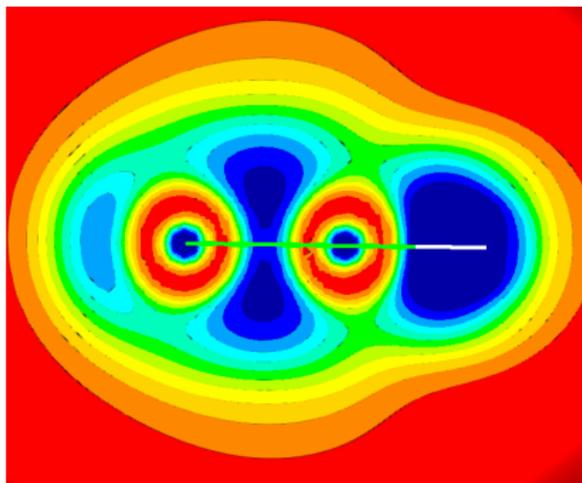
Relation entre ELF et EPLF

On trace $EPLF(\vec{r}) = f(ELF(\vec{r}))$.

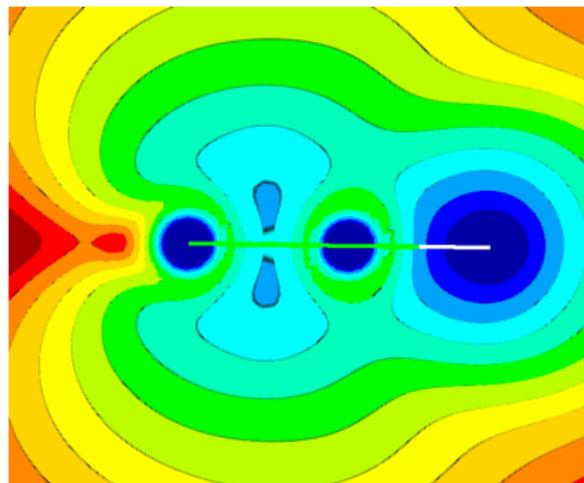


Pour les représentations “champ moyen” (HF ou DFT) à couches fermées, la localisation des électrons et la localisation des paires d'électrons anti-parallèles est équivalente. ELF et EPLF sont similaires.

Exemples : C₂H (ROHF)

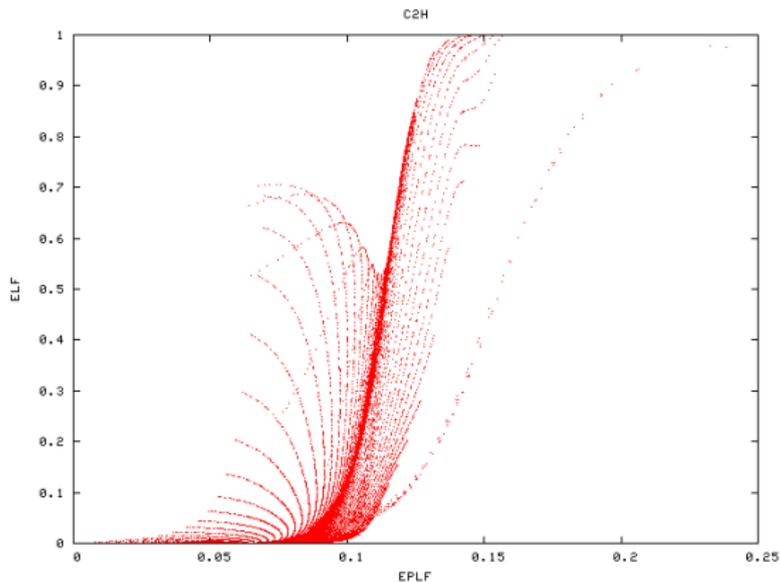


ELF

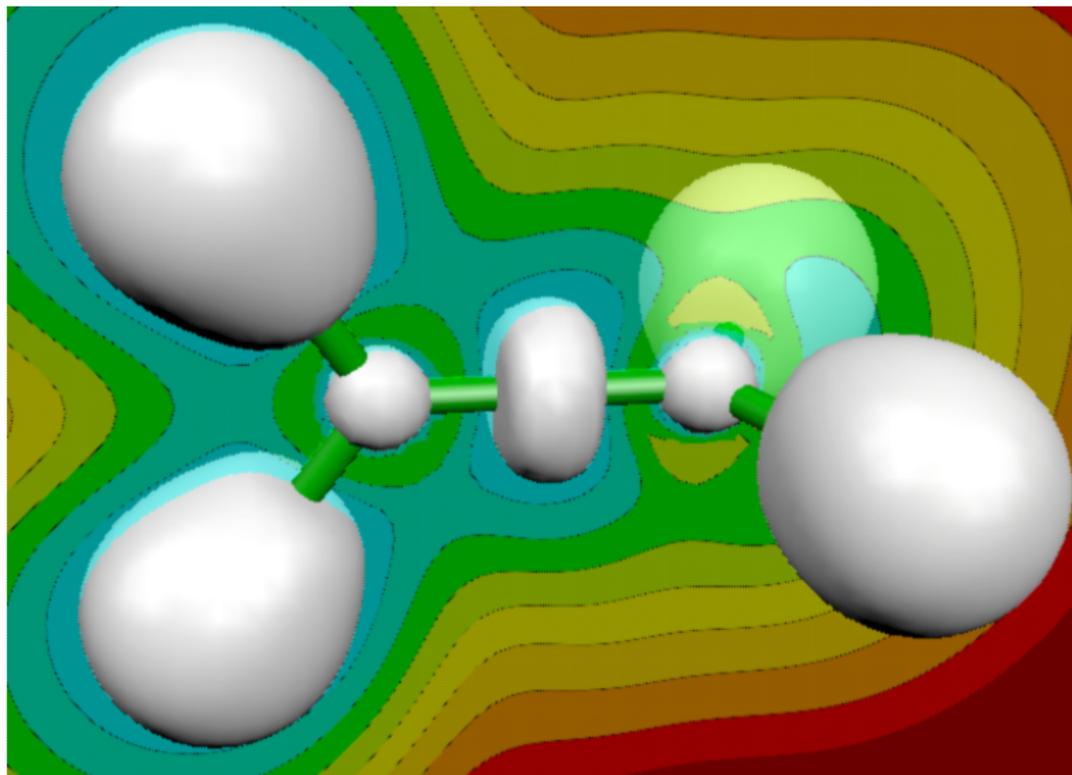


EPLF

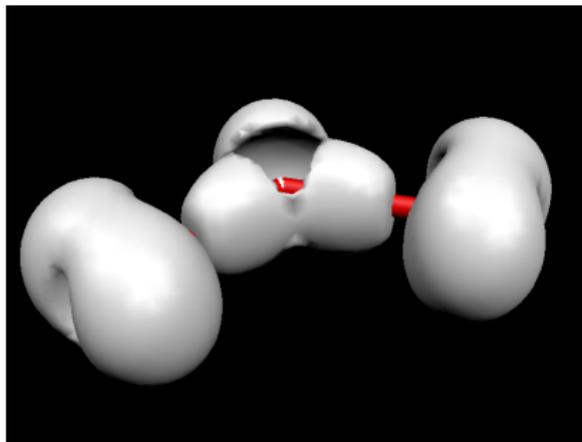
Relation entre ELF et EPLF



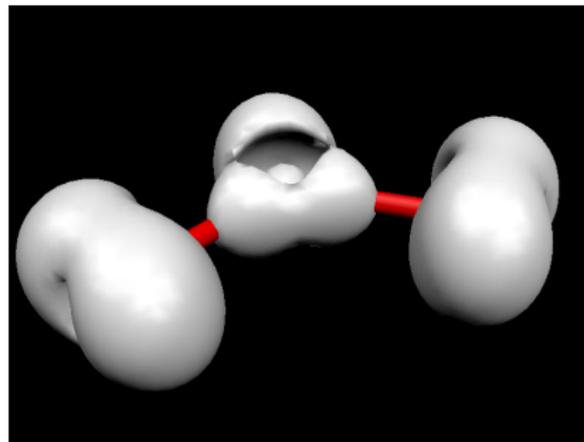
Exemples : Twisted C_2H_4 (Singulet CAS (2,2))



Exemples : Ozone (Hartree-Fock)

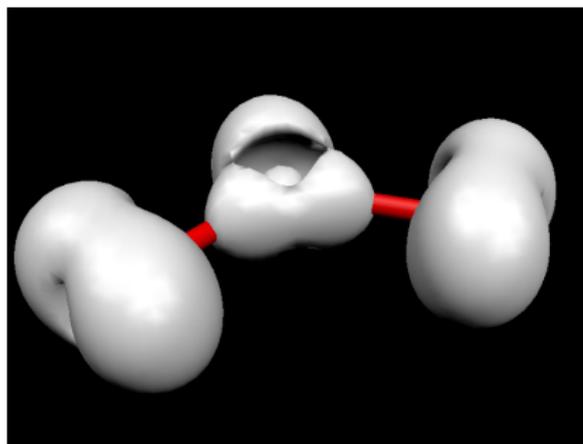


ELF

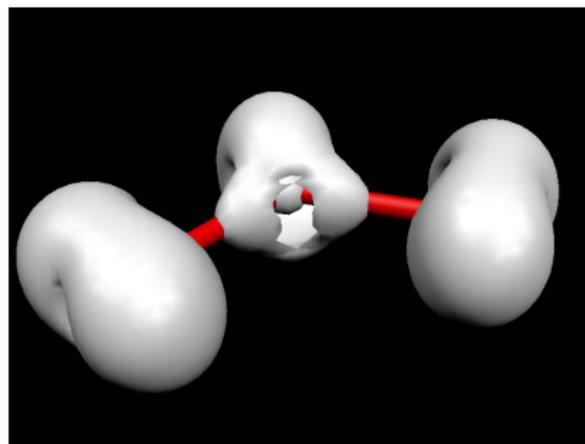


EPLF

Exemples : Ozone (Hartree-Fock, CAS(8,8))

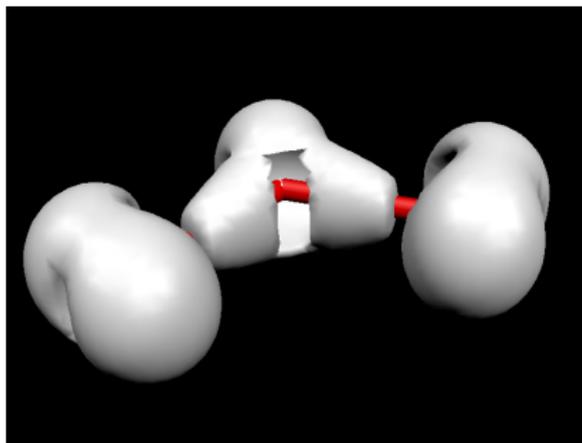


EPLF HF

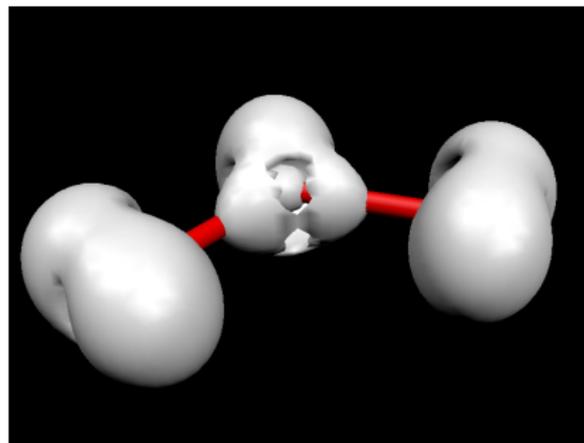


EPLF CAS(8,8)

Exemples : Ozone (B3LYP)

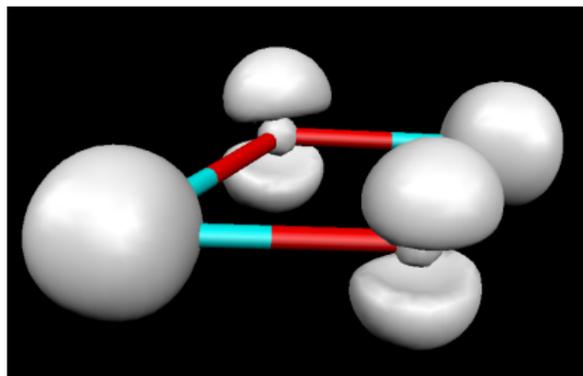


ELF

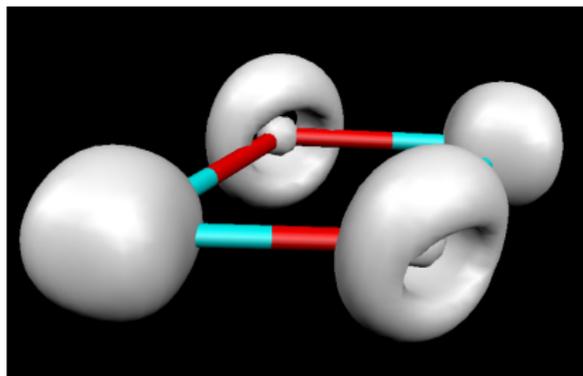


EPLF

Exemples : $\text{Cu}_2\text{O}_2^{2+}$ (Hartree-Fock, B3LYP, CAS(4,4))



HF (B3LYP presque identique)



CAS(4,4)

Conclusion de la première partie

La fonction EPLF

- **Utilise de l'information bi-électronique**
- Donne des résultats équivalents à ELF pour les couches fermées "champ moyen" (HF or DFT)
- Donne des résultats différent d'ELF lorsque des électrons célibataires sont localisés
- Est définie naturellement pour tout type de fonction d'onde (CI, MCSCF, MR-CI, VB, ...)
- Peut même être utilisée avec des formes de fonctions d'ondes moins conventionnelles (Hylleraas, Slater-Jastrow, Fixed-Node DMC, ...)

L'analyse topologique ?

- Pour les couches fermées, pas de problème
- Pour les couches ouvertes, travail en cours : définition d'un bassin d'électron célibataire pas évidente

Conclusion de la première partie

La fonction EPLF

- Utilise de l'information bi-électronique
- Donne des résultats équivalents à ELF pour les couches fermées "champ moyen" (HF or DFT)
- Donne des résultats différents d'ELF lorsque des électrons célibataires sont localisés
- Est définie naturellement pour tout type de fonction d'onde (CI, MCSCF, MR-CI, VB, ...)
- Peut même être utilisée avec des formes de fonctions d'ondes moins conventionnelles (Hylleraas, Slater-Jastrow, Fixed-Node DMC, ...)

L'analyse topologique ?

- Pour les couches fermées, pas de problème
- Pour les couches ouvertes, travail en cours : définition d'un bassin d'électron célibataire pas évidente

Conclusion de la première partie

La fonction EPLF

- Utilise de l'information bi-électronique
- Donne des résultats équivalents à ELF pour les couches fermées "champ moyen" (HF or DFT)
- Donne des résultats différents d'ELF lorsque des électrons célibataires sont localisés
- Est définie naturellement pour tout type de fonction d'onde (CI, MCSCF, MR-CI, VB, ...)
- Peut même être utilisée avec des formes de fonctions d'ondes moins conventionnelles (Hylleraas, Slater-Jastrow, Fixed-Node DMC, ...)

L'analyse topologique ?

- Pour les couches fermées, pas de problème
- Pour les couches ouvertes, travail en cours : définition d'un bassin d'électron célibataire pas évidente

Conclusion de la première partie

La fonction EPLF

- Utilise de l'information bi-électronique
- Donne des résultats équivalents à ELF pour les couches fermées "champ moyen" (HF or DFT)
- Donne des résultats différents d'ELF lorsque des électrons célibataires sont localisés
- Est définie naturellement pour tout type de fonction d'onde (CI, MCSCF, MR-CI, VB, ...)
- Peut même être utilisée avec des formes de fonctions d'ondes moins conventionnelles (Hylleraas, Slater-Jastrow, Fixed-Node DMC, ...)

L'analyse topologique ?

- Pour les couches fermées, pas de problème
- Pour les couches ouvertes, travail en cours : définition d'un bassin d'électron célibataire pas évidente

Conclusion de la première partie

La fonction EPLF

- Utilise de l'information bi-électronique
- Donne des résultats équivalents à ELF pour les couches fermées "champ moyen" (HF or DFT)
- Donne des résultats différents d'ELF lorsque des électrons célibataires sont localisés
- Est définie naturellement pour tout type de fonction d'onde (CI, MCSCF, MR-CI, VB, ...)
- Peut même être utilisée avec des formes de fonctions d'ondes moins conventionnelles (Hylleraas, Slater-Jastrow, Fixed-Node DMC, ...)

L'analyse topologique ?

- Pour les couches fermées, pas de problème
- Pour les couches ouvertes, travail en cours : définition d'un bassin d'électron célibataire pas évidente

Conclusion de la première partie

La fonction EPLF

- Utilise de l'information bi-électronique
- Donne des résultats équivalents à ELF pour les couches fermées "champ moyen" (HF or DFT)
- Donne des résultats différents d'ELF lorsque des électrons célibataires sont localisés
- Est définie naturellement pour tout type de fonction d'onde (CI, MCSCF, MR-CI, VB, ...)
- Peut même être utilisée avec des formes de fonctions d'ondes moins conventionnelles (Hylleraas, Slater-Jastrow, Fixed-Node DMC, ...)

L'analyse topologique ?

- Pour les couches fermées, pas de problème
- Pour les couches ouvertes, travail en cours : définition d'un bassin d'électron célibataire pas évidente

Conclusion de la première partie

La fonction EPLF

- Utilise de l'information bi-électronique
- Donne des résultats équivalents à ELF pour les couches fermées "champ moyen" (HF or DFT)
- Donne des résultats différents d'ELF lorsque des électrons célibataires sont localisés
- Est définie naturellement pour tout type de fonction d'onde (CI, MCSCF, MR-CI, VB, ...)
- Peut même être utilisée avec des formes de fonctions d'ondes moins conventionnelles (Hylleraas, Slater-Jastrow, Fixed-Node DMC, ...)

L'analyse topologique ?

- Pour les couches fermées, pas de problème
- Pour les couches ouvertes, travail en cours : définition d'un bassin d'électron célibataire pas évidente

Conclusion de la première partie

La fonction EPLF

- Utilise de l'information bi-électronique
- Donne des résultats équivalents à ELF pour les couches fermées "champ moyen" (HF or DFT)
- Donne des résultats différents d'ELF lorsque des électrons célibataires sont localisés
- Est définie naturellement pour tout type de fonction d'onde (CI, MCSCF, MR-CI, VB, ...)
- Peut même être utilisée avec des formes de fonctions d'ondes moins conventionnelles (Hylleraas, Slater-Jastrow, Fixed-Node DMC, ...)

L'analyse topologique ?

- Pour les couches fermées, pas de problème
- Pour les couches ouvertes, travail en cours : définition d'un bassin d'électron célibataire pas évidente

Remerciements

- LCC
- EDSDM
- Collaborateurs :
 - Toulouse : M. Caffarel
 - Paris : J.-P. Piquemal, R. Chaudret, P. Chaquin, J. Pilmé, ...
- Utilisateurs :
 - Toulouse : J.-L. Heully, F. Alary
 - Nancy : A. Monari
 - Mexico : A. Ramirez-Solis
 - Detroit : A. Cisneros
 - Harvard : A. Aspuru-Guzik
 - Berkeley : W. A. Lester