

# 16ème Colloque National en Calcul des Structures

V. Ehrlacher<sup>1</sup>

<sup>1</sup> CERMICS, Ecole des Ponts ParisTech, virginie.ehrlacher@enpc.fr

**Résumé** — L'objectif de cette présentation est de présenter une introduction à certaines méthodes utilisées en calcul de structure électronique pour partitionner une densité moléculaire en plusieurs contributions atomiques, en mettant l'accent sur les méthodes Iterative Stockholder Atom (ISA). Ces approches sont très importantes en pratique car elles sont à la base de la construction des champs de force polarisés utilisés pour effectuer des simulations moléculaires à grande échelle, comme dans le code Tinker-HP.

**Mots clés** — calcul de structure électronique, simulation moléculaire, champs de force.

## 1 Introduction

Une étude réussie des interactions intermoléculaires est étroitement liée à la qualité de la représentation de la densité électronique et, par conséquent, du potentiel électrostatique (ESP) autour des molécules. Lorsqu'une représentation continue de la densité, comme dans la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) [?], ne peut pas être utilisée en raison d'une charge computationnelle trop élevée, la densité doit être résumée par un nombre fini de paramètres grâce à des schémas de localisation. Plus précisément, la densité électronique d'une molécule doit alors être décomposée en la somme de plusieurs contributions reliées à chacun des atomes de la molécule. On appelle Atoms-In-Molecules (AIM) ce type de décompositions, qui permettent entre autres de calculer des charges partielles ou dipolaires associées à chacun des atomes composant la molécule. Ce type de décompositions sont utilisées, entre autres dans le code Tinker-HP [?], pour paramétrer des champs de forces classiques ou polarisables. En particulier, ces codes utilisent une telle représentation, qui permet de définir, entre autres, la valeur des charges partielles attribuées à tous les sites atomiques, pour représenter de manière simplifiée la densité électronique et tenir compte des interactions électrostatiques avec les molécules voisines. Les simulations de dynamique moléculaire (MD) basées sur ces champs de forces sont couramment utilisées pour obtenir des informations sur les propriétés structurales ou énergétiques des composés biologiques ou organiques. La pertinence physique des études de MD dépend fortement de leur qualité, et donc du schéma de localisation spécifique utilisé pour les calculer. L'objectif de cette présentation est de passer en revue plusieurs schémas utilisés pour calculer des décompositions AIM d'une densité électronique moléculaire et de présenter leur analyse mathématique. Nous commencerons par expliquer le principe général d'une décomposition AIM et comment celle-ci peut être utilisée pour définir les charges partielles atomiques ou les moments multipolaires atomiques dans le contexte de la paramétrisation des champs de forces. Nous présenterons ensuite plusieurs schémas numériques utilisés pour calculer une telle décomposition, avec une attention particulière sur la méthode appelée Iterative Stockholder Atom (ISA) [?, ?, ?].

## 2 Décomposition en contributions atomiques (décomposition AIM) d'une densité électronique moléculaire

### 2.1 Notations

On note

$$X := \left\{ f \in L^1(\mathbb{R}^3) \cap L^\infty(\mathbb{R}^3) : \lim_{|r| \rightarrow +\infty} f(r) = 0, \int_{\mathbb{R}^3} |r| f(r) dr < \infty \right\}.$$

l'espace de Banach des fonctions à valeurs réelles définies sur  $\mathbb{R}^3$ , bornées, intégrables et dont les moments d'ordre 1 sont finis, et qui tendent vers 0 à l'infini.

Dans la suite, on suppose que la densité électronique de la molécule d'intérêt est une fonction  $\rho \in X$  à valeurs positives de telle sorte que

$$N = \int_{\mathbb{R}^3} \rho(x) dx$$

soit le nombre d'électrons de la molécule.

On suppose également que la molécule est composée de  $M \in \mathbb{N}^*$  noyaux, dont les positions sont notées  $\mathbf{R} = (R_a)_{1 \leq a \leq M} \in (\mathbb{R}^3)^M$  et dont les charges électriques sont notées  $\mathbf{z} = (z_a)_{1 \leq a \leq M} \in (\mathbb{N}^*)^M$ .

Cette hypothèse n'est pas restrictive car les densités électroniques des molécules et des clusters de molécules sont des fonctions qui appartiennent bien en général à l'espace  $X$ .

On notera également dans la suite

$$X^+ = \{\rho \in X : \rho \geq 0\}$$

le cône des fonctions de  $X$  à valeurs positives, si bien que  $\rho \in X^+$ .

## 2.2 Décomposition AIM admissibles

L'objectif d'une méthode de décomposition AIM est de décomposer une densité électronique moléculaire  $\rho$  sous la forme d'une somme

$$\forall r \in \mathbb{R}^3, \quad \rho(r) = \sum_{a=1}^M \rho_a^{\text{opt}}(r - R_a) \quad (1)$$

où pour tout  $1 \leq a \leq M$ , la densité  $\rho_a^{\text{opt}} \in X^+$  est localisée autour de l'origine et optimisée par rapport à un certain critère. La densité représente  $\rho_a^{\text{opt}}$  la contribution de l'atome  $a$  à la densité électronique de la molécule totale  $\rho$ .

Il n'y a bien sûr pas de manière unique de décomposer une densité électronique  $\rho$  sous la forme (??) et plusieurs approches sont utilisées pour définir des critères d'optimalité pertinents. Nous en détaillerons quelques-uns dans la présentation.

Les densités AIM  $\rho_a^{\text{opt}}$  peuvent être utilisées telles quelles, ou transformées en une collection de descripteurs, typiquement leurs charges, et leur moments dipolaires d'ordre 1 ou 2 :

$$q_a := \int_{\mathbb{R}^3} \rho_a^{\text{opt}}(r) dr, \quad p_a := \int_{\mathbb{R}^3} r \rho_a^{\text{opt}}(r) dr, \quad Q_a := \int_{\mathbb{R}^3} r \otimes r \rho_a^{\text{opt}}(r) dr.$$

L'ensemble des décompositions AIM admissibles pour la densité électronique  $\rho$  est alors noté

$$\mathcal{K}_{\rho, \mathbf{R}} := \left\{ \boldsymbol{\rho} := (\rho_a)_{1 \leq a \leq M} \in (X^+)^M : \forall r \in \mathbb{R}^3, \quad \rho(r) = \sum_{a=1}^M \rho_a(r - R_a) \right\}.$$

## 3 Principaux ingrédients d'une méthode de décomposition AIM

Notons maintenant  $X_r \subset X$  (respectivement  $X_r^+ \subset X^+$ ) le sous-ensemble des fonctions de  $X$  (respectivement  $X^+$ ) qui soient à symétrie radiale.

Une méthode de décomposition AIM basée sur l'utilisation d'un critère de minimisation consiste à chercher une décomposition AIM  $(\rho_a^{\text{opt}})_{1 \leq a \leq M} \in \mathcal{K}_{\rho, \mathbf{R}}$  optimale pour un critère spécifique.

Chaque méthode est caractérisée par deux ingrédients principaux

- (i) une collection of d'ensembles de *densités pro-atomiques* (à symétrie radiale)  $(\mathcal{K}_{0,z})_{z \in \mathbb{N}^*}$ , de telle sorte que pour tout  $z \in \mathbb{N}^*$ , l'ensemble  $\mathcal{K}_{0,z} \subset X_r^+$  contiennent un ensemble de fonctions qui soient des approximations raisonnables de la densité électronique fondamentale d'un atome isolée de charge  $z$ . L'ensemble des densités pro-atomiques est ensuite utilisé pour définir l'ensemble admissible des *densités promoléculaires*, à savoir

$$\mathcal{K}_0 := \mathcal{K}_{0,z_1} \times \cdots \times \mathcal{K}_{0,z_M} = \{\boldsymbol{\rho}_0 = (\rho_{0,a})_{1 \leq a \leq M} : \rho_{0,a} \in \mathcal{K}_{0,z_a}, 1 \leq a \leq M\} \subset (X_r^+)^M.$$

(ii) une fonctionnelle de coût  $\mathcal{E} : (X^+)^M \times (X_r^+)^M \rightarrow \mathbb{R} \cup \{+\infty\}$ , habituellement définie comme une entropie relative.

La quantité  $\mathcal{E}(\rho, \rho_0)$  mesure la différence entre une possible décomposition AIM admissible  $\rho = (\rho_a)_{1 \leq a \leq M} \in (X^+)^M$  et un possible collection de densités pro-atomiques  $\rho_0 = (\rho_{a,0})_{1 \leq a \leq M} \in (X_r^+)^M$ .

La plupart de méthodes de décomposition AIM consistent en la résolution d'un problème d'optimisation de la forme

$$(\rho^{\text{opt}}, \rho_0^{\text{opt}}) \in \underset{(\rho, \rho_0) \in \mathcal{D}_{\rho, \mathbf{R}}}{\text{argmin}} \mathcal{E}(\rho, \rho_0).$$

où  $\mathcal{D}_{\rho, \mathbf{R}}$  est un sous-ensemble bien choisi de  $\mathcal{X}_{\rho, \mathbf{R}} \times \mathcal{X}_0$ .

Dans cette présentation, nous présenterons différentes méthodes AIM utilisées dans la littérature qui peuvent s'écrire sous cette forme générale, tout particulièrement la méthode ISA, et nous présenterons les résultats obtenus dans [?] sur l'analyse mathématique de ces méthodes et des algorithmes utilisés pour calculer les décompositions AIM associées.

---

## Références

- [1] F. Jensen. *Introduction to computational chemistry*, John Wiley & Sons, 2017
- [2] L. Lagardère, L.-H. Jolly, F. Lipparini, et al. *Tinker-HP : a massively parallel molecular dynamics package for multiscale simulations of large complex systems with advanced point dipole polarizable force fields*. Chemical science, 2018, vol. 9, no 4, p. 956-972.
- [3] T. C. Lillestolen and R. J. Wheatley. *Redefining the atom : atomic charge densities produced by an iterative stockholder approach*. Chemical Communications, 45 :5909–5911, 2008.
- [4] T. C. Lillestolen and R. J. Wheatley. *Atomic charge densities generated using an iterative stockholder procedure*. The Journal of Chemical Physics, 131(14) :144101, 2009.
- [5] R. Benda, E. Cancès, V. Ehrlacher and B. Stamm. *Multi-center decomposition of molecular densities : A mathematical perspective*. The Journal of Chemical Physics, 156(16), 2022.
- [6] P. Auteur, D. Auteur. *Titre de l'ouvrage*, Éditeur, Année.