Université Paris IX Dauphine

Habilitation à diriger des recherches

Spécialité : Mathématiques Appliquées
et applications des mathématiques (CNU 26)

Eric CANCÈS

Sujet : *Contributions à l'étude mathématique et numérique de modèles intervenant en simulation moléculaire et multi-échelle*

soutenue le Jeudi 9 octobre 2003 devant le jury composé de

Président :	**Robert DAUTRAY**
Rapporteurs :	**Yves ACHDOU**
	François GOLSE
	Andreas SAVIN
Examinateurs :	**Claude LE BRIS**
	Olivier PIRONNEAU
Coordinateur :	**Eric SERE**

Pour Marianne
Pour Solenn et Adrien
Pour mes parents
Pour mes grands-parents

Remerciements

Je tiens en premier lieu à exprimer toute ma gratitude à Claude Le Bris, qui a dirigé ma thèse et a soutenu avec bonheur ma candidature à un poste de chercheur au CERMICS. Je suis très heureux de continuer à travailler avec lui sur plusieurs sujets, tous passionnants !

Robert Dautray m'a fait l'honneur et le plaisir de présider le jury ; je lui suis extrêmement reconnaissant de l'intérêt qu'il a manifesté pour mes travaux.

J'adresse également de vifs remerciements à Yves Achdou, François Golse et Andreas Savin, qui ont bien voulu assumer la charge de rapporteur, ainsi qu'à Eric Séré pour avoir tenu le rôle du coordinateur de cette habilitation, et à Olivier Pironneau pour avoir accepté de faire partie du jury.

Depuis le début de ma thèse, j'ai eu la chance d'avoir de multiples collaborations avec des chercheurs venant d'horizons scientifiques très variés (mathématiciens, physiciens, chimistes, mécaniciens, biologistes, médecins) ainsi qu'avec plusieurs partenaires industriels. Ces confrontations m'ont considérablement enrichi ; j'en remercie tous les protagonistes.

J'ai eu par ailleurs la chance de pouvoir participer activement à l'encadrement de plusieurs doctorants du CERMICS, et ces relations m'ont énormément apporté. Merci donc à Maxime Barrault, Adel Ben Haj Yedder, Yousra Gati, Frédéric Legoll, Tony Lelièvre et François Lodier, ainsi qu'à leurs directeurs de thèse respectifs.

Merci également à mes collègues et à mes amis du CERMICS, de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées et de l'INRIA, pour les nombreuses discussions professionnelles ou amicales que nous avons pu avoir. Une pensée particulière pour Jacques Daniel, qui assure avec efficacité la gestion du parc informatique du CERMICS et nous facilite ainsi considérablement la tâche.

Je tiens aussi à remercier pour leur gentillesse et leur disponibilité les secrétaires du CERMICS, Sylvie Berte et Khadija El Ouali.

Table des matières

Introduction

La première partie de ce document expose mes contributions en chimie quantique.

La majeure partie de ces travaux (publications [EC11, EC13, EC15, EC21, EC22, EC29]) porte sur la résolution numérique des deux modèles de structures électroniques les plus utilisés à l'heure actuelle, à savoir les modèles de Hartree-Fock (section 1.1)) et de Kohn-Sham (section 1.2)). Bien qu'issus de considérations foncièrement différentes, les modèles de Hartree-Fock et de Kohn-Sham ont une forme mathématique similaire : dans les deux cas il s'agit de problèmes d'optimisation sous contraintes, dont les équations d'Euler-Lagrange s'écrivent comme un problème aux valeurs propres non linéaire. Les algorithmes de résolution de ces modèles implémentés dans les codes académiques et commerciaux actuellement disponibles sur le marché présentent de sérieux défauts de convergence : il arrive parfois qu'ils ne convergent pas et il arrive souvent qu'ils convergent vers un point critique qui n'est pas un minimum global, ni même dans certains cas un minimum local. Durant ma thèse, j'ai mis en évidence les raisons intrinsèques pour lesquelles ces algorithmes ne fonctionnaient pas correctement. Par la suite, j'ai mis au point en collaboration avec Claude Le Bris[1] une nouvelle méthode de résolution du modèle de Hartree-Fock, basée sur une technique de relaxation des contraintes, qui s'est avérée très efficace : elle converge inconditionnellement vers un minimum local qui, dans tous les cas testés jusqu'à présent, semble être le minimum global. En outre, cette méthode a pu être adaptée à la résolution du modèle de Kohn-Sham (travail en collaboration avec Konstantin Kudin[2], Gustavo Scuseria[2] et Gabriel Turinici[1]), et fournit là-encore des algorithmes plus performants que ceux qui étaient utilisés jusqu'alors.

La section 1.3 (article [EC24]) présente un problème variationnel issu de la chimie quantique dont la formulation mathématique est assez originale. Il s'agit de minimiser la fonctionnelle d'énergie de Hartree-Fock $\mathcal{E}^{HF}(\phi_1, \cdots, \phi_N)$ où les ϕ_i sont des fonctions de $H^1(\mathbb{R}^3)$ sur l'ensemble des $\{\phi_1, \cdots, \phi_N\}$ qui sont les N premiers vecteurs propres orthonormés d'un opérateur de Schrödinger sur $L^2(\mathbb{R}^3)$, i.e. d'un opérateur de la forme $-\Delta + W$ où W désigne un potentiel local (un opérateur de multiplication). Le potentiel W qui génère les ϕ_i qui minimisent $\mathcal{E}^{HF}(\phi_1, \cdots, \phi_N)$ est appelé l'*optimized effective potential* (OEP). Ce problème a été identifié dès les années 1950 mais connaît depuis quelques années un regain d'intérêt important car il trouve des applications dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Les méthodes de calcul numérique de l'OEP actuellement utilisées connaissent des problèmes de convergence qui viennent du caractère mal posé (au sens mathématique) de ce problème : on ne sait pas dans quel espace fonctionnel chercher W de façon à obtenir des bornes sur les suites minimisantes. Avec Adel Ben Haj Yedder[1] et Claude Le Bris, nous avons construit une formulation "faible" du problème de l'OEP dans laquelle n'intervient plus explicitement le potentiel W et qui, elle, est bien posée. Nous avons ensuite montré dans un cas simple, que la solution "faible" de ce problème permettait de reconstruire un potentiel W "optimal".

La section 1.4 (article [EC25]) expose la mise en œuvre d'une méthode d'analyse des résultats de calculs de structures électroniques proposée tout récemment par Andreas Savin[3]. Les calculs de structures électroniques conduisent en effet à la détermination d'une fonction d'onde difficilement interprétable à l'état brut (il s'agit d'une fonction de $L^2(\mathbb{R}^{3N})$ à valeurs dans $\mathbb{R}$ ou $\mathbb{C}$, N désignant le nombre d'électrons du système). La méthode en question consiste à déterminer à partir de la fonction d'onde les domaines Ω de l'espace physique

[1]CERMICS, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, et projet Micmac, INRIA
[2]Department of Chemistry, Rice University, Houston, USA
[3]Laboratoire de Chimie Théorique, CNRS et Université Paris VI

$\mathbb{R}^3$ qui sont des maxima locaux de la probabilité de trouver ν électrons ($0 \leq \nu \leq N$) dans Ω. Andreas Savin a mis en évidence que dans le cas d'un atome, ces domaines permettent de fonder rigoureusement le concept de couche électronique. Il conjecture que dans le cadre moléculaire les domaines obtenus pourront être interprétés comme les emplacements des paires libres d'électrons, des liaisons chimiques covalentes (simples pour $\nu = 2$, doubles pour $\nu = 4$ ou triples pour $\nu = 6$), des liaisons ioniques, ... Ceci permettrait de jeter un pont entre la description quantique, très riche mais abstraite, et la représentation traditionnelle, plus pauvre mais plus accessible à l'intuition chimique, d'un système moléculaire. Au delà de l'intérêt théorique de cette démarche (donner un sens rigoureux à des concepts efficaces mais un peu flous de la chimie), réside l'objectif de faciliter l'interprétation des calculs de chimie quantique par les chimistes théoriciens et expérimentateurs. Renaud Keriven[4], François Lodier[5] et moi-même avons, dans le cadre d'une collaboration avec Andreas Savin, réalisé un code numérique d'optimisation de forme basé sur une méthode de *level set* en dimension 2 permettant de calculer les domaines en question pour une molécule linéaire[6] et pour une fonction d'onde issue d'un calcul Hartree-Fock. Les résultats obtenus sont très encourageants ; le développement d'un code 3D permettant de traiter des molécules de géométrie quelconque et des fonctions d'ondes multi-configurationnelles est en cours.

La deuxième partie de ce document résume mon activité dans le domaine de la dynamique et du contrôle des systèmes quantiques et de systèmes couplés classiques-quantiques.

La section 2.1 présente des résultats d'analyse mathématique, obtenus avec Claude Le Bris, concernant (article [EC09]) ou reliés à (article [EC04]) la modélisation des systèmes moléculaires isolés ou soumis à l'action d'un champ électrique extérieur. Cette section contient également une introduction aux divers modèles utilisés pour décrire l'évolution en temps de systèmes moléculaires, qui permet de mettre en perspective notre étude.

Le contrôle par laser des processus moléculaires est l'objet des sections 2.2 et 2.3. Il s'agit d'un domaine de recherche en physique très actif en raison de ses fascinantes perspectives d'applications. Les modèles sous-jacents sont de la forme

$$i\,\partial_t \Psi(t) = H_0 \Psi(t) - \vec{\mathcal{E}}(t) \cdot \vec{\mathcal{D}} \Psi(t) \tag{1}$$

où $\Psi(t)$ désigne l'état du système à l'instant t (typiquement $\Psi(t) \in L^2(\mathbb{R}^d, \mathbb{C})$), H_0 l'Hamiltonien du système libre, $\vec{\mathcal{D}}$ l'opérateur dipolaire électrique, et $\vec{\mathcal{E}}$ le champ laser qui joue le rôle de variable de contrôle. Dans certains cas, H_0 pourra être un opérateur non linéaire, et l'opérateur $\vec{\mathcal{D}}$ pourra dépendre de $\vec{\mathcal{E}}$.

La section 2.2 est consacrée à l'étude théorique d'un problème de contrôle optimal sur une équation de type (1). Elle est issue d'une collaboration avec Claude Le Bris et Mathieu Pilot (publication [EC14]).

La section 2.3 synthétise des travaux sur le contrôle par laser de l'orientation d'une molécule linéaire, typiquement la molécule d'HCN (articles [EC17, EC18, EC20]). Cette étude a été effectuée dans le cadre d'une collaboration entre mathématiciens appliqués du CERMICS (Anne Auger, Adel Ben Haj Yedder, Claude Le Bris et moi même) et physiciens du laboratoire de photo-physique moléculaire de l'Université Paris Sud (Osman Atabek, Claude Dion et Arne Keller).

La section 2.4 concerne la résolution numérique de l'équation de Gross-Pitaevskii. Il s'agit d'une équation de Schrödinger non linéaire modélisant un condensat de Bose-Einstein. Ce travail a été effectué avec Claude Dion (article [EC23]).

[4]CERMICS, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, et projet Odyssée, INRIA
[5]CERMICS, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, et projet Micmac, INRIA
[6]Par définition, une molécule linéaire est une molécule dont les atomes sont alignés.

La troisième partie de ce document présente essentiellement des travaux récents ou en cours qui donnent un éclairage sur mon activité présente et mon projet de recherche et s'articule autour du thème du changement d'échelle : comment obtenir les propriétés d'un système macroscopique à partir des lois élémentaires qui décrivent son comportement à l'échelle microscopique ? Cette partie déborde donc largement du cadre de la chimie quantique dans lequel j'ai effectué ma thèse, et même, en ce qui concerne la section 3.3, du domaine de la simulation moléculaire.

Dans des cas très particuliers, le passage du microscopique au macroscopique est relativement simple, comme en témoignent les deux exemples suivants. Pour un gaz peu dense à l'équilibre thermodynamique et pour certains types de calculs (détermination du spectre infrarouge, de la chaleur spécifique, ...), on peut en effet considérer chaque molécule comme quasiment isolée ; les formules de la physique statistique se simplifient alors considérablement et on peut les exploiter pour déterminer des grandeurs macroscopiques à partir de calculs à l'échelle moléculaire effectués sur une seule molécule de chaque espèce. En outre, des calculs moléculaires de sections efficaces de collision permettent d'avoir accès aux coefficients de transport macroscopiques (diffusion d'une espèce chimique, conductivité thermique, viscosité, ...). Le deuxième exemple est celui d'un cristal parfait pour lequel des grandeurs macroscopiques comme sa loi de comportement élastique à température nulle, son caractère conducteur, semi-conducteur ou isolant (ainsi que la largeur du *gap*), son spectre de phonons, ... peuvent être déduits directement de calculs à l'échelle atomique. Dans ce cas, c'est la périodicité du système qui permet de simplifier les expressions.

La situation est plus compliquée pour les phases condensées désordonnées (liquides et solides amorphes) et pour les solides cristallins réels (cristaux présentant des défauts, polycrystaux) car les formules de physique statistique ne se réduisent pas à des expressions simples à évaluer.

Pour certains systèmes comme des liquides simples, la dynamique moléculaire peut être utilisée pour échantillonner l'espace des phases de l'échelle microscopique selon une certaine densité de probabilité. Cela permet de calculer des grandeurs thermodynamiques macroscopiques comme des énergies libres ou des coefficients de transport. La dynamique moléculaire peut alors être vue comme une alternative aux méthodes de Monte Carlo. On comprend donc intuitivement qu'il n'est pas nécessaire de simuler la trajectoire avec beaucoup de précision (et donc avec des méthodes numériques très coûteuses en termes de temps de calcul) puisque seule la propriété d'ergodicité du système dynamique (i.e. le fait qu'une trajectoire générique échantillonne l'espace des phases avec la bonne densité de probabilité) est exploitée. Notre objectif est d'effectuer l'analyse numérique de ce problème. Les premiers résultats dans ce sens (articles [EC26, EC27], en cours de rédaction) ont été obtenus dans le cadre d'une collaboration entre deux projets INRIA, le projet ALADIN (François Castella[7], Philippe Chartier[8] et Erwan Faou[8]) et le projet MICMAC (Claude Le Bris, Frédéric Legoll[9], Gabriel Turinici et moi-même). Ils sont présentés à la section 3.1.

Les modèles QM/CM (*Quantum Mechanics / Continuum Model*) dont il est question à la section 3.2, permettent de décrire par un modèle quantique un système chimique de petite taille (une centaine d'atomes) en solution dans une phase liquide, situation extrêmement courante tant en chimie qu'en biologie. Les molécules de solvant y sont représentées par un continuum diélectrique de permittivité égale à celle du solvant à l'échelle macroscopique.

[7]IRMAR, Université Rennes I

[8]Projet Aladin, INRIA

[9]CERMICS, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, projet Micmac, INRIA, et Sinetics, groupe I23, EDF R&D Clamart

Il s'agit donc en quelque sorte d'un modèle de champ moyen. La section 3.2 décrit brièvement des travaux effectués avec B. Mennucci[10] et J. Tomasi[10] sur les modèles QM/CM et leur extension aux solvants ioniques (liquides physiologiques) et aux solvants anisotropes (cristaux liquides, matrices cristallines). Les articles [EC05, EC06, EC07] et [EC16] sont d'ordre méthodologique. Ces travaux ont aussi donné lieu à trois publications présentant des cas d'applications sur divers systèmes chimiques [EC01, EC02, EC12] et ont été intégrés à deux articles de revue sur les modèles de continuum, l'un à l'attention de la communauté des mathématiciens [EC10], l'autre à celle de la communauté des chimistes [EC03].

Le passage direct de l'échelle atomique à l'échelle macroscopique par l'évaluation numérique de formules de physique statistique n'est possible que pour des systèmes "simples", à l'équilibre thermodynamique local, ne présentant pas de sous-structures organisées à des échelles mésoscopiques. Or en science des matériaux, et bien davatange encore en biologie, les systèmes les plus intéressants présentent des sous-structures mésoscopiques à plusieurs échelles (atome, acide aminé, protéine, membrane cytoplasmique, cellule, tissu, organe). Pour tenter de faire passer l'information de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique, on peut utiliser

- des modèles hiérarchiques si les échelles sont bien découplées (à chaque échelle, on développe un modèle dont les paramètres sont callés par des simulations numériques aux échelles inférieures, ou sont déduits d'arguments mathématiques - homogénéisation - ou de données expérimentales) ;
- des modèles multi-échelles si plusieurs échelles sont sont interdépendantes (un même modèle permet à deux ou plusieurs échelles de communiquer).

Dans la section 3.3 seront présentés des résultats théoriques obtenus avec I. Catto[11] et Y. Gati[12] (article [EC28], en cours de rédaction) concernant un modèle multi-échelle décrivant la rhéologie d'une suspension concentrée. Des travaux numériques sur ce modèle sont en cours, en liaison avec des travaux expérimentaux effectués au Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (LCPC) sous la direction de Philippe Coussot[13].

Afin de rendre ce document aussi autonome que possible, j'ai essayé de replacer chacune de mes contributions dans son contexte (parfois mal connu des mathématiciens). C'est ce qui explique la relative longueur de certaines sections.

[10] Laboratoire de Chimie et de Chimie Industrielle, Université de Pise, Italie
[11] CEREMADE, CNRS et Université Paris IX Dauphine
[12] CERMICS, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées et projet Micmac, INRIA
[13] LMSGC, Unité mixte de recherche CNRS/ENPC/LCPC

Listes des publications

TRAVAUX EFFECTUÉS DURANT MA THÈSE

Articles publiés dans des revues internationales à comité de lecture

[EC01] E. Cancès, B. Mennucci and J. Tomasi, *A new integral equation formalism for the polarizable continuum model : theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics*, J. Chem. Phys. 101 (1997) 10506-10517.

[EC02] B. Mennucci, E. Cancès and J. Tomasi, *Evaluation of solvent effects in isotropic and anisotropic dielectrics, and in ionic solutions with a unified integral equation method : theoretical bases, computational implementation and numerical applications*, J. Phys. Chem. 107 (1997) 3032-3041.

[EC03] C. Amovilli, V. Barone, R. Cammi, E. Cances, M. Cossi, B. Mennucci, C. S. Pomelli and J. Tomasi, *Recent advances in the description of solvent effects with the polarizable continuum model*, Adv. Quantum Chem. 32 (1998) 227-261.

[EC04] E. Cancès and C. Le Bris, *On the perturbation method for some nonlinear Quantum Chemistry models*, Math. Mod. and Meth. in App. Sci. 8 (1998) 55-94.

[EC05] E. Cancès and B. Mennucci, *New applications of integral equation methods for solvation continuum models : ionic solutions and liquid crystals*, J. Math. Chem. 23 (1998) 309-326.

[EC06] E. Cancès and B. Mennucci, *Analytical derivatives for geometry optimization in solvation continuum models I : Theory*, J. Chem. Phys. 109 (1998) 249-259.

[EC07] E. Cancès, B. Mennucci and J. Tomasi, *Analytical derivatives for geometry optimization in solvation continuum models II : Numerical applications*, J. Chem. Phys. 109 (1998) 260-266.

[EC08] E. Cancès, M. Defranceschi and C. Le Bris, *Some recent mathematical contributions to quantum chemistry*, Int. J. Quantum Chem. 74 (1999) 553-557.

[EC09] E. Cancès and C. Le Bris, *On the time-dependent Hartree-Fock equations coupled with a classical nuclear dynamics*, Math. Mod. and Meth. in App. Sci. 9 (1999) 963-990.

[EC10] E. Cancès, C. Le Bris, B. Mennucci and J. Tomasi, *Integral Equation Methods for Molecular Scale Calculations in the liquid phase*, Math. Mod. and Meth. in App. Sci 9 (1999) 35-44.

[EC11] E. Cancès and C. Le Bris, *On the convergence of SCF algorithms for the Hartree-Fock equations*, Math. Model. Num. Anal. 34 (2000) 749-774.

Travaux postérieurs à ma thèse

Articles publiés ou acceptés dans des revues internationales à comité de lecture

[EC12] J. Tomasi, B. Mennucci and E. Cancès, *The IEF version of the PCM solvation method : an overview of a new method addressed to study molecular solutes at the QM ab initio level*, Journal of Molecular Structure : THEOCHEM, 464 (1999) 211-226.

[EC13] E. Cancès and C. Le Bris (2000), *Can we outperform the DIIS approach for electronic structure calculations*, Int. J. Quantum Chem. 79 (2000) 82-90.

[EC14] E. Cancès, C. Le Bris and M. Pilot, *Contrôle optimal bilinéaire sur une équation de Schrödinger*, Note aux Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Série I, 330 (2000) 567-571.

[EC15] E. Cancès, *SCF algorithms for Kohn-Sham models with fractional occupation numbers*, J. Chem. Phys. 114 (2001) 10616-10623.

[EC16] E. Cancès and B. Mennucci, *The escaped charge problem in solvation continuum models*, J. Chem. Phys. 115 (2001) 6130-6135.

[EC17] A. Auger, C. Dion, A. Ben Haj Yedder, A. Keller, E. Cancès, C. Le Bris and O. Atabek, *Optimal laser control of chemical reactions : methodology and results*, Math. Mod. and Meth. in App. Sci. 12 (2002) 1281-1315.

[EC18] A. Ben Haj-Yedder, A. Auger, C. M. Dion, E. Cancès, A. Keller, C. Le Bris, and O. Atabek, *Numerical optimization of laser fields to control molecular orientation*, Phys. Rev. A 66 (2002) 063401.

[EC19] E. Cancès, C. Le Bris, Y. Maday, and G. Turinici, *Towards reduced basis approaches in ab initio electronic structure computations*, Journal of Scientific Computing, 17 (2002) 461-469.

[EC20] C. Dion, A. Ben Haj Yedder, E. Cancès, C. Le Bris, A. Keller and O. Atabek, *Optimal laser control of orientation : the kicked molecule*, Phys. Rev. A 65 (2002) 063408.

[EC21] K. Kudin, G.E. Scuseria and E. Cancès, *A black-box self-consistent field convergence algorithm : one step closer*, J. Chem. Phys. 116 (2002) 8255-8261.

[EC22] E. Cancès, K. Kudin, G.E. Scuseria and G. Turinici, *Quadratically convergent algorithm for fractional occupation numbers*, J. Chem. Phys. 118 (2003) 5364-5368.

[EC23] C. Dion and E. Cancès, *Spectral method for the time-dependent Gross-Pitaevskii equation with harmonic traps*, Phys. Rev. E 67 (2003) 046706.

[EC24] A. Ben Haj Yedder, E. Cancès and C. Le Bris, *Mathematical remarks on the optimized effective potential problem*, Diff. Int. Eq. (à paraître).

[EC25] E. Cancès, R. Keriven, F. Lodier and A. Savin, *How electrons guard the space : shape optimization with probability distribution criteria*, Theoret. Chem. Acc. (à paraître).

Articles soumis

[EC26] E. Cancès, F. Castella, Ph. Chartier, E. Faou, C. Le Bris, F. Legoll and G. Turinici, *High order integration formulae with error bounds for statistical average calculations by molecular dynamics simulations*, J. Chem. Phys. (soumis).

[EC27] E. Cancès, F. Castella, Ph. Chartier, E. Faou, C. Le Bris, F. Legoll and G. Turinici, *Long-time averaging using symplectic solvers with application to molecular dynamics*, Numer. Math. (soumis).

[EC28] E. Cancès, I. Catto and Y. Gati, *Mathematical analysis of a nonlinear parabolic equation arising in the modelling of non-newtonian flows*, SIAM J. Math. Anal. (soumis).

Chapitres de livres

[EC29] E. Cancès, *SCF algorithms for Hartree-Fock electronic calculations*, in : Lecture Notes in Chemistry 74 (2001) 17-43.

[EC30] E. Cancès, M. Defranceschi, W. Kutzelnigg, C. Le Bris and Y. Maday, *Computational quantum chemistry : a primer*, in : Handbook of numerical analysis. Volume X : special volume : computational chemistry, Ph. Ciarlet and C. Le Bris eds (Elsevier, 2003).

Autres publications

[EC31] E. Cancès, *Laser et chimie : du rêve à la réalité*, La Recherche 340 (2001) 38-42.

[EC32] E. Cancès, *Simulation numérique pour la rhéologie*, Proc. 36^e colloque annuel du Groupe Français de Rhéologie (2001) 220-225.

Activités d'encadrement

Mon activité au sein du CERMICS m'a fourni l'opportunité de participer à l'encadrement de plusieurs doctorants :

- Maxime Barrault (en deuxième année de thèse - convention CIFRE EDF - avec Claude Le Bris) ;
- Adel Ben Haj Yedder (thèse ENPC dirigée par Claude Le Bris, soutenue en décembre 2002) ;
- Yousra Gati (en troisième année de thèse - bourse ENPC - avec Claude Le Bris) ;
- Frédéric Legoll (Ingénieur des Ponts et Chaussées, en deuxième année de thèse avec Claude Le Bris et Yvon Maday[14]) ;
- Tony Lelièvre (Ingénieur des Ponts et Chaussées, en deuxième année de thèse avec Claude Le Bris) ;
- François Lodier (en première année de thèse - bourse ENPC - avec Yves Achdou[15]).

En outre, deux étudiants actuellement en stage de DEA sont susceptibles de commencer en octobre 2003 une thèse que je dirigerai ou que j'encadrerai pour partie.

[14] Laboratoire Jacques-Louis Lions, CNRS et Université Paris VI
[15] UFR de Mathématiques, Université Paris VII

1 Calculs de structures électroniques

La détermination de l'état électronique fondamental, c'est-à-dire de l'état de plus basse énergie, d'un système moléculaire est *le* problème central de la chimie quantique. Il constitue une étape préliminaire incontournable à la détermination de toute propriété physico-chimique du système étudié.

On utilise ici le système d'unités atomiques obtenu en imposant

$$m_e = 1, \quad e = 1, \quad \hbar = 1, \quad \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$$

(m_e désigne la masse de l'électron, e la charge élémentaire, $\hbar$ la constante de Planck réduite $\hbar = h/2\pi$, et ϵ_0 la constante diélectrique du vide). L'unité de masse vaut alors 9.11×10^{-31} kg, l'unité de longueur (notée a_0 et appelée rayon de Bohr) 5.29×10^{-11} m, l'unité de temps 2.42×10^{-17} s, et l'unité d'énergie (le hartree, noté Ha) 4.36×10^{-18} J, soit 27.2 eV. Ce système d'unités permet d'une part de simplifier l'écriture des équations et d'autre part de travailler à l'échelle moléculaire avec des valeurs numériques accessibles à l'intuition : ainsi la "distance moyenne" entre l'électron et le noyau de l'atome d'Hydrogène vaut 1 et l'énergie du fondamental -0.5. La vitesse de la lumière vaut $1/\alpha$ dans ce système d'unités (où α est la constante - adimensionnelle - de structure fine), c'est-à-dire environ 137.

Considérons un système moléculaire constitué

1. de M noyaux atomiques, dont on désignera par $\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M$ les variables positions ($\bar{x}_k \in \mathbb{R}^3$) et par $z_1, \cdots, z_M$ les charges électriques ($z_k \in \mathbb{N}^*$ en unités atomiques) ;
2. et de N électrons décrits par une fonction d'onde notée ψ.

La formulation mathématique du problème de la détermination du fondamental électronique s'écrit alors : pour une configuration donnée $(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M)$ des noyaux (les $\bar{x}_k$ jouent donc ici le rôle de paramètres), calculer

$$W(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) = U(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) + \sum_{1 \le k < l \le M} \frac{1}{|\bar{x}_k - \bar{x}_l|} \tag{2}$$

où

$$U(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) = \inf \left\{ \langle \psi, H^{\{\bar{x}_k\}} \psi \rangle, \quad \psi \in \mathcal{H}, \quad \|\psi\|_{L^2} = 1 \right\}, \tag{3}$$

$$H^{\{\bar{x}_k\}} = -\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} \Delta_{x_i} - \sum_{i=1}^{N} \sum_{k=1}^{M} \frac{z_k}{|x_i - \bar{x}_k|} + \sum_{1 \le i < j \le N} \frac{1}{|x_i - x_j|}, \tag{4}$$

$$\mathcal{H} = \bigwedge_{i=1}^{N} H^1(\mathbb{R}^3).$$

L'énergie $U(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M)$ est appelée l'énergie électronique fondamentale du système dans la configuration $(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M)$ des noyaux. Un minimiseur de (3) est appelé un état électronique fondamental.

Le modèle ci-dessus est obtenu à partir de l'équation de Schrödinger décrivant la dynamique de toutes les particules en présence (noyaux et électrons) en séparant les échelles correspondant au mouvement des noyaux de celles correspondant aux mouvements des électrons (approximation de Born-Oppenheimer) et en supposant qu'à tout instant, les électrons sont dans leur état fondamental. Cette approximation est justifiée par la différence de masse entre noyaux et électrons, les premiers étant de 1836 (pour le noyau d'Hydrogène) à plus de 400 000 (pour le noyau d'Uranium) fois plus lourds que les derniers ; il en résulte que les électrons sont régis par une dynamique rapide qui leur permet de relaxer plus vite que les noyaux.

Le potentiel $W(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M)$ correspond au potentiel effectif dans lequel se meuvent les noyaux. Il comprend deux termes :

1. le terme $\displaystyle\sum_{1 \leq k < l \leq M} \frac{1}{|\bar{x}_k - \bar{x}_l|}$ décrit la répulsion internucléaire (forces de Coulomb) ;
2. le terme $U(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M)$ représente le potentiel effectif perçu par les noyaux dû à la présence du nuage électronique.

La valeur du potentiel U en un point $(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) \in \mathbb{R}^{3M}$ est obtenue en cherchant le fondamental de l'Hamiltonien électronique $H^{\{\bar{x}_k\}}$ sur l'espace $\mathcal{H}$. Rappelons que la notation

$$\bigwedge_{i=1}^{N} H^1(\mathbb{R}^3)$$

désigne l'espace vectoriel des fonctions $\psi\ :\ (\mathbb{R}^3)^N \longrightarrow \mathbb{R}$ (ou $\mathbb{C}$) qui vérifient

$$\int_{\mathbb{R}^{3N}} \left(|\psi(x_1, x_2, \cdots, x_N)|^2 + \sum_{i=1}^{N} |\nabla_{x_i} \psi(x_1, x_2, \cdots, x_N)|^2 \right) dx_1 \cdots dx_N \ < +\infty$$

et

$$\psi(x_{p(1)}, x_{p(2)}, \cdots, x_{p(N)}) = (-1)^{\epsilon(p)} \psi(x_1, x_2, \cdots, x_N),$$

où p désigne une permutation quelconque des indices et $\epsilon(p)$ sa signature. A une fonction d'onde $\psi \in \mathcal{H}$ vérifiant la condition de normalisation $\|\psi\|_{L^2} = 1$, on associe la fonction

$$\rho(x) = N \int_{\mathbb{R}^{3(N-1)}} |\psi(x, x_2, \cdots, x_N)|^2 \, dx_2 \cdots dx_N \tag{5}$$

représentant la densité électronique dans l'espace physique $\mathbb{R}^3$ d'un système de N électrons décrit par la fonction d'onde ψ. La densité ρ est une quantité mesurable expérimentalement (par diffusion de rayons X par exemple).

Le premier terme de $H^{\{\bar{x}_k\}}$ correspond à l'énergie cinétique des électrons (Δ_{x_i} désigne le laplacien par rapport à la variable $x_i \in \mathbb{R}^3$), le deuxième à l'interaction coulombienne noyaux-électrons et le troisième à la répulsion coulombienne interélectronique.

A dessein, on a omis les variables de spin qui ne jouent aucun rôle dans les développements ci-dessous.

L'hypersurface de $\mathbb{R}^{3M+1}$ définie par la fonction $(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) \mapsto W(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M)$ est appelée surface fondamentale de Born-Oppenheimer du système. On verra ultérieurement comment exploiter la connaissance de cette surface pour calculer certaines propriétés des systèmes moléculaires (section 3.1) voire pour contrôler leur dynamique (section 2.3). Dans cette première partie, on s'intéresse exclusivement au calcul de cette surface.

Concentrons nous donc sur la résolution du problème électronique (3) pour une configuration donnée des noyaux, qu'on récrit pour simplifier les notations sous la forme

$$\inf \left\{ \langle \psi, H\psi \rangle, \quad \psi \in \mathcal{H}, \quad \|\psi\|_{L^2} = 1 \right\} \tag{6}$$

avec

$$\mathcal{H} = \bigwedge_{i=1}^{N} H^1(\mathbb{R}^3)$$

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2}\Delta_{x_i} + \sum_{i=1}^N V(x_i) + \sum_{1\le i<j\le N} \frac{1}{|x_i - x_j|}$$

$$V(x) = -\sum_{k=1}^M \frac{z_k}{|x-\bar{x}_k|}$$

les $\bar{x}_k$ étant ici des paramètres de $\mathbb{R}^3$.

En raison de la taille de l'ensemble des fonctions d'onde admissibles, on ne peut attaquer directement la résolution numérique de ce problème de minimisation que pour les systèmes les plus simples (un ou deux électrons). Pour des systèmes chimiques plus complexes, on dispose essentiellement de deux classes de méthodes d'approximation :

- les méthodes de fonctions d'onde [32, 47], dont l'archétype est le modèle de Hartree-Fock (section 1.1) ;
- et les modèles de Kohn-Sham [21, 51] issus de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (section 1.2).

Signalons cependant que des méthodes stochastiques (*Quantum Monte Carlo*) [29] ont également été développées.

1.1 Résolution numérique du modèle de Hartree-Fock

Le modèle de Hartree-Fock a fait l'objet de plusieurs travaux mathématiques de premier plan dans le domaine des équations aux dérivées partielles, notamment [44] et [45]. Il s'agit d'une approximation variationnelle du problème électronique (6) consistant à restreindre l'ensemble de minimisation $\{\psi \in \mathcal{H},\ \|\psi\|_{L^2} = 1\}$ à l'ensemble des déterminants de Slater, c'est-à-dire aux fonctions d'onde ψ qui s'écrivent sous la forme

$$\psi(x_1,\cdots,x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\det(\phi_i(x_j)) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \cdots & \phi_1(x_N) \\ \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot \\ \phi_N(x_1) & \cdots & \phi_N(x_N) \end{vmatrix} \qquad (7)$$

où les ϕ_i sont des fonctions de $H^1(\mathbb{R}^3)$ appelées orbitales moléculaires vérifiant les conditions d'orthonormalité (pour le produit scalaire L^2) $\int_{\mathbb{R}^3} \phi_i\phi_j = \delta_{ij}$. On note

$$\mathcal{W}_N = \left\{ \Phi = \{\phi_i\}_{1\le i\le N}, \quad \phi_i \in H^1(\mathbb{R}^3), \quad \int_{\mathbb{R}^3} \phi_i\phi_j = \delta_{ij}, \quad 1 \le i,j \le N \right\} \qquad (8)$$

l'ensemble des configurations de N orbitales moléculaires. En désignant par $\mathcal{S}_N$ l'ensemble des déterminants de Slater

$$\mathcal{S}_N = \left\{ \psi \in \mathcal{H}, \quad \exists \Phi = \{\phi_i\}_{1\le i\le N} \in \mathcal{W}_N, \quad \psi = \frac{1}{\sqrt{N!}}\det(\phi_i(x_j)) \right\},$$

le problème de Hartree-Fock s'écrit donc

$$\inf\left\{\langle\psi, H\psi\rangle, \quad \psi \in \mathcal{S}_N\right\}. \qquad (9)$$

Pour ψ de la forme (7), on a

$$\langle\psi, H\psi\rangle = \mathcal{E}^{HF}(\Phi) \qquad (10)$$

avec

$$\begin{aligned}\mathcal{E}^{HF}(\Phi) &= \sum_{i=1}^N \frac{1}{2}\int_{\mathbb{R}^3} |\nabla\phi_i|^2 + \int_{\mathbb{R}^3} \rho_\Phi\, V + \frac{1}{2}\int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho_\Phi(x)\,\rho_\Phi(y)}{|x-y|}\,dx\,dy \\ &\quad -\frac{1}{2}\int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3} \frac{\tau_\Phi(x,y)^2}{|x-y|}\,dx\,dy\end{aligned} \tag{11}$$

où $\tau_\Phi(x,y) = \sum_{i=1}^N \phi_i(x)\,\phi_i(y)$ et $\rho_\Phi(x) = \tau(x,x) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(x)|^2$ (cette définition de $\rho_\Phi(x)$ coïncide avec la définition (5) de la densité ρ pour les fonctions d'onde qui s'écrivent sous la forme d'un déterminant de Slater). Dans le membre de droite de la fonctionnelle d'énergie (11), le premier terme représente l'énergie cinétique de la fonction d'onde et le deuxième terme l'interaction électrostatique entre noyaux et électrons. La répulsion inter-électronique se manifeste dans le troisième terme, qui peut s'interpréter comme l'énergie coulombienne classique de la densité électronique ρ, ainsi que dans le quatrième terme, dit terme d'échange, qui est d'origine quantique et résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde. On peut donc écrire le problème de Hartree-Fock sous la forme

$$\inf\left\{\mathcal{E}^{HF}(\Phi), \quad \Phi \in \mathcal{W}_N\right\}. \tag{12}$$

Notons qu'en simplifiant l'ensemble de minimisation, on a compliqué la fonctionnelle d'énergie à minimiser, puisque celle-ci a perdu son caractère quadratique.

Les équations d'Euler-Lagrange associées au problème (12) s'écrivent

$$\left\{\begin{array}{l} -\dfrac{1}{2}\Delta\phi_i + V\phi_i + \left(\rho_\Phi \star \dfrac{1}{|x|}\right)\phi_i - \displaystyle\int_{\mathbb{R}^3} \frac{\tau_\Phi(\cdot,y)}{|\cdot - y|}\,\phi_i(y)\,dy = \sum_{j=1}^N \lambda_{ij}\phi_j \\ \displaystyle\int_{\mathbb{R}^3} \phi_i\phi_j = \delta_{ij}. \end{array}\right.$$

Remarquons que les multiplicateurs de Lagrange λ_{ij} forment une matrice symétrique. En utilisant l'invariance de la fonctionnelle de Hartree-Fock vis-à-vis de la tranformation $\Phi \mapsto \Phi U$ pour toute matrice unitaire $U \in U(N)$, on peut diagonaliser la matrice des λ_{ij}. L'ensemble des points critiques de (12) peut donc être obtenu en faisant agir le groupe $U(N)$ des matrices unitaires sur l'ensemble des solutions du problème

$$\left\{\begin{array}{l} -\dfrac{1}{2}\Delta\phi_i + V\phi_i + \left(\rho_\Phi \star \dfrac{1}{|x|}\right)\phi_i - \displaystyle\int_{\mathbb{R}^3} \frac{\tau_\Phi(\cdot,y)}{|\cdot - y|}\,\phi_i(y)\,dy = \epsilon_i\phi_i \\ \displaystyle\int_{\mathbb{R}^3} \phi_i\phi_j = \delta_{ij}. \end{array}\right. \tag{13}$$

On reconnaît en (13) un problème aux valeurs propres non linéaire.

Les propriétés mathématiques connues du modèle de Hartree-Fock (12) ont été établies par Lieb et Simon [44] et complétées par Lions [45]. L'existence d'un fondamental Hartree-Fock est ainsi prouvée pour les ions positifs ($Z := \sum_{k=1}^M z_k > N$) et les systèmes neutres ($Z = N$) ; on sait en outre que pour tout fondamental, les ϵ_i intervenant dans les équations de Hartree-Fock (13) sont nécessairement les N plus petites valeurs propres (comptées avec leur multiplicités) de l'opérateur auto-adjoint

$$-\frac{1}{2}\Delta + V + \left(\rho_\Phi \star \frac{1}{|x|}\right) - \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\tau_\Phi(\cdot,y)}{|\cdot - y|} \bullet (y)\,dy.$$

Par ailleurs, la non-existence d'un fondamental Hartree-Fock pour les ions "très négatifs" comportant un nombre M de noyaux vérifiant $M \leq N - 2Z$ (cette inégalité étant satisfaite par exemple pour l'ion H^{2-}) est prouvée dans [43]. Dans la situation intermédiaire où le système est un ion négatif mais pas "très négatif" au sens défini ci-dessus, aucun résultat d'existence ou de non-existence n'a été publié. Signalons enfin que l'unicité de la densité (modulo les invariances par symétrie) reste un problème totalement ouvert.

Discrétisation du modèle de Hartree-Fock

Pour calculer numériquement l'état fondamental Hartree-Fock, on utilise généralement une approximation de Galerkin : on approche le problème (12) par

$$\inf\left\{\mathcal{E}^{HF}(\Phi)\,, \quad \Phi \in \mathcal{W}_N(\mathcal{V})\right\} \tag{14}$$

avec

$$\mathcal{W}_N(\mathcal{V}) = \left\{\Phi = \{\phi_i\}_{1\leq i\leq N}\,, \quad \phi_i \in \mathcal{V}, \quad \int_{\mathbb{R}^3} \phi_i\phi_j = \delta_{ij}, \quad 1 \leq i,j \leq N\right\},$$

où $\mathcal{V}$ est un sous-espace de $H^1(\mathbb{R}^3)$ de dimension finie N_b. Soit $\{\chi_\mu\}_{1\leq\mu\leq N_b}$ une base de $\mathcal{V}$ (la construction de bases adaptées aux calculs de chimie quantique est expliquée dans [32] et dans [EC30], section 24). A $\Phi = \{\phi_i\} \in \mathcal{W}_N(\mathcal{V})$, on associe la matrice $C \in \mathcal{M}(N_b, N)$ rassemblant les coefficients des ϕ_i dans la base $\{\chi_\mu\}$:

$$\forall\, 1 \leq i \leq N, \qquad \phi_i(x) = \sum_{\mu=1}^{N_b} C_{\mu i}\,\chi_\mu(x).$$

Le problème (14) s'écrit alors

$$\inf\left\{E^{HF}(CC^T), \quad C \in \mathcal{M}(N_b, N), \quad C^TSC = I_N\right\} \tag{15}$$

où I_N désigne la matrice identité de rang N et $S \in \mathcal{M}_S(N_b)$ la matrice de recouvrement des fonctions de base :

$$S_{\mu\nu} = \int_{\mathbb{R}^3} \chi_\mu\chi_\nu.$$

La fonctionnelle d'énergie discrétisée est donnée par l'expression

$$\forall D \in \mathcal{M}_S(N_b), \qquad E^{HF}(D) = \mathrm{Tr}\,(hD) + \frac{1}{2}\,\mathrm{Tr}\,\left(G(D)D\right),$$

avec

$$h_{\mu\nu} = \frac{1}{2}\int_{\mathbb{R}_3} \nabla\chi_\mu\cdot\nabla\chi_\nu + \int_{\mathbb{R}^3} V\chi_\mu\chi_\nu,$$

$$G(D) = J(D) - K(D),$$

$$J(D)_{\mu\nu} = \sum_{\kappa,\lambda=1}^{N_b} (\mu\nu|\kappa\lambda)D_{\kappa\lambda},$$

$$K(D)_{\mu\nu} = \sum_{\kappa,\lambda=1}^{N_b} (\mu\lambda|\nu\kappa)D_{\kappa\lambda},$$

$$(\mu\nu|\kappa\lambda) = \int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3} \frac{\chi_\mu(x)\chi_\nu(x)\chi_\kappa(y)\chi_\lambda(y)}{|x-y|}\,dx\,dy.$$

Remarquons que le problème (15) peut être récrit en prenant la matrice $D = CC^T$ comme inconnue principale sous la forme

$$\inf \left\{ E^{HF}(D), \quad D \in \mathcal{M}_S(N_b), \quad DSD = D, \quad \mathrm{Tr}\,(SD) = N \right\}. \tag{16}$$

Les équations d'Euler-Lagrange associées au problème d'optimisation sous contraintes (15) s'écrivent

$$\left\{ \begin{array}{l} F(D)C = SC\Lambda \\ C^T SC = I_N \\ D = CC^T \end{array} \right. \tag{17}$$

avec $F(D) = h + G(D)$. La matrice $\Lambda \in \mathcal{M}_S(N)$ est le multiplicateur de Lagrange de la contrainte $C^T SC = I_N$. Précisons qu'on appelle matrice densité la matrice D, et matrice de Fock la matrice $F(D)$. Remarquons maintenant que si C est un point critique de (15) et U une matrice orthogonale de $\mathcal{M}(N)$, alors CU est aussi un point critique de (15). On peut donc utiliser cette propriété pour diagonaliser la matrice Λ dans (17) et en déduire que l'ensemble des points critiques de (15) peut être engendré en résolvant le système

$$\left\{ \begin{array}{l} F(D)C = SCE \\ C^T SC = I_N \\ D = CC^T \end{array} \right. \tag{18}$$

où $E = \mathrm{Diag}(\epsilon_1, \cdots, \epsilon_N)$ désigne une matrice diagonale. En notant Φ_k la k-ième colonne de C on voit que

$$F(D)\Phi_k = \epsilon_k S \Phi_k,$$

et que (18) est donc un problème aux valeurs propres (généralisé) non linéaire. Pour que C soit un minimum local de (15), il faut en outre, comme pour le modèle continu (13), que les ϵ_k soient les N plus petites valeurs propres du problème (comptées avec leur multiplicité). Cette propriété est connue en chimie sous le nom de principe *Aufbau*. Remarquons que les équations (18) peuvent s'écrire en prenant comme inconnue principale la matrice D, sous la forme

$$[F(D), D] = 0 \tag{19}$$

où la notation $[\cdot,\cdot]$ désigne le "commutateur" défini par $[A,B] = ABS - SBA$. De même les équations (18) complétées par le principe *Aufbau* s'écrivent aussi

$$D = \mathrm{arginf} \left\{ \mathrm{Tr}\,(F(D)D'), \quad D' \in \mathcal{P}_N \right\}. \tag{20}$$

où

$$\mathcal{P}_N = \left\{ D \in \mathcal{M}_S(N_b), \quad DSD = D, \quad \mathrm{Tr}\,(SD) = N \right\}. \tag{21}$$

La variété $\mathcal{P}_N$ est difféomorphe à la variété Grassmannienne des sous-espaces vectoriels de dimension N d'un espace de dimension N_b. En effet, la transformation $D \mapsto \bar{D} = S^{1/2} D S^{1/2}$ (qui est l'identité si $S = I_N$, autrement dit si la base $\{\chi_\mu\}_{1 \le \mu \le N_b}$ est orthonormale) envoie $\mathcal{P}_N$ sur la variété des projecteurs orthogonaux de $\mathbb{R}^{N_b}$ de rang N.

Les conditions (19) et (20) incitent à définir deux critères de convergence adaptés à la résolution numérique des équations de Hartree-Fock :

– on dira que la suite $(D_n)_{n \in \mathbb{N}}$ converge numériquement vers une solution des équations de Hartree-Fock si

  (1) $D_{n+1} - D_n \longrightarrow 0$

  (2) $[F(D_n), D_n] \longrightarrow 0$;

– on dira que la suite $(D_n)_{n\in\mathbb{N}}$ converge numériquement vers une solution des équations de Hartree-Fock vérifiant le principe *Aufbau* si

(1) $D_{n+1} - D_n \longrightarrow 0$

(2') $\mathrm{Trace}\,(F(D_n)D_n) - \inf\{\mathrm{Trace}\,(F(D_n)D), \quad D\in\mathcal{P}\} \longrightarrow 0.$

Remarquons que (2') implique (2).

Algorithme de Roothaan

L'algorithme "naturel" de résolution de (18) est l'algorithme de point fixe suivant : choisir C_0 vérifiant $C_0^T S C_0 = I_N$, poser $D_0 = C_0 C_0^T$ et construire par récurrence une suite $(C_n)_{n\in\mathbb{N}}$ vérifiant

$$\begin{cases} F(D_{n-1})C_n = SC_nE_n & E_n = \mathrm{Diag}(\epsilon_1^n, \cdots, \epsilon_N^n) \\ C_n^T S C_n = I_N \\ D_n = C_n C_n^T \end{cases} \tag{22}$$

où $\epsilon_1^n \le \epsilon_2^n \le \cdots \le \epsilon_N^n$ sont les N plus petites valeurs propres de

$$F(D_{n-1})\Phi = \epsilon S \Phi \tag{23}$$

et où les colonnes de C_n sont des vecteurs propres S-orthogonaux associés. Cet algorithme est connu sous le nom d'algorithme de Roothaan [55]. Notons qu'il s'écrit aussi sous la forme compacte

$$D_n = \mathrm{arginf}\,\{\mathrm{Tr}\,(F(D_{n-1})D), \quad D\in\mathcal{P}_N\}\,.$$

Cet algorithme fonctionne correctement sur des systèmes chimiques simples (composés de trois ou quatre atomes de la première ligne du tableau périodique : Hydrogène, Carbone, Azote, Oxygène, ...) à condition d'utiliser des bases de petite taille. Toutes les simulations effectuées dans les premiers temps de la chimie computationnelle s'effectuaient dans ce cadre, et c'est la raison pour laquelle l'algorithme de Roothaan a été utilisé pendant une vingtaine d'années sans que cela pose trop de problèmes. Quand les ordinateurs ont permis de faire tourner des calculs plus importants, l'algorithme de Roothaan s'est révélé insuffisant : en général, il ne converge pas. Plusieurs algorithmes ont été proposés pour tenter de remédier à cette situation, qu'on peut classer en deux catégories :

1. les algorithmes consistant, comme celui de Roothaan, à résoudre les équations d'Euler-Lagrange (18) par une méthode de point fixe ; c'est la stratégie employée dans la quasi-totalité des codes actuels ;
2. les algorithmes consistant à résoudre directement le problème d'optimisation sous contrainte (15).

Dans la première catégorie, mentionnons l'algorithme de *level-shifting* [57], l'algorithme de *damping* [70] et surtout l'algorithme DIIS [53], qui est encore à l'heure actuelle le plus utilisé. L'algorithme DIIS converge vite quand il converge mais ne converge pas toujours et converge dans de nombreux cas vers un minimum local non global. Dans la seconde catégorie, citons l'algorithme de *steepest descent* [46] (il s'agit d'une méthode de gradient projeté), l'algorithme de Bacskay [6] (réécriture du problème (15) sous la forme d'un problème d'optimisation sans contrainte et mise en œuvre de l'algorithme de Newton), ainsi que ses variantes de type quasi-Newton [15, 22], et l'algorithme de Shepard [62] (méthode de Hessien réduit pour résoudre (15)). Les algorithmes de la seconde catégorie convergent toujours vers un minimum local mais ce minimum local est rarement le minimum global pour les systèmes et/ou les bases de grande taille. Tous ces algorithmes sont décrits en détail dans [EC30], sections 29 et 30.

Au cours de mon travail de thèse, j'ai mis en évidence les raisons pour lesquelles l'algorithme de Roothaan ne fonctionne pas correctement.

Théorème 1 *Soit $D_0 \in \mathcal{P}_N$ un initial guess tel que la suite $(D_n)_{n\in\mathbb{N}}$ engendrée par l'algorithme de Roothaan soit telle qu'il existe $\gamma > 0$ tel que*

$$\epsilon_{N+1}^n - \epsilon_N^n \geq \gamma \tag{24}$$

où ϵ_k^n désigne la k-ième valeur propre du problème spectral généralisé (23). Alors
- *ou bien la suite $(D_n)_{n\in\mathbb{N}}$ converge numériquement vers une solution des équations de Hartree-Fock vérifiant le principe Aufbau ;*
- *ou bien les sous-suites $(D_{2n})_{n\in\mathbb{N}}$ et $(D_{2n+1})_{n\in\mathbb{N}}$ convergent numériquement vers D et D' avec $D \neq D'$ et ni D ni D' ne sont solutions des équations de Hartree-Fock.*

Les simulations numériques montrent que les deux cas (convergence ou oscillation entre deux états) peuvent effectivement se présenter. La figure 1 montre les résultats obtenus sur les atomes isolés pour deux types de bases gaussiennes [32] :
- une base de petite taille : 3-21G,
- une base de grande taille : 6-311++G(3df,3pd),

la donnée initiale D_0 étant obtenue en diagonalisant l'Hamiltonien de cœur h :

$$D_0 = \text{arginf}\,\{\text{Tr}\,(hD), \quad D \in \mathcal{P}_N\}\,.$$

Ils ont été obtenus avec le logiciel *Gaussian 98* [24].

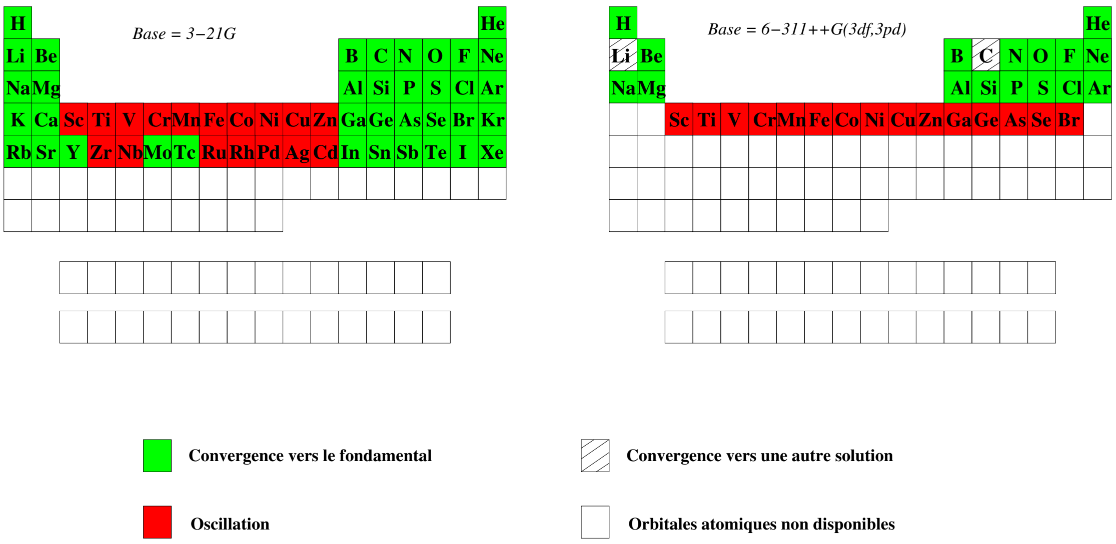

FIG. 1 – Recherche du fondamental Hartree-Fock des atomes par l'algorithme de Roothaan.

L'hypothèse (24) impose qu'il y ait un gap uniformément minoré entre les énergies de la plus haute orbitale occupée et de la plus basse orbitale virtuelle ; cette hypothèse permet notamment d'assurer que la suite $(D_n)_{n\in\mathbb{N}}$ est définie de manière unique. Cette hypothèse n'est pas restrictive en pratique.

La preuve du théorème 1 est basée sur une remarque simple : la suite $(D_n)_{n\in\mathbb{N}}$ engendrée par l'algorithme de Roothaan coïncide avec la suite obtenue en résolvant par relaxation le problème

$$\inf\,\{E(D,D'), \quad D \in \mathcal{P}_N, \quad D' \in \mathcal{P}_N\}$$

avec

$$E(D,D') = \frac{1}{2}\mathrm{Tr}\ (hD) + \frac{1}{2}\mathrm{Tr}\ (hD') + \frac{1}{2}\mathrm{Tr}\ (G(D)D').$$

En utilisant des techniques similaires, j'ai obtenu par ailleurs des résultats de convergence sur l'algorithme de *level-shifting* (voir [EC29]) qui s'avère converger vers un minimum local (mais souvent non global) pour un paramètre de *shift* assez grand.

Avec Claude Le Bris, nous avons transposé [EC11] les preuves obtenues en dimension finie (après approximation de Galerkin) au cadre de la dimension infinie ; la convergence de l'algorithme de *level-shifting* fournit ainsi une preuve constructive de l'existence de solutions aux équations de Hartree-Fock (13) (toujours sous l'hypothèse $Z = \sum_{k=1}^{M} z_k \geq N$).

Algorithmes à contraintes relâchées

Nous avons introduit dans [EC12] une nouvelle catégorie d'algorithmes de résolution du problème de Hartree-Fock, les algorithmes RCA pour *Relaxed Constrained Algorithms*, fondés sur l'observation suivante, dont la preuve figure dans [EC30], section 30 : le problème

$$\inf \left\{ E^{HF}(D), \quad D \in \widetilde{\mathcal{P}}_N \right\} \tag{25}$$

avec

$$\widetilde{\mathcal{P}}_N = \{D \in \mathcal{M}_S(N_b), \quad DSD \leq D, \quad \mathrm{Tr}\ (SD) = N\} \tag{26}$$

obtenu à partir du problème (16) en remplaçant la containte $DSD = D$ par la contrainte relâchée $DSD \leq D$ a les mêmes mimina locaux que le problème (16). Cette propriété est spécifique à l'énergie de Hartree-Fock et n'est pas vérifiée pour les fonctionnelles d'énergie de Kohn-Sham qui sont également très utilisées en chimie quantique (voir section suivante).

La supériorité de la formulation (25) sur la formulation (16) est que l'ensemble $\widetilde{\mathcal{P}}_N$ sur lequel on minimise est convexe.

L'*Optimal Damping Algorithm* (ODA), que nous avons introduit dans [EC12], est l'algorithme RCA le plus simple ; il s'apparente à une méthode de gradient à pas optimal. Il s'écrit :

$$\left\{ \begin{array}{l} F(\widetilde{D}_n)C_{n+1} = SC_{n+1}E_{n+1} \\ C_{n+1}^T SC_{n+1} = I_N \\ D_{n+1} = C_{n+1}C_{n+1}^T \\ \widetilde{D}_{n+1} = \arg\inf \left\{ E^{HF}(\widetilde{D}), \quad \widetilde{D} \in \mathrm{Seg}[\widetilde{D}_n, D_{n+1}] \right\}. \end{array} \right. \tag{27}$$

où $\mathrm{Seg}[\widetilde{D}_n, D_{n+1}] = \left\{ (1-\lambda)\widetilde{D}_n + \lambda D_{n+1},\ \lambda \in [0,1] \right\}$. Comme E^{HF} comporte deux termes dont l'un est linéaire et l'autre quadratique en la matrice densité, la dernière ligne de (27) consiste simplement à minimiser un polynôme du second ordre en λ sur $[0,1]$, ce qui peut bien sûr être fait analytiquement à moindre coût. L'algorithme est initialisé en choisissant un point de départ $D_0 \in \mathcal{P}_N$ et en posant $\widetilde{D}_0 = D_0$.

L'algorithme ODA engendre donc deux suites de matrices :

- la suite principale $(D_n)_{n\in\mathbb{N}}$ dont les éléments sont des matrices densité admissibles (appartenant à $\mathcal{P}_N$) ;
- une suite secondaire $(\widetilde{D}_n)_{n\geq 1}$ de pseudo-matrices densité dont les éléments sont dans $\widetilde{\mathcal{P}}_N$ (de par la convexité de cet ensemble).

Notons que pour tout $D' \in \mathcal{P}_N$, et pour tout $\lambda \in [0,1]$,

$$E^{HF}(\widetilde{D}_n+\lambda(D'-\widetilde{D}_n)) = E^{HF}(\widetilde{D}_n)+\lambda \mathrm{Tr}\,(F(\widetilde{D}_n)\cdot(D'-\widetilde{D}_n))+\frac{\lambda^2}{2}\mathrm{Tr}\,\left(G(D'-\widetilde{D}_n)\cdot(D'-\widetilde{D}_n)\right).$$

La direction de plus forte pente correspond au minimiseur de

$$\inf\left\{\mathrm{Tr}\,(F(\widetilde{D}_n)(D'-\widetilde{D}_n)),\ D' \in \mathcal{P}_N\right\},$$

autrement dit de

$$\inf\left\{\mathrm{Tr}\,(F(\widetilde{D}_n)D'),\ D' \in \mathcal{P}_N\right\}.$$

Ce minimiseur est précisément la matrice densité D_{n+1} définie par (27). C'est en ce sens que l'algorithme ODA peut s'interpréter comme un algorithme de gradient à pas optimal.

Le coût d'une itération ODA est sensiblement équivalent à celui d'une itération de l'algorithme de Roothaan, l'étape de recherche linéaire étant quasiment gratuite. L'analyse de convergence publiée dans [EC29] fournit le résultat suivant :

Théorème 2 *Soit $D_0 \in \mathcal{P}$ un initial guess tel que la suite $(\widetilde{D}_n)_{n\in\mathbb{N}}$ engendrée par l'algorithme ODA soit telle qu'il existe $\gamma > 0$ tel que*

$$\widetilde{\epsilon}^n_{N+1} - \widetilde{\epsilon}^n_N \geq \gamma \tag{28}$$

où $\widetilde{\epsilon}^n_k$ désigne la k-ième valeur propre du problème spectral généralisé $F(\widetilde{D}_{n-1})\Phi = \epsilon S\Phi$. Alors

- *la suite $\left(E^{HF}(\widetilde{D}_n)\right)_{n\in\mathbb{N}}$ décroît vers une valeur stationnaire de l'énergie de Hartree-Fock ;*
- *la suite $(D_n)_{n\in\mathbb{N}}$ converge numériquement vers une solution des équations de Hartree-Fock vérifiant le principe Aufbau.*

Bien que rien ne garantisse sur un plan théorique que le minimum obtenu soit un minimum global (en fait tout minimum local est un point fixe de l'algorithme), les tests numériques ont montré que pour les choix usuels de D_0 (obtenus souvent par diagonalisation de l'Hamiltonien de cœur h ou par le calcul de l'état fondamental d'un modèle semi-empirique de type Hückel), l'algorithme ODA converge vers ce qui semble être le minimum global de l'énergie de Hartree-Fock. Le tableau ci-dessous reproduit des résultats numériques représentatifs : le premier système considéré (CH_3-NH-CH=CH-NO_2) est une molécule organique standard, le second (Cr_2) et le troisième ($[Fe(H_2O)_6]^{2+}$) contiennent des éléments métalliques (Chrome et Fer) pour lesquels les algorithmes SCF rencontrent généralement des difficultés (comme en témoignent les calculs effectués sur ces atomes, voir figure 1). La deuxième colonne fournit l'énergie totale de l'*initial guess* D_0, les deuxième et troisième colonnes, celles obtenues à la convergence avec les algorithmes DIIS et ODA respectivement ; ces trois énergies sont en Hartree. La quatrième colonne reproduit la différence d'énergie entre le résultat obtenu avec DIIS (algorithme par défaut dans quasiment tous les codes actuels) et celui obtenu avec ODA en kcal/mol (une liaison covalente CH a une énergie de l'ordre de 100 kcal/mol). On voit que l'erreur commise par DIIS est loin d'être négligeable puisqu'elle est parfois comparable à l'énergie de liaison d'un ou plusieurs atomes.

Système	$E^{HF}(D_0)$	**Min DIIS**	**Min ODA**	ΔE **(kcal/mol)**
n-méthyl-2-nitrovinylamine, CH_3-NH-CH=CH-NO_2, base 6-31G	-374.0038 -322.2373	-375.3869 Ne CV pas	-375.3869 -375.3869	0 Non défini
Dichrome Cr_2, base 6-31G	-2069.5400 -2051.4339	-2085.5449 -2085.4042	-2085.8060 -2085.8060	163.71 251.93
Ion $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, 178 fonctions de base	-1700.7596 -1538.7283	-1717.8928 -1717.7355	-1718.0151 -1718.0151	76.68 175.31

L'énergie de l'*initial guess* (deuxième colonne), du minimum obtenu par l'algorithme DIIS (troisième colonne), et de celui obtenu par ODA (quatrième colonne) sont en unités atomiques. La différence d'énergie entre les deux minima est exprimée en kcal/mol (une liaison covalente : $\sim$ 100 kcal/mol, une liaison hydrogène : $\sim$ 5 kcal/mol).

Pour accélérer l'algorithme ODA, il est naturel de garder en mémoire la suite des itérés D_0, D_1, ..., D_{n+1} (ou tout au moins une partie d'entre eux), et de remplacer la minimisation sur le segment $\mathrm{Seg}[\widetilde{D}_n, D_{n+1}]$ intervenant dans ODA par une minimisation sur le simplexe formé par les $(D_i)_{0\le i\le n+1}$. Nous avons baptisé l'algorithme ainsi obtenu par l'acronyme EDIIS pour *Energy Direct Inversion in the Iterative Subspace* :

$$\left\{\begin{array}{l} F(\widetilde{D}_n)C_{n+1} = SC_{n+1}E_{n+1} \\ C_{n+1}^T SC_{n+1} = I_{N_p} \\ D_{n+1} = C_{n+1}C_{n+1}^T \\ \widetilde{D}_{n+1} = \arg\inf\left\{E^{HF}(\widetilde{D}), \qquad \widetilde{D} = \sum_{i=0}^{n+1} c_i D_i, \quad 0 \le c_i \le 1, \quad \sum_{i=0}^{n+1} c_i = 1\right\}. \end{array}\right. \tag{29}$$

Cet algorithme s'inspire de l'algorithme DIIS dont il a été fait mention ci-dessus à ceci près que dans DIIS les coefficients $\left\{c_i^{opt}\right\}$ sont obtenus en minimisant le résidu

$$\left\|\sum_{i=0}^{n+1} c_i [F(D_i), D_i]\right\|^2$$

sous la contrainte $\sum_{i=0}^{n+1} c_i = 1$ (dans DIIS l'extrapolation - i.e. les combinaisons linéaires non convexes des D_i - est théoriquement autorisée mais on constate en pratique que DIIS n'est efficace que lorsque les combinaisons linéaires sont convexes).

Les tests numériques montrent que l'algorithme EDIIS converge plus vite que ODA mais souvent moins vite que DIIS. En revanche, il arrive fréquemment que DIIS converge vers une mauvaise solution (un minimum local non global, voire un point selle) ou ne converge pas, alors que EDIIS converge inconditionnellement vers un minimum local. Notons que l'analyse numérique de l'algorithme DIIS (défaut de convergence dans certains cas, rapidité dans d'autres cas) reste à faire.

Combinaison de diverses stratégies

Avec Konstantin Kudin et Gustavo Scuseria, nous avons proposé dans [EC21] un algorithme "boîte noire" (l'utilisateur n'a pas de paramètres à ajuster) qui converge rapidement vers un minimum local quel que soit le point de départ D_0, et qui converge en pratique vers ce qui semble être un minimum global dans tous les cas testés jusqu'à présent. L'idée consiste à jongler au cours des itérations entre

- l'algorithme EDIIS qui assure la convergence ;
- l'algorithme DIIS qui assure la rapidité.

Cet algorithme est l'algorithme par défaut dans la dernière version du logiciel *Gaussian*, sortie en 2003.

1.2 Résolution numérique du modèle de Kohn-Sham

Le problème électronique (6) est du type

$$E(V) = \inf \{\langle \psi, H_V \psi \rangle, \quad \psi \in \mathcal{H}, \quad \|\psi\|_{L^2} = 1\} \tag{30}$$

$$H_V = H_1 + \sum_{i=1}^{N} V(x_i)$$

$$H_1 = -\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2}\Delta_{x_i} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{1}{|x_i - x_j|} \tag{31}$$

pour $V(x) = -\sum_{k=1}^{M} \frac{z_k}{|x - \bar{x}_k|}$.

Un calcul simple montre que (30) peut être récrit sous la forme

$$E(V) = \inf \left\{ F_{LL}(\rho) + \int_{\mathbb{R}^3} \rho V, \quad \rho \in \mathcal{I}_N \right\} \tag{32}$$

où

$$\mathcal{I}_N = \{\rho, \quad \exists \psi \in \mathcal{H}, \quad \|\psi\|_{L^2} = 1, \quad \rho_\psi = \rho\}$$

ρ_ψ désignant la densité associée par la formule (5) à la fonction d'onde ψ, et où la fonctionnelle $F_{LL}(\rho)$, dite de Levy-Lieb, est définie pour tout $\rho \in \mathcal{I}_N$ par

$$F_{LL}(\rho) = \inf \{\langle \psi, H_1 \psi \rangle, \quad \psi \in \mathcal{H}, \quad \|\psi\|_{L^2} = 1, \quad \rho_\psi = \rho\}.$$

On connaît une caractérisation très simple de l'ensemble $\mathcal{I}_N$. En effet [42] :

$$\mathcal{I}_N = \left\{ \rho \geq 0, \quad \sqrt{\rho} \in H^1(\mathbb{R}^3), \quad \int_{\mathbb{R}^3} \rho = N \right\}. \tag{33}$$

En revanche, on ne connaît pas d'expression de $F_{LL}(\rho)$ exploitable en pratique.

Il est possible de définir une autre fonctionnelle de la densité, construite non pas à partir des états purs mais à partir des états mixtes, qui jouit de meilleures propriétés mathématiques que la fonctionnelle de Levy-Lieb [42]. Un état pur est un état défini par une fonction d'onde $\psi \in \mathcal{F}_N = \{\psi \in \mathcal{H}, \ \|\psi\|_{L^2} = 1\}$. On associe à un état pur ψ l'opérateur densité à N corps défini par

$$\Gamma_N = |\psi\rangle\langle\psi|$$

(Γ_N est le projecteur orthogonal sur $\mathbb{R}\psi$ pour le produit scalaire L^2). La densité $\rho(x)$ et la matrice densité réduite $\gamma_1(x,y)$ associées à l'état pur ψ sont données par

$$\rho(x) = N \int_{\mathbb{R}^{3(N-1)}} |\psi(x, x_2, \cdots, x_N)|^2 \, dx_2 \cdots dx_N,$$

$$\gamma_1(x,x') = N \int_{\mathbb{R}^{3(N-1)}} \psi(x, x_2, \cdots, x_N)\psi(x', x_2, \cdots, x_N) \, dx_2 \cdots dx_N.$$

Les états mixtes sont décrits par des opérateurs densité

$$\Gamma_N = \sum_{i=1}^{+\infty} p_i \, |\psi^i\rangle\langle\psi^i|, \quad 0 \leq p_i \leq 1, \quad \sum_{i=1}^{+\infty} p_i = 1, \quad \psi^i \in \mathcal{F}_N, \tag{34}$$

qui sont des combinaisons linéaires convexes d'opérateurs densité associés à des états purs. Notons $\mathcal{D}_N$ l'ensemble des opérateurs densité associés à des états mixtes ; $\mathcal{D}_N$ est l'enveloppe convexe de l'ensemble des opérateurs densité associés à des états purs. La densité $\rho(x)$ et la matrice densité réduite γ_1 associées à l'opérateur Γ défini par (34) sont définies respectivement par

$$\rho(x) = \sum_{i=1}^{+\infty} p_i \, \rho^i(x)$$

et

$$\gamma_1(x,x') = \sum_{i=1}^{+\infty} p_i \, \gamma_1^i(x,x') \tag{35}$$

où $\rho_i(x)$ et $\gamma_1^i(x)$ sont la densité et la matrice densité réduite associées à ψ_i. Par linéarité

$$\text{Tr}\,(\Gamma) = 1, \quad \text{Tr}\,(H_1\Gamma) = \sum_{i=1}^{+\infty} p_i \langle\psi^i, H_1\psi^i\rangle, \quad \text{Tr}\,(H_V\Gamma) = \sum_{i=1}^{+\infty} p_i \langle\psi^i, H_1\psi^i\rangle + \int_{\mathbb{R}^3} \rho V.$$

On a donc d'une part

$$E(V) = \inf \left\{ \text{Tr}\,(H_V\Gamma), \quad \Gamma \in \mathcal{D}_N \right\},$$

et d'autre part

$$\left\{ \rho \in L^1(\mathbb{R}^3), \quad \exists \Gamma \in \mathcal{D}_N \text{ de densité } \rho \right\} = \mathcal{I}_N.$$

Il en résulte que

$$E(V) = \inf \left\{ F_L(\rho) + \int_{\mathbb{R}^3} \rho V, \quad \rho \in \mathcal{I}_N \right\} \tag{36}$$

où la fonctionnelle de la densité $F_L(\rho)$ dite de Lieb est définie par

$$F_L(\rho) = \inf \left\{ \text{Tr}\,(H_1\Gamma), \quad \Gamma \in \mathcal{D}_N \quad \text{de densité } \rho \right\}.$$

La théorie de la fonctionnelle de la densité permet ainsi de ramener le problème de minimisation (6) à la minimisation d'une fonctionnelle sur $\mathcal{I}_N$, ce qui semble plus à la portée des moyens de calcul disponibles. Le problème, c'est qu'on ne connaît pas d'expression des fonctionnelles $F_{LL}(\rho)$ ou $F_L(\rho)$ pour $\rho \in \mathcal{I}_N$ qu'on puisse utiliser en pratique pour mener à bien les calculs. A l'heure actuelle, on ne dispose que de critères qualitatifs qu'on sait vérifiés par ces fonctionnelles [11, 21] et de plusieurs approximations de ces fonctionnelles satisfaisant certains de ces critères. Ces approximations reposent sur des évaluations exactes (ou du moins très précises) de la fonctionnelle de la densité d'un système de référence "proche" du système exact de N électrons en interaction :

- dans les modèles de type Thomas-Fermi, le système de référence est le gaz homogène d'électrons ;

– pour les modèles de type Kohn-Sham, le système de référence est un système de N électrons sans interaction (mais obéissant toujours à la statistique de Fermi).

On se focalisera ici sur les modèles de Kohn-Sham qui sont bien supérieurs aux modèles de Thomas-Fermi et qui sont de très loin les plus utilisés à l'heure actuelle.

La fonctionnelle de la densité d'un système de N électrons sans interaction est obtenue en remplaçant l'Hamiltonien H_1 du système réel (formule (31)) par l'Hamiltonien

$$H_0 = -\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2}\Delta_{x_i}.$$

L'analogue de la fonctionnelle de Levy-Lieb est alors la fonctionnelle de Kohn-Sham

$$T_{KS}(\rho) = \inf\left\{\langle\psi, H_0\psi\rangle, \quad \psi \in \mathcal{F}_N, \quad \psi \text{ de densité } \rho\right\}. \tag{37}$$

Le point important est que si ρ appartient à l'ensemble

$$\begin{aligned}\mathcal{R}_N \quad = \quad & \left\{\rho, \quad \exists V \in L^{3/2}+L^\infty \text{ tel que } \inf\left\{\langle\psi, \left(\sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{1}{2}\Delta_{x_i}+V(x_i)\right)\right)\psi\rangle, \ \psi \in \mathcal{F}_N\right\}\right. \\ & \left. \text{est atteint en un certain } \psi \text{ de densité } \rho\right\},\end{aligned} \tag{38}$$

(37) devient

$$T_{KS}(\rho) = \inf\left\{\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\int_{\mathbb{R}^3}|\nabla\phi_i|^2, \quad \phi_i \in H^1(\mathbb{R}^3), \quad \int_{\mathbb{R}^3}\phi_i\phi_j = \delta_{ij}, \quad \sum_{i=1}^{N}\phi_i^2 = \rho\right\}. \tag{39}$$

Notons que le potentiel V apparaissant dans (38) peut s'interprèter comme le multiplicateur de Lagrange de la contrainte $\sum_{i=1}^{N}\phi_i^2 = \rho$. La formule (39) se prête bien au calcul numérique ; malheureusement, les minimiseurs de (32) ne sont pas nécessairement dans $\mathcal{R}_N$ (voir [42]). Dans le modèle de Kohn-Sham, on utilise cependant la forme (39) pour tous les $\rho \in \mathcal{I}_N$.

Cet abus peut être évité si on utilise la fonctionnelle de Lieb associée à l'Hamiltonien H_0. On définit la fonctionnelle d'énergie cinétique de Janak par

$$T_J(\rho) = \inf\left\{\mathrm{Tr}\,(H_0\Gamma), \quad \Gamma \in \mathcal{D}_N, \quad \Gamma \text{ de densité } \rho\right\}.$$

Il s'avère que

– pour tout opérateur densité Γ

$$\mathrm{Tr}\,(H_0\Gamma) = \int_{\mathbb{R}^3}\left(-\frac{1}{2}\Delta_x\gamma_1(x,x')\right)\Big|_{x=x'}\,dx$$

où γ_1 est la matrice densité réduite associée à Γ selon (35) ;

– l'ensemble des matrices densité réduites issues d'un élément de $\mathcal{D}_N$ est connu ; c'est

$$\left\{\gamma_1(x,x') = \sum_{i=1}^{+\infty} n_i\phi_i(x)\,\phi_i(x'), \quad \phi_i \in H^1(\mathbb{R}^3), \ \int_{\mathbb{R}^3}\phi_i\phi_j = \delta_{ij}, \ 0 \le n_i \le 1, \ \sum_{i=1}^{+\infty} n_i = N\right\}.$$

Soulignons qu'on ne connaît pas d'équivalent à ce résultat si on se restreint aux états purs.

La fonctionnelle d'énergie cinétique de Janak s'écrit donc

$$\begin{aligned} T_J(\rho) &= \inf\left\{ \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} n_i \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla\phi_i|^2, \quad \phi_i \in H^1(\mathbb{R}^3), \quad \int_{\mathbb{R}^3} \phi_i\phi_j = \delta_{ij}, \right. \\ & \left. 0 \le n_i \le 1, \quad \sum_{i=1}^{+\infty} n_i = N, \quad \sum_{i=1}^{+\infty} n_i |\phi_i|^2 = \rho \right\}. \end{aligned}$$

Les fonctionnelles $T_{KS}(\rho)$ et $T_J(\rho)$ sont susceptibles de fournir de bonnes approximations de l'énergie cinétique d'un système de N électrons en interaction de densité ρ. En outre, l'énergie de Coulomb

$$J(\rho) = \frac{1}{2}\int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(x)\,\rho(y)}{|x-y|}\,dx\,dy$$

qui représente l'énergie électrostatique d'une distribution de charge classique de densité ρ consitue une estimation de l'énergie d'interaction d'un système de N électrons de densité ρ. Les erreurs commises sur l'énergie cinétique et sur l'énergie d'interaction sont rassemblées dans une fonctionnelle appelée fonctionnelle d'échange-corrélation, définie par

$$E_{xc}(\rho) = F_{LL}(\rho) - T_{KS}(\rho) - J(\rho),$$

ou

$$E_{xc}(\rho) = F_{L}(\rho) - T_{J}(\rho) - J(\rho),$$

selon les choix de F et T retenus (état purs ou états mixtes).

Dans le premier cas et à condition de supposer que le minimiseur du problème (32) est dans $\mathcal{R}_N$, on peut remplacer (32) par le modèle de Kohn-Sham

$$\begin{aligned} E(V) &= \inf\left\{ \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla\phi_i|^2 + \int_{\mathbb{R}^3} \rho V + \frac{1}{2}\int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(x)\rho(y)}{|x-y|}\,dx\,dy + E_{xc}(\rho), \right. \\ & \left. \phi_i \in H^1(\mathbb{R}^3), \quad \int_{\mathbb{R}^3} \phi_i\phi_j = \delta_{ij} \right\}, \end{aligned} \tag{40}$$

où $\rho = \sum_{i=1}^{N} |\phi_i|^2$. Après discrétisation dans une base d'orbitales atomiques $\{\chi_\mu\}_{1\le\mu\le N_b}$, on obtient

$$\inf\left\{ E^{KS}(D), \quad D \in \mathcal{P} \right\} \tag{41}$$

avec

$$E^{KS}(D) = \mathrm{Tr}\,(hD) + \frac{1}{2}\mathrm{Tr}\,(J(D)D) + E^{xc}(D), \qquad \text{et} \quad E^{xc}(D) = E_{xc}\left(\sum_{\mu,\nu=1}^{N_b} D_{\mu\nu}\chi_\mu\chi_\nu \right).$$

En revanche, aucune hypothèse de représentabilité n'est nécessaire avec les états mixtes : le modèle de Kohn-Sham étendu

$$\begin{aligned} E(V) &= \inf\left\{ \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{+\infty} n_i \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla\phi_i|^2 + \int \rho V + \frac{1}{2}\iint_{\mathbb{R}^3\times\mathbb{R}^3} \frac{\rho(x)\rho(y)}{|x-y|}\,dx\,dy + E_{xc}(\rho) \right. \\ & \left. \phi_i \in H^1(\mathbb{R}^3),\ \int_{\mathbb{R}^3} \phi_i\phi_j = \delta_{ij},\ 0 \le n_i \le 1,\ \sum_{i=1}^{+\infty} n_i = N \right\}, \end{aligned} \tag{42}$$

avec $\rho = \sum_{i=1}^{+\infty} n_i |\phi_i|^2$ est une simple reformulation du problème (36).

La méconnaissance des fonctionnelles $F_{LL}(\rho)$ et $F_L(\rho)$ est donc reportée sur le terme *correctif* $E_{xc}(\rho)$ qui ne représente qu'environ 10 % de l'énergie totale. Pour cette raison, les modèles de type Kohn-Sham utilisés en pratique, dans lesquels on remplace la fonctionnelle $E_{xc}(\rho)$ exacte par une approximation, donnent de bien meilleurs résultats que les modèles dans lesquels on cherche à approcher directement les fonctionnnelles $F_{LL}(\rho)$ ou $F_L(\rho)$. Notons que la construction d'approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation est encore à l'heure actuelle un domaine de recherche actif (voir à ce propos la section 1.3).

En utilisant la même approximation de Galerkin que pour le modèle de Kohn-Sham, on obtient

$$\begin{aligned} I^{EKS} &= \inf\Big\{E^{KS}(C\Delta C^T), \quad C \in \mathcal{M}(N_b,N_b), \quad C^TSC = I_N, \\ &\qquad \Delta = \text{Diag}(n_1,\cdots,n_{N_b}), \quad 0 \le n_i \le 1, \quad \text{Tr}\,(\Delta) = N\Big\}. \end{aligned} \tag{43}$$

Les équations d'Euler-Lagrange du problème (43) s'écrivent après diagonalisation de la matrice des multiplicateurs de Lagrange des contraintes $\int_{\mathbb{R}^3} \phi_i\phi_j = \delta_{ij}$ sous la forme

$$\left\{ \begin{array}{l} F^{KS}(D)C = SCE, \qquad E = \text{Diag}(\epsilon_1,\cdots,\epsilon_{N_b}) \\ C^TSC = I_{N_b} \\ D = C\Delta C^T, \qquad \Delta = \text{Diag}(n_1,\cdots,n_{N_b}) \\ n_i = 0 \quad \text{si} \quad \epsilon_i > \epsilon_F \\ n_i = 1 \quad \text{si} \quad \epsilon_i < \epsilon_F \\ 0 \le n_i \le 1 \quad \text{si} \quad \epsilon_i = \epsilon_F \\ \displaystyle\sum_{i=1}^{N_b} n_i = N. \end{array} \right.$$

Le réel ϵ_F, appelé niveau de Fermi, peut être interprété comme le multiplicateur de Lagrange de la contrainte $\text{Tr}\,(\Delta) = N$. Il s'ensuit que pour tout point critique de (43), les orbitales qui sont au dessus du niveau de Fermi sont vide, celles qui sont au dessous du niveau de Fermi sont totalement occupées, et celles qui sont précisément au niveau de Fermi peuvent être partiellement occupées.

Bien que supérieur au modèle de Kohn-Sham d'un point de vue théorique, le modèle de Kohn-Sham étendu n'est guère utilisé à l'heure actuelle car les algorithmes de résolution de (43) implémentés dans les codes existants ont de très mauvaises propriétés de convergence (ils sont basés sur une recherche alternée des orbitales (matrice C) et des nombres d'occupation (matrice Δ)).

Dans [EC15], j'ai proposé de contourner cette difficulté en travaillant sur une formulation de (43) qui ne fait intervenir que la matrice $D = C\Delta C^T$; on voit en effet que

$$I^{EKS} = \inf\Big\{E^{KS}(D), \quad D \in \widetilde{\mathcal{P}}_N\Big\}. \tag{44}$$

On retrouve ainsi un problème de minimisation posé sur l'ensemble convexe $\widetilde{\mathcal{P}}_N$ (défini par (26)). Si on applique la méthode de relaxation des contraintes au problème de Kohn-Sham (41), on obtient le problème de Kohn-Sham étendu. Relaxer les contraintes n'est donc plus comme dans le cadre Hartree-Fock une technique numérique pour améliorer la convergence des algorithmes mais donne lieu à une amélioration du modèle. Dans la plupart des cas, les orbitales obtenues à la convergence sont soit vides ($n_i = 0$) soit totalement occupées ($n_i = 1$) ; on retrouve alors une solution du modèle de Kohn-Sham usuel d'énergie souvent plus basse que celles obtenues par les algorithmes usuels (DIIS en particulier). Dans certains cas cependant, on observe que la solution du modèle (44) est un état comportant des orbitales partiellement occupées. Par exemple (voir [EC15]), le niveau de Fermi du dimère Pd_2 pour la fonctionnelle d'échange-corrélation $X\alpha$ [65] est de quatre et les nombres d'occupation sont environ égaux à 0.92, 0.92, 0.72 et 0.46. On constate que lorque le fondamental Kohn-Sham étendu possède des orbitales partiellement occupées, la convergence de l'ODA est extrêmement lente. Avec K. Kudin, G. Scuseria et G. Turinici, nous avons mis au point un algorithme de type Hessien réduit qui assure dans tous les cas une convergence quadratique vers une solution du modèle de Kohn-Sham étendu lorsqu'on se trouve dans le voisinage d'un minimum local. Cet algorithme est décrit dans [EC22].

1.3 Potentiel effectif optimisé

La validité d'un modèle de type Kohn-Sham (40) ou (42) dépend exclusivement de la qualité de la fonctionnelle d'échange-corrélation approchée $E_{xc}(\rho)$ utilisée dans ce modèle.

Afin d'aller au-delà des approximations usuelles, dont la construction repose sur le modèle du gaz uniforme d'électrons (*local density approximation* LDA, *generalized gradient approximations* GGA, voir [EC30], section 15), sont apparues depuis quelques années des fonctionnelles d'échange-corrélation qui ne sont pas de simples fonctions explicites de la densité ρ et de ses dérivées, mais dont la forme fait intervenir les orbitales de Kohn-Sham.

Les fonctionnelles hybrides (dont la très populaire fonctionnelle B3LYP [8]) sont ainsi obtenues en combinant une fonctionnelle d'échange explicite en ρ et la fonctionnelle d'échange Hartree-Fock exacte définie, conformément à l'expression (11) de l'énergie de Hartree-Fock, par

$$-\frac{1}{2}\int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3}\frac{|\tau(x,y)|^2}{|x-y|}\,dx\,dy$$

où $\tau(x,y)=\sum_{i=1}^{N}\phi_i(x)\,\phi_i(y)$ est la matrice densité réduite associée aux orbitales de Kohn-Sham. Ces fonctionnelles semblent donner de bien meilleurs résultats que les fonctionnelles LDA ou GGA [8].

D'autres auteurs [26, 38] ont obtenu des résultats très prometteurs en introduisant dans leurs fonctionnelles le "potentiel local d'échange Hartree-Fock" qui est le potentiel local (i.e. multiplicatif) V_{xl} qui permet de récrire "au mieux" les équations de Hartree-Fock (13) sous la forme

$$\begin{cases} -\frac{1}{2}\Delta\phi_i + V\phi_i + \left(\rho_\Phi \star \frac{1}{|x|}\right)\phi_i + V_{xl}\phi_i = \lambda_i\phi_i \\ \int_{\mathbb{R}^3}\phi_i\phi_j = \delta_{ij} \end{cases} \tag{45}$$

où les λ_i sont les N plus petites valeurs propres de l'opérateur $-\frac{1}{2}\Delta+W$,

$$W = V + \left(\rho_\Phi \star \frac{1}{|x|}\right) + V_{xl}$$

désignant le potentiel effectif local. Remarquons que si la fonctionnelle E_{xc} est différentiable par rapport à ρ, les équations d'Euler-Lagrange du modèle de Kohn-Sham (40) s'écrivent sous la forme ci-dessus avec $V_{xl}=\frac{\partial E_{xc}}{\partial\rho}$. C'est cette remarque qui justifie l'introduction de la formulation (45). Le fait d'imposer aux λ_i d'être les N plus petites valeurs propres de l'opérateur $-\frac{1}{2}\Delta+W$ est inspiré du principe *Aufbau* (voir sections 1.1 et 1.2) qui n'est pas prouvé pour les modèles de Kohn-Sham (40) mais l'est pour les modèles de Kohn-Sham étendus (42).

La définition du potentiel local d'échange Hartree-Fock est rendue plus précise par l'introduction du problème d'optimisation

$$\begin{aligned} J^{OEP} \;\; = \;\; \inf \Big\{ & \mathcal{E}^{HF}(\Phi), \quad \Phi = \{\phi_i\}_{1\le i\le N} \in \mathcal{W}_N \text{ tel que} \\ & \text{(a) il existe un potentiel } W \text{ tel que } \forall 1 \le i \le N, -\frac{1}{2}\Delta\phi_i + W\phi_i = \lambda_i\phi_i, \\ & \text{(b) } \lambda_1 \le \cdots \le \lambda_N \text{ sont les } N \text{ plus petites valeurs propres de } -\frac{1}{2}\Delta + W \Big\} \end{aligned} \tag{46}$$

où $\mathcal{W}_N$ est défini comme précédemment par (8). Un potentiel W solution de (46) est appelé un *Optimized Effective Potential* (OEP). Le problème (46) a été introduit en 1976 par Talman et Shadwick [66].

Remarquons que dans la formulation (46), il n'est pas précisé dans quel espace fonctionnel vit le potentiel W. Le problème vient du fait qu'aucun choix raisonnable (par exemple $W \in L^{3/2}(\mathbb{R}^3) + L^\infty(\mathbb{R}^3)$) ne semble permettre de borner les suites minimisantes $(W_n)_{n\in N}$.

Il est intéressant (et rassurant) de constater que les tentatives de résolution numérique du problème (46) se heurtent au même genre de difficultés : quand on utilise une méthode de Galerkin et qu'on développe les ϕ_i et W dans des bases finies comme suggéré dans [69], on constate que le résultat n'est pas stable lorsqu'on raffine la discrétisation.

Avec Adel Ben Haj Yedder et Claude Le Bris, nous avons essayé de contourner la difficulté en écrivant une formulation "affaiblie" de (46) dans laquelle n'apparaît plus explicitement le potentiel W. Pour ce faire commençons par remarquer que si les ϕ_i vérifient

$$-\frac{1}{2}\Delta\phi_i + W\phi_i = \lambda_i\phi_i \tag{47}$$

pour un certain potentiel W suffisamment régulier, on a pour tout $2 \le i \le N$

$$\phi_i\,\Delta\phi_1 \,-\, \phi_1\Delta\phi_i = c_i\,\phi_1\phi_i \tag{48}$$

avec

$$c_i = 2(\lambda_i - \lambda_1). \tag{49}$$

Par ailleurs, un calcul simple montre que si ϕ_i vérifie (47) alors

$$\forall \psi \in \mathcal{D}(\mathbb{R}^3), \quad \langle \left(-\frac{1}{2}\Delta + W - \lambda_i\right)(\phi_i\psi), (\phi_i\psi)\rangle_{H^{-1},H^1} = \frac{1}{2}\int_{\mathbb{R}^3} \phi_i^2|\nabla\psi|^2. \tag{50}$$

Si on suppose que $\lambda_1 \le \lambda_2 \le \cdots \lambda_N$ sont les N plus petites valeurs propres de l'opérateur $-\frac{1}{2}\Delta + W$, on obtient pour tout $1 \le i \le N-1$

$$\begin{aligned} \forall \psi \in \mathcal{D}(\mathbb{R}^3), \quad \int_{\mathbb{R}^3} \phi_i^2|\nabla\psi|^2 \;\; &= \;\; 2\,\langle \left(-\frac{1}{2}\Delta + W - \lambda_i\right)(\phi_i\psi), (\phi_i\psi)\rangle_{H^{-1},H^1} \\ &\ge \;\; 2\left(\sum_{j=1}^{i}(\lambda_j - \lambda_i)\left(\int_{\mathbb{R}^3}(\phi_i\psi)\phi_j\right)^2 \right. \\ &\qquad \left. +(\lambda_{i+1} - \lambda_i)\left(\int_{\mathbb{R}^3}(\phi_i\psi)^2 - \sum_{j=1}^{i}\left(\int_{\mathbb{R}^3}(\phi_i\psi)\phi_j\right)^2\right)\right). \end{aligned}$$

D'où en utilisant les notations (49) avec la convention $c_1 = 0$, on obtient les inégalités

$$\forall \psi \in \mathcal{D}(\mathbb{R}^3), \quad \int_{\mathbb{R}^3} \phi_i^2 |\nabla \psi|^2 \quad \geq \quad \sum_{j=1}^{i} (c_j - c_i) \left(\int_{\mathbb{R}^3} \phi_i \phi_j \psi \right)^2 \tag{51}$$

$$+ (c_{i+1} - c_i) \left(\int_{\mathbb{R}^3} (\phi_i \psi)^2 - \sum_{j=1}^{i} \left(\int_{\mathbb{R}^3} \phi_i \phi_j \psi \right)^2 \right)$$

pour tout $1 \leq i \leq N-1$. Les relations (48) et (51) ne font plus intervenir explicitement le potentiel W. En outre, si on impose que les coefficients c_i sont positifs et les fonctions ϕ_i orthonormées pour le produit scalaire L^2, ces deux relations traduisent au moins formellement le fait que ϕ_1, ϕ_2, $\cdots$, ϕ_N sont N vecteurs propres de l'opérateur $-\frac{1}{2}\Delta + W$ avec $W = \frac{\Delta \phi_1}{2\phi_1}$ associés aux N plus petites valeurs propres. En effet, on retrouve formellement (47) à partir de (48) en posant $\lambda_1 = 0$ et $\lambda_i = c_i$. Remarquons que pour W suffisamment régulier, par exemple $W \in L^3(\mathbb{R}^3) + L^\infty(\mathbb{R}^3)$, la valeur propre fondamentale λ_1 de l'opérateur $-\frac{1}{2}\Delta + W$ est non dégénérée et le fondamental ϕ_1 est dans $H^2(\mathbb{R}^3)$ et est strictement positif (ou strictement négatif) sur $\mathbb{R}^3$. Dans ce cas, les formulations (47) et (48) sont alors rigoureusement équivalentes. Notons $\mu_1 \leq \mu_2 \leq \cdots$ les valeurs propres de $-\frac{1}{2}\Delta + W$ comptées avec leur multiplicité (on suppose dans ce raisonnement formel que l'opérateur $-\frac{1}{2}\Delta + W$ a un spectre purement discret) et $(\Psi_1, \Psi_2, \cdots)$ une base hilbertienne de L^2 de vecteurs propres associés. En faisant tendre ψ vers Ψ_1/ϕ_1 dans la relation (51) pour $i = 1$ et en utilisant (50), on obtient

$$2(\mu_1 - \lambda_1) \geq c_2 \left(1 - \left(\int_{\mathbb{R}^3} \Psi_1 \phi_1 \right)^2 \right) \geq 0,$$

d'où il résulte que $\lambda_1 = \mu_1$ est la valeur propre fondamentale de $-\frac{1}{2}\Delta + W$. Sans perte de généralité, on peut supposer que $\Psi_1 = \phi_1$. De même, en faisant tendre ψ vers Ψ_2/ϕ_1 dans la relation (51) pour $i = 1$, il vient

$$2(\mu_2 - \lambda_1) \geq c_2 \left(1 - \left(\int_{\mathbb{R}^3} \Psi_2 \phi_1 \right)^2 \right) = 2(\lambda_2 - \lambda_1)$$

puisque $\phi_1 = \Psi_1$ est orthogonal à Ψ_2. Donc $\lambda_2 \leq \mu_2$, ce qui implique nécessairement que $\lambda_2 = \mu_2$ puisque ϕ_2 est orthogonal à ϕ_1. En faisant tendre ψ vers Ψ_3/ϕ_2 dans la relation (51) pour $i = 2$, on montre que $\lambda_3 = \mu_3$ et ainsi de suite.

Cette analyse nous a conduit à introduire en remplacement de (46) le problème

$$\widetilde{J^{OEP}} = \inf \Big\{ \mathcal{E}^{HF}(\Phi), \quad \Phi = \{\phi_i\}_{1 \leq i \leq N} \in \mathcal{W}_N \tag{52}$$
$$\text{il existe } N-1 \text{ réels positifs } c_2,\ c_3,\ \cdots,\ c_N \text{ tels que}$$
$$\text{les relations (48) soient satisfaites pour tout } 2 \leq i \leq N \text{ et}$$
$$\text{les inégalités (51) soient satisfaites pour tout } 1 \leq i \leq N-1 \Big\}.$$

Pour $N = 2$ et $V(x) = -\frac{Z}{|x|}$ avec $Z \geq 2$ (atome neutre ou ion positif), nous avons pu prouver les résultats suivants :

Théorème 3 *Le problème (52) admet un minimiseur* (ϕ_1, ϕ_2).

Théorème 4 *Si on se restreint aux couples de fonctions* (ϕ_1, ϕ_2) radiales, *une solution des équations de Hartree-Fock*

$$\left\{ \begin{array}{l} -\frac{1}{2}\Delta\phi_i + V\phi_i + \left(\rho \star \frac{1}{|x|}\right)\phi_i - \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\tau(x,y)}{|x-y|}\phi_i(y)\,dy \\ \int_{\mathbb{R}^3} \phi_i\phi_j = \delta_{ij} \end{array} \right. \tag{53}$$

avec $\tau(x,y) = \phi_1(x)\phi_1(y) + \phi_2(x)\phi_2(y)$, $\rho(x) = \tau(x,x)$, *ne peut pas satisfaire la relation de commutation*

$$\Delta\phi_1\phi_2 - \phi_1\Delta\phi_2 = c\phi_1\phi_2. \tag{54}$$

En revanche, il n'y a pas incompatibilité entre (53) et (54) pour les fonctions non radiales.

Théorème 5 *Pour* $Z \geq 4$, *il existe un minimiseur* (ϕ_1, ϕ_2) *de (52) radial (on ne minimise que sur les fonctions* ϕ_i *radiales) tel que*

- $\Omega = \left\{x \in \mathbb{R}^3,\ \rho(x) > 0\right\}$ *est un ouvert connexe,*
- *le potentiel* W *défini par*

$$W = \left| \begin{array}{ll} \dfrac{\phi_1\Delta\phi_1 + \phi_2\Delta\phi_2 + c\phi_2^2}{2\rho} & \text{sur } \Omega \\ +\infty & \text{sur } \mathbb{R}^3 \setminus \overline{\Omega}, \end{array} \right.$$

  est dans $H^{-1}(\omega)$ *pour tout* $\omega \subset\subset \Omega$ *;*
- *les produits* $W\phi_1$ *et* $W\phi_2$ *sont aussi dans* $H^{-1}(\omega)$ *pour tout* $\omega \subset\subset \Omega$, *ce qui permet de donner un sens au système*

$$\left\{ \begin{array}{l} -\frac{1}{2}\Delta\phi_1 + W\phi_1 = 0 \\ -\frac{1}{2}\Delta\phi_2 + W\phi_2 = \frac{c}{2}\phi_2. \end{array} \right.$$

Les conclusions du Théorème 5 restent vraies pour $Z = 2$ ou $Z = 3$ s'il existe un minimiseur de (52) tel que la constante c apparaissant dans (54) soit strictement positive.

La preuve de ce théorème, qui montre qu'une solution de (52) est en un certain sens une solution de (46), utilise des arguments propres à la dimension 1 et ne peut donc malheureusement pas être transposée au cadre non radial.

D'un point de vue numérique, il est envisageable de rechercher un *Optimized Effective Potentiel* en résolvant le problème d'optimisation sous contraintes (52). Nous souhaitons examiner cette possibilité dans les mois à venir.

1.4 Interprétation des fonctions d'ondes électroniques

Considérons un état (stationnaire ou non) d'un système moléculaire à N électrons représentés à l'instant t par une fonction d'onde ψ issue soit d'un calcul Hartree-Fock auquel cas ψ est un déterminant de Slater, soit d'un calcul post Hartree-Fock CASSCF ou CI (voir [EC30], section 35) auquel cas ψ est une somme finie de déterminants de Slater :

$$\psi = \sum_{I \in \mathcal{I}} c_I \psi_I.$$

Plus précisément, une fonction d'onde multi-configurationnelle est représentée à l'aide

– de $K > N$ orbitales moléculaires $(\phi_i)_{1\leq i\leq K}$ vérifiant les conditions d'orthonormalité

$$\forall 1 \leq i,j \leq K, \qquad \int_{\mathbb{R}^3} \phi_i\phi_j = \delta_{ij}.$$

Une configuration I est un sous-ensemble $\{i_1, \cdots, i_N\}$ (avec $i_1 < i_2 < \cdots < i_N$) de $[\![1,K]\!]$ comportant N éléments ; le déterminant de Slater associé à la configuration I est donc

$$\psi_I(x_1,\cdots,x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{i_1}(x_1) & \cdots & \phi_{i_1}(x_N) \\ \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot \\ \phi_{i_N}(x_1) & \cdots & \phi_{i_N}(x_N) \end{vmatrix}$$

– d'un choix $\mathcal{I}$ de configurations parmi les $\begin{pmatrix} K \\ N \end{pmatrix}$ possibles et des poids $(c_I)_{I\in\mathcal{I}}$ des diverses configurations. Les configurations $(\psi_I)_{I\in\mathcal{I}}$ étant orthonormales, il vient

$$\sum_{I\in\mathcal{I}} c_I^2 = 1.$$

La fonction d'onde contient toute l'information sur l'état électronique du système moléculaire mais en fournit une description très éloignée de la représentation traditionnelle, qui fait intervenir les concepts de couches électroniques, de liaisons covalentes (simples, doubles, triples), de liaisons ioniques, de liaisons faibles (interactions de Van der Waals), de paires libres d'électrons, ... Or c'est précisément en ce fondant sur cette représentation traditionnelle que s'est développée (avec une réussite inconstestable !) la chimie du XX^e siècle. Il me semble intéressant d'essayer de jeter un pont entre la description quantique et la représentation traditionnelle des structures électroniques pour au moins deux raisons :

1. la première est de tenter d'apporter une justification théorique mieux fondée aux concepts un peu flous mais extrêmement efficaces de liaison chimique, de paire libre, ...
2. la deuxième est de fournir aux chimistes non quanticiens (soit à 95% des chimistes) un outil leur permettant de mieux appréhender les résultats des simulations numériques *ab initio*, afin d'en faciliter l'interprétation et l'exploitation.

Les tentatives visant à identifier les domaines de l'espace où se concentraient préférentiellement les électrons et à associer à ces domaines une signification "chimique" (localisation d'une liaison, d'une couche électronique de cœur, ...) ont essentiellement été fondées sur l'analyse de la densité électronique (c'est notamment le cas de la méthode ELF [64]). Or la densité $\rho(x)$ serait une observable pertinente pour répondre à cette question si on avait affaire à des particules classiques indépendantes, mais pas pour des électrons qui sont des particules quantiques en interaction. Considérons en effet un petit volume $\omega \subset \mathbb{R}^3$ et notons $p_\nu(\omega)$ la probabilité pour qu'au même instant ω renferme ν particules. Dans les deux cas (particules classiques indépendantes ou particules quantiques en interaction), $p_1(\omega) \simeq \int_\omega \rho$ mais en revanche, $p_2(\omega) \simeq p_1(\omega)^2$ s'exprime en fonction de ρ s'il s'agit de particules classiques indépendantes, alors que $p_2(\omega) << p_1(\omega)^2$ n'est plus une fonction de ρ pour des électrons en interaction.

En effet deux électrons ont une très faible probabilité de se trouver en même temps dans une même petite zone de l'espace car d'une part l'interaction coulombienne les maintient à distance (on parle de trou de Coulomb), et car d'autre part deux fermions (en fait uniquement ceux de même spin) ne peuvent être au même endroit de l'espace (on parle de trou de Fermi) puisque la propriété d'antisymétrie de la fonction d'onde impose

$$\forall x \in \mathbb{R}^3, \quad |\psi(x, x, x_3, \cdots, x_N)|^2 = 0 \quad \text{pour tout } (x_3, \cdots, x_N) \in \mathbb{R}^{3(N-2)}.$$

Par ailleurs, l'intérêt d'étudier la distribution des électrons dans un système moléculaire à l'aide des probabilités $p_\nu(\Omega)$ plutôt qu'à l'aide de la densité ρ peut se comprendre à partir d'un exemple simple : comparons les structures électroniques de la configuration stable de la molécule $H - H$ (liaison covalente) avec celle de sa forme ionique $H^+ \cdots H^-$ (figure 2). Les fonctions d'onde de ces deux systèmes sont du type

$$\psi_{H-H} = |1g1d\rangle \qquad \psi_{H^+\text{-}H^-} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2g\rangle + |2d\rangle)$$

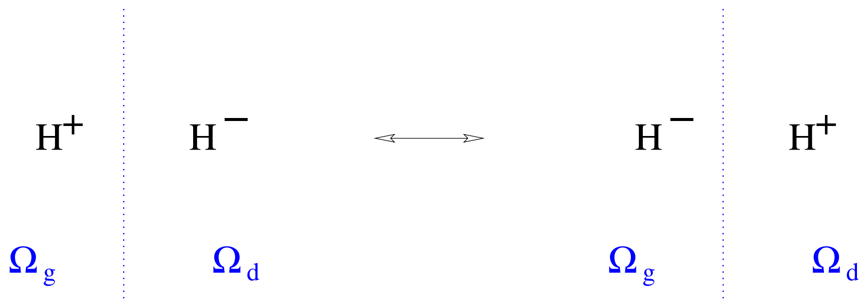

FIG. 2 – Configurations $H^+ \cdots H^-$ et $H^- \cdots H^+$ en résonance.

Cela signifie qu'il y a "un électron à gauche et un électron à droite" dans la structure covalente $H - H$ alors qu'il y a ou bien deux électrons à gauche ou bien deux électrons à droite dans la forme ionique (les structures "deux électrons à gauche" et "deux électrons à droite" sont en résonance). Les cartes de densité des deux structures sont certes différentes mais voisines. En revanche, les probabilités de trouver 0, 1 ou 2 électrons dans le demi-espace gauche Ω_g (et de façon symétrique dans le demi-espace droite Ω_d) sont radicalement différentes. On a en effet

– pour la structure $H - H$

$$p_0(\Omega_g) \simeq 1/4, \qquad p_1(\Omega_g) \simeq 1/2, \qquad p_2(\Omega_g) \simeq 1/4,$$

– pour la structure $H^+ \cdots H^-$

$$p_0(\Omega_g) \simeq 1/2, \qquad p_1(\Omega_g) \simeq 0, \qquad p_2(\Omega_g) \simeq 1/2.$$

L'idée d'analyser les distributions électroniques à l'aide des probabilités

$$p_\nu(\Omega) = \begin{pmatrix} N \\ \nu \end{pmatrix} \int_{\Omega^\nu} dx_1 \cdots dx_\nu \int_{(\mathbb{R}^3 \setminus \Omega)^{N-\nu}} dx_{\nu+1} \cdots dx_N \, |\Psi(x_1, \cdots, x_N)|^2$$

a été exploitée récemment par Andreas Savin. Il l'a mise en œuvre dans le cadre atomique pour $\Omega = B_R$ où B_R est la boule de rayon R centrée sur le noyau atomique et pour des fonctions d'onde issues de calculs Hartree-Fock [58]. Il a constaté que les maxima des fonctions $R \mapsto p_\nu(B_R)$ étaient plus piqués pour les valeurs de ν correspondant au remplissage des couches électroniques introduites dans la représentation traditionnelle. Il a en outre remarqué que le constraste était accentué si on considérait les fonctions $R \mapsto$

$p_\nu(B_R) - p_\nu^{ind}(B_R)$ où $p_\nu^{ind}(\Omega)$ désigne la probabilité de trouver ν électrons dans Ω calculée en supposant que les électrons sont indépendants :

$$p_\nu^{ind}(\Omega) = \left(\begin{array}{c} N \\ \nu \end{array} \right) (b(\Omega))^\nu \;\; (1 - b(\Omega))^{N-\nu}, \tag{55}$$

avec $b(\Omega) = \dfrac{1}{N} \displaystyle\int_\Omega \rho$, ρ désignant comme toujours la densité électronique associée à la fonction d'onde ψ par la formule (5). Il était donc naturel de considérer les domaines de l'espace $\mathbb{R}^3$ correspondant à des maxima locaux des critères

$$\Omega \; \mapsto \; J_\nu(\Omega) = p_\nu(\Omega) - p_\nu^{ind}(\Omega)$$

pour $0 \leq \nu \leq N$, afin de voir si on pouvait leur donner une interprétation "chimique".

L'extension du travail d'Andreas Savin au cas moléculaire posait deux problèmes :

- les formules utilisées dans [58] pour le calcul de $p_\nu(\Omega)$ pour ν et Ω donnés avaient une complexité combinatoire par rapport au nombre d'électrons N, ce qui limitait en pratique leur utilisation aux système comportant une dizaine d'électrons au maximum ;
- la recherche des maxima locaux de $J_\nu(\Omega)$ nécessitait la mise en œuvre de techniques d'optimisation de forme en 3D.

Evaluation du critère

J'ai apporté une solution au premier problème en établissant des formules de calcul de $p_\nu(\Omega)$ dont la complexité algorithmique est en N^3 pour les fonctions d'onde mono déterminantales issues de calcul Hartree-Fock et en $N_c^2 \, N^4$ pour les fonctions d'onde multi-configurationnelles, $N_c = \text{Card } \mathcal{I}$ désignant le nombre de configurations.

Ces formules reposent sur la remarque suivante (l'idée de la preuve est dans [EC25]) :

$$\sum_{\nu=0}^{N} p_\nu(\Omega) \, t^\nu = \sum_{I,J \in \mathcal{I}} c_I \, c_J \det \Big(S_{IJ}(\Omega) t + S_{IJ}(\mathbb{R}^3 \setminus \Omega) \Big) \tag{56}$$

où pour deux configurations $I = (i_1, \cdots, i_N)$ et $J = (j_1, \cdots, j_N)$

$$S_{IJ}(\Omega) = \left(\begin{array}{ccc} \displaystyle\int_\Omega \phi_{i_1} \phi_{j_1} & \cdots & \displaystyle\int_\Omega \phi_{i_1} \phi_{j_N} \\ \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot \\ \displaystyle\int_\Omega \phi_{i_N} \phi_{j_1} & \cdots & \displaystyle\int_\Omega \phi_{i_N} \phi_{j_N} \end{array} \right).$$

Remarquons que de par l'orthonormalité L^2 des ϕ_k,

$$\Big[S_{IJ}(\mathbb{R}^3 \setminus \Omega) \Big]_{kl} = \delta_{i_k j_l} - \left[S_{IJ}(\Omega) \right]_{kl}.$$

Dans le cas où ψ est un déterminant de Slater, on a donc

$$\sum_{\nu=0}^{N} p_\nu(\Omega) \, t^\nu = \det \left(S(\Omega) t + (I_N - S(\Omega)) \right)$$

avec $[S(\Omega)]_{ij} = \int_\Omega \phi_i \phi_j$, d'où découle l'expression

$$\forall t \in \mathbb{R}, \quad \sum_{\nu=0}^{N} p_\nu(\Omega)\, t^\nu = \prod_{k=1}^{N} \left((t-1)\, \lambda_k(\Omega) + 1 \right), \tag{57}$$

dans laquelle les $\lambda_k(\Omega)$ désignent les valeurs propres de $S(\Omega)$. On voit alors que les $p_\nu(\Omega)$ peuvent être obtenus à l'aide des formules de récurrence suivantes :

$$\forall 0 \le \nu \le N, \quad p_\nu(\Omega) = a_\nu^N \tag{58}$$

où les $(a_j^k)_{0\le k\le N,\, 0\le j\le k}$ sont définis par

$$a_0^0 = 1, \qquad \text{and for } 1 \le k \le N \qquad \left\{ \begin{array}{l} a_0^k = \alpha_k a_0^{k-1} \\ a_j^k = \beta_k\, a_{j-1}^{k-1} + \alpha_k a_j^{k-1}, \quad 1 \le j \le k-1 \\ a_k^k = \beta_k\, a_{k-1}^{k-1} \end{array} \right. \tag{59}$$

avec

$$\forall 1 \le k \le N, \qquad \alpha_k = 1 - \lambda_k(\Omega) \quad \text{and} \quad \beta_k = \lambda_k(\Omega). \tag{60}$$

Les étapes limitantes du calcul sont alors l'assemblage de la matrice $S(\Omega)$ (étape en N^2 mais avec un préfacteur élevé) et sa diagonalisation (étape en N^3 mais avec un faible préfacteur).

Dans le cas multi-configurationnel, les matrices $S_{IJ}(\Omega)$ et $S_{IJ}(\mathbb{R}^3 \setminus \Omega)$ ne commutent pas sauf si $I = J$, et il faut donc utiliser (par exemple) une méthode d'intégration par polynômes orthogonaux pour obtenir les coefficients $p_\nu(\Omega)$ à partir de l'expression (56). Cette procédure nécessite pour tout couple $I \neq J$ $O(N^4)$ opérations ($O(N)$ évaluations d'une fonction définie par le déterminant d'une matrice $N \times N$).

Pour optimiser la géométrie de Ω de façon à maximiser $J_\nu(\Omega)$ pour ν fixé, on peut utiliser une méthode de *level-set* [59]. Rappelons-en brièvement le principe.

Dérivée de forme

Considérons une fonction $\Omega \mapsto J(\Omega)$ définie (par exemple) sur l'ensemble des ouverts bornés de $\mathbb{R}^3$ à valeurs dans $\mathbb{R}$. Considérons maintenant un ouvert borné de référence Ω et l'ensemble des ouverts bornés $\Omega^\epsilon = (I+\epsilon)\Omega$ où I désigne l'identité et où $\epsilon \in W^{1,\infty}(\mathbb{R}^3, \mathbb{R}^3)$ est suffisamment petit pour que $I + \epsilon$ soit un difféomorphisme. Pour $\|\epsilon\|_{W^{1,\infty}} << 1$, Ω^ϵ est une "petite déformation" de Ω. On dit que la fonction J admet une dérivée de forme en Ω si la fonction $\epsilon \mapsto J(\Omega^\epsilon)$, qui est donc définie sur un voisinage ouvert de 0 dans $W^{1,\infty}(\mathbb{R}^3, \mathbb{R}^3)$ est dérivable au sens de Fréchet en $\epsilon = 0$. Toutes les fonctions de forme qu'on considére ici (les S_{IJ}, les p_ν, les p_ν^{ind} et les J_ν) admettent une dérivée de forme. Pour des ouverts Ω suffisamment réguliers, on peut montrer que si J admet une dérivée de forme en Ω, il existe une fonction définie sur $\partial\Omega$ à valeurs dans $\mathbb{R}$, qu'on notera ici $\dfrac{\partial J}{\partial \Omega}$ telle que

$$J(\Omega^\epsilon) = J(\Omega) + \int_{\partial\Omega} \frac{\partial J}{\partial \Omega}(x)\ (\epsilon(x) \cdot n(x))\ dx + o(\epsilon)$$

où pour $x \in \partial\Omega$, $n(x)$ désigne le vecteur normal sortant. On voit qu'en choisissant ϵ tel que

$$\forall x \in \partial\Omega, \quad \epsilon(x) \cdot n(x) = \delta t\, \frac{\partial J}{\partial \Omega}(x)$$

c'est-à-dire en propageant l'interface $\partial\Omega$ à la vitesse normale $\dfrac{\partial J}{\partial \Omega}$ durant le pas de temps δt, on obtient

$$J(\Omega^\epsilon) = J(\Omega) + \delta t \int_{\partial\Omega} \left| \frac{\partial J}{\partial \Omega}(x) \right|^2 \, dx + o(\delta t).$$

Méthode des ***level sets***

Partant d'un ouvert borné régulier Ω_0, considérons la famille $(\Omega(t))_{t\geq 0}$ dans laquelle le paramètre t joue le rôle du temps, obtenue en déplaçant l'interface $\partial\Omega(t)$ selon le champ de vitesse $\vec{v}$ défini par

$$\forall (t,x) \in \mathbb{R}^+ \times \partial\Omega(t), \quad \vec{v}(t,x) = v(t,x)\, n(t,x), \qquad \text{avec} \quad v(t,x) = \frac{\partial J}{\partial \Omega(t)}(x). \tag{61}$$

Si l'interface $\partial\Omega(t)$ reste régulière au cours du temps, on peut donner un sens à cette dynamique, et on voit facilement que

$$\frac{d}{dt} J(\Omega(t)) = \int_{\partial\Omega(t)} \left| \frac{\partial J}{\partial \Omega(t)}(x) \right|^2 \, dx \geq 0.$$

On obtient ainsi une méthode de recherche des maxima locaux de J qui est l'analogue de la méthode de recherche des maxima locaux d'une fonction $x \mapsto V(x)$ de $\mathbb{R}^n$ dans $\mathbb{R}$ consistant à intégrer le système dynamique

$$\frac{dx}{dt} = \nabla V(x(t)).$$

Il est cependant bien connu qu'il est difficile de donner un sens à la dynamique définie par le champ de vitesse (61) à cause notamment des possibles changements de topologie de l'interface (fusion de deux composantes connexes, séparation d'une composante connexe en plusieurs morceaux, ...).

La méthode des *level set* permet de pallier cette difficulté. L'idée de base consiste à regarder l'interface $\partial\Omega(t)$ qui se déplace dans la champ de vitesse (61) comme la surface de niveau à l'instant t d'une certaine fonction $u(x,t)$ vérifiant

$$\left\{ \begin{array}{ll} u(x,t) = 0 & \text{si } x \in \partial\Omega(t) \\ u(x,t) < 0 & \text{si } x \in \Omega(t) \\ u(x,t) > 0 & \text{si } x \in \mathbb{R}^3 \setminus \overline{\Omega(t)}. \end{array} \right. \tag{62}$$

Comme pour tout $(t,x) \in \mathbb{R}^+ \times \partial\Omega(t)$, $n(t,x) = \nabla u(x,t)/|\nabla u(x,t)|$, il faut, pour que l'interface se déplace selon le champ de vitesse (61), imposer la relation

$$\forall (t,x) \in \mathbb{R}^+ \times \partial\Omega(t), \quad \frac{\partial u}{\partial t}(t,x) - v(t,x) |\nabla u(t,x)| = 0.$$

Soit $\beta(t,x)$ une extension définie sur tout $\mathbb{R}^+ \times \mathbb{R}^3$ du champ $v(t,x)$ défini sur $\mathbb{R}^+ \times \partial\Omega(t)$; on peut prouver pour des cas simples que si $\beta(t,x)$ est bien choisi la solution $u(t,x)$ de l'équation d'Hamilton-Jacobi

$$\frac{\partial u}{\partial t} - \beta |\nabla u| = 0$$

avec pour condition initiale $u(0,x) = u_0(x) = \mathrm{dist}(x, \Omega(0))$ vérifie (62).

En collaboration avec Renaud Keriven j'ai encadré le stage de DEA d'analyse numérique de François Lodier[16] qui a implémenté la méthode de *level set* décrite ci-dessus pour calculer

[16] François Lodier effectue actuellement une thèse au CERMICS sous la direction d'Yves Achdou, et continue de travailler (à temps partiel) sur ce projet.

les maxima locaux des critères J_ν pour les molécules linéaires décrites par des fonctions d'onde mono-déterminantales. Pour les molécules linéaires en effet, un calcul 2D suffit si on se restreint aux ouverts invariants par rotation autour de l'axe de la molécule.

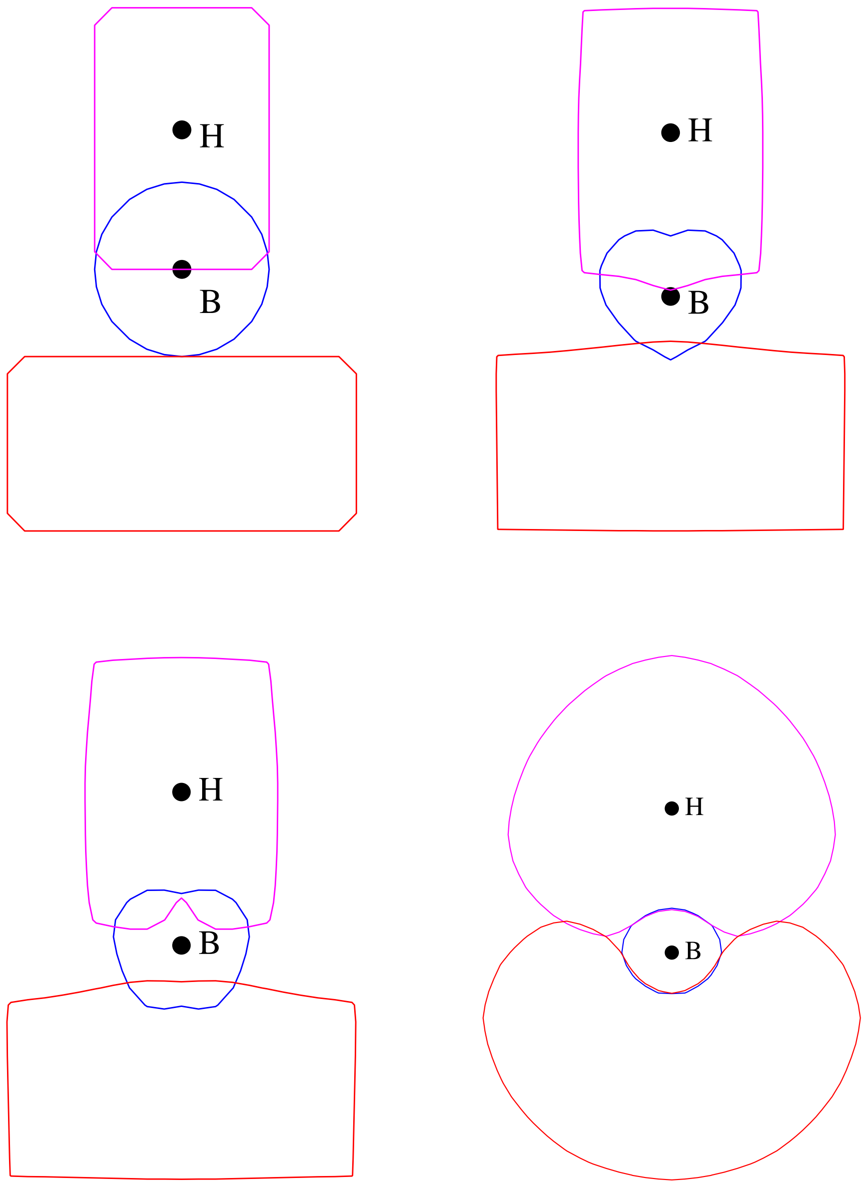

FIG. 3 – Optimisation de J_2 pour trois contours initiaux différents (image en haut à gauche). Les images suivantes représentent les trois contours après 100 pas de temps (en haut à droite), 200 pas de temps (en bas à gauche), et à la convergence (en bas à droite).

La figure 3 reproduit un test numérique effectué sur la molécule BH. Cette figure synthétise en fait le résultat de trois calculs indépendants d'optimisation du critère J_2, effectués pour trois domaines initiaux différents. Le premier domaine (au mileu sur chacune des quatre figures) converge vers une sphère légèrement applatie qu'on peut interpréter comme la zone occupée par les électrons de cœur. Les deux autres domaines obtenus à la convergence correspondent respectivement à la liaison covalente BH (englobant l'atome H) et à la paire libre (située "au dessous" de l'atome B). D'autres données initiales raisonables ont été testées et conduisent toutes à l'un des trois maxima locaux déjà identifiés.

Le point remarquable est que, bien que les trois calculs aient été réalisés indépendemment, les domaines obtenus forment à peu de choses près une partition de l'espace. Un comportement similaire a été observé sur d'autres systèmes moléculaires (N_2, LiF, BeO, CO, HCCH, ...).

Les résultats obtenus en 2D sur des molécules simples sont très encourageants. Un code de *level set* 3D permettant de traiter des systèmes chimiques plus complexes et des fonctions d'ondes multi-configurationnelles est en cours d'élaboration.

2 Dynamique et contrôle de processus moléculaires

Pour des gaz peu denses, la connaissance des états stationnaires des molécules qui le composent permet d'avoir accès à un certain nombre de propriétés macroscopique (capacité calorifique, spectre infrarouge, propriétés optiques, ...), soit directement, soit en appliquant des méthodes de perturbation au voisinage de ces états stationnaires. Il en est de même pour les cristaux parfaits à température nulle, ou dans une certaine mesure pour les molécules solvatées dans le cadre du modèle QM/CM (voir section 3.2).

Il est en revanche nécessaire, ou du moins efficace, de simuler la dynamique du système pour calculer la plupart des propriétés des phases condensées à température finie (notamment des coefficients de transport, ou des paramètres cinétiques de réactions chimiques).

Le modèle sous-jacent est alors l'équation de Schrödinger dépendant du temps qui s'écrit pour un système isolé composé de M noyaux et de N électrons sous la forme

$$i\frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi \tag{63}$$

où $\Psi(t) \in \bigotimes_{k=1}^{M} L^2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}) \otimes \bigwedge_{i=1}^{N} L^2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C})$ est une fonction de norme L^2 égale à 1

$$\int_{\mathbb{R}^{3(M+N)}} |\Psi(t; \bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M; x_1, \cdots, x_N)|^2 \, d\bar{x}_1 \cdots d\bar{x}_M \, dx_1 \cdots dx_N = 1$$

et où H désigne l'Hamiltonien du système noyaux + électrons

$$H = -\sum_{k=1}^{M} \frac{1}{2m_k}\Delta_{\bar{x}_k} - \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2}\Delta_{x_i} - \sum_{i=1}^{N}\sum_{k=1}^{M} \frac{z_k}{|x_i - \bar{x}_k|} + \sum_{1\le i<j\le N} \frac{1}{|x_i - x_j|} + \sum_{1\le k,l\le M} \frac{z_k \, z_l}{|\bar{x}_k - \bar{x}_l|}.$$

Dans le cas où le système est soumis à un champ laser, un terme supplémentaire décrivant l'interaction entre le laser et le système moléculaire doit être introduit ; on obtient alors l'équation

$$i\frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi - \vec{\mathcal{E}}(t) \cdot \vec{\mathcal{D}}\,\Psi \tag{64}$$

où $\vec{\mathcal{D}}$ désigne l'opérateur dipolaire électrique défini par

$$\vec{\mathcal{D}} = \sum_{k=1}^{M} z_k \, \bar{x}_k - \sum_{i=1}^{N} x_i$$

et $\vec{\mathcal{E}}(t) \in \mathbb{R}^3$ le champ électrique généré par le laser à l'instant t. Remarquons que dans ce modèle, $\vec{\mathcal{E}}$ ne dépend que de la variable de temps. Ceci est justifié par le fait qu'à l'échelle du système moléculaire (quelques angströms) le champ laser peut être considéré comme uniforme en espace (la longueur d'onde d'un laser rouge est d'environ 7 000 angströms).

La simulation d'une molécule soumise à un champ laser se retrouve dans deux champs d'applications très actifs de la physique : la spectroscopie femtoseconde, qui consiste à utiliser un laser femtoseconde pour observer les processus moléculaires et le contrôle par laser qui cherche à orienter ces processus dans le sens souhaité ; le champ laser $\vec{\mathcal{E}}(t)$ joue alors le rôle de variable de contrôle. Ces techniques ont été rendues possibles par la mise au point du laser femtoseconde [71] dont les temps de réponse sont du même ordre de grandeur que les temps caractéristiques des processus moléculaires. Des méthodes de contrôle optimal ont été introduites dès 1988 dans des études théoriques [37, 52] puis récemment dans des montages expérimentaux [4]. Soulignons que contrairement à la situation rencontrée dans la plupart des autres applications du contrôle optimal, il semble impossible de contrôler l'évolution du système en boucle fermée (*feedback*) puisque l'échelle de temps est la femtoseconde, mais il est en revanche possible de réaliser plusieurs milliers d'expériences par seconde avec un même dispositif expérimental. La recherche du champ laser optimal peut ainsi être effectuée en interfaçant une routine d'optimisation non pas seulement avec un code de simulation numérique d'un modèle décrivant l'expérience, mais aussi avec le dispositif expérimental lui-même (voir [EC31] pour plus de détails).

Bien entendu, les équations (63) et (64) ne sont simulables directement que pour des systèmes de toute petite taille (typiquement l'atome d'Hydrogène pour lequel $M = 1$ et $N = 1$). Dans les autres cas, il faut utiliser l'une des approximations décrites dans la section 2.1 ci-après.

La section 2.2 présente un résultat théorique [EC14] concernant un modèle simple de contôle optimal des processus moléculaires et la section 2.3 synthétise des travaux numériques [EC17, EC18, EC20] relatifs au contrôle par laser de l'orientation d'une molécule linéaire.

Enfin, la section [EC23] concerne la résolution numérique de l'équation de Gross-Pitaevskii.

2.1 Dynamique des systèmes moléculaires

Cette section décrit les approximations des équations de Schrödinger (63) et (64) utilisées dans les simulations numériques, ainsi que mes contributions à l'analyse mathématique des modèles qui en découlent.

Approximation adiabatique

L'approximation adiabatique consiste à considérer que les électrons s'adaptent instantanément aux positions des noyaux, ce qui fait que ces derniers évoluent dans le potentiel moyen

$$W(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) = U(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) + \sum_{1 \le k < l \le M} \frac{z_k\, z_l}{|\bar{x}_k - \bar{x}_l|}.$$

En règle générale[17], on suppose que les électrons sont dans leur état fondamental et U est alors donné par (3). Comme dans le cas stationnaire, il faut recourir à des approximations pour calculer U. Pour plus de clarté, on adopte dans ce qui suit l'approximation de Hartree-Fock (section 1.1) bien que ce soit l'approximation de Kohn-Sham LDA (section 1.2 et [EC30], section 15) qui soit la plus utilisée à l'heure actuelle.

[17]On peut cependant effectuer une dynamique adiabatique sur chacune des *surfaces de Born-Oppenheimer*, la k-ième surface de Born-Oppenheimer étant définie par la fonction

$$(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) \mapsto U_k(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M),$$

où $U_k(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M)$ désigne l'énergie du k-ième état excité électronique (le $(k+1)$-ième état propre fermionique de l'Hamiltonien $H^{\{\bar{x}_k\}}$) pour les positions $\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M$ des noyaux.

Pour calculer le mouvement des noyaux dans le potentiel moyen W, on peut utiliser

– le modèle de dynamique quantique adiabatique

$$\left\{ \begin{array}{l} i\dfrac{\partial\psi_n}{\partial t} = -\displaystyle\sum_{k=1}^{M} \frac{1}{2\,m_k}\Delta_{\bar{x}_k}\psi_n + W\psi_n \\ W(\bar{x}_1,\cdots,\bar{x}_M) = \inf\left\{\mathcal{E}^{HF}(\{\bar{x}_k\},\{\phi_i\}), \quad \Phi = \{\phi_i\}_{1\leq i\leq N} \in \mathcal{W}_N\right\}, \end{array} \right. \tag{65}$$

dans lequel $\psi_n(t;\bar{x}_1,\cdots,\bar{x}_M)$ désigne la fonction d'onde décrivant les noyaux ;

– ou le modèle de dynamique quantique *ab initio*

$$\left\{ \begin{array}{l} m_k\dfrac{d^2\bar{x}_k}{dt^2}(t) = -\nabla_{\bar{x}_k}W(\bar{x}_1(t),\cdots,\bar{x}_M(t)) \\ W(\bar{x}_1,\cdots,\bar{x}_M) = \inf\left\{\mathcal{E}^{HF}(\{\bar{x}_k\},\{\phi_i\}), \quad \Phi = \{\phi_i\}_{1\leq i\leq N} \in \mathcal{W}_N\right\}. \end{array} \right. \tag{66}$$

Dans les deux cas la fonctionnelle d'énergie de Hartree-Fock (cf. section 1.1) est donnée par,

$$\begin{aligned} \mathcal{E}^{HF}(\{\bar{x}_k\},\{\phi_i\}) \quad = \quad & \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\int_{\mathbb{R}^3}|\nabla\phi_i|^2 - \int_{\mathbb{R}^3}\left(\sum_{k=1}^{M}\frac{z_k}{|x-\bar{x}_k|}\right)\rho_\Phi(x)\,dx + \sum_{1\leq k<l\leq M}\frac{z_k\,z_l}{|\bar{x}_k-\bar{x}_l|} \\ & +\frac{1}{2}\int_{\mathbb{R}^3}\frac{\rho_\Phi(x)\,\rho_\Phi(y)}{|x-y|}\,dx\,dy - \frac{1}{2}\int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3}\frac{|\tau(x,y)|^2}{|x-y|}\,dx\,dy \end{aligned}$$

avec $\tau_\Phi(x,y) = \displaystyle\sum_{i=1}^{N}\phi_i(x)\phi_i(y)$ et $\rho_\Phi(x) = \displaystyle\sum_{i=1}^{N}|\phi_i(x)|^2$.

Le choix du modèle est dicté par la nature des processus moléculaires en jeu. La plupart du temps, le modèle (66) dans lequel les noyaux sont considérés comme des particules classiques obéissant à une dynamique newtonienne suffit à décrire correctement le phénomène. Dans certain cas (transfert de proton par effet tunnel par exemple) il est indispensable de traiter les noyaux comme des particules quantiques et d'utiliser donc le modèle (65), dont la simulation coûte évidemment beaucoup plus cher.

Approximation non-adiabatique

L'approximation adiabatique n'est valide que sous certaines hypothèses physiques impliquant les vitesses des noyaux et les distances entre surfaces de Born-Oppenheimer [27] qui ne sont pas toujours vérifiées en pratique (croisements ou croisements évités de surfaces de Born-Oppenheimer, vitesses élevées des noyaux - détonique -, ...).

On peut alors proposer la méthode d'approximation non-adiabatique suivante : l'état du système moléculaire à l'instant t est décrit par

$$\left(\left\{\bar{x}_k(t),\frac{d\bar{x}_k}{dt}(t)\right\}_{1\leq k\leq M},\psi(t)\right) \in \mathbb{R}^{6M} \times \left(\bigwedge_{i=1}^{N} H^1(\mathbb{R}^3,\mathbb{C})\right),$$

où $\bar{x}_k(t)$ et $\dfrac{d\bar{x}_k}{dt}(t)$ désignent respectivement la position et la vitesse du noyau k et $\psi(t)$ la fonction d'onde électronique à l'instant t. Le mouvement des électrons est décrit par l'équation de Schrödinger électronique

$$i\,\frac{\partial\psi}{\partial t} = H^{\{\bar{x}_k(t)\}}\,\psi, \tag{67}$$

où $H^{\{\bar{x}_k\}}$ désigne l'Hamiltonien électronique défini par (4). La dynamique des noyaux est quant à elle décrite par l'équation de Newton

$$m_k \frac{d^2 \bar{x}_k}{dt^2}(t) = -\nabla_{\bar{x}_k} W(t; \bar{x}_1(t), \cdots \bar{x}_M(t))$$

avec

$$W(t; \bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) = -\sum_{k=1}^{M} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{z_k \, \rho(t,x)}{|x - \bar{x}_k|} \, dx + \sum_{1 \le k < l \le M} \frac{z_k \, z_l}{|\bar{x}_k - \bar{x}_l|},$$

où

$$\rho(t,x) = N \int_{\mathbb{R}^{3(N-1)}} |\psi|^2(t; x, x_2, \cdots, x_N) \, dx_2 \cdots dx_N$$

est la densité électronique à l'instant t. Chaque noyau se déplace donc selon une dynamique newtonienne dans le potentiel créé par les autres noyaux et par la distribution électronique moyenne ρ. Le terme

$$-\sum_{k=1}^{M} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{z_k \, \rho(t,x)}{|x - \bar{x}_k|} \, dx$$

est appelé potentiel d'Hellman-Feynman ; son expression est reliée au théorème d'Ehrenfest [16, 39].

Il faut ensuite, comme dans le cadre stationnaire, introduire des approximations de l'équation de Schrödinger électronique (67). On présente ici l'approximation TDHF (*time-dependent Hartree-Fock*) qui consiste à forcer la fonction d'onde électronique ψ à évoluer sur la variété des déterminants de Slater

$$\mathcal{S}_N = \left\{ \psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\phi_i(x_j)), \quad \phi_i \in H^1(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}), \quad \int_{\mathbb{R}^3} \phi_{\mathrm{i}} \, \phi_{\mathrm{j}}^* = \delta_{\mathrm{ij}} \right\},$$

la dynamique découlant de la stationnarité de l'action

$$\int_0^T \mathrm{Re} \, \left(\langle \psi(t), (i\partial_t - H^{\{\bar{x}_k(t)\}}) \psi(t) \rangle \right) \, dt.$$

Les équations du mouvement s'écrivent alors en fonction des orbitales ϕ_i sous la forme

$$i \frac{\partial \phi_i}{\partial t} = \mathcal{F}^{\{\bar{x}_k(t)\}}_{\{\phi_i(t)\}} \phi_i + \sum_{j=1}^{N} \lambda_{ij} \phi_j$$

où

$$\mathcal{F}^{\{\bar{x}_k\}}_{\{\phi_i\}} = -\frac{1}{2}\Delta + \sum_{k=1}^{M} \frac{z_k}{|\cdot - \bar{x}_k|} + \left(\sum_{i=1}^{N} |\phi_i|^2 \star \frac{1}{|x|} \right) - \sum_{j=1}^{N} \left(\phi_j^* \cdot \star \frac{1}{|x|} \right) \phi_j$$

et où la matrice $(\lambda_{ij}(t))$ est hermitienne pour tout t. Les $(\lambda_{ij}(t))$ sont des degrés de liberté associés à l'invariance de jauge $\Phi(t) \longrightarrow \Phi(t)U(t)$ ($\Phi(t)$ désigne le vecteur colonne de composantes les $\phi_i(t)$) pour toute fonction régulière $t \mapsto U(t)$ à valeurs dans le groupe des matrices unitaires $U(N)$. On peut en fait les éliminer par un changement de jauge adéquat et on obtient ainsi

$$i \frac{\partial \phi_i}{\partial t} = \mathcal{F}^{\{\bar{x}_k(t)\}}_{\{\phi_i(t)\}} \phi_i. \tag{68}$$

Le modèle TDHF non-adiabatique s'écrit finalement

$$\left\{\begin{array}{l} m_k \dfrac{d^2\bar{x}_k}{dt^2}(t) = -\nabla_{\bar{x}_k} W(t;\bar{x}_1(t),\cdots \bar{x}_M(t)) \\ W(t;\bar{x}_1,\cdots,\bar{x}_M) = -\displaystyle\sum_{k=1}^{M} \int_{\mathbf{R}^3} \frac{z_k\,\rho(t,x)}{|x-\bar{x}_k|}\,dx + \sum_{1\le k<l\le M} \frac{z_k\,z_l}{|\bar{x}_k-\bar{x}_l|} \\ \rho(t,x) = \displaystyle\sum_{i=1}^{N} |\phi_i(x,t)|^2 \\ i\dfrac{\partial\phi_i}{\partial t} = \mathcal{F}^{\{\bar{x}_k(t)\}}_{\{\phi_i(t)\}}\,\phi_i. \end{array}\right. \tag{69}$$

Prise en compte de la présence d'un champ laser

La prise en compte de la présence d'un champ laser dans le modèle TDHF non adiabatique ne donne lieu à aucune difficulté : il suffit d'ajouter le terme $z_k\vec{\mathcal{E}}(t)$ à la force s'appliquant sur le noyau k et l'Hamiltonien d'interaction $\vec{\mathcal{E}}(t)\cdot x$ à l'opérateur de Fock. On obtient ainsi

$$\left\{\begin{array}{l} m_k \dfrac{d^2\bar{x}_k}{dt^2}(t) = -\nabla_{\bar{x}_k} W(t;\bar{x}_1(t),\cdots \bar{x}_M(t)) + z_k\vec{\mathcal{E}}(t) \\ W(t;\bar{x}_1,\cdots,\bar{x}_M) = -\displaystyle\sum_{k=1}^{M} \int_{\mathbf{R}^3} \frac{z_k\,\rho(t,x)}{|x-\bar{x}_k|}\,dx + \sum_{1\le k<l\le M} \frac{z_k\,z_l}{|\bar{x}_k-\bar{x}_l|} \\ \rho(t,x) = \displaystyle\sum_{i=1}^{N} |\phi_i(x,t)|^2 \\ i\dfrac{\partial\phi_i}{\partial t} = \mathcal{F}^{\{\bar{x}_k(t)\}}_{\{\phi_i(t)\}}\,\phi_i + \left(\vec{\mathcal{E}}(t)\cdot x\right)\phi_i. \end{array}\right. \tag{70}$$

Le cas des modèles (65) et (66) est plus complexe. Si on continue à considérer que les électrons sont à tout instant dans l'état qui minimise leur énergie, ce qui revient à généraliser (65) par

$$\left\{\begin{array}{l} i\dfrac{\partial\psi_n}{\partial t} = -\displaystyle\sum_{k=1}^{M} \frac{1}{2\,m_k}\Delta_{\bar{x}_k}\psi_n + W_{\vec{\mathcal{E}}(t)}\psi_n \\ W_{\vec{\mathcal{E}}}(\bar{x}_1,\cdots,\bar{x}_M) = \inf\left\{\mathcal{E}^{HF}(\{\bar{x}_k\},\{\phi_i\}) + \vec{\mathcal{E}}\cdot\left(\displaystyle\int_{\mathbf{R}^3} x\,\rho_\Phi(x)\,dx\right), \quad \Phi = \{\phi_i\}_{1\le i\le N}\in\mathcal{W}_N\right\} \\ \qquad\qquad\qquad -\vec{\mathcal{E}}\cdot\left(\displaystyle\sum_{k=1}^{M} z_k\bar{x}_k\right), \end{array}\right.$$

on aboutit à une impasse. En effet, pour tout $\vec{\mathcal{E}} \neq 0$, $W_{\vec{\mathcal{E}}}(\bar{x}_1,\cdots,\bar{x}_M) = -\infty$ (les électrons s'échappent à l'infini dans la direction de $-\vec{\mathcal{E}}$). Pour comprendre comment prendre en compte la présence d'un champ laser dans les modèles adiabatiques, considérons une molécule soumise à un champ électrique uniforme et stationnaire. Expérimentalement, on observe un décalage (un *shift*) des raies du spectre électronique de la molécule proportionnel au champ électrique, tout au moins pour des champs faibles (effet Stark).

Cela semble montrer que les énergies des états stationnaires de l'Hamiltonien perturbé sont déplacées sous l'effet du champ électrique et qu'on peut espérer calculer ces déplacements pour des champs faibles par une méthode de perturbation au premier ordre. En fait la situation est plus un peu plus compliquée. Pour voir cela, décrivons ce qu'il advient dans le cas simple de l'atome d'Hydrogène dont l'Hamiltonien électronique en l'absence de champ s'écrit

$$H_0 = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{|x|}.$$

L'Hamiltonien perturbé par le champ électrique est donné par

$$H = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{|x|} + \mathcal{E} \cdot x \ ;$$

c'est le prototype des Hamiltoniens de Stark, appellation qui désigne tout Hamiltonien moléculaire sous champ électrique extérieur uniforme. Le spectre de H est radicalement différent de celui de H_0, et ce, même pour des champs faibles. On montre en effet (facilement [54]) que $\sigma_{ess}(H) = \mathbb{R}$ alors que $\sigma_{ess}(H_0) = [0, +\infty)$ et (plus difficilement [5]) que $\sigma_d(H) = \emptyset$ alors que $\sigma_d(H_0) = \left\{-\frac{1}{2n^2}\right\}_{n\in\mathbb{N}^*}$. On voit donc en particulier que H n'a pas de valeurs propres, ce qui rend difficile l'interprétation du spectre de raies effectivement observé expérimentalement.

On peut cependant comprendre intuitivement l'explication physique de l'effet Stark. L'électron est en effet placé dans un potentiel total dont l'allure est représentée sur la figure 4. Un électron pris dans le potentiel du noyau peut donc traverser par effet tunnel la barrière de potentiel et migrer ainsi vers la zone des potentiels infiniment négatifs : c'est le phénomène d'ionisation sous champ. Pour des champs faibles, la barrière à franchir est large et de ce fait, un électron pris dans le potentiel du noyau met beaucoup de temps à s'en évader. Il reste donc un "long moment" lié au noyau dans un état "quasi-stationnaire" polarisé par le champ. Ce sont les transitions entre ces niveaux quasi-stationnaires qu'on observe par spectroscopie sous champ électrique. Pour calculer les déplacements des raies du spectre électronique dus à l'effet Stark, il faut identifier les états quasi-stationnaires et associer à chacun d'eux une "quasi-énergie".

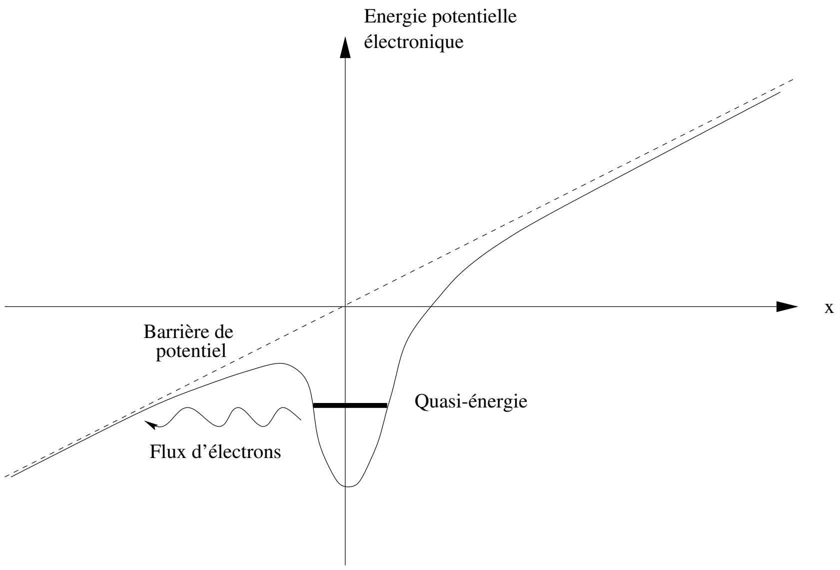

FIG. 4 – Un état quasi-stationnaire en présence d'un champ électrique.

Pour donner un sens mathématique à ces concepts, considérons un état propre ψ_0 de H_0 d'énergie E_0 et appliquons formellement la méthode des perturbations afin d'exhiber un état propre ψ de H "voisin" de ψ_0 d'énergie E "voisine" de E_0 : cherchons une solution $(\psi(\lambda), E(\lambda))$ de l'équation

$$(H_0 + \lambda\mathcal{V})\psi(\lambda) = E(\lambda)\psi(\lambda), \tag{71}$$

avec $\mathcal{V} = \vec{\mathcal{E}} \cdot x$ pour $\lambda \in \mathbb{R}$, sous la forme $\psi(\lambda) = \sum_{n=0}^{+\infty} \lambda^n \psi_n$, $E(\lambda) = \sum_{n=0}^{+\infty} \lambda^n E_n$. En reportant ces expressions dans l'équation (71) et dans la condition de normalisation $\|\psi(\lambda)\| = 1$, on obtient pour tout $n \in \mathbb{N}^*$

$$(RS_n) \left\{ \begin{array}{l} (H_0 - E_0) \cdot \psi_n = E_n \psi_0 + f_n \\ (\psi_0, \psi_n) = \alpha_n \end{array} \right.$$

où f_n et α_n ne dépendent que des $\{\psi_k\}_{0 \leq k \leq n-1}$ et des $\{E_k\}_{0 \leq k \leq n-1}$. Lorsque le système triangulaire (RS), défini comme l'union des systèmes (RS_k), a une solution et une seule, on obtient de la sorte deux séries formelles en λ,

$$\sum_{n=0}^{+\infty} \lambda^n \psi_n \qquad \text{et} \qquad \sum_{n=0}^{+\infty} \lambda^n E_n$$

appelées séries de Rayleigh-Schrödinger. Si ces deux séries ont un rayon de convergence strictement supérieur à 1, il est clair que $\psi = \psi(1) = \sum_{n=0}^{+\infty} \psi_n$ et $E = E(1) = \sum_{n=0}^{+\infty} E_n$ vérifient

$$H\psi = E\psi,$$

c'est-à-dire fournissent un état propre de l'Hamiltonien perturbé ainsi que son énergie. En pratique, on ne calcule que les k premiers termes des séries de Rayleigh-Schrödinger ; on dit alors qu'on a mis en oeuvre la méthode des perturbation à l'ordre k. Les séries de Rayleigh-Schrödinger convergent au sens usuel pour des perturbations "régulières" de l'Hamiltonien H_0 [35]. Ce n'est pas le cas pour la perturbation $\mathcal{V} = \vec{\mathcal{E}} \cdot x$, pour laquelle

1. les séries de Rayleigh-Schrödinger sont bien définies, mais leur rayon de convergence est nul ;
2. ces séries sont Borel-sommables en $\lambda = 1$ pour $|\vec{\mathcal{E}}|$ assez petit, et la somme au sens de Borel de la série des énergies est un nombre complexe $\epsilon(\vec{\mathcal{E}})$, qu'on décompose en partie réelle et partie imaginaire sous la forme

   $$\epsilon(\vec{\mathcal{E}}) = E(\vec{\mathcal{E}}) - \frac{i}{2}\Gamma(\vec{\mathcal{E}})$$

   avec $\Gamma(\vec{\mathcal{E}}) > 0$ pour $\vec{\mathcal{E}} \neq 0$ et qui vérifie

   $$\lim_{\vec{\mathcal{E}} \to 0} E(\vec{\mathcal{E}}) = E_0 \qquad \lim_{\vec{\mathcal{E}} \to 0} \Gamma(\vec{\mathcal{E}}) = 0 \ ;$$

3. pour $\vec{\mathcal{E}}$ assez petit, $\epsilon(\vec{\mathcal{E}})$ est une résonance de l'opérateur $H_0 + \vec{\mathcal{E}} \cdot x$.

En comparant théorie et expérience, on constate que les valeurs de $E(\vec{\mathcal{E}})$ obtenues pour le fondamental et les différents états excités permettent de retrouver les bonnes valeurs du décalage des raies du spectre électronique par effet Stark. En outre, $\Gamma(\vec{\mathcal{E}})$ fournit une estimation de la demi-vie [16, 39] de l'état quasi-stationnaire $\sum_{n=0}^{+\infty} \psi_n$.

Pour le modèle à N corps décrivant la structure électronique d'un système moléculaire plus complexe, la situation est la même. On est donc conduit à définir le potentiel $W_{\mathcal{E}}$ par

$$W_{\mathcal{E}}(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) = U_{\mathcal{E}}(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) - \vec{\mathcal{E}} \cdot \left(\sum_{k=1}^{M} z_k \bar{x}_k \right)$$

où $U_{\mathcal{E}}(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M)$ désigne la résonance de l'Hamiltonien de Stark électronique

$$H^{\{\bar{x}_k\}} + \vec{\mathcal{E}} \cdot \sum_{i=1}^{N} x_i$$

issue du fondamental $U(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M)$ de $H^{\{\bar{x}_k\}}$. Ceci concerne le cadre linéaire.

Pour estimer maintenant $U_{\mathcal{E}}(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M)$ dans l'approximation de Hartree-Fock, il faut considérer les développements en séries de Rayleigh-Schrödinger *non linéaires* obtenus en introduisant le terme de perturbation $\lambda \vec{\mathcal{E}} \cdot x \, \phi_i$ dans les équations de Hartree-Fock (13) et en cherchant des solutions sous la forme

$$\phi_i(\lambda) = \sum_{n=0}^{+\infty} \lambda^n \phi_i^{(n)}, \qquad \epsilon_i(\lambda) = \sum_{n=0}^{+\infty} \lambda^n \epsilon_i^{(n)}.$$

La suite $\left(\Phi^{(n)} = \left\{\phi_i^{(n)}\right\}_{1 \le i \le N}, \epsilon_i^{(n)}\right)_{n \in \mathbb{N}}$ obtenue à partir d'une solution non perturbée $\left(\Phi = \{\phi_i,\}_{1 \le i \le N}, \epsilon_i\right)$ est solution du système triangulaire $(RS^{HF}) = \left\{(RS_n^{HF})\right\}_{n \in \mathbb{N}^*}$

$$(RS_n^{HF}) \left\{ \begin{array}{ll} (H^{HF}\Phi^{(n)})_i - \epsilon_i^{(n)} \phi_i = f_i^{(n)} & \quad 1 \le i \le N \\ \int_{\mathbb{R}^3} \phi_i \phi_i^{(n)} = \alpha_i^{(n)} & \quad 1 \le i \le N \end{array} \right.$$

avec $\phi_i^0 = \phi_i$, $\epsilon_i^0 = \epsilon_i$,

$$\begin{aligned} f_i^{(n)} &= k\left(\vec{\mathcal{E}} \cdot x\right) \phi_i^{(n-1)} + \sum_{l=1}^{n-1} \begin{pmatrix} n \\ l \end{pmatrix} \epsilon_i^{(l)} \phi_i^{(n-l)} \\ &\quad - \sum_{j=1}^{N} \sum_{\substack{l_1 + l_2 + l_3 = n \\ 0 \le l_\nu \le k-1}} \left(\frac{k!}{l_1! l_2! l_3!}\right) \left[(\phi_j^{(l_1)} \phi_j^{(l_2)} \star \frac{1}{|x|}) \, \phi_i^{(l_3)} - (\phi_i^{(l_1)} \phi_j^{(l_2)} \star \frac{1}{|x|}) \, \phi_j^{(l_3)} \right], \\ \alpha_i^{(n)} &= -\frac{1}{2} \sum_{l=1}^{n-1} \begin{pmatrix} n \\ l \end{pmatrix} \int_{\mathbb{R}^3} \phi_i^{(l)} \phi_i^{(n-l)}. \end{aligned}$$

La notation H^{HF} désigne l'opérateur auto-adjoint non-borné sur $(L^2(\mathbb{R}^3))^N$ de domaine $(H^2(\mathbb{R}^3))^N$ défini pour tout $U = \{u_i\}_{1 \le i \le N} \in (H^2(\mathbb{R}^3))^N$ par

$$\begin{aligned} (H^{HF}U)_i &= -\frac{1}{2}\Delta u_i + V u_i + \left(\sum_{i=1}^{N} \phi_i^2 \star \frac{1}{|x|}\right) u_i - \sum_{j=1}^{N} \left(\phi_j u_i \star \frac{1}{|x|}\right) \phi_j \\ &\quad - \epsilon_i u_i + 2\left(\sum_{j=1}^{N} \phi_j u_j \star \frac{1}{|x|}\right) \phi_i - \sum_{j=1}^{N} \left(\phi_i u_j \star \frac{1}{|x|}\right) \phi_j - \sum_{j=1}^{N} \left(\phi_i \phi_j \star \frac{1}{|x|}\right) u_j. \end{aligned}$$

Dans [EC04], nous établissons le résultat suivant, dont la preuve repose essentiellement sur une application repétée du principe du maximum pour les équations elliptiques.

Théorème 6 *Supposons que la solution non perturbée* $\left(\Phi = \{\phi_i,\}_{1 \le i \le N}, \epsilon_i\right)$ *soit telle que*

1. $\epsilon_1 < \epsilon_2 < \cdots < \epsilon_N < 0$ *(non dégénérescence des orbitales occupées)*
2. H^{HF} *coercif sur*

$$\mathcal{N} = \left\{ U = \{u_i\}_{1 \le i \le N}, \quad u_i \in H^1(\mathbb{R}^3), \quad \int_{\mathbb{R}^3} \phi_i u_j = 0, \quad \forall 1 \le i, j \le N \right\}.$$

Alors, le système triangulaire (RS^{HF}) *admet une solution et une seule. En revanche la série de Rayleigh-Schrödinger associée a un rayon de convergence nul. De plus les équations de Hartree-Fock*

$$\left\{ \begin{array}{l} -\frac{1}{2}\Delta\phi_i + V\phi_i + \left(\rho_\Phi \star \frac{1}{|x|}\right)\phi_i - \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\tau_\Phi(\cdot, y)}{|\cdot - y|}\,\phi_i(y)\,dy + \left(\vec{\mathcal{E}} \cdot x\right)\phi_i = \epsilon_i\phi_i \\ \int_{\mathbb{R}^3} \phi_i\phi_j = \delta_{ij}. \end{array} \right.$$

n'ont pas de solution dès que $\vec{\mathcal{E}} \neq 0$.

Dans les expériences de contrôle par laser des processus moléculaires, le champ laser reste en général suffisamment faible pour qu'on puisse se limiter à un développement perturbatif à l'ordre 2. On obtient alors

$$W_{\vec{\mathcal{E}}}(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) = W(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) - \vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{\mathcal{D}}(\mathcal{E}, \bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M),$$

avec

$$\vec{\mathcal{D}}(\mathcal{E}, \bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) = \vec{\mathcal{D}}_0(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) + \frac{1}{2}\,\underline{\underline{\alpha}}(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) \cdot \vec{\mathcal{E}}$$

où $\vec{\mathcal{D}}_0(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M)$ est le moment diélectrique permanent et $\underline{\underline{\alpha}}(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M)$ le tenseur de polarisabilité de la molécule pour la configuration $(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M)$ des noyaux. Dans l'approximation de Hartree-Fock

$$\vec{\mathcal{D}}_0(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) = \left(\sum_{k=1}^{M} z_k \bar{x}_k\right) - \int_{\mathbb{R}^3} x\,\rho(x)\,dx \tag{72}$$

où $\rho(x) = \sum_{i=1}^{N} \phi_i(x)^2$ est la densité électronique du fondamental non perturbé pour la configuration $\{\bar{x}_k\}_{1 \leq k \leq M}$ des noyaux et

$$\forall 1 \leq l, m \leq 3, \qquad \left[\underline{\underline{\alpha}}(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M)\right]_{lm} = -4 \int_{\mathbb{R}^3} x_l \sum_{i=1}^{N} \phi_i \phi_i^{(1),m} \tag{73}$$

où $\phi_i^{(1),m}$ désigne la solution de (RS_1^{HF}) avec $\vec{\mathcal{E}} = \vec{e}_m$ ($\vec{e}_m$ désigne le vecteur unité de la m-ième composante de $\mathbb{R}^3$). Les estimations *a priori* de la croissance à l'infini des $\phi_i^{(n)}$ données dans [EC04] permettent de voir que les intégrales apparaissant dans (72) et (73) ont un sens et qu'il en va de même à tous les ordres de perturbation.

Propriétés mathématiques des modèles.

On examine dans cette section le caractère bien posé (existence et unicité de la solution en temps long pour une condition initiale de régularité donnée) des divers modèles présentés ci-dessus.

Pour toute donnée initiale

$$\Psi(0) = \Psi_0 \in \bigotimes_{k=1}^{M} L^2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}) \otimes \bigwedge_{i=1}^{N} L^2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C})$$

l'équation de Schrödinger (63) est bien posée ; c'est une conséquence directe du Théorème de Stone (l'opérateur H est auto-adjoint sur $L^2(\mathbb{R}^{3(M+N)})$ de domaine $H^2(\mathbb{R}^{3(M+N)})$).

On peut voir assez facilement que le potentiel effectif

$$U(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) = W(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) - \sum_{1 \leq k < l \leq M} \frac{z_k\, z_l}{|\bar{x}_k - \bar{x}_l|}$$

est borné (qu'il soit donné par (3) ou par l'approximation de Hartree-Fock) et qu'en conséquence l'Hamiltonien nucléaire

$$-\sum_{k=1}^{M} \frac{1}{2m_k} \Delta_{\bar{x}_k} + W(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M)$$

est auto-adjoint sur $L^2(\mathbb{R}^{3M})$ de domaine $H^2(\mathbb{R}^{3M})$. Le modèle (65) avec condition initiale

$$\psi_n(0) = \psi_n^0 \in L^2(\mathbb{R}^{3M})$$

est donc bien posé. De même, le système dynamique (66) a une solution et une seule pour toute condition initiale

$$\bar{x}_k(0) = \bar{x}_k^0 \in \mathbb{R}^3, \quad \frac{d\bar{x}_k}{dt}(0) = \bar{v}_k^0 \in \mathbb{R}^3, \quad \forall 1 \leq k \leq M.$$

Dans [EC09], nous avons effectué l'étude des systèmes non linéaires (69) et (70) ; nous avons établi les deux théorèmes suivants

Théorème 7 *Soit $\phi_i^0 \in H^2(\mathbb{R}^3, C)$ pour $1 \leq i \leq N$ et $\bar{x}_k^0 \in \mathbb{R}^3$, $\bar{v}_k^0 \in \mathbb{R}^3$ pour $1 \leq k \leq M$. Alors le système (69) avec données initiales*

$$\begin{cases} \bar{x}_k(0) = \bar{x}_k^0, & \dfrac{d\bar{x}_k}{dt}(0) = \bar{v}_k^0, \quad \forall 1 \leq k \leq M \\ \phi_i(0) = \phi_i^0, & \forall 1 \leq i \leq N \end{cases}$$

admet une solution et une seule $(\{\bar{x}_k\}_{1 \leq k \leq M}, \{\phi_i\}_{1 \leq i \leq N})$ dans

$$\Big(C^2([0, +\infty[, \mathbb{R}^3)\Big)^M \times \Big(C^1([0, +\infty[, L^2(\mathbb{R}^3, C) \cap \mathrm{C}^0([0, +\infty[, \mathrm{H}^2(\mathbb{R}^3, C)\Big)^N.$$

Théorème 8 *Notons*

$$H^2_{ef}(\mathbb{R}^3, C) = \left\{ \phi \in \mathrm{H}^2(\mathbb{R}^3, C), \quad \sqrt{1 + |\mathrm{x}|^2}\phi \in \mathrm{L}^2(\mathbb{R}^3, C) \right\}.$$

Soit $\phi_i^0 \in H^2_{ef}(\mathbb{R}^3, C)$ pour $1 \leq i \leq N$ et $\bar{x}_k^0 \in \mathbb{R}^3$, $\bar{v}_k^0 \in \mathbb{R}^3$ pour $1 \leq k \leq M$. Soit $\vec{\mathcal{E}} \in C^0([0, +\infty[, \mathbb{R}^3)$. Alors le système (70) avec données initiales

$$\begin{cases} \bar{x}_k(0) = \bar{x}_k^0, & \dfrac{d\bar{x}_k}{dt}(0) = \bar{v}_k^0, \quad \forall 1 \leq k \leq M \\ \phi_i(0) = \phi_i^0, & \forall 1 \leq i \leq N \end{cases}$$

admet une solution et une seule $(\{\bar{x}_k\}_{1 \leq k \leq M}, \{\phi_i\}_{1 \leq i \leq N})$ dans

$$\Big(C^2([0, +\infty[, \mathbb{R}^3)\Big)^M \times \Big(C^1([0, +\infty[, L^2(\mathbb{R}^3, C) \cap \mathrm{C}^0([0, +\infty[, \mathrm{H}^2_{\mathrm{ef}}(\mathbb{R}^3, C)\Big)^N.$$

2.2 Un résultat théorique de contrôle optimal

Cette section présente un résultat obtenu avec Claude Le Bris et Mathieu Pilot [EC14] relié à la question du contrôle par laser de processus moléculaires. Imaginée dès les années 1960, la possibilité d'utiliser un champ laser pour contrôler les processus moléculaires est devenue récemment une réalité expérimentale [4], dont les applications potentielles sont très importantes.

Nous avons prouvé l'existence d'un contrôle optimal $\mathcal{E}(t)$ du système

$$\left\{ \begin{array}{rcl} i\dfrac{\partial \phi_{\mathcal{E}}}{\partial t} & = & -\Delta \phi_{\mathcal{E}} - \dfrac{1}{|x|}\phi_{\mathcal{E}} + \left(|\phi_{\mathcal{E}}|^2 \star \dfrac{1}{|x|} \right) \phi_{\mathcal{E}} + (\mathcal{E}(t)\vec{e}_1.x)\, \phi_{\mathcal{E}} \\ \phi_{\mathcal{E}}(0) & = & \phi_0, \end{array} \right. \tag{74}$$

permettant de minimiser le critère

$$J(\mathcal{E}) = \|\phi_{\mathcal{E}}(T) - \phi_T\|^2_{L^2(\mathbb{R}^3;\mathbb{C})} + \alpha \|\mathcal{E}\|^2_{L^2([0,T];\mathbb{R})}.$$

Dans ce problème $\phi_{\mathcal{E}}(t) \in L^2(\mathbb{R}^3;\mathbb{C})$ désigne l'état du système à l'instant t lorsqu'on applique le champ laser $t \mapsto \mathcal{E}(t)\vec{e}_1$ ($\vec{e}_1$ est un vecteur unitaire fixé), ϕ_0 l'état initial du système à $t = 0$, $T > 0$ l'instant final de l'expérience, $\phi_T \in L^2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C})$ un état "cible", et $\alpha > 0$ un paramètre de pénalisation.

On peut donner au modèle (74) une signification physique : il décrit une paire d'électrons de spins antiparallèles évoluant dans le potentiel central coulombien $-\dfrac{1}{|x|}$ soumis à un champ laser $t \mapsto \mathcal{E}(t)\vec{e}_1$. Mais la raison essentielle qui a guidé notre choix est qu'il s'agit du modèle le plus simple rassemblant toutes les difficultés de (64) et de ses approximations non linéaires de type *time-dependent Hartree* [48] : contrôle bilinéaire (le contrôle multiplie l'état), non linéarité par rapport à la variable d'état, singularité coulombienne éventuelle.

La caractère bien posé du problème d'évolution (74) peut être établi à l'aide de considérations analogues à celles mises en œuvre dans la preuve du théorème 7. Le principal résultat de notre étude fait l'objet du

Théorème 9 *Il existe un contrôle optimal solution de*

$$\inf_{\mathcal{E} \in L^2(]0,T[,\mathbb{R})} J(\mathcal{E}).$$

Un analogue du théorème 9 est vrai pour toute fonctionnelle de coût de la forme

$$J(\mathcal{E}) = \langle \phi(T), \hat{O}\phi(T) \rangle + \alpha \|\mathcal{E}\|^2_{L^2([0,T];\mathbb{R})}$$

ou

$$J(\mathcal{E}) = \int_0^T \langle \phi(t), \hat{O}\phi(t) \rangle + \alpha \|\mathcal{E}\|^2_{L^2([0,T];\mathbb{R})}$$

$\hat{O}$ désignant une observable (un opérateur auto-adjoint) borné sur $L^2(\mathbb{R}^3)$.

En fait, du moment que le critère comporte un terme de pénalisation du champ du type $\alpha\|\mathcal{E}\|^2_{L^2([0,T];\mathbb{R})}$ (régularisation de Tychonov), le résultat de contrôlabilité optimale que nous avons établi peut être étendu à tous les problèmes de contrôle par laser de processus moléculaires dont nous avons connaissance. La preuve du théorème 7, combinée à celle du théorème 9, montre en effet comment venir à bout des difficultés techniques que sont les singularités coulombiennes, les non linéarités et la perturbation en $\vec{\mathcal{E}}(t) \cdot \vec{\mathcal{D}}$ de l'Hamiltonien. En revanche, nous ne savons pas conclure à l'existence d'un contrôle optimal pour des critères ne comportant pas de terme de pénalisation du champ.

2.3 Orientation par laser de molécules linéaires

Avec Osman Attabek, Anne Auger, Adel Ben Haj Yedder, Claude Dion, Arne Keller et Claude Le Bris, nous nous sommes intéressés plus particulièrement au problème du contrôle par laser de l'orientation d'une molécule linéaire pour les raisons suivantes :

1. le contrôle de l'orientation moléculaire est une première étape vers le contrôle des réactions chimiques. En effet, orienter les molécules permet d'augmenter ou de diminuer les sections efficaces de collision et de favoriser ainsi telle ou telle réaction aux dépens de telle autre ;
2. des travaux récents [56] ont montré la faisabilité expérimentale du contrôle par laser de l'alignement (orientation selon $\vec{e}_z$ *ou* $-\vec{e}_z$ indifféremment) et son rôle dans l'amélioration des rendements des réactions chimiques ;
3. enfin, le processus d'orientation d'une molécule linéaire se décrit en première approximation par un modèle simple qui peut être simulé sans difficultés sur une station de travail standard.

Le système moléculaire considéré ici est la molécule de cyanure d'hydrogène (HCN), sur laquelle des expériences d'alignement [56] ont effectivement été réalisées, mais les développements ci-dessous s'appliquent à toute molécule linéaire. On va chercher à exhiber un champ laser $\mathcal{E}(t)e_z$ polarisé rectilignement selon l'axe Oz permettant d'orienter la molécule HCN dans la direction $-e_z$.

Modélisation

On peut se débarrasser de l'invariance par translation du système en décrivant l'état de la molécule dans les coordonnées de Jacobi (R, r, θ, φ) relatives au centre de masse du groupement CN (figure 5) : R désigne la distance entre l'atome H et le centre de masse du groupement CN, r la distance CN, θ et ϕ les angles des coordonnées sphériques.

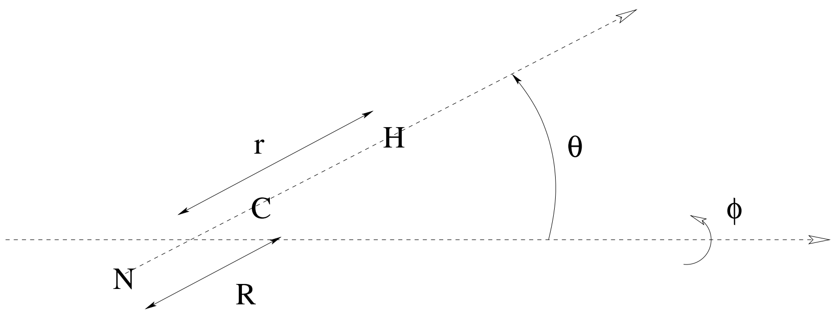

FIG. 5 – Coordonnées de Jacobi relatives au centre de masse du groupement CN

En supposant que la molécule peut s'étirer mais ne peut pas se tordre, l'Hamiltonien de la molécule libre et son opérateur moment dipolaire s'écrivent alors respectivement sous la forme

$$H_0 = H_{vib}(R, r) + H_{rot}(R, r, \theta, \varphi) + W(R, r)$$

et

$$\vec{\mathcal{D}}(\vec{\mathcal{E}}) = \vec{\mathcal{D}}_0 + \frac{1}{2}\underline{\underline{\alpha}} \cdot \vec{\mathcal{E}}$$

$$\vec{\mathcal{D}}_0 = \mu_0(R, r)\vec{e}_3, \qquad \underline{\underline{\alpha}} = \alpha_{||}(R, r)\,(\vec{e}_3 \otimes \vec{e}_3) + \alpha_{\perp}(R, r)\,(\vec{e}_1 \otimes \vec{e}_1 + \vec{e}_2 \otimes \vec{e}_2)\,.$$

L'Hamiltonien $H_{vib}(R, r)$ décrit l'énergie cinétique de vibration du système (extension des liaisons C$-$H et C$\equiv$N), $H_{rot}(R, r, \theta, \varphi)$ l'énergie cinétique de rotation, $W(R, r)$ le potentiel internucléaire, et $\mu_0(R,r)\vec{e}_3$ le moment dipolaire en l'absence de champ laser ($\vec{e}_3$ désigne l'axe de la molécule). Enfin, $\alpha_{\|}(R,r)$ et $\alpha_{\perp}(R,r)$ représentent les composantes parallèles et perpendiculaires du tenseur de polarisabilité qui est diagonal dans le repère orthonormal $(\vec{e}_1,\vec{e}_2,\vec{e}_3)$ et tel que $\alpha_{\|} = \alpha_{33}$ and $\alpha_{\perp} = \alpha_{11} = \alpha_{22}$.

Pour simplifier, nous avons supposé que la molécule HCN se comportait comme un rotateur rigide et nous avons donc figé les variables R et r à leur valeurs d'équilibre notées R_0 et r_0. Nous avons en outre supposé que la molécule avait un moment angulaire nul à l'instant initial ; dans ce cas, le composante selon z du moment angulaire est conservée égale à zéro, puisque le champ laser est polarisé rectilignement selon cet axe. Cela se traduit par le fait que la fonction d'onde Ψ ne dépend pas de la variable angulaire ϕ.

Sous ces approximations, l'Hamiltonien du système s'écrit donc

$$H(t) = H_{rot} + H_{laser}(t), \tag{75}$$

avec

$$H_{rot} = -\frac{1}{2(\mu_{HCN}R_0^2 + \mu_{CN}r_0^2)}\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)$$

et

$$H_{laser}(t) = -\mu_0(R_0,r_0)\mathcal{E}(t)\cos\theta - \frac{\mathcal{E}^2(t)}{2}\left[\alpha_{\|}(R_0,r_0)\cos^2\theta + \alpha_{\perp}(R_0,r_0)\sin^2\theta\right].$$

où $\mu_{CN} = \dfrac{m_C m_N}{m_C + m_N}$ et $\mu_{HCN} = \dfrac{m_H(m_C+m_N)}{m_H + m_C + m_N}$ représentent des masses réduites. Notons que les valeurs de R_0 et de r_0 peuvent être calculées *ab initio*, ainsi que celles des coefficients $\mu_0(R_0,r_0)$, $\alpha_{\|}(R_0,r_0)$ et $\alpha_{\perp}(R_0,r_0)$ (grâce aux formules (72) et (73)).

Pour mesurer l'orientation, nous avons introduit le critère instantané

$$j_{\mathcal{E}}(t) = \int_0^{\pi} \cos\theta \; |\psi_{\mathcal{E}}(\theta,t)|^2 \sin\theta \, d\theta$$

qui est minimum lorsque la molécule est orientée selon $-e_z$ et diverses fonctions objectifs, notamment

$$J_1(\mathcal{E}) = \frac{1}{T}\int_0^T j_{\mathcal{E}}(t)\, dt$$

et

$$J_2(\mathcal{E}) = \min_{t\in[0,T]} j(t).$$

Le critère J_1 sera utilisé pour orienter la molécule "en moyenne" dans l'intervalle de temps $[0,T]$, et le critère J_2 pour obtenir une orientation plus marquée quitte à ce que ce soit sur un intervalle de temps très court.

Les champs $\mathcal{E}(t)$ que nous avons considérés consistent en la superposition de N impulsions $\mathcal{E}_n(t)$

$$\mathcal{E}(t) = \sum_{n=1}^{N} \mathcal{E}_n(t),$$

chacune des impulsions $\mathcal{E}_n(t)$ étant de la forme

$$\mathcal{E}_n(t) = \begin{cases} 0 & \text{si} \qquad\quad t \leq t_{0n} \\ \mathcal{E}_{0n}\sin^2\left[\frac{\pi}{2}\left(\frac{t-t_{0n}}{t_{1n}-t_{0n}}\right)\right] & \text{si} \quad t_{0n} \leq t \leq t_{1n} \\ \mathcal{E}_{0n} & \text{si} \quad t_{1n} \leq t \leq t_{2n} \\ \mathcal{E}_{0n}\sin^2\left[\frac{\pi}{2}\left(\frac{t_{3n}-t}{t_{3n}-t_{2n}}\right)\right] & \text{si} \quad t_{2n} \leq t \leq t_{3n} \\ 0 & \text{si} \qquad\quad t \geq t_{3n}. \end{cases}$$

Chaque impulsion est donc caractérisée par un ensemble de sept paramètres ajustables : la pulsation ω_n, la phase relative ϕ_n, l'amplitude crète $\mathcal{E}_{0n}$ et les quatre instants t_{jn} (allumage en t_{0n}, montée en puissance dans l'intervalle de temps $[t_{0n}, t_{1n}]$, plateau $[t_{1n}, t_{2n}]$, extinction progressive dans l'intervalle de temps $[t_{2n}, t_{3n}]$). Les simulations que nous avons effectuées impliquaient de deux à dix impulsions (i.e. de 14 à 70 paramètres).

Méthodes numériques

Afin d'intégrer l'équation

$$\begin{cases} i\dfrac{\partial \Psi}{\partial t} = H(t)\,\Psi, \\ \psi(t=0) = \psi_0 \end{cases} \tag{76}$$

pour un champ laser $\mathcal{E}(t)$ donné, nous avons utilisé une grille uniforme de taille $N = 128$ pour discrétiser la variable d'espace θ et un schéma en temps de type *operator splitting* de pas constant $\delta t = 1.5$ u.a. Ces choix sont fondés sur le fait que l'opérateur $H_{laser}(t)$ est un simple opérateur de multiplication et qu'on dispose d'un schéma stable et précis à l'ordre 2 en δt [18] pour appliquer l'opérateur discrétisé $e^{-i\,\delta t\, H_{rot}}$ à un vecteur en $O(N)$ opérations (ce schéma utilise l'approximation de Cayley $e^{-x} = (1 - x/2)(1 + x/2)^{-1} + O(x^3)$ et une transformée en cosinus, d'où le choix d'une grille uniforme de taille 2^p pour la variable d'espace θ).

Diverses méthodes d'optimisation du champ laser ont été testées. Les méthodes déterministes (gradient conjugué non linéaire et BFGS [12]) se sont avérées inadaptées à ce problème en raison du nombre élevé de minima locaux. En revanche, les méthodes stochastiques (algorithmes génétiques et stratégies évolutionnaires [49]) ont montré leur efficacité dans ce domaine.

Résultats numériques.

Les procédures d'optimisation stochastiques ont mis en évidence plusieurs types de minimiseurs locaux du critère [EC17, EC18, EC20], dont deux ont une structure simple :
- superposition de deux lasers dont l'un a une fréquence double de celle de l'autre ;
- deux lasers de même fréquence et de même amplitude décalés dans le temps d'une demi-période.

La première famille de solutions correspond à un processus d'orientation qui avait été imaginé par les physiciens (voir [19]) ; la simulation numérique n'a servi qu'à optimiser des paramètres. A l'inverse, la deuxième famille de solutions a été mise en évidence par l'optimisation numérique, et a reçue par la suite une interprétation physique. Il s'agit en fait d'un processus d'orientation par *kick* :

1. durant la phase d'allumage des lasers, le champ a la forme d'une impulsion asymétrique soudaine (environ 0.25 ps à mettre en rapport avec la période de rotation de la molécule qui est de l'ordre de 11 ps) qui donne une impulsion à la molécule et la met en rotation ;
2. sur l'intersection des plateaux des deux lasers, le champ total est nul puisque les lasers ont même amplitude et même fréquence mais sont en déphasage de π ; la molécule évolue donc librement.

Pour comprendre intuitivement le mécanisme d'orientation par *kick*, on peut se référer à un modèle classique dans lequel une molécule est représentée par une barre rigide. On suppose qu'à l'instant $t = 0$, les barres représentant les molécules du jet moléculaire sont orientées de façon isotrope et ont chacune un moment angulaire nul. Dans le mécanisme d'orientation par *kick* tout se passe comme si chaque molécule recevait au cours de la phase d'allumage des lasers un impact soudain qui la mettait en rotation. Comme l'intensité de l'impact dépend de l'orientation de cette molécule à $t = 0$, les molécules n'ont pas toutes après l'impact la même vitesse angulaire et l'orientation moyenne $j_{\mathcal{E}} = \langle \cos\theta \rangle$ (moyenne sur les molécules du jet, évaluée à l'instant t) est une fonction du temps qu'on peut chercher à rendre aussi proche de -1 que possible.

Les meilleurs taux d'orientation ($J_1(\mathcal{E}) = -0.23$, $J_2(\mathcal{E}) = -0.82$) ont été obtenus par une succession de *kicks* (*train of kicks*). Ce type de champs permet également de maintenir une certaine orientation sur un intervalle de temps relativement grand (quelques picosecondes).

Signalons qu'un *kick* est une impulsion relativement "facile" à produire puisqu'il "suffit" de séparer le faisceau principal en deux secondaires de même intensité et de les recombiner ensuite après les avoir déphasés d'un multiple impair de π, en jouant sur la différence de longueur des chemins optiques.

2.4 Condensats de Bose-Einstein

Un condensat de Bose-Einstein est un état de la matière dont l'existence a été prédite par A. Einstein dès 1924 mais qui n'a été observé expérimentalement qu'en 1995 (E. Cornell, W. Ketterle, et C. Wieman ont obtenu pour cela le prix Nobel de physique 2001).

Un condensat idéal consiste en un ensemble de N bosons identiques de masse m décrits à tout instant t par une fonction d'onde à N corps $\Psi(t, \vec{x}_1, \cdots, \vec{x}_N)$ de la forme

$$\Psi(t, \vec{x}_1, \cdots, \vec{x}_N) = \prod_{i=1}^{N} \psi(t, \vec{x}_i).$$

Cela signifie que les N bosons peuplent le même état de l'espace de Fock [7]. Un condensat réel peut être décrit en première approximation par une fonction d'onde $\psi(t, \vec{x})$ dont l'évolution est régie par l'équation de Gross-Pitaevskii

$$i\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{1}{2m}\Delta\psi + V_{ext}\psi + \frac{4\pi Na}{m}|\psi|^2\,\psi \tag{77}$$

où V_{ext} désigne un potentiel extérieur permettant de confiner les bosons et a une longueur de diffusion caractérisant les interactions entre ces bosons. En général, le potentiel V_{ext} est un potentiel harmonique isotrope ou non, résultant de l'action d'un champ magnétique :

$$V_{ext}(\vec{x}) = V_{ext}(x, y, z) = \frac{1}{2}m\left(\omega_x^2 x^2 + \omega_y^2 y^2 + \omega_z^2 z^2\right).$$

Dans la plupart des simulations numériques, la résolution de l'équation (77) se fait en utilisant une technique d'*operator splitting* consistant à intégrer séquentiellement sur de petits intervalles de temps

– tantôt l'équation

$$i\frac{\partial\psi}{\partial t} = \left(V_{ext} + \frac{4\pi Na}{m}|\psi|^2\right)\,\psi, \tag{78}$$

– tantôt l'équation

$$i\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{1}{2m}\Delta\psi. \tag{79}$$

En utilisant une grille uniforme en espace comportant 2^p points par directions, on peut intégrer (78) dans l'espace réel, intégrer (79) dans l'espace de Fourier et passer d'un espace à l'autre par transformation de Fourier rapide.

Avec Claude Dion, nous avons proposé dans [EC23] une méthode numérique alternative qui exploite les formes particulières du potentiel V_{ext} et de la nonlinéarité $|\psi|^2\psi$. Par un simple changement de variables, on peut en effet récrire (77) sous la forme

$$i\frac{\partial\psi}{\partial t}(t,x,y,z) = \left[\frac{\omega_x}{\omega_z}H_0(x) + \frac{\omega_y}{\omega_z}H_0(x) + H_0(z)\right]\psi(t,x,y,z) + \lambda|\psi(t,x,y,z)|^2\psi(t,x,y,z) \tag{80}$$

où

$$H_0(x) = -\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}x^2, \qquad H_0(y) = -\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{1}{2}y^2, \qquad H_0(z) = -\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{1}{2}z^2.$$

Notons $(\phi_n)_{n\in\mathbb{N}}$ la base de $L^2(\mathbb{R}^3)$ formée des vecteurs propres de H_0 :

$$H_0\phi_n = E_n\phi_n, \qquad E_n = n + \frac{1}{2}, \qquad \phi_n(x) = \mathcal{H}_n(x)\, e^{-x^2/2},$$

où $\mathcal{H}_n(x)$ désigne le n-ième polynôme d'Hermite, et construisons une approximation de Galerkin de l'équation (80) en prenant comme espace d'approximation l'espace $\mathcal{X}_\mathcal{I}$ engendré par les fonctions

$$\left(\phi_{n_x}(x)\phi_{n_y}(y)\phi_{n_z}(z)\right)_{(n_x,n_y,n_z)\in\mathcal{I}}$$

où $\mathcal{I}$ est un sous-ensemble de cardinal fini de $\mathbb{N}^3$. En notant

$$\psi_\mathcal{I}(t,x,y,z) = \sum_{(n_x,n_y,n_z)\in\mathcal{I}} c_{n_x n_y n_z}(t)\phi_{n_x}(x)\phi_{n_y}(y)\phi_{n_z}(z)$$

la solution approchée ainsi obtenue, on voit que $C = [c_{n_x n_y n_z}]$ vérifie

$$i\frac{dC}{dt}(t) = hC(t) + \lambda F(C(t)) \tag{81}$$

où

$$[hC]_{n_x n_y n_z} = E_{n_x n_y n_z} c_{n_x n_y n_z}, \qquad E_{n_x n_y n_z} = \frac{\omega_x}{\omega_z}\left(n_x + \frac{1}{2}\right) + \frac{\omega_y}{\omega_z}\left(n_y + \frac{1}{2}\right) + \left(n_z + \frac{1}{2}\right)$$

et

$$[F(C)]_{n_x n_y n_z} = \int_{\mathbb{R}^3} |\psi_\mathcal{I}(x,y,z)|^2\psi_\mathcal{I}(x,y,z)\ \phi_{n_x}(x)\ \phi_{n_y}(y)\ \phi_{n_z}(z)\, dx\, dy\, dz. \tag{82}$$

L'intérêt de cette approche réside dans plusieurs points :

- le système (81) est un système Hamiltonien ; pour voir cela il suffit de séparer les $c_{n_x n_y n_z}$ en parties réelles et parties imaginaires, les premières s'interprétant comme des moments, les secondes comme des positions. On peut donc utiliser des schémas en temps symplectiques si on souhaite étudier le système en temps long ;
- il n'est pas nécessaire d'utiliser une méthode d'intégration numérique *approchée* pour évaluer la composante non linéaire (82) ; en effet, si on utilise des points d'intégrations de Gauss-Hermite bien choisis, on peut intégrer *exactement* (à la précision machine près) les formules (82). Une telle situation se rencontre rarement dans la mise en œuvre de méthodes spectrales [9].

Plusieurs choix pour l'ensemble $\mathcal{I}$ sont possibles. Dans [EC23] nous nous sommes limités à des bases tensorielles $\mathcal{I} = [0, N_x]\times[0, N_y]\times[0, N_z]$ mais des choix plus astucieux permettent de réduire la taille de la base sans perdre de précision, par exemple l'utilisation d'un cut-off en énergie :

$$\mathcal{I} = \left\{(n_x, n_y, n_z) \in \mathbb{N}^3, \quad E_{n_x n_y n_z} \leq E_{cut\,off}\right\}.$$

Dans [EC23], nous avons testé cette méthode sur deux *benchmarks* classiques (respiration du condensat et modes ciseaux [31]). Dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire Aimé Cotton d'Orsay, nous allons maintenant l'appliquer à la simulation d'un système de deux équations de Gross-Pitaevskii couplées. Il s'agit d'étudier l'interaction entre un condensat d'atomes de Césium ou de Rubidium et un condensat de molécules diatomiques de la même espèce.

3 Du microscopique au macroscopique

La section 3.1 a pour objet le lien entre les simulations de dynamique moléculaire et le calcul de grandeurs thermodynamiques macroscopiques.

La section 3.2 synthétise des travaux sur les modèles de continuum polarisable permettant de calculer des grandeurs macroscopiques relatives à une espèce chimique en solution sans prendre en compte explicitement les molécules de solvant.

Comme mentionné dans l'introduction, le passage direct du niveau atomique au niveau macroscopique n'est possible que si la matière ne s'organise pas en sous-structures mésoscopiques. Dans ce dernier cas, des modèles hiérarchiques ou multi-échelles sont nécessaires. La section 3.3 est consacrée à l'analyse d'un modèle multi-échelle décrivant la rhéologie d'une suspension concentrée.

3.1 Calcul de moyennes dans des ensembles thermodynamiques

La chimie quantique permet aujourd'hui de calculer les états stationnaires de systèmes moléculaires de quelques centaines d'atomes, et de simuler l'évolution (dynamique moléculaire *ab initio*) de systèmes comportant quelques dizaines d'atomes sur une échelle de temps de l'ordre de quelques picosecondes. En utilisant des potentiels empiriques (dynamique moléculaire classique), on parvient au prix d'une perte de fiabilité des résultats à simuler le comportement d'un assemblage de quelques millions d'atomes sur quelques dizaines de nanosecondes.

Ces ordres de grandeurs sont compatibles avec l'étude de certains phénomènes microscopiques (stockage d'information dans un *quantum dot* en nano-électronique) mais restent très éloignés de ceux relatifs aux systèmes macroscopiques (rappelons qu'un gramme d'eau contient environ 10^{23} atomes). En fait, l'exploitation de résultats de simulation moléculaire nécessite la plupart du temps le recours à la physique statistique [7], qui permet, sous l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local,

1. de montrer qu'on peut décrire le système à l'échelle macroscopique à l'aide d'un petit nombre de champs macroscopiques (masse volumique, vitesse, énergie interne, température, tenseur des contraintes, entropie, polarisation, ...) ;
2. d'exprimer les valeurs de ces champs en chaque point de l'espace macroscopique comme des moyennes sur un ensemble de configurations microscopiques ;
3. et, parfois, d'exhiber des lois permettant de relier entre eux les champs macroscopiques.

Dans certains cas, notamment celui des gaz peu denses composés d'un petit nombre d'espèces chimiques, il est relativement simple de mettre en œuvre le programme de la physique statistique car on peut considérer chaque molécule comme pratiquement isolée. En calculant le spectre énergétique d'une molécule de chaque espèce et en effectuant des moyennes statistiques, on peut obtenir par exemple une bonne approximation de la capacité calorifique ou du spectre infrarouge du gaz en fonction de la température et de la pression.

En phase condensée (solide ou liquide), les interactions intermoléculaires sont plus importantes et on ne peut plus se contenter d'extrapoler des résultats obtenus sur une molécule isolée. Pour calculer des grandeurs thermodynamiques (par exemple des énergies libres de solvatation) ou des lois de comportement thermo-mécaniques qui aient un sens, il faut effectuer des moyennes sur l'espace des phases d'un système microscopique comprenant un grand nombre d'atomes.

La plupart des simulations de dynamique moléculaire utilisent des conditions aux bords périodiques (voir figure 6) pour minimiser les effets de surface et empêcher le système de s'évaporer. Tout se passe alors comme si les N atomes qui sont à tout instant dans la cellule de référence se déplaçaient sur un tore $\mathcal{T}$ de dimension 3, de volume $V = L_x L_y L_z$. On peut par ailleurs supposer nulle l'impulsion totale des N atomes de la cellule de référence (il suffit pour cela de considérer un référentiel qui se déplace à la vitesse macroscopique, vitesse constante à l'échelle des temps moléculaires). L'espace des phases du système microscopique s'écrit alors $\mathcal{T}^N \times \mathcal{P}_N$ où $\mathcal{P}_N = \left\{ \{\bar{p}_k\}_{1 \le k \le N} \in \mathbb{R}^{3N}, \; \sum_{k=1}^{N} \bar{p}_k = 0 \right\}$, et le mouvement des atomes est régi par le système dynamique d'Hamiltonien

$$H_N(q,p) = \sum_{k=1}^{N} \frac{\bar{p}_k^2}{2m_k} + V_N(\bar{x}_1, \cdots \bar{x}_N)$$

où $q = \{\bar{x}_k\} \in \mathcal{T}^N$ désignent les positions et $p = \{\bar{p}_k\} \in \mathcal{P}_N$ les impulsions des atomes de la cellule de référence, m_k la masse de l'atome k et $V_N(\bar{x}_1, \cdots \bar{x}_N)$ un potentiel d'interaction. Selon la taille du système et les moyens de calcul disponibles, le potentiel V_N peut être calculé *ab initio* ou approché par une expression analytique empirique. Notons bien qu'il faut dans tous les cas prendre en compte non seulement les atomes présents dans la cellule de référence, mais aussi toutes leurs images sur le réseau.

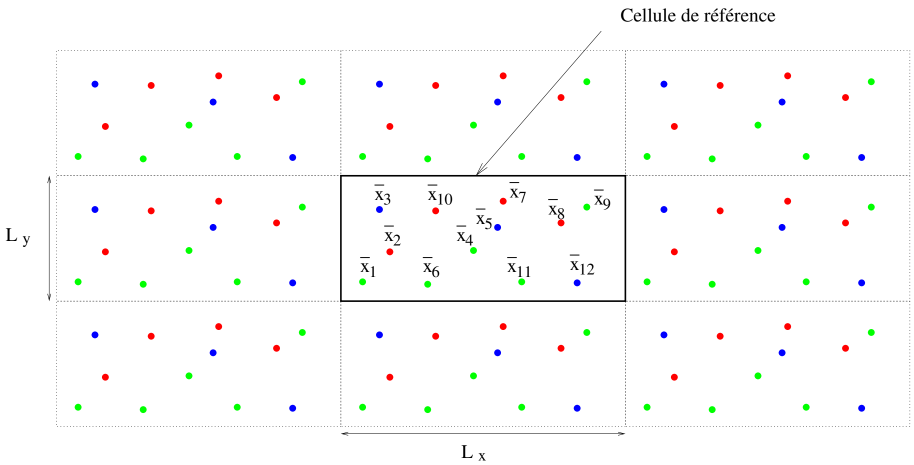

FIG. 6 – Dynamique moléculaire avec conditions aux limites périodiques

Supposons maintenant que la grandeur macroscopique $\mathcal{A}$ qu'on souhaite calculer (voir [1, 23] pour des exemples précis) puisse être obtenue en calculant pour N grand la moyenne de l'observable microscopique $A_N(q,p)$, fonction des positions q et des impulsions p des atomes de la cellule de référence. La valeur moyenne de l'observable est donnée par

$$\langle A_N \rangle_\mu = \int_{\mathcal{T}^N \times \mathcal{P}_N} A_N(q,p)\, d\mu \tag{83}$$

où μ est une mesure sur $\mathcal{T}^N \times \mathcal{P}_N$ qui dépend de l'ensemble thermodynamique dans lequel on effectue le calcul. Ainsi $\mu = \mu_{mc}$ dans l'ensemble microcanonique NVE (nombre de particules N, volume V et énergie E constants) où μ_{mc} désigne la mesure invariante sur la variété $H_N^{-1}(E)$, et

$$d\mu = d\mu_c = \frac{1}{Z_c(N,V,T)} \exp(-H_N(q,p)/k_B T)\, dq\, dp$$

dans l'ensemble canonique NVT (nombre de particules N, volume V et température T constants). Dans la formule ci-dessus, $Z_c(N,V,T)$ est la fonction de partition de l'ensemble canonique

$$Z_c(N,V,T) = \int_{\mathcal{T}^N \times \mathcal{P}_N} \exp(-H_N(q,p)/k_B T)\, dq\, dp,$$

k_B désignant la constante de Boltzmann (rappelons que $\mathcal{T}$ est un tore de volume V). On peut aussi définir de façon similaire (voir [23] par exemple) des moyennes dans l'ensemble thermodynamique NPT (nombre de particules N, pression P et température T constants), dans l'ensemble grand canonique μPT (potentiel chimique μ, pression P et température T constants), ... Notons que tous les ensembles thermodynamiques sont équivalents lorsque le nombre de particules N tend vers l'infini (l'échelle macroscopique $N \sim 10^{23}$ est dans ce contexte une bonne approximation de l'infini) mais que ce n'est pas le cas pour un nombre N fini. Ainsi par exemple, l'énergie par atome $E = H_N(p,q)/N$ est constante pour tous les états accessibles dans l'ensemble NVE mais fluctue autour d'une valeur moyenne dans l'ensemble NVT avec une amplitude relative qui tend vers zéro en $N^{-1/2}$ lorsque N tend vers l'infini. Dans les simulations, N se situe à l'heure actuelle dans la fourchette $10^4 - 10^9$ et les fluctuations se sont pas toujours négligables ; le choix de l'ensemble thermodynamique dans lequel on effectue la simulation n'est donc pas neutre.

Deux approches peuvent être utilisées pour évaluer numériquement les intégrales du type (83) :
- l'approche Monte Carlo d'une part,
- l'approche dynamique moléculaire d'autre part.

Ces dernières exploitent le caractère ergodique (supposé, voir paragraphe suivant) du système Hamiltonien régissant le mouvement des atomes. Sous l'hypothèse d'ergodicité, on a en effet pour toute presque toute donnée initiale $(q_0, p_0) \in \mathcal{T}^N \times \mathcal{P}_N$ d'énergie E

$$\langle A_N \rangle_{\mu_{mc}} = \lim_{T \to +\infty} \frac{1}{T} \int_0^T A_N(q(t), p(t))\, dt \tag{84}$$

où $(q(t), p(t))$ est la trajectoire sur $\mathcal{T}^N \times \mathcal{P}_N$ issue de (q_0, p_0) obtenue en intégrant le système dynamique Hamiltonien

$$\left\{ \begin{array}{l} \dfrac{dq}{dt}(t) = \dfrac{\partial H_N}{\partial p}(q(t), p(t)) \\ \dfrac{dp}{dt}(t) = -\dfrac{\partial H_N}{\partial q}(q(t), p(t)), \end{array} \right.$$

qui s'écrit aussi

$$\left\{ \begin{array}{l} \dfrac{d\bar{x}_k}{dt}(t) = \dfrac{\bar{p}_k(t)}{m_k} \\ \dfrac{d\bar{p}_k}{dt}(t) = -\nabla_{\bar{x}_k} V_N(\bar{x}_1(t), \cdots, \bar{x}_N(t)). \end{array} \right. \tag{85}$$

Ceci permet de calculer des moyennes thermodynamiques dans l'ensemble NVE. Notons que l'impulsion totale $P(t) = \sum_{k=1}^{N} \bar{p}_k(t)$ est bien conservée (égale à zéro) par la dynamique (85), du moins pour des systèmes isolés qui vérifient la condition d'invariance par translation, et que la trajectoire $(q(t), p(t))$ reste donc spontanément sur $\mathcal{T}^N \times \mathcal{P}_N$. Signalons aussi qu'il semble possible de modifier le système dynamique (85) en ajoutant des degrés de liberté supplémentaires (thermostats de Nosé-Hoover, barostats d'Andersen ...) afin que les trajectoires échantillonnent l'espace des phases avec la densité de probabilité correspondant à l'ensemble NVT ou NPT [23].

Revenons maintenant sur l'hypothèse d'ergodicité. A notre connaissance, cette hypothèse n'est montrée pour aucun système moléculaire non trivial, mais les tests numériques tendent à montrer qu'elles est vérifiée en pratique : pour presque toute donnée initiale $(q_0, p_0) \in \mathcal{T}^N \times \mathcal{P}_N$, la trajectoire $(q(t), p(t))$ semble échantillonner l'hypersurface de $\mathcal{T}^N \times \mathcal{P}_N$ d'énergie constante égale à $H_N(q_0, p_0)$. Remarquons que ceci implique en particulier qu'il n'y ait pas d'autre invariant que l'énergie et l'impulsion totale. Ce sont les conditions aux bords périodiques qui font que le moment cinétique $L = \sum_{k=1}^{N} \bar{x}_k \times \bar{p}_k$ n'est pas conservé ; sans cela, le moment cinétique serait évidemment une constante du mouvement pour un système moléculaire isolé, et il faudrait lui réserver le même sort qu'à l'impulsion.

Avec François Castella, Philippe Chartier, Erwan Faou, Claude Le Bris, Frédéric Legoll et Gabriel Turinici, nous avons monté un groupe de travail (financé par une Action de Recherche Coopérative de l'INRIA) sur le thème de l'analyse numérique des méthodes de la dynamique moléculaire.

Notre premier résultat (articles [EC26, EC27], en préparation) concerne le calcul par dynamique moléculaire de moyennes dans l'espace des phases. Pour l'établir, nous nous sommes placés dans le cadre des systèmes Hamiltoniens intégrables [3] ; ce cadre est trop restrictif pour s'appliquer directement aux systèmes Hamiltoniens issus de la dynamique moléculaire, mais permet d'avancer dans la compréhension du problème (des tests numériques ont montré que les résultats théoriques obtenus pour les systèmes intégrables étaient susceptibles d'être valables dans un cadre plus large).

Considérons donc un système Hamiltonien intégrable sur $\mathbb{R}^d \times \mathbb{R}^d$, d'Hamiltonien $H(q,p)$ analytique réel et dont les surfaces d'isoénergie sont compactes (i.e. $H^{-1}(E)$ est compact dans $\mathbb{R}^d \times \mathbb{R}^d$ pour tout $E \in \mathbb{R}$). Soit $A(q,p)$ une observable et $(I_1(q,p), \cdots, I_d(q,p))$ un ensemble de d invariants en involution. La condition d'ergodicité implique alors (voir [3] et [EC27]) que pour presque toute donnée initiale $(q_0, p_0) \in \mathbb{R}^d \times \mathbb{R}^d$,

$$\langle A \rangle_{\mu_{\alpha_1, \cdots, \alpha_d}} = \lim_{T \to +\infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(q(t), p(t))\, dt \tag{86}$$

où $(q(t), p(t))$ est la trajectoire du système Hamiltonien (85) issue de (q_0, p_0), où $\alpha_k = I_k(q_0, p_0)$, et où $\mu_{\alpha_1, \cdots, \alpha_d}$ représente la mesure invariante sur la variété

$$S_{q_0, p_0} = \left\{ (q,p) \in \mathbb{R}^d \times \mathbb{R}^d, \quad I_k(q,p) = \alpha_k, \quad \forall k \in |[1, d]| \right\}.$$

Pour exploiter la formule (86) à des fins de calcul numérique, il faut choisir :
- un temps total de simulation T,
- un schéma de discrétisation du système Hamiltonien et un pas de temps δt (supposé constant dans cette étude).

Ce sont là deux sources d'erreurs. Pour que le calcul soit précis, il faut *a priori* que T soit grand et δt petit. Une façon d'estimer l'erreur consisterait à analyser dans un premier temps l'erreur due au fait qu'on arrête le calcul à l'instant T (dans cette étape on raisonne avec la trajectoire exacte), puis à évaluer dans un deuxième temps la différence entre l'intégrale

$$\frac{1}{T}\int_0^T A(q(t),p(t))\,dt \tag{87}$$

et l'approximation de cette intégrale obtenue à partir de la trajectoire numérique, en comparant cette dernière avec la trajectoire exacte.

Cependant, comme on ne cherche pas à simuler une trajectoire, mais seulement à échantillonner la surface $S(q_0,p_0)$, on peut penser qu'il n'est pas indispensable que la trajectoire numérique reste proche de la trajectoire exacte, et que l'erreur globale estimée par la méthode décrite ci-dessus risque de ce fait d'être bien supérieure à l'erreur commise en réalité. Nous avons donc suivi une autre voie basée sur l'utilisation de résultats récents [28] sur les schémas symplectiques[18]. On adoptera les notations suivantes :

- $\Phi(t)$: flot associé à l'Hamiltonien H ; la trajectoire issue de (q_0,p_0) est donc donnée par $(q(t),p(t)) = \Phi(t)\cdot(q_0,p_0)$
- $\Phi_{\delta t}$: flot du schéma numérique pour un pas de temps δt ; on notera r_0 l'ordre du schéma.

Si le schéma est symplectique, alors pour tout $r \geq r_0$, il existe $\delta t_{max} > 0$ tel que pour tout $0 \leq \delta t \leq \delta t_{max}$, il existe des fonctions H_{r_0+1}, ..., H_{r+1} définies sur $\mathbb{R}^d \times \mathbb{R}^d$ telles que si $\widetilde{\Phi}(t)$ désigne le flot de l'Hamiltonien modifié

$$\widetilde{H}(q,p) = H(q,p) + \delta t^{r_0} H_{r_0+1}(q,p) + \cdots + \delta t^r H_{r+1}(q,p),$$

on a l'estimation

$$\Phi_{\delta t}\cdot(q,p) = \widetilde{\Phi}(\delta t)\cdot(q,p) + O(\delta t^{r+1}),$$

où le reste $O(\delta t^{r+1})$ est uniforme en (q,p) lorsque (q,p) varie dans un compact de $\mathbb{R}^d \times \mathbb{R}^d$. La preuve du résultat ci-dessus peut être lue dans [28].

En résumé, pour $r \geq r_0$ (aussi grand qu'on veut) on peut construire, pour δt assez petit,un Hamiltonien modifié $\widetilde{H}$ tel que le flot numérique $\Phi_{\delta t}$ soit proche à l'ordre r du flot exact de $\widetilde{H}$. L'idée consiste alors à estimer

1. dans un premier temps l'erreur entre la moyenne *spatiale* $\langle A\rangle_{\mu_{\alpha_1,\cdots,\alpha_d}}$ et la moyenne *spatiale* $\langle A\rangle_{\widetilde{\mu}_{\widetilde{\alpha}_1,\cdots,\widetilde{\alpha}_d}}$ où $\widetilde{\mu}_{\widetilde{\alpha}_1,\cdots,\widetilde{\alpha}_d}$ est la mesure invariante sur le tore invariant de l'Hamiltonien $\widetilde{H}$ qui contient la donnée initiale (q_0,p_0). Notons que la théorie KAM [3] garantit l'existence de ce tore invariant pour δt petit sous des hypothèses d'analyticité des perturbations H_{r_0+1}, ..., H_{r+1} ;
2. et dans un deuxième temps, l'erreur entre la moyenne *spatiale* $\langle A\rangle_{\widetilde{\mu}_{\widetilde{\alpha}_1,\cdots,\widetilde{\alpha}_d}}$ et la moyenne *temporelle* calculée à l'aide du schéma numérique.

L'intérêt de cette approche est que l'erreur entre la trajectoire numérique et la trajectoire exacte pour l'Hamiltonien $\widetilde{H}$ croît en $T\,\delta t^r$ (cette propriété des schémas symplectiques peut être lue dans [28]) et peut donc être rendue négligeable devant les autres termes composant l'erreur totale en prenant par exemple $r = 4r_0$.

[18] Le schéma *velocity Verlet* [23] utilisé dans la quasi-totalité des simulations de dynamique moléculaire est effectivement symplectique.

Sous des hypothèses mathématiques qui ne sont pas détaillées ici (voir [EC26,EC27]), nous montrons que

$$\left| \langle A \rangle_{\mu_{\alpha_1,\cdots,\alpha_d}} - \frac{1}{N_{max}+1} \sum_{n=0}^{N_{max}} A(q_n,p_n) \right| \leq C \left(\frac{1}{T} + \delta t^{r_0} \right) \tag{88}$$

où $T = N_{max}\,\delta t$, où $(q_n,p_n)_{n\in[|0,N_{max}|]}$ désigne la trajectoire numérique et où C est une constante qui dépend de l'observable A, de l'Hamiltonien H, et du schéma d'intégration (mais pas de T et de δt). Il est possible d'accroître l'ordre de convergence de l'erreur due à la finitude de T en filtrant le signal $t \mapsto A(q(t),p(t))$. On obtient ainsi pour des poids $w_n^{k,N_{max}}$ bien choisis

$$\left| \langle A \rangle_{\mu_{\alpha_1,\cdots,\alpha_d}} - \frac{1}{N_{max}+1} \sum_{n=0}^{N_{max}} w_n^{k,N_{max}} \, A(q_n,p_n) \right| \leq \frac{C_1(k,r_0)}{T^k} + C_2(k,r_0)\,\delta t^{r_0}. \tag{89}$$

L'estimation d'erreur (89) est optimale en ce sens que pour une collection d'oscillateurs harmoniques non couplés (pour presque tout choix de paramètres, un tel système vérifie toutes les hypothèses sous lesquelles nous savons prouver les inégalités (88) et (89), voir [EC27]), l'erreur varie bien en $\frac{C_1(k,r_0)}{T^k} + C_2(k,r_0)\,\delta t^{r_0}$; il en est de même pour le problème de Kepler à deux corps. Notons que les tests numériques montrent que la constante $C_1(k,r_0)$ croît rapidement avec k (pour un système et un coût de calcul donnés, il existe en fait une valeur optimale de k).

Les systèmes Hamiltoniens issus de la dynamique moléculaire ne sont pas intégrables et notre résultat théorique ne s'applique donc pas à ces systèmes. Nous avons cependant vérifié sur quelques exemples simples (problème de Kepler à trois corps, une particule dans un double puits de potentiel en 2D) que les estimations d'erreur (88) et (89) restaient valides sur des systèmes Hamiltoniens non intégrables, et que le cadre d'application de notre résultat semble donc pouvoir être étendu.

Terminons cette section par deux remarques :

1. les systèmes moléculaires de grande taille (comme les protéines) évoluent sur une surface de potentiel qui présente de nombreux “bassins”, un bassin étant défini comme une zone de la surface de potentiel dans laquelle le système séjourne en moyenne un laps de temps important à l'échelle des temps moléculaires avant que ne se produise une transition rapide vers un autre bassin. Les techniques de dynamique moléculaire présentées ici sont efficaces pour échantillonner un bassin, mais pas l'intégralité de la surface de potentiel. En effet, pour une condition initiale et un temps total de simulation donnés, certains bassins risquent d'être sur-échantillonnés alors que d'autres n'auront pas été visités ;
2. il serait intéressant pour les applications d'étendre le résultat que nous avons obtenu pour les simulations dans l'ensemble microcanonique NVE aux simulations dans l'ensemble canonique NVT.

Des travaux sont en cours dans ces deux directions.

3.2 Modèles de continuum

La plupart des réactions chimiques ou biochimiques se déroulent en phase liquide et de nombreuses preuves expérimentales confirment que les effets de solvant jouent un rôle crucial dans ces processus. Il est donc fondamental de parvenir à modéliser le comportement de la phase liquide à l'échelle moléculaire. Pour modéliser une molécule solvatée dans un cadre quantique, la première idée consiste à effectuer un calcul *ab initio* sur une *supermolécule*, c'est-à-dire sur un système moléculaire formé de la molécule de soluté et des quelques molécules de solvant qui l'entourent (Fig. 7). Mais cette méthode atteint vite ses limites car la présence d'interactions à longue portée fait qu'il est nécessaire de considérer un grand nombre de molécules de solvant pour obtenir un résultat réaliste, ce qui fait rapidement exploser les temps de calcul.

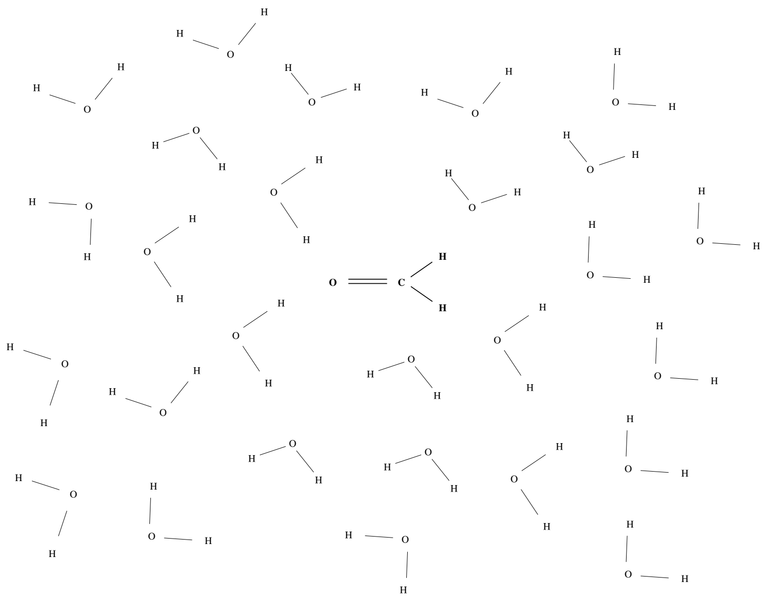

FIG. 7 – H_2CO en solution aqueuse : modèle de la supermolécule.

En utilisant des potentiels empiriques plutôt que des potentiels issus de calculs quantiques, on peut certes simuler des systèmes de plusieurs millions d'atomes mais avec une grande incertitude sur la qualité des résultats, surtout si des réactions chimiques se produisent dans le système. En outre, on ne peut pas simuler par ce procédé des phénomènes mettant explicitement en jeu les électrons (propriétés optiques, magnétiques, ...).

Les méthodes de continuum (Fig. 8) fournissent une alternative aux techniques de la supermolécule quantique et de la dynamique moléculaire classique. Elles consistent à considérer que l'ensemble des molécules de solvant peut être modélisé par un continuum diélectrique qui agit sur la molécule de soluté en modifiant les interactions électrostatiques entre les charges qu'elle porte. Dans le modèle du continuum standard (le plus simple et le plus utilisé), la molécule de soluté est ainsi placée dans une cavité Ω représentant le "volume" qu'elle occupe, le reste de l'espace étant constitué d'un diélectrique linéaire, homogène et isotrope de constante diélectrique égale à la constante diélectrique macroscopique du solvant à fréquence nulle (qui vaut par exemple 78.6 pour l'eau à 298 K).

L'énergie d'interaction entre deux distributions de charge ρ_1 et ρ_2 portées par la molécule de soluté, qui s'écrit

$$D(\rho_1, \rho_2) = \int_{\mathbb{R}^3} \rho_1 \phi_2 = \int_{\mathbb{R}^3} \rho_2 \phi_1, \quad \text{avec } -\Delta\phi_k = 4\pi\rho_k$$

dans le vide, s'écrit dans ce contexte

$$E_s(\rho_1, \rho_2) = \int_{\mathbb{R}^3} \rho_1 V_2 = \int_{\mathbb{R}^3} \rho_2 V_1,$$

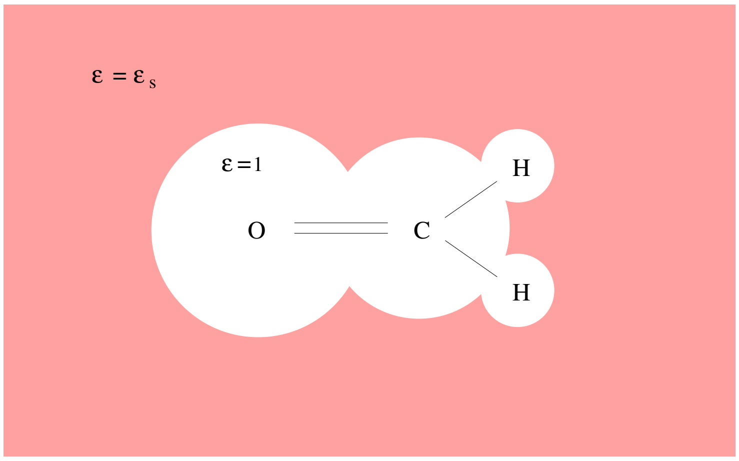

FIG. 8 – H_2CO en solution aqueuse : modèle du continuum.

avec

$$-\mathrm{div}\,(\epsilon \nabla V_k) = 4\pi \rho_k \tag{90}$$

où

$$\epsilon(x) = \begin{cases} 1 & \text{si } x \in \Omega, \\ \epsilon_s & \text{si } x \in \mathbb{R}^3 \setminus \bar{\Omega}. \end{cases}$$

Cela modifie l'équilibre électrostatique de la molécule et donc sa géométrie et ses propriétés.

En introduisant l'énergie, dite de champ de réaction,

$$E_r(\rho_1, \rho_2) = E_s(\rho_1, \rho_2) - D(\rho_1, \rho_2) \tag{91}$$

l'énergie de Hartree-Fock (11) et l'énergie d'interaction internucléaire s'écrivent ainsi pour une molécule solvatée

$$\mathcal{E}_s^{HF}(\Phi) = \mathcal{E}^{HF}(\Phi) - E_r\left(\sum_{k=1}^{M} z_k \delta_{\bar{x}_k}, \rho_\Phi\right) + \frac{1}{2} E_r\,(\rho_\Phi, \rho_\Phi) \tag{92}$$

et

$$\sum_{1 \leq k < l \leq M} \frac{z_k\, z_l}{|\bar{x}_k - \bar{x}_l|} + E_r\left(\sum_{k=1}^{M} z_k \delta_{\bar{x}_k}, \sum_{k=1}^{M} z_k \delta_{\bar{x}_k}\right) \tag{93}$$

(voir section 1.1 pour les notations).

Bien que ces modèles puissent paraître un peu frustes au regard des modèles purement quantiques utilisés en phase gazeuse, ils donnent généralement de bons résultats, au moins sur des propriétés qualitatives, des tendances. Ils permettent en particulier de calculer avec une précision acceptable divers phénomènes liés à la solvatation comme des modifications de conformation ou de configuration, des *shifts* dans le spectre, des polarisabilités, ainsi que des énergies de solvatation.

Signalons qu'on peut utiliser des modèles mixtes supermolécule/continuum [34] dans lesquels on place dans la cavité la molécule de solvant ainsi que quelques molécules de soluté qu'on traite par un modèle quantique. Cela permet notamment de mieux prendre en compte certaines interactions spécifiques comme les liaisons hydrogènes, mais également de pouvoir simuler des réactions chimiques entre soluté et solvant. D'un point de vue technique, une des difficultés engendrées par l'utilisation d'un tel modèle dans un calcul dynamique ou simplement d'optimisation de géométrie, concerne l'échange de molécules entre la cavité et le continuum.

Ma contribution à l'étude numérique des modèles de continuum a eu lieu dans le cadre d'une collaboration avec B. Mennucci et J. Tomasi (Université de Pise) et a porté sur trois aspects :

1. la prise de compte du phénomène d'*escaped charge* ;
2. 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) ;
3. 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 (la difficulté de ce problème vient du fait que la cavité moléculaire se déforme lorsqu'on déplace les noyaux).

Les méthodes numériques que nous avons développées ont été programmées dans le logiciel Gaussian [24]. Ces méthodes nécessitent la résolution d'équations intégrales posées sur la surface de la cavité. Pour certains calculs, nous avons utilisé le mailleur BLMOL [41], développé à l'INRIA au sein du projet Gamma, pour mailler la surface moléculaire.

Phénomène d'*escaped charge*

Pour évaluer les termes de la forme $E_r(\rho_1,\rho_2)$ apparaissant dans les expressions (92) et (93), les chimistes utilisaient généralement la formule suivante

$$E_r^{PCM}(\rho_1,\rho_2) = \int_\Gamma \sigma_1^{PCM}\phi_2$$

où $\Gamma = \partial\Omega$ désigne la surface de la cavité, $\phi_k = \rho_k \star \dfrac{1}{|x|}$ le potentiel généré dans le vide par la distribution de charge ρ_k, et σ_1^{PCM} la densité de charge surfacique solution de l'équation intégrale

$$\left(2\pi\frac{\epsilon_s+1}{\epsilon_s-1} - D^*\right)\sigma_1^{PCM} = \frac{\partial\phi_1}{\partial n}$$

posée sur Γ ; $\dfrac{\partial\phi_1}{\partial n}$ représente la dérivée normale sortante de ϕ_1 et D^* l'opérateur intégral défini par

$$\forall x\in\Gamma, \qquad (D^*\sigma)(x) = \int_\Gamma \sigma(y)\,\frac{\partial}{\partial n_x}\left(\frac{1}{|x-y|}\right)\,dy.$$

Cette formule est exacte (i.e. $E_r^{PCM}(\rho_1,\rho_2) = E_r(\rho_1,\rho_2)$) lorsque ρ_1 est à support dans Ω, ce qui est effectivement le cas pour la distribution de charge représentant les noyaux mais pas pour la distribution ρ_Φ représentant les électrons qui est, elle, à support dans $\mathbb{R}^3$. Dans certains cas, ρ_Φ est essentiellement localisée dans Ω et l'erreur commise en remplaçant $E_r(\rho_\Phi,\rho_\Phi)$ par $E_r^{PCM}(\rho_\Phi,\rho_\Phi)$ est négligeable. Dans d'autres cas, en particulier pour les ions négatifs, l'erreur commise n'est pas acceptable. Comme le calcul de la valeur exacte de $E_r(\rho_\Phi,\rho_\Phi)$ requiert des calculs dans $\mathbb{R}^3$ et non plus seulement sur l'interface Γ, les chimistes préféraient avoir recours à des méthodes *ad hoc* pour tenter de prendre en compte l'*escaped charge*. Dans [EC16], nous avons proposé de remplacer E_r^{PCM} par

$$E_r^{IEF}(\rho_1,\rho_2) = \int_\Gamma \sigma_1^{IEF}\phi_2$$

où la distribution de charge surfacique σ_1^{IEF} est solution de

$$\left(2\pi\frac{\epsilon_s+1}{\epsilon_s-1}-D\right)S\sigma_1^{IEF}=(-2\pi+D)\,\phi_1$$

et où les opérateurs intégraux S et D sont définis respectivement par

$$\forall x\in\Gamma,\qquad (S\sigma)\,(x)=\int_\Gamma\frac{\sigma(y)}{|x-y|}\,dy$$

et

$$\forall x\in\Gamma,\qquad (D\sigma)\,(x)=\int_\Gamma\sigma(y)\,\frac{\partial}{\partial n_y}\left(\frac{1}{|x-y|}\right)\,dy.$$

L'énergie $E_r^{IEF}(\rho_1,\rho_2)$ coïncide avec l'énergie $E_r(\rho_1,\rho_2)$ si ρ_1 est à support dans Ω ; mais en outre et contrairement à E_r^{PCM}, la fonctionnelle bilinéaire E_r^{IEF} est symétrique (cette propriété est vérifiée par la fonctionnelle "exacte" E_r), et on dispose de bornes sur l'erreur :

$$E_r^{IEF}(\rho,\rho)-\frac{\epsilon_s-1}{\epsilon_s}\left[\frac{6}{5}\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3}\rho_{max}^{1/3}Q_{ext}^{5/3}-\langle S^{-1}\phi_{ext},\phi_{ext}\rangle_\Gamma\right]\le E_r(\rho,\rho)\le E_r^{IEF}(\rho,\rho)$$

où $Q_{ext}=\int_{\mathbb{R}^3\setminus\Omega}\rho$, $\rho_{max}=\sup_{\mathbb{R}^3\setminus\Omega}|\rho|$ et $\phi_{ext}=\rho|_{\mathbb{R}^3\setminus\Omega}\star\frac{1}{|x|}$. L'inégalité est optimale (il y a égalité entre les trois termes) si la distribution de charge ρ est à support dans Ω. On peut montrer qu'en pratique (voir [EC16]), on peut estimer la borne inférieure à l'aide de calculs effectués sur l'interface Γ exclusivement. En outre, les tests numériques ont montré qu'on diminue l'erreur d'un à deux ordres de grandeur en approchant $E_r(\rho,\rho)$ par $E_r^{IEF}(\rho,\rho)$ plutôt que par $E_r^{PCM}(\rho,\rho)$ (même en tenant compte des corrections *ad hoc* utilisées par les chimistes).

Solutions ioniques et solvant anisotropes

Avec Benedetta Mennucci, nous étendons dans [EC05] le calcul des énergies de champ de réaction par méthodes intégrales à des généralisations du modèle de continuum polarisable adaptées aux cadres des solutions ioniques et des solvants anisotropes.

Les solutions ioniques sont des solutions comportant des ions mobiles qui ont pour effet d'écranter les potentiels électrostatiques. Ce sont de bons modèles pour traiter la plupart des solvants intervenant en biologie, et en particulier les liquides physiologiques.

Une solution ionique peut être décrite par un modèle de continuum dans lequel l'équation de Poisson (90) est remplacée par l'équation de Poisson-Bolzmann [33]. On se limite ici à la forme linéarisée de cette équation [61] qui s'applique aux solutions ioniques faiblement chargées en ions et qui s'écrit

$$-\mathrm{div}\,(\epsilon\nabla V_k)+\epsilon\kappa^2V_k=4\pi\rho_k \tag{94}$$

avec

$$\epsilon(x)=\left\{\begin{array}{ll}1 & \text{si } x\in\Omega,\\ \epsilon_s & \text{si } x\in\mathbb{R}^3\setminus\bar\Omega,\end{array}\right.\qquad\text{et}\qquad \kappa(x)=\left\{\begin{array}{ll}0 & \text{si } x\in\Omega,\\ \kappa_s & \text{si } x\in\mathbb{R}^3\setminus\bar\Omega.\end{array}\right.$$

La constante κ_s rend compte de l'intensité de l'effet d'écran ; $1/\kappa_s$ est la longueur de Debye [33]. Le potentiel V solution de cette équation pour une charge ponctuelle q placée au centre d'une cavité de rayon R est donné par l'expression analytique

$$V(x) = \begin{cases} \dfrac{q}{|x|} + \dfrac{q}{\epsilon(1+\kappa R)R} - \dfrac{q}{R} & \text{si } |x| < R, \\[2ex] \dfrac{q\, e^{-\kappa(|x|-R)}}{\epsilon(1+\kappa R)|x|} & \text{si } |x| \geq R. \end{cases}$$

Cette expression met clairement en évidence l'effet d'écran induit par la présence du continuum qui se manifeste par une décroissance exponentielle du potentiel.

On peut par ailleurs étendre le modèle de continuum standard décrit par l'équation (90) aux cas de solvants anisotropes définis par une permittivité diélectique tensorielle. On obtient alors l'équation de Poisson anisotrope

$$-\text{div}\ (\underline{\underline{\epsilon}} \cdot \nabla V) = 4\pi\rho \tag{95}$$

la permittivité diélectrique $\underline{\underline{\epsilon}}(x)$ n'étant plus ici un champ scalaire mais un champ de tenseurs 3×3 tel que

$$\underline{\underline{\epsilon}}(x) = \begin{cases} \underline{\underline{I_3}} & \text{si } x \in \Omega, \\ \underline{\underline{\epsilon_s}} & \text{si } x \in \mathbb{R}^3 \setminus \bar{\Omega}, \end{cases}$$

($\underline{\underline{I_3}}$ est ici le tenseur 3×3 unité). Pour des raisons physiques le tenseur $\underline{\underline{\epsilon_s}}$ est symétrique et supérieur à l'unité. Les modèles de continuum anisotropes trouvent leur raison d'être dans l'étude des cristaux liquides et des matrices cristallines.

Pour effectuer des calculs dans les solutions ioniques et les solvants anisotropes, les chimistes utilisaient des méthodes de résolution par différences finies 3D des équations (94) ou (95). Dans [EC05], nous proposons de calculer numériquement l'énergie de champ de réaction $E_r(\rho_1, \rho_2)$ avec ρ_1 à support dans Ω par une méthode intégrale 2D, en utilisant l'expression

$$E_r(\rho_1, \rho_2) = \int_\Gamma \sigma_1 \phi_2$$

où la densité de charge surfacique σ_1 est solution de l'équation intégrale

$$A\sigma_1 = -g$$

avec

$$A = (2\pi - D_e)\, S + S_e\, (2\pi + D^*) \qquad \text{et} \qquad g = (2\pi - D_e)\, \phi_1 + S_e \frac{\partial \phi_1}{\partial n},$$

où S_e et D_e sont les opérateurs intégraux définis par

$$\forall x \in \Gamma, \qquad (S_e \sigma)\,(x) = \int_\Gamma G_e(x-y)\, \sigma(y)\, dy, \qquad (D_e \sigma)\,(x) = \int_\Gamma \sigma(y)\, \frac{\partial}{\partial n_y}\, (G_e(x-y))\, dy,$$

G_e désignant le noyau de Green de l'opérateur $-\dfrac{1}{4\pi}\text{div}\ (\underline{\underline{\epsilon_s}} \cdot \nabla)$ (pour les solvants anisotropes) ou de l'opérateur $-\dfrac{1}{4\pi}\text{div}\ (\epsilon_s \nabla) + \dfrac{\epsilon_s \kappa_s^2}{4\pi}$ (pour les solutions ioniques). Dans les deux cas, le noyau de Green G_e a une expression analytique simple, ce qui rend la résolution de l'équation intégrale 2D bien plus économique que celle du problème 3D équivalent.

Dérivées analytiques

Dans les calculs d'optimisation de géométrie (recherche des conformations $\{\bar{x}_k\}_{1\leq k\leq M}$ de moindre énergie), il est intéressant d'avoir accès aux dérivées de l'énergie électronique par rapport aux coordonnées nucléaires. Dans [EC06, EC07], nous étendons les formules de dérivées analytiques de l'énergie de Hartree-Fock dans le vide (voir [EC30], sections 18 et 37) au cadre des modèles de continuum (modèle standard, solution ionique et solvant anisotrope).

Supposons que les distributions de charge ρ_1 et ρ_2 et la cavité Ω dépendent de façon régulière de n variables réelles $(\lambda_1, \cdots, \lambda_n)$ qui peuvent être des coordonnées nucléaires ou des paramètres d'une autre nature comme la température (dont dépend ϵ_s). On suppose en outre que pour tout $(\lambda_1, \cdots, \lambda_n)$, les distributions de charge $\rho_1(\lambda_1, \cdots, \lambda_n)$ et $\rho_2(\lambda_1, \cdots, \lambda_n)$ sont à support dans $\Omega(\lambda_1, \cdots, \lambda_n)$.

Intéressons-nous au calcul des dérivées partielles

$$\frac{\partial}{\partial \lambda_i}\left(E_r(\rho_1, \rho_2)\right)$$

de l'énergie $E_r(\rho_1, \rho_2)$ définie par (91) par rapport aux λ_i en $(\lambda_1, \cdots, \lambda_n) = (0, \cdots, 0)$ (pour fixer les idées). On pose pour simplifier les notations $\Gamma := \Gamma(0, \cdots, 0)$.

Pour rendre compte de la déformation de la cavité lorsque les λ_i varient, on introduit la vitesse normale de déplacement de l'interface pour la variable λ_i en $(\lambda_1, \cdots, \lambda_n) = (0, \cdots, 0)$, définie pour tout $x \in \Gamma$ par

$$(U_\Gamma^i \cdot n)(x) = \frac{\partial}{\partial \lambda_i} d\left(x, \Gamma(0, \cdots, 0, \lambda_i, 0, \cdots, 0)\right),$$

$d(x, \Gamma(\cdot))$ désignant la distance signée de x à $\Gamma(\cdot)$:

$$d(x, \Gamma(\cdot)) = \begin{cases} -\inf\{|y-x|, \quad y \in \Gamma(\cdot)\} & \text{si } x \in \mathbb{R}^3 \setminus \bar{\Omega}(\cdot) \\ +\inf\{|y-x|, \quad y \in \Gamma(\cdot)\} & \text{si } x \in \Omega(\cdot). \end{cases}$$

Les méthodes traditionnellement utilisées par les chimistes pour obtenir une expression analytique de la dérivée $\frac{\partial}{\partial \lambda_i}\left(E_r(\rho_1, \rho_2)\right)$ consistent à dériver l'équation intégrale

$$\left(2\pi \frac{\epsilon_s + 1}{\epsilon_s - 1} - D^*\right) \cdot \sigma_1 = \frac{\partial}{\partial n}\left(\rho_1 \star \frac{1}{|x|}\right)$$

après approximation par éléments finis de frontière [2, 13, 14, 17, 68]. Cette stratégie impose de "dériver le maillage" par rapport aux coordonnées nucléaires ce qui s'avère à la fois un surcoût important en termes de temps de calcul et une source d'instabilités numériques difficile à contrôler.

Nous proposons une approche alternative qui consiste *d'abord* à dériver l'équation

$$-\text{div}\,(\epsilon \nabla V_1) = 4\pi \rho_1$$

de façon à exprimer $\frac{\partial V_1}{\partial \lambda_i}$ comme la solution de l'équation dérivée, formellement

$$-\text{div}\,(\epsilon \frac{\partial V_1}{\partial \lambda_i}) = \text{div}\,(\frac{\partial \epsilon}{\partial \lambda_i} V_1) + 4\pi \frac{\partial \rho_1}{\partial \lambda_i},$$

puis à reporter cette quantité dans la dérivée de l'expression (91) :

$$\frac{\partial}{\partial \lambda_i}\left(E_r(\rho_1, \rho_2)\right) = \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\partial \rho_2}{\partial \lambda_i}(V_1 - \phi_1) + \int_{\mathbb{R}^3} \rho_2 \left(\frac{\partial V_1}{\partial \lambda_i} - \frac{\partial \phi_1}{\partial \lambda_i}\right).$$

On obtient au bout du compte l'expression

$$\frac{\partial}{\partial \lambda_i}\left(E_r(\rho_1,\rho_2)\right) = \int_\Gamma \sigma_2 \phi_{\partial\rho_1/\partial\lambda_i} + \int_\Gamma \sigma_1 \phi_{\partial\rho_2/\partial\lambda_i} + \int_\Gamma \frac{\tau}{4\pi}(U_\Gamma^i \cdot n), \tag{96}$$

avec

$$\begin{aligned} \phi_{\partial\rho_k/\partial\lambda_i} &= \frac{\partial \rho_k}{\partial \lambda_i} \star \frac{1}{|x|} \\ \left(2\pi\frac{\epsilon_s+1}{\epsilon_s-1} - D^*\right)\cdot \sigma_k &= \frac{\partial}{\partial n}\left(\rho_k \star \frac{1}{|x|}\right) \\ \tau &= \frac{16\pi^2\epsilon_s}{\epsilon_s-1}\sigma_1\sigma_2 + (\epsilon_s-1)(\nabla V_1)_{\|}(\nabla V_2)_{\|}, \end{aligned} \tag{97}$$

$(\nabla V_k)_{\|}(x)$ désignant la projection du vecteur $\nabla V_k(x)$ sur le plan tangent en x à Γ. A la limite $\epsilon_s = +\infty$, on peut montrer qu'on a

$$\tau^\infty = 16\pi^2\sigma_1\sigma_2.$$

On peut alors donner à l'intégrale

$$\int_\Gamma \frac{\tau^\infty}{4\pi}(U_\Gamma^i \cdot n) = \int_\Gamma 4\pi\sigma_1\sigma_2(U_\Gamma^i \cdot n)$$

une interprétation physique simple : l'intégrale $\int_\Gamma 4\pi\sigma_1\sigma_2(U_\Gamma^i \cdot n)$ représente en effet la puissance des forces de pression électrostatique $p = 4\pi\sigma_1\sigma_2$ qui s'exercent sur les parois d'un conducteur parfait [40]. Quand la permittivité ϵ_s est grande devant 1, sans être infinie[19], la formule de dérivation approchée

$$\frac{\partial}{\partial \lambda_i}E_r(\rho_1,\rho_2) \simeq \int_\Gamma \sigma_2 \phi_{\partial\rho_1/\partial\lambda_i} + \int_\Gamma \sigma_1 \phi_{\partial\rho_2/\partial\lambda_i} + \frac{4\pi\epsilon_s}{\epsilon_s-1}\int_\Gamma \sigma_1\sigma_2(U_\Gamma^i \cdot n)$$

s'avère donner de bons résultats [EC07]. Ces formules permettent d'étendre les formules de dérivation analytique au modèle de Hartree-Fock couplé au modèle de continuum standard. On voit donc qu'on peut ainsi calculer à moindre coût le gradient par rapport aux coordonnées nucléaires de l'énergie de la molécule en solution. Soulignons toutefois que cette formule n'est qu'approchée :

- elle n'est valable *a priori* que pour $\epsilon_s >> 1$, même si son domaine de validité s'étend à quasiment tous les cas rencontrés en pratique ;
- elle ne tient pas compte du phénomène d'*escaped charge*.

3.3 Un modèle rhéologique multi-échelle

Les modèles multi-échelles qui sont présentés dans cette section tentent de relier les caractéristiques rhéologiques d'un matériau à ses caractéristiques physiques micro ou mésoscopiques, autrement dit de coupler la déformation ou l'écoulement à l'échelle macroscopique à l'évolution de la microstructure du matériau. Contrairement aux modèles phénomélogiques purement macroscopiques utilisés le plus souvent en rhéologie, ces modèles permettent donc en théorie de mieux décrire les processus physiques élémentaires responsables du comportement rhéologique et sont potentiellement plus riches que les modèles purement macroscopiques.

Construire un modèle multi-échelle est cependant une démarche difficile : il s'agit d'identifier les échelles auxquelles se déroulent les phénomènes responsables du comportement

[19] Dans le cas des solutions aqueuses, le plus important du point de vue des applications, $\epsilon_s \sim 80 >> 1$.

macroscopique, de choisir de bonnes variables pour représenter la microstructure, d'exprimer le tenseur des contraintes macroscopiques en fonction de l'état de la microstructure, et d'écrire enfin une équation d'évolution sur les variables décrivant la microstrure dans laquelle interviennent les caractéristiques de l'écoulement macroscopique (en général le gradient de la vitesse macroscopique ou le tenseur taux de déformation). Malgré ces difficultés, des modèles convaincants ont pu être développés, notamment [10] dans le domaine de l'écoulement des solutions diluées de polymères (modèles de *dumbbells*, modèles de chaînes, ...) ou de polymères fondus (modèles de reptation, ...). La simulation numérique est dans ce cadre un outil précieux pour comparer les prédictions d'un modèle avec l'expérience et valider ou infirmer ainsi les hypothèses physiques qui ont servi à son élaboration ; comme indiqué section précédente, la simulation numérique peut également être utilisée pour caler les paramètres du modèle.

En règle générale, les modèles rhéologiques multi-échelles se présentent peu ou prou sous la forme suivante (pour un fluide incompressible)

$$\left\{\begin{array}{l} \mathrm{div}\, u = 0 \\ \rho\left(\dfrac{\partial u}{\partial t} + (u\cdot\nabla)u\right) = \mathrm{div}\,\sigma \\ \sigma = -pI + \mu\left(\nabla u + \nabla u^T\right) + \displaystyle\int_{\mathbb{R}^M} f(Q)\,\psi(x,Q,t)\,dQ \\ \text{Une équation de Fokker-Planck donnant l'évolution de } \psi \text{ dans laquelle interviennent } u \text{ et } \nabla u. \end{array}\right.$$

Dans le système ci-dessus, Q désigne l'ensemble des M variables utilisées pour décrire l'état d'un des constituants de la microstructure (par exemple le vecteur reliant les deux bouts de la macromolécule dans un modèle de *dumbbell* [10]), $\psi(x, Q, t)$ représente la densité de probabilité de trouver, au point (macroscopique) x et à l'instant t, un élément de la microstructure dans l'état Q, et $f(Q)$ une fonction donnée dont l'espérance fournit le tenseur de contrainte macroscopique ; les autres notations sont standard.

Une fois le modèle rhéophysique multi-échelle établi, on peut essayer d'en tirer une loi de comportement purement macroscopique, c'est-à-dire d'éliminer le champ ψ pour aboutir à un modèle autonome en u, p et σ, ou d'homogénéiser mathématiquement le modèle. Cela ne marche malheureusement que des dans cas très particuliers. Dans le cas général, il faut ou bien utiliser une hypothèse de clôture, au prix d'une probable perte d'une partie de la pertinence physique du modèle, ou se tourner vers une simulation numérique directe du modèle micro-macro.

Dans ce dernier cas, il faut simuler conjointement les champs $u(x, t)$, $p(x, t)$ et $\psi(x, Q, t)$. La difficulté principale réside alors dans le fait que le champ ψ dépend des variables d'espace et des M variables internes qui caractérisent la microstructure. Pour certains modèles M peut être grand (plusieurs centaines pour les modèles de chaînes polymériques de Rouse ou de Kramers). Plusieurs voies sont possibles pour résoudre numériquement l'équation de Fokker-Planck : constuire une base de l'espace des Q adaptée au problème et de relativement petite dimension (c'est ce qui se pratique en chimie quantique pour résoudre l'équation de Schrödinger), ou bien [36, 50] se tourner vers des méthodes stochastiques, fondées sur l'interprétation probabiliste de l'équation de Fokker-Planck.

Le modèle mésoscopique de suspension concentrée proposé par Hébraud et Lequeux [30] est relatif à un écoulement de type Couette plan (figure 1) dans lequel le taux de cisaillement est uniforme en espace. Il est obtenu en divisant l'échantillon de matériau en un grand nombre de blocs portant chacun une certaine contrainte σ et en faisant un certain nombre d'hypothèses sur l'évolution des contraintes des différents blocs, conduisant à l'équation

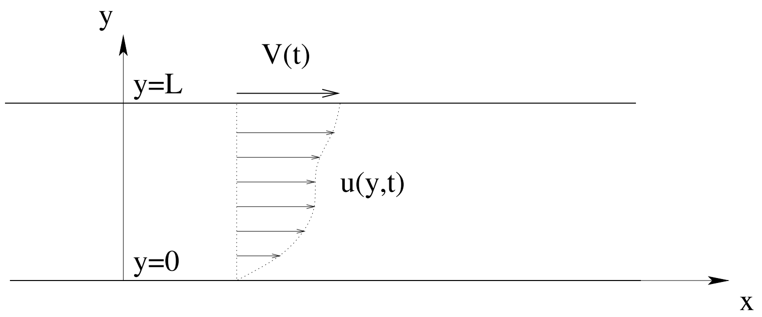

FIG. 9 – Ecoulement de Couette plan

suivante sur la densité de probabilité $p(t,\sigma)$ qu'un bloc soit au temps t dans l'état de contrainte σ :

$$\begin{aligned} \partial_t p(t,\sigma) &= -G_0\dot\gamma(t)\,\partial_\sigma p(t,\sigma) + D(p(t))\,\partial^2_{\sigma\sigma}p(t,\sigma) \\ &\quad -\frac{\chi_{\mathbb{R}\setminus[-\sigma_c,\sigma_c]}(\sigma)}{T_0}p(t,\sigma) + \frac{1}{T_0}\left(\int_{|\sigma'|>\sigma_c} p(t,\sigma')\,d\sigma'\right)\delta_0 \end{aligned} \tag{98}$$

où $\chi_{\mathbb{R}\setminus[-\sigma_c,\sigma_c]}$ désigne la fonction caractéristique de l'ouvert $\mathbb{R}\setminus[-\sigma_c,\sigma_c]$ et où pour $f \in L^1(\mathbb{R})$, on note

$$D(f) = \frac{\alpha}{T_0}\int_{|\sigma|>\sigma_c} f(\sigma)\,d\sigma.$$

Chaque terme de l'équation d'évolution ci-dessus a une interprétation physique claire :

1. lorsqu'un l'échantillon de matériau subit un taux de cisaillement $\dot\gamma$, la contrainte dans chaque bloc évolue avec un taux de variation $G_0\dot\gamma$ (élasticité linéaire de chaque bloc individuel) ;
2. si la contrainte σ d'un bloc dépasse en module une certaine contrainte critique σ_c, ce bloc devient instable et peut relaxer dans l'état de contrainte nulle. Cette relaxation se produit avec un temps caractéristique T_0 ;
3. ce phénomène s'accompagne d'un réarrangement de tous les blocs, modélisé ici par le terme de diffusion de contrainte $D(p(t))\,\partial^2_{\sigma\sigma}p(t,\sigma)$.

Enfin, la contrainte moyenne dans le matériau est donnée par $\tau(t) = \displaystyle\int_{\mathbb{R}} \sigma\, p(t,\sigma)\,d\sigma$.

En pratique, le taux de cisaillement n'est pas uniforme (le terme $G_0\dot\gamma$ génère notamment des ondes élastiques dans le fluide). Afin de mieux décrire le couplage entre l'écoulement macroscopique et l'évolution de la microstructure, nous proposons donc le modèle micro-macro suivant :

$$\left\{\begin{aligned} \rho\partial_t u(t,y) &= \partial_y\tau(t,y) + \mu\partial_{yy}u(t,y) \\ \partial_t p(t,y,\sigma) &= -G_0\,\partial_y u(t,y)\ \partial_\sigma p(t,y,\sigma)\ +\ D(p(t,y))\,\partial^2_{\sigma\sigma}p(t,y,\sigma) \\ &\quad -\frac{\chi_{\mathbb{R}\setminus[-\sigma_c,\sigma_c]}(\sigma)}{T_0}\,p(t,y,\sigma)\ +\ \frac{1}{T_0}\left(\int_{|\sigma'|>\sigma_c} p(t,\sigma',y)\,d\sigma'\right)\delta_0(\sigma) \\ \tau(t,y) &= \int_{\mathbb{R}} \sigma\, p(t,y,\sigma)\,d\sigma. \end{aligned}\right. \tag{99}$$

Dans les équations ci-dessus, $u(t,y)$ désigne la composante selon e_x de la vitesse (l'écoulement étant supposé laminaire et incompressible, la vitesse du fluide est nécessairement de la forme $\vec{u} = u(t,y)\,e_x$, et la pression ne joue aucun rôle pour cette géométrie d'écoulement), ρ la masse volumique du fluide et μ un coefficient de viscosité positif ou nul. Ce système d'équations doit être complété par les conditions limites de non glissement

$$\begin{cases} u(t,0) = 0 & \text{pour presque tout } t \,; \\ u(t,L) = V(t) & \text{pour presque tout } t. \end{cases}$$

puisque dans l'expérience la plaque inférieure ($y = 0$) reste immobile, tandis que la plaque supérieure ($y = L$) est en mouvement à la vitesse $V(t)$.

Avec Isabelle Catto et Yousra Gati, nous étudions dans [EC28] l'équation (98). Il s'agit d'une équation parabolique non linéaire qui présente la particularité de dégénérer en l'équation d'advection linéaire lorque $p(t)$ reste à support dans $[-\sigma_c, \sigma_c]$; c'est cette dégénescence qui est à l'origine des principales difficultés techniques. En particulier, si on prend comme condition initiale $p(0,\sigma) = \frac{1}{2}\chi_{]-\sigma_c,\sigma_c[}$ et qu'on considère le cas où $\dot\gamma = 0$, l'équation (98) admet une infinité de solutions dans $C^0_t(L^1_\sigma)$.

Dans [EC28], nous montrons notamment le résultat suivant

Théorème 10 *L'équation (98) complétée par la condition initiale $p(0,\sigma) = p_0(\sigma)$ avec*

$$p_0 \in L^1(\mathbb{R}) \cap L^\infty(\mathbb{R}), \quad p_0 \geq 0, \quad \int_{\mathbb{R}} p_0 = 1, \quad \int_{\mathbb{R}} |\sigma| p_0 < +\infty, \quad D(p_0) > 0,$$

admet une solution positive ou nulle et une seule, notée p, dans $L^\infty_t(L^2_\sigma) \cap L^2_t(H^1_\sigma)$. De plus, $p \in L^\infty(L^1_\sigma) \cap L^\infty_{t,loc}(L^\infty_\sigma)$ et on a presque partout en temps

$$\int_{\mathbb{R}} p(t,\sigma)\, d\sigma = 1.$$

Le fait d'imposer $p_0 \in L^1(\mathbb{R})$, $p_0 \geq 0$, $\int_{\mathbb{R}} p_0 = 1$ vient de ce que p_0 est une densité de probabilité sur $\mathbb{R}$; ces propriétés sont propagées par l'équation. La contrainte $p_0 \in L^\infty(\mathbb{R})$ est une hypothèse technique raisonnable elle aussi propagée par l'équation. La condition $D(p_0) > 0$ correspond au cas "non dégénéré". Dans le cas "dégénéré" où $D(p_0) = 0$, nous obtenons des résultats d'existence et de *non-unicité* dans $C^0_t(L^1_\sigma \cap L^\infty_\sigma)$. Nous parvenons cependant à construire une solution particulière définie de manière unique comme la limite de solutions de viscosité évanescente.

Une étude théorique du système couplé (99) portant sur l'existence et l'unicité de la solution en temps long, et sur la convergence vers les solutions stationnaires pour $V(t)$ constant, est en cours.

Nous nous intéressons par ailleurs à la simulation numérique du système (99), notre objectif étant de valider (ou d'invalider, puis d'améliorer) le modèle d'Hébraud et Lequeux. Nous mettons en œuvre des techniques d'assimilation de données pour tenter d'ajuster au mieux les paramètres du modèle sur un premier échantillon de données expérimentales, puis nous testons les capacités du modèle à reproduire un autre échantillon de données expérimentales indépendant du premier. Jusqu'à une date récente, les seules données expérimentales disponibles étaient issues de mesures rhéométriques traditionnelles [67] ne reflétant qu'une moyenne spatiale du comportement du matériau. Le dispositif expérimental récemment mis en place au LMSGC à Champs-sur-Marne permet d'effectuer des mesure IRM au sein du matériau, ce qui donne accès aux profils de vitesse dans le rhéomètre (i.e. au champ $u(t,y)$). Cette étude numérique implique Yousra Gati, Claude Le Bris et moi-même et se fait en partenariat avec Philippe Coussot. Il s'agit également d'un travail en cours.

Signalons que pour résoudre numériquement l'équation parabolique vérifiée par p, nous avons comparé deux approches, l'une déterministe (et basée sur une technique d'*operator splitting* [25]), l'autre stochastique. Cette dernière approche est d'un intérêt limité pour le cas 1D que nous traitons, mais présente l'avantage de pouvoir être transposée très simplement en dimension supérieure : dans la version 3D du modèle, la variable σ est un tenseur symétrique 3×3 et vit donc dans un espace vectoriel de dimension 6 ; il est alors intéressant d'avoir recours à une méthode stochastique. Le principe de cette approche est de reconnaître dans l'équation d'évolution de p l'équation de Fokker-Planck d'un certain processus stochastique, puis d'utiliser un schéma numérique de résolution d'équations différentielles stochastiques pour simuler le processus en question. Dans le cas qui nous occupe, le processus stochastique associé à l'équation d'évolution de p est un processus de diffusion non linéaire au sens de McKean avec sauts se produisant au taux $\frac{1}{T_0}$ quand $|\sigma| > \sigma_c$.

Conclusions et perspectives

La simulation moléculaire est aujourd'hui un champ de recherche très actif qui trouve des applications dans de nombreux domaines (chimie, science des matériaux, nanotechnologies, biologie) et constitue une part importante des simulations numériques, toutes disciplines confondues[20].

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 passionants. Un de mes objectifs scientifiques principaux est de favoriser les interactions entre ces deux disciplines.

Au cours de ces dernières années, j'ai pu établir de nombreux contacts avec de chercheurs développant des méthodes et des codes de calcul de simulation moléculaire ou utilisant ces codes pour des applications. Ces contacts m'ont permis d'identifier un certain nombres de questions sur lesquelles l'analyse mathématique et l'analyse numérique sont susceptibles d'apporter des avancées significatives.

Les quatre exemples de la convergence des algorithmes SCF (sections 1.1 et 1.2), de l'analyse des fonctions d'onde électroniques (section 1.4), du contrôle par laser des processus moléculaires (section 2.3) et des modèles de continuum (sections 3.2) montrent d'une part que des collaborations interdisciplinaires fructueuses avec des physiciens et des chimistes peuvent être instaurées dans ce domaine, et d'autre part que, fait non surprenant, les mathématiques appliquées peuvent jouer un rôle dans le développement de nouvelles méthodes numériques spécifiquement adaptées à la simulation moléculaire. En particulier, certains des algorithmes que j'ai mis au point ont été intégrés au logiciel *Gaussian*, qui est à l'heure actuelle le code de chimie quantique le plus diffusé dans le monde académique comme dans le monde industriel (environ 10 000 licences). J'ai par ailleurs participé à ou animé des contrats de recherche en chimie moléculaire avec l'IPSN (Institut de Protection et de Sûreté Nucléaire), l'IFP (Institut Français du Pétrole) et EDF (Electricité de France).

Une explication possible à l'intérêt modéré que les mathématiciens appliqués ont manifesté jusqu'ici pour la simulation moléculaire est qu'il s'agit d'une discipline assez difficile d'accès car elle est peu enseignée dans les formations de mathématiques appliquées et qu'il n'existe pas d'ouvrage d'introduction spéciquement destiné à ce lectorat. Pour tenter de remédier à cela, nous avons voulu, avec Claude Le Bris et Yvon Maday, faciliter le premier accès à la simulation moléculaire aux mathématiciens appliqués qui le désirent en élaborant deux

[20] A titre anecdotique, le moteur de recherche Google renvoie environ 127 000 réponses pour *"computational fluid dynamics"* et 168 000 pour *"molecular dynamics"*.

traités d'initiation à cette discipline, à deux niveaux différents (chercheurs débutants ou expérimentés) :

1. un cours de DEA de mathématiques appliquées qui sera soumis prochainement à un éditeur,
2. un long chapitre d'introduction (référence [EC30]) au volume X du *Handbook of numerical analysis*, volume dédié à la simulation moléculaire.

Dans les années à venir, je souhaite poursuivre mon activité dans les domaines suivants

– construction d'algorithmes rapides pour le calcul de structures électroniques ; parmi les voies explorées, citons les méthodes de *linear scaling* ([EC30], section 36), de décomposition de domaine, et de bases réduites [EC19] ; ces travaux s'effectuent dans le cadre d'un contrat EDF avec Maxime Barrault, Guy Bencteux[21], Véronique Duwig[22] et Claude Le Bris, et en collaboration avec Yvon Maday et Gabriel Turinici ;
– interprétation des fonctions d'ondes électroniques, dans la continuité des travaux présentés section 1.4 ;
– calculs MCSCF [63] d'états électroniques excités (avec Mathieu Lewin[22] et Eric Séré[23]) ;
– calculs de grandeurs thermodynamiques par dynamique moléculaire (section 3.1) ;
– couplage de modèles classiques et quantiques (avec Gilles Zérah[23]) ;
– analyse des calculs de structures électroniques par méthode de Monte Carlo quantique [29] (avec Michel Caffarel[24] et Tony Lelièvre).

Pour mener à bien certains de ces projets, il est nécessaire de disposer d'un code de calcul fiable, performant et facile à modifier. Nous avons choisi l'option de développer une plateforme de simulation moléculaire dans le cadre du projet INRIA Micmac[25].

Outre cette activité en simulation moléculaire, je souhaite m'intéresser à d'autres problèmes multi-échelles n'impliquant pas l'échelle atomique :

– rhéologie des fluides complexes (section 3.3) ;
– modélisation de la rupture des gommes (il s'agit d'une étude en cours avec Claude Le Bris et Tony Lelièvre dans le cadre d'un contrat industriel) ;
– filtration du sang ; ce projet implique Jean-Frédéric Gerbeau[26] et Andro Mikelić[27] et s'effectue en partenariat avec Jean-Luc Wautier, de l'INTS (Institut National de Transfusion Sanguine) ; il s'agit d'optimiser le processus de filtration des globules blancs, vecteurs potentiels d'agents pathogènes (virus, bactéries) et sources de réactions immunitaires indésirables, des poches de sang destinées à être transfusées. La modélisation de ce phénomène au niveau microscopique fait intervenir des équations de transport réactif dans un milieu fibreux aléatoire.

[21] Sinetics, groupe I23, EDF R&D Clamart
[22] CEREMADE, Université Paris IX Dauphine
[23] Service de Physique de la matière condensée, CEA
[24] Laboratoire de Chimie Théorique, CNRS et Université Paris VI
[25] Modèles et Ingénierie du Calcul Multi-échelle : de l'Atome au Continuum
[26] Projet BANG, INRIA
[27] UFR de Mathématiques, Université Lyon I

Références

[1] M.P. Allen and D.J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*, Oxford Science Publications 1987.

[2] J. Andzelm, C. Kölmel and A. Klamt, *Incorporation of solvent effects into density functional calculations of molecular energies and geometries*, J. Chem. Phys. 103 (1995) 9312-9320.

[3] V.I. Arnold, *Mathematical methods of classical mechanics*, Springer 1989.

[4] A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle, and G. Gerber, *Control of chemical reactions by feedback-optimized phase-shaped femtosecond laser pulses* Science 282 (1998) 919-929.

[5] J.E. Avron and I.W. Herbst, *Spectral and scattering theory of Schrödinger operators related to the Stark effect*, Commun. Math. Phys. 52 (1977) 239-254.

[6] G.B. Bacskay, *A quadratically convergent Hartree-Fock (QC-SCF) method. Application to closed shell systems*, Chem. Phys. 61 (1961) 385-404.

[7] R. Balian, *From microphysics to macrophysics ; methods and applications of statistical physics*, Springer 1991.

[8] A.D. Becke, *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*, J. Chem. Phys. 98 (1993) 5648-5652.

[9] C. Bernardi and Y. Maday, *Approximations spectrales de problèmes aux limites elliptiques*, Springer 1992.

[10] R.B. Bird, C.F. Curtiss, R.C. Armstrong and O. Hassager, *Dynamics of polymeric liquids, Vol. 2*, Wiley 1987.

[11] O. Bokanowski, *Formalisation mathématique de la théorie de la fonctionnelle de la densité*, Thèse de l'Université Paul Sabatier, Toulouse, 1996.

[12] J.-F. Bonnans, J.-C. Gilbert, C. Lemaréchal and C. Sagastizabal, *Optimisation Numérique : aspects théoriques et pratiques*, Springer 1997.

[13] R. Cammi and J. Tomasi, *Analytic derivatives for molecular solutes I. Hartree-Fock energy first derivatives with respect to external parameters in the polarizable continuum model*, J. Chem. Phys. 100 (1994) 7495-7502.

[14] R. Cammi and J. Tomasi, *Analytical derivatives for molecular solutes II. Hartree-Fock energy first and second derivatives with respect to nuclear coordinates*, J. Chem. Phys. 101 (1994) 3888-3897.

[15] G. Chaban, M.W. Schmidt, and M.S. Gordon, *Approximate second order method for orbital optimization of SCF and MCSCF wavefunctions*, Theor. Chem. Acc. 97 (1997) 88-95.

[16] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë, *Mécanique quantique*, en 2 tomes, Hermann 1977.

[17] M. Cossi, B. Mennucci and R. Cammi, *Analytical first derivatives of molecular surfaces with respect to nuclear coordinates*, J. Comp. Chem. 17 (1996) 57-73.

[18] C.E. Dateo and H. Metiu, *Numerical solution of the time-dependent Schrödinger equation in spherical coordinates by Fourier-transformation methods*, J. Chem. Phys. 95 (1991) 7392-7400.

[19] C.M. Dion, A.D. Bandrauk, O. Atabek, A. Keller, H. Umeda and Y. Fujimura, *Two-Frequency IR Laser Orientation of Polar Molecules. Numerical simulations for HCN*, Chem. Phys. Lett. 302 (1999) 215-223.

[20] M. Doi and S.F. Edwards, *The theory of polymer dynamics*, International series of monographs in Physics, Oxford Science Publications 1986.

[21] R.M. Dreizler and E.K.U. Gross, *Density functional theory*, Springer 1990.

[22] T.H. Fischer and J. Almlöf, *General methods for geometry and wave function optimization*, J. Phys. Chem. 96 (1992) 9768-9774.

[23] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding molecular simulation*, Academic Press 1996.

[24] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, B.B. Stefanov, G. liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Kpmaromi, G. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, M. Head-Gordon, E.S. Replogle and J.A. Pople, *Gaussian 98 (Revision A.7)*, Gaussian Inc., Pittsburgh PA 1998.

[25] R. Glowinski and P. Le Tallec *Augmented Lagrangian and Operator-Splitting Methods in Nonlinear Mechanics*, SIAM Studies in Applied Mathematics 1989.

[26] T. Grabo, T. Kreibich, S. Kurth, and E.K.U. Gross, *Orbital functionals in density functional theory : the optimized effective potential method*, in V.I. Anisimov Ed., *Strong Coulomb correlations in electronic structure calculations : beyond the Local Density Approximation*, Gordon and Breach, Amsterdam 2000, 203 - 311.

[27] G.A. Hagedorn, *A time-dependent Born-Oppenheimer approximation*, Commun. Math. Phys. 77 (1980) 77-93.

[28] E. Hairer, Ch. Lubich and G. Wanner, *Geometric numerical integration. Structure-preserving algorithms for ordinary differantial equations*, Springer 2002.

[29] B.L. Hammond, W.A. Lester Jr., and P.J. Reynolds, *Monte Carlo methods in ab initio quantum chemistry*, World scientific 1994.

[30] P. Hébraud and F. Lequeux, *Mode-Coupling Theory for the Pasty Rheology of Soft Glassy*, Phys. Rev. Lett. 81 (1998) 2934-2937.

[31] G. Hechenblaikner, O.M. Maragò, E. Hodby, J. Arlt, S. Hopkins, and C.J. Foot, *Observation of the Scissors Mode and Evidence for Superfluidity of a Trapped Bose-Einstein Condensed Gas*, Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 692-695.

[32] W.J. Hehre, L. Radom, P.v.R. Schleyer and J.A. Pople, *Ab initio molecular orbital theory*, Wiley 1986.

[33] B. Honig and A. Nicholls, *Classical electrostatics in Biology and Chemistry*, Science 268 (1995) 1144-1149.

[34] M.M. Karelson and M.C. Zerner, *Theoretical treatment of solvent effects on electronic spectroscopy*, J. Phys. Chem. 96 (1992) 6949-6957.

[35] T. Kato, *Perturbation theory for linear operators*, Springer 1980.

[36] R. Keunings, *Advances in the Computer Modeling of the Flow of Polymeric Liquids*, Comp. Fluid Dyn. J. 9 (2001) 449-458.

[37] R. Kosloff, S.A. Rice, P. Gaspard, S. Tersigni and D.J. Tannor, *Wavepacket dancing : achieving chemical selectivity by shaping light pulse*, Chem. Phys. 139 (1989) 201-220.

[38] J.B. Krieger, Yan Li and G.J. Iafrate, *Construction and application of an accurate local spin-polarized Kohn-Sham potential with integer discontinuity : Exchange-only theory*, Phys. Rev. A 45 (1992) 101-126.

[39] L. Landau et E. Lifchitz, *Mécanique quantique*, 3^e édition, Editions MIR 1974.

[40] L. Landau et E. Lifchitz, *Electrodynamique des milieux continus*, 2^e édition, Editions MIR 1990.

[41] P. Laug and H. Borouchaki, *BLMOL, molecular surface mesher*, Projet Gamma, INRIA Rocquencourt.

[42] E.H. Lieb, *Density Functional for Coulomb systems*, Int. J. Quant. Chem. 24 (1983) 243-277.

[43] E.H. Lieb, *Bound on the maximum negative ionization of atoms and molecules*, Phys. Rev. A 29 (1984) 3018-3028.

[44] E.H. Lieb and B. Simon, *The Hartree-Fock theory for Coulomb systems*, Commun. Math. Phys. 53 (1977) 185-194.

[45] P.-L. Lions, *Solutions of Hartree-Fock equations for Coulomb systems*, Comm. Math. Phys. 109 (1987) 33-97.

[46] R. McWenny, *The density matrix in self-consistent field theory I. Iterative construction of the density matrix*, Proc. R. Soc. London Ser. A 235 (1956) 496-509.

[47] R. McWeeny, *Methods of molecular quantum mechanics*, 2nd edition, Academic Press 1992.

[48] H.-D. Meyer, U. Manthe and L.S. Cederbaum, *The multi-configurational time-dependent Hartree approach*, Chem. Phys. Lett. 165 (1990) 73.

[49] Z. Michalewicz, *Genetic algorithms + data structure = evolution programs*, Springer, 1999.

[50] H.C. Öttinger, *Stochastic processes in polymeric fluids*, Spinger 1996.

[51] R.G. Parr and W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules*, Oxford University Press 1989.

[52] A. Pierce, M.A. Dahleh and H. Rabitz, *Optimal Control of Quantum Mechanical Systems : Existence, Numerical Approximations, and Applications*, Phys. Rev. A 37 (1988) 4950-4964.

[53] P. Pulay, *Improved SCF convergence acceleration*, J. Comp. Chem. 3 (1982) 556-560.

[54] M. Reed and B. Simon, *Methods of modern mathematical physics - IV : Analysis of operators*, Academic Press 1978.

[55] C.C.J. Roothaan, *New developments in molecular orbital theory*, Rev. Mod. Phys. 23 (1951) 69-89.

[56] H. Sakai, C. P. Safvan, J. J. Larsen, K. M. Hilligsoe, K. Hald, and H. Stapelfeldt, *Controlling the alignment of neutral molecules by a strong laser field*, J. Chem. Phys. 110 (1999) 10235-10238.

[57] V.R. Saunders and I.H. Hillier, *A "level-shifting" method for converging closed shell Hartree-Fock wave functions*, Int. J. Quantum Chem. 7 (1973) 699-705.

[58] A. Savin, *Probablity distributions and valence shells in atoms*, in *Reviews of Modern Quantum Chemistry. A Celebration of the Contributions of Robert G Parr*, K. D. Sen Ed. (World Scientific, 2002) 43.

[59] J.A. Sethian, *Level Set Methods and Fast Marching Methods : Evolving Interfaces in Computational Geometry, Fluid Mechanics, Computer Vision, and Materials Sciences* (Cambridge University Press, 1999).

[60] R.T. Sharp and G.K. Horton, Phys. Rev. 90 (1953) 317.

[61] J. Shen and J. Wendoloski, *Electrostatic binding energy calculation using the finite-difference solution to the linearized Poisson-Boltzmann equation : assesment of its accuracy*, J. Comput. Chem. 17 (1996) 350-357.

[62] R. Shepard, *Elimination of the diagonalization bottleneck in parallel direct-SCF methods*, Theor. Chim. Acta 84 (1993) 343-351.

[63] R. Shepard, *The MCSCF method*, Adv. Chem. Phys. 69 (1993) 63-200.

[64] B. Silvi and A. Savin, *Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions*, Nature 371 (1994) 683-686.

[65] J.C. Slater, *Quantum theory of molecules and solids. Vol. 4 : the self-consistent field for molecules and solids*, McGraw-Hill 1974.

[66] J.D. Talman and W.F. Shadwick, *Optimized effective atomic central potential*, Phys. Rev. A **14** (1976) 36-40.

[67] R.I. Tanner and K. Walters, *Rheology : an historical perspective*, Elsevier 1998.

[68] T.N. Truong and E.V. Stefanovich, *Analytical first and second energy derivatives of the generalized conductorlike screening model for free energy of solvation*, J. Chem. Phys. 103 (1995) 3709-3717.

[69] Weitao Wang and Qin Wu, *Direct method for optimized effective potentials in density-functional theory*, Phys. Rev. Lett. 89 (2002) 143002.

[70] M.C. Zerner and M. Hehenberger, *A dynamical damping scheme for converging molecular SCF calculations*, Chem. Phys. Letters 62 (1979) 550-554.

[71] Rapport de l'Académie des Sciences, *Sciences aux temps ultracourts ; de l'atoseconde aux petawatts*, Rapport sur la science et la technologie, Septembre 2000.