

# Comment obtenir des domaines de probabilité maximale en chimie quantique ?

Jérémy Dalphin – Réunion ANR Optiform – Jeudi 4 juin 2015



Institut du Calcul et de la Simulation  
SORBONNE UNIVERSITÉS

*Institut du Calcul et de la Simulation*



Travail en collaboration avec Pascal Frey (ICS), Jérémy Foulon (ICS), Benoit Braida (LCT), Andreas Savin (LCT), Eric Cancès (CERMICS) et Guillaume Acke (Université de Gand)

# Introduction : les domaines de probabilité maximale

On se donne :

- un système à  $N$  électrons caractérisé par sa fonction d'onde

$$\Psi : (\mathbb{R}^3)^N \longrightarrow \mathbb{C};$$

- un nombre  $\nu \leq N$  d'électrons ;
- un domaine  $\Omega \subseteq \mathbb{R}^3$ .

# Introduction : les domaines de probabilité maximale

On se donne :

- un système à  $N$  électrons caractérisé par sa fonction d'onde

$$\Psi : (\mathbb{R}^3)^N \longrightarrow \mathbb{C};$$

- un nombre  $\nu \leq N$  d'électrons ;
- un domaine  $\Omega \subseteq \mathbb{R}^3$ .

La probabilité  $p_\nu(\Omega)$  de trouver  $\nu$  électrons dans le domaine  $\Omega$  s'écrit :

$$p_\nu(\Omega) = \binom{N}{\nu} \int \underbrace{\Omega \times \dots \times \Omega}_{\nu \text{ fois}} \times \underbrace{(\mathbb{R}^3 \setminus \Omega) \times \dots \times (\mathbb{R}^3 \setminus \Omega)}_{N-\nu \text{ fois}} |\Psi|^2.$$

# Introduction : les domaines de probabilité maximale

On se donne :

- un système à  $N$  électrons caractérisé par sa fonction d'onde

$$\Psi : (\mathbb{R}^3)^N \longrightarrow \mathbb{C};$$

- un nombre  $\nu \leq N$  d'électrons ;
- un domaine  $\Omega \subseteq \mathbb{R}^3$ .

La probabilité  $p_\nu(\Omega)$  de trouver  $\nu$  électrons dans le domaine  $\Omega$  s'écrit :

$$p_\nu(\Omega) = \binom{N}{\nu} \int \underbrace{\Omega \times \dots \times \Omega}_{\nu \text{ fois}} \times \underbrace{(\mathbb{R}^3 \setminus \Omega) \times \dots \times (\mathbb{R}^3 \setminus \Omega)}_{N-\nu \text{ fois}} |\Psi|^2.$$

On cherche le(s) domaine(s)  $\Omega_\nu$  qui maximise(nt) cette probabilité car ils apportent des informations sur la structure chimique du système (symétries, interactions, ...).

# Introduction : un problème d'optimisation de formes

On cherche donc à résoudre le problème :

$$\sup_{\Omega} p_{\nu}(\Omega).$$

# Introduction : un problème d'optimisation de formes

On cherche donc à résoudre le problème :

$$\sup_{\Omega} p_{\nu}(\Omega).$$

Concernant l'existence théorique d'un minimiseur, on sait peu de choses :

- aucun contrôle sur le périmètre d'une suite minimisante ;
- les domaines optimaux ne sont pas toujours borné (le demi-plan pour  $H_2$  par exemple) ;
- aucun résultat de régularité au bord, nombre de composante connexes, pas d'unicité a priori ;
- une piste consiste à utiliser la régularité de la fonction d'onde  $\Psi$  ;
- les chimistes sont intéressés par les minima locaux et les points critiques en général.

# Introduction : comment calculer la fonction d'onde ?

Comme la fonction d'onde est antisymétrique, la forme la plus simple est donnée par (approximation de Hartree-Fock, déterminant de Slater) :

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \left[ \begin{array}{c} \left( \begin{array}{c} \phi_1(\mathbf{x}_1) \\ \vdots \\ \phi_N(\mathbf{x}_1) \end{array} \right), \dots, \left( \begin{array}{c} \phi_1(\mathbf{x}_N) \\ \vdots \\ \phi_N(\mathbf{x}_N) \end{array} \right) \end{array} \right],$$

où les  $\phi_1, \dots, \phi_N : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}$  désigne les orbitales moléculaires.

# Introduction : comment calculer la fonction d'onde ?

Comme la fonction d'onde est antisymétrique, la forme la plus simple est donnée par (approximation de Hartree-Fock, déterminant de Slater) :

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \left[ \begin{pmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) \\ \vdots \\ \phi_N(\mathbf{x}_1) \end{pmatrix}, \dots, \begin{pmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_N) \\ \vdots \\ \phi_N(\mathbf{x}_N) \end{pmatrix} \right],$$

où les  $\phi_1, \dots, \phi_N : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}$  désigne les orbitales moléculaires.

Exemple de l'orbitale 1s de l'atome d'hydrogène centré en  $\mathbf{x}_0 \in \mathbb{R}^3$  avec  $\xi > 0$  un paramètre d'influence :

$$\phi_{1s}(\mathbf{x}) = \sqrt{\frac{\xi^3}{\pi}} e^{-\xi \|\mathbf{x} - \mathbf{x}_0\|}$$

# Introduction : comment calculer la fonction d'onde ?

Il existe d'autres méthodes (Monte-Carlo quantique) et on peut généraliser cette méthode avec  $R$  déterminants de Slater ( $R$  très grand, plusieurs millions) :

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \sum_{r=1}^R \frac{C_r}{\sqrt{N!}} \det \left[ \begin{pmatrix} \phi_1^r(\mathbf{x}_1) \\ \vdots \\ \phi_N^r(\mathbf{x}_1) \end{pmatrix}, \dots, \begin{pmatrix} \phi_1^r(\mathbf{x}_N) \\ \vdots \\ \phi_N^r(\mathbf{x}_N) \end{pmatrix} \right],$$

les coefficients  $C_r$  pouvant être positifs ou négatifs.

# Introduction : comment calculer la fonction d'onde ?

Il existe d'autre méthodes (Monte-Carlo quantique) et on peut généraliser cette méthode avec  $R$  déterminants de Slater ( $R$  très grand, plusieurs millions) :

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \sum_{r=1}^R \frac{C_r}{\sqrt{N!}} \det \left[ \begin{pmatrix} \phi_1^r(\mathbf{x}_1) \\ \vdots \\ \phi_N^r(\mathbf{x}_1) \end{pmatrix}, \dots, \begin{pmatrix} \phi_1^r(\mathbf{x}_N) \\ \vdots \\ \phi_N^r(\mathbf{x}_N) \end{pmatrix} \right],$$

les coefficients  $C_r$  pouvant être positifs ou négatifs.

Pas de méthode canonique pour choisir les orbitales. C'est le travail des chimistes. Les fonctions  $\phi_1^r, \dots, \phi_N^r$  sont souvent décomposées dans des bases de gaussiennes :

$$\phi_i^r(\mathbf{x}) = \sum_{s=1}^S a_s^{ri} e^{-b_s^{ri} \|\mathbf{x} - \mathbf{x}_s^{ri}\|^2}.$$

# Calcul du gradient de formes : le cas du simple déterminant

On définit la  $N \times N$ -matrice de recouplement :  $S(\Omega)_{ij} = \int_{\Omega} \phi_i(\mathbf{x})\phi_j(\mathbf{x})d\mathbf{x}$ .

# Calcul du gradient de formes : le cas du simple déterminant

On définit la  $N \times N$ -matrice de recouplement :  $S(\Omega)_{ij} = \int_{\Omega} \phi_i(\mathbf{x})\phi_j(\mathbf{x})d\mathbf{x}$ .

## Proposition

$$p_{\nu}(\Omega) = \sum_{\substack{I_{\nu} \subset \{1, \dots, N\} \\ \text{card } I_{\nu} = \nu}} \det S_{I_{\nu}}(\Omega) \quad \text{avec } S_{I_{\nu}}(\Omega)_{ij} = \begin{cases} S(\Omega)_{ij} & \text{if } i \in I_{\nu} \\ S(\mathbb{R}^3 \setminus \Omega)_{ij} & \text{if } i \notin I_{\nu}. \end{cases}$$

# Calcul du gradient de formes : le cas du simple déterminant

On définit la  $N \times N$ -matrice de recouplement :  $S(\Omega)_{ij} = \int_{\Omega} \phi_i(\mathbf{x})\phi_j(\mathbf{x})d\mathbf{x}$ .

## Proposition

$$p_{\nu}(\Omega) = \sum_{\substack{I_{\nu} \subset \{1, \dots, N\} \\ \text{card } I_{\nu} = \nu}} \det S_{I_{\nu}}(\Omega) \quad \text{avec } S_{I_{\nu}}(\Omega)_{ij} = \begin{cases} S(\Omega)_{ij} & \text{if } i \in I_{\nu} \\ S(\mathbb{R}^3 \setminus \Omega)_{ij} & \text{if } i \notin I_{\nu}. \end{cases}$$

Il en résulte que :

$$\begin{aligned} D_{\Omega} p_{\nu}(\theta) &= \sum_{\substack{I_{\nu} \subset \{1, \dots, N\} \\ \text{card } I_{\nu} = \nu}} \text{trace} \left( [\text{Com} S_{I_{\nu}}(\Omega)]^T D_{\Omega} S_{I_{\nu}}(\theta) \right) \\ &= \int_{\partial\Omega} \left( \sum_{i,j=1}^N \sum_{\substack{I_{\nu} \subset \{1, \dots, N\} \\ \text{card } I_{\nu} = \nu}} \varepsilon_{I_{\nu}}(i) \text{Com} S_{I_{\nu}}(\Omega)_{ij} \phi_i(\mathbf{x}) \phi_j(\mathbf{x}) \right) \theta_{\mathbf{n}}(\mathbf{x}) d\mathbf{x}. \end{aligned}$$

# Calcul effectif du gradient de formes (simple déterminant)

Meilleur choix pour  $\theta_n$  : la direction de descente locale (on maximise ici)

$$\forall \mathbf{x} \in \partial\Omega, \quad \frac{\partial p_\nu}{\partial \Omega}(\mathbf{x}) := \sum_{i,j=1}^N \sum_{\substack{I_\nu \subset \{1, \dots, N\} \\ \text{card } I_\nu = \nu}} \varepsilon_{I_\nu}(i) \text{Com} S_{I_\nu}(\Omega)_{ij} \phi_i(\mathbf{x}) \phi_j(\mathbf{x}).$$

Cette formule est inexploitable en pratique (complexité en  $C_N^\nu$ )

# Calcul effectif du gradient de formes (simple déterminant)

Meilleur choix pour  $\theta_n$  : la direction de descente locale (on maximise ici)

$$\forall \mathbf{x} \in \partial\Omega, \quad \frac{\partial p_\nu}{\partial \Omega}(\mathbf{x}) := \sum_{i,j=1}^N \sum_{\substack{I_\nu \subset \{1, \dots, N\} \\ \text{card } I_\nu = \nu}} \varepsilon_{I_\nu}(i) \text{Com} S_{I_\nu}(\Omega)_{ij} \phi_i(\mathbf{x}) \phi_j(\mathbf{x}).$$

Cette formule est inexploitable en pratique (complexité en  $C_N^\nu$ )

Proposition (2004 Cancès, Savin et al.)

$$\forall t \in \mathbb{R}, \quad \sum_{\nu=0}^N p_\nu(\Omega) t^\nu = \det [tS(\Omega) + S(\mathbb{R}^3 \setminus \Omega)]$$

# Calcul effectif du gradient de formes (simple déterminant)

Meilleur choix pour  $\theta_n$  : la direction de descente locale (on maximise ici)

$$\forall \mathbf{x} \in \partial\Omega, \quad \frac{\partial p_\nu}{\partial \Omega}(\mathbf{x}) := \sum_{i,j=1}^N \sum_{\substack{I_\nu \subset \{1, \dots, N\} \\ \text{card } I_\nu = \nu}} \varepsilon_{I_\nu}(i) \text{Com} S_{I_\nu}(\Omega)_{ij} \phi_i(\mathbf{x}) \phi_j(\mathbf{x}).$$

Cette formule est inexploitable en pratique (complexité en  $C_N^\nu$ )

Proposition (2004 Cancès, Savin et al.)

$$\forall t \in \mathbb{R}, \quad \sum_{\nu=0}^N p_\nu(\Omega) t^\nu = \det [tS(\Omega) + S(\mathbb{R}^3 \setminus \Omega)]$$

- $S(\Omega)$  est une matrice symétrique donc diagonalisable.
- Les orbitales forment une base orthonormée sur  $\mathbb{R}^3$  i.e.  $S(\mathbb{R}^3) = I_N$ .
- On en déduit  $p_\nu(\Omega) = \sum_{\substack{I_\nu \subset \{1, \dots, N\} \\ \text{card } I_\nu = \nu}} \prod_{i \in I_\nu} \lambda_i(\Omega) \prod_{i \notin I_\nu} (1 - \lambda_i(\Omega))$ .
- Cette évaluation de  $p_\nu$  peut se faire avec une complexité  $O(N^2)$ .

## Théorème (2004 Cancès, Savin et al.)

*On suppose que les valeurs propres de  $S(\Omega)$  sont simples. Alors on a :*

$$\frac{\partial \rho_\nu}{\partial \Omega}(\mathbf{x}) = \sum_{i,j,k=1}^N \left( \sum_{\substack{I_\nu \subset \{1, \dots, N\} \\ \text{card } I_\nu = \nu}} \varepsilon_{I_\nu}(k) \prod_{\substack{I \in I_\nu \\ I \neq k}} \lambda_I \prod_{\substack{I \notin I_\nu \\ I \neq k}} (1 - \lambda_I) \right) X_{ik} X_{jk} \phi_i(\mathbf{x}) \phi_j(\mathbf{x})$$

*où  $SX = XD$  et  $X^T X = I_N$  avec  $D$  la matrice diagonale formée des valeurs propres et chaque colonne de  $X$  un vecteur propre normalisé.*

## Théorème (2004 Cancès, Savin et al.)

*On suppose que les valeurs propres de  $S(\Omega)$  sont simples. Alors on a :*

$$\frac{\partial \rho_\nu}{\partial \Omega}(\mathbf{x}) = \sum_{i,j,k=1}^N \left( \sum_{\substack{I_\nu \subset \{1, \dots, N\} \\ \text{card } I_\nu = \nu}} \varepsilon_{I_\nu}(k) \prod_{\substack{l \in I_\nu \\ l \neq k}} \lambda_l \prod_{\substack{l \notin I_\nu \\ l \neq k}} (1 - \lambda_l) \right) X_{ik} X_{jk} \phi_i(\mathbf{x}) \phi_j(\mathbf{x})$$

*où  $SX = XD$  et  $X^T X = I_N$  avec  $D$  la matrice diagonale formée des valeurs propres et chaque colonne de  $X$  un vecteur propre normalisé.*

*Preuve :* On montre que les valeurs propres sont différentiables par rapport au domaine. En considérant  $\lambda_k$  et son vecteur propre  $\mathbf{x}_k = X_{\bullet k}$  associé, on montre que :

$$\frac{\partial \lambda_k}{\partial \Omega}(\mathbf{x}) = \left\langle \frac{\partial S}{\partial \Omega}(\mathbf{x}) \mathbf{x}_k \mid \mathbf{x}_k \right\rangle$$

## Théorème (2004 Cancès, Savin et al.)

On suppose que les valeurs propres de  $S(\Omega)$  sont simples. Alors on a :

$$\frac{\partial \rho_\nu}{\partial \Omega}(\mathbf{x}) = \sum_{i,j,k=1}^N \left( \sum_{\substack{I_\nu \subset \{1, \dots, N\} \\ \text{card } I_\nu = \nu}} \varepsilon_{I_\nu}(k) \prod_{\substack{l \in I_\nu \\ l \neq k}} \lambda_l \prod_{\substack{l \notin I_\nu \\ l \neq k}} (1 - \lambda_l) \right) X_{ik} X_{jk} \phi_i(\mathbf{x}) \phi_j(\mathbf{x})$$

où  $SX = XD$  et  $X^T X = I_N$  avec  $D$  la matrice diagonale formée des valeurs propres et chaque colonne de  $X$  un vecteur propre normalisé.

*Preuve* : On montre que les valeurs propres sont différentiables par rapport au domaine. En considérant  $\lambda_k$  et son vecteur propre  $\mathbf{x}_k = X_{\bullet k}$  associé, on montre que :

$$\frac{\partial \lambda_k}{\partial \Omega}(\mathbf{x}) = \left\langle \frac{\partial S}{\partial \Omega}(\mathbf{x}) \mathbf{x}_k \mid \mathbf{x}_k \right\rangle$$

Cette formule est valable sans la simplicité des valeurs propres, i.e. sans supposer les valeurs propres différentiables par rapport au domaine.

# Calcul effectif du gradient de formes (multi-déterminant)

On définit les matrices de recouvrement  $S^{rs}(\Omega)_{ij} = \int_{\Omega} \phi_i^r \phi_j^s$ .

Les relations s'étendent :  $p_{\nu}(\Omega) = \sum_{s,r=1}^R C_r C_s \underbrace{\sum_{\substack{I_{\nu} \subset \{1, \dots, N\} \\ \text{card } I_{\nu} = \nu}} \det S_{I_{\nu}}^{rs}(\Omega)}_{:= p_{\nu}^{rs}(\Omega)}$

La formule s'étend :  $\sum_{\nu=0}^N p_{\nu}^{rs}(\Omega) t^{\nu} = \det[tS^{rs}(\Omega) + S^{rs}(\mathbb{R}^3) - S^{rs}(\Omega)]$

# Calcul effectif du gradient de formes (multi-déterminant)

On définit les matrices de recouvrement  $S^{rs}(\Omega)_{ij} = \int_{\Omega} \phi_i^r \phi_j^s$ .

Les relations s'étendent :  $p_{\nu}(\Omega) = \sum_{s,r=1}^R C_r C_s \underbrace{\sum_{\substack{I_{\nu} \subset \{1, \dots, N\} \\ \text{card } I_{\nu} = \nu}} \det S_{I_{\nu}}^{rs}(\Omega)}_{:= p_{\nu}^{rs}(\Omega)}$

La formule s'étend :  $\sum_{\nu=0}^N p_{\nu}^{rs}(\Omega) t^{\nu} = \det[tS^{rs}(\Omega) + S^{rs}(\mathbb{R}^3) - S^{rs}(\Omega)]$

- $S^{rs}(\Omega)$  n'est plus symétrique, pas forcément diagonalisable.
- $S^{rs}(\mathbb{R}^3)$  n'est plus l'identité, c'est une matrice singulière diagonale avec des un et des zéros sur la diagonale.
- Idée pour le calcul de  $p_{\nu}$  : algorithme de trigonalisation simultanée des deux matrices (vrai dans  $\mathbb{C}$ , par bloc  $1 \times 1$  et  $2 \times 2$  dans  $\mathbb{R}$ );
- Coûteux en temps mais parallélisable pour chaque  $(r, s)$ ;
- Calcul numérique de la dérivée de  $p_{\nu}$ , même formellement, ...

# La méthode des lignes de niveaux

La technologie des maillages non-structurés est mature (anisotropie, erreurs commises) pour les problèmes indépendants du temps (tetgen, netgen, gmsh).

Les interfaces requièrent de l'attention quand elles évoluent (changement de topologie et de géométrie). Plusieurs difficultés numériques surviennent lors des simulations (conservation de la masse, préservation de la résolution).

# La méthode des lignes de niveaux

La technologie des maillages non-structurés est mature (anisotropie, erreurs commises) pour les problèmes indépendants du temps (tetgen, netgen, gms).

Les interfaces requièrent de l'attention quand elles évoluent (changement de topologie et de géométrie). Plusieurs difficultés numériques surviennent lors des simulations (conservation de la masse, préservation de la résolution).

Il y a deux approches :

- Lagrangienne (on suit l'évolution de l'interface et on déforme le maillage) mais les changements de topologie sont difficiles à gérer ;
- Eulérienne (on capture l'interface dans un système fixe de coordonnées) mais la conservation de la masse est difficile à préserver.

La méthode des lignes de niveaux consiste à représenter l'interface  $\partial\Omega$  par le zéro d'une fonction continue  $\Phi : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}$  :

$$\partial\Omega = \{\mathbf{x} \in \mathbb{R}^3, \Phi(\mathbf{x}) = 0\} \quad \text{et} \quad \Omega = \{\mathbf{x} \in \mathbb{R}^3, \Phi(\mathbf{x}) < 0\}.$$

La méthode des lignes de niveaux consiste à représenter l'interface  $\partial\Omega$  par le zéro d'une fonction continue  $\Phi : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}$  :

$$\partial\Omega = \{\mathbf{x} \in \mathbb{R}^3, \Phi(\mathbf{x}) = 0\} \quad \text{et} \quad \Omega = \{\mathbf{x} \in \mathbb{R}^3, \Phi(\mathbf{x}) < 0\}.$$

Cette représentation donne accès à des propriétés intrinsèque de la surface (normale, formes fondamentales) et les étend naturellement sur tout l'espace :

$$\forall \mathbf{x} \in \partial\Omega, \quad \mathbf{n}_{\partial\Omega}^{\text{ext}}(\mathbf{x}) = \frac{\nabla\Phi(\mathbf{x})}{\|\nabla\Phi(\mathbf{x})\|} \quad \text{et} \quad H_{\partial\Omega}(\mathbf{x}) = \operatorname{div} \left( \frac{\nabla\Phi(\mathbf{x})}{\|\nabla\Phi(\mathbf{x})\|} \right).$$

La méthode des lignes de niveaux consiste à représenter l'interface  $\partial\Omega$  par le zéro d'une fonction continue  $\Phi : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}$  :

$$\partial\Omega = \{\mathbf{x} \in \mathbb{R}^3, \Phi(\mathbf{x}) = 0\} \quad \text{et} \quad \Omega = \{\mathbf{x} \in \mathbb{R}^3, \Phi(\mathbf{x}) < 0\}.$$

Cette représentation donne accès à des propriétés intrinsèque de la surface (normale, formes fondamentales) et les étend naturellement sur tout l'espace :

$$\forall \mathbf{x} \in \partial\Omega, \quad \mathbf{n}_{\partial\Omega}^{\text{ext}}(\mathbf{x}) = \frac{\nabla\Phi(\mathbf{x})}{\|\nabla\Phi(\mathbf{x})\|} \quad \text{et} \quad H_{\partial\Omega}(\mathbf{x}) = \operatorname{div} \left( \frac{\nabla\Phi(\mathbf{x})}{\|\nabla\Phi(\mathbf{x})\|} \right).$$

On suppose que la forme  $\Omega(t)$ , représentée implicitement par la fonction  $\varphi(t, \bullet)$ , évolue en suivant un champ de la forme  $\theta_n(t, \bullet) \frac{\nabla\varphi(t, \bullet)}{\|\nabla\varphi(t, \bullet)\|}$ . Alors, on est ramené à résoudre l'équation aux dérivées partielles suivante :

$$\forall t > 0, \forall \mathbf{x} \in \mathbb{R}^3, \quad \frac{\partial\varphi}{\partial t}(\mathbf{x}, t) + \theta_n(t, \mathbf{x}) \|\nabla\varphi(t, \mathbf{x})\| = 0$$

# L'algorithme de maillage adaptatif

- 1 Générer un maillage de départ (boule  $\Omega_0$ ) et une fonction de départ  $\varphi_0$ .
- 2 Calcul du gradient de formes : : minimiser les erreurs sur  $S(\Omega_0)$  avec un maillage adapté aux orbitales.
- 3 Extension du gradient en dehors de la surface : calcul de  $\theta_n$  par des problèmes d'élasticité.
- 4 Générer une fonction distance : maillage adapté à  $\partial\Omega_0$ , erreur minimiser par la courbure locale.
- 5 Faire évoluer la surface : choix du pas de temps, méthode des caractéristiques.
- 6 Adapter le maillage à la nouvelle surface et recommencer.

# Les problèmes numériques rencontrés

- Phénomène de sensibilité à l'initialisation
- Problème de convergence du domaine (gradient trop petit)
- Choix de la boîte, contrôle des erreurs
- Mettre en place une méthode de type Newton en optimisation de formes, utilisation de la dérivée seconde de forme
- Temps de calcul raisonnable (parallélisation) par rapport aux programmes naïfs des chimistes.