

# Description probabiliste de la liaison chimique

A. Scemama<sup>1</sup>   M. Caffarel<sup>2</sup>   A. Savin<sup>3</sup>

<sup>1</sup>CERMICS – École Nationale des Ponts et Chaussées, Champs-sur-Marne

<sup>2</sup>IRSAMC, Toulouse

<sup>3</sup>Laboratoire de Chimie Théorique, Paris VI

12 Juillet 2006

# Plan de l'exposé

- 1 Introduction
- 2 Calcul des probabilités dans un domaine donné
- 3 Déformation du domaine pour la maximisation de  $P(\nu)$
- 4 Applications
- 5 Conclusion

# Localisation électronique

- $\Psi^2(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  : fonction de  $\mathbb{R}^{3N}$  qui contient toute l'information
- Habituellement, passage de  $\mathbb{R}^{3N}$  à  $\mathbb{R}^3$  en moyennant sur toutes les positions des électrons sauf un :
  - Electron Localisation Function (ELF)
  - Atoms In Molecules (AIM)
  - Orbitales localisées
- Ici : utilisation directe de  $\Psi^2$

## Définition d'une liaison/paire libre

Domaine  $\Omega \in \mathbb{R}^3$  qui maximise  $P(\nu)$ , la probabilité de trouver  $\nu$  électrons dans  $\Omega$  et  $(N - \nu)$  électrons hors de  $\Omega$ .

# Localisation électronique

- $\Psi^2(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  : fonction de  $\mathbb{R}^{3N}$  qui contient toute l'information
- Habituellement, passage de  $\mathbb{R}^{3N}$  à  $\mathbb{R}^3$  en moyennant sur toutes les positions des électrons sauf un :
  - Electron Localisation Function (ELF)
  - Atoms In Molecules (AIM)
  - Orbitales localisées
- Ici : utilisation directe de  $\Psi^2$

## Définition d'une liaison/paire libre

Domaine  $\Omega \in \mathbb{R}^3$  qui maximise  $P(\nu)$ , la probabilité de trouver  $\nu$  électrons dans  $\Omega$  et  $(N - \nu)$  électrons hors de  $\Omega$ .

# Localisation électronique

- $\Psi^2(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  : fonction de  $\mathbb{R}^{3N}$  qui contient toute l'information
- Habituellement, passage de  $\mathbb{R}^{3N}$  à  $\mathbb{R}^3$  en moyennant sur toutes les positions des électrons sauf un :
  - Electron Localisation Function (ELF)
  - Atoms In Molecules (AIM)
  - Orbitales localisées
- Ici : utilisation directe de  $\Psi^2$

## Définition d'une liaison/paire libre

Domaine  $\Omega \in \mathbb{R}^3$  qui maximise  $P(\nu)$ , la probabilité de trouver  $\nu$  électrons dans  $\Omega$  et  $(N - \nu)$  électrons hors de  $\Omega$ .

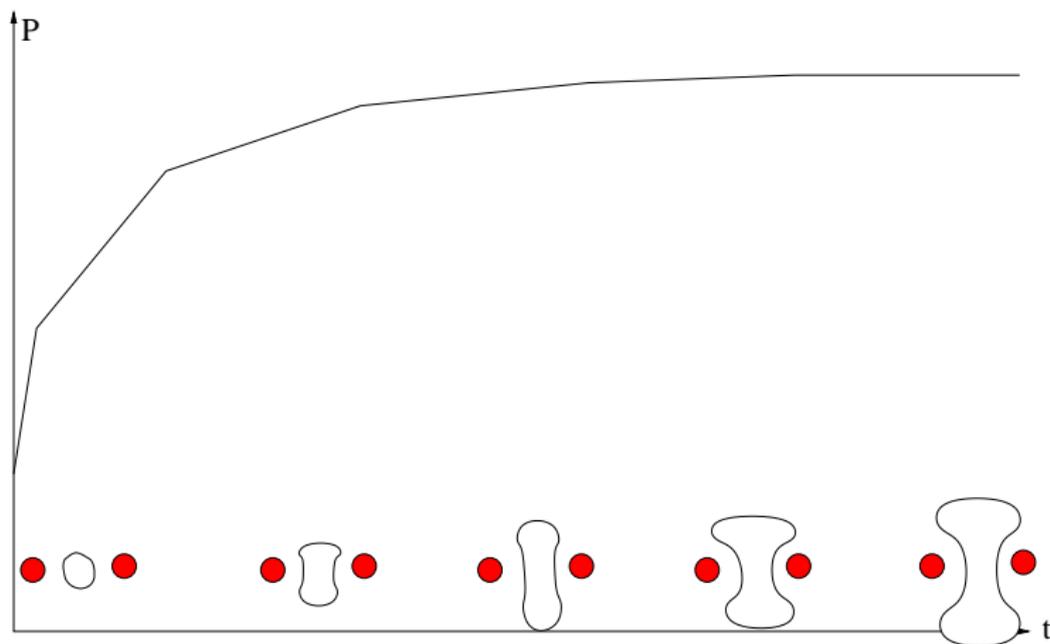
# Localisation électronique

- $\Psi^2(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  : fonction de  $\mathbb{R}^{3N}$  qui contient toute l'information
- Habituellement, passage de  $\mathbb{R}^{3N}$  à  $\mathbb{R}^3$  en moyennant sur toutes les positions des électrons sauf un :
  - Electron Localisation Function (ELF)
  - Atoms In Molecules (AIM)
  - Orbitales localisées
- Ici : utilisation directe de  $\Psi^2$

## Définition d'une liaison/paire libre

Domaine  $\Omega \in \mathbb{R}^3$  qui maximise  $P(\nu)$ , la probabilité de trouver  $\nu$  électrons dans  $\Omega$  et  $(N - \nu)$  électrons hors de  $\Omega$ .

# Recherche d'un domaine



# Plan de l'exposé

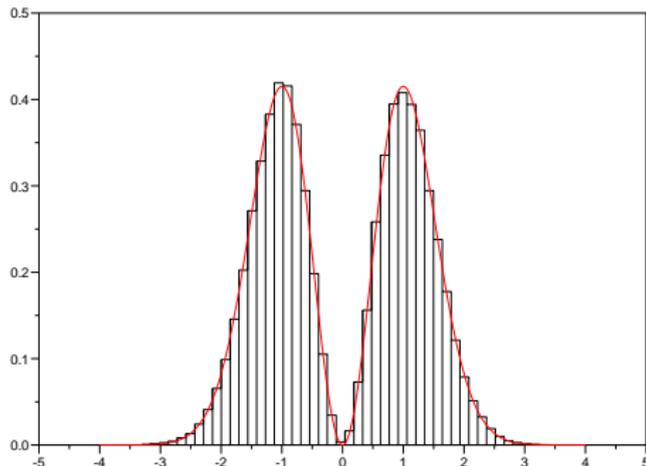
- 1 Introduction
- 2 Calcul des probabilités dans un domaine donné
- 3 Déformation du domaine pour la maximisation de  $P(\nu)$
- 4 Applications
- 5 Conclusion

# Plan de l'exposé

- 1 Introduction
- 2 Calcul des probabilités dans un domaine donné
- 3 Déformation du domaine pour la maximisation de  $P(\nu)$
- 4 Applications
- 5 Conclusion

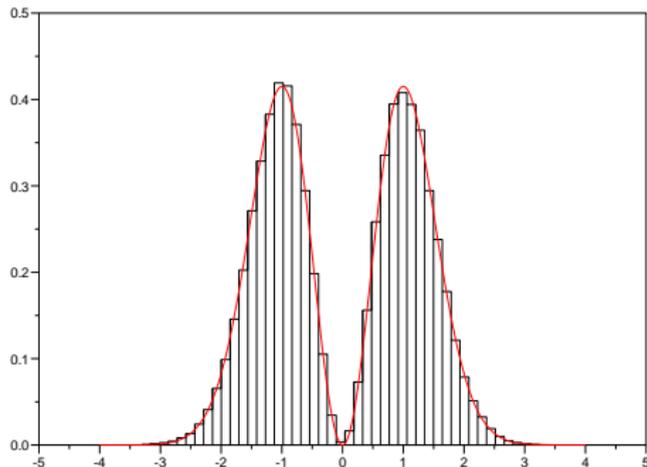
# Échantillonnage de $\Psi^2$

- Calcul de probabilités : Facile à partir d'une distribution de points
- On génère des points de  $\mathbb{R}^{3N}$  qui échantillonnent  $\Psi^2$  (algorithme de Metropolis)



# Échantillonnage de $\Psi^2$

- Calcul de probabilités : Facile à partir d'une distribution de points
- On génère des points de  $\mathbb{R}^{3N}$  qui échantillonnent  $\Psi^2$  (algorithme de Metropolis)



# Calcul des probabilités

- Chaque point est appelé *configuration* car il représente un jeu de positions pour les  $N$  électrons
- Pour chaque configuration, on compte combien d'électrons sont dans  $\Omega \implies$  histogramme des probabilités.

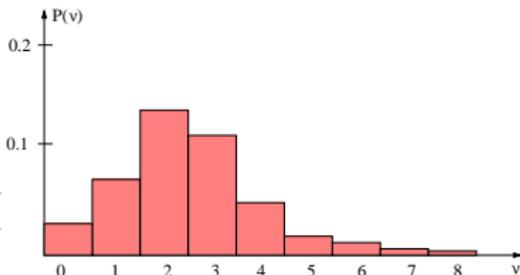
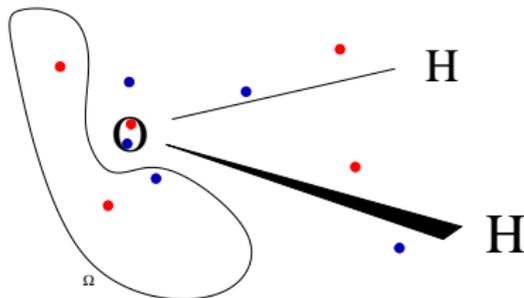


Illustration : H<sub>2</sub> UHF, 4Å

Illustration : H<sub>2</sub> RHF, 4Å

# Calcul des probabilités

- Chaque point est appelé *configuration* car il représente un jeu de positions pour les  $N$  électrons
- Pour chaque configuration, on compte combien d'électrons sont dans  $\Omega \implies$  histogramme des probabilités.

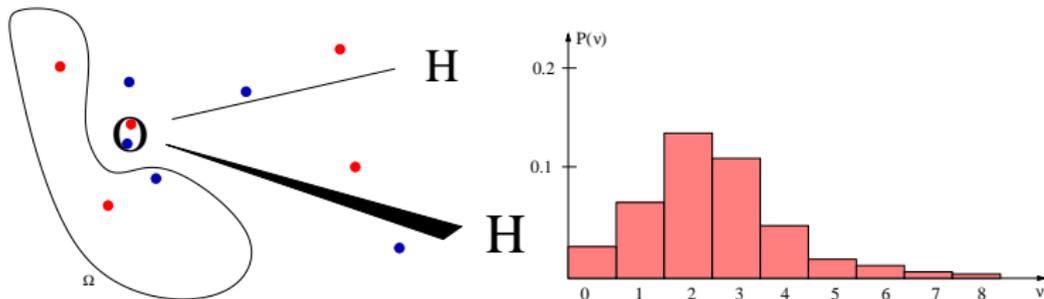


Illustration :  $H_2$  UHF,  $4\text{\AA}$

Illustration :  $H_2$  RHF,  $4\text{\AA}$

# Calcul des probabilités

- Chaque point est appelé *configuration* car il représente un jeu de positions pour les  $N$  électrons
- Pour chaque configuration, on compte combien d'électrons sont dans  $\Omega \implies$  histogramme des probabilités.

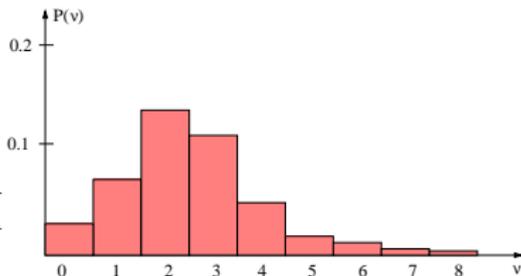
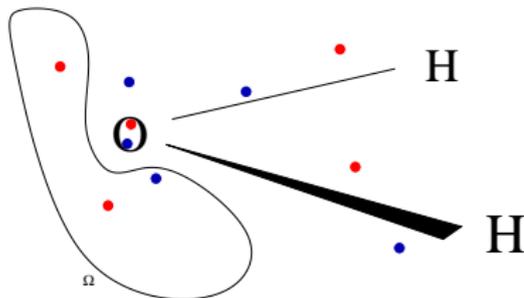


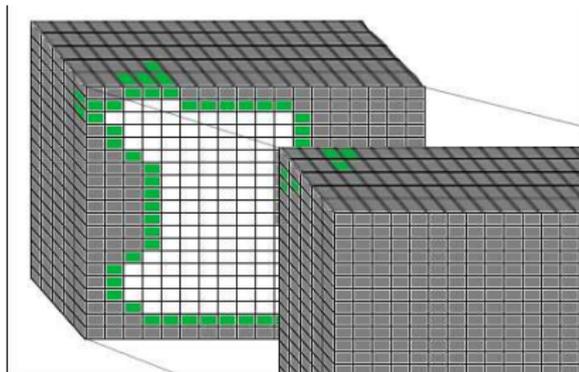
Illustration : H<sub>2</sub> UHF, 4Å

Illustration : H<sub>2</sub> RHF, 4Å

# Plan de l'exposé

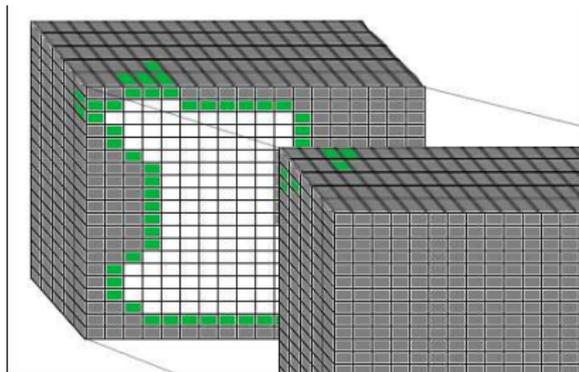
- 1 Introduction
- 2 Calcul des probabilités dans un domaine donné
- 3 Déformation du domaine pour la maximisation de  $P(\nu)$
- 4 Applications
- 5 Conclusion

# Représentation du domaine



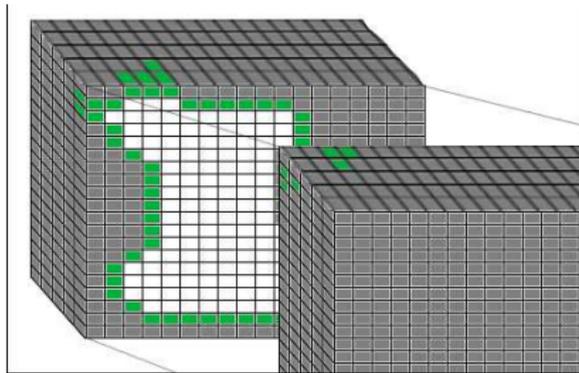
- $\mathbb{R}^3$  : Grille régulière booléenne
- 1  $\rightarrow$  Dans le domaine
- 0  $\rightarrow$  Hors du domaine
- Liste des  $dV$  qui constituent la surface

# Représentation du domaine



- $\mathbb{R}^3$  : Grille régulière booléenne
- 1  $\rightarrow$  Dans le domaine
- 0  $\rightarrow$  Hors du domaine
- Liste des  $dV$  qui constituent la surface

# Représentation du domaine



- $\mathbb{R}^3$  : Grille régulière booléenne
- 1  $\rightarrow$  Dans le domaine
- 0  $\rightarrow$  Hors du domaine
- Liste des  $dV$  qui constituent la surface

# Déformation du domaine

Critère : Maximisation de

$$f_\nu(\Omega) = P_\Omega(\nu) \prod_{i \neq (\nu)} (1 - P_\Omega(i))$$

- Micro-itération : Ajout/suppression d'un  $dV$  à la surface
  - Suppression : Si  $f_\nu(\Omega)$  augmente  $\longrightarrow$  acceptation
  - Si rejet, ajout avec une proba  $p$  (croissance sphérique) : Si  $f_\nu(\Omega)$  augmente  $\longrightarrow$  acceptation

# Déformation du domaine

Critère : Maximisation de

$$f_\nu(\Omega) = P_\Omega(\nu) \prod_{i \neq (\nu)} (1 - P_\Omega(i))$$

- Micro-itération : Ajout/suppression d'un  $dV$  à la surface
  - Suppression : Si  $f_\nu(\Omega)$  augmente  $\longrightarrow$  acceptation
  - Si rejet, ajout avec une proba  $p$  (croissance sphérique) : Si  $f_\nu(\Omega)$  augmente  $\longrightarrow$  acceptation

# Déformation du domaine

Critère : Maximisation de

$$f_\nu(\Omega) = P_\Omega(\nu) \prod_{i \neq (\nu)} (1 - P_\Omega(i))$$

- Micro-itération : Ajout/suppression d'un  $dV$  à la surface
  - Suppression : Si  $f_\nu(\Omega)$  augmente  $\longrightarrow$  acceptation
  - Si rejet, ajout avec une proba  $p$  (croissance sphérique) : Si  $f_\nu(\Omega)$  augmente  $\longrightarrow$  acceptation

# Déformation du domaine

Critère : Maximisation de

$$f_\nu(\Omega) = P_\Omega(\nu) \prod_{i \neq (\nu)} (1 - P_\Omega(i))$$

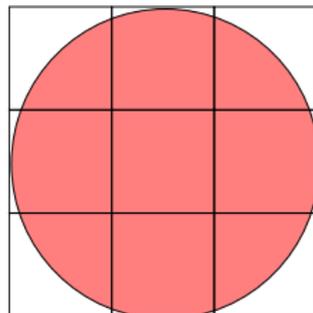
- Micro-itération : Ajout/suppression d'un  $dV$  à la surface
  - Suppression : Si  $f_\nu(\Omega)$  augmente  $\longrightarrow$  acceptation
  - Si rejet, ajout avec une proba  $p$  (croissance sphérique) : Si  $f_\nu(\Omega)$  augmente  $\longrightarrow$  acceptation

# Déformation du domaine

Critère : Maximisation de

$$f_\nu(\Omega) = P_\Omega(\nu) \prod_{i \neq (\nu)} (1 - P_\Omega(i))$$

- Micro-itération : Ajout/suppression d'un  $dV$  à la surface
  - Suppression : Si  $f_\nu(\Omega)$  augmente  $\longrightarrow$  acceptation
  - Si rejet, ajout avec une proba  $p$  (croissance sphérique) : Si  $f_\nu(\Omega)$  augmente  $\longrightarrow$  acceptation



# Déformation du domaine

Critère : Maximisation de

$$f_\nu(\Omega) = P_\Omega(\nu) \prod_{i \neq (\nu)} (1 - P_\Omega(i))$$

- Micro-itération : Ajout/suppression d'un  $dV$  à la surface
  - Suppression : Si  $f_\nu(\Omega)$  augmente  $\longrightarrow$  acceptation
  - Si rejet, ajout avec une proba  $p$  (croissance sphérique) : Si  $f_\nu(\Omega)$  augmente  $\longrightarrow$  acceptation
- Itération : Parcours de toute la surface
  - Parcours aléatoire de la surface
  - Critère de convergence à chaque fin d'itération

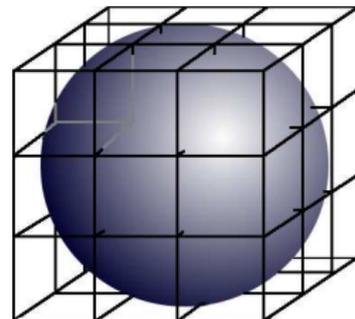


Illustration :  $H_2$  UHF,  $4\text{\AA}$ ,  $\Omega : P(1)$

# Déformation du domaine

Critère : Maximisation de

$$f_\nu(\Omega) = P_\Omega(\nu) \prod_{i \neq (\nu)} (1 - P_\Omega(i))$$

- Micro-itération : Ajout/suppression d'un  $dV$  à la surface
  - Suppression : Si  $f_\nu(\Omega)$  augmente  $\longrightarrow$  acceptation
  - Si rejet, ajout avec une proba  $p$  (croissance sphérique) : Si  $f_\nu(\Omega)$  augmente  $\longrightarrow$  acceptation
- Itération : Parcours de toute la surface
  - Parcours aléatoire de la surface
  - Critère de convergence à chaque fin d'itération

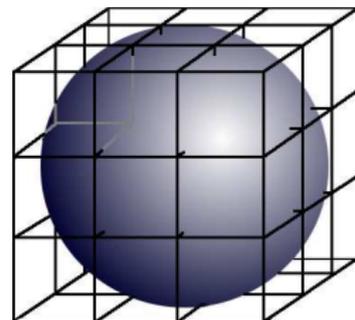


Illustration :  $H_2$  UHF,  $4\text{\AA}$ ,  $\Omega : P(1)$

# Déformation du domaine

Critère : Maximisation de

$$f_\nu(\Omega) = P_\Omega(\nu) \prod_{i \neq (\nu)} (1 - P_\Omega(i))$$

- Micro-itération : Ajout/suppression d'un  $dV$  à la surface
  - Suppression : Si  $f_\nu(\Omega)$  augmente  $\longrightarrow$  acceptation
  - Si rejet, ajout avec une proba  $p$  (croissance sphérique) : Si  $f_\nu(\Omega)$  augmente  $\longrightarrow$  acceptation
- Itération : Parcours de toute la surface
  - Parcours aléatoire de la surface
  - Critère de convergence à chaque fin d'itération

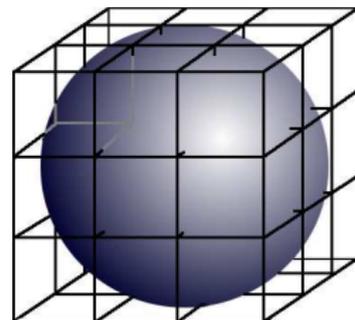


Illustration :  $H_2$  UHF,  $4\text{\AA}$ ,  $\Omega : P(1)$

# Déformation du domaine

Critère : Maximisation de

$$f_\nu(\Omega) = P_\Omega(\nu) \prod_{i \neq (\nu)} (1 - P_\Omega(i))$$

- Micro-itération : Ajout/suppression d'un  $dV$  à la surface
  - Suppression : Si  $f_\nu(\Omega)$  augmente  $\longrightarrow$  acceptation
  - Si rejet, ajout avec une proba  $p$  (croissance sphérique) : Si  $f_\nu(\Omega)$  augmente  $\longrightarrow$  acceptation
- Itération : Parcours de toute la surface
  - Parcours aléatoire de la surface
  - Critère de convergence à chaque fin d'itération

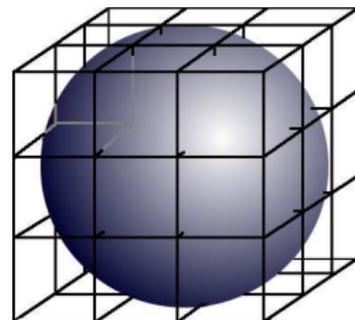
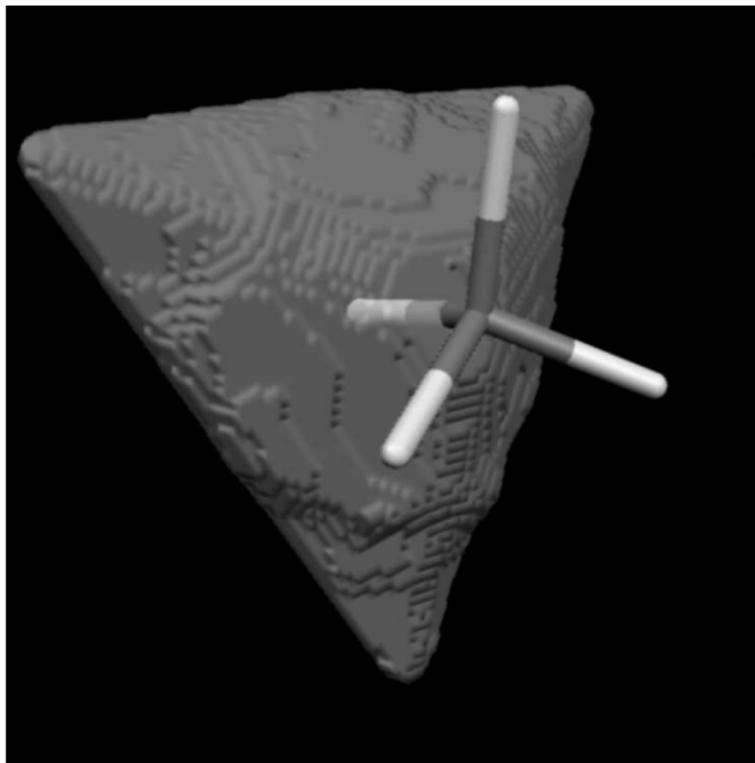


Illustration :  $\text{H}_2$  UHF,  $4\text{\AA}$ ,  $\Omega : P(1)$

# Plan de l'exposé

- 1 Introduction
- 2 Calcul des probabilités dans un domaine donné
- 3 Déformation du domaine pour la maximisation de  $P(\nu)$
- 4 Applications**
- 5 Conclusion

CH<sub>4</sub>

$$P(0) = 0.02$$

$$P(1) = 0.21$$

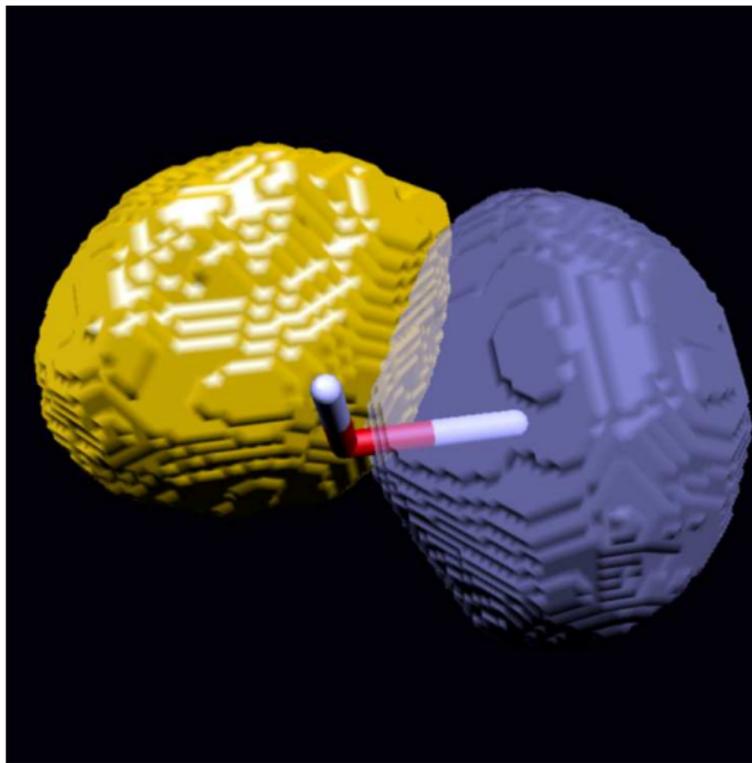
$$P(2) = 0.55$$

$$P(3) = 0.19$$

$$P(4) = 0.03$$

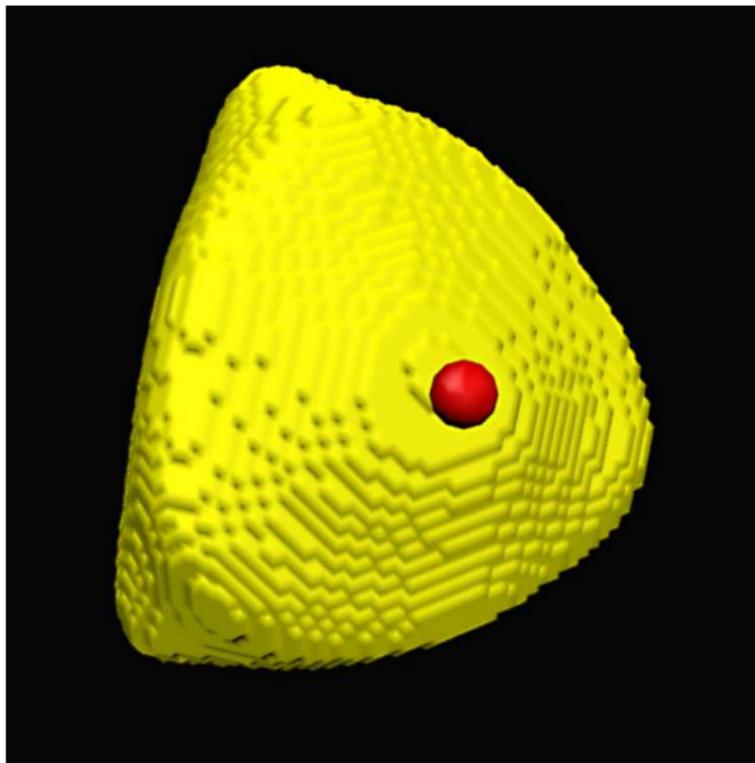
$$P(\uparrow\downarrow) = 0.51$$

$$\text{Pop} = 2.0$$

H<sub>2</sub>O

	$O - H$	$: O$
$P(0)$	= 0.04	0.05
$P(1)$	= 0.26	0.26
$P(2)$	= 0.46	0.42
$P(3)$	= 0.20	0.21
$P(4)$	= 0.04	0.05
$P(\uparrow\downarrow)$	= 0.39	0.39
Pop	= 1.9	2.0

Ne



$$P(0) = 0.06$$

$$P(1) = 0.26$$

$$P(2) = 0.39$$

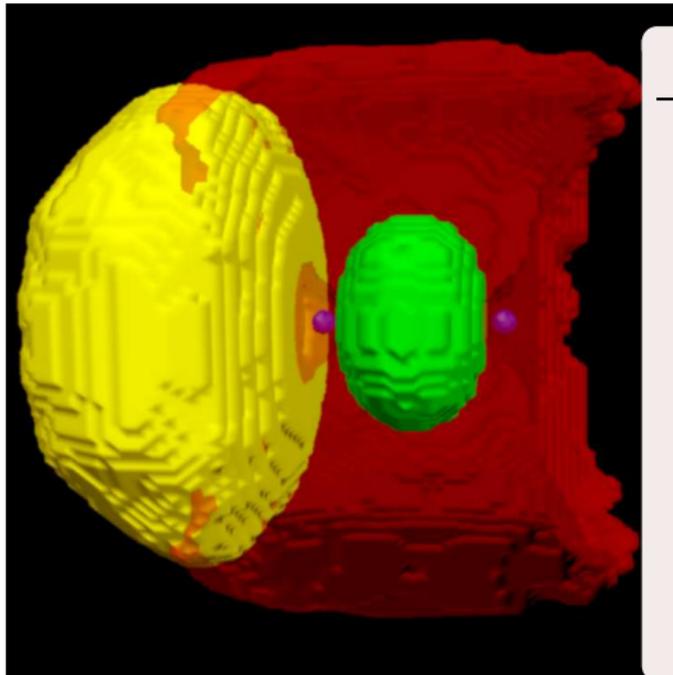
$$P(3) = 0.22$$

$$P(4) = 0.06$$

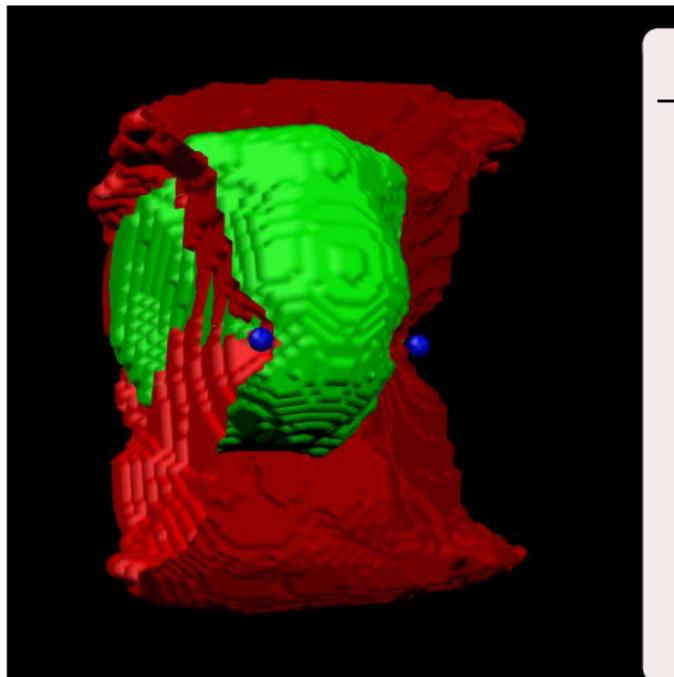
$$P(\uparrow\downarrow) = 0.30$$

$$\text{Pop} = 2.0$$

# N<sub>2</sub> canonique

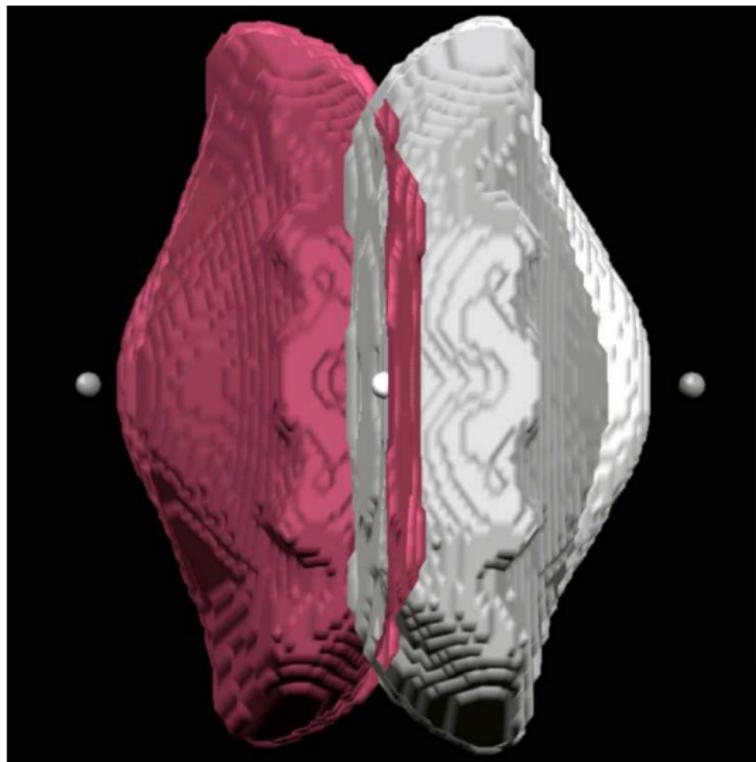


	P.Libre	$\sigma$	Triple
$P(0)$	0.04	0.07	
$P(1)$	0.25	0.28	
$P(2)$	0.46	0.39	
$P(3)$	0.20	0.20	0.03
$P(4)$	0.04	0.05	0.11
$P(5)$		0.01	0.24
$P(6)$			0.31
$P(7)$			0.21
$P(8)$			0.08
$P(\uparrow\downarrow)$	0.40	0.29	
Pop.	2.0	1.9	5.9

$N_2$ 

	$\sigma$	Banane	Triple
$P(0)$	0.07	0.06	
$P(1)$	0.28	0.27	
$P(2)$	0.39	0.39	
$P(3)$	0.20	0.21	0.03
$P(4)$	0.05	0.06	0.11
$P(5)$	0.01	0.01	0.24
$P(6)$			0.31
$P(7)$			0.21
$P(8)$			0.08
$P(\uparrow\downarrow)$	0.29	0.29	
Pop.	1.9	2.0	5.9

# FHF<sup>-</sup> à l'équilibre



$$P(0) = 0.06$$

$$P(1) = 0.27$$

$$P(2) = 0.39$$

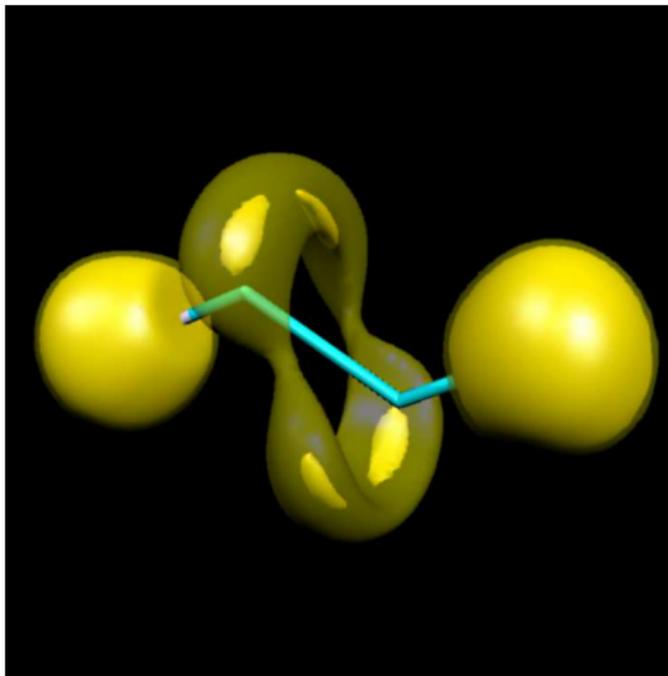
$$P(3) = 0.21$$

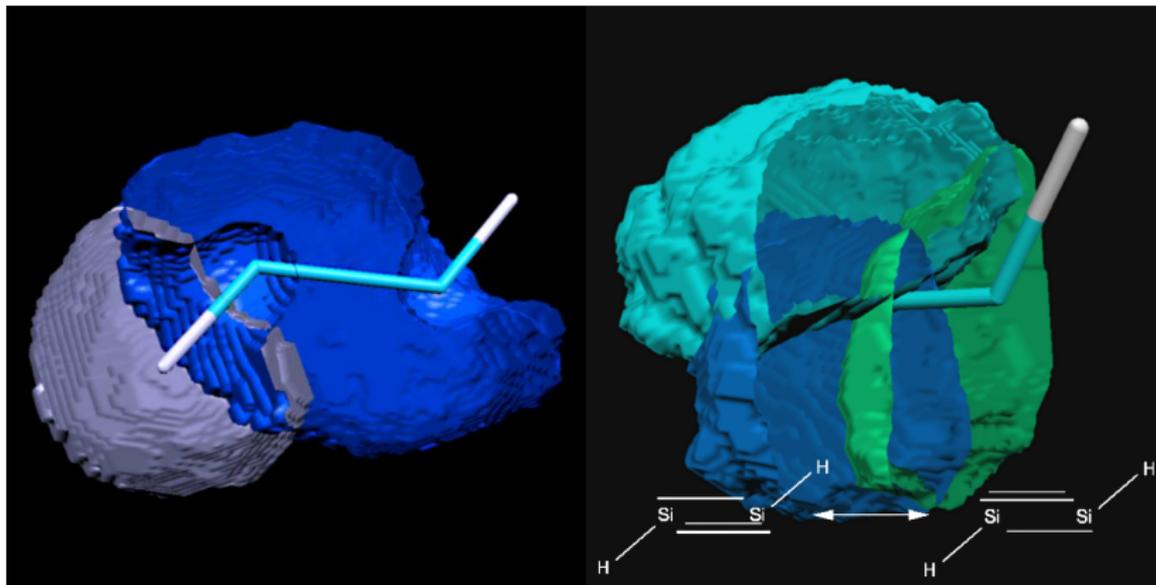
$$P(4) = 0.06$$

$$P(\uparrow\downarrow) = 0.30$$

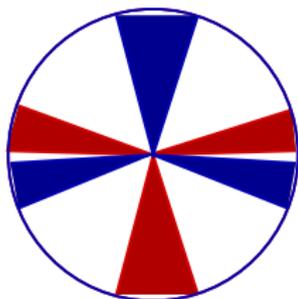
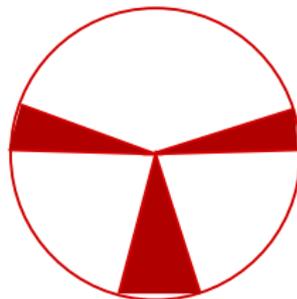
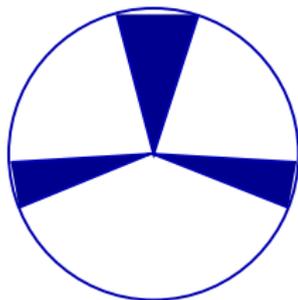
$$\text{Pop} = 2.0$$

# Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ELF

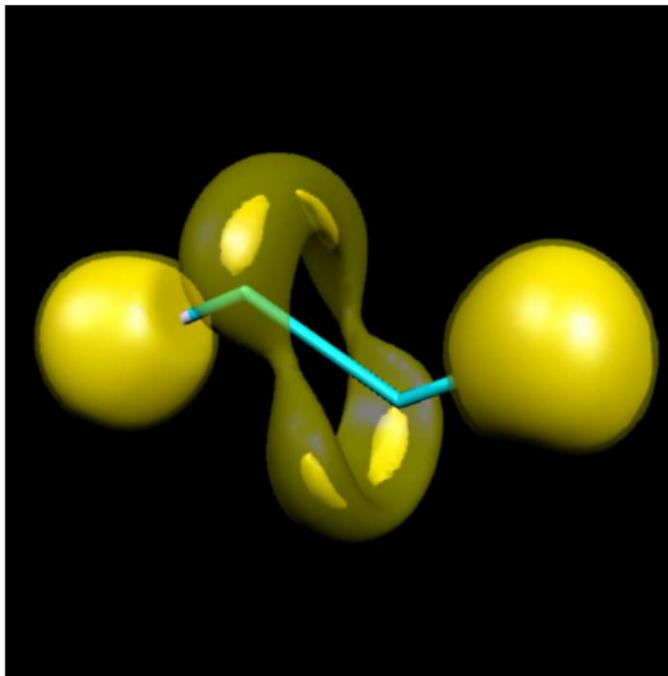


$\text{Si}_2\text{H}_2$ 

# Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ELF



# Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ELF



# Plan de l'exposé

- 1 Introduction
- 2 Calcul des probabilités dans un domaine donné
- 3 Déformation du domaine pour la maximisation de  $P(\nu)$
- 4 Applications
- 5 Conclusion

# Conclusion

- Analyse de tout type de  $\Psi$  (MC-SCF, CI, Jastrow, Hylleraas...)
- Population toujours proche de  $\nu$
- Solutions multiples  $\implies$  formes mésomères
- Intersection entre domaines  $\implies$  délocalisation

# Remerciements

- Andreas Savin
- Michel Caffarel
- Patrick Chaquin
- Eric Cancès
- ACI “Simulation Moléculaire”