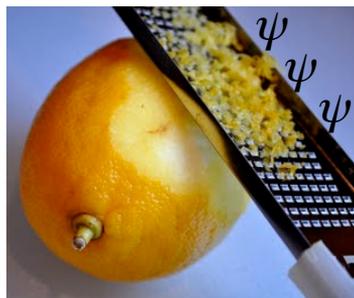


Un zeste de chimie quantique



Vincent Tognetti

COBRA - UMR CNRS 6014
Université de Rouen
Rue Tesnière
76821 Mont-Saint-Aignan

vincent.tognetti@univ-rouen.fr

L'équipe de chimie théorique à COBRA

- Créée en 2009 avec le recrutement du Pr. Laurent Joubert

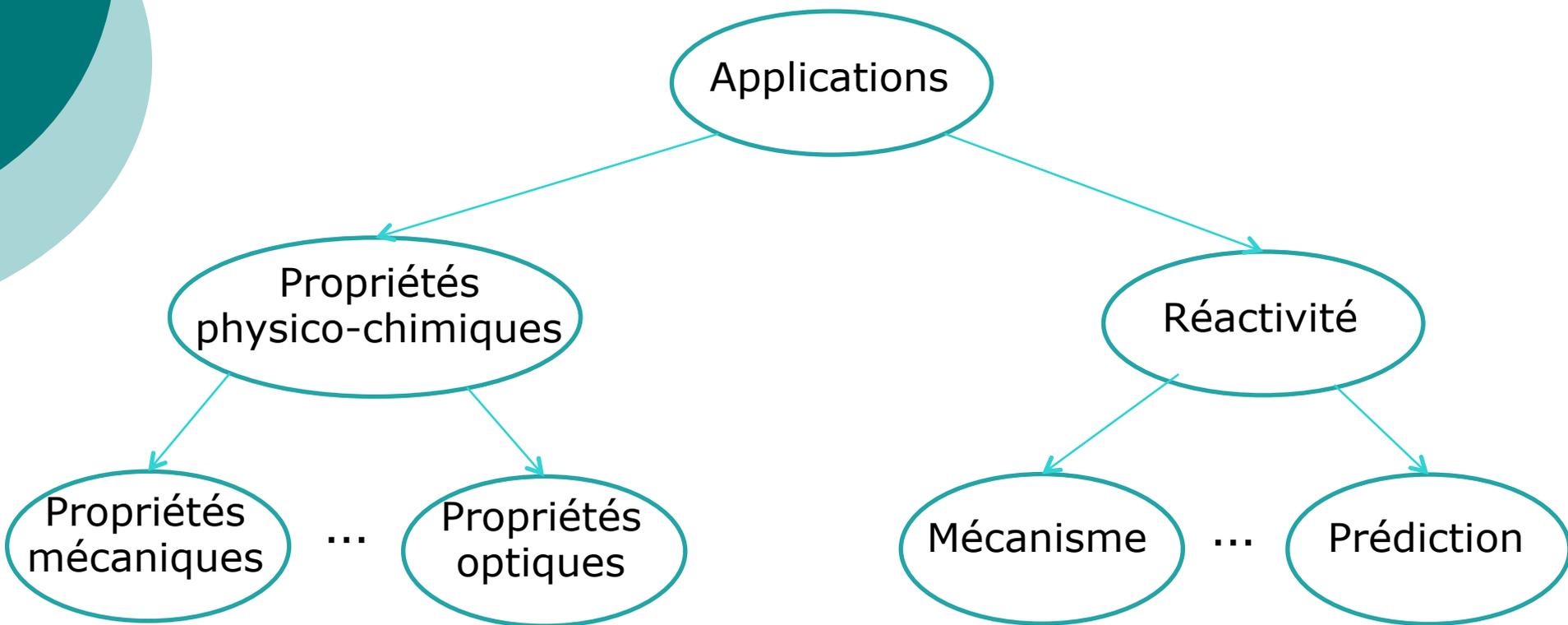


- Arrivée en 2010 de Vincent Tognetti sur une chaire d'Excellence Université de Rouen/CNRS
- Une postdoctorante depuis fin 2011 (Olga Syzgantseva)

L'équipe de chimie théorique à COBRA

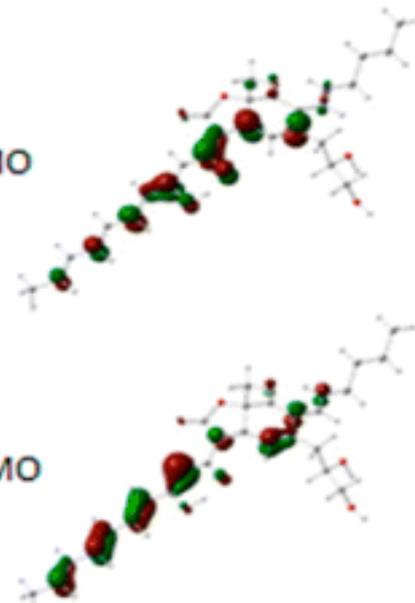
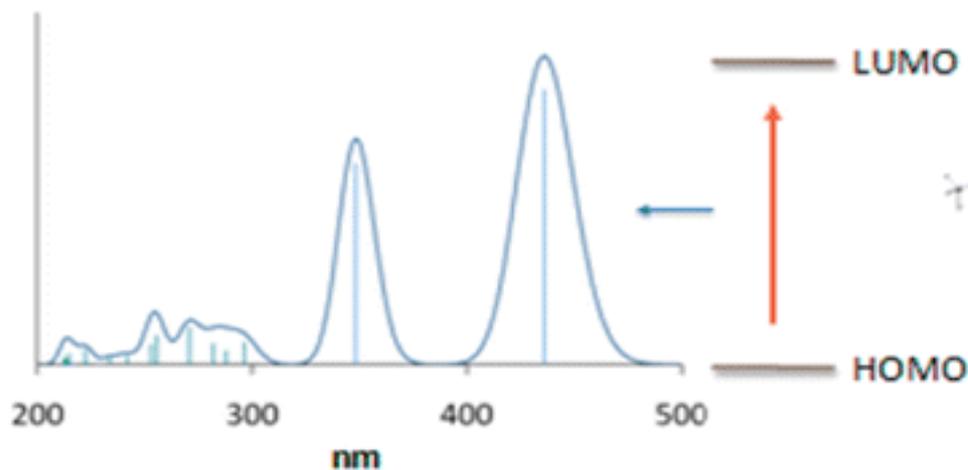
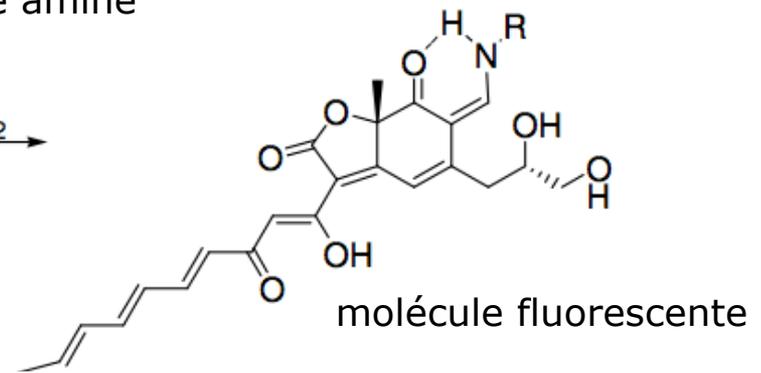
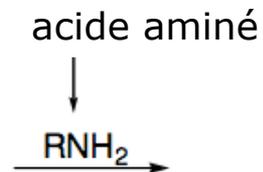
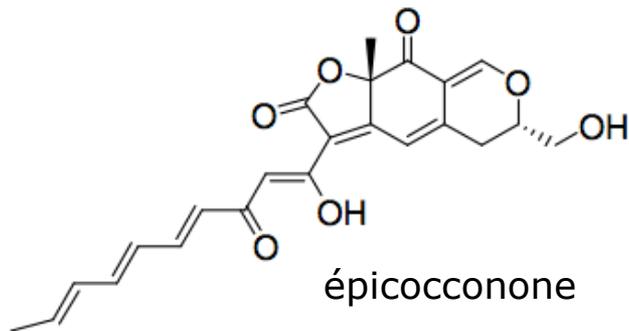
- Une thèse soutenue (hier!) par François Zielinski
- Une thèse en codirection avec le Pr. Georges Dupas et ARKEMA (Sigismund Melissen)
- Une thèse MRT qui vient de débiter (Leonid Patrikeev)

Quelques exemples d'applications



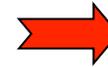
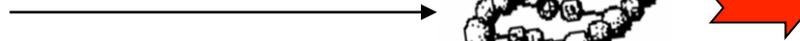
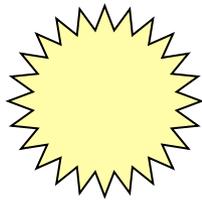
Quelques-uns de nos projets

ANR blanche ProFLUO
(porteur : Xavier Franck, COBRA)

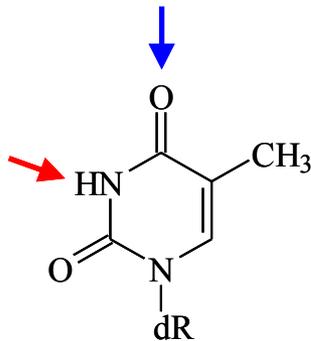


Quelques-uns de nos projets

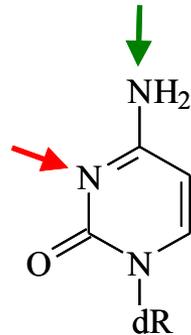
Génotoxique



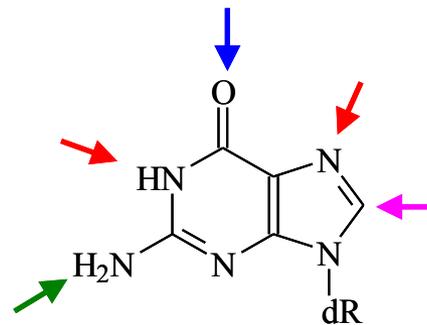
Produits d'addition covalents



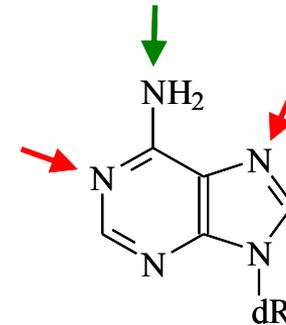
Thymine



Cytosine



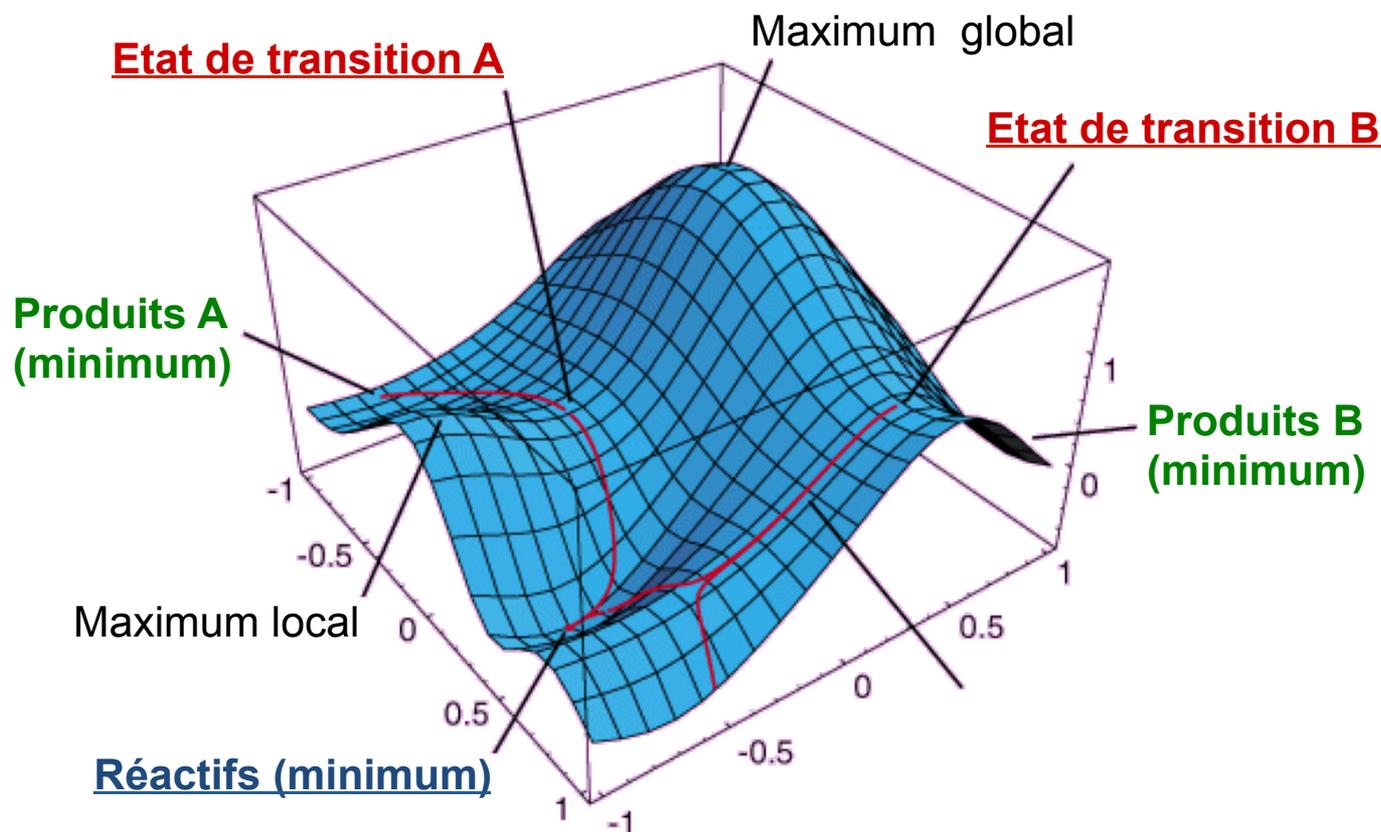
Guanine



Adenine

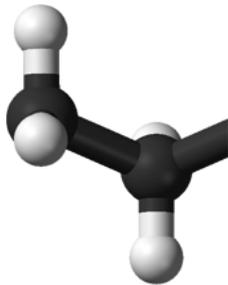
Un autre exemple d'application

(Hyper)surface d'énergie potentielle ($3N-6$ variables)

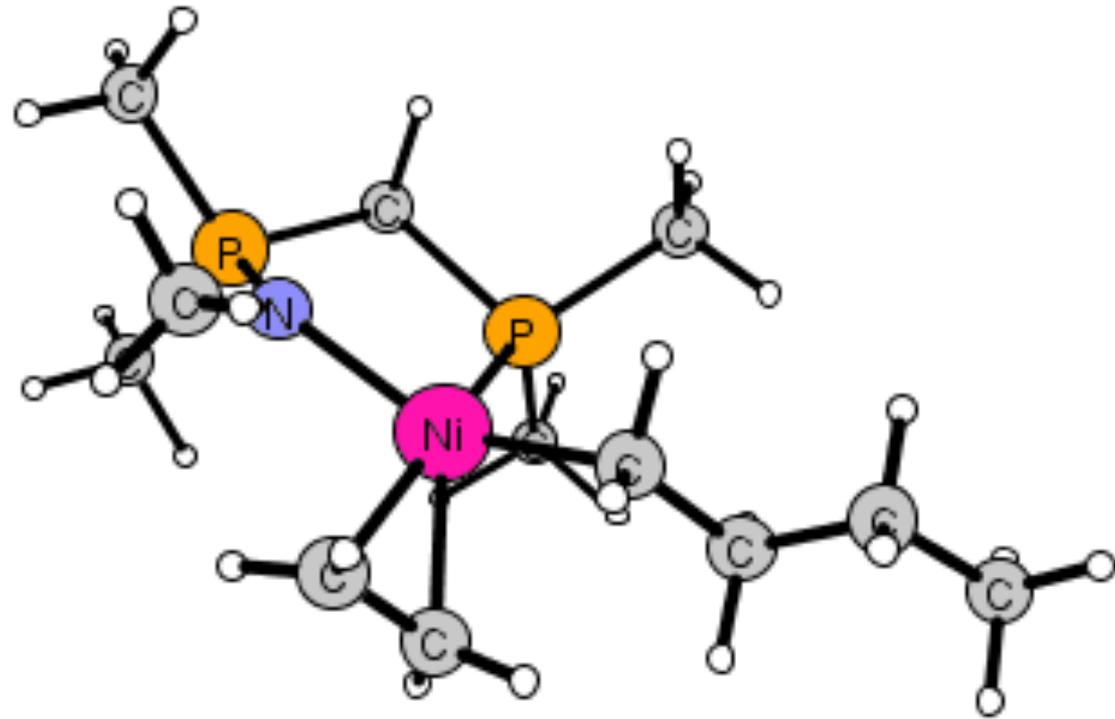


Un autre exemple d'application

Polymérisation :



Nécessité d'un *catalyseur*



La situation est-elle si idyllique?



“The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry **are thus completely known**, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much **too complicated** to be soluble. It therefore becomes desirable that **approximate practical methods** of applying quantum mechanics should be developed, which can lead to an explanation of the **main features** of complex atomic systems without too much computation. ”

P.M.A Dirac, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, 123 (1929) 792

Quantique...

- Seule la *mécanique quantique* (pour l'instant) est à même d'expliquer la formation de liaisons chimiques, impossibles en mécanique *classique*

- « Tout » est contenu dans la fonction d'onde

$$|\psi\rangle, \psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_P, t) \in L^2(\mathbb{R}^{3P})$$

« All of history's effect on the future of the universe could be obtained from a single gigantic wawefunction » (R. Feynman)

- solution de l'équation de Schrödinger (ou de Dirac)

L'équation de Schrödinger

- On s'intéressera aux états *stationnaires*, solutions de l'équation aux *valeurs propres* :

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

- Considérons le système d'électrons suivant :

$$\hat{H}_{el} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2}_{\hat{T}_e} + \sum_{i=1}^n \hat{v}_{ext}(\hat{r}_i) + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hat{r}_{ij}}, \quad \text{où } v \in \mathfrak{D} = L^{3/2} + L^\infty$$

- 1) opérateur d'énergie cinétique des électrons
- 2) potentiel externe ressenti par les électrons
- 3) répulsion entre électrons

Principe variationnel

- L'état *fondamental* du système est défini par :

$$E[v] = \inf_{\psi \in A_n} \langle \psi, \hat{H}_{el} \psi \rangle$$

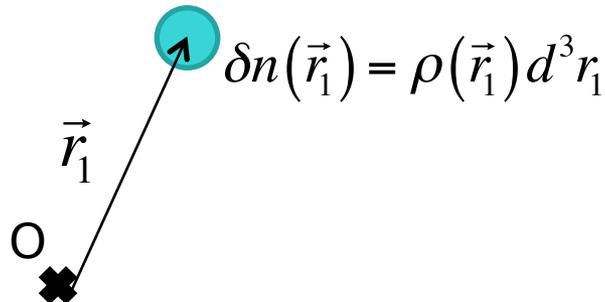
$$\text{où : } A_n = \left\{ \psi \text{ antisym.} / \|\psi\| = 1, \langle \psi, \hat{T}_{el} \psi \rangle < +\infty \right\}$$

La densité électronique

- Une *observable* fondamentale :

$$\rho(\vec{r}_1) \stackrel{def}{=} n \int |\psi_{el}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)|^2 d^3r_2 \dots d^3r_n$$

- Mesurable par diffraction des rayons X
- Interprétation physique :
= *nombre* moyen d'électrons dans *l'élément de volume* $dV = d^3r_1$



Energie du niveau fondamental

- On peut montrer que $E[v]$ est *concave* en v
- On introduit la *transformation de Legendre* :

$$F[\rho] = \sup_{v \in \mathcal{D}} \left\{ E[v] - \int \rho(\vec{r}_1) v(\vec{r}_1) d^3 r_1 \right\}$$

- Une *seconde* transformation de Legendre donne :

$$E[v] = \inf_{\rho \in I_n} \left\{ F[\rho] + \int \rho(\vec{r}_1) v(\vec{r}_1) d^3 r_1 \right\}$$

où $I_n = \left\{ \rho(\vec{r}) / \rho(\vec{r}) \geq 0, \int \rho(\vec{r}) d^3 r = n, \int \left\| \vec{\nabla} \rho(\vec{r}) \right\|^{1/2} d^3 r < \infty \right\}$ est convexe

Les théorèmes d'Hohenberg-Kohn (1964)

Prix Nobel 1998 de chimie pour W. Kohn

Premier théorème HK : ce que l'on peut calculer

Chaque observable d'un système quantique *stationnaire* (en particulier l'énergie) peut être calculée, en principe *exactement*, *seulement* à partir de la *densité électronique* de l'état *fondamental* : toutes les *observables* peuvent s'écrire sous la forme d'une *fonctionnelle* de la densité électronique de l'état *fondamental*.



En d'autres termes :

Il existe une correspondance unique entre ρ et une observable quelconque

Deuxième théorème HK : comment réaliser un calcul

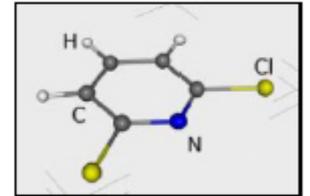
La densité électronique de l'état fondamental peut être calculée, en principe *exactement*, en utilisant une *méthode variationnelle* qui n'implique que la densité électronique.

Réactivité à partir de la densité

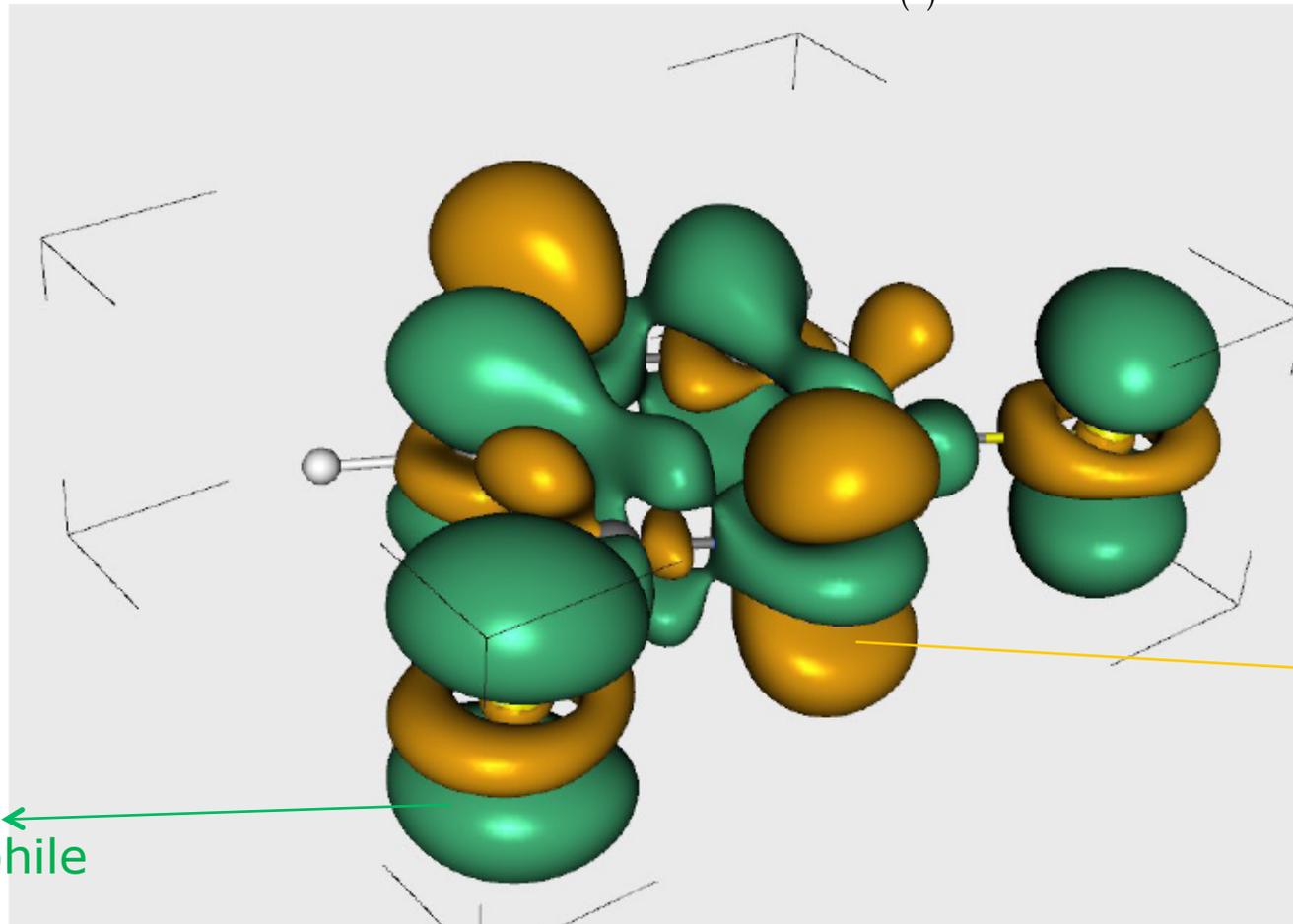
- De nombreuses réactions chimiques sont expliquées à partir de concepts *empiriques* ou semi-empiriques tels que :
 - l'électronégativité
 - la nucléo/électrophilicité
 - l'encombrement stérique
 - ...
- Comment donner des définitions *précises* et *physiques* de ces concepts?

Réactivité à partir de la densité

$$f^{(2)}(\vec{r}) = \left(\frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial n^2} \right)_{v(\vec{r})}$$



2,6-dichloropyridine



électrophile

nucléophile

Réactivité à partir de la densité

- Les chimistes ne parlent pas en termes de fonctions locales, mais de *sites réactionnels* ou de groupements fonctionnels
- Il faut donc définir ce qu'est un *atome dans une molécule!*

Vers la topologie quantique...

- R. F. W. Bader : théorie QTAIM physiquement exacte pour définir les *atomes dans une molécule* et en déduire les *propriétés*
- Permet de *rationaliser* et de *prédire* de façon univoque la réactivité d'une molécule ou de groupements fonctionnels



Vers la topologie quantique...

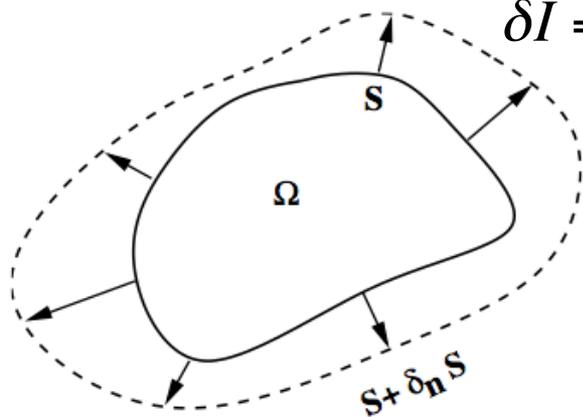
- Principe variationnel d'où découle l'équation de Schrödinger :

$$I[\psi] = \int F\left(\{\vec{r}_i\}, \psi, \left\{\vec{\nabla}_i \psi\right\}_{i \in \{1, \dots, n\}}\right) d^3 r_1 \dots d^3 r_n$$

- Pour un *sous-système* :

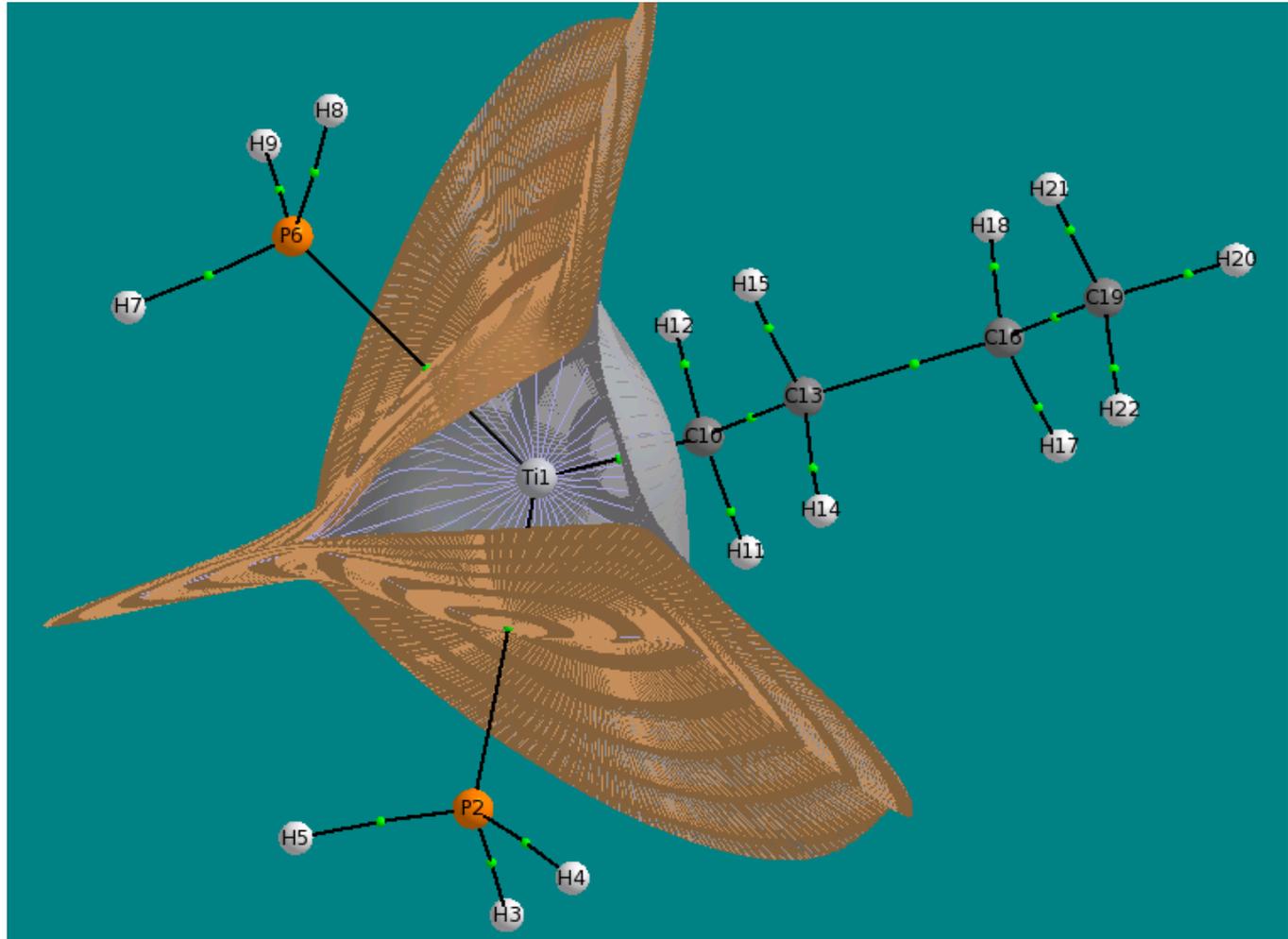
$$I[\psi, \Omega] = \int_{\Omega} d^3 r_1 \int F d^3 r_2 \dots d^3 r_n$$

$$\delta I = \oint_{\partial \Omega} dS \int \underbrace{\left(\vec{\nabla}_1 \psi^* \delta \psi - \psi^* \delta \vec{\nabla}_1 \psi\right)}_{\delta \vec{j} = \vec{0}} \cdot \vec{n} d^3 r_1 - \int_{\Omega} \nabla^2 \rho(\vec{r}) d^3 r_1 + c.c.$$



Condition de *flux nul* pour avoir $\delta I = 0$

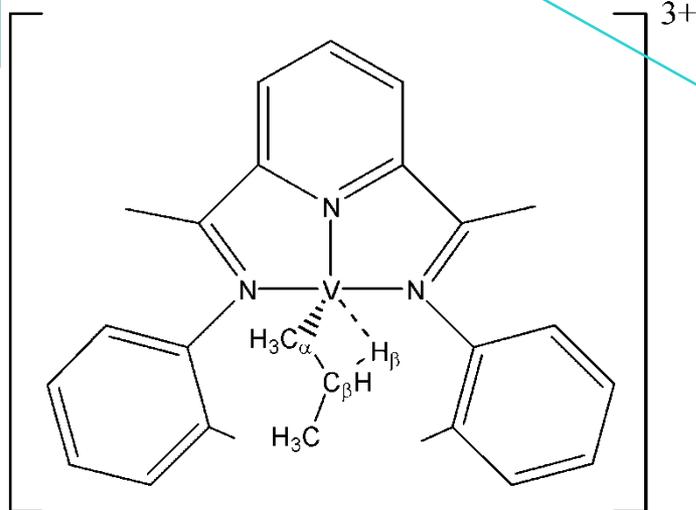
Bassins atomiques



Condition de *flux nul* : $\forall \vec{r} \in IAS \quad \vec{\nabla} \rho(\vec{r}) \cdot \vec{n} = 0$

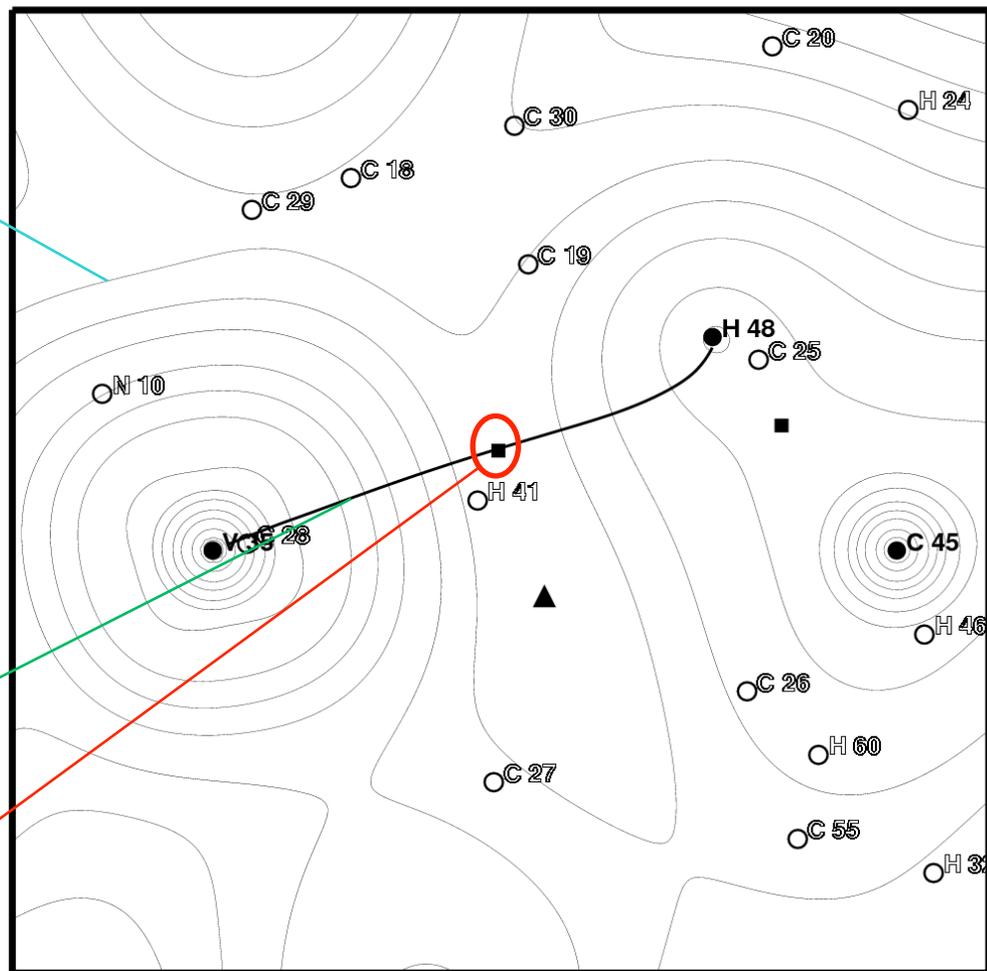
Cartes de densité

courbe d'isodensité



*ligne de champ
= chemin de gradient*

point critique de liaison



Grandeurs atomiques

- Pour toute propriété locale P , on peut calculer une grandeur *atomique* par intégration sur le *bassin* de l'atome considéré :

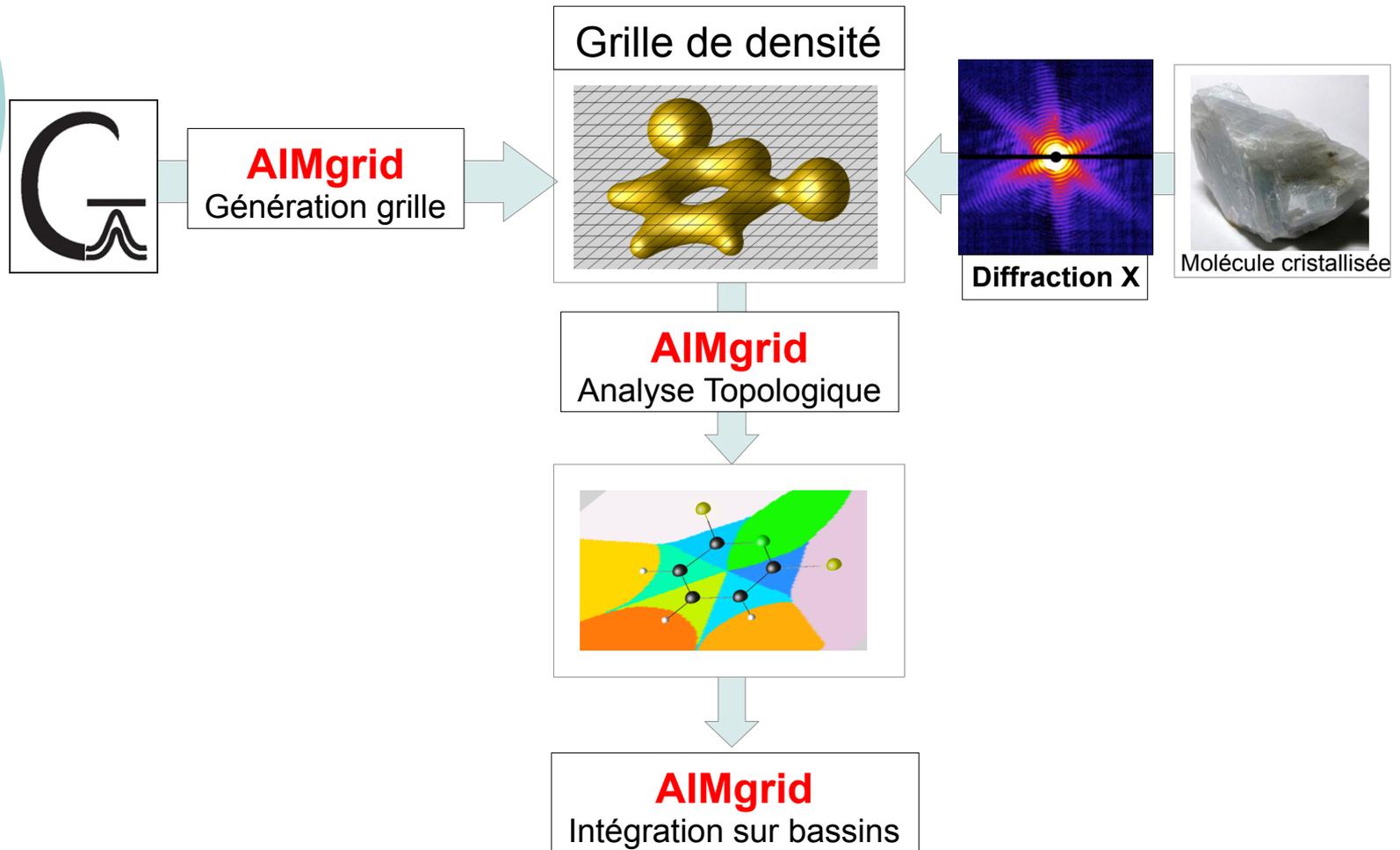
$$P_A = \int_{\Omega_A} P(\vec{r}) d^3 r$$

- Exemple : *charge* d'un atome :

$$q_A = Z_A - \int_{\Omega_A} \rho(\vec{r}) d^3 r$$

- Energie d'un atome...
- Le début d'une autre aventure...

Développement de logiciel (fortran 95)



Génération de la grille

- La densité électronique est exprimée à partir d'orbitales orthonormées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n \psi_i(\vec{r})^2$$

- Chaque orbitale est développée sur une *base de fonctions fixes* :

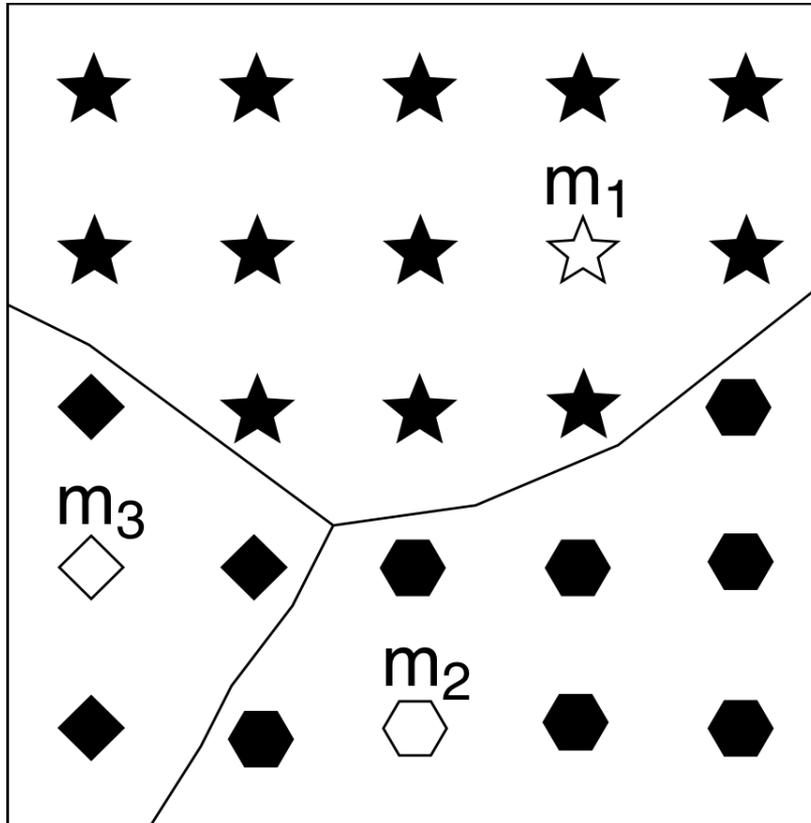
$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^M c_{\mu i} \chi_{\mu}(\vec{r}) \Rightarrow \rho(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^M \sum_{\nu=1}^M P_{\mu\nu} \chi_{\mu}(\vec{r}) \chi_{\nu}(\vec{r}) \quad \text{où} \quad P_{\mu\nu} = \sum_{i=1}^n c_{\mu i} c_{\nu i}$$

- En pratique des « *gaussiennes* » sont utilisées :

$$\chi_{\mu}(\vec{r}) \propto x^{\alpha_{\mu}} y^{b_{\mu}} z^{c_{\mu}} e^{-\zeta(r-\xi_{\mu})^2} = \left(x^{\alpha_{\mu}} e^{-\zeta(x-x_{\xi_{\mu}})^2} \right) \left(y^{b_{\mu}} e^{-\zeta(y-y_{\xi_{\mu}})^2} \right) \left(z^{c_{\mu}} e^{-\zeta(z-z_{\xi_{\mu}})^2} \right)$$

Forme adaptée à la parallélisation

Analyse topologique



- Un chemin se construit de proche en proche en suivant le point voisin de plus grande densité, jusqu'à un maximum (noyau).
- Tous les points du chemin sont attribués au bassin atomique (dépilage)
- Un chemin qui rejoint un point déjà attribué (pas forcément maximum) hérite de la même attribution

Intégration

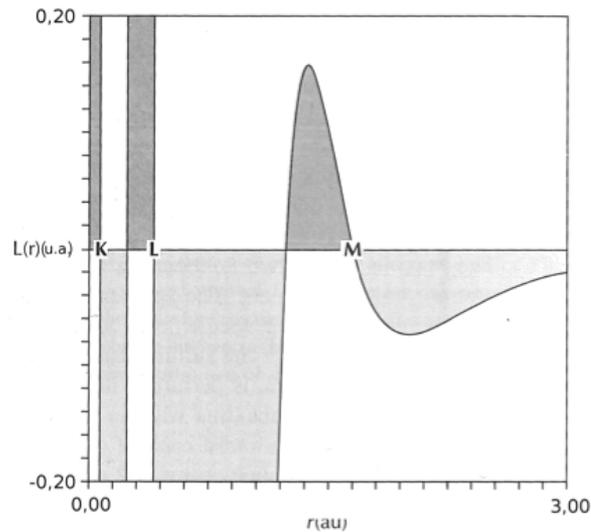
- De type Newton-Cotes :

$$\int_{x_1}^{x_2} f(x) dx \approx \sum_{i=0}^n w_i f(x_i)$$

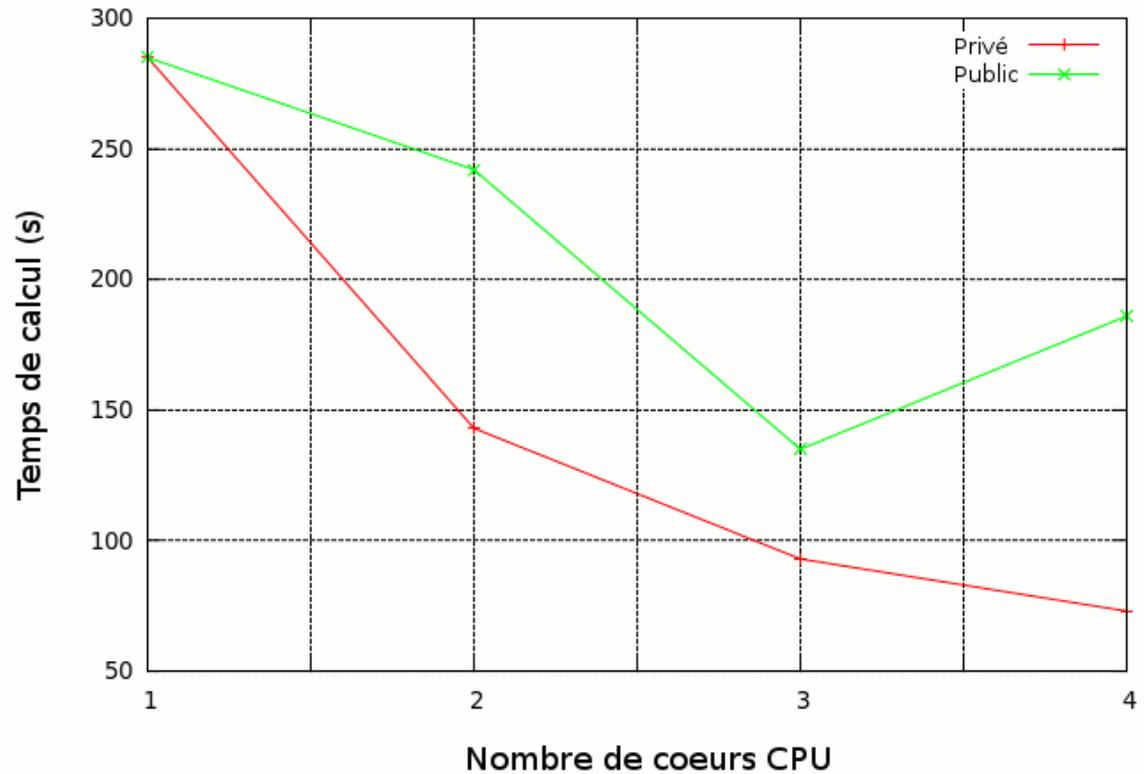
- Test de *qualité* de l'intégration : théorème d'Ostrogradski :

$$L(\Omega) \equiv - \int_{\Omega} \nabla^2 \rho(\vec{r}) d^3 r = 0$$

- En pratique, on recherche une précision de l'ordre de 10^{-4}



Parallélisation OpenMP

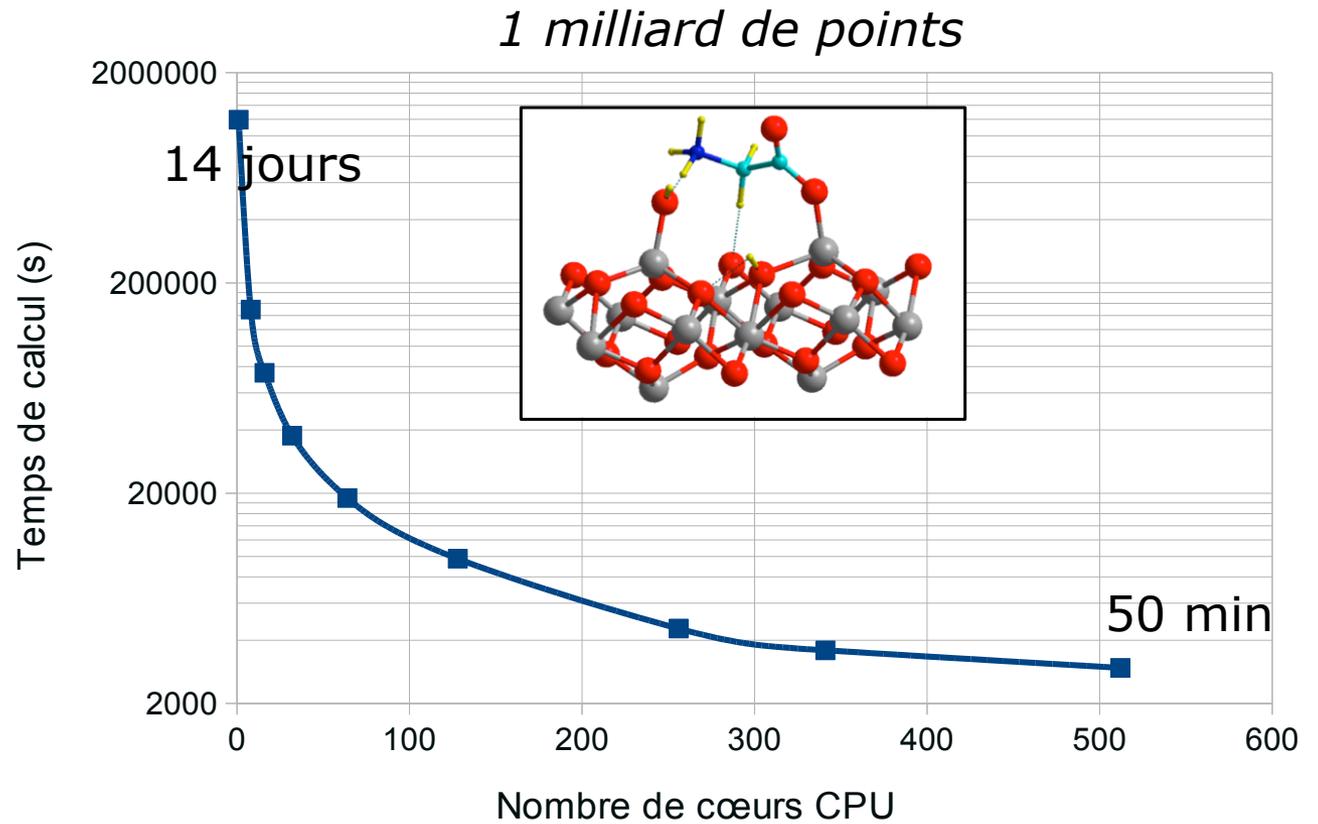


CH_3NH_2
8 millions de points

Parallélisation MPI



CRIHAN



Comprendre l'influence de chaque atome sur la densité

- En utilisant les identités de Green:

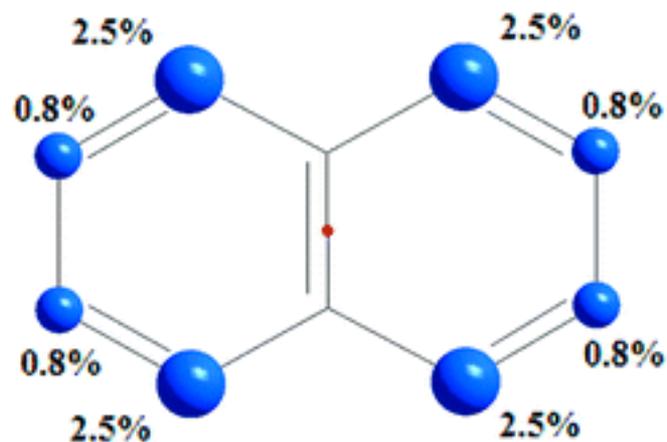
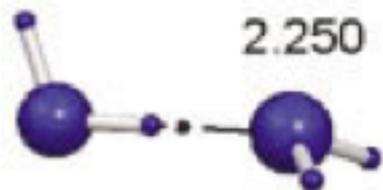
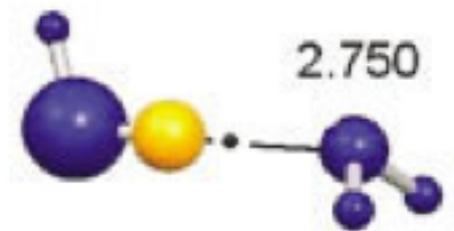
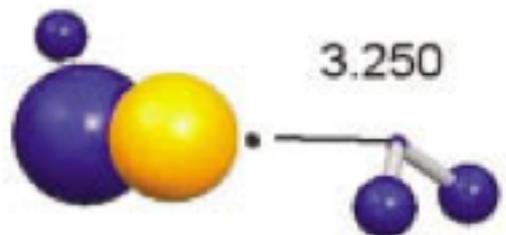
$$\int_{\Omega} (u \nabla^2 v - v \nabla^2 u) d^3 r = \oint_{\Sigma} (u \vec{\nabla} v - v \vec{\nabla} u) \cdot d\vec{S}$$

$$\nabla^2 \left(\frac{1}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} \right) = -4\pi \delta(\vec{r} - \vec{r}')$$

- On obtient la *décomposition* suivante

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\Omega} S(\vec{r}; \Omega) \quad \text{avec} \quad S(\vec{r}; \Omega) = -\frac{1}{4\pi} \int_{\Omega} \frac{\nabla^2 \rho(\vec{r}')}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} d^3 r'$$

Comprendre l'influence de chaque atome sur la densité



Vers une description précise des interactions moléculaires

- Les bassins atomiques disjoints formant une partition *totale* de l'espace réel :

$$E_{tot} = \sum_A E_A + \frac{1}{2} \sum_A \sum_B E_{AB}$$

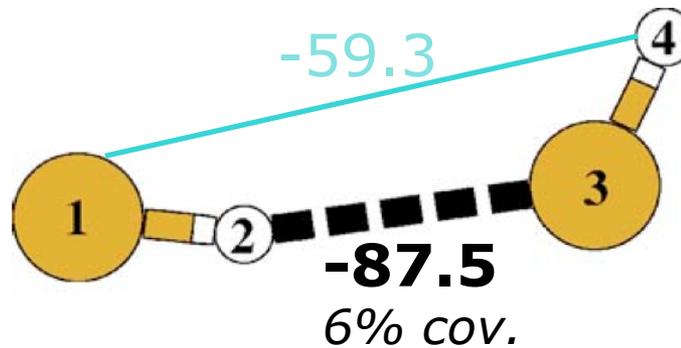
- En particulier :

$$E_{AB}^{ee} = \underbrace{\int_{\Omega_A} \int_{\Omega_B} \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{\|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\|} d^3 r_1 d^3 r_2}_{E_{AB}^{eeCoul}} - \underbrace{\int_{\Omega_A} \int_{\Omega_B} \frac{|\rho_1(\vec{r}_1; \vec{r}_2)|^2}{\|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\|} d^3 r_1 d^3 r_2}_{E_{AB}^x} + E_{AB}^c$$

- C'est l'approche *Interacting Quantum Atoms* (**IQA**) de Pendàs

Vers une description précise des interactions moléculaires

- Dimère d'HF : cohésion assurée par liaison hydrogène
- Energies d'interaction en kcal/mol :



- Thèse de Leonid Patrikeev

En résumé

- Objectif : comprendre, rationaliser, prédire la réactivité
- La chimie théorique fait dialoguer :
 - physique quantique
 - mathématiques appliquées
 - informatique
 - la chimie
- Et a des applications en :
 - chimie organique, organométallique...
 - biochimie et biologie...

Nos « défis » mathématiques...

- Algorithme d'attribution topologique plus *efficace*
- Procédure d'intégration monoatomique plus *précise*
- Quadrature efficace pour les intégrales entre 2 bassins
- ... les plus *parallélisables* possibles

Nos « défis » mathématiques...

- Trouver de nouvelles conditions formelles en DFT

Anantharaman, Cancès, Annales de l'Institut Henri Poincaré C 26 (2009) 2425

- Résolution explicite de l'équation de Schrödinger pour des systèmes modèles

- La DFT a récemment été abordée sous l'angle de la théorie du transport, *alla* Monge-Kantorovich...

Buttazzo, De Pascale, Gori-Giorgi, Phys. Rev. A. 85 (2012) 062502

- Une telle liste ne saurait être exhaustive!

Le dernier mot à un mathématicien...

- Eric Cancès : conclusion de son mémoire d'HDR :

*« Assez paradoxalement, on ne compte pourtant à ce jour que **peu** de contributions de mathématiciens appliqués à la simulation moléculaire, qui **regorge** pourtant de problèmes mathématiques et numériques **passionnants**. »*

Remerciements

- L'équipe d'organisation de cette journée interdisciplinaire
- La laboratoire COBRA et l'équipe de chimie théorique
- Le CRIHAN
- Vous tous pour votre attention

"L'éprouvette virtuelle : l'ordinateur est-il le chimiste de l'avenir?"
<http://www.univ-rouen.fr/audio/index.php?vid=242>

