Simulation moléculaire et effets d'environnement
Une perspective mathématique et numérique

Eric Cancès

Thèse soutenue le 7 décembre 1998

Le chapitre 1 est consacré à une présentation de l'esprit et des modèles de la simulation moléculaire et plus spécifiquement de la chimie quantique.

Le chapitre 2 traite de la convergence d'algorithmes pour la résolution des équations de Hartree-Fock, qui sont les équations de base de la chimie quantique. On prouve d'une part que l'algorithme "naturel" de Roothaan peut conduire à des oscillations, et d'autre part que l'algorithme de *level-shifting* converge si le paramètre de *shift* est choisi assez grand.

Les chapitres suivants portent sur des problèmes spécifiques aux systèmes moléculaires *in situ*, c'est-à-dire en interaction avec un environnement extérieur.

Une première approche pour simuler les effets d'environnement consiste à traiter l'interaction entre le système moléculaire et le mileu extérieur comme une perturbation. Au chapitre 3, on étend la théorie des perturbations des opérateurs linéaires au cadre non linéaire du modèle de Hartree-Fock.

L'interaction d'un système moléculaire avec un environnement est souvent un processus dynamique (c'est le cas bien évidemment dès qu'on étudie une réaction chimique). Le chapitre 4 consiste en l'analyse mathématique d'une des approximations de l'équation de Schödinger dépendant du temps : le modèle de Hartree-Fock non adiabatique. Nous prouvons en particulier que le problème d'évolution est bien posé (existence et unicité de la solution) lorsque le système moléculaire est soumis à un champ électrique dépendant du temps, ce qui est un premier pas vers l'étude théorique du contrôle des réactions chimiques par laser.

La quasi-totalité des réactions chimiques intéressant l'industrie ou les sciences de la vie se déroulent en phase liquide, où les effets de solvatation jouent un rôle déterminant. Il est donc important en vue des applications de savoir effectuer des calculs de chimie quantique sur des molécules solvatées. Le modèle de solvatation offrant à l'heure actuelle le meilleur compromis entre qualité des résultats et temps de calcul est le modèle dit du *continuum diélectrique*,

dans lequel l'ensemble des molécules de solvant est représenté par un continuum diélectrique, la présence de ce continuum modifiant les interactions électrostatiques entre les charges portées par le soluté.

Notre contribution à l'étude numérique des modèles de continuum a eu lieu dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire de Chimie de l'Université de Pise et avec l'Institut de Protection et de Sûreté Nucléaire, et a porté sur deux aspects :

1. l'extension du modèle de continuum standard à de nouveaux contextes physiques tels les solvants anisotropes (cristaux liquides, matrices cristallines) et les solutions ioniques (liquides physiologiques) ;
2. l'obtention de formules de dérivées analytiques de l'énergie totale par rapport aux coordonnées nucléaires en vue de l'optimisation de géométrie et du calcul des modes de vibration d'une molécule solvatée.

Mots clés. Chimie quantique ; Equation de Schrödinger ; Modèle de Hartree-Fock ; Modèle de continuum ; Analyse non linéaire ; Méthodes intégrales ; convergence d'algorithmes.