THÈSE

présentée pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE
DES PONTS ET CHAUSSEES

Spécialité : Mathématiques et Informatique

par

Eric CANCÈS

Sujet : *Simulation moléculaire et effets d'environnement*
Une perspective mathématique et numérique

Soutenue le 7 décembre 1998 devant le jury composé de :

Président :	Bernard LARROUTUROU
Rapporteurs :	Pierre-Louis LIONS Yvon MADAY
Examinateurs :	Marc BÉNARD Olivier COULAUD Patrick LE TALLEC Michel PIERRE Jacopo TOMASI
Directeur de thèse :	Claude LE BRIS

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

Remerciements

J'ai eu la chance de rencontrer Bernard Larrouturou alors que j'étais élève du DEA d'analyse numérique et c'est lui qui est à l'origine de mon orientation vers la chimie quantique. Ce thème m'a passionné et je le remercie donc vivement de m'avoir poussé à m'engager dans cette voie. J'ai pu par la suite apprécier ses remarquables qualités humaines et son action comme directeur de laboratoire pendant sa dernière année d'exercice au CERMICS. Pour toutes ces raisons, c'est une grande joie pour moi qu'il ait accepté de présider le jury.

Pierre-Louis Lions s'est intéressé à mon travail durant ces trois années. C'est à la fois un privilège et une expérience exceptionnelle que d'avoir pu bénéficier de ses conseils. Il a en outre accepté de lire ce mémoire et d'écrire un rapport, ce dont je lui en suis profondément reconnaissant.

Mes remerciements s'adressent également à Yvon Maday qui lui aussi a bien voulu assumer la charge ingrate de rapporteur. Je lui exprime toute ma gratitude pour le regard attentif qu'il a porté sur mon travail.

Claude Le Bris a dirigé mes travaux avec la conviction, les qualités pédagogiques et l'enthousiasme communicatif dont il sait faire preuve. Il n'a jamais compté son temps, ce qui m'a permis d'en abuser. Cette thèse doit beaucoup à son soutien et à ses constants encouragements.

Je tiens également à remercier Marc Bénard, Oliver Coulaud, Patrick Le Tallec, Michel Pierre et Jacopo Tomasi d'avoir accepté de faire partie du jury.

Jacopo Tomasi et Benedetta Mennucci ont été mes interlocuteurs privilégiés au sein de la communauté des chimistes. Collaborer avec eux a été un réel plaisir pour moi et je les remercie chaleureusement pour l'accueil qu'il m'ont réservé à chacun de mes séjours en Toscane.

Les contacts suivis et les collaborations avec Mireille Defranceschi (CEA-IPSN), ainsi qu'avec Alain Bamberger et Hervé Toulhoat (IFP) ont été extrêmement enrichissants pour moi ; plusieurs pistes explorées dans cette thèse sont issues directement ou indirectement des nos rencontres. Je leur exprime toute ma reconnaissance.

Les membres du groupe de travail "interactions chimie-mathématiques" de l'ASCI, et notamment Pierre Lallemand, Marc Bénard, Gwang-Hi Jeung, Yvon Maday, Marie-Madeleine Rohmer, et Gabriel Turinici, ainsi que tous les intervenants invités ont aussi suscité de nombreuses questions et autant de stimulations pour avancer. Merci à eux.

Ce travail doit aussi à l'effort des stagiaires que j'ai eu le plaisir d'encadrer, Maxime Barrault, Patrice Hauret et Frédéric Maréchal de l'Ecole des Ponts et Nicolas Poulain, de l'Université Paris VI.

Merci également à mes collègues et à mes amis du CERMICS et du département de Mathématiques et Informatique de l'Ecole des Ponts, notamment Frédéric Alliot, Mikhael Balabane, Xavier Blanc, Nicolas Bouleau, Armel de la Bourdonnaye, Maureen Clerc, Vidal Cohen, Jean-François Delmas, Rafik Djouad, Komla Domelevo, Alexandre Ern, Jean-Frédéric Gerbeau, Daniel Hirschkoff, Benjamin Jourdain, Jean-Patrick Lebacque, Régis Monneau, Serge Piperno, Lionel Sainsaulieu, Bruno Sportisse, Emmanuel Temam et Alain Toubol pour les nombreuses discussion professionnelles ou amicales, ainsi bien sûr qu'à notre directeur Bernard Lapeyre. Une pensée particulière pour Jacques Daniel, Renaud Keriven et René Lalement qui ont eu à subir mes assauts d'utilisateur débutant d'Unix.

Je tiens aussi à remercier pour leur gentillesse et leur disponibilité les secrétaires du CERMICS, Imane Hamade, Sylvie Petit et Véronique Serre.

Enfin, mes remerciements s'adressent au personnel administratif de l'Ecole des Ponts ainsi qu'aux gestionnaires du Corps des Ponts dont la politique d'ouverture permet aux jeunes ingénieurs des Ponts qui le désirent de s'essayer à la recherche dans les meilleures conditions.

Table des matières

Introduction et résumé des résultats

Cette thèse s'inscrit dans un courant d'études mathématiques et numériques pour la chimie quantique qui se développe en France depuis quelques années, principalement sous l'impulsion de P.-L. Lions. Notre contribution se distingue toutefois des travaux antérieurs par deux aspects :

1. L'objet d'étude n'est plus une molécule isolée mais une molécule *in situ*, c'est-à-dire en interaction avec un environnement qui peut être en pratique
   - un champ électromagnétique extérieur créé par une source macroscopique (un condensateur, un aimant, une ligne haute tension, un laser, ...),
   - ou le champ microscopique créé par les molécules voisines dans le cas d'une phase condensée.
2. La partie numérique de notre travail a été effectuée en étroite collaboration avec des chimistes ; elle a donné lieu à des publications communes dans des revues *de chimie* et nos résultats ont été implémentés dans des codes de chimie quantique largement diffusés.

Nous sommes conscients que la chimie quantique n'est pas un domaine familier à la plupart des mathématiciens appliqués. C'est la raison pour laquelle nous consacrons le premier chapitre à une présentation de l'esprit et des modèles de la chimie quantique. Notre objectif est d'une part de mettre en évidence quelques-uns des nombreux problèmes mathématiques et numériques soulevés par ces modèles, et d'autre part de replacer dans leur contexte les points précis que nous avons étudiés. Le lecteur spécialiste connaît déjà l'essentiel des informations que contient le chapitre 1. Nous attirons cependant son attention sur les sections 2.2.2.5, 3.3, 3.4, 4.2 et 5.1 de ce chapitre dont la rédaction est plus spécifiquement orientée vers la mise en situation des résultats rassemblés dans cette thèse.

Nous proposons par ailleurs plus de trois cents références bibliographiques concernant la modélisation moléculaire, classées selon les thématiques abordées dans cette thèse, et nous dressons une liste (non exhaustive mais que nous espérons significative) de contributions mathématiques à la chimie quantique.

Algorithmes SCF

Notre étude concerne principalement les systèmes moléculaires *in situ.* Une partie des travaux rassemblés dans cette thèse échappe toutefois à cette ligne générale en ce sens qu'elle concerne également les systèmes moléculaires isolés : il s'agit d'une analyse de la convergence d'algorithmes pour la résolution des équations de Hartree-Fock, analyse théorique suscitée par une étude numérique réalisée pour le compte de l'Institut Français du Pétrole. Assez paradoxalement, ce problème n'avait pas été encore abordé à notre connaissance, tout au moins par une approche mathématique rigoureuse. Dans le chapitre 2, nous étudions plus particulièrement deux algorithmes effectivement implémentés dans les codes de chimie, à savoir les algorithmes de Roothaan et de *level-shifting.* L'algorithme de Roothaan est l'algorithme "naturel" pour résoudre les équations de Hartree-Fock : partant d'un opérateur densité

$$\mathcal{D}_n = \sum_{i=1}^N (\phi_i^n, \cdot)\phi_i^n, \qquad \phi_i \in H^1(\mathbb{R}^3), \qquad (\phi_i, \phi_j) := \int_{\mathbb{R}^3} \phi_i^* \phi_j = \delta_{ij},$$

(N désigne le nombre d'électrons du système), on assemble l'opérateur de Fock défini par

$$\mathcal{F}(\mathcal{D}_n) \cdot \phi = -\Delta\phi + V\phi + \left(\rho_n \star \frac{1}{|x|}\right)\phi - \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\tau_n(\cdot, y)}{|\cdot - y|}\,\phi(y)\,dy,$$

$$\rho_n(x) = \sum_{i=1}^N |\phi_i^n(x)|^2, \qquad \tau_n(x,y) = \sum_{i=1}^N \phi_i^n(x)\phi_i^n(y)^*,$$

(V désigne le potentiel extérieur créé par les noyaux), qu'on diagonalise pour construire l'opérateur densité

$$\mathcal{D}_{n+1} = \sum_{i=1}^N (\phi_i^{n+1}, \cdot)\phi_i^{n+1},$$

en peuplant les N orbitales moléculaires ϕ_i^{n+1}, $1 \leq i \leq N$, qui sont les N fonctions propres normalisées de $\mathcal{F}(\mathcal{D}_{n+1})$ de plus basses énergies. Il s'avère cependant que cet algorithme n'a pas de bonnes propriétés de convergence. En effet,

Résultat 1. *(cf. Théorème 7 et commentaires, p. 114) L'algorithme de Roothaan se comporte génériquement de la façon suivante :*

- *ou bien il converge vers une solution des équations de Hartree-Fock,*
- *ou bien il oscille entre deux états, aucun de ces états n'étant solution des équations de Hartree-Fock.*

Ce comportement, connu depuis longtemps par les chimistes, n'avait pas reçu jusqu'à présent d'explication satisfaisante. Nous montrons dans le chapitre 1 que l'algorithme de Roothaan minimise en fait une fonctionnelle *qui n'est pas* la fonctionnelle d'énergie de Hartree-Fock, tout en lui étant reliée en un certain sens, et que de la structure des minima de cette fonctionnelle découle clairement l'alternative entre convergence et oscillation. Nous exhibons également un exemple (*Exemple 9, p. 116*) sur lequel nous prouvons *mathématiquement* que l'algorithme de Roothaan conduit effectivement à une oscillation.

Dans un deuxième temps, nous étudions l'algorithme de *level-shifting* qui est une extension de l'algorithme de Roothaan consistant à diagonaliser non plus l'opérateur de Fock $\mathcal{F}(\mathcal{D}_n)$ mais l'opérateur

$$\mathcal{F}(\mathcal{D}_n) - b\mathcal{D}_n,$$

b désignant un paramètre de *shift* réel positif. Nous prouvons le résultat suivant

Résultat 2. *(Théorème 11, p. 125) Quelle que soit la donnée initiale pour l'itération, l'algorithme de level-shifting converge vers une solution des équations de Hartree-Fock pourvu que le paramètre de shift soit choisi assez grand.*

Notons que l'algorithme de *level-shifting* fournit une preuve constructive (la première à notre connaissance) de l'existence de solutions des équations de Hartree-Fock, et ce même quand le problème de minimisation de l'énergie n'admet pas de solution (comme c'est le cas pour des ions très négatifs).

Ces résultats ont été soumis pour publication à M^2AN [R1].

Tournons-nous maintenant vers les problèmes spécifiques aux systèmes moléculaires *in situ*.

Méthode des perturbations

Une première approche pour simuler les effets d'environnement consiste à traiter l'interaction entre la molécule et le mileu extérieur comme une perturbation. Le chapitre 3 concerne l'extension de la théorie des perturbations des opérateurs linéaires au cadre non linéaire du modèle de Hartree-Fock réel. Nous prouvons dans ce chapitre le

Résultat 3. *(Lemme 1 et Proposition 1, p. 143) Pour une perturbation "régulière" du modèle de Hartree-Fock réel, la méthode des perturbations est rigoureusement fondée : on peut définir une série de Rayleigh-Schrödinger dont le rayon de convergence est strictement positif, et obtenir ainsi des solutions des équations relatives au système perturbé à partir de solutions relatives au système non perturbé.*

Nous prouvons par ailleurs un résultat du même type, mais plus faible, sur le modèle de Thomas-Fermi-von Weiszäcker (*Proposition 2 et Proposition 3, p. 150*).

En pratique, les champs magnétiques extérieurs, les modèles de la phase liquide de type continuum diélectrique (cf. chapitres 5, 6 et 7), ainsi que certaines corrections relativistes, donnent lieu à des perturbations "régulières". En revanche, la perturbation engendrée par un champ électrique extérieur uniforme, même de faible intensité, n'entre pas dans ce cadre et doit faire l'objet d'un traitement spécifique : nous montrons, toujours dans le chapitre 3 le

Résultat 4. *(Proposition 4, p. 159) Lorsque la perturbation est un champ électrique extérieur uniforme, on peut encore définir une série de Rayleigh-Schrödinger dans le cadre du modèle de Hartree-Fock réel, mais cette série a un rayon de convergence nul.*

Nous prouvons en outre le résultat de non-existence suivant, qui étend au cadre non linéaire du modèle de Hartree-Fock un résultat d'Avron et Herbst [224] prouvé dans un cadre linéaire

Résultat 5. *(Proposition 6, p.167) Les équations de Hartree-Fock en présence d'un champ électrique extérieur uniforme n'ont pas de solutions non triviales.*

Nous aboutissons à la même conclusion sur le modèle de Thomas-Fermi-von-Weizsäcker (*Proposition 5, p. 162*).

Cela oblige à reconsidérer les résultats obtenus par les chimistes, qui résolvent néanmoins ces équations et obtiennent des résultats en conformité avec les mesures expérimentales, par exemple sur le calcul de l'effet Stark. La sortie de ce paradoxe apparent passe probablement par l'extension au cadre non linéaire de la chimie quantique de la notion de résonance définie dans le cadre linéaire, mais nous n'abordons pas ce problème dans cette thèse.

Le chapitre 3 est paru sous forme d'article dans *Mathematical Models and Methods in Applied Sciences* [R2].

Problèmes dépendant du temps

L'interaction d'une molécule avec un environnement est souvent un processus dynamique. C'est le cas dès qu'on est en présence d'un champ extérieur oscillant ou bien évidemment dès qu'on étudie une réaction chimique. Bien qu'il existe des techniques permettant de ramener certains de ces problèmes d'évolution à des problèmes stationnaires, il reste néanmoins nécessaire dans de nombreux cas de recourir directement à des simulations dynamiques. Comme dans le cadre stationnaire, il est parfaitement impossible d'attaquer de front la résolution numérique de l'équation de Schrödinger et il faut d'abord choisir une approximation de cette équation. Le chapitre 4 consiste en l'analyse mathématique d'une des approximations de l'équation de Schödinger dépendant du temps : le modèle de Hartree-Fock non adiabatique, qui s'écrit pour un système moléculaire isolé

$$\left\{ \begin{array}{l} i\dfrac{\partial \phi_i}{\partial t} = -\dfrac{1}{2}\Delta\phi_i - \displaystyle\sum_{k=1}^{M} \frac{z_k}{|\cdot - \bar{x}_k(t)|}\phi_i + \left(\sum_{j=1}^{N} |\phi_j|^2 \star \frac{1}{|x|}\right)\phi_i - \sum_{j=1}^{N}\left(\phi_j^*\phi_i \star \frac{1}{|x|}\right)\phi_j \\ m_k \dfrac{d^2\bar{x}_k}{dt^2}(t) = -\nabla_{\bar{x}_k} W(t;\bar{x}_1(t),\cdots \bar{x}_M(t)) \\ W(t;\bar{x}_1,\cdots \bar{x}_M) = -\displaystyle\sum_{k=1}^{M}\sum_{i=1}^{N}\langle\phi_i(t)|\frac{z_k}{|\cdot - \bar{x}_k|}|\phi_i(t)\rangle + \sum_{1\le k<l\le M}\frac{z_k\, z_l}{|\bar{x}_k - \bar{x}_l|} \\ \phi_i(0) = \phi_i^0, \quad \bar{x}_k(0) = \bar{x}_k^0, \quad \dfrac{d\bar{x}_k}{dt}(0) = \bar{v}_k^0, \end{array} \right.$$

z_k et $\bar{x}_k$ désignant la charge et la position dans $\mathbb{R}^3$ à l'instant t du k-ième noyau et $\phi_i(t)$ la i-ième orbitale moléculaire à l'instant t (pour tout t et tout $1 \le i,j \le N$, $\phi_i(t) \in L^2(\mathbb{R}^3)$, et $\int_{\mathbb{R}^3} \phi_i(t)^*\phi_j(t) = \delta_{ij}$). Nous montrons le

Résultat 6. *(Théorème 1 et commentaires, p. 183). Le problème de Cauchy ci-dessus est bien posé pour des conditions initiales régulières ($\phi_i^0 \in H^2(\mathbb{R}^3)$, $1 \le i \le N$).*

Ce résultat prolonge le résultat d'existence et d'unicité de Chadam et Glassey [79] concernant le modèle de Hartree-Fock dépendant du temps *avec noyaux fixes*, hypothèse incompatible avec l'étude de réactions chimiques.

Nous étendons ensuite le résultat 6 au cas où le système moléculaire est soumis à un champ électrique uniforme dépendant du temps.

Résultat 7. *(cf. Théorème 12 et commentaires, p. 198). Lorsqu'on soumet le système moléculaire à un champ électrique extérieur uniforme dépendant du temps, le problème de Cauchy relatif au modèle de Hartree-Fock non adiabatique reste bien posé pour des conditions initiales régulières ($\phi_i^0 \in H^2_{ef}(\mathbb{R}^3) := \left\{\phi \in H^2(\mathbb{R}^3) \quad / \quad \sqrt{1+|x|^2}\phi \in L^2(\mathbb{R}^3)\right\}$, $1 \le i \le N$).*

Cette dernière étude se veut un premier pas en direction de la compréhension mathématique et de la simulation numérique du contrôle des réactions chimiques par laser, domaine de recherche qui, s'il aboutit effectivement aux résultats prometteurs escomptés, pourrait ouvrir un champ d'application considérable aux simulations de dynamique moléculaire *ab initio* et donner lieu à des collaborations constructives entre numériciens et physiciens.

Le chapitre 4 est à paraître sous forme d'article dans *Mathematical Models and Methods in Applied Sciences* [R3].

Simulation de la phase liquide

Parallèlement à ces travaux théoriques, nous avons mené des études numériques relatives à des modèles de molécules solvatées.

La quasi-totalité des réactions chimiques intéressant l'industrie ou les sciences de la vie se déroulent en phase liquide, où les effets de solvatation jouent un rôle déterminant. Il est donc important en vue des applications de savoir effectuer des calculs de chimie quantique sur des molécules solvatées. Le modèle de solvatation offrant à l'heure actuelle le meilleur compromis entre qualité des résultats et temps de calcul est le modèle dit du *continuum diélectrique*, dans lequel l'ensemble des molécules de solvant est représenté par un continuum diélectrique, la présence de ce continuum modifiant les interactions électrostatiques entre les charges portées par le soluté. Plus précisément, la molécule de soluté est placée dans une cavité (représentant le volume "occupé" par cette molécule) plongée dans un continuum diélectrique de permittivité relative $\epsilon_s > 1$ égale à celle du solvant (Fig. 1).

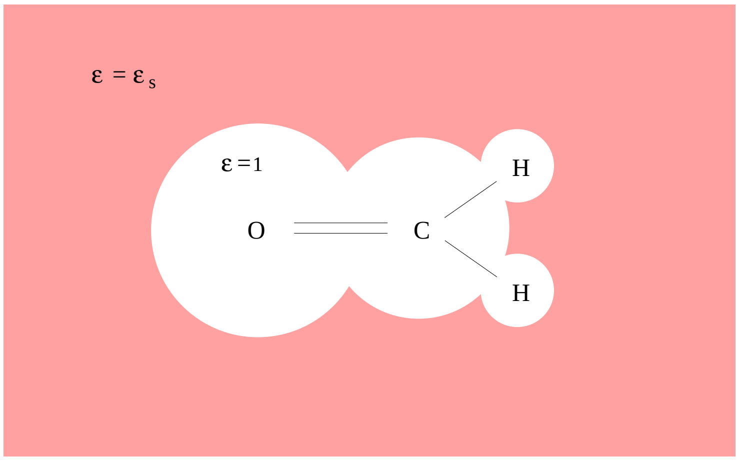


FIG. 1: Modèle de continuum : représentation d'une molécule de H_2CO placée dans une cavité, elle-même plongée dans un continuum diélectrique modélisant le solvant.

Le couplage de ce modèle avec un modèle moléculaire classique ou quantique se fait en remplaçant dans l'expression de l'énergie de la molécule isolée, le noyau de Green $\frac{1}{|x-y|}$ de l'interaction électrostatique dans le vide par le noyau de Green de l'opérateur $-\frac{1}{4\pi}\mathrm{div}\,(\epsilon\nabla)$, où le champ ϵ vaut 1 à l'intérieur de la cavité et ϵ_s à l'extérieur. Le plus souvent, la résolution numérique des modèles de continuum s'appuie sur des méthodes intégrales, qui sont parfaitement adaptées à ce contexte : problème posé sur $\mathbb{R}^3$, présence d'une interface, opérateur différentiel à coefficients constants de part et d'autre de l'interface.

Notre 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 M. Defranceschi (Institut de Protection et de Sûreté Nucléaire) et a porté sur deux aspects :

1. l'extension du modèle de continuum standard à de nouveaux contextes physiques tels les solvants anisotropes (cristaux liquides, matrices cristallines) et les solutions ioniques (liquides physiologiques) ;
2. l'obtention de formules de dérivées analytiques de l'énergie totale par rapport aux coordonnées nucléaires en vue de l'optimisation de géométrie et du calcul des modes de vibration d'une molécule solvatée. La difficulté de ce problème vient du fait que la cavité moléculaire se déforme lorsqu'on déplace les noyaux.

Méthodes et résultats numériques sont détaillés dans le chapitre 5. Les chapitres 6 et 7 reprennent des articles techniques parus respectivement dans *The Journal of Mathematical Chemistry* [R4] et dans *The Journal of Chemical Physics* [R7,R8] et concernent chacun des deux aspects de notre travail présentés ci-dessus. Par ailleurs, ces travaux ont donné lieu à deux publications présentant des cas d'applications sur divers systèmes chimiques [R5,R6], et ont été intégrés à deux articles de revue sur les modèles de continuum, l'un à l'attention de la communauté des mathématiciens [R9], l'autre à l'attention de la communauté des chimistes [R10].

Publications

[R1] E. Cancès and C. Le Bris, *On some numerical algorithms for solving the Hartree-Fock equations*, M^2AN, submitted.

[R2] E. Cancès and C. Le Bris, *On the perturbation methods for some nonlinear Quantum Chemistry models*, Math. Mod. and Meth. in App. Sci. 8 (1998) 55-94.

[R3] E. Cancès and C. Le Bris, *On the time-dependent Hartree-Fock equations coupled with a classical nuclear dynamics*, to appear in Math. Mod. and Meth. in App. Sci.

[R4] 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.

[R5] 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.

[R6] 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.

[R7] E. Cancès and B. Mennucci, *Analytical derivatives for geometry optimization in solvation continuum models I : Theory*, J. Chem. Phys. 109 (1998) 249-259.

[R8] 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.

[R9] E. Cancès, C. Le Bris, B. Mennucci and J. Tomasi, *Integral Equation Methods for Molecular Scale Calculations in the liquid phase*, to appear in Math. Mod. and Meth. in App. Sci 9 (1999).

[R10] 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*, to appear in Adv. Quantum Chem.

[R11] E. Cancès, M. Defranceschi and C. Le Bris, *Some recent mathematical contributions to quantum chemistry*, to appear in Int. J. Quantum Chem. (George Hall volume, special issue).

Chapitre 1

Présentation succincte de la chimie quantique numérique

The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be solved. (Dirac, 1929)

Nous espérons que ce rapide survol de la chimie quantique permettra au lecteur non spécialiste d'identifier quelques-uns des nombreux problèmes mathématiques et numériques que recèle cette discipline et également de replacer dans leur contexte les questions abordées dans cette thèse.

1 Modéliser la matière à l'échelle moléculaire

Dans la grande majorité des cas, le comportement d'un système moléculaire est complètement décrit avec une excellente précision par l'équation de Schrödinger qui lui est associée. Savoir exploiter cette équation permettrait donc en théorie de calculer toutes les propriétes (chimiques, mécaniques, optiques, magnétiques, ...) de ce système. L'ambition de la chimie quantique est de parvenir à extraire au moindre coût le maximum d'information de l'équation de Schrödinger avec pour but ultime la prédiction des propriétés de systèmes moléculaires *non encore synthétisés*, ce qui en ferait un outil privilégié d'aide à la conception de nouveaux matériaux ou de nouveaux médicaments par exemple. L'intérêt de cette démarche est évident tant du point de vue purement scientifique que du point de vue des applications. Mais les difficultés sont à la hauteur des enjeux.

1.1 Une hiérarchie de modèles

Il existe toute une zoologie de modèles pour décrire la matière à l'échelle moléculaire, qu'on classe généralement en trois catégories par ordre de complexité croissante :

1. les modèles empiriques ;
2. les modèles semi-empiriques ;
3. les modèles *ab initio*.

Les modèles *ab initio* [14, 21, 24, 30, 34] sont des modèles quantiques directement issus de l'équation de Schrödinger et permettent en théorie d'avoir accès à toutes les propriétés physico-chimiques du système (hors réactions nucléaires). Les briques élémentaires de la matière sont à ce niveau de description les noyaux atomiques et les électrons. Ces modèles ne font intervenir que les constantes fondamentales de la physique et ne comportent donc aucun paramètre empirique. Les modèles de type Hartree-Fock (voir section 2.2.2) entrent dans cette catégorie. Selon la précision souhaitée, les méthodes *ab initio* permettent aujourd'hui d'effectuer des calculs statiques sur des systèmes moléculaires comportant jusqu'à 100 ou même 1000 atomes. Les calculs dynamiques sont très lourds mais deviennent peu à peu accessibles (cf. section 5) ; ils restent cependant limités à des échelles de temps très courtes, de l'ordre de la picoseconde (10^{-12} s), ce qui est nettement insuffisant pour nombre d'applications.

Les modèles empiriques [11, 29, 162, 234], encore appelés modèles de dynamique moléculaire, ne sont pas des modèles quantiques. Les atomes y sont modélisés par des points matériels ou des sphères dures qui obéissent à une dynamique newtonienne et interagissent *via* des potentiels empiriques. Ces modèles présentent plusieurs inconvénients majeurs : ils ne donnent pas accès aux propriétés électroniques, ils ne permettent guère de simuler des réactions chimiques et ils possèdent peu de capacités prédictives concernant les molécules non encore synthétisées (il est très hasardeux de transférer des potentiels empiriques optimisés pour certains systèmes à un autre système, même "voisin"). En revanche, ils peuvent être mis en oeuvre pour des systèmes comportant plusieurs millions d'atomes et permettent par exemple le calcul par moyennes statistiques de coefficients de transport (coefficients de diffusion, de conductivité thermique, de viscosité, ...). Bien que le modèle initial de la dynamique moléculaire soit un modèle hamiltonien ce qui place *de facto* la simulation dans l'ensemble thermodynamique microcanonique (nombre de particules, volume et énergie constants), diverses techniques permettent de travailler dans les ensembles canonique (nombre de particules constant, température et pression données) ou grand canonique (potentiels chimiques, température et pression donnés).

Enfin, les modèles semi-empiriques [31, 32] sont des modèles quantiques simplifiés comportant un certain nombre de paramètres empiriques. Ils sont parfois utilisés comme moyen terme lorsqu'une description quantique est nécessaire mais que la taille du système ne permet pas un calcul *ab initio*. Ils permettent également d'obtenir une première approximation de la solution d'un problème quantique qui sert ensuite de point de départ à un calcul itératif *ab initio* (cf. section 2.2.2.5).

Le choix d'un modèle dépend des propriétés physico-chimiques qu'on cherche à calculer, de la taille du système et des moyens de calcul disponibles. Notons qu'il est possible de coupler différents modèles : on parle alors de méthode hybride. Ainsi, pour étudier l'action d'une hormone sur un site actif d'une protéine, on peut utiliser un modèle *ab initio* pour le système moléculaire constitué de l'hormone et du site actif et un modèle de dynamique moléculaire pour décrire le reste de la protéine. Ces méthodes hybrides semblent être une voie d'avenir pour le traitement des systèmes de grande taille et sont à l'heure actuelle en plein développement.

Les chapitres 2, 3 et 4 de cette thèse traitent exclusivement de problèmes liés à des modèles *ab-initio*. En revanche, les chapitres 5, 6 et 7 consacrés à la modélisation de la phase liquide et centrés sur le couplage entre un modèle moléculaire et un modèle de solvatation, concernent aussi bien les modèles *ab-initio* que les modèles empiriques et semi-empiriques.

Nous n'abordons pas ici la question de la prédiction de résultats observables à l'échelle macroscopique (échelles caractéristiques : le millimètre, la seconde, le gramme) à partir de calculs effectués à l'échelle microscopique (échelles caractéristiques : 10^{-10} mètre, 10^{-17} seconde, 10^{-30} kilogramme). Gardons seulement à l'esprit que c'est un problème relativement simple pour les gaz peu denses et les cristaux parfaits, mais extrêmement difficile (et non résolu) dans beaucoup de cas en raison notamment de phénomènes intervenant à des échelles intermédiaires entre le microscopique et le macroscopique. En effet, la propagation des dislocations, l'influence des défauts sur la conduction électrique, l'amorce de la fusion aux joints de grain, la reptation des polymères, sont autant d'exemples de phénomènes expliquant le comportement macroscopique des matériaux et dont on ne peut rendre compte qu'à l'échelle mésoscopique (échelles caractéristiques : 10^{-7} mètre, 10^{-6} seconde, 10^{-10} kilogramme) car ils relèvent d'une part d'une dynamique de groupe (on ne les observe qu'avec beaucoup de particules) et d'autre part d'événements rares à l'échelle du temps atomique (on ne les observe que sur des échelles de temps "longues"). Bien que l'on puisse en théorie rendre compte de ces phénomènes mésoscopiques par une simulation *ab initio*, ils restent cependant hors de portée à l'heure actuelle en raison du coût informatique que représenterait un tel calcul. Pour aborder l'échelle mésoscopique, on utilise en général ou bien un modèle de dynamique moléculaire ou bien un modèle empirique spécifiquement mésoscopique. Il est cependant des cas non triviaux où l'on peut réaliser l'intégration des échelles du microscopique au macroscopique. Citons ainsi des études de ségrégation dans les alliages conduites par le groupe de

G. Martin au CEA. Dans un autre esprit, les modèles de continuum pour la phase liquide (cf. section 4.2 et chapitre 5) peuvent être considérés comme un moyen empirique pour intégrer l'influence du milieu dans le calcul quantique, ce qui permet d'obtenir *in fine* des résultats directement transposables à l'échelle macroscopique.

1.2 Description quantique d'un système moléculaire isolé

Il est d'usage de travailler en chimie quantique en unités atomiques. Ce système d'unités est 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, pour l'atome d'hydrogène par exemple, la "distance moyenne" entre l'électron et le noyau vaut 1 et l'énergie du fondamental vaut -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.

1.2.1 Fonctions d'onde

Considérons un système moléculaire isolé formé de M noyaux et de N électrons. En mécanique quantique non relativiste, ce système est complètement décrit par une *fonction d'onde*

$$\Psi(t; \bar{x}_1, \bar{\sigma}_1; \cdots; \bar{x}_M, \bar{\sigma}_M; x_1, \sigma_1; \cdots; x_N, \sigma_N) \qquad (1)$$

à valeur dans $\mathbb{C}$, t désignant la variable de temps, $\bar{x}_k$ et $\bar{\sigma}_k$ les variables de position et de spin du k-ième noyau, x_i et σ_i les variables de position et de spin du i-ième électron. Les variables $\bar{x}_k$ et x_i sont des variables continues qui appartiennent à $\mathbb{R}^3$; les variables de spin rendent compte de l'état de spin de la particule ; ce sont des variables discrètes qui sont reliées aux diverses représentations de dimension finie du groupe de Poincaré, qui est le groupe d'invariance de la relativité restreinte [18]. Pour un électron, particule élémentaire de spin 1/2, la variable σ ne peut prendre que deux valeurs qu'on notera ici $|+\rangle$ (composante *spin up*) et $|-\rangle$ (composante *spin down*). Pour un noyau comportant K nucléons (les nucléons sont les protons et les neutrons), la variable de spin peut prendre $\frac{1}{4}(K+2)^2$ valeurs si K est pair, $\frac{1}{4}(K+1)(K+3)$ valeurs si K est impair.

D'un point de vue physique $|\Psi(t;\bar{x}_1,\bar{\sigma}_1;\cdots;\bar{x}_M,\bar{\sigma}_M;x_1,\sigma_1;\cdots;x_N,\sigma_N)|^2$ représente la densité de probabilité de mesurer simultanément à l'instant t le noyau k en $\bar{x}_k$ avec un spin $\bar{\sigma}_k$ et l'électron i en x_i avec un spin σ_i pour tout $1 \leq k \leq M$ et tout $1 \leq i \leq N$.

Toutes les fonctions Ψ de la forme (1) ne décrivent pas un état physiquement admissible du système. Pour cela, $\Psi(t,\cdot)$ doit vérifier à tout instant t les deux propriétés suivantes :

- *Propriété 1.* Etre normée pour la norme L^2, c'est-à-dire vérifier

$$\begin{aligned} \|\Psi(t,\cdot)\|^2 \quad = \quad & \int_{\mathbb{R}^{3M}} d\bar{x}_1 \cdots d\bar{x}_M \sum_{\bar{\sigma}_1\cdots\bar{\sigma}_M} \int_{\mathbb{R}^{3N}} dx_1 \cdots dx_N \sum_{\sigma_1\cdots\sigma_N} \\ & |\Psi(t;\bar{x}_1,\bar{\sigma}_1;\cdots;\bar{x}_M,\bar{\sigma}_M;x_1,\sigma_1;\cdots;x_N,\sigma_N)|^2 = 1. \end{aligned}$$

  Cette propriété peut se déduire directement de l'interprétation de $|\Psi(t,\cdot)|^2$ en termes de densité de probabilité.
- *Propriété 2.* Respecter un principe d'*indiscernabilité des particules identiques*[1] (qui se démontre dans le cadre de la physique quantique relativiste [18]). Plus précisément, la fonction d'onde $\Psi(t,\cdot)$ doit être
  - *symétrique* vis-à-vis de l'échange des coordonnées d'espace et de spin de deux particules identiques si ces particules sont des *bosons*, c'est-à-dire des particules de *spin entier*. Dans le cadre que nous considérons ici, les bosons sont les noyaux comportant un nombre pair de nucléons ;
  - *antisymétrique* vis-à-vis de l'échange des coordonnées d'espace et de spin de deux particules identiques si ces particules sont des *fermions*, c'est-à-dire des particules de *spin demi-entier*. Ici, les fermions sont les noyaux comportant un nombre impair de nucléons et les électrons. En particulier, $\Psi(t,\cdot)$ doit donc être complètement antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées d'espace et de spin des électrons :

$$\begin{aligned} &\Psi(t;\{\bar{x}_k,\bar{\sigma}_k\};x_{p(1)},\sigma_{p(1)};x_{p(2)},\sigma_{p(2)};\cdots;x_{p(N)},\sigma_{p(N)}) \qquad (2)\\ &\quad = (-1)^{\epsilon(p)}\Psi(t;\{\bar{x}_k,\bar{\sigma}_k\};x_1,\sigma_1;x_2,\sigma_2;\cdots;x_N,\sigma_N), \end{aligned}$$

    p désignant une permutation quelconque des indices électroniques $\{1,2,\cdots,N\}$, et $\epsilon(p)$ sa signature. De la propriété (2) découle le *principe d'exclusion de Pauli* qui stipule qu'on ne peut pas trouver au même instant et au même endroit de l'espace deux électrons de même spin : en effet, il est clair que (2) implique

$$\Psi(t;\{\bar{x}_k,\bar{\sigma}_k\};x_1,\sigma_1;\cdots;x_N,\sigma_N) = 0$$

[1] Les électrons sont des particules identiques. Deux noyaux sont identiques s'ils comportent le même nombre de protons et le même nombre de neutrons, si bien que les noyaux de deux isotopes différents d'un même élément ne sont pas des "particules" identiques.

s'il existe deux indices distincts $i \neq j$ pour lesquels $x_i = x_j$ et $\sigma_i = \sigma_j$.

1.2.2 Equation de Schrödinger

L'évolution en temps du système est régie par l'*équation de Schrödinger*

$$i\,\partial_t \Psi \;=\; H\,\Psi, \tag{3}$$

dans laquelle l'opérateur

$$\begin{aligned} H \;\;=\;\; & -\sum_{k=1}^{M} \frac{1}{2\,m_k}\Delta_{\bar{x}_k} - \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2}\Delta_{x_i} - \sum_{i=1}^{N}\sum_{k=1}^{M} \frac{z_k}{|x_i - \bar{x}_k|} \\ & + \sum_{1\le i<j\le N} \frac{1}{|x_i - x_j|} + \sum_{1\le k<l\le M} \frac{z_k\,z_l}{|\bar{x}_k - \bar{x}_l|} \end{aligned} \tag{4}$$

désigne l'*hamiltonien* du système. On a noté m_k la masse du noyau k et z_k sa charge. Il s'obtient à partir de l'hamiltonien de la mécanique classique

$$\begin{aligned} H_{cl} \;\;:=\;\; & \sum_{k=1}^{M} \frac{p_{\bar{x}_k}^2}{2m_k} + \sum_{i=1}^{N} \frac{p_{x_i}^2}{2} - \sum_{i=1}^{N}\sum_{k=1}^{M} \frac{z_k}{|x_i - \bar{x}_k|} \\ & + \sum_{1\le i<j\le N} \frac{1}{|x_i - x_j|} + \sum_{1\le k<l\le M} \frac{z_k\,z_l}{|\bar{x}_k - \bar{x}_l|} \end{aligned}$$

par les *règles de correspondance* $x \to x$ et $p_x \to -i\nabla_x$ [7, 17]. On voit ainsi que dans l'expression (4) de l'hamiltonien quantique H, les deux premiers termes correspondent à l'énergie cinétique des noyaux et des électrons respectivement et les trois derniers à l'énergie d'interaction électrostatique entre électrons et noyaux, entre électrons et entre noyaux respectivement.

L'équation de Schrödinger est linéaire ; l'hamiltonien H n'agit que sur les variables d'espace et est auto-adjoint sur $L^2(\mathbb{R}^{3M}) \otimes L^2(\mathbb{R}^{3N})$ [52]. Le théorème de Stone [52] assure donc l'existence et l'unicité de la solution du problème de Cauchy

$$\left\{ \begin{array}{l} i\,\partial_t \Psi = H\Psi, \\ \Psi(0,\cdot) = \Psi^0, \end{array} \right.$$

pour une fonction d'onde Ψ^0 normée pour la norme L^2.

En outre, on vérifie aisément que l'équation de Schrödinger assure la propagation en temps des propriétés 1 et 2 (de norme et d'indiscernabilité des particules identiques) énoncées ci-dessus : si Ψ^0 satisfait ces deux propriétés, alors la solution du problème de Cauchy (3) vérifie pour tout $t > 0$

1. la propriété 1, qui est une conséquence directe de l'unitarité du propagateur e^{-itH} ;

2. la propriété 2 en raison de la symétrie de l'hamiltonien par rapport à l'échange des coordonnées d'espace et de spin de deux particules identiques (qui ont en particulier même masse et même charge).

1.2.3 Espace des états physiques

Dans toute la suite, on fera comme si les noyaux étaient des particules toutes discernables. C'est le cas pour de petites molécules comportant des noyaux tous différents, comme la molécule HCN, ou encore la molécule CO_2 à condition qu'elle comporte deux isotopes différents de l'oxygène. En règle générale, ce n'est qu'une approximation, mais une approximation très raisonnable car, comme nous allons le voir plus loin (cf. section 2.1), les noyaux ont tendance à être "localisés", c'est-à-dire à se comporter en première approximation comme des particules classiques, donc discernables. En revanche, faire la même hypothèse pour les électrons, qui sont des particules fortement délocalisées, conduirait à des résultats aberrants.

Comme en l'absence d'interaction avec l'extérieur, l'hamiltonien H n'agit pas sur les variables de spin, celles-ci n'interviennent donc qu'à travers le principe d'indiscernabilité des particules identiques. En conséquence, on peut résoudre l'équation de Schrödinger état de spin par état de spin pour les particules présentes en un seul exemplaire sans imposer aucune contrainte à la fonction d'onde concernant les coordonnées spatiales de ces particules. Ainsi, si tous les noyaux du système moléculaire sont de nature différente, on peut raisonner sans introduire d'approximation en supposant que les noyaux n'ont pas de variable de spin[2].

Sous l'hypothèse de discernabilité des noyaux et selon la remarque faite ci-dessus, l'espace des états physiques prend la forme

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_n \otimes \mathcal{H}_e,$$

avec

$$\mathcal{H}_n = L^2(\mathbb{R}^{3M}, \mathbb{C}),$$

$$\mathcal{H}_e = \bigwedge_{i=1}^{N} L^2(\mathbb{R}^3 \times \{|+\rangle, |-\rangle\}, \mathbb{C}).$$

1.2.4 Etats liés et états de diffusion

Les solutions dites *stationnaires* de l'équation de Schrödinger jouent habituellement un rôle privilégié dans l'analyse de cette équation. Ce sont par

[2] En revanche, on doit tenir compte des spins des noyaux lorsque le système est soumis à un champ magnétique extérieur car l'hamiltonien comporte alors un terme supplémentaire qui couple les états de spin. Ce terme est en particulier à l'origine du phénomène de résonance magnétique nucléaire (RMN). Il en est de même lorsqu'on s'intéresse aux corrections relativistes de type *spin-orbite* ou *spin-spin* [7, 17].

définition les fonctions d'onde $\Psi(t,Y)$ (Y désignant l'ensemble des variables d'espace et de spin) vérifiant le principe d'indiscernabilité des particules identiques mais *non nécessairement normalisables* qui s'écrivent

$$\Psi(t,Y) = \psi(Y)\, e^{-iEt}$$

pour un certain E réel. Il est immédiat que ψ est alors solution de l'*équation de Schrödinger stationnaire*

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

E désignant l'*énergie* de ψ. Si ψ est normée (ou de façon équivalente si E est dans le spectre discret de H), $\Psi(t,Y) = \psi(Y)\, e^{-iEt}$ est une solution physiquement admissible de l'équation de Schrödinger. On dit alors que ψ est un *état lié* du système. Si au contraire ψ n'est pas normalisable, $\Psi(t,Y) = \psi(Y)\, e^{-iEt}$ n'est pas une solution physiquement admissible, et on dit alors que ψ est un *état de diffusion*. Un minimiseur du problème variationnel quadratique

$$\inf\left\{\langle\psi, H\psi\rangle, \quad \psi\in\mathcal{H}, \quad \|\psi\| = 1\right\} \tag{5}$$

est appelé un *état fondamental* (ou par ellipse un *fondamental*) du système. C'est en particulier un état lié de plus basse énergie, donc un état physiquement "stable". La première difficulté à laquelle il faut faire face est que l'hamiltonien (4) n'a aucune valeur propre, donc en particulier pas de fondamental. En effet, en récrivant cet hamiltonien en fonction des coordonnées x_G du centre de masse et de coordonnées invariantes par translation [181], on obtient

$$H = -\frac{1}{2m_G}\Delta_{x_G} + H_I \tag{6}$$

où m_G est la masse totale du système et où l'hamiltonien H_I s'exprime uniquement en fonction des coordonnées invariantes par translation. Comme le spectre de $-\frac{1}{2m_G}\Delta_{x_G}$ est purement continu, il en est de même pour celui de H. L'*énergie fondamentale* du système est en revanche parfaitement définie par le problème de minimisation (5), bien que l'infimum ne soit pas atteint (toute suite minimisante est évanescente). Notons que l'hamiltonien H_I peut avoir des valeurs propres. Quand on parle du fondamental d'un système moléculaire isolé, c'est qu'on se réfère à cet hamiltonien ou qu'on adopte implicitement l'approximation de Born-Oppenheimer qui, nous le verrons à la section 2.1, permet en autres choses de donner un sens au fondamental.

1.2.5 Sur les effets relativistes

Il est des cas où les effets relativistes dominent le comportement du système étudié, comme par exemple lorsque celui-ci comporte des atomes lourds (tel l'Uranium), dont les électrons de coeur sont relativistes. Calculer un tel système en résolvant l'équation de Schrödinger conduit purement et simplement à un résultat faux. Il faut alors, ou bien "réduire" le système en ne considérant que les électrons de valence (qui sont non relativistes) et en modélisant l'effet des électrons de coeur sur les électrons de valence à l'aide de *pseudopotentiels* [118, 185, 189] ou bien avoir recours à un modèle relativiste de type Dirac-Fock [171, 172] (voir [83] pour une étude mathématique du modèle de Dirac-Fock).

Il est aussi des cas où les effets relativistes jouent à la marge, mais sont néanmoins mesurables et donnent lieu à des phénomènes importants qu'il est intéressant de pouvoir modéliser. Il en est ainsi en particulier des corrections relativistes dues aux interactions fines (spin-orbite) et hyperfines (spin-spin) [7, 17]. Ce dernier type d'interaction est par exemple à l'origine de la raie de 21 cm de l'hydrogène qui joue un rôle fondamental en astrophysique. Ces interactions peuvent être intégrées au formalisme de Schrödinger et leurs effets évalués par une méthode de perturbation (cf. section 3.3). Il est également possible de prendre en compte dans l'équation de Schrödinger un effet relativiste de masse ajoutée [30, 171, 172].

1.3 Une mission (apparemment) impossible

Considérons par exemple une molécule de dioxyde de carbone CO_2, qui comporte trois noyaux et vingt-deux électrons et fixons-nous comme objectif de calculer par une méthode *ab initio* son *enthalpie de formation*, c'est-à-dire la différence entre l'énergie fondamentale de cette molécule et la somme des énergies fondamentales (supposées connues) des trois atomes qui la composent considérés séparément.

Pour calculer l'énergie fondamentale de cette molécule, il faut résoudre le problème de minimisation (5) sur l'espace[3]

$$\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^9, \mathbb{C}) \otimes \left(\bigwedge_{i=1}^{22} (\mathrm{L}^2(\mathbb{R}^3 \times \{|+\rangle, |-\rangle\}, \mathbb{C}) \right).$$

Comme les degrés de liberté spaciaux sont fortement couplés par les termes d'origine électrostatique de l'hamiltonien, ce problème est bien évidemment hors de portée des moyens de calculs disponibles à l'heure actuelle. En outre, le résultat cherché doit être obtenu avec une précision relative importante. En effet, pour la molécule CO_2, l'enthalpie de formation ne représente qu'environ 0.08% de l'énergie totale non relativiste du système (et c'est déjà beaucoup !). Si on s'autorise une erreur relative de 1%, on risque donc d'aboutir à la conclusion que le dioxyde de carbone est un très bon carburant voire un explosif puissant !

[3]On suppose implicitement que les deux atomes d'oxygène sont "discernables" afin de pouvoir s'affranchir des variables de spin nucléaires, ce qui est le cas quand la molécule comporte deux isotopes différents.

Apparemment, la chimie quantique conduit donc à une impasse puisque pour étudier des systèmes intéressants d'un point de vue pratique (plusieurs dizaines, voire plusieurs centaines ou plusieurs milliers de particules), il faut résoudre avec une très grande précision relative des équations hors de portée des ordinateurs les plus puissants.

Il ne faut cependant pas s'arrêter à ce constat. Il s'avère en effet que des approximations du problème (5) de type Born-Oppenheimer-Hartree-Fock ou Born-Oppenheimer-Kohn-Sham (cf. section 2), qu'on pourrait juger trop naïves au premier abord, conduisent cependant à des résultats en conformité avec les mesures expérimentales. La raison de cette adéquation est finalement assez mystérieuse, mais les résultats sont-là, comme en témoignent ceux réunis dans le tableau ci-dessous. Ils concernent la molécule CO_2 et sont extraits de la référence [10]. Les trois premières colonnes de résultats correspondent à trois méthodes standards de la chimie quantique :

- la méthode Restricted Hartree-Fock (RHF), cf. section 2.2.2.2,
- la méthode de perturbation de Møller-Plesset d'ordre 2 (MP2), cf. section 2.2.3.1,
- la méthode de la fonctionnelle de la densité B3LYP, cf. section 2.2.4.3.

Toutes trois se situent dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer (cf. section 2.1.1) dans laquelle les noyaux sont traités comme des points matériels. Les trois noyaux O - C - O étant alignés, la géométrie de la molécule est complètement décrite par un seul paramètre : la longueur de la liaison C-O. Tous les calculs ont été effectués dans la base d'orbitales atomiques (cf. section 2.2.2.4) 6-31G(d) [10]. La dernière colonne du tableau contient les valeurs expérimentales.

	RHF	MP2	B3LYP	Exp.
Longueur de la liaison C-O (Å)	1.143	1.180	1.169	1.162
Enthalpie de formation (kcal/mol)	234.7	378.8	377.8	381.9

Ces résultats concernent il est vrai une petite molécule en phase gazeuse. La prédiction *ab initio*, c'est-à-dire uniquement à partir des lois fondamentales de la physique, des propriétés d'un système moléculaire complexe, par exemple une protéine de plusieurs milliers d'atomes, reste encore aujourd'hui hors de portée. Mais si la chimie quantique n'est pas encore arrivée à ce degré de maturité, les progrès des modèles, des algorithmes, et le développement des moyens de calcul rendent cet objectif réaliste à l'échelle de quelques décennies.

2 A la recherche du fondamental d'une molécule isolée.

La recherche du fondamental d'un système moléculaire isolé est le problème standard de la chimie quantique. Mais c'est aussi un problème clé car il constitue souvent une étape préliminaire incontournable à la détermination des propriétés physico-chimiques de ce système (cf. section 3).

2.1 Approximation de Born-Oppenheiner

L'approximation de Born-Oppenheimer repose sur le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons (de trois à cinq ordres de grandeur selon les noyaux[4]). Dans l'article originel de 1927 [123], Born et Oppenheimer résolvent l'équation de Schrödinger stationnaire par une méthode de perturbation en cherchant une solution sous la forme d'une série de puissances du petit paramètre $\epsilon = (m_e/m_n)^{1/4}$, $m_e = 1$ désignant la masse de l'électron et $m_n >> 1$ la masse caractéristique des noyaux. Des travaux mathématiques ultérieurs [89] ont montré que la série ainsi obtenue était asymptotique à la solution exacte de l'équation de Schrödinger à tous les ordres en ϵ.

Adoptons ici une approche plus heuristique pour retrouver les deux premiers termes de la série de Born-Oppenheimer, qui s'avèrent en général suffisants pour résoudre le problème (5) avec une excellente précision. Commençons par supposer qu'on peut factoriser la fonction d'onde ψ en le produit d'une fonction d'onde nucléaire ψ_n et d'une fonction d'onde électronique ψ_e, ce qui revient à approcher le problème (5) par

$$\inf \left\{ \langle \psi, H\psi \rangle, \quad \psi = \psi_n \psi_e, \quad \psi_n \in \mathcal{H}_n, \quad \|\psi_n\| = 1, \quad \psi_e \in \mathcal{H}_e, \quad \|\psi_e\| = 1 \right\}.$$

On voit alors facilement que ce problème se récrit sous la forme

$$\inf \left\{ \sum_{k=1}^{M} \frac{1}{2m_k} \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla_{\bar{x}_k} \psi_n|^2 + \int_{\mathbb{R}^3} W |\psi_n|^2, \quad \psi_n \in \mathcal{H}_n, \quad \|\psi_n\| = 1 \right\} \tag{7}$$

avec

$$W(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) = U(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) + \sum_{1 \le k < l \le M} \frac{z_k \, z_l}{|\bar{x}_k - \bar{x}_l|} \tag{8}$$

[4] En unités atomiques, la masse d'un électron vaut 1, celle d'un proton 1836, celle d'un neutron 1839.

$$U(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) = \inf \left\{ \langle \psi_e, H_e(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) \cdot \psi_e \rangle, \quad \psi_e \in \mathcal{H}_e, \ \|\psi_e\| = 1 \right\} \quad (9)$$

$$H_e(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) = -\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} \Delta_{x_i} - \sum_{i=1}^{N} \sum_{k=1}^{M} \frac{z_k}{|x_i - \bar{x}_k|} + \sum_{1 \le i < j \le N} \frac{1}{|x_i - x_j|}.$$

L'hamiltonien $H_e(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M)$, appelé *hamiltonien électronique*, n'agit que sur les variables électroniques. Les variables de position $\bar{x}_k$ des noyaux y font figures de simples paramètres. Le potentiel U peut être interprété comme un potentiel effectif créé par les électrons et subi par les noyaux.

2.1.1 Approximation des noyaux classiques

Faisons tendre maintenant les masses m_k vers l'infini. A la limite, l'infimum du problème (7) vaut

$$\inf \left\{ W(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M), \quad (\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) \in \mathbb{R}^{3M} \right\} \tag{10}$$

et il est obtenu en concentrant ψ_n sur l'ensemble des minima globaux de W.

La résolution du problème (5) est ainsi ramenée à la minimisation de W, fonction de $\mathbb{R}^{3M}$ à valeurs dans $\mathbb{R}$, elle-même définie par (8)-(9) en tout point de $\mathbb{R}^{3M}$ comme l'infimum d'un problème variationnel sur la variété $\{\psi_e \in \mathcal{H}_e, \ \|\psi_e\| = 1\}$. Calculer W en un point $(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) \in \mathbb{R}^3$, c'est-à-dire en pratique résoudre (9), c'est résoudre le *problème électronique* pour une *configuration nucléaire* donnée. Les méthodes pour y parvenir font l'objet de la section 2.2. La résolution du problème (10), dit d'*optimisation de géométrie* , est abordé à la section 2.3.

En chimie quantique et dorénavant dans ce texte, c'est en fait cette approximation des noyaux classiques qu'on appelle (un peu abusivement si on se réfère à l'article originel [123]) approximation de Born-Oppenheimer.

Contrairement à la situation originelle décrite à la section 1.2.4, le système moléculaire peut admettre sous l'approximation de Born-Oppenheimer un état fondamental, puisqu'en rendant infinies les masses des noyaux, on a supprimé le terme de translation uniforme dans l'hamiltonien (6) qui était cause de l'évanescence des suites minimisantes. Remarquons cependant que, s'il existe, l'état fondamental n'est jamais unique en raison de l'invariance par les isométries de $\mathbb{R}^3$. On préfère donc souvent exprimer la géométrie de la configuration optimale des noyaux, qui sont ici des points matériels, dans des coordonnées internes invariantes par translation et par rotation, et significatives d'un point de vue chimique : longueurs des liaisons entre atomes, angles et angles dièdres entre liaisons (Fig. 1).

L'invariance de l'énergie par symétrie par rapport à un plan de $\mathbb{R}^3$ (qui se manifeste dans les coordonnées internes par un changement de signe dans

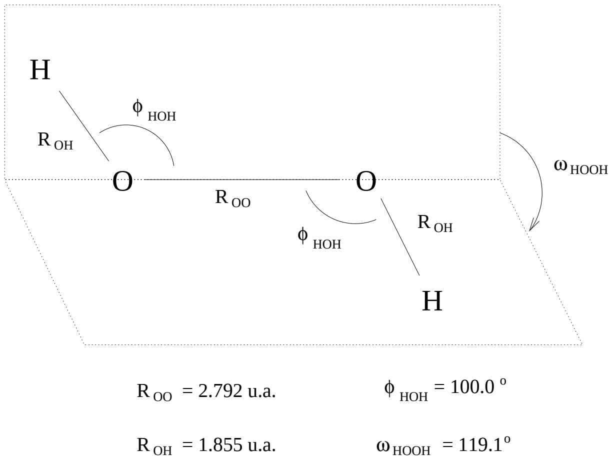


FIG. 1: Représentation à l'aide de coordonnées internes de l'état fondamental de la molécule d'eau oxygénée (valeurs expérimentales [14]).

les angles dièdres) n'a pas le même statut que l'invariance par translation-rotation : deux conformations symétriques l'une de l'autre par rapport à un plan mais non superposables ne peuvent être identifiées car elles n'ont pas les mêmes propriétés physico-chimiques en présence d'un environnement extérieur : elles peuvent se comporter très différemment dans les réactions chimiques et ont des propriétés optiques "inversées". Cette notion de *chiralité* jouent un rôle central en chimie et est étudiée d'un point de vue mathématique à l'aide d'outils sophistiqués de topologie [144, 173].

2.1.2 Energie de point zéro

Le problème (10) correspond à l'approximation des noyaux classiques, qui n'est pas toujours assez fine pour conduire à un résultat en accord avec l'expérience. On va montrer comment aller plus loin sur l'exemple d'une molécule diatomique pour laquelle le problème (7) s'écrit

$$\inf\left\{\langle\psi_n, H_n\psi_n\rangle, \quad \psi_n \in L^2(\mathbb{R}^6, \mathbb{C}), \quad \|\psi_{\rm n}\| = 1\right\}, \tag{11}$$

l'hamiltonien nucléaire étant donné par

$$H_n = -\frac{1}{2m_1}\Delta_{\bar{x}_1} - \frac{1}{2m_2}\Delta_{\bar{x}_2} + W(\bar{x}_1, \bar{x}_2).$$

Effectuons le changement de coordonnées défini dans $\mathbb{R}^6$ par

$$\bar{x}_G = \frac{m_1}{m_1+m_2}\bar{x}_1 + \frac{m_2}{m_1+m_2}\bar{x}_2, \qquad \bar{x} = \bar{x}_2 - \bar{x}_1,$$

de façon à isoler le mouvement libre du centre de masse. Dans ce système de coordonnées, un calcul simple montre que l'hamiltonien du système s'écrit

$$H_n = -\frac{1}{2m}\Delta_{\bar{x}_G} - \frac{1}{2\mu}\Delta_{\bar{x}} + \widetilde{W}(|\bar{x}|),$$

avec $m = m_1+m_2$ et $\mu = m_1m_2/(m_1+m_2)$. Le potentiel $\widetilde{W}(|\bar{x}|) = W(\bar{x}_1, \bar{x}_2)$ ne dépend effectivement que du module de $\bar{x}$ en raison de l'invariance par translation et par rotation ; on suppose ici, comme c'est d'ailleurs le cas en pratique, que la fonction $\widetilde{W}$ admet un unique minimum global r_0 sur $\mathbb{R}^+$.

Le problème (11) se récrit dans les nouvelles coordonnées

$$\inf \left\{ \frac{1}{2m} \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla_{\bar{x}_G} \psi_n|^2 + \frac{1}{2\mu} \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla_{\bar{x}} \psi_n|^2 \right.$$

$$\left. + \int_{\mathbb{R}^3} \widetilde{W} |\psi_n|^2, \quad \psi_n \in L^2(\mathbb{R}^6, \mathbb{C}), \quad \|\psi_{\mathrm{n}}\| = 1 \right\}.$$

Comme les masses des noyaux, et donc de ce fait les masses m et μ sont grandes devant 1, il est raisonnable d'affirmer que pour approcher l'infimum du problème ci-dessus, il faut localiser ψ_n autour de l'ensemble des points $(\bar{x}_G, \bar{x})$ tels que $|\bar{x}| = r_0$, le terme cinétique $\frac{1}{2\mu} \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla_{\bar{x}} \psi_n|^2$ empêchant seulement un effondrement de la fonction d'onde ψ_n sur l'hypersurface formée par ces points. Or on a au voisinage de ces points, en utilisant les coordonnées sphériques $(r, s) \in \mathbb{R}^+ \times S^2$ pour décrire la variable $\bar{x}$,

$$\widetilde{W}(r) \simeq \widetilde{W}(r_0) + \frac{1}{2} \frac{d^2 \widetilde{W}}{dr^2}(r_0)(r - r_0)^2 \tag{12}$$

$$|\nabla_{\bar{x}} \psi_n|^2 \simeq |\frac{d\psi_n}{dr}|^2 + \frac{1}{r_0^2} |\nabla_s \psi_n|^2. \tag{13}$$

En reportant ces approximations dans la fonctionnelle d'énergie, on voit que tout se passe comme si le mouvement des noyaux était régi par l'hamiltonien

$$H_n = \widetilde{W}(r_0) + H_t + H_r + H_v \tag{14}$$

avec

$$H_t = -\frac{1}{2m} \Delta_{\bar{x}_G}, \quad H_r = -\frac{1}{2\mu r_0^2} \Delta_s, \quad H_v = -\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{2} \frac{d^2 \widetilde{W}}{dr^2}(r_0)(r - r_0)^2,$$

où les hamiltoniens de translation H_t, de rotation H_r et de vibration H_v agissent sur des variables indépendantes ($\bar{x}_G$, s et r respectivement). Cela permet de découpler les modes propres de H_n en modes propres de translation, de rotation et de vibration :

- les états propres de l'hamiltonien de translation H_t ne sont pas quantifiés (c'est la raison pour laquelle l'hamiltonien H_n n'admet pas de fondamental) : ce sont les ondes planes de la forme $A\, e^{i\, \bar{k} \cdot \bar{x}}$, avec $A \in \mathbb{C}$ et $\bar{k} \in \mathbb{R}^3$, qui sont des états de diffusion correspondant aux translations uniformes du centre de masse ;

- les états propres de l'hamiltonien de rotation H_r sont les états propres de rotation de la molécule considérée comme un solide rigide : ils sont quantifiés et connus [17]. Le fondamental rotationnel correspond physiquement à une molécule qui ne tourne pas sur elle-même et son énergie est nulle ;
- on reconnaît dans H_v l'hamiltonien de l'oscillateur harmonique, qu'on peut récrire dans le formalisme de la seconde quantification [7, 17]

$$H_v = \sum_{n=0}^{+\infty}(n+1/2)\omega N_n$$

ω désignant la pulsation de l'oscillateur, égale ici à $(\frac{d^2\widetilde{W}}{dr^2}(r_0)/\mu)^{1/2}$, et N_n l'opérateur *nombre d'occupation* du n-ième état excité. On a pour tout $n \in \mathbb{N}$, $0 \leq N_n \leq 1$ et $\sum_{n\in\mathbb{N}} N_n = 1$. Si pour tout $k \in \mathbb{N}$, $\langle\psi, N_k\psi\rangle = \delta_{nk}$, la molécule décrite par la fonction d'onde ψ se trouve dans le fondamental vibrationnel si $n = 0$ et dans le n-ième état excité vibrationnel sinon. Remarquons que l'énergie du fondamental vibrationnel n'est pas nulle : elle vaut $1/2\ \omega$.

L'approximation (12) constitue l'*approximation harmonique* et les fréquences de vibration ainsi obtenues sont appelées *fréquences harmoniques*. L'approximation (13) permet quant à elle de découpler modes de vibration et modes de rotation.

Dans le cas général d'une molécule polyatomique, les mêmes approximations conduisent également à une décomposition de l'hamiltonien nucléaire de la forme (14), mais l'hamiltonien H_v est alors somme de $3N-6$ oscillateurs harmoniques indépendants correspondant aux $3N-6$ modes de vibration normaux [14] de la molécule[5]. L'hamiltonien H_n s'écrit alors sous la forme

$$H_n = W(\bar{x}_1^0, \cdots, \bar{x}_M^0) + H_t + H_r + H_v$$

avec

$$H_t = -\frac{1}{2}\Delta_{\bar{x}_G}, \qquad H_r = \frac{1}{2I_x}L_x^2 + \frac{1}{2I_y}L_y^2 + \frac{1}{2I_z}L_z^2,$$

$$H_v = \sum_{\alpha=1}^{3N-6}\sum_{n=0}^{+\infty}(n+1/2)\omega_\alpha N_n^\alpha,$$

I_x, I_y et I_z désignant les moments d'inertie principaux de la molécule[6] en la géométrie optimale, L_x, L_y et L_z les opérateurs de moment cinétique

[5]En général une molécule compte trois degrés de liberté de translation, trois de rotation et $3N-6$ de vibration. Une molécule linéaire ne comptant cependant que deux degrés de liberté de rotation, ses modes de vibration normaux sont au nombre de $3N-5$. On retrouve ainsi que pour une molécule diatomique ($N = 2$), il y a effectivement un degré de liberté de vibration.

[6]On se contente en pratique de calculer les moments d'inertie principaux de la distribution des noyaux puisque la masse des électrons est négligeable.

[7, 17] associés aux axes d'inertie principaux de la molécule, ω_α la pulsation du α-ième mode de vibration normal et $(N_n^\alpha)_{n\in\mathbb{N}}$ les opérateurs nombre d'occupation de ce mode ($0 \leq N_n^\alpha \leq 1$ et $\sum_{n\in\mathbb{N}} N_n^\alpha = 1$ pour tout $1 \leq \alpha \leq N-6$).

Finalement, l'énergie fondamentale de la molécule, c'est-à-dire l'infimum du problème (5), vaut sous les approximations retenues

$$W(\bar{x}_1^0, \cdots, \bar{x}_M^0) + \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{3N-6} \omega_\alpha.$$

Le terme correctif $\frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{3N-6} \omega_\alpha$ est l'*énergie de point zéro* de la molécule dans son état fondamental. Elle apporte une correction d'origine quantique à l'approximation des noyaux classiques (on peut considérer que c'est en fait le terme d'ordre 2 de la série de Born-Oppenheimer : $\omega \sim (m_e/m_n)^{1/2} \sim \epsilon^2$). Elle est toujours positive et se calcule après optimisation de géométrie en diagonalisant la hessienne du potentiel W dans des coordonnéees adéquates. Tenir compte de l'énergie de point zéro n'apporte donc aucune correction à la géométrie de la molécule (longeurs des liaisons, angles et angles dièdres entre les liaisons), mais cela peut jouer un rôle non négligeable lorsqu'on cherche à comparer les énergies fondamentales de plusieurs systèmes comme c'est le cas dans le calcul des enthalpies de formation.

2.2 Résolution du problème électronique

Dans cette section, nous nous intéressons à la résolution du problème électronique (9) pour une configuration donnée des noyaux, qu'on récrit pour simplifier les notations

$$\inf \left\{ \langle \psi_e, H_e \psi_e \rangle, \quad \psi_e \in \mathcal{H}_e, \quad \|\psi_e\| = 1 \right\} \tag{15}$$

avec

$$\mathcal{H}_e = \bigwedge_{i=1}^N L^2(\mathbb{R}^3 \times \{|+\rangle, |-\rangle\}, \mathbb{C})$$

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

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

les $\bar{x}_k$ étant ici des paramètres de $\mathbb{R}^3$ fixés une fois pour toutes.

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 :

- seuls les deux exemples de l'atome hydrogénoïde et de l'ion H_2^+ ont une solution analytique [17] ;
- les systèmes à petit nombre d'électrons peuvent être traités par des méthodes de Monte-Carlo [13].

Pour des systèmes chimiques plus complexes, on dispose de deux classes de méthodes d'approximation :

- les méthodes de type Hartree-Fock (cf. sections 2.2.2 et 2.2.3),
- et les méthodes de type fonctionnelle de la densité (cf. section 2.2.4),

que nous examinerons plus loin en détail.

Remarque. Nous avons mentionné à la section 1.2.5 le recours à des pseudopotentiels [118, 185, 189] pour modéliser par des techniques de champ moyen l'action des électrons de coeur relativistes des atomes lourds sur les électrons de valence (qui seuls entrent en jeu dans les réactions chimiques). Cette idée peut de façon générale être appliquée à tous les électrons de coeur de tous les atomes du système étudié, ce qui peut dans certains cas réduire considérablement la taille du problème. Remarquons cependant qu'en chimie organique cette approche est peu efficace car les électrons de valence sont bien plus nombreux que les électrons de coeur pour les éléments légers tels l'hydrogène, le carbone, l'azote et l'oxygène. Signalons également que les pseudopotentiels sont aussi utilisés afin de lisser le potentiel des noyaux, préliminaire nécessaire à la mise en oeuvre de méthodes numériques qui seraient trop coûteuses en présences de singularités coulombiennes, comme les différences finies [112] ou les bases d'ondes planes (cf. section 2.2.2.4). L'obtention de pseudopotentiels optimisés dans une classe donnée est un problème mathématique et numérique intéressant [182, 183]. $\diamondsuit$

2.2.1 Une tentative infructueuse

Expliquons à ce stade la raison pour laquelle on ne peut pas simplifier le problème (15) en exploitant la structure particulière de H_e qui fait que chaque terme de cet hamiltonien couple au plus deux électrons. Nous introduirons à cette occasion le formalisme des opérateurs densités et des matrices densités dont nous nous servirons à la section 2.2.2.5 consacrée aux algorithmes SCF, ainsi qu'au chapitre 5 qui la développe.

A toute fonction d'onde électronique $\psi_e \in \mathcal{H}_e$, on associe pour tout $1 \leq p \leq N$ l'opérateur, noté $\mathcal{D}^p_{\psi_e}$ et appelé *opérateur densité d'ordre p*, de $\bigotimes_{i=1}^p L^2(\mathbb{R}^3 \times \{|+\rangle, |-\rangle\}, \mathbb{C})$ dans lui-même, défini par le noyau

$$\tau^p_{\psi_e}(x_1, \sigma_1; \cdots; x_p, \sigma_p; x_1', \sigma_1'; \cdots; x_p', \sigma_p') = \frac{N!}{p!(N-p)!} \sum_{\sigma_{p+1}, \cdots, \sigma_N}$$

$$\int_{\mathbb{R}^{3(N-p)}} dx_{p+1} \cdots dx_N \, \psi_e(x_1, \sigma_1; \cdots; x_p, \sigma_p; x_{p+1}, \sigma_{p+1}; \cdots; x_N, \sigma_N)$$

$$\psi_e(x'_1, \sigma'_1; \cdots; x'_p, \sigma'_p; x_{p+1}, \sigma_{p+1}; \cdots; x_N, \sigma_N),$$

noyau lui-même appelé *matrice densité d'ordre* p[7]. En mettant à profit l'antisymétrie de la fonction d'onde, on montre que

$$\langle \psi_e, H_e \psi_e \rangle = \mathrm{Tr}(H_e^2 \mathcal{D}^2_{\psi_e})$$

où l'opérateur H_e^2 est défini sur $\bigotimes_{i=1}^2 L^2(\mathbb{R}^3 \times \{|+\rangle, |-\rangle\}, \mathbb{C})$ par

$$H_e^2 = \frac{1}{N-1}(-\Delta_{x_1} - \Delta_{x_2} + V(x_1) + V(x_2)) + \frac{1}{|x_2 - x_1|}.$$

Le problème (15) est donc équivalent au problème

$$\inf \left\{ \mathrm{Tr}(H_e^2 \mathcal{D}^2), \quad \mathcal{D}^2 \in \mathcal{M}^2 \right\}, \tag{16}$$

où

$$\begin{aligned} \mathcal{M}^2 \quad = \quad & \left\{ \mathcal{D}^2 \in \mathcal{L}(\otimes_{i=1}^2 L^2(\mathbb{R}^3 \times \{|+\rangle, |-\rangle\}, \mathbb{C})) \quad / \right. \\ & \left. \exists \psi_e \in \mathcal{H}_e, \quad \mathcal{D}^2_{\psi_e} = \mathcal{D}^2 \right\}, \end{aligned} \tag{17}$$

$\mathcal{L}(\bigotimes_{i=1}^2 L^2(\mathbb{R}^3 \times \{|+\rangle, |-\rangle\}, \mathbb{C}))$ désignant l'espace des opérateurs linéaires sur $\bigotimes_{i=1}^2 L^2(\mathbb{R}^3 \times \{|+\rangle, |-\rangle\}, \mathbb{C})$. Pour $\mathcal{D}^2 \in \mathcal{M}^2$, calculer $\mathrm{Tr}(H_e^2 \mathcal{D}^2)$ est un problème *indépendant du nombre d'électrons N que comporte le système et accessible aux méthodes numériques usuelles* (c'est une intégrale sur $\mathbb{R}^6$). Toute la difficulté consiste à caractériser *directement* l'ensemble $\mathcal{M}^2$ des opérateurs densités d'ordre 2, sans remonter comme dans (17) à la définition de cet ensemble par les fonctions d'onde. Ce problème fondamental, dit de *N-représentabilité des opérateurs densités d'ordre 2*, est encore ouvert à l'heure actuelle, ce qui fait qu'on ne peut donc malheureusement pas exploiter d'un point de vue numérique la forme (16) du problème électronique.

Outre les opérateurs et les matrices densités, on définit la *densité électronique* ρ_{ψ_e} associée à la fonction d'onde ψ_e par

$$\rho_{\psi_e}(x) = N \sum_{\sigma_1, \cdots, \sigma_N} \int_{\mathbb{R}^{3(N-1)}} |\psi_e(x, \sigma_1; \cdots; x_2, \sigma_2; \cdots; x_N, \sigma_N)|^2 \, dx_2 \, \cdots \, dx_N.$$

2.2.2 Méthode de Hartree-Fock

La méthode de Hartree-Fock est une approximation variationnelle du problème électronique (15) consistant à restreindre l'ensemble de minimisation $\{\psi_e \in \mathcal{H}_e, \quad \|\psi_e\| = 1\}$ aux seules fonctions d'onde ψ_e qui s'écrivent comme un *déterminant de Slater*

$$\psi_e = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\phi_i(x_j, \sigma_j)) \tag{18}$$

[7]On peut aussi définir un opérateur densité d'ordre p sur $\bigotimes_{i=1}^p L^2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C})$ en sommant sur les variables de spin.

de N fonctions d'onde monoélectroniques orthonormées ϕ_i appelées *spin-orbitales moléculaires*. On note

$$\mathcal{W}_N := \left\{ \Phi = \{\phi_i\}_{1\leq i\leq N}, \qquad \phi_i \in H^1(\mathbb{R}^3 \times \{|+\rangle, |-\rangle\}, \mathbb{C}), \right.$$

$$\left. (\phi_i, \phi_j) := \sum_{\sigma\in\{|+\rangle,|-\rangle\}} \int_{\mathbf{R}^3} \phi_i(x,\sigma)^* \, \phi_j(s,\sigma)\, dx = \delta_{ij}, \quad 1 \leq i,j \leq N \right\}$$

l'ensemble des configurations de N spin-orbitales moléculaires.

Dans toute cette section, on ne considère que les fonctions d'onde de classe H^1, soit en d'autres termes les fonctions d'onde d'énergie finie.

2.2.2.1 Approximation de Hartree-Fock générale En désignant par $\mathcal{S}_N$ l'ensemble des déterminants de Slater

$$\mathcal{S}_N := \left\{ \psi_e \in \mathcal{H}_e \ / \ \exists \Phi = \{\phi_i\}_{1\leq i\leq N} \in \mathcal{W}_N, \ \psi_e = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\phi_i(x_j,\sigma_j)) \right\},$$

le problème de Hartree-Fock s'écrit

$$\inf \{ \langle \psi_e, H_e \psi_e \rangle, \quad \psi_e \in \mathcal{S}_N \}.$$

Soit $\Phi = \{\phi_i\}_{1\leq i\leq N} \in \mathcal{W}_N$ et $\psi_e \in \mathcal{S}_N$ le déterminant de Slater issu de Φ. On établit par un calcul simple les propriétés suivantes :

$$\tau_\Phi(x,\sigma;x',\sigma') := \tau^1_{\psi_e}(x,\sigma;x',\sigma') = \sum_{i=1}^N \phi_i(x,\sigma)\, \phi_i(x',\sigma')^*,$$

$$\mathcal{D}_\Phi := \mathcal{D}^1_{\psi_e} = \sum_{i=1}^N (\phi_i, \cdot)\phi_i, \tag{19}$$

$$\rho_\Phi(x) := \rho_{\psi_e}(x) = \sum_{i=1}^N \sum_\sigma |\phi_i(x,\sigma)|^2.$$

On obtient alors après un calcul classique (voir [14] par exemple) l'expression de $\langle \psi_e, H_e \psi_e \rangle$ en fonction des ϕ_i :

$$\langle \psi_e, H_e \psi_e \rangle = E^{HF}(\Phi)$$

avec

$$\begin{aligned} E^{HF}(\Phi) \quad := \quad & \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \int_{\mathbf{R}^3} \sum_\sigma |\nabla \phi_i|^2 \\ & + \int_{\mathbf{R}^3} \rho_\Phi \, V + \frac{1}{2} \int_{\mathbf{R}^3} \int_{\mathbf{R}^3} \frac{\rho_\Phi(x)\, \rho_\Phi(x')}{|x-x'|}\, dx\, dx' \\ & - \frac{1}{2} \int_{\mathbf{R}^3} \int_{\mathbf{R}^3} \sum_{\sigma,\sigma'} \frac{|\tau_\Phi(x,\sigma;x',\sigma')|^2}{|x-x'|}\, dx\, dx'. \end{aligned}$$

Dans le membre de droite de cette expression, 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 interélectronique se manifeste dans le troisième terme, dit de *répulsion coulombienne*, qui peut s'interpréter comme l'énergie coulombienne classique de la densité électronique moyenne ρ_Φ, ainsi que dans le quatrième terme, dit *terme d'échange*, qui est d'origine quantique : il résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde [14]. On peut donc écrire le problème de Hartree-Fock sous la forme

$$\inf\left\{E^{HF}(\Phi), \quad \Phi \in \mathcal{W}_N\right\}. \tag{20}$$

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

Remarquons que l'énergie électronique du système, qui est l'infimum de $\langle\psi_e, H_e\psi_e\rangle$ sur $\{\psi_e \in \mathcal{H}_e, \quad \|\psi_e\| = 1\}$, est toujours inférieure à l'énergie de Hartree-Fock, qui est l'infimum de la même quantité sur le sous-ensemble $\mathcal{S}_N$ de $\{\psi_e \in \mathcal{H}_e, \quad \|\psi_e\| = 1\}$. La différence entre ces deux énergies est appelée *énergie de corrélation* [36, 114, 158].

On peut récrire le problème de Hartree-Fock à l'aide du formalisme des opérateurs densités d'ordre 1. Pour $\psi_e \in \mathcal{S}_N$ on montre en effet que

$$\begin{aligned}\tau^2_{\psi_e}(x_1,\sigma_1;x_2;\sigma_2;x_1',\sigma_1';x_2',\sigma_2') &= 2\left(\tau^1_{\psi_e}(x_1,\sigma_1;x_2,\sigma_1)\tau^1_{\psi_e}(x_1',\sigma_1';x_2',\sigma_2')\right.\\ &\quad \left. -\ \tau^1_{\psi_e}(x_1,\sigma_1;x_2',\sigma_2')\tau^1_{\psi_e}(x_1',\sigma_1';x_2,\sigma_2)\right).\end{aligned}$$

Cette propriété fait qu'il est possible d'écrire l'énergie électronique d'un déterminant de Slater à partir du seul opérateur densité d'ordre 1 : on a ainsi

$$\langle\psi_e, H_e\psi_e\rangle = E^{HF}(\Phi) = \mathcal{E}^{HF}(\mathcal{D}_\Phi),$$

avec

$$\mathcal{E}^{HF}(\mathcal{D}) := \mathrm{Tr}(h\mathcal{D}) + \frac{1}{2}\,\mathrm{Tr}(\mathcal{G}(\mathcal{D})\cdot\mathcal{D})$$

où

$$h := -\frac{1}{2}\Delta + V$$

désigne l'hamiltonien de coeur du système moléculaire et où pour tout $\phi \in H^1(\mathbb{R}^3 \times \{|+\rangle, |-\rangle\}, \mathbb{C})$ et tout $(x,\sigma) \in \mathbb{R}^3 \times \{|+\rangle, |-\rangle\}$

$$(\mathcal{G}(\mathcal{D})\cdot\phi)(x,\sigma) := \left(\rho_\mathcal{D} \star \frac{1}{|y|}\right)(x)\,\phi(x,\sigma) - \int_{\mathbb{R}^3}\sum_{\sigma'}\frac{\tau_\mathcal{D}(x,\sigma;x',\sigma')}{|x-y|}\,\phi(x',\sigma')\,dx',$$

en notant $\tau_\mathcal{D}$ la matrice densité d'ordre 1 associée à l'opérateur densité $\mathcal{D}$ (i.e. son noyau) et $\rho_\mathcal{D}(x) = \sum_\sigma \tau_\mathcal{D}(x,\sigma;x,\sigma)$ la densité électronique. En outre (cf. expression (19)), il est facile de caractériser l'ensemble des opérateurs densités d'ordre 1 issus d'un déterminant de Slater d'énergie finie : ce sont les projecteurs orthogonaux de rang N sur $L^2(\mathbb{R}^3 \times \{|+\rangle, |-\rangle\}, \mathbb{C})$ à image dans $H^1(\mathbb{R}^3 \times \{|+\rangle, |-\rangle\}, \mathbb{C})$. Le problème de Hartree-Fock (20) est donc équivalent au problème

$$\inf\left\{\mathcal{E}^{HF}(\mathcal{D}), \quad \mathcal{D} \in \mathcal{P}_N\right\}, \tag{21}$$

avec

$$\mathcal{P}_N = \left\{\mathcal{D} \in \mathcal{L}^1, \quad \mathrm{Ran}(\mathcal{D}) \subset H^1(\mathbb{R}^3 \times \{|+\rangle, |-\rangle\}), \mathbb{C}), \right.$$
$$\left. \mathcal{D}^2 = \mathcal{D} = \mathcal{D}^*, \quad \mathrm{Tr}(\mathcal{D}) = N\right\},$$

$\mathcal{L}^1$ désignant l'espace des opérateurs à trace sur $L^2(\mathbb{R}^3 \times \{|+\rangle, |-\rangle\}, \mathbb{C})$. Remarquons que si $U \in U(N)$ est une matrice unitaire d'ordre N et si $\Phi \in \mathcal{W}_N$, $U\Phi$ et Φ conduisent au même déterminant de Slater. Un minimiseur de (20) est donc défini à une matrice unitaire près. La formulation (21) permet entre autres choses de se débarrasser de cette invariance de jauge, ce qui la rend plus facile à manipuler dans certaines circonstances.

Dans la plupart des études mathématiques et en particulier dans les preuves d'existence, les variables de spin ne jouent aucun rôle sinon celui d'alourdir le formalisme. Pour simplifier les écritures, on considère donc souvent le modèle de Hartree-Fock sans spin SHF (*Spinless Hartree-Fock*), appelé souvent et sans autre précision modèle de Hartree-Fock dans la littérature mathématique, qui est défini par

$$\inf\left\{E^{SHF}(\Phi), \quad \Phi \in \mathcal{W}_N^S\right\}, \tag{22}$$

$$\mathcal{W}_N^S := \left\{\Phi = \{\phi_i\}_{1\leq i\leq N}, \quad \phi_i \in H^1(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}), \int_{\mathbb{R}^3} \phi_\mathrm{i}\phi_\mathrm{j}^* = \delta_{\mathrm{i,j}}, \quad 1 \leq \mathrm{i,j} \leq \mathrm{N}\right\},$$

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

où $\tau_\Phi(x,x') = \sum_{i=1}^N \phi_i(x)\phi_i(x')^*$ et $\rho_\Phi(x) = \tau_\Phi(x,x) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(x)|^2$. Dans le formalisme des opérateurs densités, on obtient

$$\inf\left\{\mathcal{E}^{SHF}(\mathcal{D}), \quad \mathcal{D} \in \mathcal{P}_N^S\right\},$$

avec

$$\mathcal{P}_N^S = \left\{\mathcal{D} \in \mathcal{L}^1, \quad \mathrm{Ran}(\mathcal{D}) \subset H^1(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}), \quad \mathcal{D}^2 = \mathcal{D} = \mathcal{D}^*, \quad \mathrm{Tr}(\mathcal{D}) = \mathrm{N}\right\},$$

$$\mathcal{E}^{SHF}(\mathcal{D}) = \mathrm{Tr}(h\mathcal{D}) + \frac{1}{2}\mathrm{Tr}(\mathcal{G}(\mathcal{D}) \cdot \mathcal{D}),$$

où $h = -\frac{1}{2}\Delta + V$ et où pour tout $\phi \in H^1(\mathbb{R}^3, \mathbb{C})$ et tout $x \in \mathbb{R}^3$,

$$(\mathcal{G}(\mathcal{D}) \cdot \phi)(x) := \left(\rho_{\mathcal{D}} \star \frac{1}{|y|}\right)(x)\, \phi(x) - \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\tau_{\mathcal{D}}(x, x')}{|x - y|}\, \phi(x')\, dx',$$

$\tau_{\mathcal{D}}$ désignant le noyau de $\mathcal{D}$ et $\rho_{\mathcal{D}}(x) := \tau_{\mathcal{D}}(x, x)$. Ce modèle n'a pas de sens physique mais permet de rédiger les preuves de façon plus lisible sans porter préjudice à leur généralité. Nous l'utiliserons à plusieurs reprises dans ce mémoire.

Les propriétés mathématiques du modèle de Hartree-Fock ont été étudiées notamment par Lieb et Simon [99] et par P.-L. Lions [101]. L'existence d'un fondamental est prouvée pour les ions positifs ($Z := \sum_{k=1}^{M} z_k > N$) et les systèmes neutres ($Z = N$). A notre connaissance, il n'y a aucun résultat général d'existence pour les ions négatifs (les preuves données dans [99] et [101] ne marchent que pour $N < Z + 1$). En revanche, la non-existence d'un fondamental pour les ions 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 [97]. L'unicité de la densité (modulo les invariances par symétrie) reste un problème ouvert, apparemment hors de portée des méthodes standards de l'analyse non linéaire actuelle.

2.2.2.2 Modèles à contraintes de spin Le modèle de Hartree-Fock général (20) est peu utilisé en pratique dans les calculs. On lui préfère les modèles *Unrestricted Hartree-Fock* (UHF) ou *Restricted Hartree-Fock* (RHF)[8].

Le modèle RHF est un modèle de Hartree-Fock à couches fermées directement issu du concept, fondamental en chimie, de *paire d'électrons de Lewis* [155] (on ne peut donc mettre en oeuvre le modèle RHF que lorsque le système comporte un nombre pair d'électrons). A chacune des $p := N/2$ paires de Lewis est associée une fonction d'onde spaciale $\phi_i \in H^1(\mathbb{R}^3, \mathbb{C})$ peuplée par deux électrons, un électron de type *spin up*, dit α, et un électron type *spin down*, dit β. Les fonctions d'onde admissibles dans le modèle RHF sont donc les déterminants de Slater construits à partir d'un ensemble de N spin-orbitales de la forme

$$\{\phi_1\, \alpha, \phi_1\, \beta, \cdots, \phi_p\, \alpha, \phi_p\, \beta\},$$

[8]Il y a là encore une ambiguïté entre les dénominations utilisées en mathématiques et en chimie. Le sigle RHF signifie en général *Reduced Hartree-Fock* dans la littérature mathématiqueet correspond à une version simplifiée du modèle SHF (22) dans laquelle on omet le terme d'échange $-\frac{1}{2}\int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\tau_\Phi(x,x')|^2}{|x-x'|}\, dx\, dx'$.

où $\phi_i \in H^1(\mathbb{R}^3, \mathbb{C})$ et $\int_{\mathbb{R}^3} \phi_i \phi_j^* = \delta_{ij}$ pour $1 \leq i, j \leq p$, et où les fonctions α et β, qui n'agissent que sur la variable de spin, sont définies par

$$\alpha(|+\rangle) = 1, \quad \alpha(|-\rangle) = 0, \quad \beta(|+\rangle) = 0, \quad \beta(|-\rangle) = 1.$$

Pour une fonction d'onde ψ_e de la forme RHF, on note

$$\tau_\Phi(x, x') := 2\tau^1_{\psi_e}(x, |+\rangle; x', |+\rangle) = 2\tau^1_{\psi_e}(x, |-\rangle; x', |-\rangle) = 2\sum_{i=1}^{p} \phi_i(x)\, \phi_i(x')^*,$$

$$\rho_\Phi(x) := \tau_\Phi(x, x) = 2\sum_{i=1}^{p} |\phi_i(x)|^2,$$

et on a par ailleurs

$$\tau^1_{\psi_e}(x, |+\rangle; x', |-\rangle) = \tau^1_{\psi_e}(x, |-\rangle; x', |+\rangle) = 0.$$

On obtient ainsi un modèle sans variables de spin explicites qui s'exprime en fonction des p orbitales ϕ_i sous la forme

$$\inf\left\{E^{RHF}(\Phi), \quad \Phi \in \mathcal{W}_p^S\right\}, \tag{23}$$

$$\begin{aligned} E^{RHF}(\Phi) \quad := \quad & \sum_{i=1}^{p} \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \phi_i|^2 + \int_{\mathbb{R}^3} \rho_\Phi\, V + \frac{1}{2}\int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho_\Phi(x)\, \rho_\Phi(x')}{|x - x'|}\, dx\, dx' \\ & -\frac{1}{4}\int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\tau_\Phi(x, x')|^2}{|x - x'|}\, dx\, dx'. \end{aligned}$$

Le modèle UHF est un modèle qui, contrairement au modèle RHF, permet de décrire les structures électroniques des systèmes à couches ouvertes (comme les radicaux libres). Dans ce modèle, on impose à chacune des N spin-orbitales moléculaires d'être ou bien de type *spin up*, c'est-à-dire de la forme $\phi_i(x)\ \alpha(\sigma)$, ou bien de type *spin down*, c'est-à-dire de la forme $\phi_i(x)\ \beta(\sigma)$. Les fonctions d'onde admissibles du modèle UHF sont donc les déterminants de Slater construits à partir d'un ensemble de N spin-orbitales de la forme

$$\left\{\phi_1^\alpha\ \alpha, \cdots, \phi_{N_\alpha}^\alpha\ \alpha; \phi_1^\beta\ \beta, \cdots, \phi_{N_\beta}^\beta\ \beta\right\}$$

avec $N_\alpha + N_\beta = N$. En notant

$$\tau_{\Phi^\alpha}(x, x') = \sum_{i=1}^{N_\alpha} \phi_i^\alpha(x)\phi_i^\alpha(x')^*, \qquad \tau_{\Phi^\beta}(x, x') = \sum_{i=1}^{N_\beta} \phi_i^\beta(x)\phi_i^\beta(x')^*,$$

$$\rho_{\Phi^\alpha} = \sum_{i=1}^{N_\alpha} |\phi_i^\alpha(x)|^2, \quad \rho_{\Phi^\beta} = \sum_{i=1}^{N_\beta} |\phi_i^\beta(x)|^2, \quad \rho = \rho_{\Phi^\alpha} + \rho_{\Phi^\beta},$$

le problème UHF s'écrit

$$\inf_{N_\alpha+N_\beta=N} \inf \left\{ E^{UHF}(\Phi^\alpha, \Phi^\beta), \quad (\Phi^\alpha, \Phi^\beta) \in \mathcal{W}^S_{N_\alpha} \times \mathcal{W}^S_{N_\beta} \right\},$$

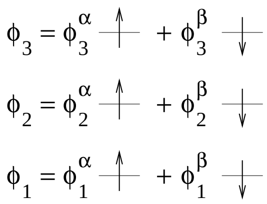
où

$$\begin{aligned} E^{UHF}(\Phi^\alpha, \Phi^\beta) \quad := \quad & \sum_{i=1}^{N_\alpha} \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \phi_i^\alpha|^2 + \sum_{i=1}^{N_\beta} \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \phi_i^\beta|^2 \\ & + \int_{\mathbb{R}^3} \rho V + \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(x)\,\rho(x')}{|x-x'|}\, dx\, dx' \\ & - \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\tau_{\Phi^\alpha}(x,x')|^2}{|x-x'|}\, dx\, dx' \\ & - \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\tau_{\Phi^\beta}(x,x')|^2}{|x-x'|}\, dx\, dx'. \end{aligned}$$

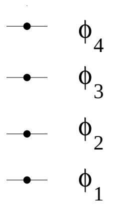
En pratique, on se donne *a priori* N_α et N_β par des arguments de chimie et on résout simplement

$$\inf \left\{ E^{UHF}(\Phi^\alpha, \Phi^\beta), \quad (\Phi^\alpha, \Phi^\beta) \in \mathcal{W}^S_{N_\alpha} \times \mathcal{W}^S_{N_\beta} \right\}. \tag{24}$$

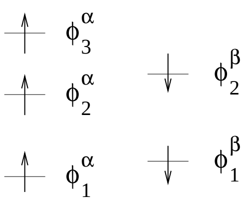
On peut représenter les fonctions d'onde admissibles pour les modèles HF général, SHF, RHF et UHF par les diagrammes suivants :



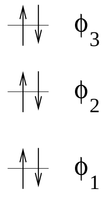
Hartree-Fock général
(N=3)



Hartree-Fock
sans spin (N=4)



Unrestricted Hartree-Fock
($N_\alpha = 3$, $N_\beta = 2$)



Restricted Hartree-Fock
(N= 2p = 6)

Remarque. Les opérateurs de spin S^2 et S_z (cf. [7, 17] par exemple) commutent entre eux et commutent aussi avec l'hamiltonien. On est donc en droit de chercher un fondamental électronique qui soit un état propre de S^2 et de S_z. Le fondamental ψ_e^{RHF} du modèle RHF vérifie cette condition. On a en effet $S^2\psi_e^{RHF} = 0$ et $S_z\psi_e^{RHF} = 0$. En revanche, si on a bien $S_z\psi_e^{UHF} = \frac{(N_\alpha - N_\beta)}{2}\psi_e^{UHF}$, le fondamental ψ_e^{UHF} du modèle UHF n'est pas en général un état propre de S^2. Pour pallier ce problème, qui en est effectivement un en spectroscopie, on peut ou bien projeter le fondamental UHF sur les espaces propres de l'opérateur S^2 ou bien utiliser le modèle ROHF (*Restricted Open-shell Hartree-Fock*) que nous ne détaillons pas ici. $\diamondsuit$

2.2.2.3 Equations de Hartree-Fock Les équations de Hartree-Fock sont les équations d'Euler-Lagrange associées à un problème de minimisation de Hartree-Fock.

Pour le modèle de Hartree-Fock général (20), on note

$$\mathcal{F}(\mathcal{D}) := h + \mathcal{G}(\mathcal{D}) \tag{25}$$

l'*opérateur de Fock* associé à l'opérateur densité $\mathcal{D} = \sum_{i=1}^{N}(\phi_i, \cdot)\phi_i$, ce qui donne de façon plus explicite pour tout $\phi \in H^1(\mathbb{R}^3 \times \{|+\rangle, |-\rangle\}, \mathbb{C})$ et tout $(x, \sigma) \in \mathbb{R}^3 \times \{|+\rangle, |-\rangle\}$

$$\begin{aligned}(\mathcal{F}(\mathcal{D}) \cdot \phi)(x,\sigma) &= -\frac{1}{2}\Delta\phi(x,\sigma) + V(x)\phi(x,\sigma) + \left(\rho_{\mathcal{D}} \star \frac{1}{|y|}\right)(x)\,\phi(x,\sigma) \\ &\quad - \int_{\mathbb{R}^3} \sum_{\sigma'} \frac{\tau_{\mathcal{D}}(x,\sigma;x',\sigma')}{|x-y|}\,\phi(x',\sigma')\,dx'. \end{aligned} \tag{26}$$

On a les résultats ci-dessous, dont une preuve figure au chapitre 2 :

1. les propriétés suivantes sont équivalentes :
   (a) Φ est un point critique de E^{HF} sur $\mathcal{W}_N$.
   (b) Il existe une matrice hermitienne $[\lambda_{ij}]$ telle que pour tout $1 \le i \le N$
   $$\mathcal{F}(\mathcal{D}_\Phi) \cdot \phi_i = \sum_{j=1}^{N} \lambda_{ij}\phi_j. \tag{27}$$
   (c) Il existe une matrice unitaire $U \in U(N)$ telle que $\Psi = U\Phi$ vérifie
   $$\mathcal{F}(\mathcal{D}) \cdot \psi_i = -\epsilon_i\psi_i \tag{28}$$
   pour tout $1 \le i \le N$ avec $\epsilon_i \in \mathbb{R}$ et $\mathcal{D} = \mathcal{D}_\Phi = \mathcal{D}_\Psi$.
   (d) $\mathcal{F}(\mathcal{D}_\Phi)$ et $\mathcal{D}_\Phi$ commutent :
   $$\mathcal{F}(\mathcal{D}_\Phi)\mathcal{D}_\Phi - \mathcal{D}_\Phi\mathcal{F}(\mathcal{D}_\Phi) = 0. \tag{29}$$

2. $\mathcal{D}$ est un point critique de $\mathcal{E}^{HF}$ sur $\mathcal{P}_N$ si et seulement si

$$\forall \delta \in \mathcal{L}^1, \quad \big(\mathrm{Ran}(\delta) \subset H^1(\mathbb{R}^3 \times \{|+\rangle, |-\rangle\}, \mathbb{C}), \quad \mathcal{D}\delta + \delta\mathcal{D} = \delta = \delta^*,$$
$$\mathrm{Tr}\delta = 0) \Rightarrow (\mathrm{Tr}(\mathcal{F}(\mathcal{D})\delta) = 0)\,. \qquad (30)$$

3. Les fonctionnelles E^{HF} et $\mathcal{E}^{HF}$ définies sur $\mathcal{W}_N$ et $\mathcal{P}_N$ respectivement ont mêmes valeurs stationnaires. En outre, si Φ est un point critique de E^{HF} sur $\mathcal{W}_N$, alors $\mathcal{D}_\Phi$ et un point critique de $\mathcal{E}^{HF}$ sur $\mathcal{P}_N$, et si $\mathcal{D}$ est un point critique de $\mathcal{E}^{HF}$ sur $\mathcal{P}_N$, alors tout $\Phi \in \mathcal{W}_N$ engendrant $\mathrm{Ran}(\mathcal{D})$ est un point critique de E^{HF}.

On réserve en général l'appellation d'*équations de Hartree-Fock* aux formes (27) et (28). Nous utiliserons néanmoins ce terme pour désigner également la forme équivalente (29).

On sait par ailleurs [101] qu'en le fondamental Hartree-Fock du problème électronique, les $-\epsilon_i$ sont en fait les N plus petites valeurs propres de l'opérateur de Fock.

Pour le modèle SHF, le formalisme, et en particulier les expressions (25), (27), (28) et (29), sont formellement identiques : il suffit de ne pas tenir compte de la variable de spin.

Les équations de Hartree-Fock pour les modèles RHF et UHF ont une forme similaire et figurent dans tous les ouvrages de base de chimie quantique [14, 21, 24, 34]. Nous ne les reproduisons pas ici pour ne pas allonger cet exposé.

2.2.2.4 Bases d'orbitales atomiques Pour résoudre numériquement les problèmes de minimisation de Hartree-Fock (23)-(24), la méthode la plus efficace consiste à utiliser une approximation de Galerkin[9]. On considére ici pour fixer les idéees le modèle SHF (22), mais les mêmes techniques s'appliquent pour les modèles RHF et UHF utilisés en pratique[10]. On approche le problème (22) par

$$\inf\left\{E^{SHF}(\Phi)\,, \quad \Phi \in \mathcal{W}_N^S(\mathcal{V})\right\} \qquad (31)$$

avec

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

[9]Voir cependant [154] concernant l'utilisation de méthodes de grilles.

[10]Pour le modèle RHF, le formalisme est similaire ; pour le modèle UHF, il faut considérer deux matrices de coefficients C_α et C_β rassemblant les coefficients dans la base d'orbitales atomiques des spin-orbitales de type α et β respectivement.

où $\mathcal{V}$ est un sous-espace de l'espace $H^1(\mathbb{R}^3,\mathbb{C})$ de dimension finie n. Soit $\{\chi_k\}_{1\le k\le n}$ une base de $\mathcal{V}$ et $S\in\mathcal{M}(n,n)$ la matrice hermitienne des produits scalaires $\int_{\mathbb{R}^3}\chi_i^*\chi_j$. Le problème de minimisation (31) peut s'écrire sous la forme

$$\inf\left\{E^{SHF}(C)\ ,\quad C\in\mathcal{M}(n,N)\quad ,\quad C^*SC=I_N\right\}$$

soit encore, dans le formalisme des matrices densités,

$$\inf\left\{\mathcal{E}^{SHF}(D),\quad D\in\mathcal{M}(n,n),\quad DSD=D^*=D,\quad \mathrm{Tr}(D)=N\right\},$$

avec

$$\left\{\begin{array}{l}
E^{SHF}(C)=\mathcal{E}^{SHF}(D)=\mathrm{Tr}(hD)+\frac{1}{2}\mathrm{Tr}(G(D)D)=h:D+\frac{1}{2}D:A:D\\
D=CC^*\\
h_{ij}=\dfrac{1}{2}\displaystyle\int_{\mathbb{R}_3}\nabla\chi_i^*\cdot\nabla\chi_j+\int_{\mathbb{R}^3}V\chi_i^*\chi_j\\
G(D)=A:D\qquad\text{avec}\qquad A_{ijkl}:=(ij||kl):=(ij|kl)-(ik|jl)\\
(ij|kl)=\displaystyle\int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3}\frac{\chi_i(x)\chi_j(x)^*\chi_k(x')^*\chi_l(x'))}{|x-x'|}\,dx\,dx'
\end{array}\right.$$

C, D, h et A désignant respectivement les expressions dans la base d'OA $\{\chi_k\}_{1\le k\le n}$ de la matrice des coefficients des orbitales moléculaires occupées $\{\phi_i\}_{1\le i\le N}$ ($\phi_i=\sum_{j=1}^n C_{ji}\chi_j$, pour tout $1\le i\le N$), de la matrice densité, de la matrice de l'*hamiltonien de coeur* $-\frac{1}{2}\Delta+V$ et du tenseur des *intégrales biélectroniques*. Les équations d'Euler-Lagrange relatives au problème de minimisation (31) sont appelées *équations de Hartree-Fock-Roothaan-Hall* et s'écrivent usuellement (après diagonalisation de la matrice des multiplicateurs de Lagrange par changement de jauge)

$$F(D)C=SCE$$

avec

$$D=CC^*,\qquad F(D)=h+G(D)=h+A:D,$$

E désignant une matrice diagonale. Lorsque la base $\{\chi_k\}_{1\le k\le n}$ est orthonormale ($S=I$), on peut écrire les équations de Hartree-Fock-Roothaan-Hall sous la forme équivalente

$$F(D)D-DF(D)=0.$$

En pratique, on choisit en général pour $\mathcal{V}$ l'espace engendré par n *orbitales atomiques* (OA) [10, 15, 28, 135, 188], une OA étant une fonction d'onde monoélectronique localisée autour d'un noyau donné (l'ensemble des OA relatives à un même noyau est optimisé de facon à engendrer de bonnes approximations du fondamental et des premiers états excités de l'atome isolé et de petites molécules simples). On parle alors d'approximation LCAO (*linear combination of atomic orbitals*).

Il est tentant de prendre comme OA des orbitales de Slater, ie des fonctions de la forme

$$\zeta_s(r,\theta,\phi) = P(r) Y_l^m(\theta,\phi) e^{-\alpha r} \tag{32}$$

où P est un polynôme, $\alpha > 0$ et Y_l^m une harmonique sphérique, puisque les fonctions propres du seul système atomique calculable analytiquement, à savoir l'atome hydrogénoïde, sont effectivement de la forme (32). Ce sont d'ailleurs des orbitales de Slater qui ont servi aux premiers calculs de chimie quantique. Mais le plus souvent, on prend comme OA des "gaussiennes contractées" soit en d'autres termes des combinaisons linéaires finies de gaussiennes-polynômes :

$$\chi_i(x) = \sum_{k=1}^{d} c_k \, x_1^{\alpha_k} x_2^{\beta_k} x_3^{\gamma_k} e^{-\delta_k |x|^2}$$

où les α_k, β_k, γ_k sont des entiers positifs et les δ_k des réels positifs. L'intérêt de telles fonctions est qu'elles se prêtent facilement au calcul des $n^4/12$ intégrales biélectroniques

$$(ij|kl) = \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\chi_i(x)\chi_j(x)^* \chi_k(x')^* \chi_l(x')}{|x - x'|} \, dx \, dx', \tag{33}$$

qui est l'étape limitante de la méthode Hartree-Fock en termes de temps de calcul. Plus précisément, on montre que les quantités (33) qui s'expriment *a priori* par des intégrales sur $\mathbb{R}^6$ peuvent en fait se ramener à des intégrales sur $\mathbb{R}$ du type

$$F(w) = \int_0^1 e^{-w\, s^2} \, ds$$

lorsque les χ_i sont des gaussiennes et on traite le cas général des gaussiennes-polynômes en s'appuyant sur des relations de récurrence [15, 135, 188], ce qui réduit considérablement les temps de calcul. La découverte de cette propriété par Boys [124] a marqué une avancée considérable de la chimie quantique.

D'autres types de bases que des bases d'OA sont parfois utilisées en pratique : il s'agit notamment des bases d'ondes planes. Ces bases présentent deux avantages :

- la composante cinétique de l'opérateur de Fock (le laplacien) est diagonale dans une base d'ondes planes ;
- les fonctions de la base sont deux à deux orthogonales.

En revanche, il faut un grand nombre d'ondes planes pour représenter correctement la fonction d'onde au voisinage des noyaux en raison du *cusp* dû à la singularité coulombienne. Pour pallier cet inconvénient, on peut avoir recours à des pseudopotentiels [118, 185, 189] afin de lisser la singularité coulombienne.

La résolution des équations de Hartree-Fock avec base d'ondes planes s'effectue dans l'espace réciproque. Notons que comme la transformée de Fourier d'une gaussienne-polynôme est encore une gaussienne-polynôme, on peut, en jonglant entre l'espace réel et l'espace réciproque par FFT utiliser des bases mixtes d'orbitales atomiques et d'ondes planes.

Signalons également que des bases d'ondelettes ont été utilisées avec succès à titre expérimental [85, 113].

Le choix de la base sur laquelle on réalise les calculs est une étape clé : il s'agit de trouver un compromis entre temps de calcul et qualité des résultats. A l'heure actuelle, seuls l'intuition et le savoir-faire du chimiste guident ce choix, qui est donc en quelque sorte une concession de l'*ab initio* à l'empirisme. Pour valider le choix effectué, il faudrait pouvoir répondre à la question suivante : une fois calculée l'énergie de Hartree-Fock dans une base donnée, peut-on savoir si on a obtenu une bonne approximation de l'énergie exacte de Hartree-Fock ? Autrement dit, peut-on estimer l'erreur due à l'incomplétude de la base ? La méthode des estimations *a posteriori* proposée par Maday et Turinici [105] fournit un majorant de cette erreur. Elle devrait être implémentée prochainement dans les codes de chimie, ce qui permettra de tester la qualité de ce majorant. On peut penser à utiliser cette technique non seulement pour valider le choix d'une base mais aussi pour estimer les erreurs dites de *superposition de bases.* [130].

2.2.2.5 Algorithmes de résolution numérique On raisonne ici sur un problème de Hartree-Fock "de dimension infinie", c'est-à-dire avant développement sur une base finie, mais ce qui suit reste vrai *a fortiori* pour les problèmes de Hartree-Fock de dimension finie obtenus par développement sur une base.

Pour résoudre numériquement un problème de Hartree-Fock on peut ou bien minimiser directement la fonctionnelle d'énergie, ou bien résoudre les équations d'Euler-Lagrange associées à ce problème de minimisation, c'est-à-dire les équations de Hartree-Fock. Dans tous les cas, il faut utiliser une procédure itérative en raison de la non-linéarité de ces problèmes. On appelle une telle procédure un *algorithme SCF* (*self-consistent field*).

Le plus souvent, on a intérêt pour optimiser le temps de calcul, à résoudre les équations d'Euler-Lagrange plutôt qu'à minimiser directement la fonctionnelle d'énergie. Le problème, c'est que rien s'assure alors *a priori* la décroissance de l'énergie et que des difficultés de convergence peuvent apparaître.

Les algorithmes SCF de résolution des equations de Hartree-Fock se décrivent bien dans le formalisme des opérateurs densités (cf. section 2.2.1). Ils consistent à résoudre les équations de Hartree-Fock (29)

$$\mathcal{F}(\mathcal{D})\mathcal{D} - \mathcal{D}\mathcal{F}(\mathcal{D}) = 0$$

par une technique itérative de point fixe de forme générale

$$(SCF) \qquad (\mathcal{D}_k)_{0\leq k\leq n} \quad \stackrel{1}{\longrightarrow} \quad \widetilde{\mathcal{F}}_n \quad \stackrel{2}{\longrightarrow} \quad \mathcal{D}_{n+1}.$$

L'étape 1 consiste à construire un pseudo-opérateur de Fock $\widetilde{\mathcal{F}}_n$ à partir des opérateurs densités $(\mathcal{D}_k)_{0\leq k\leq n}$ calculés lors des itérations précédentes et l'étape 2 à définir le nouvel opérateur densité $\mathcal{D}_{n+1}$ à partir de $\widetilde{\mathcal{F}}_n$.

Le formalisme utilisé dans cette section peut s'appliquer indifféremment au modèle de Hartree-Fock général, au modèle SHF et au modèle RHF. Pour le modèle UHF, il faut raisonner avec deux opérateurs densités $\mathcal{D}_\alpha$ et $\mathcal{D}_\beta$ et deux pseudo-opérateurs de Fock $\widetilde{\mathcal{F}}_n^\alpha$ et $\widetilde{\mathcal{F}}_n^\beta$.

Nous donnons ci-dessous trois exemples représentatifs d'algorithmes SCF.

- L'algorithme de Roothaan est l'algorithme le plus naturel quand on écrit les équations de Hartree-Fock sous la forme

  $$\mathcal{F}(\mathcal{D}_\Phi)\phi_i = -\epsilon_i\,\phi_i, \qquad 1\leq i\leq N.$$

  Il est défini par $\widetilde{\mathcal{F}}_n = \mathcal{F}(\mathcal{D}_n)$ et par le principe *aufbau* qui consiste à prendre pour $\mathcal{D}_{n+1}$ un minimiseur du problème

  $$\inf\left\{\mathrm{Tr}(\widetilde{\mathcal{F}}_n\mathcal{D}), \quad \mathcal{D}\in\mathcal{P}_N\right\}. \tag{34}$$

  En termes d'orbitales moléculaires, le principe *aufbau* consiste à prendre $\mathcal{D}_{n+1} = \mathcal{D}_{\Phi_{n+1}}$, où Φ_{n+1} est une configuration Hartree-Fock obtenue en choisissant n'importe quel ensemble d'orbitales moléculaires $\left\{\phi_i^{n+1}\right\}$ correspondant aux N plus petites valeurs propres (en tenant compte des multiplicités s'il y a lieu) $-\epsilon_i^{n+1}$ de $\widetilde{\mathcal{F}}_n$, c'est-à-dire en peuplant les N orbitales moléculaires de plus basse énergie. Le principe *aufbau* est à relier au résultat suivant, déjà mentionné ci-dessus : en le fondamental Hartree-Fock les $-\epsilon_i$ apparaissant dans (28) sont effectivement les N plus petites valeurs propres de l'opérateur de Fock [101]. Il se peut qu'au cours des itérations les N et $(N+1)$-ièmes plus petites valeurs propres de l'opérateur de Fock soient confondues ; le problème (34) n'a pas alors une solution unique. En revanche, on sait que cette situation ne peut pas se produire à la convergence pour les modèles de Hartree-Fock général et de Hartree-Fock sans spin : c'est une conséquence d'un résultat de Bach, Lieb, Loss et Solovej [60]. On renvoie à la section 2.2 du chapitre 2 pour une discussion plus approfondie sur le principe *aufbau* et notamment sur les questions d'existence et d'unicité de la solution du problème 34. L'algorithme de Roothaan peut se résumer par le schéma

  $$(Rth) \qquad \mathcal{D}_n \quad\longrightarrow\quad \widetilde{\mathcal{F}}_n = \mathcal{F}(\mathcal{D}_n) \quad \stackrel{aufbau}{\longrightarrow} \quad \mathcal{D}_{n+1}.$$

Malgré sa simplicité, cet algorithme est peu utilisé en pratique car il montre de sérieux défauts de convergence.

- L'algorithme de *level-shifting* généralise l'algorithme de Roothaan. Il est défini par

$$\widetilde{\mathcal{F}}_n = \mathcal{F}(\mathcal{D}_n) - b\mathcal{D}_n,$$

où b est un paramètre réel positif, et par le principe *aufbau*. On retrouve l'algorithme de Roothaan en prenant $b = 0$. L'algorithme de *level-shifting* se résume par le schéma

$$(LS^b) \qquad \mathcal{D}_n^b \quad \longrightarrow \quad \widetilde{\mathcal{F}}_n = \mathcal{F}(\mathcal{D}_n^b) - b\mathcal{D}_n^b \quad \xrightarrow{aufbau} \quad \mathcal{D}_{n+1}^b.$$

Cet algorithme permet de résoudre les difficultés de convergence observées avec l'algorithme de Roothaan. Le paramètre b doit cependant être choisi avec soin car s'il est pris trop petit, l'algorithme peut ne pas converger, et s'il est pris trop grand il peut converger très lentement, et qui plus est, vers un point critique stable pour l'algorithme mais qui n'est pas un minimum local de la fonctionnelle d'énergie.

- Dans l'algorithme DIIS (*Direct Inversion in the Iteration Space*), le pseudo-opérateur de Fock $\widetilde{\mathcal{F}}_n$ est construit en utilisant non seulement le dernier opérateur densité calculé mais tous les opérateurs densités calculés aux itérations précédentes (en pratique, seulement les trois ou quatre derniers pour des raisons de place mémoire). Plus précisément, $\widetilde{\mathcal{F}}_n$ est une combinaison linéaire

$$\widetilde{\mathcal{F}}_n = \sum_{k=0}^{n} c_k^n \mathcal{F}(\mathcal{D}_k),$$

des (n+1) opérateurs de Fock correspondant aux (n+1) opérateurs densités $\mathcal{D}_0, \cdots, \mathcal{D}_n$, les coefficients c_k^n étant calculés en minimisant par moindres carrés la quantité

$$\|\sum_{k=0}^{n} c_k^n e_k\|_0^2, \qquad \text{avec} \qquad e_k = \mathcal{F}(\mathcal{D}_k)\mathcal{D}_k - \mathcal{D}_k\mathcal{F}(\mathcal{D}_k)$$

sous la contrainte $\sum_{k=0}^{n} c_k^n = 1$. La norme $\|\cdot\|_0$ désigne la norme de Hilbert-Schmidt définie par $\|u\|_0 = (\mathrm{Tr}(u^*u))^{1/2}$. L'opérateur densité $\mathcal{D}_{n+1}$ est ensuite construit par le principe *aufbau*. Remarquons que $e_k = 0$ si et seulement si $\mathcal{D}_k$ est un point critique de la fonctionnelle d'énergie de Hartree-Fock. On peut résumer l'algorithme DIIS par le schéma

$$(DIIS) \qquad (\mathcal{D}_k)_{0\leq k\leq n} \quad \longrightarrow \quad \left\{ \begin{array}{l} \widetilde{\mathcal{F}}_n = \displaystyle\sum_{k=1}^{n} c_k^n \mathcal{F}(\mathcal{D}_k) \\ (c_k^n) \text{ optimisés} \end{array} \right. \quad \xrightarrow{aufbau} \quad \mathcal{D}_{n+1}.$$

L'algorithme DIIS a globalement de très bonnes propriétés de convergence. C'est d'ailleurs l'algorithme utilisé par défaut dans les codes de chimie quantique. Cela dit, il ne converge pas toujours et il faut alors avoir recours soit à l'algorithme de *level-shifting*, soit à une méthode de minimisation directe de l'énergie.

Quand on résout numériquement un problème de Hartree-Fock, l'étape limitante réside dans l'assemblage de la pseudo-matrice de Fock à chaque itération. On peut choisir, ou bien de calculer une fois pour toutes les intégrales biélectroniques (33) et de les stocker (sur disque en raison de leur nombre, égal à $n^4/12$ où n est le nombre d'OA), ou bien de ne pas les stocker et de les recalculer chaque fois qu'on en a besoin (on parle dans ce cas de *méthode directe*). On choisit en général la deuxième solution qui s'avère plus économique en termes de temps de calcul : il est en effet plus rapide de calculer une intégrale biélectronique pour des gaussiennes-polynômes que d'effectuer une lecture sur disque. C'est ainsi la méthode directe qui est implémentée par défaut dans les codes de chimie. La diagonalisation de la pseudo-matrice de Fock s'effectue en général par une méthode de Jacobi mais des méthodes de puissances inverses sont implémentées dans les codes pour les cas où $n >> N$. La complexité algorithmique d'un calcul Hartree-Fock est donc en $N_I \times n^4$ (n désignant le nombre d'OA prises en compte dans le calcul, et N_I le nombre d'itérations SCF, de l'ordre de la dizaine pour les calculs courants).

Signalons pour terminer cette section que le choix de l'état initial est une étape importante car elle conditionne la vitesse de convergence voire la convergence elle-même de l'algorithme. Il existe plusieurs techniques pour effectuer ce choix. En général, on utilise une fonction d'onde obtenue par une méthode semi-empirique, ou, au cours d'un processus d'optimisation de géométrie, le résultat final du calcul électronique pour les positions des noyaux de l'itération précédente. Les codes de chimie quantiques donnent également la possibilité de démarrer l'algorithme avec $\widetilde{\mathcal{F}}_0 = -\Delta + V$, ce qui revient à prendre comme état initial un état dans lequel les électrons sont dispersés à l'infini.

Le chapitre 2 de cette thèse est une contribution à l'étude des algorithmes de Roothaan et de *level-shifting* pour la résolution des équations de Hartree-Fock. Nous prouvons en particulier des résultats jusqu'alors observés par les chimistes mais qui n'avaient pas été démontrés à notre connaissance. Nous établissons en effet que

1. génériquement, l'algorithme de Roothaan a le comportement suivant : ou bien il converge vers une valeur stationnaire de l'énergie ou bien il conduit à une oscillation entre deux états dont aucun n'est solution des équations de Hartree-Fock ;

2. pour un *shift* b assez grand et dépendant de la donnée initiale, l'algorithme de *level-shifting* converge vers une valeur stationnaire de l'énergie.

2.2.3 Méthodes post Hartree-Fock

Pour calculer une partie de l'énergie de corrélation et améliorer ainsi le résultat obtenu par le modèle de Hartree-Fock, on peut utiliser plusieurs types de méthodes :
- les méthodes de perturbation ;
- les méthodes d'interactions de configurations ;
- les méthodes de multidéterminants.

2.2.3.1 Méthode de perturbation de Møller-Plesset La méthode de perturbation de Møller-Plesset est une application directe mais originale de la méthode standard des perturbations, qui est un outil incontournable en mécanique quantique [7, 17] et que nous décrivons ici en quelques lignes.

Considérons un système quantique isolé décrit par l'hamiltonien H_0 et ψ_0 un état propre de H_0 d'énergie E_0. Soumettons ce système à une perturbation extérieure modélisée par un hamiltonien d'interaction noté $\mathcal{V}$, le système perturbé étant alors décrit par l'hamiltonien $H = H_0 + \mathcal{V}$. On cherche un état propre ψ de H "voisin" de ψ_0 d'énergie E "voisine" de E_0. Pour l'obtenir, on cherche une solution $(\psi(\lambda), E(\lambda))$ de l'équation

$$(H_0 + \lambda\mathcal{V})\psi(\lambda) = E(\lambda)\psi(\lambda), \tag{35}$$

pour $\lambda \in \mathbb{C}$, sous la forme $\psi(\lambda) = \displaystyle\sum_{n=0}^{+\infty} \lambda^n \psi_n$, $E(\lambda) = \displaystyle\sum_{n=0}^{+\infty} \lambda^n E_n$. En reportant ces expressions dans l'équation (35) 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 ainsi 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, par exemple, 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 fondements mathématiques de la théorie des perturbations des opérateurs linéaires se trouvent notamment dans l'ouvrage de référence de Kato [45].

La méthode de Møller-Plesset consiste à appliquer la technique ci-dessus à la recherche de l'énergie fondamentale de l'hamiltonien électronique H_e à partir de l'estimation obtenue par la méthode de Hartree-Fock. Plus précisément, on se place dans l'espace $\mathcal{H}_e$ et on pose

$$H := H_e \qquad \text{et} \qquad H_0 := \sum_{i=1}^{N} \mathcal{F}(\mathcal{D})_{x_i},$$

où $\mathcal{F}(\mathcal{D})$ est l'opérateur de Fock associé au fondamental Hartree-Fock $\mathcal{D}$. La perturbation $\mathcal{V}$ est donc ici définie par

$$\mathcal{V} = \sum_{1 \le i < j \le N} \frac{1}{|x_i - x_j|} - \sum_{i=1}^{N} \mathcal{G}(\mathcal{D})_{x_i}.$$

Soit maintenant ψ_0 le déterminant de Slater associé à l'opérateur densité $\mathcal{D}$. On a

$$H_0 \cdot \psi_0 = E_0 \, \psi_0$$

avec $E_0 = -\sum_{i=1}^{N} \epsilon_i$, les $-\epsilon_i$ désignant les N plus petites valeurs propres de l'opérateur de Fock $\mathcal{F}(\mathcal{D})$ en tenant compte des multiplicités (cf. section 2.2.2.5) : ψ_0 est donc le fondamental dans $\mathcal{H}_e$ de l'opérateur H_0. Tous les éléments sont réunis pour mettre en oeuvre la méthode des perturbations, qui, on peut l'espérer, fournira le fondamental de l'équation de Schrödinger électronique. En pratique, on ne calcule que la suite des énergies et on définit la méthode de Møller-Plesset à l'ordre n, notée MPn, comme étant la méthode de calcul de l'énergie

$$E^{MPn} = \sum_{k=0}^{n} E_k.$$

On retrouve à l'ordre 1 l'énergie de Hartree-Fock. En effet

$$E^{MP1} = E_0 + E_1 = E_0 + \langle \psi_0, \mathcal{V}\psi_0 \rangle = -\sum_{i=1}^{N} \epsilon_i + \frac{1}{2}\mathrm{Tr}(\mathcal{G}(\mathcal{D})\mathcal{D}) = E^{HF}.$$

A l'ordre 2, on obtient

$$E^{MP2} = E_0 + E_1 + E_2 = E^{HF} - \langle \psi_0, \mathcal{V}(H_0 - E_0)^{-1} Q \mathcal{V}\psi_0 \rangle,$$

Q désignant le projecteur $I - |\psi_0\rangle\langle\psi_0|$.

Lors de la résolution du problème de Hartree-Fock sous l'approximation LCAO, on obtient en diagonalisant la matrice de Fock $F(D) \in \mathcal{M}(n,n)$ en le fondamental D, N spin-orbitales *occupées* (en ce sens que la solution est obtenue en calculant le déterminant de Slater de ces N spin-orbitales) et $n-N$ spin-orbitales *virtuelles*. De plus, si l'algorithme de résolution utilise le principe *aufbau* (cf. section 2.2.2.5), les N spin-orbitales occupées sont celles de plus basses énergies. On désigne par l'acronyme HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie et par l'acronyme LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) l'orbitale moléculaire virtuelle de plus basse énergie. Un déterminant de Slater construit à l'aide de k orbitales virtuelles et $N-k$ orbitales occupées est appelé une *configuration excitée* ou plus spécifiquement *k-excitation* du fondamental Hartree-Fock.

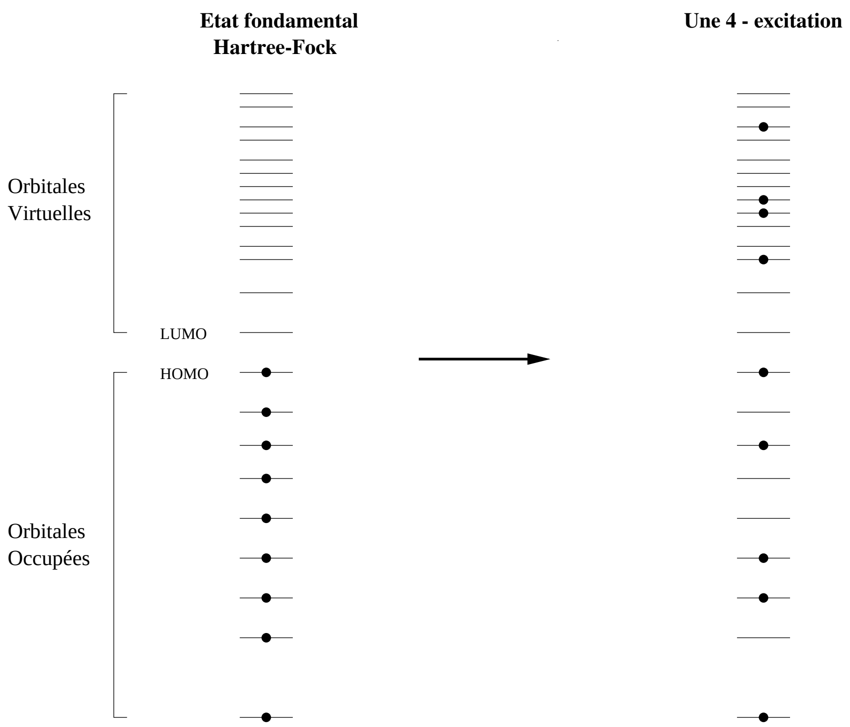


FIG. 2: Représentation schématique d'une 4-excitation d'un fondamental Hartree-Fock sans spin.

Le terme E_2 s'évalue facilement dans l'approximation LCAO par *sum over states*, car parmi les états propres de H_0, qui sont les déterminants de Slater construits à partir des fonctions propres de $\mathcal{F}(\mathcal{D})$, seuls ceux correspondant à une diexcitation du fondamental Hartree-Fock ont une contribution non nulle. On obtient plus précisément après calculs [14, 24, 30]

$$E_2 = \sum_{i,j=1}^{N} \sum_{a,b=1}^{n-N} \frac{|\langle \psi_{i,j\to a,b}, \mathcal{V}\,\psi_0\rangle|^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} = \sum_{i,j=1}^{N} \sum_{a,b=1}^{n-N} \frac{(ij||ab)}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b},$$

où on a noté $\psi_{i,j\to a,b}$ la diexcitation obtenue en remplaçant dans le fondamental Hartree-Fock les spin-orbitales occupées ϕ_i et ϕ_j par les spin-orbitales virtuelles ϕ_a et ϕ_b. La définition des intégrales biélectroniques $(ij||ab)$ dépend du modèle de Hartree-Fock considéré. Pour le modèle SHF on a par exemple

$$\begin{aligned}(ij||ab) = (ij|ab) - (ia|jb) \quad &= \int_{\mathbf{R}^3}\int_{\mathbf{R}^3} \frac{\phi_i(x)\phi_j(x)^*\phi_a(x')^*\phi_b(x')}{|x-x'|}\,dx\,dx' \\ &- \int_{\mathbf{R}^3}\int_{\mathbf{R}^3} \frac{\phi_i(x)\phi_a(x)^*\phi_j(x')^*\phi_b(x')}{|x-x'|}\,dx\,dx'.\end{aligned}$$

On peut écrire de même les formules de Møller-Plesset à un ordre quelconque, mais leur mise en oeuvre nécessite des calculs de plus en plus lourds. En pratique, on utilise surtout les approximations MP2, MP3 et MP4.

2.2.3.2 Méthode des interactions de configurations Partant du fondamental du problème de Hartree-Fock sous l'approximation LCAO, on cherche une meilleure fonction d'onde sous la forme d'une combinaison linéaire du fondamental Hartree-Fock ψ_0 et des déterminants de Slater ψ_s, ψ_d, ψ_t, ψ_q, ... obtenus par mono-, di-, tri-, quadri-, ... excitation de ψ_0 :

$$\psi_e = c_0\psi_0 + \sum_s c_s\psi_s + \sum_d c_d\psi_d + \sum_t c_t\psi_t + \sum_q c_q\psi_q + \cdots$$

et en optimisant les coefficients c_* par méthode variationnelle. Quand on prend effectivement en compte toutes les configurations excitées (il y en a $\frac{n!}{N!(n-N)!}$), on parle de *full CI*. Le résultat numérique obtenu par *full CI* est le meilleur résultat (i.e. celui qui donne la plus basse énergie) qu'on puisse obtenir avec la base d'OA choisie. En pratique un calcul *full CI* est souvent trop lourd et on se limite à considérer les $N(n-N)$ mono-excitations (méthode *CIS*), ou les $n(n-N)$ mono- et les $\frac{N(N-1)(n-N)(n-N-1)}{4}$ di-excitations (méthode *CISD*), parfois les $n(n-N)$ mono-, les $\frac{N(N-1)(n-N)(n-N-1)}{4}$ di- et les $\frac{N(N-1)(N-2)(n-N)(n-N-1)(n-N-2)}{12}$ tri-excitations (méthode *CISDT*).

Les méthodes de *coupled cluster* sont une variante des méthodes d'interactions de configurations permettant de déterminer les coefficients c_* par une technique alternative à la méthode variationnelle basée sur le développement en série de l'exponentielle dans un formalisme de seconde quantification (voir [140] pour plus de détails).

Etant donné qu'un calcul Hartree-Fock (un seul déterminant) permet déjà d'obtenir entre 90 et 95% du résultat exact, on pourrait penser qu'on améliore fortement le résultat par interactions de configurations. Or pour des systèmes de grande taille (plusieurs centaines d'électrons), il faut souvent prendre en compte plusieurs millions de configurations excitées pour améliorer de 1% le résultat Hartree-Fock.

2.2.3.3 Méthode des multidéterminants La méthode des multidéterminant, plus connue en chimie sous le nom de méthode MCSCF (*multiconfiguration self-consistent field*) [139, 177, 187], consiste à minimiser l'énergie électronique sur les fonctions d'onde ψ_e qui s'écrivent comme somme de d déterminants de Slater (d étant un entier donné). Autrement dit, la méthode à d déterminants s'écrit

$$\inf \left\{ \langle \psi_e, H_e \psi_e \rangle, \quad \psi_e = \sum_{i=1}^{d} c_k \, \det(\phi_i^k(x_j, \sigma_j)), \quad \Phi^k := \left\{ \phi_i^k \right\} \in \mathcal{W}_N, \quad \|\psi_e\| = 1 \right\}. \tag{36}$$

On retrouve Hartree-Fock pour $d = 1$. Par ailleurs la méthode des multidéterminants "converge" vers la solution exacte du problème électronique (15) car toute fonction d'onde $\psi_e \in \mathcal{H}_e$ peut s'écrire sous la forme

$$\psi_e(x_1, \sigma_1; \cdots; x_N, \sigma_N) = \sum_{k=1}^{+\infty} c_k \, \det(\phi_i^k(x_j, \sigma_j)),$$

où pour tout $k \in \mathbb{N}^*$, $\Phi^k := \left\{ \phi_i^k \right\} \in \mathcal{W}_N$.

L'existence d'un minimum pour la méthode des multidéterminants est établie par Le Bris dans [91].

Contrairement aux méthodes d'interactions de configurations, dans lesquelles on cherche d'abord les Φ^k par un calcul Hartree-Fock, puis les c_k par méthode variationnelle ou par méthode de *coupled cluster*, on optimise simultanément les Φ^k et les c_k dans un calcul MCSCF. La résolution numérique du problème (36) se fait généralement par boucles imbriquées, la boucle interne portant sur l'optimisation des Φ^k, la boucle externe sur celle des c_k, mais on peut aussi optimiser simultanément les Φ^k et les c_k [222].

2.2.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Les méthodes issues de la théorie de la fonctionnelle de la densité, très implantées en physique du solide, occupent depuis quelques années une place importante dans les simulations moléculaires [9, 25]. Elles consistent à chercher l'énergie et la densité électronique du fondamental du problème (15) en résolvant directement un problème de minimisation de la forme

$$\inf \left\{ F(\rho) + \int_{\mathbb{R}^3} \rho V, \quad \rho \in L^1(\mathbb{R}^3), \quad \rho \geq 0, \quad \int_{\mathbb{R}^3} \rho = N \right\}, \tag{37}$$

où F est une *fonctionnelle de la densité* électronique ρ qui ne dépend que du nombre d'électrons que comporte le système (et ne dépend pas en particulier du potentiel V créé par les noyaux).

Ce sont *potentiellement* des méthodes *ab initio* même si dans l'état actuel des connaissances ce sont plutôt *stricto sensu* des méthodes semi-empiriques puisque les fonctionnelles de la densité utilisées dans la pratique comportent des paramètres empiriques. On s'accorde cependant généralement à les classer dans la catégorie *ab initio*.

2.2.4.1 Justifications théoriques Il n'est pas du tout évident qu'on puisse ramener le problème (15) à un problème de la forme (37). La première justification théorique des modèles DFT (*density functional theory*) est donnée par le théorème de Hohenberg et Kohn [141]. Comme sa démonstration est élémentaire, nous pouvons la reproduire ici. Ce théorème comporte deux volets.

Soit d'abord

$$H_e^0 := -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\Delta_{x_i} + \sum_{1\leq i<j\leq N}\frac{1}{|x_i - x_j|}$$

l'hamiltonien décrivant la dynamique des N électrons en l'absence de potentiel extérieur. Soit deux potentiels extérieurs V_1 et V_2 créés par deux distributions distinctes de noyaux (ou plus généralement par deux sources différentes quelconques). Soit ψ_e^1 et ψ_e^2 les fondamentaux de $H_e^0+\sum_{i=1}^N V_1(x_i)$ et $H_e^0+\sum_{i=1}^N V_1(x_i)$ respectivement, qu'on suppose uniques à une phase globale prés (mais ce n'est pas une hypothèse essentielle, cf. [9] par exemple) et ρ_1 et ρ_2 leurs densités respectives. Soit enfin E_1 et E_2 les énergies fondamentales correspondantes. On a alors

$$\begin{aligned}
E_1 &= \langle\psi_e^1, (H_e^0 + \sum_{i=1}^{N} V_1(x_i))\psi_e^1\rangle \\
&< \langle\psi_e^2, (H_e^0 + \sum_{i=1}^{N} V_1(x_i))\psi_e^2\rangle \\
&= \langle\psi_e^2, (H_e^0 + \sum_{i=1}^{N} V_2(x_i))\psi_e^2\rangle + \langle\psi_e^2, (\sum_{i=1}^{N} V_1(x_i) - \sum_{i=1}^{N} V_2(x_i))\psi_e^2\rangle,
\end{aligned}$$

d'où l'on déduit

$$E_1 < E_2 + \int_{\mathbf{R}^3}(V_1 - V_2)\rho_2.$$

En inversant les indices 1 et 2 on obtient de la même façon

$$E_2 < E_1 + \int_{\mathbf{R}^3}(V_2 - V_1)\rho_1,$$

et en additionnant terme à terme ces deux inégalités on aboutit à

$$\int_{\mathbb{R}^3} (V_1 - V_2)(\rho_2 - \rho_1) > 0.$$

Il est donc clair qu'on a nécessairement $\rho_1 \neq \rho_2$.

On dit qu'une densité ρ est *V-représentable* s'il existe un potentiel extérieur V tel que le fondamental ψ_e de $H_e^0 + \sum_{i=1}^N V(x_i)$ soit tel que $\rho_{\psi_e} = \rho$. Ce premier volet du théorème de Hohenberg et Kohn assure donc une correspondance biunivoque entre les potentiels extérieurs V et les densités ρ qui sont V-représentables[11].

Considérons maintenant la *fonctionnelle de la densité* définie pour une densité ρ' V-représentable par

$$F(\rho') = \langle \psi'_e, H_e^0 \psi'_e \rangle,$$

où ψ'_e désigne le fondamental de l'hamiltonien $H_e^0 + \sum_{i=1}^N V'(x_i)$, V' étant l'unique potentiel extérieur associé à ρ'. Il est clair que pour la densité ρ du fondamental associé au potentiel V, on a

$$F(\rho) + \int_{\mathbb{R}^3} \rho V = \inf \left\{ \langle \psi_e, H_e \psi_e \rangle, \quad \psi_e \in \mathcal{H}_e, \quad \|\psi_e\| = 1 \right\}.$$

D'autre part, pour toute densité $\rho' \neq \rho$ V-représentable on a

$$F(\rho') + \int_{\mathbb{R}^3} \rho' V = \langle \psi'_e, H_e^0 \psi'_e \rangle + \int_{\mathbb{R}^3} \rho' V = \langle \psi'_e, H_e \psi'_e \rangle,$$

où ψ'_e désigne le fondamental de l'hamiltonien $H_e^0 + \sum_{i=1}^N V'(x_i)$, V' étant l'unique potentiel extérieur associé à ρ'. On a donc bien

$$F(\rho) + \int_{\mathbb{R}^3} \rho V < F(\rho') + \int_{\mathbb{R}^3} \rho' V.$$

Le deuxième volet du théorème de Hohenberg et Kohn assure donc que l'énergie du fondamental est obtenue en minimisant une fonctionnelle de la densité

[11] Ainsi que l'a remarqué E. Bright Wilson (propos rapportés par Handy dans [6]), il est conforme à l'intuition physique qu'on puisse reconstituer l'hamiltonien électronique à partir de la seule densité du fondamental. En effet, si on connaît la densité électronique ρ du fondamental, on connaît le nombre d'électrons du système ($N = \int_{\mathbb{R}^3} \rho$) et les positions des noyaux, qui correspondent aux positions $\bar{x}_k$ des *cusps* de ρ (i.e. des singularités de $\nabla \rho$) ; la charge du noyau k est donnée par la formule

$$z_k = -\frac{1}{2} \frac{d}{dr} \mathrm{Log}[\rho(\cdot + \bar{x}_k)](r) \bigg|_{r=0},$$

où la notation $[f](r)$ désigne la moyenne sphérique de f. Notons qu'aucune hypothèse d'unicité du fondamental n'est requise dans cette vision des choses.

de la forme $F(\rho) + \int_{\mathbb{R}^3} \rho V$ (où F est indépendante de V mais dépend de N) *sur l'ensemble des densités ρ V-représentables.* En revanche, il ne donne pas d'expression directe de F en fonction de ρ et ne fournit aucune caractérisation pratique de l'ensemble des densités V-représentables.

Il est possible d'aller plus loin et de s'affranchir du problème de V-représentabilité. En effet, il est immédiat que le problème de minimisation (15) peut être récrit sous la forme

$$\inf \left\{ F(\rho) + \int_{\mathbb{R}^3} \rho V, \quad \rho \in \mathcal{A}_N \right\}$$

où

$$\mathcal{A}_N = \{\rho, \quad \exists \psi_e \in \mathcal{H}_e, \quad \|\psi_e\| = 1 \quad / \quad \rho_{\psi_e} = \rho\}$$

et où la fonctionnelle $F(\rho)$, dite de Levy-Lieb, est définie pour tout $\rho \in \mathcal{A}_N$ par

$$F(\rho) = \inf \left\{ \langle \psi_e, H_e^0 \psi_e \rangle, \quad \psi_e \in \mathcal{H}_e, \quad \|\psi_e\| = 1, \quad \rho_{\psi_e} = \rho \right\}.$$

On a maintenant le résultat (non trivial !) suivant [96] :

$$\mathcal{A}_N = \left\{ \rho \in L^1(\mathbb{R}^3), \quad \rho \geq 0, \quad \int_{\mathbb{R}^3} \rho = N \right\},$$

qui résout la question (dite de *N-représentabilité* des densités) de la caractérisation de $\mathcal{A}_N$, et qui justifie complètement la forme du problème (37).

La théorie de la fonctionnelle de la densité permet ainsi de ramener le problème de minimisation (15) à la minimisation d'une fonctionnelle sur $\mathcal{A}_N$, ce qui semble plus à la portée des moyens de calculs actuels. Le problème, c'est qu'on ne connaît pas d'expression de la fonctionnelle $F(\rho)$ pour $\rho \in \mathcal{A}_N$ 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 la fonctionnelle $F(\rho)$ et de plusieurs approximations de cette fonctionnelle satisfaisant certains de ces critères [9]. Pour plus de détails, on renvoie à [9], et à [110] pour une présentation mathématique.

Notons bien que tous les arguments théoriques exposés ci-dessus, ainsi que l'approche intuitive proposée par E. Bright Wilson ne fonctionnent que pour l'état fondamental et ne peuvent être étendus, tout au moins sous leur forme actuelle, aux états excités. Cependant, certains chimistes prétentent obtenir de bons résultats en appliquant des méthodes DFT à l'étude des états excités. Toute justification théorique de la pertinence de cette démarche ou au contraire de son incohérence constituerait un apport important.

2.2.4.2 Modèles de type Thomas-Fermi Les premiers modèles de fonctionnelle de la densité sont apparus dès les années 30, c'est-à-dire bien avant la justification théorique apportée par le théorème de Hohenberg et Kohn. Il s'agit du modèle de Thomas-Fermi et de ses dérivés qui sont obtenus par transposition au cas moléculaire du comportement d'un gaz homogène d'électrons. Parmi tous ces modèles, qui sont bien de la forme (37), citons entre autres

- le modèle de Thomas-Fermi lui-même
$$F(\rho) = C_{TF} \int_{\mathbf{R}^3} \rho^{5/3} + \frac{1}{2} \int_{\mathbf{R}^3} \int_{\mathbf{R}^3} \frac{\rho(x)\rho(y)}{|x-y|} \, dx \, dy$$
- le modèle de Thomas-Fermi-von Weizsäcker
$$F(\rho) = C_W \int_{\mathbf{R}^3} |\nabla\sqrt{\rho}|^2 + C_{TF} \int_{\mathbf{R}^3} \rho^{5/3} + \frac{1}{2} \int_{\mathbf{R}^3} \int_{\mathbf{R}^3} \frac{\rho(x)\rho(y)}{|x-y|} \, dx \, dy$$
- et le modèle de Thomas-Fermi-Dirac-von Weizsäcker
$$\begin{aligned} F(\rho) &= C_W \int_{\mathbf{R}^3} |\nabla\sqrt{\rho}|^2 + C_{TF} \int_{\mathbf{R}^3} \rho^{5/3} - C_D \int_{\mathbf{R}^3} \rho^{4/3} \\ &\quad + \frac{1}{2} \int_{\mathbf{R}^3} \int_{\mathbf{R}^3} \frac{\rho(x)\rho(y)}{|x-y|} \, dx \, dy \end{aligned}$$

où les constantes C_{TF}, C_W et C_D ont en unités atomiques les valeurs suivantes : $C_{TF} = \left(\frac{3^{5/3}\pi^{4/3}}{10}\right)$, $C_W = 0.093$ (mais $C_W = 1/2$ dans l'article originel de von Weiszäcker [186]), $C_D = \frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$.

Bien qu'ils reproduisent correctement un certain nombre de phénomènes naturels (cf. [106] par exemple), les modèles de type Thomas-Fermi sont assez rudimentaires et ne sont plus guère utilisés en chimie. Ils restent cependant intéressants à étudier d'un point de vue théorique, car tout en étant plus simples que les modèles de Hartree-Fock ou de Kohn-Sham (cf. section suivante), puisque ce sont des modèles scalaires, ils présentent néanmoins des difficultés mathématiques semblables à celles qu'on rencontre dans les modèles plus réalistes (minimisation sous contrainte, perte de compacité à l'infini, présence de potentiels coulombiens, fonctionnelles non locales, non-convexité) et servent donc en quelque sorte de bancs d'essais aux méthodes mathématiques. Parmi les nombreuses études réalisées sur les modèles de Thomas-Fermi citons notamment les travaux de Lieb et Simon [100], de Lieb [95], de Benguria, Brézis et Lieb [61], de Catto et Lions [74], de Catto, Le Bris et Lions [75, 76], ainsi que les références [62, 64, 90, 92, 106].

2.2.4.3 Modèles de type Kohn-Sham Le modèle de Kohn et Sham [147] consiste à récrire la fonctionnelle $F(\rho)$ sous la forme
$$F(\rho) = T_s(\rho) + J(\rho) + E_{xc}(\rho).$$

avec

$$T_s(\rho) := \inf\left\{\frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla\phi_i|^2, \quad \Phi = \{\phi_i\} \in \mathcal{W}_N, \quad \rho_\Phi = \rho\right\},$$

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

et donc $E_{xc}(\rho) := F(\rho) - T_s(\rho) - J(\rho)$ et à prendre une expression approchée pour la fonctionnelle dite d'échange-corrélation E_{xc}. Dans l'approximation LDA (*local density approximation*), on suppose que E_{xc} s'écrit sous la forme

$$E_{xc}(\rho) = E_x(\rho) + E_c(\rho),$$

où E_x et E_c désignent respectivement les fonctionnelles d'échange et de corrélation, et que ces deux fonctionnelles sont "locales"[12], c'est-à-dire de la forme

$$E(\rho) = \int_{\mathbb{R}^3} \epsilon(\rho(x))\,dx,$$

où ϵ est une fonction de $\mathbb{R}^+$ dans $\mathbb{R}$. Leur expression est obtenue par extrapolation des formules valables pour un gaz homogène d'électrons. On obtient ainsi pour la fonctionnelle d'échange

$$E_x^{LDA} = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}\int_{\mathbb{R}^3} \rho^{4/3}.$$

La fonctionnelle de corrélation de Perdew et Zunger (il en existe d'autres) s'écrit

$$E_c^{PZ}(\rho) = \int_{\mathbb{R}^3} \rho(x)\,\epsilon_c^{PZ}((3/4\pi\rho(x))^{1/3})\,dx$$

avec

$$\epsilon_c^{PZ}(r_s) = \begin{cases} 0.0311\,\mathrm{Log}(r_s) - 0.0480 + 0.0020\,r_s\,\mathrm{Log}(r_s) - 0.0116\,r_s, & \text{si } r_s < 1 \\ -0.1423/(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334\,r_s), & \text{si } r_s \geq 1. \end{cases}$$

Signalons l'existence du modèle $X\alpha$ [129] qui consiste à prendre comme fonctionnelle d'échange-corrélation

$$E_{xc}(\rho) = \alpha\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}\int_{\mathbb{R}^3} \rho^{4/3}.$$

L'existence d'un minimiseur du problème de Kohn-Sham LDA pour des fonctionnelles d'échange et de corrélation "raisonnables" est prouvée par Le Bris dans [114].

[12]Le qualificatif "local" n'a pas le même sens qu'en mathématiques.

Il existe aussi des modèles spécifiques pour les systèmes à couches ouvertes : ce sont les modèles LSD (*local spin density*) qui font intervenir les densités électroniques partielles ρ_α et ρ_β relatives aux électrons de type *spin up* et *spin down* respectivement.

On peut raffiner l'approximation LDA, qui vient de l'approximation "gaz homogène d'électrons" ($\rho = \text{Cste}$), en incorporant des corrections en $|\nabla\rho|$ et éventuellement en $\Delta\rho$

$$E(\rho) = \int_{\mathbb{R}^3} \epsilon(\rho(x), |\nabla\rho|(x), \Delta\rho(x))\, dx.$$

On obtient ainsi les modèles *gradient corrected* (GC), parmi lesquels on peut citer la fonctionnelle d'échange de Becke [120] et les fonctionnelles de corrélation de Lee, Yang et Parr [153] et de Perdew et Wang [166].

Il existe enfin des fonctionnelles d'échange-corrélation dites *hybrides*, dans lesquelles on incorpore dans la fonctionnelle d'échange-corrélation une partie de l'échange Hartree-Fock

$$E_x^{HF} = -\frac{1}{2}\int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3} \sum_{\sigma,\sigma'} \frac{|\tau(x,\sigma;x',\sigma')|}{|x-x'|}\, dx\, dx'$$

avec $\tau(x,\sigma;x',\sigma') = \sum_{i=1}^N \phi_i(x,\sigma)\phi_i(x',\sigma')^*$. On obtient ainsi une fonctionnelle d'échange-corrélation

$$E_{xc} = c^{HF} E_x^{HF} + c^{DFT} E_{xc}^{DFT},$$

qui n'est pas à proprement parler une fonctionnelle de la densité, mais plutôt une fonctionnelle de l'opérateur densité associé aux ϕ_i par (19) car l'échange Hartree-Fock ne peut pas se mettre sous la forme d'une fonctionnelle de la densité. Ces fonctionnelles, et en particulier la fonctionnelle hybride B3LYP [121], connaissent un vif succès à l'heure actuelle dans les applications.

Les équations d'Euler-Lagrange du problème (37) s'expriment en fonction des ϕ_i sous la forme[13]

$$\mathcal{K}(\rho)\phi_i = -\epsilon_i\phi_i, \qquad 1 \le i \le N \tag{38}$$

avec

$$\mathcal{K}(\rho) = -\frac{1}{2}\Delta + V + \rho \star \frac{1}{|x|} + V_{xc}(\rho), \qquad \text{où} \qquad V_{xc}(\rho) = \frac{d}{d\rho}E_{xc}(\rho),$$

et portent le nom d'*équations de Kohn-Sham*. Ces équations ne sont pas sans rappeler (du moins formellement) les équations de Hartree-Fock. Les méthodes utilisées pour les résoudre sont d'ailleurs les mêmes (développement

[13]Dans le cas d'une fonctionnelle hybride, les opérateurs $\mathcal{K}$ et V_{xc} dépendent de l'opérateur densité associé aux ϕ_i par (19) et non pas seulement de la densité ρ.

sur une base, cf. section 2.2.2.4, puis mise en oeuvre d'un algorithme SCF de type DIIS ou *level-shifting*, cf. section 2.2.2.5). Il faut toutefois souligner quelques différences :

- on doit projeter la densité sur une grille pour calculer la composante d'échange-corrélation alors que lors de la résolution numérique des équations de Hartree-Fock, l'assemblage de la pseudo-matrice de Fock se fait sans grille, en tirant parti des propriétés des gaussiennes-polynômes ;
- la complexité algorithmique de la méthode de Kohn-Sham n'est qu'en n^3 par itération (n est la taille de la base) contre n^4 pour la méthode de Hartree-Fock[14]. C'est en effet la diagonalisation de l'opérateur de champ qui est l'étape limitante. La recherche de méthodes rapides en $\mathcal{O}(n)$ est un thème porteur depuis quelques années [46, 152, 119, 134, 156, 159, 163].

Signalons que parallèlement aux méthodes LCAO ou ondes planes qui sont de loin les plus employées, des méthodes de différences finies utilisant des techniques de type multigrilles ou maillages composites ont été récemment testées avec succès sur la résolution d'équations de Kohn-Sham LDA pour de petites molécules[15] [112].

2.3 Optimisation de géométrie

Le problème de l'optimisation de géométrie (cf. section 2.1.1) est un problème de minimisation dans $\mathbb{R}^{3M}$ qui s'écrit sous la forme générale

$$\inf \left\{ W(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M), \quad (\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) \in \mathbb{R}^{3M} \right\}, \tag{39}$$

où $W(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M)$ désigne la somme de l'énergie de répulsion coulombienne entre les noyaux $\sum_{1 \leq k < l \leq M} \frac{z_k\, z_l}{|\bar{x}_k - \bar{x}_l|}$ et de l'énergie électronique fondamentale $U(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M)$ correspondant aux positions $(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M)$ des noyaux, définie par (9) et évaluée par l'une des méthodes d'approximation présentées précédemment.

D'un point de vue théorique, le problème de l'existence d'un minimum pour le problème (39) a été résolu pour quelques modèles simples d'énergie électronique. Le premier résultat concerne le modèle de Thomas-Fermi et est connu sous le nom de *no-binding theorem* [184, 100]. Il énonce qu'on ne peut pas lier les atomes entre eux, ni donc en particulier former des molécules stables, avec le modèle de Thomas-Fermi. Catto et Lions ont montré par la suite l'existence d'un minimum pour les modèles de Thomas-Fermi-von

[14] Sauf pour les fonctionnelles hybrides pour lesquelles il faut calculer les $n^4/12$ intégrales biélectronique (cf section 2.2.2.4) pour assembler la matrice du terme d'échange.

[15] Les molécules CO et C_4H_4O avec pseudopotentiels, soit respectivement 7 et 13 orbitales moléculaires occupées.

Weiszäcker, de Thomas-Fermi-Dirac-von Weiszäcker et de Hartree pour les systèmes neutres [74]. En revanche, la question de l'existence d'un minimum pour les modèles de Hartree-Fock et de Kohn-Sham demeure en suspens.

D'un point de vue numérique, ce problème est difficile car d'une part l'espace sur lequel on minimise est de grande dimension (M peut atteindre plusieurs centaines pour les modèles *ab initio*, plusieurs centaines de milliers pour les modèles empiriques), et car d'autre part l'évaluation numérique de la fonction $W(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M)$ en un point donné de $\mathbb{R}^{3M}$ est déjà en elle-même difficile et coûteuse (du moins pour les modèles *ab initio* et semi-empiriques). Il faut donc faire appel le moins souvent possible à la procédure de calcul de la fonction W au cours de la résolution numérique. Dans le cas où la molécule présente des symétries, on résout en pratique le problème d'optimisation de géométrie en imposant des contraintes pour maintenir la symétrie. Cela permet d'une part de diminuer le nombre des paramètres par rapport auxquels on optimise, et d'autre part d'être assuré de ne pas converger vers un minimum local qui n'a pas la symétrie requise. Une telle méthode peut cependant s'avérer dangereuse en cas de brisure spontanée de symétrie.

2.3.1 Dérivées analytiques

Dans les cadres Hartree-Fock, post Hartree-Fock et Kohn-Sham, et sous l'approximation LCAO, on dispose d'expressions analytiques du gradient du potentiel W qui donnent lieu à un calcul très économique de ce vecteur [168, 170]. Considérons par exemple le cadre Hartree-Fock sans spin sous l'approximation LCAO et dérivons le potentiel

$$W = h : D + \frac{1}{2} D : A : D + V_{nuc}$$

par rapport à un paramètre λ qui peut être, comme c'est le cas dans la procédure d'optimisation de géométrie, une coordonnée nucléaire. Dans l'expression ci-dessus $V_{nuc} = \sum_{1 \leq k < l \leq M} \frac{z_k \, z_l}{|\bar{x}_k - \bar{x}_l|}$ désigne le potentiel de répulsion internucléaire, h la matrice de l'hamiltonien de coeur, A le tenseur des intégrales biélectroniques et D la matrice densité du fondamental électronique dans la base des OA. On obtient

$$\frac{\partial W}{\partial \lambda} = \frac{\partial h}{\partial \lambda} : D + \frac{1}{2} D : \frac{\partial A}{\partial \lambda} : D + F(D) : \frac{\partial D}{\partial \lambda} + \frac{\partial V_{nuc}}{\partial \lambda}.$$

Mais on a par ailleurs en utilisant l'équation de Hartree-Fock $F(D)C = SCE$

$$\begin{aligned} F(D) : \frac{\partial D}{\partial \lambda} &= \mathrm{Tr}(F(D) \frac{\partial}{\partial \lambda}(CC^*)) \\ &= \mathrm{Tr}(F(D) \frac{\partial C}{\partial \lambda} C^*) + \mathrm{Tr}(F(D) C \frac{\partial C^*}{\partial \lambda}) \\ &= \mathrm{Tr}(C^* F(D) \frac{\partial C}{\partial \lambda}) + \mathrm{Tr}(F(D) C \frac{\partial C^*}{\partial \lambda}) \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= \mathrm{Tr}(EC^*S\frac{\partial C}{\partial\lambda}) + \mathrm{Tr}(SCE\frac{\partial C^*}{\partial\lambda}) \\
&= \mathrm{Tr}(E(C^*S\frac{\partial C}{\partial\lambda} + \frac{\partial C^*}{\partial\lambda}SC)).
\end{aligned}
$$

En reportant dans cette expression l'égalité

$$
C^*S\frac{\partial C}{\partial\lambda} + \frac{\partial C^*}{\partial\lambda}SC = -C^*\frac{\partial S}{\partial\lambda}C
$$

obtenue en dérivant par rapport à λ la condition d'orthonormalité $C^*SC = I_N$, on parvient à l'expression

$$
\frac{\partial W}{\partial\lambda} = \frac{\partial h}{\partial\lambda} : D + \frac{1}{2}D : \frac{\partial A}{\partial\lambda} : D - \mathrm{Tr}(D_E\frac{\partial S}{\partial\lambda}) + \frac{\partial V_{nuc}}{\partial\lambda} \qquad (40)
$$

où $D_E = CEC^*$ désigne la matrice densité pondérée par les énergies (*energy weighted density matrix*). Les orbitales atomiques étant solidaires des noyaux, la base d'OA se déplace lors de l'optimisation de géométrie et les quantités $\frac{\partial h}{\partial\lambda}$, $\frac{\partial A}{\partial\lambda}$ et $\frac{\partial S}{\partial\lambda}$ ne sont donc pas nulles. Lorsque les OA sont des gaussiennes-polynômes, ces quantités sont faciles à calculer, la dérivée d'une gaussienne-polynôme étant encore une gaussienne-polynôme. Cela fournit un argument de plus en faveur de l'utilisation de bases gaussiennes.

On peut en outre calculer la hessienne grâce à l'expression analytique

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial^2 W}{\partial\lambda\partial\mu} &= \frac{\partial^2 h}{\partial\lambda\partial\mu} : D + \frac{1}{2}D : \frac{\partial^2 A}{\partial\lambda\partial\mu} : D + \frac{\partial^2 V_{nuc}}{\partial\lambda\partial\mu} - D_E : \frac{\partial^2 S}{\partial\lambda\partial\mu} \qquad (41) \\
&\quad + \frac{\partial h}{\partial\mu} : \frac{\partial D}{\partial\lambda} + \frac{\partial D}{\partial\lambda} : \frac{\partial A}{\partial\lambda} : D - \frac{\partial D_E}{\partial\lambda} : \frac{\partial S}{\partial\mu}
\end{aligned}
$$

de la dérivée seconde mais il faut pour cela résoudre $3M$ problèmes de type Hartree-Fock pour déterminer les matrices $\partial C/\partial\bar{x}_k^\alpha$ et $\partial E/\partial\bar{x}_k^\alpha$ pour $1 \leq k \leq M$ et $1 \leq \alpha \leq 3$ afin de calculer les quantités $\partial D/\partial\bar{x}_k^\alpha$ et $\partial D_E/\partial\bar{x}_k^\alpha$ dont on ne peut se débarrasser par manipulation algébrique.

Pour résoudre numériquement le problème de l'optimisation de géométrie, on peut donc mettre en oeuvre à moindre coût une méthode de gradient ou une méthode de Newton et assurer ainsi la convergence vers un minimum local.

2.3.2 Convergence vers un minimum global

Les méthodes de gradient ou de Newton fonctionnent bien sur des molécules de petite taille (quelques atomes) à condition de partir d'une configuration “raisonnable” des noyaux, que les chimistes savent exhiber. En revanche, pour les molécules de grande taille, il existe un grand nombre de minima locaux, et il faut avoir recours à une méthode d'optimisation probabiliste comme le recuit simulé [178] ou les algorithmes génétiques [125], ou à une méthode de *smoothing* [161], pour espérer la convergence vers un minimum global. De nombreuses références concernant l'application de ces diverses techniques à l'optimisation de géométrie figurent dans [162].

La méthode de Car-Parrinello [305], proposée à l'origine pour résoudre des problèmes de dynamique moléculaire *ab initio*, peut aussi être utilisée, moyennant quelques aménagements, comme une méthode d'optimisation de géométrie [164].

3 Obtention de propriétés physico-chimiques en phase gazeuse

Nous avons consacré la section précédente à la recherche de l'état fondamental d'une molécule isolée. Nous avons ainsi montré comment obtenir des informations sur la structure microscopique de ce système : distance entre atomes, angles et angles dièdres entre les liaisons. En phase gazeuse peu dense et à température ambiante, on peut considérer en première approximation que les molécules n'interagissent pas entre elles (sauf lors des événements "rares" que sont les collisions), ce qui permet de transférer les informations obtenues sur une molécule au système macroscopique par un traitement statistique simple. On peut ainsi obtenir par un calcul *ab initio* diverses propriétés physico-chimiques d'un gaz peu dense à température ambiante comme son spectre électronique, infrarouge ou Raman, sa susceptibilité magnétique, ou sa polarisabilité et ses hyperpolarisabilités, ainsi que certaines de ses propriétés à l'équilibre thermodynamique comme sa capacité calorifique. On peut également étudier dans une certaine mesure des réactions chimiques en phase gazeuse par des techniques *ab initio*.

3.1 "Thermochimie harmonique"

Considérons pour fixer les idées un gaz pur, i.e. formé de molécules identiques. Si on suppose (a) que les collisions sont des événements rares à l'échelle des temps atomiques et (b) qu'entre deux collisions les interactions intermoléculaires sont suffisamment faibles pour qu'une molécule puisse être considérée comme isolée[16], on peut alors mener à bien des calculs de physique statistique à l'équilibre. Il faut pour cela déterminer dans un premier temps les niveaux d'énergie d'une molécule considérée comme isolée, puis dans un deuxième temps mettre en oeuvre les techniques standards de la physique statistique pour exhiber des propriétés thermodynamiques (macroscopiques) du système, telles que sa capacité calorifique. Pour ne pas allonger démesurément ce texte, nous renvoyons par exemple à [5] pour une introduction à

[16] Ces deux conditions sont remplies pour un gaz peu dense à température ambiante.

la physique statistique. Attardons-nous en revanche un peu sur le calcul des niveaux d'énergie d'une molécule par les méthodes de la chimie quantique.

A température ambiante, les états excités électronique ne sont presque pas peuplés. En effet, pour une molécule d'éthylène C_2H_4 par exemple, la différence d'énergie entre le fondamental et le premier état excité vaut 0.16 Ha, à comparer avec l'énergie d'excitation thermique kT qui vaut 0.92×10^{-3} Ha à 298 K (25^oC). On peut donc considérer que les électrons se trouvent toujours dans l'état électronique fondamental et que les noyaux évoluent dans le potentiel moyen W défini par (8). Nous avons vu à la section 2.1.2 que dans le cadre de l'approximation harmonique et en découplant niveaux de vibration et de rotation, on pouvait décomposer le mouvement des noyaux dans le champ moyen W en trois mouvement indépendants

- une translation globale de la molécule, associée à l'hamiltonien
$$H_t = -\frac{1}{2}\Delta_{\bar{x}_G},$$
- une rotation globale de la molécule considérée comme un solide rigide, associée à l'hamiltonien
$$H_r = \frac{1}{2I_x}L_x^2 + \frac{1}{2I_y}L_y^2 + \frac{1}{2I_z}L_z^2,$$
- des vibrations internes décrites par l'hamiltonien
$$H_v = \sum_{\alpha=1}^{3N-6} (n+1/2)\omega_\alpha N_n^\alpha$$
correspondant à $3N-6$ oscillateurs harmoniques indépendants de pulsations ω_α.

Les niveaux d'énergie de rotation et de vibration sont donc quantifiés. Pour les calculer, il suffit de connaître les moments d'inertie principaux de la molécule, c'est-à-dire de la distribution des noyaux dans l'espace $\mathbb{R}^3$, à l'optimum de géométrie, et les fréquences de vibration des degrés de liberté internes, obtenus comme on l'a dit dans la section 2.1.2 en diagonalisant dans des coordonnées adéquates la hessienne du potentiel W en l'optimum de géométrie.

En revanche, l'énergie cinétique de translation n'est pas quantifiée ce qui fait que théoriquement l'hamiltonien décrivant le mouvement des noyaux n'a pas d'états liés et qu'on ne peut pas parler de ses niveaux d'énergie. Pour contourner cette difficulté, on ne considère que les niveaux discrets de rotation et de vibration de la molécule et on applique le théorème d'équipartition de l'énergie [5] en vertu duquel l'énergie emmagasinée par la molécule sous forme d'énergie cinétique vaut $3/2\ kT$ à l'équilibre thermodynamique.

Remarquons qu'une petite molécule (faibles moments d'inertie) aura plus tendance à tourner qu'à vibrer. La situation est inverse pour une plus grosse molécule.

On peut utiliser ces méthodes pour des gaz peu denses comme on vient de le faire, mais aussi pour certains modèles de l'état liquide (voir section 4.2). En revanche, leur pertinence s'effondre dès que l'organisation de la matière à l'échelle mésoscopique joue un rôle important.

3.2 Spectre électronique

Lorsqu'une molécule se trouve dans un état excité électronique, elle peut[17] se désexciter vers le fondamental ou vers un autre état excité de moindre énergie en émettant un photon[18] d'énergie égale à la différence d'énergie entre les états électroniques. Comme les niveaux d'énergie des molécules sont quantifiés, on observe par spectroscopie un ensemble de raies correspondant aux différences d'énergies entre les états électroniques à transition permise.

Pour calculer la position de ces raies, il faut calculer l'énergie électroniques du fondamental, ce qu'on sait maintenant faire, et celles des états excités. Dans le cadre linéaire de l'équation de Schrödinger, les états excités électroniques dans l'approximation de Born-Oppenheimer sont les états liés autres que le fondamental de l'hamiltonien électronique H_e. Dans l'approximation de Hartree-Fock, la définition des états excités n'est pas univoque : les deux définitions ci-dessous sont en effet pertinentes mais ne sont pas équivalentes

- les états excités sont les points critiques (autres que le fondamental) de la fonctionnelle d'énergie de Hartree-Fock ;
- le premier état excité est le minimiseur de l'énergie de Hartree-Fock parmi les déterminants de Slater orthogonaux (en un sens à préciser, cf. [93]) au fondamental, le deuxième état excité est le minimiseur de l'énergie de Hartree-Fock parmi les déterminants de Slater orthogonaux au fondamental et au premier état excité, etc.

Les calculs d'états excités effectivement implémentés dans les codes de chimie quantique se réfèrent à la première définition. Concrètement, ils consistent à résoudre les équations de Hartree-Fock par un algorithme SCF (cf. section 2.2.2.5) en choisissant un *initial guess* proche d'un état excité Hartree-Fock ; on espère ainsi la convergence vers cet état excité. L'*initial guess* en question est obtenu en réalisant une k-excitation du fondamental Hartree-Fock (au sens de la section 2.2.3.1), l'algorithme SCF pouvant être compris comme un moyen de relaxer les spin-orbitales moléculaires suite à cette k-excitation. La figure 3 schématise ce procédé pour le modèle sans spin SHF.

[17] Si aucune règle de supersélection ne s'y oppose.
[18] Parfois plusieurs.

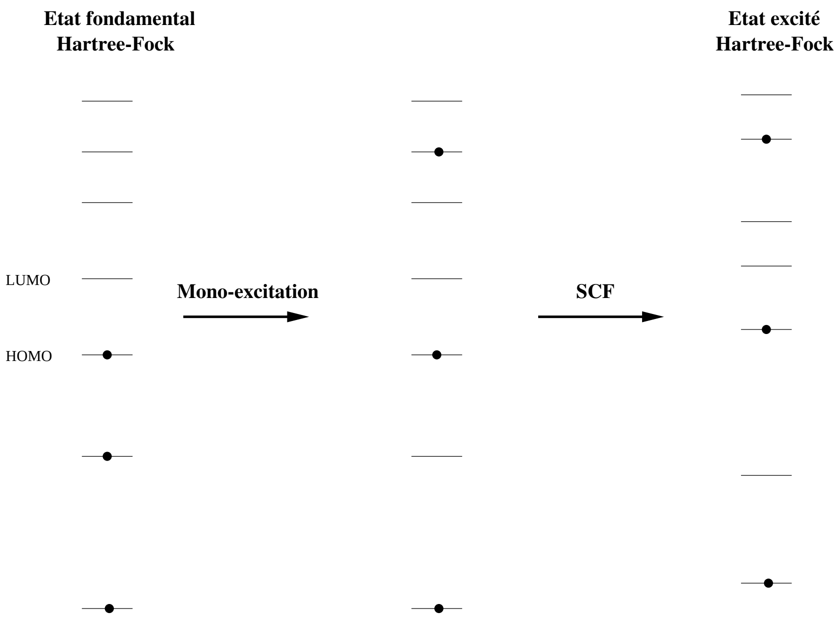


FIG. 3: Calcul d'état excité dans le formalisme Hartree-Fock sans spin.

Pour les modèles avec spin, on utilise une méthode de projection ou le modèle ROHF afin d'obtenir des états excités qui soient aussi des états propres de l'opérateur S^2 (cf. section 2.2.2.2).

Notons qu'on a raisonné ici à positions des noyaux fixés. En fait, état fondamental et états excités dépendent des positions des noyaux et il faut en théorie relaxer également les positions des noyaux. Comme la dynamique des noyaux est lente devant celle des électrons, l'émission ou l'absorption d'un photon par le nuage électronique se fait en première approximation *à positions des noyaux fixées*. La figure 4 permet de comprendre pourquoi pour une même transition la raie d'émission et la raie d'absorption peuvent ne pas se superposer.

Le modèle de Hartree-Fock est souvent insuffisant pour obtenir avec précision le spectre électronique, et il faut avoir recours à une méthode post Hartree-Fock (CI en général) pour calculer les états excités. Remarquons que les mêmes techniques permettent de définir formellement des états excités pour le modèle de Kohn-Sham, ce dont ne se privent pas certains chimistes. Rappelons toutefois que pour les modèles issus de la théorie de la fonctionnelle de la densité, la notion d'état excité électronique est à l'heure actuelle dépourvue de sens sur le plan théorique (tout au moins à notre connaissance).

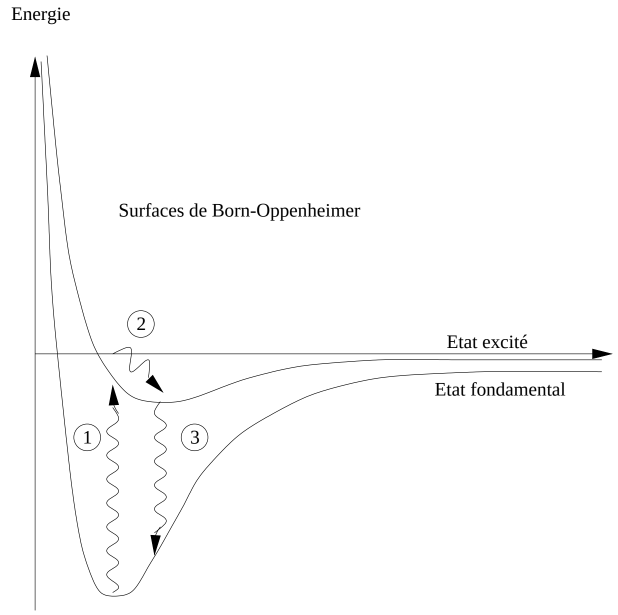


FIG. 4: Diagramme d'absorption - émission d'un photon. Etape 1 : absorption d'un photon. Etape 2 : Relaxation des noyaux. Etape 3 : émission d'un photon.

3.3 Réponse à une perturbation extérieure - le cas "régulier"

Considérons un système quantique isolé décrit par l'hamiltonien H_0 et soumettons-le à une perturbation extérieure décrite par l'hamiltonien $\mathcal{V}$. Pour obtenir les états propres du système perturbé, on peut ou bien rechercher directement les modes propres de l'hamiltonien $H := H_0 + \mathcal{V}$ ou bien avoir recours à la méthode des perturbations décrite à la section 2.2.3.1.

Aux origines de la mécanique quantique, c'est-à-dire bien avant l'apparition des ordinateurs, la méthode des perturbations avait un intérêt majeur car elle permettait d'étendre considérablement l'ensemble des systèmes sur lesquels on pouvait effectuer des calculs analytiques. Mais on peut légitimement se demander quelle est sa raison d'être à l'heure actuelle puisqu'il est *a priori* équivalent d'effectuer un calcul numérique avec l'hamiltonien H_0 ou avec l'hamiltonien H. Nous avons vu un premier exemple d'application détournée de la méthode des perturbations à la section 2.2.3.1, à savoir la méthode de Møller-Plesset, destinée à la recherche du fondamental électronique d'un système non perturbé, en considérant celui-ci comme la perturbation d'un système fictif décrit par un hamiltonien construit à partir du fondamental Hartree-Fock. Dans ce cadre en effet, c'est l'opérateur de Fock qui joue le rôle de l'hamiltonien non perturbé H_0, la perturbation étant égale à la différence entre l'hamiltonien électronique exact H_e et l'opérateur de Fock H_0. Une autre application de la méthode des perturbations, plus dans la ligne de son utilisation habituelle, est de permettre de tester la réponse d'un système moléculaire à diverses sollicitations, par exemple à plusieurs intensités d'un champ magnétique extérieur, sans effectuer pour chaque sollicitation un calcul *self-consistent* [117, 157]. Ce sont d'ailleurs souvent les coefficients de réponse à la sollicitation, c'est-à-dire les dérivées successives de l'énergie du fondamental par rapport à l'intensité de la perturbation, qu'on cherche à calculer car on peut les comparer à l'expérience et car ce sont eux qui interviennent dans les équations utilisées en pratique par les ingénieurs. Ces coefficients de réponse sont directement reliés aux coefficients de la série de Rayleigh-Schrödinger de l'énergie.

Le chapitre 3 de cette thèse est en partie consacré à l'extension de la méthode des perturbations de la mécanique quantique (linéaire) au cadre (non linéaire) de la chimie quantique qui permet d'effectuer des calculs sur des systèmes moléculaires complexes. Pour justifier par ailleurs notre étude sur un plan plus théorique, notons que s'assurer du "bon" comportement d'un système lorsqu'on le soumet à une perturbation est un gage de stabilité par rapport aux approximations numériques. On montre en particulier au chapitre 3 que pour le modèle de Hartree-Fock et pour une perturbation "régulière", on peut définir les séries de Rayleigh-Schrödinger pour les orbitales moléculaires et pour les multiplicateurs de Lagrange, que les rayons de convergence de ces séries sont non nuls et que, dans l'intersection des disques de convergence, ces séries convergent vers une solution des équations de Hartree-Fock perturbées. Des résultats plus faibles sont également prouvés pour le modèle de Thomas-Fermi-von Weiszäcker.

Les perturbations "régulières" rencontrées en pratique sont avant tout les champs magnétiques extérieurs et également (cf. chapitre 3) les interactions avec les autres molécules en phase condensée pour certains modèles de la phase liquide. Signalons également que les interactions fines (spin-orbite) et hyperfines (spin-spin) qui résultent de l'interaction entre le moment magnétique associé au spin d'une particule et le champ magnétique induit par le moment cinétique orbital ou de spin respectivement d'une autre particule, peuvent rentrer dans cette catégorie. Ces interactions étant particulièrement faibles, elles sont d'ailleurs toujours traitées par perturbation car à cause des erreurs numériques, un calcul direct risquerait de donner un résultat erroné, même en tendance. En revanche, les perturbations par un champ électrique extérieur ne sont pas des perturbations "régulières" et nécessitent un traitement particulier, qui est l'objet de la section suivante.

3.4 Réponse à un champ électrique extérieur

La présence d'un champ électrique extérieur se manifeste dans l'hamiltonien H décrivant le système par l'apparition d'un terme dipolaire électrique :

$$H = H_0 - D \cdot \mathcal{E}$$

H_0 désignant l'hamiltonien non perturbé donné par (4), $\mathcal{E} \in \mathbb{R}^3$ le champ électrique (qu'on peut toujours considérer uniforme à l'échelle moléculaire) et D l'opérateur dipolaire défini par

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

La perturbation $D \cdot \mathcal{E}$ n'est pas H_0-compacte et ne rentre pas donc dans le cadre des "perturbations régulières".

D'un point de vue pratique, calculer la réponse d'un système moléculaire à un champ électrique uniforme est un enjeu important, en particulier en optique non linéaire, domaine en plein développement à l'heure actuelle. Pour ne pas rentrer dans les détails techniques propre à ce domaine[19], nous nous focalisons ici sur une autre manifestation bien connue en mécanique quantique d'une perturbation par un champ électrique qui porte le nom d'effet Stark [7, 17] : quand on soumet une molécule à un champ électrique uniforme et stationnaire, on observe un décalage (un *shift*) des raies de son spectre électronique proportionnel au champ électrique, tout au moins pour des champs faibles.

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. Nous allons voir que la situation est cependant plus compliquée qu'il n'y paraît.

Pour comprendre cela, décrivons ce qu'il advient dans le cas simple de l'atome d'hydrogène dont l'hamiltonien en l'absence de champ s'écrit

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

dans l'approximation de Born-Oppenheimer des noyaux classiques de masses infinies. 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. Comme H_0, cet hamiltonien est auto-adjoint[20] et le problème de Cauchy

$$\left\{ \begin{array}{l} i\,\partial_t \Psi = H\Psi, \\ \Psi(0,\cdot) = \Psi^0, \end{array} \right.$$

[19] En optique non linéaire, le champ électrique incident dépend du temps mais est harmonique (i.e. de la forme $\mathcal{E}(x,t) = (\mathcal{E}\cdot x)\cos(\omega t)$). On cherche alors une solution des équations de Hartree-Fock dépendant du temps (cf. section 5.1.2) par la méthode des perturbations sous la forme d'un développement en puissances de $\mathcal{E}$ et de $\cos(\omega t)$ [122, 143].

[20] Il n'est pas facile de montrer ce résultat car il ne relève pas du théorème de Kato-Rellich [52]. Il faut pour cela utiliser le théorème du commutateur [52].

pour $\Psi^0 \in L^2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C})$ est donc bien posé. En revanche, 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 [224]) 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 ce phénomène. L'électron est en effet placé dans un potentiel total dont l'allure est représentée sur la figure 5. 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".

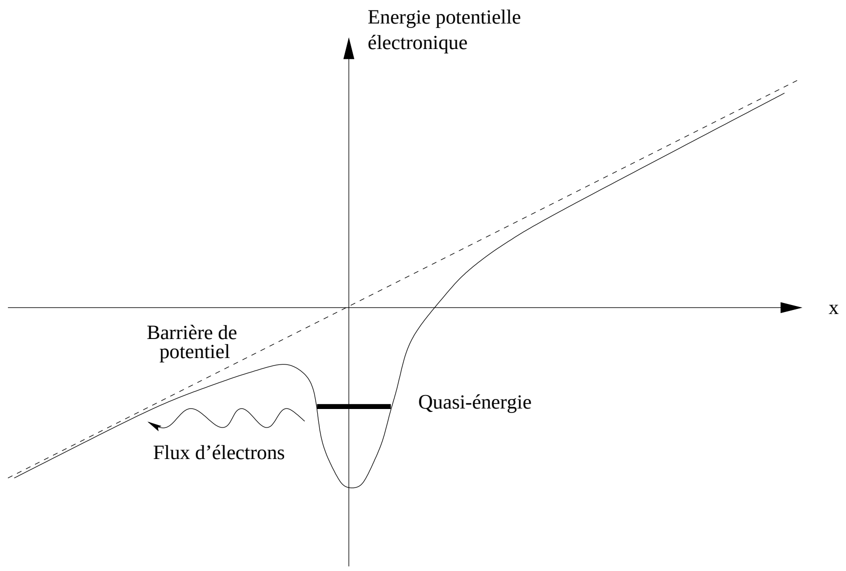


FIG. 5: Un état quasi-stationnaire en présence d'un champ électrique.

Sur le plan mathématique, on a les résultats suivants [224, 225, 226, 227, 228, 229, 231, 232], qui permettent de donner un sens rigoureux à ces concepts. Considérons un état propre ψ_0 de H_0 d'énergie E_0 et appliquons la méthode des perturbations :

1. la série de Rayleigh-Schrödinger est bien définie terme à terme, mais son rayon de convergence est nul ;
2. cette série est Borel-sommable pour $\mathcal{E}$ assez petit, et sa somme au sens de Borel est un nombre complexe $\epsilon(\mathcal{E})$, qu'on décompose en partie réelle et partie imaginaire sous la forme

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

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

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

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

En comparant théorie et expérience, on constate que les valeurs de $E(\mathcal{E})$ obtenues pour le fondamental et les différents états excités permettent le retrouver les bonnes valeurs du décalage des raies du spectre électronique par effet Stark. En outre, $\Gamma(\mathcal{E})$ fournit une estimation de la *demi-vie* [7, 17] de l'état quasi-stationnaire $\psi(\mathcal{E})$.

Pour le modèle à $N + M$ corps décrivant un système moléculaire plus complexe, la situation est la même [230].

Dans les codes de chimie quantique, on cherche une approximation des états quasi-stationnaires en résolvant les équations de Hartree-Fock ou de Kohn-Sham en présence d'un champ électrique. Lorsqu'on prend par exemple le modèle SHF, ces équations s'écrivent

$$-\frac{1}{2}\Delta\phi_i + V\phi_i + (\rho_\Phi \star \frac{1}{|x'|})\phi_i - \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\tau_\Phi(x,x')}{|x-x'|}\,\phi_i(x')\,dx' + (\mathcal{E}\cdot x)\,\phi_i = -\epsilon_i\phi_i \quad (42)$$

avec $\Phi = \{\phi_i\}_{1\leq i\leq N} \in \mathcal{W}_N^S$, $\tau_\Phi(x,x') = \sum_{i=1}^N \phi_i(x)\phi_i(x')^*$, $\rho_\Phi(x) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(x)|^2$, $V = \sum_{k=1}^M \frac{z_k}{|\cdot - \bar{x}_k|}$.

Dans le chapitre 5, nous montrons que les équations (42) n'ont pas de solutions dans $\mathcal{W}_N^S$, mais que moyennant une hypothèse technique raisonnable, on peut construire dans ce cadre non linéaire la série de Rayleigh-Schrödinger obtenue en traitant le champ électrique comme une perturbation. Nous prouvons également que comme dans le cadre linéaire, cette série a un rayon de convergence nul. Nous n'avons malheureusement pas poussé plus avant l'étude de cette série (Borel sommabilité, notion de résonance pour les équations de Hartree-Fock, calcul numérique de demi-vies d'états quasi-stationnaires).

La raison pour laquelle les calculs menés par les chimistes, qui consistent à résoudre par une méthode de Galerkin (LCAO) les équations (42), qui n'ont pas de solutions, donnent néanmoins des résultats conformes à l'expérience, ne nous apparaît pas clairement. Ce qu'on peut dire, c'est que les OA choisies pour ces calculs sont localisées autour des noyaux (c'est-à-dire précisément là où sont les électrons dans un état quasi-stationnaire), et ne permettent donc pas aux électrons d'occuper massivement la zone des potentiels infiniment négatifs. En prenant une base d'OA pourvue d'orbitales de diffusion [10], on arrive semble-t-il à approcher par un calcul Hartree-Fock les états quasi-stationnaires polarisés. Cependant, les solutions ainsi obtenues sont à manipuler avec précaution car elles dépendent de la base d'OA choisie : si en particulier, on complète progressivement la base en ajoutant des OA localisées autour d'atomes fictifs situés dans la zone des potentiels négatifs, on fait diverger le calcul. On peut aussi conjecturer que le problème de l'erreur de superposition de bases [130] doit se poser de façon particulièrement aigue en présence d'un champ électrique de forte intensité.

3.5 Chemins de réaction

Un échantillonnage adéquat de tout ou partie de la *surface de Born-Oppenheimer* définie par

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

W étant donné par (8), permet d'effectuer des calculs de constantes cinétiques de réaction dans les cas les plus simples. Considérons par exemple la réaction de substitution

$$\mathrm{Cl}^- + \mathrm{CH_3F} \longrightarrow \mathrm{ClCH_3} + \mathrm{F}^-$$

et supposons que l'ion Cl^- attaque la molécule $\mathrm{CH_3F}$ selon l'axe de la liaison C-F de telle sorte que les noyaux Cl, C et F restent alignés tout au long du processus réactionnel (Fig. 6).

Plaçons-nous en outre dans une *approximation adiabatique* (cf. section 5.1.1) selon laquelle, pour une position donnée des noyaux Cl, C et F, les trois noyaux d'hydrogène et les trente-six électrons se trouvent toujours dans l'état qui minimise l'énergie totale du système. Sous cette approximation, l'énergie $\widetilde{W}$ du système n'est fonction à chaque instant que des distances d_{C-F} et d_{C-Cl} et le processus réactionnel peut alors être représenté par un (ou des) *chemin(s) de réaction* dans l'espace des coordonnées (d_{C-F}, d_{C-Cl}). Pour exhiber ce(s) chemin(s) de réaction,

1. on échantillonne la surface de Born-Oppenheimer définie par le graphe de la fonction $(d_{C-F}, d_{C-Cl}) \mapsto \widetilde{W}(d_{C-F}, d_{C-Cl})$,
2. on repère la *vallée des réactifs* et la (ou les) *vallée(s) des produits* qui sont les voisinages des minima locaux de la surface de Born-Oppenheimer,

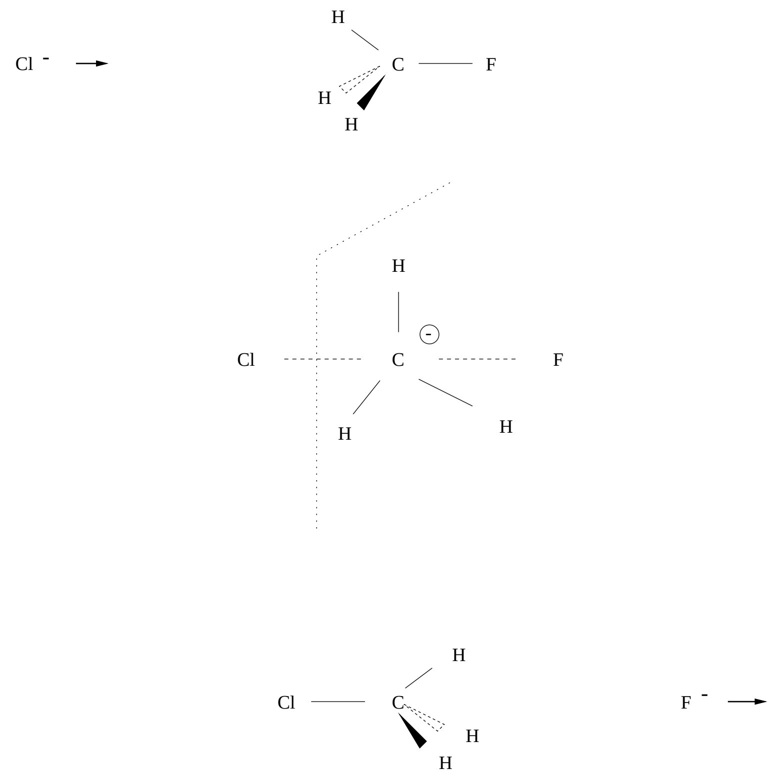


FIG. 6: Réaction de substitution $Cl^- + CH_3F \longrightarrow ClCH_3 + F^-$.

3. on localise les *intermédiaires réactionnels* qui sont les points selles (les cols) de la surface de Born-Oppenheimer,
4. on construit enfin, en se déplaçant selon les lignes de plus grande pente, les chemins de réactions issus de chaque intermédiaire réactionnel.

On a représenté sur la figure 7 les lignes de niveau de la surface de Born-Oppenheimer, la vallée des réactifs dans laquelle le système est dans l'état $Cl^- + CH_3F$, la vallée P_1 des produits $ClCH_3 + F^-$ qui nous intéressent, la vallée P_2 des produits parasites $Cl^- + CH_3^+ + F^-$, l'intermédiaire réactionnel I_1 correspondant à l'état $(Cl\cdots CH_3\cdots F)^-$, le chemin de réaction S_1 issu de I_1 et joignant R et P_1 ainsi qu'un intermédiaire réactionnel I_2 donnant naissance à un chemin de réaction S_2 joignant R à P_2.

On suppose maintenant qu'au cours du processus réactionnel, le système moléculaire emprunte effectivement les chemins de réaction ainsi construits. On a représenté sur la figure 8 la variation de l'énergie du système moléculaire le long du chemin de réaction S_1 en fonction de la *coordonnée de réaction*, c'est-à-dire de l'abscisse curviligne σ_1.

La différence d'énergie $\Delta U = E_P - E_R$ entre produits et réactifs peut être identifiée à l'énergie dissipée $\Delta U > 0$ ou pompée $\Delta U < 0$ par la réaction et

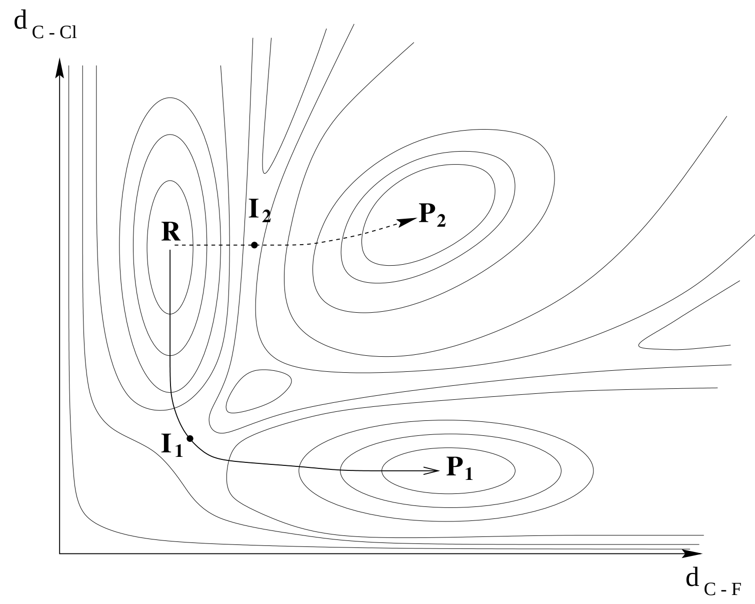


FIG. 7: Chemins de réaction sur une surface de Born-Oppenheimer.

la différence d'énergie $E_a = E_I - E_R > 0$ à l'*énergie d'activation* de cette réaction, qui est intimement liée à sa constante cinétique [33].

Notons qu'il faut tenir compte en pratique des énergies de point zéro des réactifs, des produits et des intermédiaires réactionnels (cf section 2.1.2) ainsi que du peuplement thermique des états excités de vibration-rotation. Nous ne rentrons pas ici dans ces détails techniques et renvoyons à [33] le lecteur intéressé.

Cette méthode d'étude des mécanismes réactionnels est cependant limitée pour deux raisons : d'une part, elle est quasiment impossible à mettre à oeuvre pour des systèmes de grande taille en raison de la dimension et de la complexité de la surface de Born-Oppenheimer, et d'autre part en raison du caractère fondamentalement adiabatique de cette approche qui interdit de considérer des réactions dans lesquelles les électrons transitent dans des états excités.

4 Molécules en phases condensées

La chimie quantique *ab initio* est limitée pour l'étude des phases condensées aux cas des cristaux parfaits pour lesquels on peut mettre à profit la périodicité du système pour réduire le problème.

La phase liquide, qui est pas essence désordonnée, est hors de portée des modéles purement *ab initio*. En revanche, il est possible de décrire des mo-

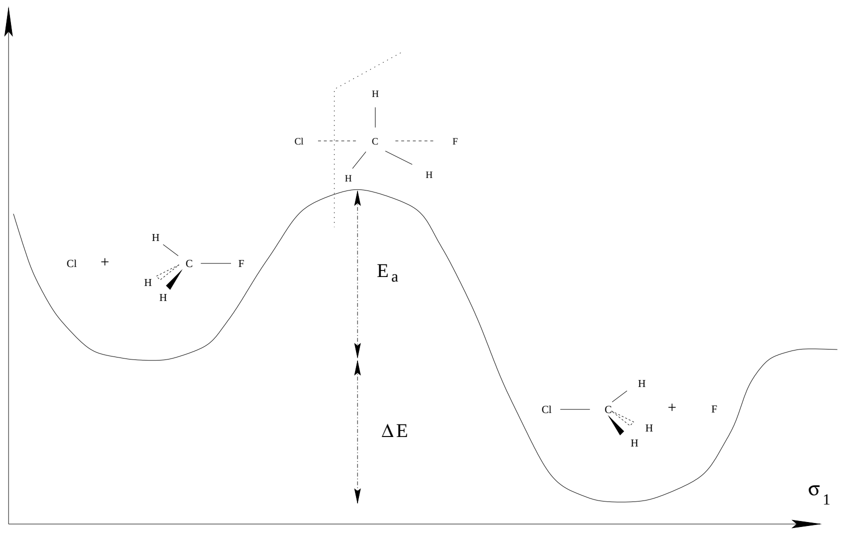


FIG. 8: Profil de l'énergie le long d'un chemin de réaction.

lécules solvatées en couplant un modèle moléculaire *ab initio* à un modèle empirique de solvant.

4.1 Cristaux parfaits

4.1.1 Modèles de Hartree-Fock et de Kohn-Sham périodiques

Nous raisonnons à nouveau avec un modèle sans spin, mais ce qui suit s'étend aux modèles avec spin.

Considérons pour fixer les idées un cristal cubique de paramètre de maille a comportant M noyaux et N électrons par maille. Pour être stable ce cristal doit bien entendu être neutre ($\sum_{k=1}^{M} z_k = N$). La distribution des noyaux est périodique de période la maille élémentaire (on dira m-périodique) et il est raisonnable de penser que la distribution électronique l'est aussi (cf. section suivante à ce propos). Un hamiltonien monoélectronique de champ moyen de type Hartree-Fock ou Kohn-Sham sera donc de la forme

$$h = -\frac{1}{2}\Delta + W$$

où W est un opérateur m-périodique (non nécessairement local) représentant les interactions noyaux - électrons et électrons - électrons. Un tel opérateur n'a pas de valeurs propres, et ses fonctions propres généralisées sont des ondes de Bloch appelées *orbitales cristallines* [16, 26]. Ce sont plus précisément des fonctions de la forme

$$\phi(x) = e^{ik\cdot x}u(x),$$

où u désigne une fonction m-périodique et k un vecteur quelconque de la première zone de Brillouin BZ [16] (pour un cristal cubique de paramètre de maille a, on prend $BZ = [-\pi/a, \pi/a[^3)$. Pour $k \in BZ$ fixé, h admet une infinité dénombrable de fonctions propres généralisées $(\phi_i^k)_{i\in\mathbb{N}^*}$,

$$(I) \left\{ \begin{array}{l} h\,\phi_n^k = E_n^k\,\phi_n^k, \\ \\ \phi_n^k = e^{ik\cdot x}\,u_n^k(x), \\ \\ \int_{[0,a]^3} |\phi_n^k|^2 = 1, \end{array} \right.$$

qu'on ordonne selon les E_n^k croissants ($E_1^k \leq E_2^k \leq \cdots$). La dépendance de E_n^k par rapport à k est continue et $\left\{E_n^k\right\}_{k\in BZ}$ est donc un intervalle de $\mathbb{R}$: c'est par définition la n-ième bande du spectre de h qu'on note ici b_n. La théorie des bandes dont nous venons de donner le principe constitutif est un outil extrêmement fécond en physique du solide. Elle fournit notamment une explication au phénomène de la conduction électrique [16].

Pour fermer le modèle de champ moyen, il faut expliquer

1. comment définir une matrice densité électronique à partir d'une famille orbitales cristallines ;
2. comment construire l'hamiltonien de champ moyen à partir d'une matrice densité.

Comme le cristal est infini, il comporte une infinité dénombrable d'électrons (moralement $N \times \mathrm{Card}(\mathbb{Z}^3)$) et on dispose d'une infinité d'orbitales cristallines qui a la puissance du continu (moralement $\mathrm{Card}(\mathbb{N}^* \times [-\pi/a, \pi/a[)$). On peut montrer que chaque bande b_n du spectre comprend une densité d'états pouvant recevoir un électron par maille élémentaire (deux électrons par maille élémentaire dans les modèles à couches fermées avec spin de type RHF).

Si donc il existe un *gap* entre les bandes $(b_n)_{1\leq n\leq N}$ et les bandes $(b_n)_{n\geq N+1}$, on peuple selon le principe *aufbau* les N bandes de plus basse énergie et on obtient

$$\tau(x, x') = \sum_{n=1}^{N} \frac{1}{|BZ|} \int_{BZ} \phi_n^k(x)\phi_n^k(x')^*\,dk. \tag{43}$$

Si le gap est assez petit pour permettre à des électrons des bandes occupées $(b_n)_{1\leq n\leq N}$ dites *bandes de valence* de migrer par excitation thermique vers les bandes virtuelles $(b_n)_{n\geq N+1}$ dites *bandes de conduction*, le cristal est un semi-conducteur. Dans le cas contraire c'est un isolant.

Si en revanche les bandes b_N et b_{N+1} se recouvrent (on a alors affaire à un conducteur), il faut pour construire la matrice densité, introduire la notion d'énergie de Fermi. Soit

$$f(\epsilon) = \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{|BZ|} \int_{BZ} H(\epsilon - E_n^k)\,dk.$$

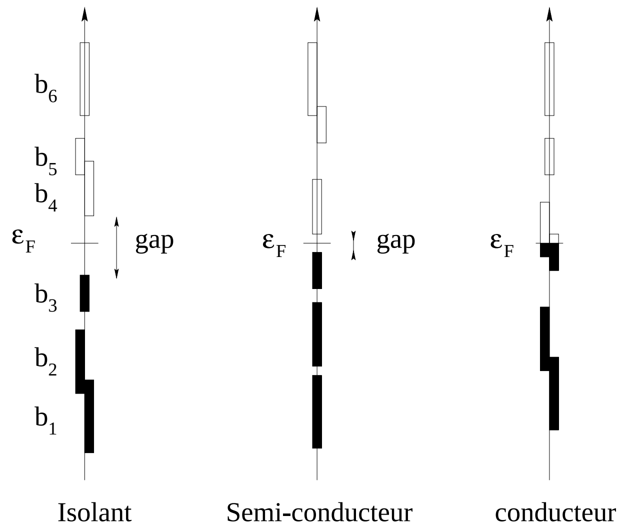


FIG. 9: Structure du spectre et conductivité pour un modèle sans spin avec trois électrons par maille élémentaire.

la fonction représentant le nombre maximum d'électrons par maille élémentaire qu'on peut répartir sur les états d'énergie inférieure à ϵ. Dans l'expression ci-dessus H désigne la fonction de Heaviside

$$H(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } x < 0, \\ 1/2 & \text{si } x = 0, \\ 1 & \text{si } x > 0. \end{cases}$$

La fonction f est croissante et sa dérivée en ϵ est égale presque partout au nombre de bandes contenant ϵ. L'énergie de Fermi ϵ_F est alors définie par

$$f(\epsilon_F) = N$$

et correspond à l'énergie de l'orbitale cristalline peuplée la plus énergétique. On pose alors naturellement

$$\tau(x,x') = \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{|BZ|} \int_{BZ} \phi_n^k(x)\phi_n^k(x')^* H(\epsilon_F - \epsilon_n^k)\, dk.$$

Remarque. Ce formalisme, utilisé ici pour modéliser un cristal à 0 K, permet facilement d'intégrer des effets de température : il suffit de remplacer la fonction de Heaviside par la fonction

$$H_T(x) = \frac{1}{e^{-x/kT}+1},$$

de la statistique de Fermi-Dirac [5] (T désigne la température (absolue) et k la constante de Boltzmann). $\diamondsuit$

Venons-en maintenant au deuxième problème qui est de définir l'opérateur de champ moyen à partir de la matrice densité τ. En notant $\{\bar{x}_l\}_{1\le l\le M}$ les positions des M noyaux de la maille élémentaire, on a formellement

$$\begin{aligned} h\cdot\phi &= -\frac{1}{2}\Delta\phi + \left(- \sum_{K\in(a\mathbb{Z})^3} \sum_{l=1}^{M} \frac{z_l}{|\cdot-(\bar{x}_l+K)|} + \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(y)}{|\cdot-y|}\,dy \right)\phi \\ &\quad - \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\tau(\cdot,y)}{|\cdot-y|}\,\phi(y)\,dy \end{aligned}$$

dans le formalisme Hartree-Fock et

$$h = -\frac{1}{2}\Delta + \left(- \sum_{K\in(a\mathbb{Z})^3} \sum_{l=1}^{M} \frac{z_l}{|\cdot-(\bar{x}_l+K)|} + \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(y)}{|\cdot-y|}\,dy \right) + V_{xc}(\rho)$$

dans le formalisme Kohn-Sham. La difficulté est évidemment de donner un sens aux termes coulombiens et au terme d'échange Hartree-Fock. Considérés séparément, chacun des deux termes coulombiens (potentiel des noyaux et potentiel des électrons) est infini puisque

$$\sum_{n\in\mathbb{Z}^3} \frac{1}{|x-n|} = +\infty, \qquad \text{pour tout } x\in\mathbb{R}^3.$$

En revanche, on peut donner un sens à la somme de ces deux termes en raison de la neutralité de chaque maille. On peut ainsi définir (à une constante additive près) le potentiel électrostatique total par l'équation

$$-\Delta\phi = \sum_{l=1}^{M} z_l \delta_{\bar{x}_l} - \rho$$

dans la maille élémentaire $[0,a[^3$ *avec conditions aux bords périodiques* et procéder à l'identification

$$- \sum_{K\in(a\mathbb{Z})^3} \sum_{l=1}^{M} \frac{z_l}{|\cdot-(\bar{x}_l+K)|} + \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(y)}{|\cdot-y|}\,dy = \phi.$$

On montre par ailleurs que le terme d'échange est bien défini [26].

En vue de la simulation numérique, il faut approcher ce modèle par un problème de dimension finie. La solution communément retenue consiste en une double approximation :

1. on pose le problème (I) sur un parallélépipède $\Omega =]0,K_xa[\times]0,K_ya[\times]0,K_za[$, $(K_x,K_y,K_z)\in\mathbb{N}^3$, comportant un grand nombre $K_x\times K_y\times K_z$ de mailles élémentaires et on cherche des orbitales cristallines ayant la périodicité de la boîte Ω (on dira

b-périodiques) ; cela revient à considérer une discrétisation régulière de BZ comportant $P = (K_x+1)\times(K_y+1)\times(K_z+1)$ points :

$$BZ^h = \left\{ \left(\frac{\pi}{a}\frac{k_x}{K_x}, \frac{\pi}{a}\frac{k_y}{K_y}, \frac{\pi}{a}\frac{k_z}{K_z}\right),\ -1 \leq \frac{k_x}{K_x}, \frac{k_y}{K_y}, \frac{k_z}{K_z} < 1,\ (k_x,k_y,k_z)\in \mathbb{Z}^3 \right\} ;$$

2. on recherche une approximation variationnelle des ϕ_n^k sur une base finie

$$\phi_n^k(x) = \sum_{\mu=1}^{Q} C_{\mu n}^k \xi_\mu^k(x)$$

les $\xi_\mu^k(x)$ pouvant être

– des orbitales atomiques

$$\xi_\mu^k(x) = e^{ik\cdot x}u_\mu^k(x) \qquad \text{avec} \qquad u_\mu^k(x) = \sum_{K\in(a\mathbb{Z})^3} e^{-ik\cdot(x-K)}\chi_\mu(x-K)$$

où les χ_μ sont des OA relatives aux M atomes de la maille élémentaire $[0,a[^3$,

– ou des ondes planes

$$\xi_\mu^k(x) = e^{ik\cdot x}u_\mu^k(x) \qquad \text{avec} \qquad u_\mu^k(x) = e^{iK_\mu\cdot x}, \quad K_\mu \in (a\mathbb{Z})^3.$$

La résolution du problème (I) se réduit alors à la résolution de P problèmes de type Hartree-Fock ou Kohn-Sham

$$h^kC^k = S^kC^kE^k, \qquad k\in BZ^h$$

avec $h_{\mu\nu}^k = \langle \xi_\mu^k, h\cdot\xi_\nu^k\rangle$, $S_{\mu\nu}^k = \langle\xi_\mu^k,\xi_\nu^k\rangle$. Pour calculer $h_{\mu\nu}^k$ et $S_{\mu\nu}^k$, on se sert des relations

$$h_{\mu\nu}^k = \sum_{K\in(a\mathbb{Z})^3} h_{\mu\nu}^K e^{ik\cdot K}, \qquad S_{\mu\nu}^k = \sum_{K\in(a\mathbb{Z})^3} S_{\mu\nu}^K e^{ik\cdot K},$$

avec

$$h_{\mu\nu}^K = \langle\chi_\mu, h\cdot\chi_\nu(\cdot - K)\rangle, \qquad S_{\mu\nu}^K = \langle\chi_\mu,\chi_\nu(\cdot-K)\rangle$$

Pour construire la matrice densité on applique le principe *aufbau* consistant à peupler les $N\times P$ orbitales cristallines b-périodiques de plus basses énergies : en désignant par ϵ_F l'énergie de Fermi définie ici comme la demi-somme des $(N\times P)^e$ et $(N\times P+1)^e$ valeurs des E_n^k, $1\leq n\leq Q$, $k\in BZ^h$, on obtient

$$\tau(x,x') = \sum_{n=1}^{Q} \frac{1}{|BZ^h|}\sum_{k\in BZ^h} \phi_n^k(x)\phi_n^k(x')^* H(\epsilon_F - \epsilon_n^k),$$

qui s'interprète comme une discrétisation de la formule (43). Un calcul élémentaire montre qu'on peut récrire la matrice densité sous la forme

$$\tau(x,x') = \sum_{\mu,\nu=1}^{Q} \sum_{K\in(a\mathbb{Z}^3)^3} D_{\mu\nu}^K \, \chi_\mu(x)\, \chi_\nu(x'-K)^*$$

avec

$$D_{\mu\nu}^K = \sum_{n=1}^{Q} \frac{1}{|BZ^h|} \sum_{k\in BZ^h} e^{ik\cdot K} C_{\mu n}^k C_{\nu n}^{k*} H(\epsilon_F - E_n^k)$$

Il reste enfin à dire un mot sur la construction de l'hamiltonien de champ moyen lorsque h est l'opérateur de Fock ou de Kohn-Sham associé à la matrice densité τ, autrement dit sur l'assemblage des matrices $h_{\mu\nu}^K$: on voit qu'on a

$$\begin{aligned} h_{\mu\nu}^K \;&=\; \int_{\mathbb{R}^3} \nabla\chi_\mu(x)^* \cdot \nabla\chi_\nu(x-K)\, dx \\ &+ \Bigg(- \sum_{K'\in(a\mathbb{Z})^3} \sum_{l=1}^{M} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{z_k}{|x-(\bar{x}_l+K')|} \chi_\mu(x)^*\chi_\nu(x-K)\, dx \\ &+ \sum_{K'\in(a\mathbb{Z})^3} \sum_{\kappa,\lambda=1}^{Q} \sum_{K''\in(a\mathbb{Z})^3} D_{\kappa\lambda}^{K''} (\chi_\kappa^{K'}\chi_\lambda^{K'+K''}|\chi_\mu^0\chi_\nu^K) \Bigg) \\ &- \sum_{K'\in(a\mathbb{Z})^3} \sum_{\kappa,\lambda=1}^{Q} \sum_{K''\in(a\mathbb{Z})^3} D_{\kappa\lambda}^{K''} (\chi_\kappa^{K'}\chi_\mu^0|\chi_\lambda^{K'+K''}\chi_\nu^K) \end{aligned}$$

pour le modèle de Hartree-Fock et

$$\begin{aligned} h_{\mu\nu}^K \;&=\; \int_{\mathbb{R}^3} \nabla\chi_\mu(x)^* \cdot \nabla\chi_\nu(x-K)\, dx \\ &+ \Bigg(- \sum_{K'\in(a\mathbb{Z})^3} \sum_{l=1}^{M} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{z_k}{|x-(\bar{x}_l+K')|} \chi_\mu(x)^*\chi_\nu(x-K)\, dx \\ &+ \sum_{K'\in(a\mathbb{Z})^3} \sum_{\kappa,\lambda=1}^{Q} \sum_{K''\in(a\mathbb{Z})^3} D_{\kappa\lambda}^{K''} (\chi_\kappa^{K'}\chi_\lambda^{K'+K''}|\chi_\mu^0\chi_\nu^K) \Bigg) \\ &+ \int_{\mathbb{R}^3} V_{xc} \left(\sum_{\kappa\lambda=1}^{Q} \sum_{K'\in(a\mathbb{Z})^3} D_{\kappa,\lambda}^{K'} \chi_\kappa(x)\chi_\lambda(x-K')^* \right) \chi_\mu(x)^*\chi_\nu(x-K)\, dx \end{aligned}$$

pour le modèle de Kohn-Sham LDA, avec

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

La plus grande difficulté vient évidemment du calcul des termes coulombiens, qui ne sont que conditionnellement convergents, mais il faut aussi calculer avec soin le terme d'échange (dans le modèle Hartree-Fock). La qualité du résultat obtenu dépend donc :

- du nombre de mailles élémentaires prises en compte ;
- de la taille et de la qualité de la base ;

mais aussi de façon primordiale

- du regroupement des termes dans le calcul du potentiel coulombien ;
- et des *cut-off* choisis pour réaliser les sommations sur $(a\mathbb{Z})^3$.

Nous renvoyons à la référence [26] pour une description précise des modèles de Hartree-Fock et de Kohn-Sham périodiques et des méthodes numériques pour les résoudre.

Les codes disponibles sur le marché proposent des méthodes de résolution des problèmes Hartree-Fock ou Kohn-Sham, avec des bases d'OA ou des bases d'ondes planes (avec pseudopotentiels). Le code CRYSTAL [26] est ainsi un code Hartree-Fock-LCAO, le code WIEN 95 un code DFT-ondes planes [26].

Notons que la présence de défauts dans un solide influe considérablement sur ses propriétés. Il est possible de rendre compte de la présence de défauts dans les modèles décrits ci-dessus en insérant par exemple un défaut dans la boîte Ω. Cette approche est cependant rarement féconde en pratique car les densités de défauts ainsi modélisables sont souvent de plusieurs ordres de grandeur supérieures aux densités de défauts réellement présentes dans les cas intéressants.

4.1.2 De la molécule au cristal

Cette section concerne la problématique de la *limite thermodynamique* abordée par Lieb et Simon pour le modèle de Thomas-Fermi [100], puis par Catto, Le Bris, et Lions pour les modèles de Thomas-Fermi-von Weiszäcker [75, 76] et de Hartree-Fock [77].

Considérons pour fixer les idées un cristal cubique (identifié à $\mathbb{Z}^3$) comportant un atome par maille et “construisons” progressivement le cristal en ajoutant un à un les atomes : on positionne les noyaux sur les noeuds du réseau mais on laisse les électrons se relaxer dans le fondamental électronique. Pour une distribution $\Lambda \subset \mathbb{Z}^3$ de noyaux, on note ρ_Λ la densité électronique (supposée unique) qui minimise l'énergie totale (énergie cinétique des électrons + énergie d'interaction électrostatique entre électrons, entre noyaux et électrons *et* entre noyaux) et I_Λ l'énergie totale correspondante. On peut se poser la question suivante : existe-t-il un problème de minimisation d'une certaine énergie, périodique de période la maille élémentaire $[0,1]^3$, possédant une solution unique de densité ρ_{per} d'énergie par maille I_{per} et tel que

1. $I_\Lambda/|\Lambda| \to I_{per}$ quand Λ "converge"[21] vers $\mathbb{Z}^3$,
2. $\rho_\Lambda \to \rho_{per}$ (par exemple presque partout) quand Λ "converge" vers $\mathbb{Z}^3$?

Lieb et Simon, pour le modèle de Thomas-Fermi [100], puis Catto, Le Bris et Lions, pour le modèle de Thomas-Fermi-von Weiszäcker [76], ont montré qu'il en était bien ainsi. Ces trois derniers auteurs ont également exhibé un problème périodique susceptible de correspondre à la limite thermodynamique du modèle de Hartree-Fock [77, 78], mais la question de la convergence demeure essentiellement en suspens[22]. Les relations entre les approximations numériques de ce problème (posé sur une maille) et les problèmes de Hartree-Fock périodiques décrits à la section précédente ne sont pas non plus éclaircies à ce jour.

4.2 Modélisation de la phase liquide

La plupart des réactions chimiques, et en particulier la quasi-totalité de celles intervenant en biologie, 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 en vue des applications de parvenir à modéliser le comportement de la phase liquide à l'échelle moléculaire. En dynamique moléculaire, on peut traiter numériquement des systèmes de plusieurs millions d'atomes et obtenir ainsi par diverses techniques des résultats intéressants, par exemple comme on l'a dit plus haut, les valeurs des coefficients de transports (diffusion, conductivité thermique, viscosité). Mais on ne peut pas avoir accès aux réactions chimiques, ni aux phénomènes mettant explicitement en jeu les électrons. Pour modéliser une molécule solvatée dans un cadre quantique, la première idée consiste à effectuer un calcul *ab initio* ou semi-empirique sur une *supermolécule*, c'est-à-dire sur un système moléculaire formé de la molécule de soluté et des quelques molécules de solvants qui l'entourent (Fig. 10). Mais cette méthode atteint vite ses limites car la présence d'interactions à grande distance 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.

Les méthodes de continuum (Fig. 11) fournissent une alternative à la technique de la supermolécule. 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

[21] La convergence de Λ vers $\mathbb{Z}^3$ est entendue en un sens à préciser.

[22] Une fois prouvée la convergence de l'énergie par maille et de la densité électronique, il reste ensuite à relâcher la contrainte qui fixe les noyaux sur le réseau au cours de la construction du cristal. La question qui se pose est évidemment de savoir si la limite thermodynamique *avec optimisation de géométrie* conduit effectivement à un cristal périodique. Inutile de préciser que ce problème est très difficile ; il est à cette date loin d'être résolu.

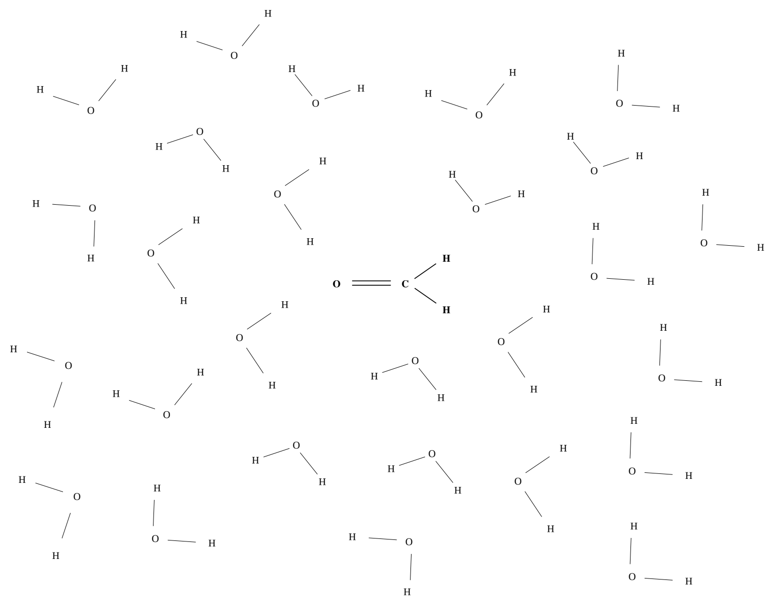


FIG. 10: H_2CO en solution aqueuse : modèle de la supermolécule.

entre les charges qu'elle porte (charges ponctuelles en dynamique moléculaire, noyaux et électrons en chimie quantique). Dans le modèle du continuum standard (le plus simple et le plus utilisé en pratique, cf. chapitre 5), 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, homogéne 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).

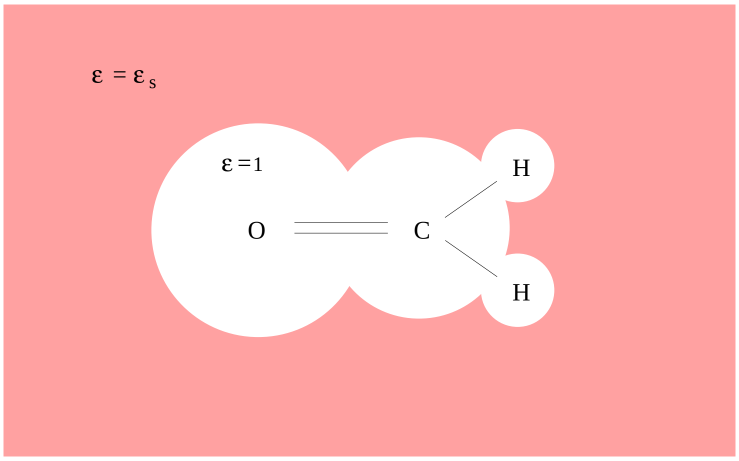


FIG. 11: H_2CO en solution aqueuse : modèle du continuum.

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

$$\int_{\mathbf{R}^3} \rho_1 V_2 = \int_{\mathbf{R}^3} \rho_2 V_1 = \frac{1}{4\pi} \int_{\mathbf{R}^3} \nabla V_1 \cdot \nabla V_2, \quad \text{avec } -\Delta V_k = 4\pi\rho_k$$

dans le vide, s'écrit dans ce contexte

$$\int_{\mathbf{R}^3} \rho_1 V_2 = \int_{\mathbf{R}^3} \rho_2 V_1 = \frac{1}{4\pi} \int_{\mathbf{R}^3} \epsilon \nabla V_1 \cdot \nabla V_2, \quad \text{avec } -\operatorname{div}\,(\epsilon \nabla V_k) = 4\pi\rho_k$$

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.

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 acceptables divers phénomènes liés à la solvatation comme des modifications de conformation voire de configuration, des *shifts* dans le spectre, des polarisabilités, ainsi que des enthalpies de solvatation.

Signalons qu'on peut utiliser des modèles mixtes supermolécule/continuum [269] dans lesquels on place dans la cavité la molécule de solvant ainsi que quelques molécules de soluté qu'on traite par un modèle quantique (Fig. 12). Cela permet notamment de mieux prendre en compte certaines interactions spécifiques comme les liaisons hydrogènes, mais également de pouvoir modéliser 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.

Nous arrêtons là cette description de la modélisation de la phase liquide par modèles de continuum, le chapitre 5 étant entièrement consacré à ces questions. Nous y présentons divers modèles linéaires et non linéaires de continuum et nous les étudions d'un point de vue numérique. Nous analysons notamment le problème du calcul des dérivées analytiques (en vue de l'optimisation de géométrie et de l'estimation des fréquences de vibration harmonique en phase liquide).

5 Problèmes dépendant du temps

Les réactions chimiques sont des phénomènes fondamentalement dynamiques. Nous avons vu qu'on pouvait dans une certaine mesure les étudier

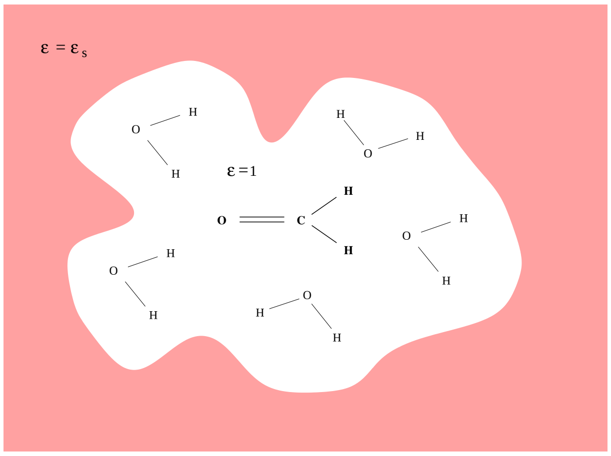


FIG. 12: H_2CO en solution aqueuse : modèle mixte.

par des méthodes statiques, mais l'approche décrite à la section 3.5 reste très limitée. Pour aller plus loin, il est nécessaire de simuler l'évolution du système, autrement dit de résoudre l'équation de Schrödinger dépendant du temps.

Comme dans le cadre stationnaire, on ne peut attaquer directement la résolution numérique de l'équation de Schrödinger que pour des systèmes très simples sans grand intérêt pour les applications. Il faut donc avoir recours à des approximations de cette équation. On peut distinguer deux grandes classes d'approximation, qui sont les approximations adiabatiques et les approximations non adiabatiques (ou diabatiques) (cf. section 5.1). La méthode de Car-Parrinello [305], qui est la méthode de dynamique moléculaire *ab initio* la plus employée à l'heure actuelle, est une méthode de type adiabatique.

Les simulations de dynamique moléculaire *ab initio* se sont multipliées au cours des dix dernières années. Nous donnons quelques informations sur les méthodes numériques employées ainsi que quelques références à la section 5.2. Soulignons toutefois qu'à notre connaissance, aucune étude *systématique* de l'adéquation à la réalité des simulations de dynamique moléculaire *ab initio* n'a été entreprise jusqu'à présent. Cela incite donc à considérer ces résultats avec circonspection jusqu'à plus ample information.

Enfin, la section 5.3 fournit quelques éléments sur le contrôle des réactions chimiques par laser.

Nous n'abordons pas ici l'étude des phénomènes harmoniques comme ceux rencontrés en optique non linéaire, pour lequels on ramène le problème à un système de problèmes stationnaires couplés. Nous renvoyons le lecteur intéressé aux références [122] et [143].

5.1 Approximation de l'équation de Schrödinger

5.1.1 L'approximation adiabatique

L'approximation adiabatique [138] est la version dépendante du temps de l'approximation de Born-Oppenheimer introduite à la section 2.1 dans un contexte stationnaire.

D'un point de vue pratique, 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, on suppose que les électrons sont dans leur état fondamental et U est alors donné par (9). 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 de l'hamiltonien H_e) 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 une dynamique quantique et résoudre alors

$$i \frac{\partial \psi_n}{\partial t} = H_n \psi_n$$

avec

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

ou une dynamique semi-classique, ou encore, et c'est le cas le plus fréquent, la dynamique newtonienne

$$m_k \frac{d^2 \bar{x}_k}{dt^2}(t) = -\nabla_{\bar{x}_k} W(\bar{x}_1(t), \cdots, \bar{x}_M(t)). \tag{44}$$

En pratique, il faut comme dans le cas stationnaire, recourir à des approximations pour calculer W. On utilise en général une méthode DFT Kohn-Sham LDA. On obtient finalement dans ce formalisme

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

avec (cf. section 2.2.4.3),

$$\begin{aligned} E^{KS}(\{\bar{x}_k\},\{\phi_i\}) &= \sum_{i=1}^{N}\int_{\mathbb{R}^3}|\nabla\phi_i|^2 - \int_{\mathbb{R}^3}\left(\sum_{k=1}^{M}\frac{z_k}{|x-\bar{x}_k|}\right)\rho_\Phi(x)\,dx \\ &\quad +\frac{1}{2}\int_{\mathbb{R}^3}\frac{\rho_\Phi(x)\,\rho_\Phi(x')}{|x-x'|}\,dx\,dx' + E_{xc}(\rho_\Phi), \end{aligned}$$

où $\rho_\Phi = \sum_{i=1}^N |\phi_i|^2$. Le coût numérique de la méthode adiabatique réside principalement dans la résolution *à chaque pas de temps* du problème de minimisation électronique.

La méthode de Car-Parrinello [305] est une approximation relativement économique de la méthode adiabatique. Elle consiste à remplacer le problème de minimisation par une dynamique fictive (non physique)

$$(CP)\left\{\begin{array}{l} m_k\dfrac{d^2\bar{x}_k}{dt^2}(t) = -\nabla_{\bar{x}_k}E^{KS}(\{\bar{x}_k(t)\},\{\phi_i(t)\}) \\[2ex] \mu\dfrac{\partial^2\phi_i}{\partial t^2}(t) = -\mathcal{K}(\rho_\Phi(t))\cdot\phi_i(t) + \displaystyle\sum_{j=1}^{N}\Lambda_{ij}(t)\phi_j(t), \\[2ex] \Lambda_{ij}(t) = \langle\phi_j(t),\mathcal{K}(\rho_{\Phi(t)})\cdot\phi_i(t)\rangle - \mu\langle\dfrac{\partial\phi_j}{\partial t}(t),\dfrac{\partial\phi_i}{\partial t}(t)\rangle \end{array}\right.$$

$\mathcal{K}(\rho)$ désignant l'opérateur de Kohn-Sham donné par (38), Λ_{ij} des multiplicateurs de Lagrange forçant $\Phi(t)$ à évoluer dans $\mathcal{W}_N^S$ et μ un paramètre réel positif, dont le choix est laissé à l'initiative de l'utilisateur. Considérons l'hamiltonien

$$H_{CP} = \sum_{k=1}^{M}\frac{|\bar{p}_k|}{2\,m_k} + \sum_{i=1}^{N}\frac{\langle\pi_i,\pi_i\rangle}{2\,\mu} + E^{KS}(\{\bar{x}_k\},\{\phi_i\}) \tag{45}$$

les $\bar{p}_k \in \mathbb{R}^3$ et les $\pi_i \in L^2(\mathbb{R}^3)$ désignant les moments des $\bar{x}_k$ et des ϕ_i respectivement. Le système (CP) est obtenu en écrivant les équations de la dynamique associée à l'hamiltonien H_{CP} sur la variété $\mathbb{R}^{3M}\times\mathcal{W}_N^S$ en considérant comme holonomiques les contraintes $\int_{\mathbb{R}^3}\phi_i\phi_j^* = \delta_{ij}$.

Il n'est pas du tout clair au premier abord qu'il y ait un quelconque rapport entre les dynamiques des noyaux induites par les systèmes (A) et (CP). Pour comprendre intuitivement pourquoi la méthode de Car-Parrinello fonctionne, regardons ce qu'il advient quand les noyaux restent fixes et que la fonction d'onde électronique est proche à l'instant initial du fondamental $\Phi_0 \in \mathcal{W}_N^S$; il est facile de montrer qu'au premier ordre la dynamique des orbitales moléculaires donnée par (CP) s'écrit comme une superposition d'oscillations autour du fondamental, de pulsations

$$\omega_{ia} = \left(\frac{2(\epsilon_i-\epsilon_a)}{\mu}\right)^{1/2}, \qquad 1\le i\le N, \quad a\ge N+1,$$

les $-\epsilon_i$ et les $-\epsilon_a$ désignant respectivement les énergies des orbitales occupées et des orbitales virtuelles de l'opérateur de Kohn-Sham $\mathcal{K}(\rho_{\Phi_0})$. Si donc, il n'y a pas de couplage entre les pulsations électroniques ω_{ia} et les pulsations des mouvements des noyaux (typiquement celles des modes de vibration normaux), la fonction d'onde électronique va rester au voisinage du fondamental et va donc reproduire ce qu'on attend physiquement.

Si au contraire, il y a transfert d'énergie entre les vibrations nucléaires et les vibrations électroniques fictives de la dynamique (CP), la fonction d'onde électronique peut s'écarter notablement du fondamental et ruiner le calcul : cela se produit dès qu'une pulsation électronique est proche d'une pulsation d'un mode normal. Une condition de validité de la méthode de Car-Parrinello s'écrit donc

$$\sup_{1 \leq \alpha \leq 3M-6} \omega_\alpha << \left(\frac{2E_g}{\mu} \right)^{1/2} \tag{46}$$

les ω_α désignant les pulsations des modes normaux de vibration du système et E_g le *gap* entre les orbitales moléculaires occupées et les orbitales moléculaires virtuelles. On renvoie le lecteur intéressé à [312, 329] pour une explication heuristique plus complète de ce phénomène et à [69] pour une démonstration mathématique en dimension finie, i.e. après développement sur une base d'OA ou d'ondes planes, de la convergence en $\mu^{1/2}$ de la méthode de Car-Parrinello vers la dynamique adiabatique.

5.1.2 Une approximation non adiabatique

L'approximation adiabatique n'est valide que sous certaines hypothèses physiques [87] pas toujours vérifiées en pratique.

On peut alors proposer la méthode d'approximation non adiabatique suivante : on considère que les noyaux sont des particules classiques ponctuelles mais on conserve le caractère quantique des électrons, ce qui fait que l'état du système moléculaire à l'instant t est décrit par

$$\left(\left\{ \bar{x}_k(t), \frac{d\bar{x}_k}{dt}(t) \right\}_{1 \leq k \leq M}, \psi_e(t) \right) \in \mathbb{R}^{6M} \times \mathcal{H}_e,$$

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

$$i \frac{\partial \psi_e}{\partial t} = H_e(t)\, \psi_e, \tag{47}$$

où l'hamiltonien électronique s'écrit

$$H_e(t) = -\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} \Delta_{x_i} - \sum_{i=1}^{N} \sum_{k=1}^{M} \frac{z_k}{|x_i - \bar{x}_k(t)|} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{1}{|x_i - x_j|}.$$

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

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

où

$$\rho(t,x) = N \sum_{\sigma_1, \sigma_2, \cdots, \sigma_N} \int_{\mathbb{R}^{3(N-1)}} |\psi_e|^2 (t; x, \sigma_1; x_2, \sigma_2; \cdots; x_N, \sigma_N) \, dx_2 \cdots dx_N$$

désigne 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 d'origine électronique

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

est appelé *potentiel d'Hellman-Feynman* ; son expression est reliée au théorème d'Ehrenfest [7, 17]. On renvoie le lecteur à [303] pour une analyse mathématique d'une telle approximation non adiabatique.

Il reste maintenant à détailler la résolution numérique de l'équation de Schrödinger électronique, et il faut pour cela, comme dans le cadre stationnaire, introduire des approximations. Nous présentons ici l'approximation TDHF (*time-dependent Hartree-Fock*) pour un modèle sans spin qui consiste à forcer la fonction d'onde électronique $\psi_e(t)$ à évoluer sur la variété des déterminants de Slater

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

la dynamique découlant de la stationnarité de l'action

$$\int_0^T \langle \psi_e(t), (i\partial_t - H_e(t)) \cdot \psi_e(t) \rangle \, dt.$$

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

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

où $\mathcal{F}(\mathcal{D}_\Phi)$ désigne l'opérateur de Fock défini comme dans le cadre stationnaire par

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

et où la matrice $(\lambda_{ij}(t))$ est hermitienne pour tout t. Remarquons que contrairement à ce qui est souvent affirmé dans la littérature, les $(\lambda_{ij}(t))$ ne sont pas des multiplicateurs de Lagrange associés aux contraintes $(\phi_i, \phi_j) = \delta_{ij}$: ces contraintes sont en effet automatiquement propagées par la dynamique en raison du caractère autoadjoint de l'opérateur de Fock. Les $(\lambda_{ij}(t))$ sont plutôt des degrés de liberté associés à l'invariance de jauge $\Phi(t) \longrightarrow U(t)\Phi(t)$ pour toute fonction $t \mapsto U(t)$ à valeur dans le groupe des matrices unitaires $U(N)$. On peut d'ailleurs les éliminer par un changement de jauge adéquat et on obtient ainsi

$$i\frac{\partial \phi_i}{\partial t} = \mathcal{F}(\mathcal{D}_\Phi)\phi_i. \tag{48}$$

On peut déduire de (48) les équations de Hartree-Fock stationnaires sous la forme (28) comme on déduit l'équation de Schrödinger stationnaire de l'équation de Schrödinger dépendant du temps, c'est-à-dire en cherchant des solutions de la forme $\phi_i(t; x, \sigma) = \phi_i(x, \sigma)e^{i\,\epsilon_i\,t}$.

Les équations (48) ont été notamment étudiées par Chadam et Glassey qui ont montré dans [79] que le problème de Cauchy

$$\begin{cases} i\dfrac{\partial \phi_i}{\partial t} = \mathcal{F}(\mathcal{D}_\Phi)\phi_i & 1 \le i \le N \\ \\ \phi_i^0 \in H^1(\mathbb{R}^3) \quad \|\phi_i^0\|_{L^2} = 1 & 1 \le i \le N, \end{cases}$$

était bien posé lorsque les noyaux restent fixes, ce qui est évidemment une hypothèse trop restrictive pour étudier des réactions chimiques.

Dans le chapitre 6 de cette thèse, nous étendons le résultat de Chadam et Glassey (pour des données initiales H^2) au cas où les noyaux se déplacent dans le potentiel

$$W(t; \bar{x}_1, \cdots \bar{x}_M) = -\sum_{k=1}^{M}\sum_{i=1}^{N} \langle \phi_i(t)| \frac{z_k}{|\cdot - \bar{x}_k|} |\phi_i(t)\rangle + \sum_{1 \le k < l \le M} \frac{z_k\, z_l}{|\bar{x}_k - \bar{x}_l|}$$

selon la loi de Newton. Nous montrons en effet que le problème de Cauchy

$$\begin{cases} i\dfrac{\partial \phi_i}{\partial t} = \mathcal{F}(\mathcal{D}_\Phi) \cdot \phi_i \\ m_k \dfrac{d^2 \bar{x}_k}{dt^2}(t) = -\nabla_{\bar{x}_k} W(t; \bar{x}_1(t), \cdots \bar{x}_M(t)) \\ \phi_i(0) = \phi_i^0, \quad \phi_i^0 \in H^1(\mathbb{R}^3), \quad \|\phi_i^0\|_{L^2} = 1 \\ \bar{x}_k(0) = \bar{x}_k^0, \quad \dfrac{d\bar{x}_k}{dt}(0) = \bar{v}_k^0, \end{cases}$$

est bien posé (existence globale et unicité). Notons que lorsqu'on utilise une méthode hybride *ab initio* - dynamique moléculaire (cf. section 1.1), on se trouve en présence d'un système de même nature que le système ci-dessus auquel on peut appliquer notre résultat d'existence globale et d'unicité.

Le modèle TDHF que nous avons proposé ne prend pas en compte la corrélation électronique et le caractère quantique des noyaux (qui se manifeste par exemple dans le transfert de protons par effet tunnel). Pour cela il faut utiliser des modèles plus sophistiqués de type MCSCF (cf. section 2.2.3.3) avec noyaux quantiques ou semi-classiques [320].

5.2 Résolution numérique

On peut classer les simulations numériques de dynamique moléculaire *ab initio* en quatre catégories selon la méthode d'approximation de l'équation de Schrödinger retenue ;

1. résolution directe de l'équation de Schrödinger ;
2. dynamique de Car-Parrinello ;
3. dynamique adiabatique ;
4. dynamique non adiabatique.

5.2.1 Résolution directe de l'équation de Schrödinger

Ce type de calcul est limité en pratique à des problèmes de dimension 1, 2 ou 3, ce qui couvre cependant un certain nombre de situations intéressantes [311, 330, 342] : l'exemple de la réaction de substitution présenté à la section 3.5 peut être décrit le long du chemin de réaction par la dynamique d'un paquet d'onde à une dimension.

Concrètement, il s'agit de résoudre l'équation

$$\left\{ \begin{array}{lll} i\dfrac{\partial \psi}{\partial t}(t,x) = -\Delta\psi(t,x) + V(t,x)\psi(t,x) & (t,x) \in \mathbb{R}^+ \times \mathbb{R}^d, & \\ \psi(0,\cdot) = \psi^0, & \psi^0 \in L^2(\mathbb{R}^d), & \|\psi^0\|_2 = 1. \end{array} \right.$$

où V est un opérateur multiplicatif et où $d = 1$, 2 ou 3. On commence par ramener le problème sur un borné (en espace) en imposant aux bords du domaine d'étude une condition de Dirichlet ($\psi = 0$) ou une condition périodique. On discrétise ensuite les variables d'espace à l'aide d'une grille généralement cartésienne ou radiale (problèmes à symétrie sphériques). La propagation en temps peut ensuite se faire de plusieurs manières :

- par un schéma d'intégration de type différences finies, implicites (Crank-Nicholson) ou explicites [302] ;

– par séparation d'opérateurs (*operator splitting*) [315, 333, 359] : en désignant par $U(t',t)$ le propagateur [52], de l'équation de Schrödinger on a pour δt petit

$$\begin{aligned}
U(t+\delta t,t) &= \mathrm{T}\ \exp\left[-i\int_t^{t+\delta t} H(t)\,dt\right] \\
&= \exp\left[-i\delta t\frac{H(t+\delta t)+H(t)}{2}\right] + \mathcal{O}(\delta t^3) \\
&= \exp\left[-i\delta t\left(-\Delta+\frac{V(t+\delta t)+V(t)}{2}\right)\right] + \mathcal{O}(\delta t^3) \\
&= \exp\left[-i\frac{\delta t}{2}\frac{V(t+\delta t)+V(t)}{2}\right]\exp\left(i\delta t\ \Delta\right) \\
&\quad\ \exp\left[-i\frac{\delta t}{2}\frac{V(t+\delta t)+V(t)}{2}\right] + \mathcal{O}(\delta t^3)
\end{aligned}$$

l'opérateur T désignant le T-produit [17]. L'avantage de cette séparation est que le propagateur

$$\exp\left[-i\frac{\delta t}{2}\frac{V(t+\delta t)+V(t)}{2}\right]$$

est un opérateur de multiplication dans l'espace direct (espace réel) et que le propagateur $exp(i\delta t\ \Delta)$ est un également un opérateur de multiplication (par $exp(-i|\xi|^2\ \delta t)$) *dans l'espace réciproque* (espace des impulsions). Le coût de la propagation sur un pas de temps est donc à peu de choses près celui d'une transformée de Fourier discrète et de son inverse par FFT, ce qui est beaucoup plus économique qu'une méthode implicite. En outre, la méthode de séparation d'opérateurs est stable en ce sens qu'elle garantit la conservation de la norme l^2 de la fonction d'onde discrétisée ;

– par méthode spectrale [308] : on sépare le potentiel $V(t)=V_0+V_1(t)$ en la somme d'une partie V_0 stationnaire qui correspond au système isolé et d'une partie $V_1(t)$ dépendante du temps qui correspond à l'interaction avec un environnement extérieur (par exemple un champ électromagnétique). On détermine ensuite les N modes propres de $H_0=-\Delta+V_0$ de plus basse énergie

$$H_0\phi_i = E_i\phi_i, \qquad 1\le i\le N$$

et on cherche la solution de l'équation de Schrödinger sur la base de ces N modes propres :

$$\psi(t,x)\simeq\sum_{i=1}^{N} c_i(t)e^{-iE_it}\,\phi_i(x).$$

Notons qu'introduire le facteur e^{-iE_it} revient à se placer en représentation d'interaction [7, 17]. On ramène ainsi le problème à la résolution d'un système couplé de N équations différentielles ordinaires

$$i\frac{dc_i}{dt}(t) = \sum_{j=1}^{N} c_j(t)e^{i(E_j-E_i)t}\langle\phi_i, V_1(t)\phi_j\rangle \ ;$$

– dans le cas où le potentiel V ne dépend pas du temps, il peut être intéressant d'utiliser une méthode de développement du propagateur basée sur les polynômes de Chebychev [318, 335].

5.2.2 Dynamique de Car-Parrinello

La méthode de Car-Parrinello permet de simuler la dynamique d'un système moléculaire isolé (par exemple une réaction chimique en phase gazeuse peu dense) mais aussi le comportement de la matière condensée ordonnée ou désordonnée (un liquide, une phase solide amorphe). Il faut pour cela considèrer un système périodique et exploiter le formalisme développé à la section 4.1.1. La maille élémentaire n'a plus alors le sens physique qu'elle a pour une structure cristalline mais représente simplement un domaine d'étude fictif reproduit à l'identique dans les trois directions de l'espace pour simuler artificiellement le fait que l'échantillon étudié n'est pas isolé dans l'espace mais fait partie d'un système de bien plus grande taille. Il faut cependant manier ces modèles avec précaution car la périodicité pose plusieurs problèmes, notamment celui d'occulter tous les phénomènes dont la taille caractéristique est supérieure à celle de la maille élémentaire et celui d'induire des comportements parasites : l'"information" (onde ou particule) qui s'échappe par un bord revient dans le domaine d'étude par le bord opposé.

La méthode de Car-Parrinello a donné lieu à des des applications variées : étude d'un processus de diffusion, d'une reconstruction de surface, d'un diagramme de phases, ... De nombreuses références figurent dans [312, 324, 332].

Nous décrivons brièvement ici la version standard de l'algorithme utilisé pour la résolution des équations de Car-Parrinello. Cet algorithme fonctionne sous réserve que le critère (46) soit vérifié. La point difficile concerne l'intégration de la dynamique électronique car il importe de satisfaire à chaque pas de temps la contrainte $\Phi(t) \in \mathcal{W}_N^S$. Pour cela on utilise une méthode de *splitting* :

1. on intégre *d'abord* les équations de la dynamique hamiltonienne relative à (45) en oubliant les contraintes holonomiques d'orthonormalité des orbitales moléculaires

$$\widetilde{\phi_i}(t+\delta t) = 2\phi_i(t) - \phi_i(t-\delta t) - \frac{\delta t^2}{\mu}\mathcal{K}(\rho_\Phi(t)) \cdot \phi_i(t) \ ;$$

2. *puis* on orthonormalise les ϕ_i. La "bonne" façon d'orthonormaliser [312] consiste à chercher $\Phi(t+\delta t) = \{\phi_i(t+\delta_t)\}_{1\leq i\leq N}$ sous la forme

$$\phi_i(t+\delta t) = \widetilde{\phi}_i(t+\delta t) + \sum_{j=1}^{N} x_{ij}\phi_j(t).$$

La matrice des $x_{ij} = \frac{\delta t^2}{\mu}\Delta_{ij}$ est hermitienne et est solution de l'équation

$$X^2 + XB + B^*X = 1 - A$$

avec $A_{ij} = \langle \widetilde{\phi}_i(t+\delta t), \widetilde{\phi}_j(t+\delta t)\rangle$ et $B_{ij} = \langle \phi_i(t), \widetilde{\phi}_j(t+\delta t)\rangle$, équation qu'on résout par méthode itérative :

$$X_0 = \frac{1}{2}(1-A), \qquad X_{n+1} = \frac{1}{2}(1 - A + X_n(1-B) + (1+B^*)X_n - X_n^2).$$

La dynamique des noyaux[23] est ensuite intégrée par le schéma centré d'ordre 2 (on parle en chimie d'*algorithme de Verlet*).

On peut améliorer cet algorithme en utilisant notamment des échelles de temps multiples pour séparer la dynamique lente des noyaux et la dynamique rapide des électrons mais aussi pour séparer les hautes fréquences et les basses fréquences *au sein de la dynamique électronique* [339].

Dans le cas d'un système métallique, le *gap* entre orbitales occupées et orbitales virtuelles est nul pour un système infini et très petit pour un système fini. A moins de prendre un paramètre μ extrêmement petit, mais il faut alors choisir un pas de temps très petit (en $/\mu^{1/2}$ puisque la variable de temps adimensionnelle de la dynamique électronique est $\tau = t/\mu^{1/2}$), ce qui rend la méthode peu compétitive, le critère (46) n'est pas satisfait et on ne peut pas *a priori* utiliser la méthode de Car-Parrinello.

On peut cependant contourner cette difficulté de la manière suivante : si μ est trop grand pour satisfaire le critère (46), il s'opère un transfert d'énergie entre noyaux et électrons qui provoque

– un "réchauffement" des électrons,
– et un "refroidissement" des noyaux.

Pour lutter contre cette dérive, il suffit de coupler chacune des dynamiques avec un thermostat de type Nosé-Hoover de façon à maintenir les électrons "gelés" et les noyaux "à la température de la simulation"[24]. Cela permet d'effectuer des simulations Car-Parrinello même au voisinage de l'état métallique.

[23] Nous parlons ici de noyaux mais il s'agit en fait souvent d'"ions" car les électrons de coeur sont généralement pris en compte *via* des pseudopotentiels ; signalons que pour certaines formes de pseudopotentiels, il faut un peu adapter la méthode [316].

[24] En fait, la mise en pratique de cette idée est un peu plus subtile [338], mais nous ne rentrons pas ici dans ces considérations.

5.2.3 Dynamique adiabatique

Les moyens de calcul actuels permettent d'effectuer des calculs de dynamique moléculaire adiabatique sur des systèmes de grande taille (une centaine d'atomes de la première ligne). Comme à la section précédente, précisons qu'on peut effectuer dans ce cadre des calculs sur un système moléculaire isolé, mais aussi sur des phases condensées en utilisant un modèle périodique.

Le mouvement des noyaux relève dans ces calculs de la mécanique classique et l'intégration en temps des équations (44) se fait généralement par le schéma centré d'ordre 2 (algorithme de Verlet). Le problème de minimisation (15) est approché par une méthode DFT LDA ; on dispose ainsi d'une expression analytique du gradient de W (cf. section 2.3.1). Le principal obstacle réside dans le temps nécessaire à la convergence de l'algorithme SCF qu'il faut mettre en oeuvre pour résoudre le problème électronique à chaque pas de temps. Pour le réduire au minimum, on cherche à optimiser le choix de l'*initial guess* au temps $t+\delta t$ en utilisant les minimiseurs calculés aux temps t et $t-\delta t$; comme on est alors en principe tout près du minimiseur, on peut mettre en oeuvre une méthode directe de minimisation de l'énergie de type gradient conjugué [164].

5.2.4 Dynamique non adiabatique

Les simulations non adiabatiques de type *time-dependent Hartree-Fock* [320, 337] sont limitées à l'heure actuelle à des systèmes de petite taille et sur de courtes échelles de temps.

Parfois, on ne calcule pas exactement le terme d'échange [304] : on le remplace par l'approximation locale

$$\sum_{i=1}^{N}(\phi\phi_i^* \star \frac{1}{|x|})\phi_i \longrightarrow -\frac{3}{2}\left(\frac{4}{4\pi}\right)^{1/3} \rho^{1/3}\phi.$$

L'opérateur de Fock prend alors la forme $-\frac{1}{2}\Delta + V(t)$ où V est un opérateur local et on peut utiliser la méthode de séparation d'opérateurs décrite à la section 5.1 pour résoudre les équations de Hartree-Fock dépendant du temps. L'intégration des équations de la dynamique (classique) des électrons se fait généralement par le schéma centré d'ordre 2 (algorithme de Verlet).

Remarque. Pour permettre à la dynamique rapide des électrons de s'exprimer, il faut choisir un pas de temps très petit, en rapport avec les fréquences électroniques. A l'opposé, le pas de temps de la dynamique adiabatique est choisi uniquement en fonction des vitesses des noyaux et de la "raideur" de la surface de Born-Oppneheimer. Les temps caractéristiques de la dynamique électronique n'apparaissent plus explicitement : l'approximation adiabatique peut donc être comprise comme une réduction du système. La méthode de

Car-Parrinello est une approximation de la méthode *adiabatique* mais se rapproche formellement de la méthode *non adiabatique*. La différence, c'est que l'échelle de temps est *imposée* dans la méthode non adiabatique, alors qu'elle est *fixée par l'utilisateur* (lors du choix du paramètre μ) dans la méthode de Car-Parrinello : il s'agit de trouver un compromis entre la rapidité du calcul (μ grand, l'échelle de temps variant en $\mu^{1/2}$) et la précision (μ petit, pour assurer (46)). Pour les systèmes éloignés de l'état métallique la valeur optimale de μ peut atteindre 400 unités atomiques, ce qui établit un rapport de 1 à 20 entre les vitesses des algorithmes non-adiabatiques et celles des algorithmes Car-Parrinello. $\diamondsuit$

5.3 Vers le contrôle des réactions chimiques par laser

5.3.1 Principe et état de l'art expérimental

Considérons pour fixer les idées deux réactions de dissociation concurrentes

$$A - B - C \quad \longrightarrow \quad A - B \quad + \quad C \tag{49}$$

et

$$A - B - C \quad \longrightarrow \quad A \quad + \quad B - C. \tag{50}$$

Si par exemple, c'est le produit $A - B$ qu'on souhaite synthétiser, il faudra favoriser la réaction (49) au détriment de la réaction (50), autrement dit favoriser la cassure de la liaison $B - C$ au détriment de la cassure de la liaison $A - B$. Les leviers d'action traditionnels pour réaliser un tel contrôle sont l'ajustement de la température, de la pression et des concentrations des différentes espèces ainsi que l'utilisation d'un catalyseur.

Il est tentant d'essayer de tirer profit de la propriété de monochromie du laser pour briser la liaison $B - C$ par résonance en choisissant un laser accordé sur la fréquence de vibration de cette liaison. En fait la pratique montre que cela n'a comme effet que de "chauffer" uniformément la molécule car une part importante de l'énergie d'excitation de la liaison $B - C$ est aussitôt dissipée sur les autres degrés de liberté et en particulier sur la vibration de la liaison $A - B$, ce qui fait disparaître toute sélectivité. Une autre façon de présenter les choses consiste à dire que le laser excite de manière *a priori* incohérente les divers modes normaux de vibration de la molécule (cf. section 2.1.2) qui sont des modes fortement délocalisés. Les premières tentatives de contrôle d'une réaction chimique par laser qui ont été menées dès l'invention de celui-ci dans les années soixante ont donc conduit à un échec.

Ce procédé a cependant refait surface à la fin des années quatre-vingts quand il est devenu techniquement possible de moduler l'amplitude et la phase du rayonnement à l'échelle d'une fraction de picoseconde en superposant plusieurs lasers. En jouant sur ces paramètres il devient alors possible d'exciter sélectivement la liaison $B - C$, ou en d'autres termes de réaliser des interférences constructives ou destructrices des ondes de matière que sont les modes de vibration normaux, comme le montrent les premiers calculs et des tests expérimentaux très encourageants. Choisir la forme de l'impulsion laser la plus efficace parmi celles qu'on sait techniquement réaliser conduit à un problème de contrôle optimal.

Nous proposons dans la bibliographie quelques points d'entrée dans la littérature consacrée au contrôle des systèmes chimiques par laser. Nous conseillons en particulier les références [346], [356] et [362].

Chapitre 2

Algorithmes SCF pour la résolution des équations de Hartree-Fock

Ce chapitre a été écrit en collaboration avec C. Le Bris et soumis pour publication à M^{2}AN [73].

Il consiste en une analyse mathématique de deux algorithmes utilisés en pratique pour résoudre les équations de Hartree-Fock, à savoir les algorithmes de Roothaan et de *level shifting*. Nous prouvons que l'algorithme de *level shifting* est bien posé et converge pourvu que le paramètre de *shift* soit choisi assez grand. En revanche, nous exhibons des cas dans lesquels l'algorithme de Roothaan est mal posé ou ne converge pas. Ces résultats mathématiques sont confrontés aux expériences numériques réalisées par les chimistes.

1 Introduction

The Hartree-Fock model [14, 24] is a standard tool for computing an approximation of the electronic ground state of a molecular system within the Born-Oppenheimer (or *clamped nuclei*) setting. The solution to the Hartree-Fock problem can be obtained either by directly minimizing the Hartree-Fock energy functional [213, 209, 211, 219] or by solving the associated Euler-Lagrange equations, the so-called Hartree-Fock equations [216, 210, 217, 215]. In any case, an iterative procedure has to be resorted to. Such an iterative procedure is often referred to as a self-consistent field (SCF) algorithm.

SCF algorithms for solving the Hartree-Fock equations are in general much more efficient than direct energy minimization techniques in term of computational effort. However, these algorithms do not *a priori* ensure the decrease of the energy and they may lead to convergence problems [218]. For instance, the famous Roothaan algorithm (*see* [216] and below) is known to sometimes give rise to stable oscillations between two states, none of them being a solution to the Hartree-Fock problem. This situation may occur even for simple chemical systems (*see* Example 9 below).

There are many articles dealing with SCF convergence issues *in the chemical literature*. The behavior of the Roothaan algorithm is notably investigated in [207, 212] and in [220, 221]. In [207, 212] convergence difficulties are demonstrated for elementary two-dimensional models; in [220, 221], a stability condition of the Roothaan algorithm in the neighbourhood of a minimum of the Hartree-Fock energy is given for the so-called closed-shell systems. More sophisticated SCF algorithms for solving the Hartree-Fock equations have also been proposed to improve the convergence using various techniques like for instance relaxation (or *damping* [210, 223]) or level-shifting [217]. Relaxation cures some convergence problems but many other remain. Numerical tests confirm that the level-shifting algorithm converges towards a solution to the Hartree-Fock equations for large enough shift parameters, although there is no guarantee that the so-obtained stationary point of the Hartree-Fock energy functional is actually a minimum (even local); a perturbation argument is provided in [217] to prove this convergence in the neighborhood of a stationary point. Let us also mention the Direct Inversion in the Iteration Space (DIIS) algorithm [215], which is widely used in Quantum Chemistry calculations at the present time. Numerical tests show that this algorithm is very efficient in most cases, but that it sometimes fails. To our knowledge, the DIIS algorithm has not yet been studied from a theoretical point of view. Let us point out that all the convergence studies reported above concern the Hartree-Fock problem within the *local combination of atomic orbitals* (LCAO) approximation, i.e. within a Galerkin approximation rendering it finite dimensional. It follows that compactness properties, almost trivial in a finite dimensional setting, allow each author to oversimplify the proofs of convergence of the algorithms. In addition, it is to be remarked that all the studies mentioned so far rather provide *recipes* to cure the possible difficulties, and describe extensive programs of numerical experiment. The algorithms are rarely studied from a rigorous standpoint and when they are, it seems to us that there is room for improvements in the results. This is the reason why we have tried to contribute to such a study in the present work. Actually, we are only aware of *one* rigorous mathematical study dealing with algorithms for solving equations of Quantum Chemistry. This is the work by Auchmuty and Wenyao Jia [59] proving the convergence of a non-standard algorithm (unfortunately not used in practice as far as we know) for solving the *Hartree* equations. We strongly encourage the reader to point out to us any other reference of this kind.

Our purpose in this article will be to prove convergence results (a) on some of the algorithms that are actually in use in the community of computational chemistry, (b) that deal with the infinite dimensional case, thereby ensuring properties that are independent from the specific parameters fixed in the implementation, (c) that improve the existing results of the chemical literature, when applied to the finite dimentional setting. As will be seen, the results we shall obtain are likely to be improved in many respects. We hope our work will stimulate further research.

In the present paper, we focus on two algorithms that are *indeed* used in practice, namely the Roothaan and the level-shifting algorithms, considered as procedures for solving the original Hartree-Fock equations in infinite dimension. However, except Propositions 5 and 6 which are specific to the infinite dimension, all the results below, and notably Theorems 7 and 11 can be applied to the Hartree-Fock equations within the LCAO approximation (*see* also Remark 8). In Section 3, we propose a new formulation of the Roothaan algorithm which is useful for the mathematical study (it provides us with a Liapounov functional) and which in addition makes clear the risk of stable oscillations between two states. Examples of pathological situations are exhibited. In Section 4, we establish the convergence of the level-shifting algorithm, provided the level-shift is chosen high enough. Contrary to the local result proved in [217] by a perturbation argument, our result is global: we need not assume that the initial guess is close to a stationary point of the Hartree-Fock energy functional. As it is difficult to check that such an assumption is fulfilled, we therefore believe that our result improves that of [217] from the standpoint of applications. Although they are somewhat related to convergence issues, we leave apart in the present study questions of stability and symmetry breaking [208, 214] as well as the problem of the choice of the initial guess. We hope to address these interesting questions in a future work.

Now, before turning to convergence studies, we briefly recall in Section 2 the main features of the Hartree-Fock model and of the associated SCF algorithms.

2 SCF algorithms for the Hartree-Fock equations

In the sequel, only spinless models are considered but most of the mathematical results detailed below can be extended *mutatis mutandis* to other models taking spin into account like the General Hartree-Fock (GHF), the Unrestricted Hartree-Fock (UHF), or the Restricted Hartree-Fock (RHF) models [218]. The spinless setting is thus chosen only for the sake of clarity. The rare situations when the spin plays an active role will be pointed out.

In Section 2.1, the Hartree-Fock model is presented, with a special attention to the density operator formulation (*see* the reason why in Remark 4 below).

Some standard SCF algorithms for solving the Hartree-Fock equations are described in Section 2.2.

2.1 Basics on the Hartree-Fock model

Computing the electronic ground state of a molecular system containing N electrons within the Born-Oppenheimer approximation consists in searching the fundamental eigenstate of the N-body Hamiltonian

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

in the space of admissible wave functions

$$\mathcal{H} := \bigwedge_{i=1}^{N} L^2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}).$$

The external potential V corresponds to the Coulomb potential generated by the nuclei; it is given by

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

for a molecular system consisting of M nuclei, the k-th nucleus carrying a charge z_k and being located at $\bar{x}_k$. The variational formulation of the problem to solve reads

$$\inf \left\{ \langle \psi, H\psi \rangle, \quad \psi \in \mathcal{H}, \quad \int_{\mathbb{R}^{3N}} |\psi|^2 = 1 \right\}. \tag{1}$$

This problem is linear but, except for 1 or 2-electron molecular systems, it cannot be directly tackled with the standard tools of numerical analysis like finite-difference of finite-element methods because of the size of the space $\mathcal{H}$. The Hartree-Fock model is a variational approximation of the original problem (1). It consists in restraining the minimisation set to the set of the so-called Slater determinants, namely to the set of the functions ψ which can be written as

$$\psi(x_1, \cdots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\phi_i(x_j)),$$

where $\Phi := \{\phi_i\}_{1\leq i\leq N}$ belongs to the set of molecular orbital configurations

$$\mathcal{W} := \left\{ \Phi = \{\phi_i\}_{1\leq i\leq N}, \qquad \phi_i \in H^1(\mathbb{R}^3), \quad \int_{\mathbb{R}^3} \phi_i \phi_j^* = \delta_{i,j}, \quad 1 \leq i,j \leq N \right\}.$$

Here and henceforth, the upperscript * denotes the complex conjugate. One obtains in this way after a classical calculation (*see* [14] for instance) the well-known Hartree-Fock minimization problem under its standard form

$$\inf\left\{E^{HF}(\Phi), \quad \Phi\in\mathcal{W}\right\}, \tag{2}$$

where the Hartree-Fock energy functional reads

$$\begin{aligned} E^{HF}(\Phi) \ &:= \ \sum_{i=1}^N \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla\phi_i|^2 + \sum_{i=1}^N \int_{\mathbb{R}^3} V|\phi_i|^2 \\ &\quad + \frac{1}{2}\left(\sum_{i,j=1}^N D(|\phi_i|^2,|\phi_j|^2) - D(\phi_i\phi_j^*,\phi_i^*\phi_j)\right) \end{aligned}$$

with $D(\rho,\rho') := \int_{\mathbb{R}^3\times\mathbb{R}^3} \frac{\rho(x)\,\rho'(y)}{|x-y|}\,dx\,dy$. The mathematical properties of this minimization problem have been studied by Lieb and Simon [99] and by P.L. Lions [101]. The existence of a Hartree-Fock electronic ground state is proved for positive ions ($Z := \sum_{k=1}^M z_k > N$) and neutral systems ($Z = N$). We are not aware of any general existence result for negative ions (the available existence proofs only work for $N < Z+1$). On the other hand, there is a non-existence results for negative ions such that $N \geq 2Z + M$ [97] (this inequality holds for instance for the ion H^{2-}). As far as we know, uniqueness (of the density $\rho := \sum_{i=1}^N |\phi_i|^2$ at least) is an open problem propably of outstanding difficulty. In addition, the local structure of the Hartree-Fock energy functional in the neighborhoods of the stationary points is not known. These are serious limitations for convergence studies.

Let us remark that, if $U \in U(N)$ is a unitary $N\times N$ matrix, then for all $\Phi\in\mathcal{W}$, $U\Phi\in\mathcal{W}$, and both Φ and $U\Phi$ generate the same Slater determinant. This implies in particular that a minimizer of problem (2) is defined up to a unitary matrix. The Hartree-Fock problem (2) can be rewritten in a more intrinsic way which enables one to get rid of this gauge invariance, by means of density operators. Let us recall that the density operator $\mathcal{D}$ associated with a N-particle wave function ψ is the operator on $L^2(\mathbb{R}^3)$ defined by the Schwartz kernel

$$\tau_{\mathcal{D}}(x,y) = N\int_{\mathbb{R}^{3(N-1)}} \psi(x,x_2,\cdots,x_N)\,\psi(y,x_2,\cdots,x_N)^*\,dx_2\,\cdots\,dx_N,$$

for any $(x,y)\in\mathbb{R}^3\times\mathbb{R}^3$. The Schwarz kernel $\tau_{\mathcal{D}}$ is the so-called density matrix (also called 1-particle density matrix or reduced density matrix in the literature) associated with $\mathcal{D}$. The corresponding electronic density is denoted by $\rho_{\mathcal{D}}(x) := \tau_{\mathcal{D}}(x,x)$. The operator $\mathcal{D}$ is self-adjoint and trass-class. It satisfies the following properties:

$$\mathrm{Tr}(\mathcal{D}) = N, \quad \text{and} \quad 0\leq\mathcal{D}\leq 1.$$

The condition $\mathrm{Tr}(\mathcal{D}) = N$ is equivalent to $\int_{\mathbb{R}^3} \rho_{\mathcal{D}} = N$ and the non-negativity of $\mathcal{D}$ ensures that $\rho_{\mathcal{D}} \geq 0$. Slater determinants are characterized by density operators which are actually orthogonal projectors of rank N. More precisely, it is easy to see that there is a one-to-one correspondence between the set of finite energy Slater type density operators

$$\mathcal{P} = \left\{ \mathcal{D} \in \mathcal{L}^1, \quad \mathrm{Ran}(\mathcal{D}) \subset H^1(\mathbb{R}^3), \quad \mathcal{D}^2 = \mathcal{D} = \mathcal{D}^*, \quad \mathrm{Tr}(\mathcal{D}) = N \right\}.$$

($\mathcal{L}^1$ denotes the vector space of trass class operators on $L^2(\mathbb{R}^3)$) and the set of molecular orbital configurations defined up to a unitary matrix. Indeed, on the one hand, the Hartree-Fock configuration $\Phi = \{\phi_i\}$ is associated with

$$\mathcal{D}_\Phi := \sum_{i=1}^N (\phi_i, \cdot)\phi_i,$$

which is such that $\mathcal{D}_{U\Phi} = \mathcal{D}_\Phi$ for any $U \in U(N)$ and for which

$$\tau_{\mathcal{D}_\Phi}(x,y) = \sum_{i=1}^N \phi_i(x)\phi_i^*(y), \qquad \rho_{\mathcal{D}_\Phi}(x) = \tau_{\mathcal{D}_\Phi}(x,x) = \sum_{i=1}^N |\phi_i|^2(x),$$

and on the other hand, a Slater type density operator $\mathcal{D}$ is associated with any $\Psi = U\Phi$ where $U \in U(N)$ and $\Phi = \{\phi_i\} \in \mathcal{W}$ is such that $\{\phi_i\}_{1 \leq i \leq N}$ is an orthonormal basis of $\mathrm{Ran}(\mathcal{D})$.

Let us now turn to the Hartree-Fock energy functional. Denoting by $\mathcal{D}_\Phi$ the density operator associated with the Hartree-Fock configuration $\Phi = \{\phi_i\}$, one has

$$E^{HF}(\Phi) = \mathcal{E}^{HF}(\mathcal{D}_\Phi),$$

with

$$\mathcal{E}^{HF}(\mathcal{D}) := \mathrm{Tr}(h\mathcal{D}) + \frac{1}{2}\mathrm{Tr}(\mathcal{G}(\mathcal{D}) \cdot \mathcal{D})$$

where

$$h := -\Delta + V$$

and where for all $\phi \in H^1(\mathbb{R}^3)$ and all $x \in \mathbb{R}^3$

$$(\mathcal{G}(\mathcal{D}) \cdot \phi)(x) := \left(\rho_{\mathcal{D}} \star \frac{1}{|y|} \right)(x)\,\phi(x) - \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\tau_{\mathcal{D}}(x,y)}{|x-y|}\,\phi(y)\,dy.$$

The functional $\mathcal{G}$, describing what Chemists are used to calling the bielectronic component of the energy, satisfies the following properties:

- for any $\mathcal{D} \in \mathcal{P}$, $\mathcal{G}(\mathcal{D})$ is non negative since $\forall \phi \in L^2(\mathbb{R}^3)$,

$$(\phi, \mathcal{G}(\mathcal{D}) \cdot \phi) = \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \sum_{i=1}^N \frac{|\phi(x)\phi_i(y) - \phi(y)\phi_i(x)|^2}{|x-y|}\,dx\,dy \geq 0,$$

  $\Phi = \{\phi_i\}$ being such that $\mathcal{D}_\Phi = \mathcal{D}$;

- for any $\mathcal{D} \in \mathcal{P}$ and $\mathcal{D}' \in \mathcal{P}$,

$$\begin{aligned}
\mathrm{Tr}(\mathcal{G}(\mathcal{D}) \cdot \mathcal{D}') &= \mathrm{Tr}(\mathcal{G}(\mathcal{D}') \cdot \mathcal{D}) \\
&= D(\rho_{\mathcal{D}}, \rho_{\mathcal{D}'}) - \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\tau_{\mathcal{D}}(x,y)\tau_{\mathcal{D}'}(x,y)^*}{|x-y|}\, dx\, dy \\
&= \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \sum_{i,j=1}^{N} \frac{|\phi_i(x)\phi_j'(y) - \phi_i(y)\phi_j'(x)|^2}{|x-y|}\, dx\, dy,
\end{aligned}$$

where $\Phi = \{\phi_i\} \in \mathcal{W}$, $\Phi' = \{\phi_i'\} \in \mathcal{W}$ are such that $\mathcal{D}_\Phi = \mathcal{D}$, $\mathcal{D}_{\Phi'} = \mathcal{D}'$. In particular,

$$\mathrm{Tr}(\mathcal{G}(\mathcal{D}) \cdot \mathcal{D}') \geq 0.$$

One also defines the Fock operator associated with the density operator $\mathcal{D}$ by

$$\mathcal{F}(\mathcal{D}) := h + \mathcal{G}(\mathcal{D})$$

so that for all $\phi \in H^1(\mathbb{R}^3)$ and all $x \in \mathbb{R}^3$,

$$(\mathcal{F}(\mathcal{D})\cdot\phi)(x) = -\Delta\phi(x) + V(x)\phi(x) + \left(\rho_{\mathcal{D}} \star \frac{1}{|y|}\right)(x)\phi(x) - \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\tau_{\mathcal{D}}(x,y)}{|x-y|}\,\phi(y)\, dy.$$

Let us mention here that the essential spectrum of the operator $\mathcal{F}(\mathcal{D})$ is $[0,+\infty)$ for any $\mathcal{D} \in \mathcal{P}$ since the potential energy operator $V + \mathcal{G}(\mathcal{D})$ is Δ-compact. This result will be implicitly used below on several occasions.

Let us now state the minimization problem

$$\inf\left\{\mathcal{E}^{HF}(\mathcal{D}), \quad \mathcal{D} \in \mathcal{P}\right\}. \tag{3}$$

Lemmata 1 and 2 below provide characterizations of the stationary points of problems (2) and (3) respectively, and Lemma 3 states the connexions between these two minimization problems.

Lemma 1. *The following statements are equivalent:*

1. *Φ is a stationary point of E^{HF} on $\mathcal{W}$.*

2. *There exists a hermitian matrix $[\lambda_{ij}]$ such that for any $1 \leq i \leq N$*

$$\mathcal{F}(\mathcal{D}_\Phi) \cdot \phi_i = \sum_{j=1}^{N} \lambda_{ij}\phi_j. \tag{4}$$

3. *There exists $U \in U(N)$ such that $\Psi = U\Phi$ satisfies*

$$\mathcal{F}(\mathcal{D}) \cdot \psi_i = -\epsilon_i \psi_i \tag{5}$$

for any $1 \leq i \leq N$ with $\epsilon_i \in \mathbb{R}$ and $\mathcal{D} = \mathcal{D}_\Phi = \mathcal{D}_\Psi$.

4. *$\mathcal{F}(\mathcal{D}_\Phi)$ and $\mathcal{D}_\Phi$ commute:*

$$\mathcal{F}(\mathcal{D}_\Phi)\mathcal{D}_\Phi - \mathcal{D}_\Phi\mathcal{F}(\mathcal{D}_\Phi) = 0. \tag{6}$$

Equations (4) (or equivalently (5)) are the so-called Hartree-Fock equations.

Lemma 2. *A necessary and sufficient condition for $\mathcal{D}$ being a stationary point of $\mathcal{E}^{HF}$ on $\mathcal{P}$ is*

$$\begin{aligned} \forall \delta \in \mathcal{L}^1, \qquad & \big(\mathrm{Ran}(\delta) \subset H^1(\mathbb{R}^3), \quad \mathcal{D}\delta + \delta\mathcal{D} = \delta = \delta^*, \\ & \mathrm{Tr}\delta = 0) \Rightarrow (\mathrm{Tr}(\mathcal{F}(\mathcal{D})\delta) = 0)\,. \end{aligned} \tag{7}$$

Lemma 3. *The functionals E^{HF} and $\mathcal{E}^{HF}$ defined on $\mathcal{W}$ and $\mathcal{P}$ respectively have the same stationary values. Moreover, if Φ is a stationary point of E^{HF} on $\mathcal{W}$, then $\mathcal{D}_\Phi$ is a stationary point of $\mathcal{E}^{HF}$ on $\mathcal{P}$, and if $\mathcal{D}$ is a stationary point of $\mathcal{E}^{HF}$ on $\mathcal{P}$, then any $\Phi \in \mathcal{W}$ spanning Ran($\mathcal{D}$) is a stationary point for E^{HF}.*

Remark 4. The duality between the molecular orbital and the density operator formulations has been early formulated (*see* in particular [213]) and extensively used by Quantum Chemists. In the present paper we have chosen to set up the algorithms and to state the convergence results within the density operator formalism because the expressions are simpler in this setting (at least to our point of view) and also because the convergence criteria implemented in Quantum Chemistry codes actually consider variations of the density operator between two successive iterations (and not variations of the molecular orbitals). However, the translation in the language of molecular orbitals is indicated throughout the text for three reasons: firstly, it is meaningful from a physical viewpoint in particular as far as the gap between occupied and unoccupied molecular orbitals is concerned, secondly, the molecular orbital formalism is widely used in the proofs, and thirdly we believe that it will make the article easier to read for the Chemists and Mathematicians who are more familiar with molecular orbitals than with density operators. $\diamondsuit$

Proof of Lemma 1. The Euler-Lagrange equations associated with the Hartree-Fock minimization problem (2) are the Hartree-Fock equations under the form (4). Therefore, statement 1 and 2 are equivalent. Besides, statements 2 and 3 are clearly equivalent since for any $\Phi \in \mathcal{W}$ and any $U \in U(N)$, $U\phi \in \mathcal{W}$ and $\mathcal{D}_\Phi = \mathcal{D}_{U\Phi}$. Now, we prove that statements 2 and 4 are equivalent too. Let Φ be a critical point of E^{HF} on $\mathcal{W}$; Φ satisfies the Hartree-Fock equations (4), the matrix $[\lambda_{ij}]$ being hermitian. A straightforward calculation shows that $\mathcal{F}(\mathcal{D}_\Phi)$ and $\mathcal{D}_\Phi$ commute. Now, let us consider $\Phi \in \mathcal{W}$ such that the density operator $\mathcal{F}(\mathcal{D}_\Phi)$ and $\mathcal{D}_\Phi$ commute. For any $1 \leq i \leq N$, the equation

$$(\mathcal{F}(\mathcal{D}_\Phi)\mathcal{D}_\Phi - \mathcal{D}_\Phi\mathcal{F}(\mathcal{D}_\Phi)) \cdot \phi_i = 0.$$

can be rewriten as

$$\mathcal{F}(\mathcal{D}_\Phi)\phi_i = \sum_{j=1}^{N} (\phi_j, \mathcal{F}(\mathcal{D}_\Phi)\cdot\phi_i)\phi_j$$

As $\mathcal{F}(\mathcal{D}_\Phi)$ is self-adjoint, the matrix $[(\phi_j, \mathcal{F}(\mathcal{D}_\Phi)\cdot\phi_i)]$ is hermitian and Φ satisfies the Hartree-Fock equations (4) with $\lambda_{ij} = (\phi_j, \mathcal{F}(\mathcal{D}_\Phi)\cdot\phi_i)$. $\diamondsuit$

Proof of Lemma 2. Condition (7) simply expresses that at a critical point $\mathcal{D}$ on $\mathcal{P}$, the first order variation of the Hartree-Fock energy functional $\mathcal{E}^{HF}$ is zero on

$$T_{\mathcal{D}}\mathcal{P} := \left\{\delta \in \mathcal{L}^1, \quad \mathrm{Ran}(\delta) \subset H^1(\mathbb{R}^3), \quad \mathcal{D}\delta + \delta\mathcal{D} = \delta = \delta^*, \quad \mathrm{Tr}\delta = 0\right\}$$

which is the tangent subspace to $\mathcal{P}$ at $\mathcal{D}$. $\diamondsuit$

Proof of Lemma 3. Let us consider a critical point Φ of the functional E^{HF} associated with the stationary value λ. Let $\delta \in \mathcal{L}^1$ satisfying $\mathrm{Ran}(\delta) \subset H^1(\mathbb{R}^3)$, $\mathcal{D}_\Phi\delta + \delta\mathcal{D}_\Phi = \delta = \delta^*$, and $\mathrm{Tr}\delta = 0$. Exploiting the fact that $\mathcal{D}_\Phi$ and $\mathcal{F}(\mathcal{D}_\Phi)$ commute, we obtain

$$\begin{aligned}
\mathrm{Tr}(\mathcal{F}(\mathcal{D}_\Phi)\delta) &= \mathrm{Tr}(\mathcal{F}(\mathcal{D}_\Phi)(\mathcal{D}_\Phi\delta + \delta\mathcal{D}_\Phi)) \\
&= 2\mathrm{Tr}(\mathcal{F}(\mathcal{D}_\Phi)\mathcal{D}_\Phi\delta) \\
&= 2\mathrm{Tr}(\mathcal{F}(\mathcal{D}_\Phi)\mathcal{D}_\Phi(\mathcal{D}_\Phi\delta + \delta\mathcal{D}_\Phi)) \\
&= 4\mathrm{Tr}(\mathcal{F}(\mathcal{D}_\Phi)\mathcal{D}_\Phi\delta).
\end{aligned}$$

Thus $\mathrm{Tr}(\mathcal{F}(\mathcal{D}_\Phi)\delta) = 0$. Therefore from Lemma 2, $\mathcal{D}_\Phi$ is a critical point of $\mathcal{E}^{HF}$ of energy λ. On the other hand, let us consider a critical point $\mathcal{D} \in \mathcal{P}$ of $\mathcal{E}^{HF}$ associated with the stationary value λ. Let $\psi \in \mathrm{Ker}(\mathcal{D}) \cap H^1(\mathbb{R}^3)$ and $\phi \in \mathrm{Ran}(\mathcal{D})$. The operator $\delta = (\phi, \cdot)\,\psi + (\psi, \cdot)\phi$ is of rank at most equal to 2 and satisfies $\mathrm{Ran}(\delta) \subset H^1(\mathbb{R}^3)$, $\mathcal{D}_\Phi\delta + \delta\mathcal{D}_\Phi = \delta = \delta^*$, and $\mathrm{Tr}\delta = 0$. Then $\mathrm{Tr}(\mathcal{F}(\mathcal{D})\delta) = 0$, which writes $(\psi, \mathcal{F}(\mathcal{D})\cdot\phi) = 0$. Consequently, for any $\phi \in \mathrm{Ran}(\mathcal{D})$, $\mathcal{F}(\mathcal{D})\cdot\phi \in \mathrm{Ran}(\mathcal{D})$, which means that any molecular orbital configuration Φ spanning $\mathcal{D}$ satisfies the Hartree-Fock equations (4). $\diamondsuit$

2.2 On the algorithms

Let us now focus on the algorithms for solving the Hartree-Fock problem. In practice, this problem is in general approximated by a Galerkin method: the ϕ_i are spanned over a finite basis of atomic orbitals. This is the *linear combination of atomic orbitals* (LCAO) approximation [14]. For computational reasons that we do not detail here, the atomic orbitals χ_p are most often contracted gaussians, namely finite sums of polynomials times gaussian functions (*see* again [14] for instance). We recall from the introduction that, even if the SCF algorithms are always solved in finite dimension, they are considered in this paper as algorithms for solving the original problem in infinite dimension. Except Propositions 5 and 6 which are specific to the infinite dimension, all the results below can be applied to the Hartree-Fock problem within the LCAO approximation.

The algorithms under examination can be written in terms of density operators. In order to study their convergence, $\mathcal{P}$ is equipped by two distances d_0 and d_1 respectively inherited from the norms:

$$\|A\|_0 = (\mathrm{Tr}(A^*A))^{1/2}\,, \qquad \text{and} \qquad \|A\|_1 = (\mathrm{Tr}(A^*(-\Delta+1)A))^{1/2}\,.$$

The norm $\|\cdot\|_0$ and $\|\cdot\|_1$ are the norms associated with Hilbert-Schmidt operators on $L^2(\mathbb{R}^3)$ and $H^1(\mathbb{R}^3)$ respectively. We have in particular for any $\Phi \in \mathcal{W}$, and $\Phi' \in \mathcal{W}$,

$$d_0(\mathcal{D}_\Phi, \mathcal{D}_{\Phi'}) = \|\mathcal{D}_\Phi - \mathcal{D}_{\Phi'}\|_0 = \left(2\,N - 2\sum_{i,j=1}^{N} |(\phi_i, \phi'_j)|^2\right)^{1/2}.$$

Contrary to direct minimization algorithms, which directly tackle one of the minimization problems (2) or (3), self-consistent field methods for solving the Hartree-Fock equations consist in solving the nonlinear problem (6) (or any equivalent problem, *see* Lemmata 1, 2 and 3) with an iterative fixed point procedure of the general form

$$(SCF) \qquad (\mathcal{D}_k)_{0\le k\le n} \quad \stackrel{1}{\longrightarrow} \quad \widetilde{\mathcal{F}}_n \quad \stackrel{2}{\longrightarrow} \quad \mathcal{D}_{n+1}.$$

Step 1 consists in building a pseudo-Fock operator $\widetilde{\mathcal{F}}_n$ from the density operators $(\mathcal{D}_k)_{0\le k\le n}$ computed in the previous iterations and step 2 consists in defining a new density operator $\mathcal{D}_{n+1}$ from $\widetilde{\mathcal{F}}_n$.

The *Roothaan algorithm* (also called *simple SCF* or *pure SCF* or *customary iterative procedure* in the literature) is natural when considering the Hartree-Fock equations under the form (5). It is defined by $\widetilde{\mathcal{F}}_n = \mathcal{F}(\mathcal{D}_n)$ and by the so-called *aufbau* principle which consists in taking for $\mathcal{D}_{n+1}$ a minimizer of

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

(issues concerning the existence and uniqueness of the solution to this minimization problem are examined below). In terms of molecular orbitals, the *aufbau* principle consists in taking $\mathcal{D}_{n+1} = \mathcal{D}_{\Phi_{n+1}}$, where Φ_{n+1} is any Hartree-Fock configuration obtained by choosing any set of orthonormal molecular orbitals ϕ_i^{n+1} corresponding to the N smallest eigenvalues (including multiplicity) $-\epsilon_i^{n+1}$ of $\widetilde{\mathcal{F}}_n$, that is to say in populating the molecular orbitals by starting with those of lowest energies. The Roothaan algorithm can be summarized in this way:

$$(Rth) \qquad \mathcal{D}_n \quad \longrightarrow \quad \widetilde{\mathcal{F}}_n = \mathcal{F}(\mathcal{D}_n) \quad \stackrel{aufbau}{\longrightarrow} \quad \mathcal{D}_{n+1}.$$

The *level-shifting algorithm* generalizes the Roothaan algorithm. It is defined by
$$\widetilde{\mathcal{F}}_n = \mathcal{F}(\mathcal{D}_n) - b\mathcal{D}_n,$$
where b is a real non-negative parameter, and by the *aufbau* principle. The Roothaan algorithm is recovered by taking $b = 0$. If $\mathcal{D}$ is a critical point of the Hartree-Fock functional satisfying the *aufbau* principle, the spectrum of $\mathcal{F}(\mathcal{D}) - b\mathcal{D}$ is

$$\{-\epsilon_1 - b, -\epsilon_2 - b, \cdots, -\epsilon_N - b, -\epsilon_{N+1}, -\epsilon_{N+2}, \cdots\} \cup [0, +\infty[.$$

This means that the occupied energy levels have been shifted of magnitude $-b$ under the action of the operator $-b\mathcal{D}$. The level-shifting algorithm can be summarized by

$$(LS^b) \qquad \mathcal{D}_n^b \quad \longrightarrow \quad \widetilde{\mathcal{F}}_n = \mathcal{F}(\mathcal{D}_n^b) - b\mathcal{D}_n^b \quad \stackrel{aufbau}{\longrightarrow} \quad \mathcal{D}_{n+1}^b.$$

Let us now focus a little longer on the *aufbau* principle. This way of populating the molecular orbitals is justified by the mathematical result stating that, at the Hartree-Fock minimum, the molecular orbitals are indeed populated according to the *aufbau* principle applied to the Fock operator [101]: the Lagrange multipliers appearing in (5) *are* the N lowest eigenvalues of the Fock operator. However, two types of difficulties may *a priori* appear when resorting to the *aufbau* procedure within an algorithm:

1. existence problems: the problem
$$\inf \left\{ \mathrm{Tr}(\widetilde{\mathcal{F}}_n \mathcal{D}), \quad \mathcal{D} \in \mathcal{P} \right\} \tag{8}$$
may admit no minimizer. This occurs when the pseudo-Fock operator $\widetilde{\mathcal{F}}_n$ has less that N eigenvalues (including multiplicity) smaller than or equal to the lower bound of the continuous spectrum;

2. uniqueness problems: the minimization problem (8) may have more than one solution. This occurs when the N-th and the $(N+1)$-th smallest eigenvalues of $\widetilde{\mathcal{F}}_n$ are equal, or in chemical language when there is no gap between the highest occupied molecular orbital (HOMO) ϕ_N^{n+1} and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) ϕ_{N+1}^{n+1}.

Let us point out that of course existence problems never come across in finite dimension (i.e. within the LCAO approximation), but that they may be present in infinite dimension as shown below in Proposition 6. On the other hand, uniqueness problem may even occur in finite dimension. They are in general related to the symmetries of the system. In the cases when the system does not exhibit any symmetry, numerical experiment shows that the eigenvalues of $\widetilde{\mathcal{F}}_n$ are generically non-degenerate for any n, whereas it may not be the case when the system does exhibit symmetries (consider for instance the spherical symmetry of the Hamiltonian in the atomic case $M = 1$).

We will say in the sequel that a SCF algorithm with initial guess $\mathcal{D}_0$ is *well posed* if it generates a sequence $(\mathcal{D}_n)_{n\in\mathbb{N}}$ defined in a unique way. In particular, when the construction of the updated density operator uses the *aufbau* principle, well-posedness implies that problem (8) has a unique solution for any $n \in \mathbb{N}$.

We will also say that a SCF algorithm of the form

$$(A) \qquad \mathcal{D}_n \quad \longrightarrow \quad \widetilde{\mathcal{F}}_n \quad \stackrel{aufbau}{\longrightarrow} \quad \mathcal{D}_{n+1}$$

with initial guess $\mathcal{D}_0$ is *uniformly well posed* if it is well posed and if in addition the following properties are fulfilled:

1. there exists $\epsilon > 0$ such that for any $n \in \mathbb{N}$, $\widetilde{\mathcal{F}}_n$ has at least N eigenvalues below $(\inf \sigma_c(\widetilde{\mathcal{F}}_n) - \epsilon)$, $\sigma_c(\cdot)$ denoting the continuous spectrum;
2. there exists $\gamma > 0$ such that for any $n \in \mathbb{N}$,

$$\inf \sigma(\widetilde{\mathcal{F}}_n + \sum_{i=1}^{N} \epsilon_i^{n+1}(\phi_i^{n+1}, \cdot)\phi_i^{n+1}) \geq -\epsilon_N^{n+1} + \gamma,$$

   $\sigma(\cdot)$ denoting the spectrum, $-\epsilon_1^{n+1} \leq -\epsilon_2^{n+1} \leq \cdot \leq -\epsilon_N^{n+1}$ the N smallest eigenvalues of $\widetilde{\mathcal{F}}_n$, and $(\phi_i^{n+1})_{1\leq i\leq N}$ an orthonormal set of associated eigenvectors.

In Theorem 11, the level-shifting algorithm (LS^b) with initial guess $\mathcal{D}_0$ is *proved* to satisfy the well-posedness property provided b is larger than some b_0 depending on $\mathcal{D}_0$. Consequently (*see* Theorem 11 again), this algorithm enjoys good convergence properties. On the other hand, well-posedness remains so far *an assumption* for the Roothaan algorithm necessary to obtain the (poor) convergence results we shall establish in the forthcoming section (Theorem 7). Indeed we unfortunately are not able to prove well-posedness for the Roothaan algorithm except for the special case (trivial form the standpoint of applications) when the initial guess $\mathcal{D}_0$ is a minimizer of the Hartree-Fock functional $\mathcal{E}^{HF}$ and when the molecular system is either a positive ion or a neutral system: $\mathcal{D}_0$ is then a fixed point of the algorithm and the uniform well-posedness is guaranteed because at any minimum $\mathcal{D}$ of the Hartree-Fock energy $\mathcal{E}^{HF}$ for a non-negatively charged molecular system, the Fock operator $\mathcal{F}(\mathcal{D})$ satisfies the following two properties:

1. $\mathcal{F}(\mathcal{D})$ has at least N negative eigenvalues including multiplicity $-\epsilon_1 \leq -\epsilon_2 \leq \cdots \leq -\epsilon_N < 0$ (*see* [101] pp. 39-40);

2. there exists a positive gap between $-\epsilon_N$ and the part of the spectrum above this eigenvalue (*see* [60]). Let us point out however that in models including spin, this assertion remains true for the GHF model (called "Unrestricted" in [60]) but is not proved for the UHF nor for the RHF models.

The above two properties of course motivate the definitions of well-posedness we have introduced.

To conclude this section, let us mention another SCF algorithm widely used in Hartree-Fock calculations, the so-called *Direct Inversion in the Iteration Space* (DIIS) algorithm for which the pseudo-Fock operator $\widetilde{\mathcal{F}}_n$ is build using not only the latest computed density operator $\mathcal{D}_n$, but all the density operators computed previously. More precisely, the pseudo-Fock operator $\widetilde{\mathcal{F}}_n$ is a linear combination

$$\widetilde{\mathcal{F}}_n = \sum_{k=0}^{n} c_k^n \mathcal{F}(\mathcal{D}_k),$$

of the (n+1) Fock operators corresponding to the (n+1) density operators $\mathcal{D}_0, \cdots, \mathcal{D}_n$, the coefficients c_k^n being computed by solving the quadratic minimization problem

$$\inf \left\{ \| \sum_{k=0}^{n} c_k^n e_k \|_0^2, \quad \sum_{k=0}^{n} c_k^n = 1 \right\}, \qquad \text{with } e_k = \mathcal{F}(\mathcal{D}_k)\mathcal{D}_k - \mathcal{D}_k \mathcal{F}(\mathcal{D}_k)$$

(let us recall that $\| \cdot \|_0$ denotes the norm associated with Hilbert-Schmidt operators on $L^2(\mathbb{R}^3)$). The density operator $\mathcal{D}_{n+1}$ is then computed from the eigenvectors of the pseudo-Fock operator $\widetilde{\mathcal{F}}_n$ by using the *aufbau* principle. Let us notice that $e_k = 0$ if and only if $\mathcal{D}_k$ is a critical point of the Hartree-Fock functional $\mathcal{E}^{HF}$. We hope to address the question of convergence of the DIIS type algorithms in a future publication.

3 On the Roothaan algorithm

Let us begin the analysis of the Roothaan algorithm by considerations related to well-posedness in the sense we have defined in the previous section. In the Roothaan algorithm, well-posedness is fulfilled if and only if the minimization problem

$$\inf \left\{ \mathrm{Tr}(\mathcal{F}(\mathcal{D}_n)\mathcal{D}), \quad \mathcal{D} \in \mathcal{P} \right\}$$

has a unique solution for any $n \in \mathbb{N}$. Although we are not able to deal with the uniqueness problem and therefore *postulate* uniqueness holds to go further (Theorem 7), we are able to give definite conclusions on the existence problem.

Proposition 5. *For positive ions ($Z > N$), the minimization problem*

$$\inf \left\{ \mathrm{Tr}(\mathcal{F}(\widetilde{\mathcal{D}})\mathcal{D}), \quad \mathcal{D} \in \mathcal{P} \right\}$$

has at least one solution for any $\widetilde{\mathcal{D}} \in \mathcal{P}$.

Proof. For any $\mathcal{D} \in \mathcal{P}$,

$$\mathcal{F}(\mathcal{D}) \leq -\Delta + V + (\rho_{\mathcal{D}} \star \frac{1}{|x|}).$$

For positive ions one has in addition $\int_{\mathbb{R}^3} \rho_{\mathcal{D}} = N < Z$. Therefore, $\mathcal{F}(\mathcal{D})$ has an infinity of negative eigenvalues since this is the case for the operator $-\Delta + V + (\rho_{\mathcal{D}} \star \frac{1}{|x|})$ in view of Lemma II.1 in the article by Lions [101]. The latter result lays on the fact that at infinity $-\Delta + V + (\rho_{\mathcal{D}} \star \frac{1}{|x|})$ behaves as $-\Delta - \frac{Z-N}{|x|}$; a scaling argument enables one to conclude. $\diamondsuit$

Proposition 6. *For any neutral ($Z = N$) or negatively charged ($N > Z$) system, there exists $\mathcal{D}_0 \in \mathcal{P}$ such that the minimization problem*

$$\inf \{ \mathrm{Tr}(\mathcal{F}(\mathcal{D}_0)\mathcal{D}), \quad \mathcal{D} \in \mathcal{P} \} \tag{9}$$

has no solution.

Proof. Let us first of all prove that the self-adjoint operator

$$H_{a,\eta} = -\Delta - \frac{a}{|x|} 1_{|x| \leq \eta}$$

is non-negative when $a > 0$, $\eta \geq 0$ and $\eta < 1/a$. As the continuous spectrum of $H_{a,\eta}$ equals $[0, +\infty)$, it is sufficient to establish that $H_{a,\eta}$ has no bound states, that is to say no negative eigenvalues. This is a direct consequence of Bargmann's Theorem for central potential Hamiltonians of the form $H = -\Delta + v(r)$ (*see* [54] for instance), which states in particular that if

$$\int_0^{+\infty} r|v(r)| \, dr < 1,$$

then H has no bound states. The above condition reads $\eta < 1/a$ for $H_{a,\eta}$.

Let us now consider $0 < r_0 < (2M \max(z_1, \cdots, z_k))^{-1}$ such that $|\bar{x}_k - \bar{x}_l| > 2r_0$, for any $1 \leq k < l \leq M$, and $\{\phi_i\}_{1 \leq i \leq N}$ such that for any $1 \leq i \leq N$,

- $\phi_i \in \mathcal{D}(\mathbb{R}^3)$, ϕ_i real-valued, non-negative and such that $\displaystyle\int_{\mathbb{R}^3} \phi_i^2 = 1$;
- for $1 \leq i \leq Z$, ϕ_i is supported in $\left\{ x \in \mathbb{R}^3, \quad \frac{j-1}{z_k} r_0 \leq |x - \bar{x}_k| \leq \frac{j}{z_k} r_0 \right\}$, where j and k are the only integers such that $i = \sum_{l=1}^{k-1} z_l + j$ with

$1 \leq j \leq z_k$, and ϕ_i is spherically symmetric with respect to $\bar{x}_k$. A graphical representation of this construction is provided below (*see* Figure 1). In the case of negative ions the remaining electrons are distributed in the same way around a fictitious nucleus located at $\bar{x}_{M+1}$ such that for any $1 \leq l \leq M$, $|\bar{x}_{M+1} - \bar{x}_l| > 2\,r_0$.

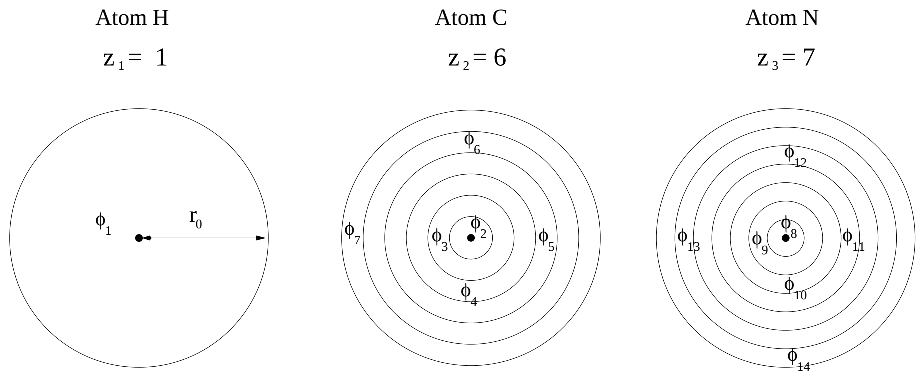


FIG. 1: Supports of the ϕ_i for the HCN molecule.

Let us now consider the scalings of the ϕ_i defined in the following way:

$$\phi_i^\sigma(x) = \sigma^{3/2}\phi_i(\sigma(x-\bar{x}_k)+\bar{x}_k), \qquad 1 \leq i \leq Z,$$

for $\sigma \geq 1$, k being defined as above ($k = M+1$ for $Z+1 \leq i \leq N$ in the case of negative ions), and let us denote by $\mathcal{D}^\sigma = \mathcal{D}_{\Phi^\sigma}$. It is easy to prove that for any $\sigma \geq 1$,

- $\Phi^\sigma \in \mathcal{W}$;
- $\|\phi_i^\sigma\|_{L^{3/2}(\mathbb{R}^3)} = \sigma^{-1/2}\|\phi_i\|_{L^{3/2}(\mathbb{R}^3)}$;
- $W^\sigma = V + (\rho_{\mathcal{D}^\sigma} \star \frac{1}{|x|})$ is such that

  $$W^\sigma(x) \begin{cases} \geq -\frac{z_k}{|x-\bar{x}_k|} & \text{when} \quad |x-\bar{x}_k| < r_0, \quad 1 \leq k \leq M, \\ = 0 & \text{otherwise.} \end{cases}$$

  (these are consequences of Gauss Theorem for spherically symmetric charge distributions).

Let $\phi \in H^1(\mathbb{R}^3)$. We have

$$\begin{aligned}(\phi, \mathcal{F}(\mathcal{D}^\sigma)\phi) &= \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla\phi|^2 + \int_{\mathbb{R}^3} W^\sigma|\phi|^2 - \sum_{k=1}^N D(\phi_i^\sigma\phi^*, \phi_i^\sigma\phi) \\ &\geq \sum_{k=1}^M \frac{1}{2M}\left[\int_{\mathbb{R}^3}|\nabla\phi|^2 - 2Mz_k\int_{|x-\bar{x}_k|<r_0}\frac{|\phi(x)|^2}{|x-\bar{x}_k|}\right] \\ &\quad + \sum_{i=1}^N \frac{1}{2N}\left[\int_{\mathbb{R}^3}|\nabla\phi|^2 - 2ND(\phi_i^\sigma\phi^*, \phi_i^\sigma\phi)\right].\end{aligned}$$

On the one hand, r_0 has been chosen such that for any $1 \leq k \leq M$, Hardy inequality yields

$$\int_{\mathbb{R}^3} |\nabla\phi|^2 - 2Mz_k \int_{|x-\bar{x}_k|<r_0} \frac{|\phi(x)|^2}{|x-\bar{x}_k|} \geq 0,$$

and on the other hand one has for any $\phi \in H^1(\mathbb{R}^3)$ and $\psi \in H^1(\mathbb{R}^3)$,

$$\begin{aligned}
|D(\phi\psi^*, \phi^*\psi)| &\leq \|(\phi\psi^* \star \frac{1}{|x|})\phi^*\psi\|_{L^1(\mathbb{R}^3)} \\
&\leq C_u \|\phi\psi^* \star \frac{1}{|x|}\|_{L^6(\mathbb{R}^3)} \|\phi^*\psi\|_{L^{6/5}(\mathbb{R}^3)} \\
&\leq C_u \|\frac{1}{|x|}\|_{L^{3,\infty}(\mathbb{R}^3)} \|\phi\psi^*\|^2_{L^{6/5}(\mathbb{R}^3)} \\
&\leq C_u \|\psi\|^2_{L^{3/2}(\mathbb{R}^3)} \|\phi\|^2_{L^6(\mathbb{R}^3)} \\
&\leq C_u \|\psi\|^2_{L^{3/2}(\mathbb{R}^3)} \|\nabla\phi\|^2_{L^2(\mathbb{R}^3)},
\end{aligned}$$

where C_u denotes any universal constant. Therefore, there exist $\sigma_0 \geq 1$ and $\alpha > 0$ such that

$$(\phi, \mathcal{F}(\mathcal{D}^\sigma)\phi) \geq \sum_{i=1}^N \frac{1}{2N} \left[1 - 2NC_u\sigma^{-1}\|\phi_i\|^2_{L^{3/2}(\mathbb{R}^3)}\right] \|\nabla\phi\|^2_{L^2(\mathbb{R}^3)} \geq \alpha\|\nabla\phi\|^2_{L^2(\mathbb{R}^3)}$$

for any $\sigma \geq \sigma_0$ and any $\phi \in H^1(\mathbb{R}^3)$. In particular, $\mathcal{F}(\mathcal{D}^{\sigma_0})$ has no non positive eigenvalues. Therefore, problem (9) has no solution since the continuous spectrum of $\mathcal{F}(\mathcal{D}^\sigma)$ is $[0, +\infty)$. $\diamondsuit$

Let us now leave apart the cases when the Roothaan algorithm is not well defined and consider situations when the initial guess $\mathcal{D}_0$ is such that the Roothaan algorithm is *uniformly* well-posed.

Many observations on various chemical systems have confirmed that even under the assumption of uniform well-posedness, the Roothaan algorithm does not always converge. The following theorem gives hints to understand the behavior of this algorithm.

Theorem 7. *Let $\mathcal{D}_0 \in \mathcal{P}$ such that the Roothaan algorithm with initial guess $\mathcal{D}_0$ is uniformly well-posed. Let us consider the functional*

$$\mathcal{E}(\mathcal{D}, \mathcal{D}') = \mathrm{Tr}(h\mathcal{D}) + \mathrm{Tr}(h\mathcal{D}') + \mathrm{Tr}(\mathcal{G}(\mathcal{D}) \cdot \mathcal{D}')$$

defined on $\mathcal{P} \times \mathcal{P}$. The sequence $(\mathcal{D}_n)$ computed by the Roothaan algorithm is such that $\mathcal{E}(\mathcal{D}_n, \mathcal{D}_{n+1})$ decreases towards some stationary value $\lambda \in \mathbb{R}$ of the functional $\mathcal{E}$ and the sequence $(\mathcal{D}_{2n}, \mathcal{D}_{2n+1})$ (resp. $(\mathcal{D}_{2n+1}, \mathcal{D}_{2n+2})$) converges *in $(\mathcal{P}, d_1) \times (\mathcal{P}, d_1)$ up to an extraction to a critical point of $\mathcal{E}$ associated to the stationary value λ. In addition,*

$$\sum_{n=0}^{+\infty} \|\mathcal{D}_{n+2} - \mathcal{D}_n\|_0^2 < +\infty. \tag{10}$$

Before giving the proof of Theorem 7, let us make a few comments. The above theorem shows that the Roothaan algorithm minimizes some functional $\mathcal{E}$ *which is not* the Hartree-Fock functional, but satisfies however for all $\mathcal{D} \in \mathcal{P}$,

$$\mathcal{E}(\mathcal{D}, \mathcal{D}) = 2\,\mathcal{E}^{HF}(\mathcal{D}).$$

For the sake of simplicity, let us assume for a start that the whole sequence $(\mathcal{D}_{2n}, \mathcal{D}_{2n+1})$ converges, i.e. that

$$\mathcal{D}_{2n} \underset{n\to+\infty}{\longrightarrow} \mathcal{D}, \qquad \mathcal{D}_{2n+1} \underset{n\to+\infty}{\longrightarrow} \mathcal{D}'. \tag{11}$$

We then face the following alternative:

- either $\mathcal{D} = \mathcal{D}'$ and the whole sequence $(\mathcal{D}_n)$ converges in $(\mathcal{P}, d_1)$ towards a critical point of the Hartree-Fock functional;
- or $\mathcal{D} \neq \mathcal{D}'$ and the sequence of the Hartree-Fock energies $(\mathcal{E}^{HF}(\mathcal{D}_n))$ oscillates between the two asymptotical values $\mathcal{E}^{HF}(\mathcal{D})$ and $\mathcal{E}^{HF}(\mathcal{D}')$ which are both greater than the Hartree-Fock ground state energy .

Unfortunately, we cannot prove the convergence of the whole sequence, not even in $(\mathcal{P}, d_0)$. However, in view of (11), we know that $\|\mathcal{D}_{n+2} - \mathcal{D}_n\|_0 \to 0$. Consequently, denoting $(\mathcal{D}, \mathcal{D}')$ one of the accumulation points of the sequence $(\mathcal{D}_{2n}, \mathcal{D}_{2n+1})$ one observes anyway *in numerical simulations*

- either a convergence of the Hartree-Fock energy towards a stationary value, if $\mathcal{D} = \mathcal{D}'$ (the convergence of the density operators is not guaranteed);
- or in the other case, an oscillation between two states, possibly accompanied by slow drifts of the two states when (11) does not hold.

Remark 8. In finite dimension, the uniform well-posedness assumption resumes to the existence of a uniform gap between the N-th and the $N+1$-th eigenvalues of the finite dimensional Fock operator. Indeed, statement 1 of the uniform well-posedness assumption is always true in finite dimension since there is no continuous spectrum. It is actually used in the proof of Theorem 7 in order to supply compactness, which is not necessary in finite dimension. Consequently, uniform well-posedness is a rather weak assumption, and we can conclude that the behavior of the Roothaan algorithm is rather well described by the conclusions of Theorem 7 and the above discussion. $\diamondsuit$

We do not know whether it is possible in the general case to know *a priori* whether the Roothaan algorithm will converge or oscillate. However, we can make the following observation. Since $\mathcal{E}(\mathcal{D},\mathcal{D}) = 2\mathcal{E}^{HF}(\mathcal{D})$, we have always

$$\inf\left\{\mathcal{E}(\mathcal{D},\mathcal{D}'), \quad \mathcal{D}\in\mathcal{P}, \quad \mathcal{D}'\in\mathcal{P}\right\} \le 2\inf\left\{\mathcal{E}^{HF}(\mathcal{D}), \quad \mathcal{D}\in\mathcal{P}\right\}.$$

Let us now assume that

$$\inf\left\{\mathcal{E}(\mathcal{D},\mathcal{D}'), \quad \mathcal{D}\in\mathcal{P}, \quad \mathcal{D}'\in\mathcal{P}\right\} < 2\inf\left\{\mathcal{E}^{HF}(\mathcal{D}), \quad \mathcal{D}\in\mathcal{P}\right\}. \tag{12}$$

If (12) is fulfilled and if the chosen initial guess $\mathcal{D}_0$ satisfies

$$\inf\left\{\mathcal{E}(\mathcal{D}_0,\mathcal{D}), \quad \mathcal{D}\in\mathcal{P}\right\} < 2\inf\left\{\mathcal{E}^{HF}(\mathcal{D}), \quad \mathcal{D}\in\mathcal{P}\right\},$$

then the Roothaan algorithm cannot converge to a solution to the Hartree-Fock equation since if one assumes that $\mathcal{D}_n \to \widetilde{\mathcal{D}}$ (in $(\mathcal{P}, d_0)$ for instance), one obtains

$$\begin{array}{rcl} 2\mathcal{E}^{HF}(\widetilde{\mathcal{D}}) & = & \mathcal{E}(\widetilde{\mathcal{D}},\widetilde{\mathcal{D}}) \\ & \le & \lim\limits_{n\to+\infty} \mathcal{E}(\mathcal{D}_n,\mathcal{D}_{n+1}) \\ & \le & \mathcal{E}(\mathcal{D}_0,\mathcal{D}_1) \\ & = & \inf\left\{\mathcal{E}(\mathcal{D}_0,\mathcal{D}), \quad \mathcal{D}\in\mathcal{P}\right\} \\ & < & 2\inf\left\{\mathcal{E}^{HF}(\mathcal{D}), \quad \mathcal{D}\in\mathcal{P}\right\}, \end{array}$$

which clearly highlights a contradiction. In particular, if $(\mathcal{D}_0, \mathcal{D}_0')$ is a minimizer of the functional $\mathcal{E}$, then the Roothaan algorithm oscillates (under the well-posedness assumption) between the two states $\mathcal{D}_0$ and $\mathcal{D}_0'$. In the following example, which concerns the Restricted Hartree-Fock (RHF) model, we exhibit a case when inequality (12) holds. We have not been able to build a similar example for a two electron system within the (general) Hartree-Fock model.

Example 9. Let us consider the Hamiltonian

$$H_a = -\Delta_{x_1} - \Delta_{x_2} + V_a(x_1) + V_a(x_2) + \frac{1}{|x_1 - x_2|},$$

with

$$V_a(x) = -\frac{1}{|x-a|} - \frac{1}{|x+a|},$$

which models the hydrogen molecule H_2, the hydrogen atoms being located at points a and $-a$. We are searching the electronic ground state of this molecule within the Restricted Hartree-Fock (RHF) approximation. Let us recall that under the RHF approximation, the two electrons of the H_2

molecule are described by the same spatial molecular orbital $\phi \in H^1(\mathbb{R}^3)$, one electron being of *spin up*, the other electron being of *spin down* (*see* [14]). The SCF algorithm can thus be considered as an iterative procedure on ϕ for searching a solution to the Euler-Lagrange equation of the problem

$$\inf \left\{ E^{RHF}(\phi), \quad \phi \in H^1(\mathbb{R}^3), \quad \int_{\mathbb{R}^3} |\phi|^2 = 1 \right\}$$

where the RHF energy functional of the H_2 molecule reads

$$E^{RHF}(\phi) = 2 \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \phi|^2 + 2 \int_{\mathbb{R}^3} V_a |\phi|^2 + D(|\phi|^2, |\phi|^2).$$

We prove below that inequality (12) holds when $|a|$ is large enough and that for some initial guess ϕ_0, the Roothaan algorithm actually oscillates between two states. It is not a physically relevant case, for no Chemist would of course compute the dissociation of the hydrogen molecule within the RHF approximation. However, we find this example instructive because as far as we know it is the only situation to this day for which we can mathematically prove the existence of oscillations between two states for the Roothaan algorithm. It is also important to note that this behavior is not basis dependent since we reason about the original infinite dimensional Hartree-Fock equations. Let us now establish inequality (12), which also reads for this particular problem

$$\begin{gathered} \inf \big\{ E(\phi_1, \phi_2), \quad \phi_1 \in H^1(\mathbb{R}^3), \quad \phi_2 \in H^1(\mathbb{R}^3), \\ \int_{\mathbb{R}^3} |\phi_1|^2 = 1, \quad \int_{\mathbb{R}^3} |\phi_2|^2 = 1 \Big\} \\ < \inf \left\{ E^{RHF}(\phi), \quad \phi \in H^1(\mathbb{R}^3), \quad \int_{\mathbb{R}^3} |\phi|^2 = 1 \right\}. \end{gathered}$$

with

$$E(\phi_1, \phi_2) = \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \phi_1|^2 + \int_{\mathbb{R}^3} V_a |\phi_1|^2 + \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \phi_2|^2 + \int_{\mathbb{R}^3} V_a |\phi_2|^2 + D(|\phi_1|^2, |\phi_2|^2).$$

Let us denote by $f(|a|)$ and $g(|a|)$ the left-hand side and the right-hand side respectively of the above inequality. The functions $|a| \mapsto f(|a|)$ and $|a| \mapsto g(|a|)$ are clearly continuous. Therefore, for establishing that the above inequality holds for $|a|$ large enough, it is sufficient to prove that

$$\limsup_{|a| \to +\infty} f(|a|) < \liminf_{|a| \to +\infty} g(|a|).$$

On the one hand, reasoning as in the proof of Proposition 6, we localize for instance ϕ_1 in $B_{|a|}(a)$ and ϕ_2 in $B_{|a|}(-a)$ ($B_R(x) := \left\{ y \in \mathbb{R}^3, \quad |y - x| < R \right\}$)

and we thus obtain

$$\begin{aligned} f(|a|) &\le 2 \inf \left\{ \int_{B_{|a|}(0)} |\nabla \phi|^2 - \int_{B_{|a|}(0)} \frac{|\phi|^2}{|x|}, \quad \phi \in H_0^1(B_{|a|}(0)), \right. \\ &\qquad \left. \phi \text{ radial }, \quad \int_{\mathbb{R}^3} |\phi|^2 = 1 \right\}. \end{aligned}$$

Passing to the limit $|a| \to +\infty$, it follows that

$$\limsup_{|a|\to+\infty} f(|a|) \le 2\lambda_1(-\Delta - \frac{1}{|x|}),$$

$\lambda_1(-\Delta - \frac{1}{|x|})$ denoting the first eigenvalue of the operator $-\Delta - \frac{1}{|x|}$ on $L^2(\mathbb{R}^3)$. On the other hand, denoting by ϕ_a a minimizer of the variational problem defining $g(|a|)$, we have, since ϕ_a, which is unique for a given $a \in \mathbb{R}^3$ up to a multiplying constant, satisfies $\phi_a(x) = \phi_a(-x)$,

$$\begin{aligned} g(|a|) &= 2\int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \phi_a|^2 + 2\int_{\mathbb{R}^3} V_a |\phi_a|^2 + D(|\phi_a|^2, |\phi_a|^2) \\ &\ge 2\int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \phi_a|^2 + 2\int_{\mathbb{R}^3} V_a |\phi_a|^2 \\ &\quad + D(|\phi_a\, 1_{x\cdot a>0}|^2, |\phi_a\, 1_{x\cdot a>0}|^2) + D(|\phi_a\, 1_{x\cdot a<0}|^2, |\phi_a\, 1_{x\cdot a<0}|^2) \\ &= 2\left(2\int_{x\cdot a>0} |\nabla \phi_a|^2 + 2\int_{x\cdot a>0} V_a|\phi_a|^2 + D(|\phi_a\, 1_{x\cdot a>0}|^2, |\phi_a\, 1_{x\cdot a>0}|^2) \right) \\ &\ge 2 \inf \left\{ 2\int_{x\cdot a>0} |\nabla\phi|^2 + 2\int_{x\cdot a>0} V_a |\phi|^2 + D(|\phi|^2, |\phi|^2), \right. \\ &\qquad \left. \phi \in H^1(x\cdot a > 0), \quad \int_{x\cdot a>0} |\phi|^2 = \frac{1}{2} \right\}. \end{aligned}$$

Therefore, it is now easy to check that

$$\begin{aligned} \liminf_{|a|\to+\infty} g(|a|) &\ge 2 \inf \left\{ 2\int_{\mathbb{R}^3} |\nabla\phi|^2 + 2\int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\phi|^2}{|x|} + D(|\phi|^2, |\phi|^2), \right. \\ &\qquad \left. \phi \in H^1(\mathbb{R}^3), \quad \int_{\mathbb{R}^3} |\phi|^2 = \frac{1}{2} \right\} \\ &> 2 \inf \left\{ 2\int_{\mathbb{R}^3} |\nabla\phi|^2 - 2\int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\phi|^2}{|x|}, \right. \\ &\qquad \left. \phi \in H^1(\mathbb{R}^3), \quad \int_{\mathbb{R}^3} |\phi|^2 = \frac{1}{2} \right\} \\ &= 2\lambda_1(-\Delta - \frac{1}{|x|}). \end{aligned}$$

Finally,

$$\limsup_{|a|\to+\infty} f(|a|) \le 2\lambda_1(-\Delta - \frac{1}{|x|}) < \liminf_{|a|\to+\infty} g(|a|),$$

which proves inequality (12) for $|a|$ large enough. Let us now consider a minimizer (ϕ_1, ϕ_2) of the variational problem defining $f(|a|)$ for a given $a \in \mathbb{R}^3$ with $|a|$ large enough for (12) being fulfilled. By a classical argument ϕ_1 (resp. ϕ_2) is the ground state of the operator $-\Delta + V_a + |\phi_2|^2 \star \frac{1}{|x|}$ (resp. $-\Delta + V_a + |\phi_1|^2 \star \frac{1}{|x|}$), *which is non-degenerate.* It is now straightforward to conclude that if ϕ_1 (or ϕ_2) is chosen as initial guess of the Roothaan procedure, the algorithm is (uniformly) well-posed and it oscillates between the two states ϕ_1 and ϕ_2 (up to multiplying constants whose choices leave unchanged the density operators $\mathcal{D}_{\phi_k} = 2(\phi_k, \cdot)\phi_k$). $\diamondsuit$

For the reader who does not want to enter the technicalities of the above proof, who is only interested in the mathematical arguments and who does not want to bother with the sake of restricting himself to cases of chemical interest, we provide now an academic but convincing situation when oscillations of the Roothaan algorithm can be exhibited. In this academic situation, the proof is surprinsingly simple. Let us indeed denote by $w > 0$ a positive minimizer of the Choquart-Pekar problem [94]

$$\inf \left\{ \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla v|^2 - \frac{1}{2} D(|v|^2, |v|^2), \quad v \in H^1(\mathbb{R}^3), \quad \int_{\mathbb{R}^3} |v|^2 = 1 \right\}.$$

In we replace in Example 9 the point nuclei by smeared nuclei associated with the charge distribution w^2, one obtains that $\phi_1 = w(\cdot - a)$ and $\phi_2 = w(\cdot + a)$ with $a \in \mathbb{R}^3 \setminus \{0\}$ satisfy

$$\left\{ \begin{array}{l} -\Delta\phi_1 + V_a\phi_1 + (|\phi_2|^2 \star \dfrac{1}{|x|})\phi_1 = \lambda\phi_1, \\ -\Delta\phi_2 + V_a\phi_2 + (|\phi_1|^2 \star \dfrac{1}{|x|})\phi_2 = \lambda\phi_2, \\ \phi_1 \in H^1(\mathbb{R}^3), \quad \phi_2 \in H^1(\mathbb{R}^3), \quad \phi_1 > 0, \quad \phi_2 > 0, \\ \displaystyle\int_{\mathbb{R}^3} |\phi_1|^2 = 1, \quad \int_{\mathbb{R}^3} |\phi_2|^2 = 1, \end{array} \right.$$

where $V_a = -w^2(\cdot - a) \star \frac{1}{|x|} - w^2(\cdot + a) \star \frac{1}{|x|}$ is the Coulomb potential generated by the smeared nuclei. Therefore (ϕ_1, ϕ_2) is a critical point of the functional

$$E(\phi_1, \phi_2) = \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla\phi_1|^2 + \int_{\mathbb{R}^3} V_a|\phi_1|^2 + \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla\phi_2|^2 + \int_{\mathbb{R}^3} V_a|\phi_2|^2 + D(|\phi_1|^2, |\phi_2|^2)$$

such that $\phi_1 \neq \phi_2$ and if ϕ_1 (or ϕ_2) is chosen as initial guess of the Roothaan procedure, the algorithm is well-posed (in view the non-degeneracy argument already mentioned in Example 9) and leads to an oscillation between the two states ϕ_1 and ϕ_2.

Let us now write the

Proof of Theorem 7. Under the assumption of uniform well-posedness, it is clear that $\mathcal{D}_{n+1}$ is the only element in $\mathcal{P}$ which satisfies

$$\mathcal{E}(\mathcal{D}_n, \mathcal{D}_{n+1}) = \inf \left\{ \mathcal{E}(\mathcal{D}_n, \mathcal{D}), \quad \mathcal{D} \in \mathcal{P} \right\}.$$

Thus

$$\mathcal{E}(\mathcal{D}_n, \mathcal{D}_{n+1}) \le \mathcal{E}(\mathcal{D}_n, \mathcal{D}_{n-1})$$

and

$$\mathcal{E}(\mathcal{D}_n, \mathcal{D}_{n+1}) \le \mathcal{E}(\mathcal{D}_n, \mathcal{D}_n).$$

As $\mathcal{E}$ is symmetric, one easily gets

$$\mathcal{E}(\mathcal{D}_n, \mathcal{D}_{n+1}) \le \mathcal{E}(\mathcal{D}_{n-1}, \mathcal{D}_n) \le \cdots \le \mathcal{E}(\mathcal{D}_0, \mathcal{D}_1) \le \mathcal{E}(\mathcal{D}_0, \mathcal{D}_0) = 2\,\mathcal{E}^{HF}(\mathcal{D}_0).$$

Furthermore, the functional $\mathcal{E}$ is bounded from below by $-2\,N\,Z^2$. Indeed on the one hand $\mathrm{Tr}(\mathcal{G}(\mathcal{D}) \cdot \mathcal{D}') \ge 0$ and on the other hand

$$\begin{aligned}
\mathrm{Tr}(h\mathcal{D}) &= \sum_{i=1}^{N} \left(\int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \phi_i|^2 - \sum_{k=1}^{M} z_k \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\phi_i|^2(x)}{|x - \bar{x}_k|}\, dx \right) \\
&\ge \sum_{i=1}^{N} \left(\int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \phi_i|^2 - \sum_{k=1}^{M} z_k \Big(\int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\phi_i|^2(x)}{|x - \bar{x}_k|^2}\, dx \Big)^{1/2} \right) \\
&\ge \sum_{i=1}^{N} \left(\int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \phi_i|^2 - 2\,Z \Big(\int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \phi_i|^2 \Big)^{1/2} \right) \\
&\ge \sum_{i=1}^{N} (\|\nabla \phi_i\|_{L^2} - Z)^2 \; - \; N\,Z^2 \\
&\ge -N\,Z^2,
\end{aligned}$$

for any $\mathcal{D} \in \mathcal{P}$, $\Phi = \{\phi_i\} \in \mathcal{W}$ being such that $\mathcal{D}_\Phi = \mathcal{D}$. Therefore the sequence $\mathcal{E}(\mathcal{D}_n, \mathcal{D}_{n+1})$ is decreasing towards some $\lambda \in \mathbb{R}$.

Let us now consider a sequence $(\Phi_n) = (\{\phi_i^n\})$ in $\mathcal{W}$ such that

- for any $n \in \mathbb{N}$, $\mathcal{D}_{\Phi_n} = \mathcal{D}_n$;
- for any $n \in \mathbb{N}$,

$$\mathcal{F}(\mathcal{D}_n)\phi_i^{n+1} = -\epsilon_i^{n+1}\phi_i^{n+1}, \qquad 1 \le i \le N,$$

  with $-\epsilon_1^{n+1} \le -\epsilon_2^{n+1} \le \cdots \le -\epsilon_N^{n+1}$.

Putting together the results obtained so far, we deduce

$$\sum_{i=1}^{N} (\|\nabla \phi_i^n\|_{L^2} - Z)^2 + \sum_{i=1}^{N} (\|\nabla \phi_i^{n+1}\|_{L^2} - Z)^2 - 2\,N\,Z^2 \le \mathcal{E}(\mathcal{D}_n, \mathcal{D}_{n+1}) \le 2\,\mathcal{E}^{HF}(\mathcal{D}_0)$$

Consequently, for any $1 \le i \le N$, the sequence $(\phi_i^n)_{n\in\mathbb{N}}$ is bounded in $H^1(\mathbb{R}^3)$. Besides, the sequence $(-\epsilon_i^n)_{n\in\mathbb{N}}$ is bounded in $\mathbb{R}$ for any $1 \le i \le N$. Indeed, it is bounded from below by the fundamental eigenvalue of $-\Delta + V$ because of the positivity of $\mathcal{G}(\mathcal{D}_n)$ and it is bounded from above by $-\epsilon < 0$.

Then, it is possible to extract from the sequences (ϕ_i^n) and (ϵ_i^n) subsequences which satisfy for any $1 \leq i \leq N$:

$$\phi_i^{n_k-1} \underset{k\to+\infty}{\longrightarrow} \chi_i \qquad \phi_i^{n_k} \underset{k\to+\infty}{\longrightarrow} \phi_i \qquad \phi_i^{n_k+1} \underset{k\to+\infty}{\longrightarrow} \psi_i \qquad \phi_i^{n_k+2} \underset{k\to+\infty}{\longrightarrow} \phi_i'$$
$$-\epsilon_i^{n_k} \underset{k\to+\infty}{\longrightarrow} \mu_i \leq -\epsilon \qquad -\epsilon_i^{n_k+1} \underset{k\to+\infty}{\longrightarrow} \nu_i \leq -\epsilon \qquad -\epsilon_i^{n_k+2} \underset{k\to+\infty}{\longrightarrow} \mu_i' \leq -\epsilon, \tag{13}$$

the convergences in (13) being fulfilled both in $H^1(\mathbb{R}^3)$ weak and in $L^2_{loc}(\mathbb{R}^3)$. In passing to the limit $k \to +\infty$ in $H^{-1}(\mathbb{R}^3)$ in the equations

$$\mathcal{F}(\mathcal{D}_{n_k-1})\phi_i^{n_k} = -\epsilon_i^{n_k}\phi_i^{n_k}, \qquad \mathcal{F}(\mathcal{D}_{n_k})\phi_i^{n_k+1} = -\epsilon_i^{n_k+1}\phi_i^{n_k+1},$$
$$\mathcal{F}(\mathcal{D}_{n_k+1})\phi_i^{n_k+2} = -\epsilon_i^{n_k+2}\phi_i^{n_k+2},$$

one obtains for all $1 \leq i \leq N$

$$-\Delta\phi_i + V\phi_i + \left(\sum_{i=1}^N |\chi_i|^2 \star \frac{1}{|x|}\right)\phi_i - \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\sum_{i=1}^N \chi_i(.)\chi_i^*(y)}{|\cdot - y|}\phi(y)\,dy = \mu_i\phi_i,$$

$$-\Delta\psi_i + V\psi_i + \left(\sum_{i=1}^N |\phi_i|^2 \star \frac{1}{|x|}\right)\psi_i - \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\sum_{i=1}^N \phi_i(.)\phi_i^*(y)}{|\cdot - y|}\psi_i(y)\,dy = \nu_i\psi_i,$$

$$-\Delta\phi_i' + V\phi_i' + \left(\sum_{i=1}^N |\psi_i|^2 \star \frac{1}{|x|}\right)\phi_i' - \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\sum_{i=1}^N \psi_i(.)\psi_i^*(y)}{|\cdot - y|}\phi'(y)\,dy = \mu_i'\phi_i'.$$

For passing to the limit in the terms involving convolutions, the following lemma has been applied (its proof is postponed until the end of the present section):

Lemma 10. *Let $(f_n)_{n\in\mathbb{N}}$ and $(g_n)_{n\in\mathbb{N}}$ be bounded sequences in $H^1(\mathbb{R}^3)$ which converge towards f and g respectively in $L^2_{loc}(\mathbb{R}^3)$. Let $(h_n)_{n\in\mathbb{N}}$ be a sequence in $L^2(\mathbb{R}^3)$ which weakly converge towards h and let $\phi \in L^2(\mathbb{R}^3)$. Then*

$$D(f_n g_n, h_n\phi) \underset{n\to+\infty}{\longrightarrow} D(fg, h\phi).$$

Besides

$$\begin{aligned}
\mu_i \int_{\mathbb{R}^3} |\phi_i|^2 &= \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla\phi_i|^2 + \int_{\mathbb{R}^3} V|\phi_i|^2 + D\left(\sum_{j=1}^N |\chi_j|^2, |\phi_i|^2\right) \\
&\quad - \int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3} \frac{\sum_{j=1}^N \chi_j(x)\chi_j^*(y)}{|x-y|}\,\phi_i(x)^*\phi_i(y)\,dx\,dy \\
&= \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla\phi_i|^2 + \int_{\mathbb{R}^3} V|\phi_i|^2
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&+\frac{1}{2}\int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3}\sum_{j=1}^N \frac{|\phi_i(x)\chi_j(y)-\phi_i(y)\chi_j(x)|^2}{|x-y|}\,dx\,dy \\
\leq\ & \liminf_{k\to+\infty}\left(\int_{\mathbb{R}^3}|\nabla\phi_i^{n_k}|^2+\int_{\mathbb{R}^3}V|\phi_i^{n_k}|^2\right. \\
&\left.+\frac{1}{2}\int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3}\sum_{j=1}^N \frac{|\phi_i^{n_k}(x)\phi_j^{n_k-1}(y)-\phi_i^{n_k}(y)\phi_j^{n_k-1}(x)|^2}{|x-y|}\,dx\,dy\right) \\
=\ & \liminf_{k\to+\infty}\left(\int_{\mathbb{R}^3}|\nabla\phi_i^{n_k}|^2+\int_{\mathbb{R}^3}V|\phi_i^{n_k}|^2+D(\rho_{\mathcal{D}_{n_k-1}},|\phi_i^{n_k}|^2)\right. \\
&\left.-\int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3}\frac{\tau_{\mathcal{D}_{n_k-1}}(x,y)}{|x-y|}\,\phi_i^{n_k}(x)^*\phi_i^{n_k}(y)\,dx\,dy\right) \\
=\ & \liminf_{k\to+\infty}\left(-\epsilon_i^{n_k}\int_{\mathbb{R}^3}|\phi_i^{n_k}|^2\right)\ =\ \liminf_{k\to+\infty}(-\epsilon_i^{n_k})\ =\ \mu_i
\end{aligned}
$$

Reasoning as in [101], we deduce from $\mu_i\leq-\epsilon<0$ that $\int_{\mathbb{R}^3}|\phi_i|^2\geq 1$, and therefore that $\int_{\mathbb{R}^3}|\phi_i|^2=1$ since

$$\int_{\mathbb{R}^3}|\phi_i|^2\leq\liminf_{k\to+\infty}\int_{\mathbb{R}^3}|\phi_i^{n_k}|^2=1.$$

Thus, the N sequences $(\phi_i^{n_k})_{k\in\mathbb{N}}$ converge strongly in $L^2(\mathbb{R}^3)$. In particular $\Phi=\{\phi_i\}\in\mathcal{W}$. Besides, as $(\phi_i^{n_k-1})_{k\in\mathbb{N}}$ is bounded in $H^1(\mathbb{R}^3)$ and converges in $L^2_{loc}(\mathbb{R}^3)$, and as $(\phi_i^{n_k})_{k\in\mathbb{N}}$ is bounded in $H^1(\mathbb{R}^3)$ and converges in $L^2(\mathbb{R}^3)$, we leave the reader check that for any $1\leq i\leq N$

$$\int_{\mathbb{R}^3}V|\phi_i^{n_k}|^2\underset{k\to+\infty}{\longrightarrow}\int_{\mathbb{R}^3}V|\phi_i|^2$$

and

$$
\begin{aligned}
&D\left(\sum_{j=1}^N|\phi_j^{n_k-1}|^2,|\phi_i^{n_k}|^2\right)-\int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3}\frac{\sum_{j=1}^N\phi_j^{n_k-1}(x)\phi_j^{n_k-1}(y)^*}{|x-y|}\,\phi_i^{n_k}(x)^*\phi_i^{n_k}(y)\,dx\,dy \\
&\underset{k\to+\infty}{\longrightarrow} D\left(\sum_{j=1}^N|\chi_j|^2,|\phi_i|^2\right)-\int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3}\frac{\sum_{j=1}^N\chi_j(x)\chi_j(y)^*}{|x-y|}\,\phi_i(x)^*\phi_i(y)\,dx\,dy.
\end{aligned}
$$

Therefore

$$
\begin{aligned}
\lim_{k\to+\infty}\int_{\mathbb{R}^3}|\nabla\phi_i^{n_k}|^2\ =\ & \lim_{k\to+\infty}\left(-\epsilon_i^{n_k}-\int_{\mathbb{R}^3}V|\phi_i^{n_k}|^2-D\left(\sum_{j=1}^N|\phi_j^{n_k-1}|^2,|\phi_i^{n_k}|^2\right)\right. \\
&\left.+\int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3}\sum_{j=1}^N\frac{\phi_j^{n_k-1}(x)\phi_j^{n_k-1}(y)^*}{|x-y|}\,\phi_i^{n_k}(x)^*\phi_i^{n_k}(y)\,dx\,dy\right)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&= \mu_i - \int_{\mathbb{R}^3} V|\phi_i|^2 - D\left(\sum_{j=1}^N |\chi_j|^2, |\phi_i|^2\right) \\
&\qquad + \int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3} \sum_{j=1}^N \frac{\chi_j(x)\chi_j(y)^*}{|x-y|}\,\phi_i(x)^*\phi_i(y)\,dx\,dy \\
&= \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla\phi_i|^2,
\end{aligned}
$$

which proves the convergence of $(\phi_i^{n_k})_{k\in\mathbb{N}}$ in $H^1(\mathbb{R}^3)$. In the same way, $(\phi_i^{n_k+1})_{k\in\mathbb{N}}$ and $(\phi_i^{n_k+2})_{k\in\mathbb{N}}$ converge towards ψ_i and ϕ_i' in $H^1(\mathbb{R}^3)$. In particular, $\Phi = \{\phi_i\}$, $\Psi = \{\psi_i\}$ and $\Phi' = \{\phi_i'\}$ are in $\mathcal{W}$ and $(\mathcal{D}_{n_k})$, $(\mathcal{D}_{n_k+1})$ and $(\mathcal{D}_{n_k+2})$ converge towards $\mathcal{D}_\Phi$, $\mathcal{D}_\Psi$ and $\mathcal{D}_{\Phi'}$ respectively in $(\mathcal{P}, d_1)$. Consequently,

$$\mathcal{E}(\mathcal{D}_\Phi, \mathcal{D}_\Psi) = \mathcal{E}(\mathcal{D}_{\Phi'}, \mathcal{D}_\Psi) = \lambda.$$

But we have also

$$
\begin{aligned}
\lambda &= \lim_{k\to+\infty} \mathcal{E}(\mathcal{D}_{n_k+1}, \mathcal{D}_{n_k+2}) \\
&= \lim_{k\to+\infty} [\inf\{\mathcal{E}(\mathcal{D}_{n_k+1}, \mathcal{D}), \quad \mathcal{D}\in\mathcal{P}\}] \\
&\leq \inf\{\mathcal{E}(\mathcal{D}_\Psi, \mathcal{D}), \quad \mathcal{D}\in\mathcal{P}\},
\end{aligned}
$$

since the for any $\mathcal{D}'\in\mathcal{P}$, the function $\mathcal{D}\mapsto\mathcal{E}(\mathcal{D},\mathcal{D}')$ is continuous from $(\mathcal{P}, d_1)$ into $\mathbb{R}$. Finally,

$$\mathcal{E}(\mathcal{D}_\Phi, \mathcal{D}_\Psi) = \mathcal{E}(\mathcal{D}_{\Phi'}, \mathcal{D}_\Psi) = \inf\{\mathcal{E}(\mathcal{D}_\Psi, \mathcal{D}), \quad \mathcal{D}\in\mathcal{P}\}.$$

Therefore $\mathcal{D}_\Phi = \mathcal{D}_{\Phi'}$, since in view of the assumption of uniform well-posedness and by continuity there is a gap at least equal to γ between the N-th smallest eigenvalue of $\mathcal{F}(\mathcal{D}_\Psi)$ and the part of the spectrum above this eigenvalue. Let us detail this point. On the one hand,

$$\inf_{\substack{V\subset H^1(\mathbb{R}^3)\\ \dim V = N}} \sup_{\substack{v\in V\\ \|v\|_{L^2}=1}} (v, \mathcal{F}(\mathcal{D}_\Psi)v) \leq \mu_N' = -\lim_{k\to+\infty} \epsilon_N^{n_k+2},$$

and on the other hand, for any $V\subset H^1(\mathbb{R}^3)$ with $\dim V = N+1$,

$$\sup_{\substack{v\in V\\ \|v\|_{L^2}=1}} (v, \mathcal{F}(\mathcal{D}_{n_k+1})v) \geq -\epsilon_N^{n_k+2} + \gamma.$$

As V is finite dimensional, it follows that at the limit

$$\sup_{\substack{v\in V\\ \|v\|_{L^2}=1}} (v, \mathcal{F}(\mathcal{D}_\Psi)v) \geq \mu_N' + \gamma,$$

and therefore

$$\inf_{\substack{V\subset H^1(\mathbb{R}^3)\\ \dim V=N+1}} \sup_{\substack{v\in V\\ \|v\|_{L^2}=1}} (v,\mathcal{F}(\mathcal{D}_\Psi)v) \geq \inf_{\substack{V\subset H^1(\mathbb{R}^3)\\ \dim V=N}} \sup_{\substack{v\in V\\ \|v\|_{L^2}=1}} (v,\mathcal{F}(\mathcal{D}_\Psi)v)+\gamma.$$

Finally, as $\mathcal{D}_{\Phi'}=\mathcal{D}_\Phi$, we obtain

$$-\Delta\psi_i + V\psi_i + (\rho_{\mathcal{D}_{\Phi'}}\star\frac{1}{|x|})\psi_i - \int_{\mathbb{R}^3}\frac{\tau_{\mathcal{D}_\Phi}(\cdot,y)}{|\cdot-y|}\psi_i(y)\,dy = \nu_i\psi_i,$$

$$-\Delta\phi_i' + V\phi_i' + (\rho_{\mathcal{D}_\Psi}\star\frac{1}{|x|})\phi_i' - \int_{\mathbb{R}^3}\frac{\tau_{\mathcal{D}_\Psi}(\cdot,y)}{|\cdot-y|}\phi'(y)\,dy = \mu_i'\phi_i',$$

and consequently $(\mathcal{D}_\Phi,\mathcal{D}_\Psi)$ is a critical point of the functional $\mathcal{E}$ associated with the stationary value λ. The convergence of the serie $\sum_{n=0}^{+\infty}\|\mathcal{D}_{n+2}-\mathcal{D}_n\|_0^2$ is obtained by noticing that in view of the uniform well-posedness assumption,

$$\mathrm{Tr}(\mathcal{F}(\mathcal{D}_{n+1})\mathcal{D}_n) \geq \mathrm{Tr}(\mathcal{F}(\mathcal{D}_{n+1})\mathcal{D}_{n+2}) + \gamma\|\mathcal{D}_{n+2}-\mathcal{D}_n\|_0^2.$$

Adding $\mathrm{Tr}(h\mathcal{D}_{n+1})$ to both sides leads to

$$\mathcal{E}(\mathcal{D}_n,\mathcal{D}_{n+1}) \geq \mathcal{E}(\mathcal{D}_{n+1},\mathcal{D}_{n+2}) + \gamma\|\mathcal{D}_{n+2}-\mathcal{D}_n\|_0^2$$

for any $n\in\mathbb{N}$. We obtain the expected result by taking the sum for all $n\in\mathbb{N}$ of the above inequalities. $\diamondsuit$

We conclude this section with the

Proof of Lemma 10. Firstly, $(f_ng_n\star\frac{1}{|x|})$ is bounded in $L^\infty(\mathbb{R}^3)$ from Cauchy-Schwarz and Hardy inequalities. Furthermore, for any $x\in\mathbb{R}^3$ and any $R>0$

$$\begin{aligned}\left|\int_{\mathbb{R}^3}\frac{f_n(y)g_n(y)}{|x-y|}\,dy - \int_{\mathbb{R}^3}\frac{f(y)g(y)}{|x-y|}\,dy\right| &\leq \frac{1}{R}\int_{|x-y|\geq R}|f_n(y)g_n(y)-f(y)g(y)|\,dy\\ &\quad+\int_{|x-y|<R}\frac{|f_n(y)|}{|x-y|}|g_n(y)-g(y)|\,dy\\ &\quad+\int_{|x-y|<R}\frac{|g(y)|}{|x-y|}|f_n(y)-f(y)|\,dy\\ &\leq \frac{2}{R}\sup_{n\in\mathbb{N}}\|f_n\|_{L^2(\mathbb{R}^3)}\sup_{n\in\mathbb{N}}\|g_n\|_{L^2(\mathbb{R}^3)}\\ &\quad+2\sup_{n\in\mathbb{N}}\|\nabla f_n\|_{L^2(\mathbb{R}^3)}\|g_n-g\|_{L^2(B_R(x))}\\ &\quad+2\|\nabla g\|_{L^2(\mathbb{R}^3)}\|f_n-f\|_{L^2(B_R(x))}\end{aligned}$$

with $B_R(x)=\{y\in\mathbb{R}^3,\quad |x-y|<R\}$. Letting R, then n, go to infinity, it follows that $(f_ng_n\star\frac{1}{|x|})\to(fg\star\frac{1}{|x|})$ pointwise. Next,

$$|D(f_ng_n,h_n\phi)-D(fg,h\phi)| = \left|\int_{\mathbb{R}^3}(f_ng_n\star\frac{1}{|x|})h_n\phi - \int_{\mathbb{R}^3}(fg\star\frac{1}{|x|})h\phi\right|$$

$$\leq \left| \int_{\mathbb{R}^3} \left[(f_n g_n \star \frac{1}{|x|})\phi - (fg \star \frac{1}{|x|})\phi \right] h_n \right| + \left| \int_{\mathbb{R}^3} (fg \star \frac{1}{|x|})\phi (h_n - h) \right|.$$

From Lebesgue convergence Theorem, $(f_n g_n \star \frac{1}{|x|})\phi$ converges towards $(fg \star \frac{1}{|x|})\phi$ in $L^2(\mathbb{R}^3)$. As (h_n) is bounded in $L^2(\mathbb{R}^3)$, the first term of the right hand side of the above inequality converges towards zero when n goes to infinity. And so does the second term since $(fg \star \frac{1}{|x|})\phi$ belongs to $L^2(\mathbb{R}^3)$ and (h_n) converges to h weakly in $L^2(\mathbb{R}^3)$. $\diamondsuit$

4 Convergence of the level-shifting algorithm

As far as we know, convergence properties of the level-shifting algorithm have only been investigated through perturbation calculations [217]. In such studies, it is assumed in particular that the initial guess is close to a stationary state (only the local behavior is investigated) and that the variation of the density operator is small between two consecutive iterations, which is not the case if, for instance, the algorithm oscillates. The scope of studies such as [217] therefore seem to us rather limited. The following theorem is a proof of the global convergence of the level-shifting algorithm for large enough shift parameters.

Theorem 11. *For any initial guess $\mathcal{D}_0$, there exists a real positive constant b_0 such that for any level-shift parameter $b > b_0$,*

1. *The level-shifting algorithm with initial guess $\mathcal{D}_0$ is uniformly well-posed.*

2. *The sequence of the energies $\mathcal{E}^{HF}(\mathcal{D}_n^b)$ decreases towards some stationary value λ of the Hartree-Fock functional $\mathcal{E}^{HF}$.*

3. *The sequence $\left\{\mathcal{D}_n^b\right\}_{0 \leq n \leq +\infty}$ converges up to an extraction towards a stationary state of the Hartree-Fock functional in $(\mathcal{P}, d_1)$. In addition,*

$$\sum_{n=0}^{+\infty} \|\mathcal{D}_{n+1}^b - \mathcal{D}_n^b\|_0^2 < +\infty.$$

Remark 12. Theorem 11 shows in particular, that for large enough level-shift parameters, the level-shifting algorithm can also be considered as a direct energy minimization technique. This property has already been pointed out in [217]. Let us also notice that the parameter b_0 depends on the initial guess

$\mathcal{D}_0$. Putting together the results obtained below, we can prove an estimate on the size of b_0, namely

$$b_0 \leq N\alpha^2 + 4N\alpha - \lambda_1(-\Delta + V), \qquad \text{where} \quad \alpha = \sqrt{N}[1 + Z + 2(NZ^2 + \mathcal{E}^{HF}(\mathcal{D}_0))^{1/2}].$$

This estimate is not sharp and there is probably room for improvement in it. This upper bound can be computed *a priori* before starting the algorithm and updated at each step by replacing $\mathcal{D}_0$ by $\mathcal{D}_n$ in the definition of α (it is an increasing function of the Hartree-Fock energy which decreases at each step). $\diamondsuit$

Remark 13. For large enough shift parameters, the level-shifting algorithm always provides a solution to the Hartree-Fock equations, even if the Hartree-Fock *minimization* problem has no solution, which occurs for instance for negative ions such that $N > 2Z + M$ [95]. Of course, this solution is a critical point which is generically either a local (non global) minimum or a saddle point. The case of a local maximum is excluded in view of the level-shifting algorithm make the Hartree-Fock energy decrease. As far as we know, SCF algorithms had not been used so far as means to establish constructive proofs of solutions to the Hartree-Fock equations. $\diamondsuit$

The following lemma is useful for proving Theorem 11.

Lemma 14. *Let $\alpha > 0$ and $\gamma > 0$. There exists $b_0 > 0$ such that for any $b \geq b_0$:*

1. *if $\mathcal{D} \in \mathcal{P}$ with $\|\mathcal{D}\|_1 \leq \alpha$, then $\mathcal{F}(\mathcal{D}) - b\mathcal{D}$ has at least N negative eigenvalues and there is a gap at least equal to γ between the N-th smallest eigenvalue $-\epsilon_N$ (including multiplicity) and the part of the spectrum above this eigenvalue;*
2. *if $\mathcal{D} \in \mathcal{P}$ and $\mathcal{D}' \in \mathcal{P}$, with $\|\mathcal{D}\|_1 \leq \alpha$ and $\|\mathcal{D}'\|_1 \leq \alpha$, then*

$$Tr\big((\mathcal{G}(\mathcal{D}) - \mathcal{G}(\mathcal{D}')) \cdot (\mathcal{D} - \mathcal{D}')\big) \leq b\|\mathcal{D} - \mathcal{D}'\|_0^2.$$

Proof. The operator $\mathcal{D}$ being finite rank, we have the equality of the essential spectra

$$\sigma_{ess}(\mathcal{F}(\mathcal{D}) - b\mathcal{D}) = \sigma_{ess}(\mathcal{F}(\mathcal{D})) = [0, +\infty[,$$

Let $\Phi = \{\phi_i\} \in \mathcal{W}$ such that $\mathcal{D} = \mathcal{D}_\Phi$. For any $1 \leq i \leq N$, $\|\nabla\phi_i\|_{L^2(\mathbf{R}^3)} \leq \|\mathcal{D}\|_1 \leq \alpha$. Therefore, using Cauchy-Schwarz and Hardy inequalities, we obtain that for any $v \in \mathrm{Span}(\phi_1, \cdots, \phi_N)$ such that $\|v\|_{L^2(\mathbf{R}^3)} = 1$,

$$\begin{aligned} (v, (\mathcal{F}(\mathcal{D}) - b\mathcal{D})v) &= (v, \mathcal{F}(\mathcal{D}) \cdot v) - b \\ &\leq \int_{\mathbf{R}^3} |\nabla v|^2 + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \int_{\mathbf{R}^3}\int_{\mathbf{R}^3} \frac{|\phi_i(x)v(y) - v(x)\phi_i(y)|^2}{|x-y|}\, dx\, dy - b \\ &\leq N\alpha^2 + 4N\alpha - b. \end{aligned}$$

Therefore,

$$\begin{array}{rcl} -\epsilon_N & = & \displaystyle\inf_{\substack{V \subset H^1(\mathbb{R}^3)\\ \dim V = N}} \quad \sup_{\substack{v \in V\\ \|v\|_{L^2}=1}} \quad (v, (\mathcal{F}(\mathcal{D}) - b\mathcal{D})v) \\ & \leq & \displaystyle\sup_{\substack{v \in \mathrm{Span}(\phi_1,\cdots,\phi_N)\\ \|v\|_{L^2}=1}} \quad (v, (\mathcal{F}(\mathcal{D}) - b\mathcal{D})v) \\ & \leq & N\alpha^2 + 4N\alpha - b, \end{array}$$

which implies that for $b > N\alpha^2 + 4N\alpha$, $\mathcal{F}(\mathcal{D}) - b\mathcal{D}$ has at least N negative eigenvalues. Moreover, let us denote by

$$-\epsilon_{N+1} = \inf_{\substack{V \subset H^1(\mathbb{R}^3)\\ \dim V = N+1}} \quad \sup_{\substack{v \in V\\ \|v\|_{L^2}=1}} \quad (v, (\mathcal{F}(\mathcal{D}) - b\mathcal{D})v).$$

For any $V \subset H^1(\mathbb{R}^3)$ such that $\dim V = N+1$, there exists $\psi \in V$ such that $\psi \in \mathrm{Span}(\phi_1, \cdots, \phi_N)^\perp$ and $\|\psi\|_{L^2(\mathbb{R}^3)} = 1$. Therefore

$$\sup_{\substack{v \in V\\ \|v\|_{L^2}=1}} \quad (v, (\mathcal{F}(\mathcal{D}) - b\mathcal{D})v) \geq (\psi, (\mathcal{F}(\mathcal{D}) - b\mathcal{D})\psi) = (\psi, \mathcal{F}(\mathcal{D})\psi) \geq \lambda_1(-\Delta + V).$$

Thus $-\epsilon_{N+1} \geq \lambda_1(-\Delta+V)$. Therefore, for $b \geq N\alpha^2 + 4N\alpha - \lambda_1(-\Delta+V) + \gamma$, there is a gap at least equal to γ between the N-th smallest eigenvalue $-\epsilon_N$ and the part of the spectrum above $-\epsilon_N$. Statement 1 is therefore proved. For establishing statement 2, let us consider $\mathcal{D}$ and $\mathcal{D}'$ in $\mathcal{P}$ with $\|\mathcal{D}\|_1 \leq \alpha$, $\|\mathcal{D}'\|_1 \leq \alpha$, and Φ and Φ' in $\mathcal{W}$ such that $\mathcal{D} = \mathcal{D}_\Phi$, $\mathcal{D}' = \mathcal{D}_{\Phi'}$. Firstly,

$$\begin{array}{rcl} \mathrm{Tr}\left((\mathcal{G}(\mathcal{D}) - \mathcal{G}(\mathcal{D}')) \cdot (\mathcal{D} - \mathcal{D}') \right) & = & D(\rho_\mathcal{D} - \rho_{\mathcal{D}'}, \rho_\mathcal{D} - \rho_{\mathcal{D}'}) \\ & & \displaystyle - \int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3} \frac{|(\tau_\mathcal{D} - \tau_{\mathcal{D}'})(x,y)|^2}{|x-y|} \, dx \, dy \\ & \leq & D(\rho_\mathcal{D} - \rho_{\mathcal{D}'}, \rho_\mathcal{D} - \rho_{\mathcal{D}'}). \end{array}$$

Secondly, let us write ϕ_i' as

$$\phi_i' = \sum_{j=1}^N (\phi_j, \phi_i') \, \phi_j + \psi_i,$$

with $\psi_i \in \mathrm{Span}(\phi_1, \cdots, \phi_N)^\perp$. Let $A_{jk} = \sum_{i=1}^N (\phi_j, \phi_i')(\phi_i', \phi_k)$. The matrix $[A_{jk}]_{1 \leq j,k \leq N}$ being hermitian, one can find a unitary U and a diagonal real matrix Δ such that $A = U^* \Delta U$. Denoting by $\tilde{\Phi} = U\Phi$, straightforward calculations lead to

$$(\rho_\mathcal{D} - \rho_{\mathcal{D}'})(x) = \sum_{i=1}^N (1 - \Delta_{ii}) |\tilde{\phi}_i|^2(x) - 2\mathrm{Re}\left(\sum_{i,j=1}^N (\phi_i', \phi_j) \phi_j^*(x) \psi_i(x) \right) - \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2(x),$$

$$0 \leq \Delta_{ii} \leq 1, \qquad \|\mathcal{D} - \mathcal{D}'\|_0^2 = 2\sum_{i=1}^{N}(1-\Delta_{ii}) = 2\sum_{i=1}^{N} \|\psi_i\|_{L^2(\mathbf{R}^3)}^2.$$

Therefore, we deduce from Cauchy-Schwarz and Hardy inequalities that

$$D(\rho_{\mathcal{D}} - \rho_{\mathcal{D}'}, \rho_{\mathcal{D}} - \rho_{\mathcal{D}'}) \leq (8N^2 + 4N)\alpha \, \|\mathcal{D} - \mathcal{D}'\|_0^2,$$

which concludes the proof of Lemma 14. $\diamondsuit$

Proof of Theorem 11. Let $\alpha = \sqrt{N}[1 + Z + 2(NZ^2 + \mathcal{E}^{HF}(\mathcal{D}_0))^{1/2}]$ (which is well defined since $\mathcal{E}^{HF}(\mathcal{D}_0) \leq -NZ^2$ by Cauchy-Schwarz and Hardy inequalities), b_0 such as defined in Lemma 14, and $b > b_0$. Let us consider the functional

$$\mathcal{E}^b(\mathcal{D}, \mathcal{D}') = \mathrm{Tr}(h\mathcal{D}) + \mathrm{Tr}(h\mathcal{D}') + \mathrm{Tr}(\mathcal{G}(\mathcal{D}) \cdot \mathcal{D}') + b\|\mathcal{D} - \mathcal{D}'\|_0^2.$$

The constant α is such that

$$\mathcal{E}^b(\mathcal{D}, \mathcal{D}') \leq 2\mathcal{E}^{HF}(\mathcal{D}_0) \quad \Rightarrow \quad \|\mathcal{D}\|_1 \leq \alpha \quad \|\mathcal{D}'\|_1 \leq \alpha.$$

Therefore, the initial guess $\mathcal{D}_0$ satisfies $\|\mathcal{D}_0\|_1 \leq \alpha$. Let us now assume that at step n, the induction hypotheses $\|\mathcal{D}_n^b\|_1 \leq \alpha$ and $\mathcal{E}^{HF}(\mathcal{D}_n^b) \leq \mathcal{E}^{HF}(\mathcal{D}_0)$ are fulfilled at step n. From Lemma 14, $\mathcal{F}(\mathcal{D}_n^b) - b\mathcal{D}_n^b$ has at least N negative eigenvalues and there is a gap between the N-th smallest eigenvalue and the part of the spectrum above this eigenvalue. Thus $\mathcal{D}_{n+1}^b$ is uniquely defined by the *aufbau* principle and is such that

$$\mathcal{E}^b(\mathcal{D}_{n+1}^b, \mathcal{D}_n^b) = \inf\left\{\mathcal{E}^b(\mathcal{D}, \mathcal{D}_n^b), \quad \mathcal{D} \in \mathcal{P}\right\} \leq \mathcal{E}^b(\mathcal{D}_n^b, \mathcal{D}_n^b) = 2\mathcal{E}^{HF}(\mathcal{D}_n^b) \leq 2\mathcal{E}^{HF}(\mathcal{D}_0).$$

Therefore, we have in particular $\|\mathcal{D}_{n+1}^b\|_1 \leq \alpha$. Moreover, the assertion

$$\mathcal{E}^b(\mathcal{D}_{n+1}^b, \mathcal{D}_n^b) \leq \mathcal{E}^b(\mathcal{D}_n^b, \mathcal{D}_n^b),$$

is equivalent to

$$\mathcal{E}^{HF}(\mathcal{D}_{n+1}^b) - \frac{1}{2}\mathrm{Tr}\left((\mathcal{G}(\mathcal{D}_{n+1}^b) - \mathcal{G}(\mathcal{D}_n^b)) \cdot (\mathcal{D}_{n+1}^b - \mathcal{D}_n^b)\right) + b\|\mathcal{D}_{n+1}^b - \mathcal{D}_n^b\|_0^2 \leq \mathcal{E}^{HF}(\mathcal{D}_n^b).$$

Therefore, using statement 2 of Lemma 14, one obtains

$$\mathcal{E}^{HF}(\mathcal{D}_{n+1}^b) + \frac{b}{2}\|\mathcal{D}_{n+1}^b - \mathcal{D}_n^b\|_0^2 \leq \mathcal{E}^{HF}(\mathcal{D}_n^b). \tag{14}$$

In particular $\mathcal{E}^{HF}(\mathcal{D}_{n+1}^b) \leq \mathcal{E}^{HF}(\mathcal{D}_n^b) \leq \mathcal{E}^{HF}(\mathcal{D}_0)$ and the induction goes on. At this stage, we have proved that for $b > b_0$ (a) the level-shifting algorithm

(LS^b) with initial guess $\mathcal{D}_0$ is uniformly well posed, (b) the Hartree-Fock energy is a Liapounov functional for this algorithm, and (c) using (14),

$$\sum_{n=0}^{+\infty} \|\mathcal{D}_{n+1}^b - \mathcal{D}_n^b\|_0^2 < +\infty.$$

As the Hartree-Fock functional is bounded from below, one has in addition

$$\lambda := \lim_{n\to+\infty} \mathcal{E}^{HF}(\mathcal{D}_n) \in \mathbb{R}.$$

Mimicking the proof of the convergence up to an extraction detailed in the proof of Theorem 7, it is easy to prove that λ is a stationary value of the functional $\mathcal{E}^b$ and that there exist extracted sequences $(\mathcal{D}_{n_k})_{k\in\mathbb{N}}$ and $(\mathcal{D}_{n_k+1})_{k\in\mathbb{N}}$ such that

$$\mathcal{D}_{n_k} \underset{k\to+\infty}{\longrightarrow} \mathcal{D}, \qquad \mathcal{D}_{n_k+1} \underset{k\to+\infty}{\longrightarrow} \mathcal{D}',$$

in $(\mathcal{P}, d_1)$, $(\mathcal{D}, \mathcal{D}')$ being a critical point of the functional $\mathcal{E}^b$. Furthermore, $\mathcal{D} = \mathcal{D}'$ since

$$\lim_{n\to+\infty} \|\mathcal{D}_{n+1}^b - \mathcal{D}_n^b\|_0 = 0,$$

and $\mathcal{D} = \mathcal{D}'$ is a critical point of the Hartree-Fock functional associated with the stationary value λ. This concludes the proof of Theorem 11. $\diamondsuit$

Chapitre 3

Méthode des perturbations en chimie quantique

Cette étude a été effectuée en collaboration avec C. le Bris et publiée dans *Mathematical Models and Methods in Applied Sciences* [71].

Notre premier objectif est de fonder sur des bases mathématiques solides la méthode des perturbations pour deux modèles non linéaires de la chimie quantique, afin de contribuer à la compréhension de certains calculs sur des systèmes moléculaires en interaction avec leur environnement ; nous nous penchons en particulier sur les exemples des molécules solvatées et des molécules soumises à un champ électrique extérieur uniforme et stationnaire. Notre deuxième objectif est de prouver dans ce dernier cas un résultat de non-existence de solutions pour les équations de Thomas-Fermi-Von Weizsäcker et de Hartree-Fock, qui étend à ces cadres non linéaires un résultat d'Avron et Herbst [224].

1 Introduction

The perturbation method is a standard tool in Quantum Mechanics. Its aim is to compute the eigenstates of a Hamiltonian $H_\alpha = H_0 + \alpha W$ from the knowledge of the eigenstates of a reference Hamiltonian H_0. For the reader's convenience, let us briefly describe this method.

Denote u_0 a normalized eigenvector of H_0, associated with the eigenvalue $-\epsilon_0$. Let us consider α as a complex parameter. We are looking for two analytic functions $\epsilon(\alpha)$ and $u(\alpha)$ satisfying $\epsilon(0) = \epsilon_0$ and $u(0) = u_0$ and so that for all α, $u(\alpha)$ is a normalized eigenvector of H_α associated with the eigenvalue $-\epsilon(\alpha)$. By inserting the expansions $\epsilon(\alpha) = \sum \frac{\epsilon_k}{k!}\alpha^k$ and $u(\alpha) = \sum \frac{u_k}{k!}\alpha^k$ into the secular equation and the normalization condition $\int |u(\alpha)|^2 = 1$, we get

$$(RS_k) \left\{ \begin{array}{l} (H_0 + \epsilon_0) \cdot u_k = -\epsilon_k u_0 + f_k \\ \int u_0^* u_k = a_k \end{array} \right.$$

where f_k and a_k only depend on $(u_j)_{0 \leq j \leq k-1}$ and $(\epsilon_j)_{1 \leq j \leq k-1}$. When the triangular system $(\mathcal{RS})$, defined as the union of the subsystems $(RS_k)_{k \geq 1}$, has a solution, we get two Taylor series $\sum \frac{\epsilon_k}{k!} X^k$ and $\sum \frac{u_k}{k!} X^k$. Those expansions are called Rayleigh-Schrödinger expansions and abbreviated in the sequel as (RSE). If the convergence radius of each serial is positive then for α small enough, $u(\alpha) = \sum \frac{u_k}{k!} \alpha^k$ is a normalized eigenvector of H_α associated with the eigenvalue $-\epsilon(\alpha) = -\sum \frac{\epsilon_k}{k!} \alpha^k$. In practice, only the first k terms of the expansion are computed, which gives an approximation of $u(\alpha)$ and $\epsilon(\alpha)$. This is called the k-order perturbation method.

The mathematical theory of the perturbation of linear operators, which underlies that method, has been deeply studied since the pioneering works by Rellich on regular perturbation theory [233]. We refer the reader to the reference textbooks [45] and [54].

The main interest of the perturbation method in the early days of Quantum Mechanics was to widely broaden the set of the quantum systems that could be analytically computed. In fact, only very few equations in Quantum Mechanics can be directly solved without resorting to computers. The relevance of the perturbation method in today's Quantum Chemistry is thus not obvious, since one could at first sight argue that, with a computer, the calculation of the eigenstates of the *perturbed* system is a priori neither easier nor more difficult than the calculation of the eigenstates of the *unperturbed* system. Nevertheless, the perturbation methods are still of great interest in Computational Quantum Chemistry. Let us give a few examples.

First, they are commonly used to improve the mean field approximation in the Hartree-Fock models: that is the purpose of Møller Plesset perturbation methods (*see* chapter 1, section 2.2.3.1) that are implemented in the most widespread Quantum Chemistry calculation programs. We leave this application aside and focus on the following one.

Secondly, perturbation methods allow one to take into account the interactions of the system under consideration with different environments without running a self-consistent calculation for each environment. This method is for instance used in nonlinear optics to compute the response of the molecule to the excitation by an (oscillating) electric field: the so-called coefficients of polarizability of the n-th order are in fact the coefficients of the Taylor series describing the state of the perturbed system. As shown from a chemical and a numerical standpoint in [117, 238], the use of the perturbation methods to study solvated molecules also seems to give satisfactory results.

We also point out that the "good" behavior of a model when it is subjected to a perturbation is a guarantee of stability with respect to numerical approximations.

The first purpose of this article is to give to such computations in a nonlinear setting a sound mathematical foundation.

In Section 2, we present the two nonlinear Quantum Chemistry models we will work on: the spinless real Hartree-Fock model (HF in short), and the Thomas-Fermi-Von-Weizsäcker model (TFW in short). Other models of Quantum Chemistry could be considered but those ones have been chosen for the following reasons: some basic mathematical properties of the former are already known [101], which will make our work easier; besides, this model is very close to other types of Hartree-Fock models commonly used in Computational Chemistry at the present time; the latter is more academic, but it belongs to an important class of models, which, them, are of general use, namely the density functional theory type models (DFT-type models in short), and the present work can be seen as a first step towards their study. We will see how to extend those models to situations when the molecule is no more isolated, but interacts with its environment. For each of the above two models, we will consider the following two environments:

- a solvated molecule,
- a molecule in an external electric field,

both situations being very important as far as the applications are concerned.

For the sake of simplicity, we will treat these two applications separately, but it is possible to study likewise a solvated molecule subjected to an electric field.

In Sections 3, 4 and 5, we study the mathematical foundations of the perturbation method for the HF and the TFW models.

In Section 3, we investigate the case of a so-called regular perturbation of the HF model, a notion that will be made precise there, but that we now define somewhat vaguely as a perturbation which does not modify the domain of definition of the energy functional. In particular, one of the main features of such a perturbation is that its effect decreases fast enough at infinity. Under some assumptions on the local behavior of the unperturbed energy functional in the neighbourhood of the reference state, we prove that RSE can be built at an unperturbed ground state, and that the so-obtained series have positive convergence radii. For this purpose, we use an analytic version of the implicit function theorem.

For the TFW model, considered in Section 4, this method does not allow to conclude because of a lack of analyticity, and we have to show by hand that the RSE are still well defined at the unperturbed ground state. We leave open the questions of convergence of these RSE.

In Section 5, we study a case of a non-regular perturbation, which is very important in practice: the molecule is subjected to a *uniform* external electric field. Again, both the HF and TFW models are studied in this setting. We show in Section 5.1, that RSE are still well defined by a triangular system similar to $(\mathcal{RS})$, but that these expansions are divergent. We obtain the latest point as a corollary of a result (see the details in Section 5.2) of non-existence of non-trivial solutions to the TFW and HF equations in presence of a uniform external electric field.

This result of non-existence is the second purpose of the present article. It is actually related to the general question of the existence of bound states for Schrödinger operators with potentials that do not vanish at infinity (*see* Section 5.2.4). It is in particular the nonlinear equivalent of the result of non-existence of bound states for some linear Stark Hamiltonian ([224] and [230]). Our proof mimics the proof of [224].

We conclude this article by some comments on the computations of "Hartree-Fock ground states" of a molecular system subjected to a uniform external electric field, offered by some Quantum Calculation programs.

No attempt will be made here to extend the concept of resonance, which, in the linear case, allows to draw information from the (divergent) Rayleigh-Schrödinger series. We will however give some accesses to the vaste literature devoted to the (linear) resonance theory.

2 Presentation of the models

Let us start from the N-body Hamiltonian

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

which describes the electronic state of an isolated molecule with M nuclei and N electrons, when we follow the Born-Oppenheimer approximation of fixed nuclei and when we neglect the spin terms (we have rescaled the mass unit so that the mass of the electron equals 2, in order to eliminate the factor $\frac{1}{2}$ in front of the Laplacian). The potential

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

is here the electrostatic potential created by the point nuclei (z_k is the atomic number of the k-th nucleus and $\bar{x}_k$ its position). The operator H acts on

$\mathcal{H}_e = \bigwedge_{i=1}^N L^2(\mathbb{R}^3 \times \{|+\rangle, |-\rangle\}, \mathbb{C})$, the vector space of quadratically integrable functions of $(3+1) \times N$ variables of space and spin (3 space real variables and 1 spin boolean variable for each electron), totally antisymetric under exchange of two (space and spin) electron coordinates.

Let us now explain how to take into account the presence of an external electric field or the solvent effect in the solvated case.

It is easy to model the presence of an external electric field: we just have to add its electrostatic potential W_{ef} to the Hamiltonian H,

$$H_{ef} = H + W_{ef}, \tag{2}$$

the subscript ef standing for electric field.

On the other hand, the solvated case is more difficult: a precise description of a solvated molecule requires in principle a quantum treatment of each solvent molecule. We would then get an electronic Hamiltonian that would act on much too large a space for the computational means that are available at the present time. Among all the reasonable approaches, one consists in taking into account only the solvent molecules that are located in the neighbourhood of the solute. But that method quickly reaches its limits: the number of nearby solvent molecules fastly increases with the number of atoms of the solute molecule. An alternative approach, much more economic in terms of computational memory and CPU time, consists in replacing the solvent molecules with a continuous dielectric, which covers the entire space but a cavity corresponding to the volume occupied by the solute molecule. This model is called the Polarizable Continuum Model (PCM in short). We refer the reader to chapter 5 and to an overview of such methods by J. Tomasi and M. Persico [296].

Let us rewrite the electronic Hamiltonian when taking the dielectric medium into account

$$H_s = -\sum_{i=1}^N \Delta_{x_i} + \sum_{i=1}^N V_s(x_i) + \sum_{1 \le i < j \le N} G_s(x_i, x_j) + \frac{1}{2} G_r(x_i, x_i)$$

with

$$V_s(x) = -\sum_{k=1}^M z_k G_s(x, \bar{x}_k),$$

where G_s is the Green function on $\mathbb{R}^3$ of the operator $[-\frac{1}{4\pi}\mathrm{div}(\epsilon(x)\nabla \cdot)]$ ($\epsilon(x)$ being the value at x of the dielectric constant and the subscript s standing for solvation), and

$$G_r(x, y) = G_s(x, y) - G(x, y),$$

$G(x,y) = \frac{1}{|x-y|}$ being the Green function on $\mathbb{R}^3$ of the operator $[-\frac{1}{4\pi}\Delta]$ (the subscript r stands for reaction field).

In the traditional versions of PCM, $\epsilon(x)$ is set to one inside the cavity and $\epsilon(x) = \epsilon_s > 1$ outside, ϵ_s being the dielectric constant of the solvent. Here, in order to avoid some technicalities, we assume that $\epsilon(x)$ is a smooth function, everywhere greater than or equal to 1, and constant ($= \epsilon_s > 1$) out of a ball. Other cases of $\epsilon(x)$ including discontinuity surfaces and anisotropies are studied in chapters 5, 6 and 7. Under those assumptions, one can easily see that

$$G_s(x,y) = \frac{1}{\epsilon(y)|x-y|} + g_s(x,y), \tag{3}$$

where $g_s \in C^0(\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3) \cap C^\infty((\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3) \setminus \Delta) \cap L^\infty(\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3)$ and $\Delta = \{(x,x)\ ,\ x \in \mathbb{R}^3\}$,

$$\forall y \in \mathbb{R}^3 \qquad G_s(x,y) \underset{x \to \infty}{\sim} \frac{1}{\epsilon_s |x|}, \tag{4}$$

$$\forall (x,y) \in (\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3) \setminus \Delta \qquad G_s(x,y) = G_s(y,x) > 0. \tag{5}$$

In order to emphasize the fact that we consider this model of a solvated molecule as a perturbation of the standard model for a molecule, we write

$$H_s = H + W_r, \tag{6}$$

where

$$W_r = \sum_{i=1}^N V_r(x_i) + \frac{1}{2} \sum_{1 \le i \le j \le N} G_r(x_i, x_j),$$

with

$$V_r = V_s - V.$$

In both cases (2) and (6), the perturbed Hamiltonian is of the form

$$H_1 = H + W.$$

In order to compute its ground state with a perturbation method, we introduce a real parameter λ and embed H and H_1 into the family of Hamiltonians

$$H_\lambda = H + \lambda W.$$

Remark 1. When the pertubation is an external electric field, letting λ increase from 0 to 1 has a physical counterpart: it means that we increase the voltage inside of the capacitor that creates the field. $\diamondsuit$

Remark 2. In both cases (2) and (6), the Hamiltonian H_1 maps the real valued functions of $\mathcal{H}_e$ on real valued distributions. Therefore, without lost of generality, we may choose a real valued ground state. $\diamondsuit$

2.1 The spinless real Hartree-Fock model

Minimizing the energy $\langle \psi, H\psi \rangle$ over the manifold $\left\{\psi \in \mathcal{H}_e \quad / \quad \int |\psi|^2 = 1\right\}$ is only possible in practice for the simplest chemical systems, such as H_2, He or H_2^-. A standard way for dealing with such minimization problems is to look for the minimum of the energy $\langle \psi, H\psi \rangle$ over a subset of $\mathcal{H}_e$. If the subset is large enough, it is reasonable to think that we will obtain a good approximation of the solution of the original minimization problem. When the subset of $\mathcal{H}_e$ is chosen as a set of Slater determinants ($\frac{1}{\sqrt{N!}}\det(\phi_i(x_j))$ of N mono-electronic functions (or as a set of finite sums of such determinants in some improvements of this basic idea), the minimization problem is set over much smaller a space (but large enough to keep a physical meaning), but has lost its quadratic nature. These new minimization problems are said to be of the Hartree-Fock type. A review of such models can be found in chapter 1.

We now introduce one of them, on which we will work in the following sections, namely the spinless real Hartree-Fock model.

The spinless Hartree-Fock approximation consists in minimizing $\langle \psi, H\psi \rangle$ over the subset of $\mathcal{H}_e$ of which the elements read as a Slater determinant of N functions ψ_i on $(\mathbb{R}^3 \times \{|+\rangle, |-\rangle\})$, chosen so that $\forall 1 \leq n \leq N$, $\forall x \in \mathbb{R}^3$,

$$\left\{ \begin{array}{l} \psi_n(x, |+\rangle) = \phi_n(x) \\ \psi_n(x, |-\rangle) = 0 \end{array} \right.$$

with $\forall 1 \leq i,j \leq N$, $\phi_i \in H^1(\mathbb{R}^3)$ and $\int_{\mathbb{R}^3} \phi_i \phi_j^* = \delta_{ij}$. In other words, it forces the N electrons to be in the same spin state. This is of course quite irrelevant from a physical point of view, but the so-obtained model is nevertheless formally very close to the Restricted Hartree-Fock model (*see* chapter 1), which, him, is perfectly relevant and commonly used in practice.

Indeed, we come to the following minimization problem

$$\inf \left\{ E^{HF}(\phi)\ , \quad \phi_i \in H^1(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}) \quad \int_{\mathbb{R}^3} \phi_{\rm i} \phi_{\rm j}^* = \delta_{\rm ij} \right\}$$

with

$$E^{HF}(\phi) = \sum_{i=1}^N \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \phi_i|^2 + \int_{\mathbb{R}^3} \rho V + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \left[D(|\phi_i|^2, |\phi_j|^2) - D(\phi_i \phi_j^*, \phi_i^* \phi_j) \right] \tag{7}$$

where $\rho = \sum_{i=1}^N |\phi_i|^2$ is the total electronic density, and $D(u,v)$ denotes the integral $\int_{\mathbb{R}^3\times\mathbb{R}^3} \frac{u(x)\,v(y)}{|x-y|}\,dx\,dy$. See [14] for instance for the derivation of (7). For technical reasons, we restrict ourselves to real valued ϕ_i. Since we have seen in Remark 2 that the ground state could be chosen real valued, this additional restriction is more natural than that on the spin dependence. Finally we obtain the spinless real Hartree-Fock minimization problem

$$\inf\left\{E^{HF}(\phi)\ ,\quad \phi\in\mathcal{B}^{HF}\right\}$$

with

$$\mathcal{B}^{HF} = \left\{(\phi_i)_{1\le i\le N}\quad/\quad \phi_i\in H^1(\mathbb{R}^3,\mathbb{R})\quad \int_{\mathbb{R}^3}\phi_i\phi_j = \delta_{ij}\right\}.$$

Some existence results are known for this model, in particular for the neutral system (see [101] for instance). To our knowledge, no rigorous result of uniqueness (up to an ortogonal transform) of the ground state has been proved for any Hartree-Fock type model.

Perturbation of the spinless real Hartree-Fock model

A perturbation λW of the N-body Hamiltonian gives rise to an additional term $\lambda\mathcal{W}$ in the HF energy functional. We can easily compute its expression for the two cases we are interested in. In the case of a pertubation by an external electric field, the functional $\mathcal{W}(\phi)$ reads

$$\mathcal{W}_{ef}(\phi) = \int_{\mathbb{R}^3}(\sum_{i=1}^N\phi_i^2)\,W_{ef} = \int_{\mathbb{R}^3}\rho\,W_{ef}.$$

For a solvated molecule described by PCM, the functional $\mathcal{W}(\phi)$ consists of two terms in most of the practical calculations (*see* Section 1.3, Chapter 5): a quadratic term corresponding to the modification of the nuclei-electrons interaction

$$\mathcal{W}_r^1(\phi) = \int_{\mathbb{R}^3}(\sum_{i=1}^N\phi_i^2)\,V_r = \int_{\mathbb{R}^3}\rho\,V_r,$$

and a term of the fourth order in the ϕ_i, coming from the modification of the electron-electron interaction

$$\mathcal{W}_r^2(\phi) = \frac{1}{2}E_r(\rho,\rho) = \frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^N E_r(\phi_i^2,\phi_j^2),$$

with $E_r(u,v) = \int_{\mathbb{R}^3\times\mathbb{R}^3} G_r(x,y)\,u(x)\,v(y)\;dx\,dy$.

The minimization problem then reads

$$\inf\left\{E_\lambda^{HF}(\phi)\ ,\quad \phi\in\mathcal{B}^{HF}\right\}$$

with

$$E_\lambda^{HF}(\phi) = E^{HF}(\phi) + \lambda\mathcal{W}(\phi).$$

2.2 The Thomas-Fermi-Von Weizsäcker model

We also establish some results concerning the TFW model, in the following sections. This model is a primitive version of the DFT-type models, often used at present time in Quantum Chemistry calculations (*see* chapter 1, section 2.2.4, and [9]for more details). The TFW energy reads

$$\bar{E}^{TFW}(\rho) = \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla\sqrt{\rho}|^2 + \int_{\mathbb{R}^3} \rho V + \frac{3}{5}c_1 \int_{\mathbb{R}^3} \rho^{5/3} + \frac{1}{2}D(\rho,\rho),$$

the real constant c_1 being non-negative (the case $c_1 = 0$ gives the so-called Restricted Hartree model). The density ρ satisfies $\rho \geq 0$, $\int_{\mathbb{R}^3} \rho = N$, and we require that $\sqrt{\rho} \in H^1(\mathbb{R}^3)$ so as the expression above is well defined. It is convenient to express this energy as a function of the square root u of the density ρ. Denote

$$E^{TFW}(u) = \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla u|^2 + \int_{\mathbb{R}^3} V u^2 + \frac{3}{5}c_1 \int_{\mathbb{R}^3} |u|^{10/3} + \frac{1}{2}D(u^2,u^2).$$

Then, E^{TFW} satisfies: $\forall u \in H^1(\mathbb{R}^3)$, $E^{TFW}(u) = E^{TFW}(|u|) = \bar{E}^{TFW}(\rho)$ if $\rho = u^2$.

To find the ground state, we have to compute

$$\inf\left\{E^{TFW}(u), \quad u \in \mathcal{B}^{TFW}\right\} \tag{8}$$

where $\mathcal{B}^{TFW} = \left\{u \in H^1(\mathbb{R}^3) \;/\; \int_{\mathbb{R}^3} u^2 = N\right\}$. From now on, we assume that in the TFW case, $N \leq \sum z_k$, that is to say that the molecular system is neutral or positively charged. E.H. Lieb has proved that in this case the minimization problem (8) has a solution, and that all solutions give the same value for ρ (for the functional $\bar{E}^{TFW}$ is strictly convex with respect to ρ). In particular, (8) has a unique non-negative minimizer.

If we perturbate the isolated molecule by tuning on an electric field or by solvating the molecule, its TFW energy reads

$$\bar{E}_\lambda^{TFW}(\rho) = \bar{E}^{TFW}(\rho) + \lambda\bar{\mathcal{W}}(\rho),$$

or, as a function of $u = \sqrt{\rho}$

$$E_\lambda^{TFW}(u) = E^{TFW}(u) + \lambda\mathcal{W}(u).$$

If the perturbation is an external electric field, of potential denoted by W_{ef}, we obtain

$$\mathcal{W}_{ef}(u) = \int_{\mathbb{R}^3} W_{ef}\, u^2 = \int_{\mathbb{R}^3} \rho W_{ef} = \bar{\mathcal{W}}_{ef}(\rho).$$

In the PCM case, the perturbation functional reads

$$\mathcal{W}_r(u) = \int_{\mathbb{R}^3} V_r u^2 + \frac{1}{2} E_r(u^2, u^2) = \int_{\mathbb{R}^3} \rho V_r + \frac{1}{2} E_r(\rho, \rho) = \bar{\mathcal{W}}_r(\rho).$$

We will use in the following the differential $\mathcal{W}'(u)$ of $\mathcal{W}$ at u, which we will identify with an element of H^{-1}, and the second derivative $\mathcal{W}''(u)$ of $\mathcal{W}$ at u, which we will identify with a linear operator mapping H^1 on H^{-1}.

Remark 3. In a more sophisticated DFT-type model taking some exchange terms into account, the term $E_r(u^2, u^2)$ could be replaced by a functional having a more complicated dependence on u. $\diamondsuit$

3 Regular perturbations of the HF model

In this Section, we only consider some special perturbations of the energy functional that we call regular in the following sense. Denote $D(\mathcal{W})$ the domain of definition of the fonctional $\mathcal{W}$. We say that the perturbation $\mathcal{W}$ of the energy functional E^{HF} is **regular** if

- $(H^1(\mathbb{R}^3, \mathbb{R}))^N \subset D(\mathcal{W})$;
- $\mathcal{W} \; : \; (H^1(\mathbb{R}^3, \mathbb{R}))^N \to \mathbb{R}$ has an analytic continuation in $(H^1(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}))^{\mathrm{N}}$.

The first condition is essential: it guarantees that the perturbed energy functional is well defined on $\mathcal{B}^{HF}$. The second one is more technical; it is sufficient for our strategy of proof but is not optimal.

Using (3) and Hardy inequality, one easily check that the first condition is satisfied for PCM. The second one is also satisfied: $\mathcal{W}_r$ is polynomial with respect to the real functions ϕ_i and its successive derivatives have the required regularity. The perturbation $\mathcal{W}_r$ is therefore regular.

A perturbation by an external electric field of potential W_{ef} so that

$$h \mapsto W_{ef} h \quad \text{is continuous from } H^1(\mathbb{R}^3) \text{ into } H^{-1}(\mathbb{R}^3) \tag{9}$$

is clearly regular. This condition is fullfilled for instance if $W_{ef} \in L^\infty$ or if W_{ef} is created by a finite density of charge which has compact support (which is sometimes the case in applied calculations).

On the contrary, a perturbation by a uniform electric field of potential $W_{ef}(x) = (e \cdot x)$ (for some given vector $e \neq 0$ of $\mathbb{R}^3$) is not regular. Indeed, let us consider for example $h(x) = \frac{1}{1+|x|^2}$; $h \in H^1(\mathbb{R}^3)$ but $\int_{\mathbb{R}^3} |(e \cdot x)||h|^2 = +\infty$, which contradicts the condition $(H^1(\mathbb{R}^3, \mathbb{R}))^N \in D(\mathcal{W})$. Section 5 is devoted to the study of this perturbation.

Unless otherwise stated, $\mathcal{W}$ will denote in this section any potential satisfying the two above conditions, in particular $\mathcal{W}_r$ or $\mathcal{W}_{ef}$ with (9).

We now consider a minimum ϕ of the unperturbed HF energy functional (7)

$$E^{HF}(\phi) = \inf\left\{E^{HF}(\psi)\ ,\quad \psi \in \mathcal{B}^{HF}\right\}. \tag{10}$$

Our purpose is to prove that, under some assumptions on the local properties of the energy in the neighbourhood of the minimum ϕ, it is possible to perform a perturbative treatment of any regular perturbation, which in particular gives a sound footing to practical calculations like those in [117, 238]. We mean that the same approach as in the linear case (see Section 1) gives birth to a triangular system similar to ($\mathcal{RS}$), which has a unique solution. Moreover the so-obtained Taylor series have positive convergence radii.

We will prove this result by an application of an analytic version of the implicit function theorem.

Notice that this method does not give any estimation of the convergence radii. If the perturbation has a meaning for small λ, as in the external electric field case, we have nevertheless obtained a physical result: the existence of a solution for weak fields. Otherwise, as in the PCM setting, where only the case $\lambda = 1$ is physically interesting, the obtained mathematical result has no obvious physical counterpart.

Let us now introduce and discuss the assumptions on the local properties of the energy in the neighbourhood of the minimum ϕ, that we need to prove our result.

We will first suppose that the ϕ_i are eigenvectors of the Fock operator $\mathcal{F}$ associated with the N smallest eigenvalues $-\epsilon_i$ of $\mathcal{F}$. It is always possible to come down to such a case through an orthogonal transform of the ϕ_i (see [14] for instance for more details). We recall

$$\mathcal{F} = -\Delta + V + (\rho \star \frac{1}{|x|}) - \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\tau(x,y)}{|x-y|} \bullet (y)\, dy$$

with $\rho(x) = \sum_{i=1}^N \phi_i^2(x)$ et $\tau(x,y) = \sum_{i=1}^N \phi_i(x)\phi_i(y)$. The relations

$$\mathcal{F} \cdot \phi_i = -\epsilon_i \phi_i$$

are the Euler-Lagrange equations of the minimization problem (10).

The second-order condition at ϕ reads: for all $U = (u_i) \in (H^1(\mathbb{R}^3))^N$ so that $\int_{\mathbb{R}^3} \phi_i u_j + \phi_j u_i = 0$,

$$\langle U, \tilde{H}^{HF} U\rangle = \sum_{i=1}^N \int_{\mathbb{R}^3} u_i (\tilde{H}^{HF} U)_i \ \geq\ 0$$

with

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

Denote

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

We now assume that:

1. The N smallest eigenvalues of the Fock operator $\mathcal{F}$ are non-degenerate (ie $-\epsilon_1 < -\epsilon_2 < \cdots < -\epsilon_{N-1} < -\epsilon_N < 0$);
2. $\tilde{H}^{HF}$ is coercive on $\mathcal{N}$.

These two assumptions correspond to the isolated eigenvalue hypothesis introduced in the linear theory (cf Kato-Rellich Theorem, in [54] for instance), which is the foundation of the perturbation method in the non-degenerate case (see any Quantum Mechanics textbook, [17] for instance).

The origin of an eigenvalue degeneracy is often the invariance of the system under the action of a symmetry group. If the molecule does not exhibit any symmetry (which is usually the case for a molecule consisting of several atoms), assumption 1 therefore seems reasonable.

Assumption 2 (of coercivity) means that ϕ is a strict local minimum of E^{HF} over $\mathcal{B}^{HF}$ up to an orthogonal transform of type (12) below.

As for the Unrestricted Hartree-Fock model considered in [60], one can prove that, if $-\epsilon_{N+1}$ denotes the $(N+1)$-th eigenvalue of $\mathcal{F}$, the inequality

$$
-\epsilon_N < -\epsilon_{N+1} \tag{11}
$$

is always satisfied. In reference to the title of [60], it means that "there are no unfilled shell", or in other words that there is a gap in energy between the highest occupied level and the lowest unoccupied one, in the HF model we are interested in. Notice that (11) can also be deduced from assumption 2.

For any one-electron system, the spinless Hartree-Fock model comes down to the linear case. Indeed, in this case, the energy functional is quadratic on $H^1(\mathbb{R}^3)$ and reads

$$E^{HF}(u) = \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla u|^2 + \int_{\mathbb{R}^3} V u^2.$$

It is easy to see that both assumptions 1 and 2 are satisfied for this functional at its ground state (which is known to be non-degenerate).

We now state Lemma 1 and Proposition 1, whose proofs are postponed until the end of this section.

Lemma 1. *Suppose that $\mathcal{F}$ and $\tilde{H}^{HF}$ satisfy the assumptions 1 and 2 above. Let $(f_i) \in (H^{-1}(\mathbb{R}^3, C))^{\mathrm{N}}$ and $(\alpha_i) \in C^{\mathrm{N}}$. The system*

$$(I) \quad \begin{cases} (\tilde{H}^{HF} U)_i + \mu_i \phi_i = f_i & 1 \le i \le N \\ \int_{\mathbb{R}^3} \phi_i u_i = \alpha_i & 1 \le i \le N \end{cases}$$

has a unique solution $(U = (u_i), (\mu_i))$ in $(H^1(\mathbb{R}^3, C))^{\mathrm{N}} \times C^{\mathrm{N}}$. Moreover if the (f_i) are real valued and the (α_i) are real, so are the (u_i) and the (μ_i).

Proposition 1. *Under assumptions 1 and 2, there exists a range $I =]-\eta_{inf}, +\eta_{sup}[$, $\eta_{inf} > 0$ $\eta_{sup} > 0$ and a neighbourhood Ω of $((\phi_i), (\epsilon_i))$ in $(H^1(\mathbb{R}^3))^N \times \mathbb{R}^N$ so that the set of the solutions $(\lambda, (\psi_i), (\zeta_i))$ in $I \times \Omega$ of the equations*

$$\forall 1 \le i \le N \qquad \mathcal{F}_{(\psi_j)} \psi_i + \frac{\lambda}{2} \frac{\partial \mathcal{W}}{\partial \phi_i}((\psi_j)) + \zeta_i \psi_i = 0,$$

$\mathcal{F}_{(\psi_j)}$ being the Fock operator

$$\mathcal{F}_{(\psi_j)} = -\Delta + V + (\rho_{(\psi_j)} \star \frac{1}{|x|}) - \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\tau_{(\psi_j)}(x,y)}{|x-y|} \bullet (y)\, dy$$

with $\rho_{(\psi_j)}(x) = \sum_{j=1}^N \psi_j^2(x)$ and $\tau_{(\psi_j)}(x,y) = \sum_{j=1}^N \psi_j(x)\psi_j(y)$, is a one dimensional curve parameterized by λ:

$$\begin{array}{rcl} I & \rightarrow & \Omega \\ \lambda & \mapsto & ((\phi_i(\lambda)), (\epsilon_i(\lambda))). \end{array}$$

Moreover $\phi_i(\lambda)$ and $\epsilon_i(\lambda)$ are analytic real functions on I and verify for all $1 \le i \le N$, $\phi_i(0) = \phi_i$, $\epsilon_i(0) = \epsilon_i$. In addition, for all $\lambda \in I$, $\phi(\lambda) = (\phi_i(\lambda))$ is a local minimum of the energy functional E_λ^{HF} operating on $\mathcal{B}^{HF}$, unique in a neighbourhood of ϕ, up to an orthogonal transform.

Let us now expand $\phi_i(\lambda)$ and $\epsilon_i(\lambda)$ in Taylor series around $\lambda = 0$. By analogy with the linear framework, we will call these expansions **Rayleigh-Schrödinger Expansions**.

Denote $\phi_i^{(k)} = \frac{d^k \phi_i}{d\lambda^k}(0)$, $\epsilon_i^{(k)} = \frac{d^k \epsilon_i}{d\lambda^k}(0)$. For all $k \geq 1$, $((\phi_i^{(k)}), (\epsilon_i^{(k)}))$ is a solution of

$$(RS_k^{HF}) \left\{ \begin{array}{ll} (\tilde{H}^{HF}\phi^{(k)})_i + \epsilon_i^{(k)}\phi_i = f_i^{(k)} & \qquad 1 \leq i \leq N \\ \int_{\mathbf{R}^3} \phi_i \phi_i^{(k)} = \alpha_i^{(k)} & \qquad 1 \leq i \leq N \end{array} \right.$$

with

$$f_i^{(k)} = -W_i^{(k)} - \sum_{l=1}^{k-1} \left(\begin{array}{c} k \\ l \end{array} \right) \epsilon_i^{(l)} \phi_i^{(k-l)}$$

$$-\sum_{j=1}^{N} \sum_{\substack{l_1+l_2+l_3=k \\ 0 \leq l_\nu \leq k-1}} \left(\frac{k!}{l_1! l_2! l_3!} \right) \left[(\phi_j^{(l_1)} \phi_j^{(l_2)} \star \frac{1}{|\mathbf{x}|})\, \phi_i^{(l_3)} - (\phi_i^{(l_1)} \phi_j^{(l_2)} \star \frac{1}{|\mathbf{x}|})\, \phi_j^{(l_3)} \right]$$

and

$$\alpha_i^{(k)} = -\frac{1}{2} \sum_{l=1}^{k-1} \left(\begin{array}{c} k \\ l \end{array} \right) \int_{\mathbf{R}^3} \phi_i^{(l)} \phi_i^{(k-l)}.$$

The term $W_i^{(k)}$ is made up of the coefficients of the terms in λ^{k-1} which arise in the Taylor expansion of $\frac{1}{2}\frac{\partial \mathcal{W}}{\partial \phi_i}(\phi(\lambda))$ and is thus a function of the $(\phi_i^{(l)})$, $1 \leq j \leq N$, $0 \leq l \leq k-1$. The right-hand members $f_i^{(k)}$ and $\alpha_i^{(k)}$ are functions of $((\phi_i^{(j)}), (\epsilon_i^{(j)}))_{0 \leq j \leq k-1}$. The knowledge of the $(k-1)$-order terms thus permits to determine the k-order terms $((\phi_i^{(k)}), (\epsilon_i^{(k)}))$ (in a unique way from Lemma 1). In the following, we will call **Rayleigh-Schrödinger System**, and note $(\mathcal{RS}^{HF})$ the triangular system defined as the union of the subsystems (RS_k^{HF}), $k \geq 1$. Lemma 1 and Proposition 1 show that $(\mathcal{RS}^{HF})$ has a unique solution and that the Taylor series built from the Rayleigh-Schrödinger expansions have positive convergence radii.

Let us now turn to the two applications we are interested in. In both cases, $\mathcal{W}$ is a polynomial, of the second and the fourth degree respectively. The expressions of $W_i^{(k)}$ have thus a simple form: $W_{ef,i}^{(k)} = kW_{ef}\phi_i^{(k-1)}$ and

$$\begin{aligned} W_{r,i}^{(k)} &= kV_r \phi_i^{(k-1)} \\ &+ \sum_{j=1}^{N} \sum_{\substack{l_1+l_2+l_3=k \\ 0 \leq l_\nu \leq k-1}} \left(\frac{k!}{l_1! l_2! l_3!} \right) \left[\int_{\mathbf{R}^3} G_r(x,y) \phi_j^{(l_1)}(y) \phi_j^{(l_2)}(y)\, dy \right] \phi_i^{(l_3)}. \end{aligned}$$

Notice that in the PCM case as well as in the electric field case $\frac{\partial \mathcal{W}}{\partial \phi_i} = 2\Omega_\lambda \cdot \phi_i$. Therefore, the ϕ_i are eigenvectors of the operator $\mathcal{F}_\lambda + \lambda\Omega_\lambda$ (associated with the eigenvalues $-\epsilon_i(\lambda)$). In the electric field case, $\Omega_\lambda = W_{ef}$ (and is then besides independent from λ), and in the PCM case

$$\Omega_\lambda = V_r + \left(\int_{\mathbb{R}^3} G_r(x,y)\rho_\lambda(y)\, dy \right).$$

Before we turn to the proofs of Lemma 1 and Proposition 1, we need some elementary algebraic results.

Let us first notice that $\tilde{H}^{HF}$ is clearly self-adjoint. Denote $T_\phi \mathcal{B}^{HF}$ the tangent vector space at u to the submanifold $\mathcal{B}^{HF}$ of $(H^1(\mathbb{R}^3))^N$. We can write

$$T_\phi \mathcal{B}^{HF} = \left\{ U = \{u_i\}_{1 \le i \le N} \quad / \quad u_i \in H^1(\mathbb{R}^3) \quad \int_{\mathbb{R}^3} \phi_i u_j + \phi_j u_i = 0 \right\}.$$

With these notations, the second-order condition at the minimum ϕ of (10) reads:

$$\forall U \in T_\phi \mathcal{B}^{HF} \qquad \langle U, \tilde{H}^{HF} U \rangle \ge 0.$$

This quadratic form is degenerate on $T_\phi \mathcal{B}^{HF}$ according to the following invariance

$$\forall O \in O(N),\ \forall \psi \in \mathcal{B}^{HF}, \quad O\psi \in \mathcal{B}^{HF} \quad \text{and} \quad E^{HF}(O\psi) = E^{HF}(\psi) \quad (12)$$

where $O(N)$ is the set of orthogonal real $N \times N$ matrices. Denote $A(N)$, $S(N)$ and $S^*(N)$ the sets of the $N \times N$ matrices that are respectively antisymetric, symetric and symetric with their diagonal terms all equal to zero. We recall that $A(N)$ is the Lie Algebra of the group $O(N)$, and that $A(N)$, $S(N)$ and $S^*(N)$ are respectively $\frac{N(N-1)}{2}$, $\frac{N(N+1)}{2}$ and $\frac{N(N-1)}{2}$ dimensional vector subspaces of $\mathcal{M}_N(\mathbb{R})$.

We notice that

$$(H^1(\mathbb{R}^3))^N = S(N)\phi \oplus A(N)\phi \oplus \mathcal{N}, \quad (13)$$
$$T_\phi \mathcal{B}^{HF} = A(N)\phi \oplus \mathcal{N}. \quad (14)$$

Moreover, for $A = [a_{ij}] \in A(N)$, a straightforward calculation shows that

$$(\tilde{H}^{HF} \cdot A\phi)_i = \sum_{j=1}^N (\epsilon_j - \epsilon_i) a_{ij} \phi_j$$

from which we deduce

$$\tilde{H}^{HF}(A(N)\phi) \subset S^*(N)\phi \tag{15}$$
$$\langle \psi, \tilde{H}^{HF} A\phi \rangle = 0 \qquad \forall A \in A(N) \quad \forall \psi \in T_\phi \mathcal{B}^{HF} \tag{16}$$

and the inclusion in (15) is in fact an equality if assumption 1 of non-degeneracy of the N smallest eigenvalues of $\mathcal{F}$ is satisfied.

We can now write the

Proof of Lemma 1. The (ϕ_i) are real valued and $\tilde{H}^{HF}$ maps real valued functions on real valued distributions. It is therefore possible to split problem (I) into two independent problems (I') and (I''), the former dealing with the real parts and the latter with the imaginary parts. We now come to prove that for (f_i) real valued and (α_i) real, system (I) has a unique solution.

Uniqueness: Let $((u_i),(\mu_i))$ and $((u_i'),(\mu_i'))$ be two solutions of (I) in $(H^1(\mathbb{R}^3,\mathbb{R}))^N \times \mathbb{R}^N$, and $V = (v_i) = (u_i' - u_i)$, $(\nu_i) = (\mu_i' - \mu_i)$. We have

$$\left\{ \begin{array}{ll} (\tilde{H}^{HF}V)_i + \nu_i \phi_i = 0 & \quad 1 \le i \le N \\ \int_{\mathbb{R}^3} \phi_i v_i = 0 & \quad 1 \le i \le N. \end{array} \right.$$

We split up V in accordance with (13):

$$V = S\phi + A\phi + V'$$

with $S = [s_{ij}] \in S(N)$, $A = [a_{ij}] \in A(N)$, $V' = (v_i') \in \mathcal{N}$. Conditions $\int_{\mathbb{R}^3} \phi_i v_i = 0$ mean that $S \in S^*(N)$. Let $A' = [a_{ij}'] \in A(N)$.

On the one hand

$$\langle A'\phi, \tilde{H}^{HF} V \rangle = -\sum_{i=1}^N \int_{\mathbb{R}^3} \left(\sum_{j=1}^N a_{ij}' \phi_j \right) \nu_i \phi_i = 0$$

while on the other hand, using (14) and (16),

$$\begin{aligned} \langle A'\phi, \tilde{H}^{HF} V \rangle &= \langle \tilde{H}^{HF} A'\phi, V \rangle \\ &= \langle \tilde{H}^{HF} A'\phi, S\phi \rangle + \langle \tilde{H}^{HF} A'\phi, A\phi + V' \rangle \\ &= \langle \tilde{H}^{HF} A'\phi, S\phi \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \int_{\mathbb{R}^3} \left(\sum_{j=1}^N a_{ij}'(\epsilon_i - \epsilon_j)\phi_j \right) \left(\sum_{j=1}^N s_{ij}\phi_j \right) \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\epsilon_i - \epsilon_j) a_{ij}' s_{ij}. \end{aligned}$$

Using assumption 1 and letting A' varying in $A(N)$, we easily show that $s_{ij} = 0$, $\forall i \neq j$. Therefore $S = 0$ since we already know that $S \in S^*(N)$. Therefore $V = A\phi + V' \in T_\phi \mathcal{B}^{HF}$.

$$\langle \tilde{H}^{HF} V, V \rangle = -\sum_{i=1}^{N} \int_{\mathbb{R}^3} \left(\sum_{j=1}^{N} a_{ij}\phi_j + v'_i \right) \nu_i \phi_i = 0.$$

But $\langle \tilde{H}^{HF} V, V \rangle = \langle \tilde{H}^{HF} V', V' \rangle$ according to (16). Thus $\langle \tilde{H}^{HF} V', V' \rangle = 0$, and $V' = 0$ since $\tilde{H}^{HF}$ is coercive on $\mathcal{N}$ (assumption 2). Therefore $V = A\phi$ and

$$(\tilde{H}^{HF} V)_i = \sum_{j=1}^{N} a_{ij}(\epsilon_i - \epsilon_j)\phi_j = -\nu_i \phi_i.$$

Thus $\nu_i = 0$ and $a_{ij} = 0$ for all i, j. Finaly $V = 0$, and uniqueness is proved.

Existence: Let $S = [s_{ij}] \in S(N)$ defined by

$$\left\{ \begin{array}{lll} s_{ii} = \alpha_i & & 1 \leq i \leq N \\ s_{ij} = \frac{\langle \phi_i, f_j \rangle - \langle \phi_j, f_i \rangle}{\epsilon_j - \epsilon_i} & & 1 \leq i, j \leq N \quad i \neq j. \end{array} \right.$$

Denote $f' = (f'_i) = (f_i - (\tilde{H}^{HF} S\phi)_i)$. After a straightforward calculation, we obtain

$$\begin{aligned} \langle \phi_j, f'_i \rangle \quad = \quad & \frac{\langle \phi_i, f_j \rangle + \langle \phi_j, f_i \rangle}{2} \\ & - \sum_{k,l=1}^{N} s_{kl} \left[2D(\phi_k\phi_l, \phi_i\phi_j) - D(\phi_i\phi_l, \phi_k\phi_j) - D(\phi_k\phi_i, \phi_l\phi_j) \right]. \end{aligned}$$

Thus, in particular

$$\forall i, j \qquad \langle \phi_j, f'_i \rangle = \langle \phi_i, f'_j \rangle.$$

The self-adjoint operator $\tilde{H}^{HF}$ being coercive on $\mathcal{N}$, the minimization problem

$$\inf_{\psi \in \mathcal{N}} (\langle \tilde{H}^{HF} \psi, \psi \rangle - \langle f', \psi \rangle)$$

has a (unique) solution $U' = (u'_i) \in \mathcal{N}$, and this solution satisfies

$$\left\{ \begin{array}{ll} (\tilde{H}^{HF} U')_i + \sum_{j=1}^{N} \lambda_{ij}\phi_j = f'_i & \qquad 1 \leq i \leq N \\ \int_{\mathbb{R}^3} \phi_i u'_j = 0 & \qquad 1 \leq i, j \leq N. \end{array} \right.$$

Let $A' \in A(N)$. As $U' \in \mathcal{N} \subset T_\phi \mathcal{B}^{HF}$, $\langle A'\phi, \tilde{H}^{HF} U' \rangle = 0$. By exploiting the symmetry of the terms $\langle \phi_j, f_i' \rangle$, we get on the other hand

$$\begin{aligned} \langle A'\phi, \tilde{H}^{HF} U' \rangle &= \sum_{i=1}^N \int_{\mathbb{R}^3} \left(\sum_{j=1}^N \lambda_{ij}\phi_j + f_i' \right) \left(\sum_{j=1}^N a'_{ij}\phi_j \right) \\ &= \sum_{i,j=1}^N \lambda_{ij} a'_{ij} \end{aligned}$$

and, with suitable choices of A', we come to $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$, for all (i,j). Denote $\mu_i = \lambda_{ii}$, $a_{ii} = 0$ and $a_{ij} = \frac{\lambda ij}{\epsilon_i - \epsilon_j}$ for $i \neq j$. $A = [a_{ij}] \in A(N)$ and $(\tilde{H}^{HF} A\phi)_i = \sum_{j=1}^N \lambda_{ij}\phi_j$. Let $U = S\phi + A\phi + U'$. We see that $(U, (\mu_i))$ is a solution of (I), which concludes the proof of Lemma 1. $\diamondsuit$

We conclude this section with the

Proof of Proposition 1. In this proof, H^1 and H^{-1} are complex valued distributions. Since $\mathcal{W}$ is regular, $\frac{\partial \mathcal{W}}{\partial \phi_i}$ has an analytic continuation in H^1 (still denoted $\frac{\partial \mathcal{W}}{\partial \phi_i}$) and

$$\begin{aligned} \Phi \ : \quad \mathbb{C} \times ((\mathrm{H}^1)^{\mathrm{N}} \times \mathbb{C}^{\mathrm{N}}) &\rightarrow ((H^{-1})^N \times \mathbb{C}^{\mathrm{N}}) \\ (\lambda, (u_i), (\mu_i)) &\mapsto \Big((\mathcal{F}_{(u_j)} \cdot u_i + \tfrac{\lambda}{2} \tfrac{\partial \mathcal{W}}{\partial \phi_i}((u_j)) + \mu_i u_i), (\textstyle\int_{\mathbb{R}^3} u_i^2 - 1) \Big) \end{aligned}$$

with

$$\mathcal{F}_{(u_j)} \cdot v = -\Delta v + Vv + \sum_{j=1}^N (u_j^2 \star \frac{1}{|x|}) v - \sum_{j=1}^N (u_j v \star \frac{1}{|x|}) u_j$$

is well defined and analytic and if $c = (0, (\phi_i), (\epsilon_i))$, we have $\Phi(c) = 0$. Besides,

$$d_{(0,(\phi_i),(\epsilon_i))}\Phi \cdot (0, (u_i), (\mu_i)) = \left(((\tilde{H}^{HF} U)_i + \mu_i \phi_i), (\int_{\mathbb{R}^3} \phi_i u_i) \right).$$

Thus, from Lemma 1, $d\Phi|_{\{0\} \times (H^1)^N \times \mathbb{C}^{\mathrm{N}}}$ is an isomorphism from $\{0\} \times (H^1)^N \times \mathbb{C}^{\mathrm{N}}$ on $(H^{-1})^N \times \mathbb{C}^{\mathrm{N}}$.

We may now apply the implicit function theorem (analytic version): there exist a neighbourhood ω of 0 in $\mathbb{C}$, a neighbourhood Ω of $((\phi_i), (\epsilon_i))$ in $(H^1(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}))^{\mathrm{N}} \times \mathbb{R}^{\mathrm{N}}$ and $2N$ analytic functions $\phi_i \ : \ \omega \rightarrow H^1$, $\epsilon_i \ : \ \omega \rightarrow \mathbb{C}$, $1 \leq i \leq N$, so that the only solutions of $\Phi = 0$ in $\omega \times \Omega$ are $\{(\lambda, (\phi_i(\lambda)), (\epsilon_i(\lambda))), \quad \lambda \in \omega\}$. Since they are analytic on ω, we can expand these functions in Taylor series at $\lambda = 0$. By inserting the expansions $\sum \frac{\phi_i^{(k)}}{k!}\lambda^k$ and $\sum \frac{\epsilon_i^{(k)}}{k!}\lambda^k$ into the equation $\Phi((\lambda, (\phi_i(\lambda)), (\epsilon_i(\lambda))) = 0$, we see that their coefficients $(\phi_i^{(k)}, \epsilon_i^{(k)})_{k\geq 1}$ are a solution of the system $(\mathcal{RS}^{HF})$ and Lemma 1 proves that this solution is unique and that $(\phi_i^{(k)})$ are real valued and $(\epsilon_i^{(k)})$ are real for all k. Denote I the larger real range (neighbourhood of 0 in $\mathbb{R}$) so that the above expansions are valid. If we restrict $\phi_i(\lambda)$ and $\epsilon_i(\lambda)$ to the range I, we obtain $2N$ analytic real functions defined on I, verifying $\phi_i(0) = \phi_i$ and $\epsilon_i(0) = \epsilon_i$, and so that for all $\lambda \in I$, $\phi(\lambda) = (\phi_i(\lambda))$ is the unique critical point of E_λ^{HF} over $\mathcal{B}^{HF}$ in the neighbourhood of ϕ (as usual up to the rotational invariance). At last, does mean restraining I, $\phi_i(\lambda)$ is a strict local minimum for all $\lambda \in I$: the second-order quadratic form at ϕ is coercive on $\mathcal{N}$; thus, by continuity, the second-order quadratic form at $\phi(\lambda)$ is also coercive on $\mathcal{N}_\lambda = \left\{ U = \{u_i\}_{1\leq i\leq N} \quad / \quad u_i \in H^1(\mathbb{R}^3) \quad \int_{\mathbb{R}^3} \phi_i(\lambda) u_j = 0 \quad \forall ij \right\}$ for λ small enough. $\diamondsuit$

4 Perturbations of the TFW model

The method used in the proof of Proposition 1 requires the analyticity of the unperturbed energy functional, at least in the neighbourhood of the ground state under consideration. This condition is not satisfied in general for DFT-type models: for instance (*see* chapter 1, section 2.2.4), a standard approximation brings a term in $\rho^{4/3}$. In this section, we show, on the simple example of the TFW functional, that we can nevertheless get some results, and notably existence and uniqueness results for the Rayleigh-Schrödinger expansions. However we are not able to show that the radii of convergence of these expansions are positive.

In this section, we will limit ourselves to the situations when the perturbation is either

$$\mathcal{W}(u) = \mathcal{W}_r(u) = \int_{\mathbb{R}^3} V_r u^2 + \frac{1}{2} E_r(u^2, u^2)$$

or

$$\mathcal{W}(u) = \mathcal{W}_{ef}(u) = \int_{\mathbb{R}^3} W_{ef} u^2.$$

In the latter case, the assumption (9) is not sufficient to prove the existence result in Proposition 2 below. For this purpose, we need moreover some additional conditions on the regularity and on the behaviour at infinity of the electrostatic potential W_{ef}. We require here for instance,

$$W_{ef} = \rho \star \frac{1}{|x|}$$

where $\rho = \rho_+ - \rho_-$ with ρ_+ and ρ_- being bounded non-negative measures with compact supports, and so that $\rho_+(\mathbb{R}^3) = \rho_-(\mathbb{R}^3)$. These assumptions are certainly not optimal, but they cover in particular the case of a capacitor of finite size. The behaviour of W_{ef} at infinity is well known. We have indeed

$$\lim_{x\to\infty} W_{ef}(x) = 0$$

$$[W_{ef}]_+(x) \underset{x\to\infty}{\in} o\left(\frac{1}{|x|}\right),$$

where $[W_{ef}]_+$ denotes the non-negative part of the spherical average of W_{ef}. In order to avoid some technicalities, we assume moreover that W_{ef} is smooth everywhere. This condition can be easily suppressed: only local regularity results established in Proposition 2 will cease to be true at the points where W_{ef} is not smooth.

Proposition 2. *For all $\lambda \in [0,1]$, the minimization problem*

$$\inf\left\{\bar{E}_\lambda^{TFW}(\rho)\,,\quad \rho \geq 0 \;\; \sqrt{\rho}\in H^1(\mathbb{R}^3) \;\; \int_{\mathbb{R}^3}\rho = N\right\} \tag{17}$$

has a unique solution $\rho(\lambda)$. The function $u(\lambda) = \sqrt{\rho(\lambda)}$ belongs to $H^2(\mathbb{R}^3)\cap C^\infty(\mathbb{R}^3\setminus\{\bar{x}_k\})$, is positive on $\mathbb{R}^3$ and satisfies

$$-\Delta u(\lambda)+Vu(\lambda)+c_1u(\lambda)^{7/3}+\frac{\lambda}{2}\mathcal{W}'(u(\lambda))+(u(\lambda)^2\star\frac{1}{|\mathbf{x}|})u(\lambda)+\mu(\lambda)u(\lambda) = 0.$$

Moreover $\mu(\lambda) > 0$ and $(u(\lambda),\mu(\lambda))$ is the only pair $(u,\mu)\in H^1(\mathbb{R}^3)\times\mathbb{R}$ satisfying

$$\left\{\begin{array}{l} -\Delta u + Vu + c_1|u|^{4/3}u + \frac{\lambda}{2}\mathcal{W}'(u) + (u^2\star\frac{1}{|\mathbf{x}|})u + \mu u = 0 \\ \int_{\mathbb{R}^3} u^2 = N \\ u \geq 0. \end{array}\right. \tag{18}$$

Proposition 3. *The functions*

$$\begin{array}{rcccl} \mathcal{U} : & [0,1] & \to & H^2 \\ & \lambda & \mapsto & u(\lambda) \end{array} \qquad \begin{array}{rcccl} \mathcal{M} : & [0,1] & \to & \mathbb{R} \\ & \lambda & \mapsto & \mu(\lambda) \end{array}$$

are C^∞ and their successive derivatives at $\lambda\in[0,1]$, $u^{(k)}(\lambda) = \frac{d^k\mathcal{U}}{d\lambda^k}(\lambda)$ and $\mu^{(k)}(\lambda) = \frac{d^k\mathcal{M}}{d\lambda^k}(\lambda)$ are obtained in a univoque way by solving the triangular Rayleigh-Schrödinger system $(\mathcal{RS}^{TFW}(\lambda))$ consisting of the subsystems

$$(RS_k^{TFW}(\lambda))\left\{\begin{array}{l} \tilde{H}^{TFW}(\lambda)\cdot u^{(k)}(\lambda) + \mu^{(k)}(\lambda)u(\lambda) = f^{(k)}(\lambda) \\ \int_{\mathbb{R}^3} u(\lambda)u^{(k)}(\lambda) = \alpha^{(k)}(\lambda) \end{array}\right.$$

where

$$\begin{aligned}\tilde{H}^{TFW}(\lambda)\cdot v &= -\Delta v + Vv + \frac{7}{3}c_1 u(\lambda)^{4/3}v + (u^2(\lambda)\star\frac{1}{|\mathbf{x}|})v \\ &\quad +2(u(\lambda)v\star\frac{1}{|\mathbf{x}|})u(\lambda) + \frac{\lambda}{2}\mathcal{W}''(u(\lambda))\cdot v + \mu(\lambda)v\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}f^{(k)}(\lambda) &= -W^{(k)}(\lambda) - \sum_{j=1}^{k-1}\mu^{(k-j)}(\lambda)u^{(j)}(\lambda) \\ &- \sum_{\substack{j_1+j_2+j_3=k \\ 0\le j_i\le k-1}} \frac{k!}{j_1!j_2!j_3!}(u^{(j_1)}(\lambda)u^{(j_2)}(\lambda)\star\frac{1}{|\mathbf{x}|})u^{(j_3)}(\lambda) \\ &- \sum_{l=2}^{k}\left(\begin{array}{c}7/3\\ l\end{array}\right)\sum_{\substack{j_1+\cdots+j_l=k \\ 0\le j_i\le k-1}}\frac{k!}{j_1!\cdots j_l!}u^{(j_1)}(\lambda)\cdots u^{(j_l)}(\lambda)u(\lambda)^{7/3-l}\end{aligned}$$

$$\alpha^{(k)}(\lambda) = -\frac{1}{2}\sum_{j=1}^{k-1}\left(\begin{array}{c}k\\ j\end{array}\right)\int_{\mathbf{R}^3}u^{(j)}(\lambda)u^{(k-j)}(\lambda)$$

with $W_{ef}^{(k)}(\lambda) = kW_{ef}u^{(k-1)}(\lambda)$ *and*

$$\begin{aligned}W_r^{(k)}(\lambda) &= kV_r u^{(k-1)}(\lambda) \\ &+ \sum_{\substack{j_1+j_2+j_3=k \\ 0\le j_i\le k-1}}\frac{k!}{j_1!j_2!j_3!}\left(\int_{\mathbf{R}^3}G_r(x,y)u^{(j_1)}(\lambda)(y)u^{(j_2)}(\lambda)(y)\,dy\right)u^{(j_3)}(\lambda).\end{aligned}$$

Proposition 3 shows in particular that the Rayleigh-Schrödinger system $(\mathcal{RS}^{TFW}(0))$ has a unique solution and that this solution is the set of the successive derivatives of $u(\lambda)$ and $\mu(\lambda)$ at 0. But we cannot conclude that the Taylor series thus obtained have or do not have positive convergence radii.

The case $\mathcal{W}=\mathcal{W}_{ef}$ being simpler, we carry out the proofs of Propositions 2 and 3 with $\mathcal{W}=\mathcal{W}_r$.

Proof of Proposition 2. The uniqueness result is a consequence of the strict convexity of the functional $\bar{E}_\lambda^{TFW}(\rho)$, that can be written

$$\begin{aligned}\bar{E}_\lambda^{TFW}(\rho) &= \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla\sqrt{\rho}|^2 + \int_{\mathbb{R}^3} [(1-\lambda)V + \lambda V_s]\,\rho \\ &\quad + \frac{3}{5}c_1 \int_{\mathbb{R}^3} \rho^{5/3} + \frac{1-\lambda}{2} D(\rho,\rho) + \frac{\lambda}{2} E_s(\rho,\rho),\end{aligned}$$

with $E_s(f,g) := \int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3} G_s(x,y)\, f(x)\, g(y)\, dx, dy$. This property comes from (5) (the positivity of the Green function $G_s(x,y)$ implies that $f \mapsto E_s(f,f) > 0$ for all $f \neq 0$ regular enough).

The proof of the existence of a solution in the non-perturbed case established by E.H. Lieb [95] still allows to conclude in this framework. Indeed, we assume that the dielectric constant $\epsilon(x)$ is constant out of a ball: the behavior at infinity (4) is thus the same as if $\epsilon(x)$ is constant in the whole space. More precisely, using (3), we have, for all $u \in H^1(\mathbb{R}^3)$

$$\begin{aligned}\left|\int_{\mathbb{R}^3} V_s u^2\right| &\leq \|g_s\|_{L^\infty}\|u\|_{L^2}^2 + \left|\int_{\mathbb{R}^3} V u^2\right| \\ &\leq \|g_s\|_{L^\infty}\|u\|_{L^2}^2 + C\|u\|_{L^2}\|\nabla u\|_{L^2}.\end{aligned}$$

Moreover (as in [95]), we can prove with (3) and (4) that, if $u_n \rightharpoonup u$ in H^1 weak, then $\int_{\mathbb{R}^3} V_s u_n^2 \to \int_{\mathbb{R}^3} V_s u^2$.

Thanks to the results above, we are able to conclude (see [95] for more details) that the minimization problem with relaxed constraint

$$\inf\left\{ E_\lambda^{TFW}(u)\ , \quad u \in H^1(\mathbb{R}^3)\ \ \int_{\mathbb{R}^3} u^2 \leq N \right\} \tag{19}$$

has a solution $u(\lambda)$. Besides, it is straightforward to see with a scaling argument that $u(\lambda)$ cannot be identically equal to zero. Let us next write the Euler-Lagrange equation of problem (19). We have

$$-\Delta u(\lambda) + \mathcal{V}_\lambda u(\lambda) + \mu(\lambda) u(\lambda) = 0, \tag{20}$$

with

$$\mathcal{V}_\lambda = (1-\lambda)V + c_1 u(\lambda)^{4/3} + (1-\lambda)(u(\lambda)^2 \star \frac{1}{|\mathbf{x}|}) + \lambda W_s, \tag{21}$$

where W_s satisfies

$$-\mathrm{div}(\epsilon \nabla W_s) = -\sum_{k=1}^{M} z_k\, \delta_{\bar{x}_k} + u(\lambda)^2. \tag{22}$$

Using (3) and Hardy inequality we deduce that

- $\mathcal{V}_\lambda u(\lambda) \in L^2(\mathbb{R}^3)$, and thus $u(\lambda) \in H^2(\mathbb{R}^3)$;
- $\mathcal{V}_\lambda \in L^q_{loc}$ for some $q > \frac{3}{2}$. Therefore $u(\lambda) > 0$ by Harnack inequality.

Using Sobolev injection $H^2(\mathbb{R}^3) \hookrightarrow C^{0,1/2}$ and a bootstrap argument on the system ((20), (21), (22)) based on Schauder elliptic regularity results, we obtain $u(\lambda) \in C^\infty(\mathbb{R}^3 \setminus \{\bar{x}_k\})$.

It remains to prove that the constraint $\int_{\mathbb{R}^3} u^2 \leq N$ is saturated. If we suppose $\int_{\mathbb{R}^3} u^2 < N$, there comes $\mu(\lambda) = 0$. Thus, $u(\lambda) > 0$ is a C^2 function in the domain $D = \{x \,/\, |x| > a\}$ and $u(\lambda)$ satisfies $(-\Delta + \mathcal{V}_\lambda)u(\lambda) = 0$ on D. Denote $[\mathcal{V}_\lambda]$ the spherical average of $\mathcal{V}_\lambda$ and $[\mathcal{V}_\lambda]_+ = \max([\mathcal{V}_\lambda], 0)$. Let $b \geq a$ so that $\epsilon(x) = \epsilon_s$ in B_b^c. We have, in B_b^c,

$$[\mathcal{V}_\lambda] = (1-\lambda)[V + u(\lambda)^2 \star \frac{1}{|\mathbf{x}|}] + \lambda[W_s] + c_1[u(\lambda)^{4/3}].$$

By an application of the Gauss Theorem, we obtain, for all $x \in B_b^c$,

$$[V + u(\lambda)^2 \star \frac{1}{|\mathbf{x}|}](x) = \frac{-Z + \int_{B_{|x|}} u^2}{|x|} < 0, \qquad [W_s](x) = \frac{-Z + \int_{B_{|x|}} u^2}{\epsilon_s |x|} < 0.$$

Thus in B_b^c, $[\mathcal{V}_\lambda]_+ \leq c_1[u(\lambda)^{4/3}]$. As $c_1[u(\lambda)^{4/3}]$ is in $L^{3/2}(B_b^c)$, so is $[\mathcal{V}_\lambda]_+$. Lemma 7.18 in [95] enables us to conclude that $u(\lambda) \notin L^2(B_b^c)$, which is a contradiction. The existence of a solution of the minimization problem (17) is thus proved. With the same argument, we also obtain $\mu(\lambda) \neq 0$. Fixing λ and considering N as a real parameter, we conclude as in [95] that $\mu(\lambda) > 0$. $\diamondsuit$

Proof of Proposition 3.

First step

Let $\lambda \in [0,1]$. We begin by proving that $(\mathcal{RS}^{TFW}(\lambda))$ has a unique solution.

First of all, we show that $\tilde{H}^{TFW}(\lambda)$ is coercive on $T_{u(\lambda)}\mathcal{B}^{TFW} = u(\lambda)^{\perp_{L^2}}$. We already know that $\forall h \in H^1$

$$\begin{aligned} \langle h, \tilde{H}^{TFW}(\lambda) h\rangle &= \langle h, (-\Delta + \mathcal{V}_\lambda + \mu(\lambda))h\rangle \\ &\quad +2(1-\lambda)D(u(\lambda)h, u(\lambda)h) + 2\lambda E_s(u(\lambda)h, u(\lambda)h) \\ &\geq \langle h, (-\Delta + \mathcal{V}_\lambda + \mu(\lambda))h\rangle. \end{aligned}$$

The Euler-Lagrange equation (20) shows that $u(\lambda)$ is an eigenvector of the Hamiltonian operator $-\Delta + \mathcal{V}_\lambda$. As $u(\lambda) > 0$ on $\mathbb{R}^3$, $u(\lambda)$ is in fact a ground state. With (1), (3), we can see furthermore that $\mathcal{V}_\lambda^+ \in L^1_{loc}$ and that $\mathcal{V}_\lambda^- \in L^\infty + L^{3/2}$. A result by Faris and Simon mentioned in [54], enables us to conclude that the ground state $u(\lambda)$ is non-degenerate. It follows that if $h \in T_{u(\lambda)}\mathcal{B}^{TFW}$, then

$$\langle h, (-\Delta + \mathcal{V}_\lambda + \mu(\lambda))h\rangle \geq \beta \|h\|_{L^2}^2, \tag{23}$$

the real constant β being the (positive) gap between $-\mu(\lambda)$ and the second eigenvalue of $-\Delta + \mathcal{V}_\lambda$. Let us now show that there exists $\gamma > 0$ so that $\forall h \in T_{u(\lambda)}\mathcal{B}^{TFW}$,

$$\langle h, (-\Delta + \mathcal{V}_\lambda + \mu(\lambda))h\rangle \geq \gamma \|h\|_{H^1}^2.$$

Let us assume that there exists a sequence (h_n) of elements of $T_{u(\lambda)}\mathcal{B}^{TFW}$ so that $\|h_n\|_{H^1} = 1$ and $\langle h_n, (-\Delta + \mathcal{V}_\lambda + \mu(\lambda))h_n\rangle \to 0$. Inequality (23) proves that $h_n \to 0$ in L^2. From Hardy inequality, the sequence $(\mathcal{V}_\lambda h_n)_{n\in\mathbb{N}}$ is bounded in $L^2(\mathbb{R}^3)$. Therefore, with Schwarz inequality $\int_{\mathbb{R}^3} \mathcal{V}_\lambda h_n^2 \to 0$. Thus $\int_{\mathbb{R}^3} |\nabla h_n|^2 = \langle h_n, (-\Delta + \mathcal{V}_\lambda + \mu(\lambda))h_n\rangle - \int_{\mathbb{R}^3} \mathcal{V}_\lambda h_n^2 - \mu(\lambda)\int_{\mathbb{R}^3} h_n^2 \to 0$. Therefore $\|h_n\|_{H^1} \to 0$, which contradicts $\|h_n\|_{H^1} = 1$. Coercivity is proved.

We now prove the following inequalities: $\forall (\gamma, \Gamma) \ / \ \gamma < \sqrt{\mu(\lambda)} < \Gamma \quad \exists\, 0 < c < C \ /$

$$\forall x \in \mathbb{R}^3 \qquad c\, e^{-\Gamma|x|} \ \leq\ u(\lambda)(x) \ \leq\ C\, e^{-\gamma|x|}. \tag{24}$$

Let $\epsilon > 0$. As $\mathcal{V}_\lambda$ tends to zero at infinity, we can find $R \geq 1 + \max(|\bar{x}_k|)$ so that $\forall x \in B_R^c$, $|\mathcal{V}_\lambda(x)| \leq \epsilon$. The function $u(\lambda)$ is in $C^\infty(B_R^c)$, goes to 0 at infinity and satisfies the following inequalities on B_R^c

$$-\Delta u(\lambda) + (\mu(\lambda) - \epsilon)u(\lambda) \leq 0 \leq -\Delta u(\lambda) + (\mu(\lambda) + \epsilon)u(\lambda).$$

Consider $f_{\alpha,\omega}(x) = \alpha\frac{R}{|x|}e^{-\omega(|x|-R)}$, which is in $C^\infty(B_R^c)$ and satisfies for $\omega > 0$

$$\left\{\begin{array}{ll} -\Delta f_{\alpha,\omega} + \omega^2 f_{\alpha,\omega} = 0 & \text{in } B_R^c \\ f_{\alpha,\omega} = \alpha & \text{on } S_R \\ f_{\alpha,\omega} = 0 & \text{at infinity.} \end{array}\right.$$

By comparing $u(\lambda)$ first with f_{α_1,ω_1} where $\alpha_1 = \sup_{S_R} u(\lambda)$ and $\omega_1 = \mu(\lambda)-\epsilon$, then with f_{α_2,ω_2} where $\alpha_2 = \inf_{S_R} u(\lambda)$ and $\omega_2 = \mu(\lambda)+\epsilon$, we show that on B_R^c

$$(\inf_{\partial B_R^c} u(\lambda))\frac{R}{|x|}e^{-\sqrt{\mu(\lambda)+\epsilon}(|x|-R)} \leq u(\lambda)(x) \leq (\sup_{\partial B_R^c} u(\lambda))\frac{R}{|x|}e^{-\sqrt{\mu(\lambda)-\epsilon}(|x|-R)}. \tag{25}$$

Since $u(\lambda)$ is bounded from above and from below on the compact $\bar{B}_R$ by a positive number, inequalities (24) are a consequence of (25).

To show existence and uniqueness of $\left((u^{(k)}(\lambda),\mu^{(k)}(\lambda))\right)_{k\geq 0}$, we argue by induction on the following hypothesis:

($\mathcal{H}_k$) *There exists a unique solution* $\left((u^{(j)}(\lambda),\mu^{(j)}(\lambda))\right)_{0\leq j\leq k}$ *of the system* $\left((RS_0^{TFW}(\lambda)),\cdots,(RS_k^{TFW}(\lambda))\right)$, *In addition* $u^{(j)}(\lambda)\in H^2(\mathbb{R}^3)\cap C^\infty(\mathbb{R}^3\setminus\{\bar{x}_k\})$ and satisfies

$$\forall j\leq k \quad \forall \alpha<\sqrt{\mu(\lambda)} \quad \exists C_{j,\alpha} \quad / \quad \forall x\in\mathbb{R}^3 \quad |u^{(j)}(\lambda)(x)|\leq C_{j,\alpha}e^{-\alpha|x|}.$$

We denote by $(RS_0^{TFW}(\lambda))$ the system (18). The results established above show that $(\mathcal{H}_0)$ is true. Let us assume that $(\mathcal{H}_{k-1})$ is satisfied. Using inequalities (24) and the induction hypothesis $(\mathcal{H}_{k-1})$, we claim that $f=f^{(k)}(\lambda)$ is in $L^2(\mathbb{R}^3)$. In fact, $u^j(\lambda)\in H^2(\mathbb{R}^3)$ for all $0\leq j\leq k-1$. Thus the more delicate terms are those of the form $u^{(j_1)}(\lambda)\ldots u^{(j_l)}(\lambda)u^{7/3-l}(\lambda)$ $(0\leq j_i\leq k-1)$ with $l\geq 3$. Let $\epsilon>0$ small enough so that $\beta=l\sqrt{\mu(\lambda)-\epsilon}+(\frac{7}{3}-l)\sqrt{\mu(\lambda)+\epsilon}\geq\sqrt{\mu(\lambda)}$. From (24) and hypothesis $(\mathcal{H}_{k-1})$, we can choose $c_0>0$ and $c_{j_i}\geq 0$ so that for all $x\in\mathbb{R}^3$, $u(\lambda)(x)\geq c_0e^{-\sqrt{\mu(\lambda)+\epsilon}|x|}$ and $|u^{(j_i)}(\lambda)(x)|\leq c_{j_i}e^{-\sqrt{\mu(\lambda)-\epsilon}|x|}$. Denote $C=c_0^{7/3-l}c_{j_1}\ldots c_{j_l}$. We have $|u^{(j_1)}(\lambda)(x)\ldots u^{(j_l)}(\lambda)(x)u^{7/3-l}(\lambda)(x)|\leq Ce^{-\sqrt{\mu(\lambda)}|x|}$ for all $x\in\mathbb{R}^3$, which implies in particular that the left hand member of the inequality is in $L^2(\mathbb{R}^3)$.

The pair (u,μ) is a solution of $(RS_k^{TFW}(\lambda))$ in $(H^1\times\mathbb{R})$ if and only if $v=u-\alpha^{(k)}(\lambda)u(\lambda)$ is a solution of the Euler-Lagrange equation of the minimization problem

$$\inf\left\{\langle v,\tilde{H}^{TFW}(\lambda)\cdot v\rangle-\langle f,v\rangle \quad , \quad v\in T_{u(\lambda)}\mathcal{B}^{TFW}\right\}$$

and μ is the Lagrange multiplier associated with the constraint $v\in T_{u(\lambda)}\mathcal{B}^{TFW}$. The coercivity result established above proves that this minimization problem has a unique solution. It follows that $(RS_k^{TFW}(\lambda))$ has a unique solution $(u^{(k)}(\lambda),\mu^{(k)}(\lambda))$ in $(H^1\times\mathbb{R})$.

Denote $f=u^{(k)}(\lambda)$ (in order to simplify notations). f satisfies the equation

$$-\Delta f+\mathcal{V}_\lambda f+\mu(\lambda)f=g \tag{26}$$

with $g\in L^2(\mathbb{R}^3)\cap C^\infty(\mathbb{R}^3\setminus\{\bar{x}_k\})$ and so that

$$\forall\alpha<\sqrt{\mu(\lambda)} \quad \exists\, C_\alpha \quad / \quad \forall x\in\mathbb{R}^3 \quad |g(x)|\leq C_\alpha\, e^{-\alpha|x|}.$$

By a bootstrap argument on equation (26), we get $f\in H^2(\mathbb{R}^3)\cap C^\infty(\mathbb{R}^3\setminus\{\bar{x}_k\})$. Let $0<\alpha<\sqrt{\mu(\lambda)}$ and $\epsilon=\mu(\lambda)-\alpha^2$. Let $R\geq 1+\max(|\bar{x}_k|)$ so that $|\mathcal{V}_\lambda|\leq\epsilon$ in B_R^c. Denote $L=\Delta-\alpha^2$, $B=\sup_{S_R}|u|$ and

$$v(x)=\frac{C_\alpha}{4\alpha^2}\left(1+\alpha|x|-\frac{\alpha R^2+R}{|x|}\right)e^{-\alpha|x|}+\frac{BR}{r}e^{-\alpha(r-R)}.$$

The function $v(x)$ satisfies $Lv = -C_\alpha e^{-\alpha|x|}$, $v = B$ on S_R and $v \to 0$ at infinity. Let $w = v - |u|$ and $I = \inf_{B_R^c}(w)$. Let us assume $I < 0$. As w goes to zero at infinity and $w \geq 0$ on S_R, I is achieved at $x_0 \in \overset{\circ}{B^c}_R$. We have $|u(x_0)| > v(x_0) > 0$. We conclude that $|u|$ is C^∞ in a neighbourhood of x_0, and so is w. Besides, $\Delta w(x_0) \geq 0$, and therefore, as $w(x_0) = I < 0$, we have $Lw(x_0) > 0$. On the other hand, using Kato inequality, we get on B_R^c

$$\begin{array}{rcl} Lw & = & Lv - \Delta|u| + \alpha^2|u| \\ & \leq & Lv - \mathrm{sgn}(u)\Delta u + \alpha^2|u| \\ & = & -C_\alpha e^{-\alpha|x|} - \mathrm{sgn}(u)(\mathcal{V}_\lambda u + \mu(\lambda)u - g) + \alpha^2|u| \\ & \leq & -(C_\alpha e^{-\alpha|x|} - |g|) - (\epsilon - |\mathcal{V}_\lambda|)|u| \\ & \leq & 0. \end{array}$$

We reach a contradiction. Thus $I = 0$, ie $|u| \leq v$. Finaly, $(\mathcal{H}_k)$ is satisfied.

Second step

Let us now show that $\mathcal{U}$ and $\mathcal{M}$ are C^∞ and that their successive derivatives at λ are solutions of $(\mathcal{RS}^{TFW}(\lambda))$. Let us consider

$$\begin{array}{rccl} \Phi_0 : & \mathbb{R} \times (H^2 \times \mathbb{R}) & \to & (L^2 \times \mathbb{R}) \\ & (\lambda, u, \mu) & \mapsto & (-\Delta u + Vu + c_1|u|^{4/3}u + \frac{\lambda}{2}\mathcal{W}'(u) + (u^2 \star \frac{1}{|x|})u + \mu u, \\ & & & \int_{\mathbb{R}^3} u^2 - N). \end{array}$$

To check that Φ_0 is C^1, it is enough showing that so is $F \;:\; u \mapsto |u|^{4/3}u$. Let $u \in H^2$. Let us consider the linear operator $G(u) \;:\; h \mapsto \frac{7}{3}|u|^{4/3}h$ from H^2 into L^2. Let $\epsilon > 0$. We have $u \in L^\infty$ and the real function $t \mapsto |t|^{4/3}t$ is C^2 on $\mathbb{R}$. Thus there exists $\eta > 0$ so that

$$\forall x \in \mathbb{R}^3 \quad \forall |t| \leq \eta \qquad \left| |u(x) + t|^{4/3}(u(x) + t) - |u(x)|^{4/3}u(x) - \frac{7}{3}|u(x)|^{4/3}t \right| \leq \epsilon.$$

Let $\zeta > 0$ so that $\|h\|_{H^2} \leq \zeta \;\Rightarrow\; \|h\|_{L^\infty} \leq \eta$. We have

$$\forall h \in H^2 \;,\; \|h\|_{H^2} \leq \zeta \qquad \|F(u+h) - F(u) - G(u)\cdot h\|_{L^2} \leq \epsilon \, \|h\|_{L^2} \leq \epsilon \, \|h\|_{H^2}$$

Thus F is differentiable at u and $F'(u) = G(u)$. We easily check that $u \mapsto G(u)$ is continuous from H^2 into $\mathcal{L}(H^2, L^2)$, which proves that F is C^1.

Let $\lambda \in [0,1]$ and $c = (\lambda, u(\lambda), \mu(\lambda))$. We have $\Phi_0(c) = 0$ and $d_c\Phi_0|_{\{0\}\times H^2 \times \mathbb{R}}$ is an isomorphism from $\{0\} \times H^2 \times \mathbb{R}$ into $L^2 \times \mathbb{R}$. We can thus use the implicit function theorem in a neighbourhood of λ (for all $\lambda \in [0,1]$) and conclude that $\mathcal{U}$ and $\mathcal{M}$ are C^1 and that their derivatives satisfy

$$\frac{\partial \Phi_0}{\partial \lambda}(\lambda, u(\lambda), \mu(\lambda)) + \frac{\partial \Phi_0}{\partial (u,\mu)}(\lambda, u(\lambda), \mu(\lambda)) \cdot (\frac{du}{d\lambda}(\lambda), \frac{d\mu}{d\lambda}(\lambda)) = 0. \qquad (27)$$

From (27) we draw that $(\frac{du}{d\lambda}(\lambda), \frac{d\mu}{d\lambda}(\lambda))$ is a solution of $(RS_1^{TFW}(\lambda))$ in $(H^1 \times \mathbb{R})$. Since this system has a unique solution: $(u^{(1)}(\lambda), \mu^{(1)}(\lambda)))$, we conclude that $\mathcal{U}$ and $\mathcal{M}$ are C^1 and that $\frac{d^j \mathcal{U}}{d\lambda^j} = u^{(j)}$, $\frac{d^j \mathcal{M}}{d\lambda^j} = \mu^{(j)}$, for $0 \leq j \leq 1$.

To prove the result at order k, we also argue by induction. Let us suppose that we have shown that $\mathcal{U}$ and $\mathcal{M}$ were C^k and $\frac{d^j \mathcal{U}}{d\lambda^j} = u^{(j)}$, $\frac{d^j \mathcal{M}}{d\lambda^j} = \mu^{(j)}$, for $0 \leq j \leq k$. We resume the processes above with

$$\begin{array}{rccl} \Phi_k : & \mathbb{R} \times (H^2 \times \mathbb{R}) & \to & (L^2 \times \mathbb{R}) \\ & (\lambda, u, \mu) & \mapsto & (\tilde{H}^{TFW}(\lambda)u + \mu u(\lambda) - f^{(k)}(\lambda), \int_{\mathbb{R}^3} u(\lambda)u - \alpha^{(k)}(\lambda)) \end{array}$$

which is C^1 (as the reader can check) and so that $\forall \lambda \in \mathbb{R}$, $\Phi_k(\lambda, u^{(k)}(\lambda), \mu^{(k)}(\lambda)) = 0$ and $d_{(\lambda, u^{(k)}(\lambda), \mu^{(k)}(\lambda))} \Phi_k|_{\{0\} \times H^2 \times \mathbb{R}}$ is an isomorphism from $\{0\} \times H^2 \times \mathbb{R}$ into $L^2 \times \mathbb{R}$. Using the implicit function theorem, we claim that $u^{(k)}(\lambda)$ and $\mu^{(k)}(\lambda)$ are C^1 and that their derivatives satisfy

$$\frac{\partial \Phi_k}{\partial \lambda}(\lambda, u^{(k)}(\lambda), \mu^{(k)}(\lambda)) + \frac{\partial \Phi_k}{\partial (u, \mu)}(\lambda, u^{(k)}(\lambda), \mu^{(k)}(\lambda)) \cdot (\frac{du^{(k)}}{d\lambda}(\lambda), \frac{d\mu^{(k)}}{d\lambda}(\lambda)) = 0.$$

After a simple manipulation of that equality, we can see that $(\frac{du^{(k)}}{d\lambda}(\lambda), \frac{d\mu^{(k)}}{d\lambda}(\lambda))$ is a solution of system $(RS_{k+1}^{TFW}(\lambda))$ in $(H^1 \times \mathbb{R})$. Since this system has a unique solution: $(u^{(k+1)}(\lambda), u^{(k+1)}(\lambda))$, we conclude that $\mathcal{U}$ and $\mathcal{M}$ are C^{k+1} and that $\frac{d^j \mathcal{U}}{d\lambda^j} = u^{(j)}$, $\frac{d^j \mathcal{M}}{d\lambda^j} = \mu^{(j)}$, for $0 \leq j \leq k+1$. The induction goes on. $\diamondsuit$

Remark 4. In the case of a perturbation by an external electric field, Propositions 2 and 3 are true for $\lambda \in \mathbb{R}$. $\diamondsuit$

Remark 5. By resuming the proof of Proposition 1, we recover the analyticity of $\mathcal{U}$ and $\mathcal{M}$ for $c_1 = 0$, that is to say for the Restricted Hartree functional. $\diamondsuit$

5 Molecule in a uniform external electric field

We now put the molecule in a uniform external electric field of modulus $\mathcal{E} > 0$ oriented along Ox. The electrostatic potential of the field reads $W_{ef}(x, y, z) = -\mathcal{E}x$. From a mathematical point of view, this situation is radically different from those considered previously in Section 3 and 4 (in which the electric potential satisfies (9)), since here, the potential becomes infinite in some directions. Let us take for instance the simple example of the hydrogen atom ($M = 1$, $N = 1$) in a uniform electric field of modulus $\mathcal{E} > 0$ oriented as Ox. Its Hamiltonian reads

$$H_{\mathcal{E}} = H_0 - \mathcal{E}x = -\Delta - \frac{1}{r} - \mathcal{E}x$$

and operates on $L^2(\mathbb{R}^3)$. It is known (see [224]) that $H_{\mathcal{E}}$ is essentially self-adjoint and that the pure point spectrum of its closure is empty and that its essential spectrum is equal to $\mathbb{R}$.

The operator $H_{\mathcal{E}}$ has thus no eigenvalue: there exists no stationary state.

However, from a physical point of view (see [17]), the eigenstates have not completely disappeared: for small values of $\mathcal{E}$, experiments confirm that there exist some metastable states, also called long-life states, closed to non-perturbed stationary states, whose evolution by the time-dependent Schrödinger equation $i\,\partial\psi/\partial t = H_{\mathcal{E}} \cdot \psi$ is "slow". The "energies" of those states can be computed quite precisely using the perturbation method (stopping after the first terms since the serial diverges); their life-times can also been estimated with a WKB calculus of tunneling through a potential barrier. The relative shift of the energies of metastable states can be observed by spectroscopy: it is the Stark effect.

Attempts to give a mathematical sense to these calculations lead up to the notion of resonance. This theory enables us to understand how the Rayleigh-Schrödinger serial, which is not summable in a usual sense, can nevertheless be summed in a more sophisticated way to compute the "energies" and the life-times of the metastable states. We refer the reader to the original article by E. Balslev and J.M. Combes [225] on dilation analyticity and to the article by I. Herbst [229] to see the application of this tool for the study of Stark Hamiltonians. We refer also to [231], and to [226] for a more physical point of view.

Let now come back to the nonlinear settings of the HF and TFW models. For the TFW model, we first notice that for all $\mathcal{E} > 0$,

$$\inf \left\{ E^{TFW}(u) - \mathcal{E} \int_{\mathbb{R}^3} xu^2 \ , \quad u \in \mathcal{D}(\mathbb{R}^3) \ , \quad \int_{\mathbb{R}^3} u^2 = 1 \right\} = -\infty.$$

Indeed, let $u \in \mathcal{D}(\mathbb{R}^3)$ so that $\int_{\mathbb{R}^3} u^2 = 1$ and $u_n(\cdot) = u(\cdot - n\mathcal{E}\vec{e}_x)$, where $\vec{e}_x$ is the unit vector associated with the direction Ox. It is straightforward to see that $E^{TFW}(u_n) \to -\infty$. The standard definition of the ground state as the state which minimizes the energy, has no more a meaning. We even show in Section 5.2 that the TFW equation has no non-null solution in $H^1(\mathbb{R}^3)$ as soon as a uniform external electric field is turned on. Same conclusions can be drawn for the spinless real Hartree-Fock model.

On the other hand, we will see in Section 5.1, that Rayleich-Schrödinger expansions are still perfectly defined as solutions of the system $(\mathcal{RS}^{HF})$ (resp. $(\mathcal{RS}^{TFW}(0))$) when the perturbation is a uniform electric field. But, the so-obtained Taylor series (at least some of them) have convergence radii equal to zero, and thus are not summable in a usual sense, even if $\mathcal{E}$ is small.

5.1 Rayleigh-Schrödinger expansions

Proposition 4: *The Rayleigh-Schrödinger system* $(\mathcal{RS}^{HF})$ *(resp.* $(\mathcal{RS}^{TFW}(0))$*) still has a unique solution in presence of a uniform electric field. But at least one of the so-obtained Taylor series has a convergence radius equal to zero.*

Proof. For the TFW model, existence and uniqueness can be proved as in Proposition 3 with $\lambda = 0$ and $\mathcal{W}(u) = -\mathcal{E}\int_{\mathbb{R}^3} xu^2$: just notice that $x\,v$ is in $L^2(\mathbb{R}^3)$ if v decays exponentially.

For the HF model, we can prove this result as in Proposition 3 by arguing by induction on

$(\mathcal{H}_k)$ *There exists a unique solution* $\left(((\phi_i^{(j)}),(\epsilon_i^{(j)}))\right)_{0\leq j\leq k}$ *of the system* $\left((RS_1^{HF}),\cdots,(RS_k^{HF})\right)$ *with, moreover:*

$$\forall i \quad \forall j\leq k \quad \exists \mu_{i,j}>0 \quad \exists C_{i,j} \quad / \quad \forall x\in\mathbb{R}^3 \quad |\phi_i^{(j)}(x)|\leq C_{i,j}e^{-\mu_{i,j}|x|}.$$

The exponential decay of the ϕ_i is already known [101]. At the order k, we show the exponential decay of the ϕ_i^k as follows: denote $h_i = \phi_i^k$ to simplify the notations. We have

$$-\Delta h_i + (V+\rho\star\frac{1}{|y|})h_i + \epsilon_i h_i - \sum_{j=1}^N(\phi_i\phi_j\star\frac{1}{|y|})h_j = r_i$$

with

$$r_i = -2\sum_{j=1}^N(\phi_j h_j\star\frac{1}{|y|})\phi_i + \sum_{j=1}^N(\phi_j h_i\star\frac{1}{|y|})\phi_j + \sum_{j=1}^N(\phi_i h_j\star\frac{1}{|y|})\phi_j + f_i^k.$$

We easily deduce from the induction hypothesis $(\mathcal{H}_{k-1})$ that there exists $C\geq 0$ and $\lambda>0$ so that $|r_i(x)|\leq Ce^{-\lambda|x|}$ for all $x\in\mathbb{R}$ and $1\leq i\leq N$. Denote $g=\sum_{i=1}^N h_i^2$. We have

$$\begin{aligned}
-\Delta g &= -2\sum_{i=1}^N h_i\Delta h_i - 2\sum_{i=1}^N|\nabla h_i|^2\\
&\leq -2(V+\rho\star\frac{1}{|x|})g - 2\sum_{i=1}^N\epsilon_i h_i^2 + 2\sum_{i,j=1}^N(\phi_i\phi_j\star\frac{1}{|x|})h_ih_j + 2\sum_{i=1}^N r_ih_i.
\end{aligned}$$

We know that $h_i\in H^2\subset L^\infty$. Thus there exists a constant C so that $|2\sum_{i=1}^N r_ih_i|\leq Ce^{-\lambda|x|}$. On the other hand $|\sum(\phi_i\phi_j\star\frac{1}{|x|})h_ih_j|\leq(\rho\star\frac{1}{|x|})g$. It comes

$$-\Delta g + c(x)g + \epsilon_N g \leq Ce^{-\lambda|x|}$$

with $c(x) = 2V(x) \to 0$ when x goes to infinity. As in the proof of Proposition 3, we conclude that there exists $\alpha > 0$ so that $g(x) \leq C\, e^{-\alpha|x|}$. Thus for all i, $|h_i(x)| \leq Ce^{-\frac{\alpha}{2}|x|}$.

To prove that one at least of the Taylor series obtained with the Rayleigh-Schrödinger system has a convergence radius equal to zero, it is enough to prove that equation (32) (resp. (45)) below has no solution as soon as $\mathcal{E} > 0$ (in fact, if all the Taylor series were convergent for some $\mathcal{E} > 0$, they would give birth to solutions of equation (32) (resp. (45)). This non-existence result is the purpose of the following section. $\diamondsuit$

5.2 Non-existence of non-trivial solutions to the TFW and HF equations

We prove here the non-existence of non-trivial solutions to the TFW and HF equations in $H^1(\mathbb{R}^3)$ and $(H^1(\mathbb{R}^3))^N$ respectively in presence of a uniform electric field chosen oriented along Ox. We take, as in Section 5.1, $W_{ef}(x, y, z) = -\mathcal{E}x$ with $\mathcal{E} > 0$.

To establish this non-existence result, we will follow the method used by Avron and Herbst [224] in the linear case. This method extends to higher dimensions the following simple idea in one dimension. Let us consider the equation

$$-v''(x) - \mathcal{E}xv(x) + V(x)v(x) + \mu v(x) = 0 \tag{28}$$

on $\mathbb{R}$ with the following assumptions: $x \mapsto V(x)$ is C^1 and

$$\limsup_{x \to +\infty} |V'(x)| < \mathcal{E}. \tag{29}$$

Then $v = 0$ is the unique solution of equation (28) in $H^1(\mathbb{R})$.

Indeed, denote $v \in H^1(\mathbb{R})$ a solution of (28). Let us define

$$G(x) = -v'(x)^2 + (-\mathcal{E}x + V(x) + \mu)v(x)^2. \tag{30}$$

The first derivative of G reads

$$G'(x) = -(\mathcal{E} - V'(x))v(x)^2.$$

Thus, according to assumption (29), G is decreasing for x large enough and has a finite limit at $+\infty$ (because G' is in $L^1(]1, +\infty[)$). As $\frac{G(x)}{x}$ is in $L^1(]1, +\infty[)$, this limit is zero. Thus $G(x)$ decreases to zero when x goes to $+\infty$. On the other hand, also in accordance with hypothesis (29),

$-\mathcal{E}x + V(x) + \mu < 0$ for $x \geq x_0$, x_0 large enough. Therefore $G(x) = 0$ for $x \geq x_0$, and thus $v(x) = v'(x) = 0$ for $x \geq x_0$. The unique continuation principle (or the linear Cauchy-Lipschitz Theorem, since we work in one dimension) enables us to conclude that $v = 0$.

We first establish the non-existence for the TFW model, which needs a more careful adaptation of the proof by Avron and Herbst. Then, we will prove this result for the HF model.

5.2.1 Notations

For $v \in H^1(\mathbb{R}^3)$, denote T_v the function from $\mathbb{R}$ into $L^2(\mathbb{R}^2)$ which, with all $x_0 \in \mathbb{R}$ associates the trace of v on the plane $x = x_0$.

$$T_v(x_0) \ : \quad \begin{array}{ll} \mathbb{R}^2 & \to \mathbb{C} \\ (y,z) & \mapsto v(x_0, y, z). \end{array}$$

We will use the following results, which are proved in the appendix:

- If $v \in H^1(\mathbb{R}^3)$, $T_v \in C^0(\mathbb{R}, L^2(\mathbb{R}^2))$.
- If $v \in H^2(\mathbb{R}^3)$, $T_v \in C^1(\mathbb{R}, L^2(\mathbb{R}^2)) \cap C^0(\mathbb{R}, H^1(\mathbb{R}^2))$ and

$$T_v' = T_{\frac{\partial v}{\partial x}} \qquad \frac{\partial}{\partial y}(T_v(x_0)) = T_{\frac{\partial v}{\partial y}}(x_0) \qquad \frac{\partial}{\partial z}(T_v(x_0)) = T_{\frac{\partial v}{\partial z}}(x_0). \tag{31}$$

Let $\alpha \in \mathbb{R}$ and $\Omega_\alpha =]\alpha, +\infty[\times\mathbb{R}^2$. We will also use the Banach spaces:

$$H^k_{x-loc}(\Omega_\alpha) := \left\{ v \in H^k_{loc}(\Omega_\alpha) \quad / \quad h(x)v(x,y,z) \in H^k(\Omega_\alpha) \quad \forall h \in D(]\alpha, +\infty[) \right\}$$

The function T_v is continuous on $]\alpha, +\infty[$ for all $v \in H^1_{x-loc}(\Omega_\alpha)$ and equalities (31) still hold for $v \in H^2_{x-loc}(\Omega_\alpha)$ and $x_0 \in]\alpha, +\infty[$.

From now on, we denote by $H = L^2(\mathbb{R}^2)$ and for $(v, w) \in H \times H$, $\|v\|_H = (\int_{\mathbb{R}^2} |v|^2)^{1/2}$ and $\langle v, w \rangle_H = \int_{\mathbb{R}^2} v^* w$.

5.2.2 The Thomas-Fermi-Von Weizsäcker case

In presence of a uniform electric field of modulus $\mathcal{E} > 0$ oriented along Ox, the TFW equation reads

$$-\Delta u + Vu + c_1 |u|^{4/3} u + (|u|^2 \star \frac{1}{|\mathbf{x}|}) u - \mathcal{E} x u + \mu u = 0 \tag{32}$$

where μ is the Lagrange multiplier associated with the constraint $\int_{\mathbb{R}^3} u^2 = N$. Our purpose is to show

Proposition 5. *For all $\mathcal{E} > 0$ and $\mu \in \mathbb{R}$, the unique solution u to (32) in $H^1(\mathbb{R}^3)$ is $u = 0$.*

Remark 6: We emphasize that the above result states the non-existence on non-trivial solutions to equation (32) in a functional set which is far larger than the set $\left\{u \in H^1(\mathbb{R}^3)\,, \quad \int_{\mathbb{R}^3} |x|\, u^2 < +\infty\right\}$ which gives a sense to the energy $E^{TFW}(u) - \int_{\mathbb{R}^3} xu^2$ formally associated with (32). $\diamondsuit$

Remark 7: The reader will check that if the energy functional contains terms of the form $c \int_{\mathbb{R}^3} |u|^p$ $(2 \leq p \leq 6)$, the following proof will apply if and only if $c \geq 0$. The case of the Thomas-Fermi-Dirac-Von Weizsäcker functional (see [101]) is therefore still open. $\diamondsuit$

Proof. Let $\mu \in \mathbb{R}$. Denote u a solution to (32) in $H^1(\mathbb{R}^3)$. We want to prove that $u = 0$. As in the 1-dimension case treated above, we look at the region where x goes to infinity. For this purpose, we consider the function

$$g(x) = \int_{\mathbb{R}^2} u^2(x, y, z)\, dy\, dz = \|T_u(x)\|^2.$$

By analogy with (30), we define a function $G(x)$, which enables us to reach a contradiction if we assume $g(x)$ non-identically equal to zero for large x.

First step

We first need some regularity results. Denote $a = 1 + \max(|\bar{x}_k|)$. By a bootstrap argument, we see that u is in $H^3_{x-loc}(\Omega_a)$.

We now split up the effective potential $(V + (u^2 \star \frac{1}{|\mathbf{x}|}) + c_1|u|^{4/3})$ into two parts: the first one regroups the terms that go to zero at infinity as well as their first derivatives with respect to x; we put the other terms in the second part. Notice that if we had supposed $u \in H^3(\mathbb{R}^3)$, the three terms in the effective potential would have their first derivatives with respect to x going to zero at infinity (for in this case both u and ∇u are continuous and go to zero at infinity) and it would not have been necessary to resort to this split.

Therefore we define the operator

$$W(x) = W_1(x) + W_2(x),$$

with on the one hand,

$$\begin{array}{rcccl} W_1(x) & : & H & \rightarrow & H \\ & & v(y,z) & \mapsto & (V + u^2 \star \frac{1}{|\mathbf{x}|})(x,y,z)v(y,z), \end{array}$$

and on the other hand

$$\begin{array}{rcccl} W_2(x) & : & H & \rightarrow & H \\ & & v(y,z) & \mapsto & c_1|u|^{4/3}(x,y,z)v(y,z). \end{array}$$

Since $u \in H^3_{x-loc}(\Omega_a)$, the operator $W_1(x)$ is well defined if $x > a$ and the function $x \mapsto W_1(x)$ is in $C^1(]a,+\infty[,\mathcal{L}(H))$. Moreover its derivative satisfies

$$\begin{array}{rcccl} W_1'(x) & : & H & \to & H \\ & & v(y,z) & \mapsto & (\frac{\partial V}{\partial x} + 2u\frac{\partial u}{\partial x} \star \frac{1}{|\mathbf{x}|})(x,y,z)v(y,z). \end{array}$$

As

$$\lim_{x\to+\infty} \sup_{(y,z)\in\mathbb{R}^2} \left| V + (u^2 \star \frac{1}{|\mathbf{x}|}) \right| (x,y,z) = 0,$$

and

$$\lim_{x\to+\infty} \sup_{(y,z)\in\mathbb{R}^2} \left| \frac{\partial V}{\partial x} + 2(u\frac{\partial u}{\partial x} \star \frac{1}{|\mathbf{x}|}) \right| (x,y,z) = 0,$$

we have

$$\lim_{x\to+\infty} \|W_1(x)\|_{\mathcal{L}(H)} = 0$$

and

$$\lim_{x\to+\infty} \|W_1'(x)\|_{\mathcal{L}(H)} = 0.$$

Let $0 < \delta < \mathcal{E}$ and $x_0 \geq a$ so that

$$\forall x \geq x_0 \quad , \quad \|W_1'(x)\|_{\mathcal{L}(H)} \leq \mathcal{E} - \delta. \tag{33}$$

As for W_2, its derivative is

$$\begin{array}{rcccl} W_2'(x) & : & H & \to & H \\ & & v(x,y) & \mapsto & \frac{4}{3}c_1(|u|^{1/3}sgn(u)\frac{\partial u}{\partial x})(x,y,z)v(y,z) \end{array}$$

and we cannot say how $W_2'(x)$ behaves when x goes to $+\infty$. The key point that enables us to overcome this difficulty is that $c_1|u|^{4/3}$ is everywhere non-negative.

In order to simplify the notations, we denote by

$$\phi(x) = T_u(x).$$

For all $x \geq x_0$, we define, by analogy with (30), the function

$$G(x) = -\|\phi'(x)\|_H^2 + \langle \phi(x), (p_\perp^2 - \mathcal{E}x + \mu + W(x)) \cdot \phi(x)\rangle_H$$

with $p_\perp^2 = -\left(\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$. For all $x \geq x_0$,

$$\begin{aligned} G'(x) &= -\langle \phi(x), (\mathcal{E} - W'(x)) \cdot \phi(x) \rangle_H \\ &= -\langle \phi(x), (\mathcal{E} - W_1'(x)) \cdot \phi(x) \rangle_H + \frac{2}{5} c_1 \frac{d}{dx} \left(\int_{\mathbb{R}^2} |u|^{10/3}(x, y, z)\, dy\, dz \right). \end{aligned}$$

Thus, $\forall x_0 \le x \le x'$,

$$\begin{aligned} &\left(G(x) - \frac{2}{5} c_1 \int_{\mathbb{R}^2} |u|^{10/3}(x, y, z)\, dy\, dz \right) - \left(G(x') - \frac{2}{5} c_1 \int_{\mathbb{R}^2} |u|^{10/3}(x', y, z)\, dy\, dz \right) \\ &= \int_x^{x'} \langle \phi(t), (\mathcal{E} - W_1'(t)) \cdot \phi(t) \rangle_H \; dt. \end{aligned}$$

From (33), we conclude that the integral in the right hand side converges when x' goes to $+\infty$. Therefore $G(x') - \frac{2}{5} c_1 \int_{\mathbb{R}^2} |u|^{10/3}(x', y, z)\, dy\, dz$ has a finite limit at $+\infty$ and this limit must be zero because $\frac{1}{x}(G(x) - \frac{2}{5} \int_{\mathbb{R}^2} |u|^{10/3}(x, y, z)\, dy\, dz)$ is in $L^1(]x_0, +\infty[)$. Thus for $x \ge x_0$

$$G(x) = \int_x^{+\infty} \langle \phi(t), (\mathcal{E} - W_1'(t)) \cdot \phi(t) \rangle_{H \times H} \; dt + \frac{2}{5} c_1 \int_{\mathbb{R}^2} |u|^{10/3}(x, y, z)\, dy\, dz. \tag{34}$$

The point is to remark that in (34), the nonlinear term appears with a positive sign. Using (33), we have for all $x \ge x_0$,

$$G(x) \ge \delta \int_x^{+\infty} g(t) \; dt. \tag{35}$$

From now on, the proof is almost the same as in [224]. However, we reproduce it here in full for the convenience of the reader.

The result of (35) is that for all $x \ge x_0$:

$$g''(x) = 4 \|\phi'(x)\|_H^2 + 2G(x) \ge 0. \tag{36}$$

The function g is a positive convex function integrable on $]x_0, +\infty[$. Thus $g'(x) \le 0$ on $]x_0, +\infty[$, and $\lim_{x \to +\infty} g(x) = \lim_{x \to +\infty} g'(x) = 0$, which allows us to write, for all $x \ge x_0$,

$$g(x) = \int_x^{+\infty} dt_1 \int_{t_1}^{+\infty} dt_2 \; g''(t_2),$$

and with Fubini Theorem

$$g(x) = \int_x^{+\infty} (x' - x)\, g''(x')\, dx'.$$

As $g''(x') \ge 2G(x') \ge 2\delta \int_{x'}^{+\infty} g(t)\, dt$, we obtain after another application of Fubini Theorem,

$$g(x) \geq \delta \int_x^{+\infty} (x'-x)^2 g(x')\, dx'. \tag{37}$$

We have also, with (35) and Fubini Theorem,

$$\begin{aligned} 2\|\phi'(x)\|^2 + G(x) &\geq G(x) \\ &\geq \delta \int_x^{+\infty} g(t)\ dt \\ &= \delta \int_x^{+\infty} \frac{(x'-x)^2}{2} g''(x')\, dx', \end{aligned}$$

and therefore with (36),

$$2\|\phi'(x)\|^2 + G(x) \geq \delta \int_x^{+\infty} (x'-x)^2 (2\|\phi'(x')\|^2 + G(x'))\, dx'. \tag{38}$$

We refer the reader to [224] for the proof of the following result: if a real valued function h satisfies

- $0 \leq h(x) < +\infty \quad$ a.e. on $[x_0, +\infty[$
- $\forall x \geq x_0 \quad h(x) \geq \delta \int_x^{+\infty} (x'-x)^2 h(x') dx'$,

then $h(x)$ also satisfies for all γ so that $\gamma^3 < 2\delta$:

$$\int_{x_0}^{+\infty} e^{\gamma x} h(x) dx < +\infty.$$

Therefore, from (37) and (38) we obtain for all γ so that $\gamma^3 < 2\delta$,

$$\int_{x_0}^{+\infty} e^{\gamma x} g(x)\, dx < +\infty, \tag{39}$$

and

$$\int_{x_0}^{+\infty} e^{\gamma x} (2\|\phi'(x)\|^2 + G(x))\, dx < +\infty.$$

and the latter can also be written as

$$\int_{x_0}^{+\infty} e^{\gamma x} [(\|\phi'(x)\|^2 + \langle \phi(x), p_\perp^2 \cdot \phi(x) \rangle_H + c_1 \int_{\mathbb{R}^2} |u|^{10/3}(x,y,z)\, dy\, dz)$$
$$+ (\langle \phi(x), W_1(x) \cdot \phi(x) \rangle_H - \mathcal{E} x g(x) + \mu g(x))]\ dx < +\infty.$$

Using (39), it is easy to see that or all γ so that $\gamma^3 < 2\delta$,

$$\int_{x_0}^{+\infty} e^{\gamma x} \left(|\langle \phi(x), W_1(x) \cdot \phi(x) \rangle_H| + |\mathcal{E}x| g(x) + |\mu| g(x) \right) \, dx < +\infty \qquad (40)$$

Therefore, each of the following integrals of non-negative functions converges:

$$\int_{x_0}^{+\infty} e^{\gamma x} \|\phi'(x)\|^2 \, dx < +\infty \qquad (41)$$

$$\int_{x_0}^{+\infty} e^{\gamma x} \langle \phi(x), p_\perp^2 \cdot \phi(x) \rangle_H \, dx < +\infty \qquad (42)$$

$$\int_{x_0}^{+\infty} e^{\gamma x} \left(c_1 \int_{\mathbb{R}^2} |u|^{10/3}(x,y,z) \, dy \, dz \right) \, dx < +\infty \qquad (43)$$

Second Step

For $\lambda \geq 0$, $0 < \epsilon < 1$ and $x \geq a$, let us denote

$$\phi_{\lambda,\epsilon}(x) = e^{\lambda x^{1-\epsilon}} \phi(x),$$

$$W_{\lambda,\epsilon}(x) = \lambda\epsilon(1-\epsilon)x^{-1-\epsilon} + \lambda^2(1-\epsilon)^2 x^{-2\epsilon},$$

and

$$G_{\lambda,\epsilon}(x) = -\|\phi'_{\lambda,\epsilon}(x)\|_H^2 + \langle \phi_{\lambda,\epsilon}(x), (p_\perp^2 - \mathcal{E}x + \mu + W(x) - W_{\lambda,\epsilon}(x)) \cdot \phi_{\lambda,\epsilon}(x) \rangle_H .$$

We see that

$$\begin{aligned} G_{\lambda,\epsilon}(x) \quad = \quad & e^{2\lambda x^{1-\epsilon}} [G(x) - \lambda(\epsilon(1-\epsilon)x^{-1-\epsilon} g(x) + 2(1-\epsilon)x^{-\epsilon} \langle \phi(x), \phi'(x) \rangle_H) \\ & -\lambda^2 (2(1-\epsilon)^2 x^{-2\epsilon} g(x))] \end{aligned} \qquad (44)$$

and

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dx} \left(G_{\lambda,\epsilon}(x) - \frac{2}{5} c_1 e^{2\lambda x^{1-\epsilon}} \int_{\mathbb{R}^2} |u|^{10/3}(x,y,z) \, dy \, dz \right) \\ & = -4\lambda(1-\epsilon)x^{-\epsilon} \|\phi'_{\lambda,\epsilon}(x)\|_H^2 - e^{2\lambda x^{1-\epsilon}} \langle \phi_{\lambda,\epsilon}(x), (\mathcal{E} - W_1'(x)) \cdot \phi_{\lambda,\epsilon}(x) \rangle_H \\ & -W'_{\lambda,\epsilon}(x) g(x) - \frac{4}{5} c_1 \lambda (1-\epsilon) x^{-\epsilon} e^{2\lambda x^{1-\epsilon}} \left(\int_{\mathbb{R}^2} |u|^{10/3}(x,y,z) \, dy \, dz \right). \end{aligned}$$

Let us assume there exists $x_1 \geq x_0$ so that $g(x_1) \neq 0$. Equation (44) shows that we can choose λ_0 large enough to have $\forall \epsilon \in]0, 1/2[$, $G_{\lambda_0,\epsilon}(x_1) < 0$. Let us now fix $0 < \epsilon_0 < 1/2$ so that $0 \leq -W'_{\lambda_0,\epsilon_0}(x_1) \leq \delta/2$. The convex function W_{λ_0,ϵ_0} also satisfies $\forall x \geq x_1$, $0 \leq -W'_{\lambda_0,\epsilon_0}(x) \leq \delta/2$, which implies

$$\frac{d}{dx} \left(G_{\lambda,\epsilon}(x) - \frac{2}{5} c_1 e^{2\lambda x^{1-\epsilon}} \int_{\mathbb{R}^2} |u|^{10/3}(x,y,z) \, dy \, dz \right) \leq 0$$

on $]x_1,+\infty[$. As furthermore $G_{\lambda,\epsilon}(x_1) - \frac{2}{5}c_1 e^{2\lambda x_1^{1-\epsilon}} \int_{\mathbb{R}^2} |u|^{10/3}(x_1,y,z)\,dy\,dz < 0$, we get

$$\int_{x_1}^{+\infty} \left(G_{\lambda,\epsilon}(x) - \frac{2}{5}c_1 e^{2\lambda x^{1-\epsilon}} \int_{\mathbb{R}^2} |u|^{10/3}(x,y,z)\,dy\,dz \right) dx = -\infty.$$

This result is in contradiction with inequalities (39) to (43). Thus $g(x) = 0$ if $x \geq x_0$, ie $u = 0$ on $[x_0, +\infty[\times \mathbb{R}^2$. By unique continuation, $u = 0$ in the whole space. $\diamondsuit$

5.2.3 The Hartree-Fock case

In presence of the same electric field, the HF equations read

$$-\Delta\phi_i + V\phi_i + (\sum_{j=1}^N \phi_i^2 \star \frac{1}{|x|})\phi_i - \sum_{j=1}^N (\phi_i\phi_j \star \frac{1}{|x|})\phi_j - \mathcal{E}x\phi_i + \epsilon_i\phi_i = 0. \quad (45)$$

Proposition 6. *If $\mathcal{E} > 0$, for all $(\epsilon_i) \in \mathbb{R}^N$, the unique solution to (45) in $(H^1(\mathbb{R}^3))^N$ is the trivial solution.*

Proof. Denote

$$\Phi_i(x) = T_{\phi_i}(x) \qquad g(x) = \sum_{i=1}^N \|\Phi_i(x)\|_H^2.$$

We define the operators

$$\begin{array}{rcll} W(x) & : & H & \to H \\ & & v(y,z) & \mapsto (V + (\sum_{j=1}^N \phi_i^2 \star \frac{1}{|x|}))(x,y,z)v(y,z) \end{array}$$

and

$$\begin{array}{rcll} W_{i,j}(x) & : & H & \to H \\ & & v(y,z) & \mapsto -(\phi_i\phi_j \star \frac{1}{|x|})(x,y,z)v(y,z). \end{array}$$

The functions $x \mapsto W(x)$ and $x \mapsto W_{i,j}(x)$ are in $C^1(]a,+\infty[, L(H))$ and their respective derivatives $W'(x)$ and $W'_{i,j}(x)$ tend to 0 in norm when $x \mapsto +\infty$. Let $0 < \delta < 2\mathcal{E}/3$ and $x_0 \geq a$ so that $\|W(x)\|_{\mathcal{L}(H)} \leq \mathcal{E} - 3\delta/2$ and $\|W_{i,j}(x)\|_{\mathcal{L}(H)} \leq \delta/2$ for all (x,i,j), $x \geq x_0$.

Denote this time

$$\begin{aligned} G(x) &= \sum_{i=1}^N \left(-\|\Phi_i'(x)\|_H^2 + \langle \Phi_i(x), (p_\perp^2 - \mathcal{E}x + \epsilon_i + W(x)) \cdot \Phi_i(x) \rangle_H \right) \\ &\quad + \sum_{i,j=1}^N \langle W_{i,j}(x) \cdot \Phi_i(x), \Phi_j(x) \rangle_H. \end{aligned}$$

We have

$$-G'(x) = \sum_{i=1}^{N} \langle \Phi_i(x), (\mathcal{E} - W'(x)) \cdot \Phi_i(x) \rangle_H - \sum_{i,j=1}^{N} \langle W'_{i,j}(x) \cdot \Phi_i(x), \Phi_j(x) \rangle_H.$$

There comes

$$\forall x \geq x_0 \qquad - G'(x) \geq \delta \, g(x)$$

and thus

$$\forall x \geq x_0 \qquad G(x) \geq \delta \int_x^{+\infty} g(x) \, dx + c$$

As $\frac{G(x)}{x} \in L^1(]x_0, +\infty[)$, $c = 0$ and therefore

$$\forall x \geq x_0 \qquad G(x) \geq \delta \int_x^{+\infty} g(x) \, dx$$

which enables us to resume the proof by Avron and Herbst (cf [224] and Section 5.2.2). $\diamondsuit$

The extension of this proof to some other classical real or complex Hartree-Fock type models is straightforward.

5.2.4 Remarks on the non-existence proof

We wish to make a few comments on the above result. Let us come back to the equation considered by Avron and Herbst:

$$-\Delta u + V u - x u = 0.$$

The proof of non-existence of bound states, that we have mimicked above, makes use of the behaviour of the *derivative* of the potential V with respect to the coordinate x along the electric field: if for instance V is bounded but $\frac{\partial V}{\partial x}$ has large deviations, the above proof does nos allow to conclude. For example, let us consider $V(x, y, z) = \frac{\sin(x^2)}{\sqrt{1+|x|}}$. This potential does not fall into the scope of our proof. Unfortunately, we do not know how to extend the proof by Avron and Herbst to cover such situations. However, we wish to draw the reader's attention on the following point. If we restrict ourselves to considering positive solutions, then it is possible to prove a non-existence result that covers much a wider class of potentials that the ones considered so far. Indeed a variational argument allows us to prove

Lemma 2. *Let us consider the system*

$$(II) \begin{cases} -\Delta u + \mathcal{V} u = 0 & \text{on } \mathbb{R}^3 \\ u > 0 & \text{on } \mathbb{R}^3 \end{cases}$$

with $\mathcal{V} \in L^q_{loc}$ *for some* $q \geq 6/5$ *and so that*

$$\exists\,(R_n) \quad R_n > 0 \quad \exists\,(y_n) \quad / \qquad R_n^2 \operatorname*{ess\ sup}_{B_{R_n}(y_n)} \mathcal{V} \to -\infty. \tag{46}$$

Then the system (II) *has no solution in* $H^1_{loc}(\mathbb{R}^3)$*.*

Before we give the simple proof of this lemma, we would like to mention that, so far as we know, results of non-existence of positive solutions are rather seldom. Here we consider a rather simple case when the potential (at least in some well chosen areas of $\mathbb{R}^3$) goes to $-\infty$ as $|x| \to +\infty$, and we obtain that the only positive solution is trivial, only by assuming the local integrability of the solution and its first derivative. If the potential does not go to $-\infty$, but still does not go fast enough to zero at infinity, the situation is less simple, and a standard result is that if $\mathcal{V} \in L^{3/2}(\mathbb{R}^3)$ there is no solution u to (II) (see [203]). Also in the framework of Quantum Mechanics we refer the reader to [63], where various conditions on the behaviour of the potential at infinity are considered. More generally, this question is connected to the interesting and difficult question of existence of bound states for Schrödinger operators with a potential that does not vanish at infinity.

Remark 8: Note that when we get rid of the assumption $u \geq 0$, results of non-existence are even more seldom: we only are aware of the result by Avron and Herbst [224] (and its extension to the N-body problem in [230]) and of the virial theorem (see [54]). $\diamondsuit$

Proof of Lemma 2. Denote $\lambda_1 > 0$ the first eigenvalue of the operator $-\Delta$ on $B_1(0)$ with the Dirichlet condition $u = 0$ on the boundary $S_1(0)$. Let $\phi_1 > 0$ be the positive eigenvector associated with λ_1. As a consequence of the strong maximum principle, ϕ_1 also satisfies $\frac{\partial \phi_1}{\partial \nu} < 0$ on $S_1(0)$ (ν denotes the outward pointing normal). Denote $\phi_1^{(n)}(x) = \phi_1((x - y_n)/R_n)$. The function $\phi_1^{(n)}$ is the first eigenvector of the operator $-\Delta$ on $B_{R_n}(y_n)$ with the Dirichlet condition $u = 0$ on the boundary $S_{R_n}(y_n)$ associated with the eigenvalue λ_1/R_n^2. Suppose that there exists a solution $u \in H^1_{loc}$ of (II). As $\phi_1^{(n)}$ and u are positive on $B_{R_n}(y_n)$, we have

$$\begin{aligned} 0 &= \int_{B_{R_n}(y_n)} (-\Delta u + \mathcal{V} u)\phi_1^{(n)} \\ &\leq \int_{B_{R_n}(y_n)} (-\Delta \phi_1^{(n)}) u + \int_{S_{R_n}(y_n)} \frac{\partial \phi_1^{(n)}}{\partial \nu} u + \int_{B_{R_n}(y_n)} \mathcal{V} u \phi_1^{(n)} \end{aligned}$$

$$\leq \frac{1}{R_n^2}(\lambda_1 + R_n^2 \operatorname{ess} \sup_{B_{R_n}(y_n)} \mathcal{V}) \int_{B_{R_n}(y_n)} \phi_1^{(n)} u$$

and thus $\lambda_1 \geq -R_n^2 \operatorname{ess} \sup_{B_{R_n}(y_n)} \mathcal{V}$, which contradicts hypothesis (46). $\diamondsuit$

5.3 On "states" computed by Quantum Calculation programs

All Quantum Calculation programs offer to compute the "Hartree-Fock ground-state" of a molecular system subjected to a uniform external electric field. Having regard to our result of non-existence, that seems, at first sight, irrelevant.

We can easily understand the reason why these programs may converge, for they actually minimize the Hartree-Fock energy over the unit ball of a *finite dimensional* vector space (of linear combinations of Slater or Gaussian functions). This problem is obviously compact in the usual sense, and the minimum is thus always achieved. The question is that of the intrinsic nature of the result obtained by such a calculation. On the one hand, it is clear that the computed energy can be made as low as one wish by choosing an appropriate finite basis. On the other hand, it is reasonable to think, though this is not proved at the present time, that the particular finite basis function sets considered by the chemists, which consist of Slater or Gaussian functions that are centered on the nuclei (or on "chemical bonds"), force the electrons to stay close to the nuclei, and prevent them from tunnelling through the potential barrier separating the potential wells created by the nuclei from the regions of large x where the electrostatic potential is highly negative. The so-obtained numerical result may therefore have an intrinsic nature which might be related to some resonance state.

We underline that our non-existence result that claims that, for Hartree-Fock models, it is impossible to bind nuclei and electrons together under a uniform external electric field, is only in *apparent* contradiction with the calculations performed by the Chemists. It only shows that an additional mathematical study is necessary to make the situation clear.

6 Appendix

Let $v \in H^1(\mathbb{R}^3)$. Let us prove that $x \mapsto T_v(x)$ is continuous (and even Lipschitz) from $\mathbb{R}$ into $H = L^2(\mathbb{R}^2)$. Let $v \in S(\mathbb{R}^3)$ and $(x_1, x_2) \in \mathbb{R} \times \mathbb{R}$. Denote $\hat{v}^1$ the Fourier transform of v with respect to the first coordinate. It comes

$$
\begin{aligned}
&\|T_v(x_2) - T_v(x_1)\|^2_{L^2(\mathbb{R}^2)} \\
&= \int_{\mathbb{R}^2} (v(x_2,y,z) - v(x_1,y,z))^2 \, dy \, dz \\
&= \int_{\mathbb{R}^2} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \hat{v}^1(\xi,y,z)(e^{i\xi x_2} - e^{i\xi x_1}) \, d\xi \right)^2 \, dy \, dz \\
&= \int_{\mathbb{R}^2} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \hat{v}^1(\xi,y,z)(1+|\xi|^2)^{1/2} (\frac{e^{i\xi x_2} - e^{i\xi x_1}}{(1+|\xi|^2)^{1/2}}) \, d\xi \right)^2 \, dy \, dz \\
&\leq \left(\int_{\mathbb{R}^3} |\hat{v}^1|^2(\xi,y,z)(1+|\xi|^2) \, d\xi \, dy \, dz \right) \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{|e^{i\xi x_2} - e^{i\xi x_1}|^2}{1+\xi^2} \, d\xi \right) \\
&\leq \|v\|^2_{H^1(\mathbb{R}^3)} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{sin^2 t}{t^2} \, dt \right) |x_2 - x_1|^2.
\end{aligned}
$$

Thus there exists $A > 0$ so that $\forall v \in S(\mathbb{R}^3)$ $\forall (x_1,x_2) \in \mathbb{R} \times \mathbb{R}$,

$$
\|T_v(x_2) - T_v(x_1)\| \leq A \|v\|_{H^1(\mathbb{R}^3)} |x_2 - x_1|.
$$

As for x fixed, $v \mapsto T_v(x)$ is continuous from $H^1(\mathbb{R}^3)$ into H, and as $S(\mathbb{R}^3)$ is dense in $H^1(\mathbb{R}^3)$, we conclude that

$$
\forall v \in H^1(\mathbb{R}^3) \ \forall (x_1,x_2) \in \mathbb{R} \times \mathbb{R} \ \|T_v(x_2) - T_v(x_1)\| \leq A \|v\|_{H^1(\mathbb{R}^3)} |x_2 - x_1|.
$$

Let us now consider $v \in H^2(\mathbb{R}^3)$. We will prove that $T_v \in C^1(\mathbb{R}, L^2(\mathbb{R}^2))$ and $T_v' = T_{\frac{\partial v}{\partial x}}$.
Let $v \in S(\mathbb{R}^3)$ and $(x_1,x_2) \in \mathbb{R} \times \mathbb{R}$ with $x_1 \neq x_2$.

$$
\begin{aligned}
&\| \frac{1}{x_2 - x_1} (T_v(x_2) - T_v(x_1)) - T_{\frac{\partial v}{\partial x}}(x_1) \|^2_H \\
&= \int_{\mathbb{R}^2} \left(\frac{v(x_2,y,z) - v(x_1,y,z)}{x_2 - x_1} - \frac{\partial v}{\partial x}(x_1) \right)^2 \, dy \, dz \\
&= \int_{\mathbb{R}^2} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \hat{v}^1(\xi,y,z) (\frac{e^{i\xi x_2} - e^{i\xi x_1}}{x_2 - x_1} - i\xi e^{i\xi x_1}) \, d\xi \right)^2 \, dx \, dy \\
&= \int_{\mathbb{R}^2} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \hat{v}^1(\xi,y,z)(1+\xi^2) (\frac{\frac{e^{i\xi x_2} - e^{i\xi x_1}}{x_2 - x_1} - i\xi e^{i\xi x_1}}{1+\xi^2}) \, d\xi \right)^2 \, dx \, dy \\
&\leq \left(\int_{\mathbb{R}^3} |\hat{v}^1|^2(\xi,y,z)(1+\xi^2)^2 \, d\xi \, dy \, dz \right) \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{|\frac{e^{i\xi x_2} - e^{i\xi x_1}}{x_2 - x_1} - i\xi e^{i\xi x_1}|^2}{(1+|\xi|^2)^2} \, d\xi \right) \\
&\leq \alpha^2(x_1,x_2) \ \|v\|^2_{H^2(\mathbb{R}^3)}
\end{aligned}
$$

with

$$
\alpha(x_1,x_2) = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{|\frac{e^{i\xi x_2} - e^{i\xi x_1}}{x_2 - x_1} - i\xi e^{i\xi x_1}|^2}{(1+|\xi|^2)^2} \, d\xi \right)^{1/2}.
$$

For x fixed, $v \mapsto (T_v(x), T_{\frac{\partial v}{\partial x}}(x))$ is continuous from $H^2(\mathbb{R}^3)$ on $H \times H$. Besides $S(\mathbb{R}^3)$ is dense in $H^2(\mathbb{R}^3)$. Therefore

$\forall v \in H^1(\mathbb{R}^3) \quad \forall (x_1, x_2) \in \mathbb{R} \times \mathbb{R} \ / \ x_1 \neq x_2$,

$$\|\frac{1}{x_2 - x_1}(T_v(x_2) - T_v(x_1)) - T_{\frac{\partial v}{\partial x}}(x_1)\|_H \leq \alpha(x_1, x_2)\|v\|_{H^2(\mathbb{R}^3)}.$$

There remains to prove that for $x_1 \in \mathbb{R}$, $\alpha(x_1, x_2)$ tends to zero as x_2 goes to x_1. Let $x_1 \in \mathbb{R}$. Let us consider a real sequence $(x_2^{(n)})_{n \in \mathbf{N}}$ which converges to x_1. Denote

$$f_n(\xi) = \frac{\left| \frac{e^{i\xi x_2^{(n)}} - e^{i\xi x_1}}{x_2^{(n)} - x_1} - i\xi e^{i\xi x_1} \right|^2}{(1 + |\xi|^2)^2}.$$

We see that

- $\forall \xi \in \mathbb{R} \quad \lim_{n \to +\infty} f_n(\xi) = 0$,
- $\forall \xi \in \mathbb{R} \quad |f_n(\xi)| \leq \frac{4}{1+\xi^2}$.

By dominated convergence $\lim_{n \to +\infty} \alpha(x_1, x_2^n) = 0$.

Finally if $v \in H^2(\mathbb{R}^3)$, it is clear that for all $x_0 \in \mathbb{R}$, $\frac{\partial}{\partial y}(T_v(x_0)) = T_{\frac{\partial v}{\partial y}}(x_0)$ and that $\frac{\partial}{\partial z}(T_v(x_0)) = T_{\frac{\partial v}{\partial z}}(x_0)$ (it is true for $v \in D(\mathbb{R}^3)$; we conclude with a density argument).

Chapitre 4

Analyse mathématique du modèle de Hartree-Fock non adiabatique

Ce dernier chapitre reproduit un article écrit avec C. Le Bris, à paraître dans *Mathematical Models and Methods in Applied Sciences* [72].

Nous montrons que le problème de Cauchy global pour un modèle de Chimie Quantique moléculaire est bien posé. Le système que nous étudions couple d'une part les équations de Hartree-Fock dépendantes du temps qui décrivent l'évolution de la configuration électronique de la molécule, et d'autre part les équations de la dynamique Newtonienne qui régissent le mouvement des noyaux. On utilise les techniques de semi-groupes pour traiter l'évolution et un argument de point fixe pour traiter le couplage. Le même problème est ensuite étudié en présence d'un champ électrique dépendant du temps.

1 Introduction

Most of the calculations performed in Quantum Chemistry at present are devoted to solving (an approximation of) the *time-independent* Schrödinger equation. Many interesting extremely accurate results can be obtained in this manner such as the calculation of the ground state of a molecule containing several hundreds of electrons along with its electronic or vibrational spectrum.

However, such an approach is most often inadequate to study dynamic phenomena such as chemical reactions and it is then necessary to resort to the *time-dependent* Schrödinger equation. As in the stationary setting, directly tackling the numerical solving of the Schrödinger equation for computing a chemical system, even a small system like a water molecule, remains out of the scope of the computers available at present and most probably in the near future. Consequently, efficient approximations are needed. Our purpose in this article is to investigate the well-posedness of the Cauchy problem associated with one of these approximations, namely a time-dependent electronic Hartree-Fock dynamics coupled with a classical nuclear dynamics of Hellman-Feynman type. In our opinion, this model, or similar models which share the same mathematical features, are about to play an important role in Quantum Chemistry calculations.

Having briefly recalled some general mathematical properties of the Cauchy problem associated with the time-dependent Schrödinger equation in a general setting we present in Section 2 a few techniques used to approximate this equation in the specific framework of Quantum Chemisty. In particular, we introduce and compare the adiabatic and the non-adiabatic approximations which both allow one to treat separately the motion of the nuclei and that of the electrons. We also present the time-dependent Hartree-Fock approximation which permits one to deal with the electronic motion in the non-adiabatic approximation.

In Section 3, we consider (for the sake of simplicity) a Helium atom (consisting of one nucleus and two electrons), and we write up for this system the Cauchy problem associated with a non-adiabatic approximation of the Schrödinger equation in which the electrons obey the time-dependent Restricted Hartree-Fock equations and in which the nuclear-electron interaction is of Hellman-Feynman type. The system we are concerned with is thus the following:

$$\left\{\begin{array}{l} i\dfrac{\partial\phi}{\partial t}(t,x) = -\Delta\phi(t,x) + V(x-\bar{x}(t))\phi(t,x) + \left(|\phi|^2 \star \dfrac{1}{|x|}\right)(t,x)\phi(t,x) \\ m\dfrac{d^2\bar{x}}{dt^2}(t) = \langle \phi(t)|\nabla V(\cdot - \bar{x}(t))|\phi(t)\rangle \\ \phi(0,\cdot) = \phi^0, \quad \bar{x}(0) = \bar{x}^0, \quad \dfrac{d\bar{x}}{dt}(0) = \bar{v}^0, \end{array}\right.$$

where $V(x) = -\frac{2}{|x|}$. Our main result is the proof of the well-posedness of this Cauchy problem, i.e. the global existence and uniqueness of the solution $(\phi, \bar{x})$ in the class

$$X = (C^1([0,+\infty[, L^2(\mathbb{R}^3)) \cap C^0([0,+\infty[, H^2(\mathbb{R}^3))) \times C^2([0,+\infty[, \mathbb{R}^3),$$

provided $\phi^0 \in H^2(\mathbb{R}^3)$. We have based our proof on semigroup techniques which are perfectly adapted when looking for strong solutions. We have not found it necessary to try to weaken the regularity of the initial electronic state because the assumption $\phi^0 \in H^2(\mathbb{R}^3)$ does not seem restrictive to us from a physical point of view (let us recall that, in particular, stationary electronic Hartree-Fock states have such a regularity). The local existence (Section 3.2) is established by the Schauder fixed point theorem, using in particular some properties of the propagator for the family of linear

Hamiltonians $-\Delta + V(\cdot - \bar{x}(t))$ proved in a paper by Yajima (*see* [109]). The uniqueness (Section 3.3), which is obtained by the Gronwall Lemma, is based on estimates for the norm of the electronic wave function in the Lorentz space $L^{3,\infty}$. Finally, the global existence follows from the charge and energy conservations. We have chosen here not to present the simplest proof, but one which treats the three fundamental difficulties, namely the non-local nonlinearity $(|\phi|^2 \star \frac{1}{|x|})\phi$, the Coulomb singularity carried by the nuclear motion and the nonlinear coupling between the electronic and nuclear dynamics, with general techniques. Consequently, it is important to note that our proof and our principal result can both be extended to any molecular system containing a finite number of electrons and nuclei modelled by the electronic Hartree-Fock equations coupled with a classical Hellman-Feynman type nuclear dynamics.

In Section 4, we extend the global existence and uniqueness result established in Section 3 to the case when the molecular system under study is subjected to a time-dependent uniform electric field. The results obtained in the final section can be seen as a step towards the mathematical understanding of an evolving domain in Chemistry: the optimal laser control of chemical reactions. This technique has just emerged a few years ago. It consists in controlling the behavior of chemical systems (described by the Schrödinger equation), the control parameter being the electric field generated by lasers. Technical capabilities available at the present time allow one to produce ultrafast modulations of the amplitude and phase of laser pulses so that efficient control can be achieved. This is confirmed by various theoretical studies. Moreover, experimental evidence of laser control of simple chemical reactions has been published. We refer the reader to [346] and [362] and to the references therein. The numerical search for optimal control is only conceivable for *approximations* of the Schrödinger equation such as that studied in this article. The result we obtain in Section 4 ensures the well-posedness of the evolution equation for a large class of control parameters. Therefore, we are preparing some ground work in order to tackle the control issues in future studies.

2 Approximations of the time-dependent Schrödinger equation for molecular systems

The time-dependent Schrödinger equation in its general form reads

$$i\frac{\partial\psi}{\partial t} = H(t)\,\psi,$$

where for any t, the Hamiltonian $H(t)$ is a self-adjoint linear operator acting on the Hilbert space of the physical states, here denoted by $\mathcal{H}$, and the wave function $\psi(t)$ is an element of $\mathcal{H}$ of norm one. This equation completely describes the evolution of the quantum system under consideration.

2.1 General setting

Let us begin this Section with a brief overview of some mathematical results known to this day on the time-dependent Schrödinger equation in this general setting. If the system is isolated, the Hamiltonian $H(t)$ is independent on the variable t. In this case, the well-posedness of the Cauchy problem

$$\begin{cases} i\dfrac{\partial\psi}{\partial t} = H\,\psi, \\ \psi(0) = \psi^0, \end{cases}$$

with $\psi^0 \in \mathcal{H}$ is guaranteed by the Stone's theorem. More precisely, the evolution of the system is governed by a group of unitary operators on $\mathcal{H}$, the so-called propagator $(U(t,s))_{(t,s)\in\mathbb{R}^2}$, which satisfies

$$\psi(t) = U(t,s)\psi(s), \quad \text{for all } (t,s) \in \mathbb{R}^2,$$

and enjoys the following properties:

1. $U(t,s)\,U(s,r) = U(t,r)$ for all $(t,s,r) \in \mathbb{R}^3$;
2. $U(t,s)$ is unitary on $\mathcal{H}$ for all $(t,s) \in \mathbb{R}^2$ and $(t,s) \mapsto U(t,s)$ is strongly continuous from $\mathbb{R}^2$ to $\mathcal{L}(\mathcal{H})$;
3. denoting by D the domain of the operator H, $U(t,s) \in \mathcal{L}(D)$ for all $(t,s) \in \mathbb{R}^2$ and $(t,s) \mapsto U(t,s)$ is strongly continuous from $\mathbb{R}^2$ to $\mathcal{L}(D)$;
4. the equalities $i\frac{dU(t,s)}{dt} = H\,U(t,s)$ and $i\frac{dU(t,s)}{ds} = -U(t,s)\,H$ hold strongly as equalities between operators from D to $\mathcal{H}$.

From now on, we denote by $\mathcal{L}(E)$ the vector space of bounded linear maps from a normed vector space E onto itself. In view of the time-invariance, we have in addition in this case $U(t,s) = U(t-s) = e^{-i(t-s)H}$.

On the other hand, when the Hamiltonian explicitly depends on t, which happens in particular when an external time-dependent electric field is turned on, the existence of a propagator may be difficult to establish. A few general results exist, in particular the Kato's theorem [45], but they cannot be used in all cases. For instance, for $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^3)$ and $H(t) = -\Delta + V + \mathcal{E}(t)\cdot x$ with $V(x) = -\frac{Z}{|x|}$ (a particle in a fixed Coulomb potential subjected to a time-dependent electric field $\mathcal{E}(t)$) the Kato's theorem permits to conclude *provided* the time-dependent part of the potential is regular enough, which in the above setting means $t \mapsto \mathcal{E}(t)$ is continuous [317]. On the contrary, it is not sufficient to conclude for $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^3)$ and $H(t) = -\Delta + V + W(t)$ with $V(x) = -\frac{Z}{|x|}$ and $W(t,x) = \frac{1}{|x-\bar{x}(t)|}$ (which for instance models a particle placed in a fixed attractive Coulomb potential V and interacting with a moving charged particle through the interaction potential W) because of the singularity of the time-dependent potential. In this latter situation, which occurs for example in the study of collision processes, the existence of the propagator may be established either as in [108] by locally deforming the set of coordinates so that the moving particle (thus the singularity) remains fixed in this frame (let us note that such an approach allows one to conclude only when the time-dependent part of the potential is of the general form $W(t,x) = W(x - \bar{x}(t))$), or as in [109] by resorting to $L^p - L^q$ estimates provided the time-dependent part of the potential is not too singular (the Coulomb singularity being convenient in $\mathbb{R}^3$).

Let us now turn to the specific framework of Quantum Chemistry. We consider a chemical system consisting of M nuclei and of N electrons. Denoting by m_k the mass of the k-th nucleus and z_k its charge, the "exact" non-relativistic Hamiltonian reads

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

The first term in the Hamiltonian H represents the kinetic energy of the nuclei, the second term that of the electrons, the third term the attraction between electrons and nuclei, the fourth and the fifth terms the interelectronic and the internuclear repulsions respectively. The units used for writing this Hamiltonian are the so-called atomic units, which are the most widespread in Quantum Chemistry: in this unit system, the Planck constant $\hbar$, the mass of the electron, the elementary charge and the factor $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ are all set to one (ϵ_0 denotes the dielectric constant of the vacuum). The space of the physical states reads

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_n \otimes \mathcal{H}_e, \quad \text{with } \mathcal{H}_e = \bigwedge_{i=1}^{N} L^2(\mathbb{R}^3 \times \{|+\rangle, |-\rangle\}, \mathbb{C}),$$

where $\mathcal{H}_n$ and $\mathcal{H}_e$ denote respectively the subspaces of the nuclear and electronic wave functions. The expression of $\mathcal{H}_n$ depends on the nature of the nuclei (*see* section 1.2, chapter 1). In particular, it takes into account the indicernibility or more precisely the fermionic or bosonic nature of nuclei of same nature (same number of protons and of neutrons). From a purely theoretical point of view, the "exact" Cauchy problem for such a chemical system is well-posed from the Stone's theorem because of the self-adjointness of the

Hamiltonian (*see* [52]). However, for chemical systems made up of more than two or three particles, this problem is of too much a large size to be directly tackled by standard numerical methods and it is then necessary to approximate it.

2.2 The adiabatic approximation

A standard approximation method is the so-called adiabatic approximation. Briefly speaking, it consists in getting rid of the fast dynamics of the electrons by assuming that at any time the electrons are in the electronic ground state, which of course depends on the time *via* the nuclear coordinates (for the sake of completeness, let us however mention that in a few studies the adiabatic approximation means that the electrons remain in the k-th excited state, k being independent of time; we shall only deal here with the ground state). More precisely, the nuclei are assumed to interact with the electrons through the potential

$$U(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) = \inf \left\{ \langle \psi_e, H_e(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) \cdot \psi_e \rangle, \quad \psi_e \in \mathcal{H}_e, \ \|\psi_e\| = 1 \right\} \quad (2)$$

where H_e denotes the electronic Hamiltonian

$$H_e(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) = -\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} \Delta_{x_i} - \sum_{i=1}^{N} \sum_{k=1}^{M} \frac{z_k}{|x_i - \bar{x}_k(t)|} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{1}{|x_i - x_j|}.$$

Next, the nuclear motion is treated either as a quantum problem

$$i \frac{\partial \psi_n}{\partial t} = H_n \psi_n$$

with

$$H_n = -\sum_{k=1}^{M} \frac{1}{2\, m_k} \Delta_{\bar{x}_k} + U(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) + \sum_{1 \leq k < l \leq M} \frac{z_k\, z_l}{|\bar{x}_k - \bar{x}_l|},$$

or as a semi-classical problem, or also, which is most frequently the case, as a classical problem. In the last case, the system reads

$$(A) \left\{ \begin{array}{l} m_k \dfrac{d^2 \bar{x}_k}{dt^2}(t) = -\nabla_{\bar{x}_k} \left(U(\bar{x}_1(t), \cdots, \bar{x}_M(t)) + \displaystyle\sum_{1 \leq l < m \leq M} \frac{z_l\, z_m}{|\bar{x}_l - \bar{x}_m|} \right) \\ U(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) = \inf \left\{ \langle \psi_e, H_e(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) \cdot \psi_e \rangle, \quad \psi_e \in \mathcal{H}_e, \ \|\psi_e\| = 1 \right\} \end{array} \right.$$

Let us remark that the adiabatic approximation is in fact the generalization of the Born-Oppenheimer approximation to a time-dependent setting (*see* [138] for details).

In practice, the minimization problem (2) has to be approximated, as in the time-independent case, by one of the standard (Hartree-Fock [14] or

Density Functional [9]) method. However, problem (A) remains very time-consuming since a time-independent minimization problem has to be solved for each time step in order to compute ∇U. A possibility is to make an additional approximation first introduced by Car and Parrinello [305]: it consists in replacing the minimization problem by a fictitious (non-physical) electronic dynamics which makes the electronic wave function evolve in the neighbourhood of the adiabatic state. From a mathematical point of view, the Car-Parrinello method is investigated in [69].

2.3 A non-adiabatic approximation

Unfortunately, the adiabatic approximation is only valid under some physical assumptions for which we refer to [138]. In particular, when the electrons do not stay in a well-defined Born-Oppenheimer energy surface, this approximation cannot be used. This is the case for instance when a time-dependent electric field in turned on since this perturbation induces *a priori* transitions in the electronic spectrum.

In order to deal with such situations, the following approximation method is often used. Firstly, the nuclei are considered as classical point particles. In the sequel, this is refered to as the point nuclei approximation rather than, as often in Chemistry as the Born-Oppenheimer approximation, since, as underlined above, this is in fact the adiabatic approximation which is a direct extension of the original idea of Born and Oppenheimer. However, the physical justification of both the point nuclei and the Born-Oppenheimer approximations comes from the fact that nuclei are much heavier than electrons: the ratio is around 1836 for the hydrogen nucleus, and is greater than 10^4 for most of the atoms encountered in Chemistry. Consequently, the quantum nature of the nuclei can be neglected with good reason in most applications (let us recall that the tunnel effect transfer probability of a particle facing a potential barrier decreases exponentially with the mass of the particle). The point nuclei approximation is almost always valid in Chemistry (except for instance for studying specifically quantum phenomena involving nuclei as proton transfer by tunnel effect) and is therefore almost always used: the state of the system is then described at time t by

$$\left(\left\{\bar{x}_k(t), \frac{d\bar{x}_k}{dt}(t)\right\}_{1\leq k\leq M}, \psi_e(t)\right) \in \mathrm{I\!R}^{6M} \times \bigwedge_{i=1}^{N} L^2(\mathrm{I\!R}^3 \times \{|+\rangle, |-\rangle\}, \mathbb{C}),$$

where $\bar{x}_k(t)$ and $\frac{d\bar{x}_k}{dt}(t)$ denote respectively the position and the speed of the k-th nuclear at time t and where $\psi_e(t)$ denotes the electronic wave function at time t. The motion of the electrons is controlled by the electronic Schrödinger equation

$$i\,\frac{\partial\psi_e}{\partial t} = H_e(t)\,\psi_e, \tag{3}$$

where the electronic Hamiltonian reads

$$H_e(t) = -\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2}\Delta_{x_i} - \sum_{i=1}^{N}\sum_{k=1}^{M} \frac{z_k}{|x_i - \bar{x}_k(t)|} + \sum_{1\leq i<j\leq N} \frac{1}{|x_i - x_j|}$$

Notice that $H_e(t)$ acts on the electronic variables only; the nuclear coordinates $\bar{x}_k(t)$ are parameters. In some applications, the integration time scale of (3) is very small (say 10^{-15} s) and the motion of the nuclei can therefore be neglected: the nuclei remain fixed and the only equation to be solved is equation (3). In other applications, the motion of the nuclei play a crucial role. It is of course the case in chemical reactions. Such situations are most often described by the system consisting of (3) together with

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

where

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

and $\rho(t,x) = N \int_{\mathbb{R}^{3(N-1)}} |\psi_e|^2(t,x,x_2,\cdots,x_N)\, dx_2 \cdots dx_N$ denotes the electronic density. The above two equations mean that each nucleus moves according to the Newton dynamics in the electrostatic potential created by the other nuclei and by the mean electronic density ρ. The term of electronic origin appearing in W is called the Hellman-Feynman potential; its expression is connected with the Ehrenfest Theorem (*see* [17] and also [303] for a mathematical argument).

The point nuclei approximation enables one to deal with the nuclear part of the system. Now, as in the time-independent setting, the electronic Schrödinger equation cannot be solved directly and additional approximations are necessary. We have chosen here to focus on the Hartree-Fock method which we briefly present here in a spinless context to simplify, so that here $\mathcal{H}_e = \bigwedge_{i=1}^{N} L^2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C})$. Taking the spin into account make the notations more cumbersome but does not add any mathematical issue.

The Hartree-Fock approximation is of variational nature: it consists in forcing the wave function to move on the manifold

$$\mathcal{S}_N = \left\{ \psi_e(x_1, \cdots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\phi_i(x_j)), \quad \phi_i \in H^1(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}), \int_{\mathbb{R}^3} \phi_{\rm i} \cdot \phi_{\rm j}^* = \delta_{\rm ij} \right\}$$

of $\mathcal{H}_e$ and in replacing equation (3) by the stationarity condition for the action

$$\int_0^T \langle \psi_e(t), (i\partial_t \psi_e(t) - H_e(t)\psi_e(t)) \rangle\, dt.$$

The associated Euler-Lagrange equations [24] read

$$i\frac{\partial \phi_i}{\partial t} = \bar{H}_\Phi \phi_i + \sum_{j=1}^{N} \lambda_{ij}\phi_j$$

where $\bar{H}_\Phi$ is the Hartree-Fock Hamiltonian

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

and where the matrix $(\lambda_{ij}(t))$ is hermitian for any t. We draw the reader's attention on the fact that this approximation, which can be interpreted as a mean field approximation, has created nonlinearity: indeed the Hartree-Fock Hamiltonian depends on the electronic wave function. Contrary to what is often claimed in the Chemical literature, the $\lambda_{ij}(t)$ should not be interpreted as Lagrange multiplier associated with the constraints $\int_{\mathbf{R}^3} \phi_i \phi_j^* = \delta_{ij}$ (these constraints are automatically propagated by the dynamics because of the self-adjointness of the Hartree-Fock Hamiltonian), but rather as degrees of freedom associated with the gauge invariance $\phi_i(t) \longrightarrow U_{ij}(t)\phi_j(t)$ for any regular unitary $N \times N$ matrix valued function $t \mapsto U(t)$. In particular, this gauge invariance can be used to set the $\lambda_{ij}(t)$ to zero for all t so that the above system can be transformed into the simpler one

$$i\frac{\partial \phi_i}{\partial t} = \bar{H}_\Phi \phi_i. \tag{4}$$

Let us notice that the usual time-independent Hartree-Fock equations can be easily deduced from (4), like the time-independent Schrödinger equation is deduced from the time-dependent Schrödinger equation: indeed, let us search solutions of the form $\phi_i(t,x) = \phi_i(x)e^{-i\,\epsilon_i\,t}$; we thus obtain

$$\bar{H}_\Phi \cdot \phi_i = \epsilon_i \phi_i.$$

The time-independent Hartree-Fock method is a basic tool in Quantum Chemistry (*see* [14, 21, 24, 34] or any textbook of Quantum Chemistry). It has been deeply studied from a mathematical point of view, notably by Lieb and Simon [99] and Lions [101]. The time-dependent Hartree-Fock model has also been mathematically studied by Chadam and Glassey who proved in [79] the well-posedness of the Cauchy problem for fixed nuclei. Clearly, this assumption is too restrictive for the study of chemical reactions. Our first purpose consists in extending the Chadam and Glassey's result by including the nuclear dynamics into the evolution system.

The system under study couples the electronic Hartree-Fock evolution equation with the Hellman-Feynmann nuclear dynamics and reads:

$$
(I)\left\{\begin{array}{l}
i\dfrac{\partial\phi_i}{\partial t}=-\dfrac{1}{2}\Delta\phi_i-\displaystyle\sum_{k=1}^{M}\frac{z_k}{|\cdot-\bar{x}_k(t)|}\phi_i+\left(\sum_{j=1}^{N}|\phi_j|^2\star\frac{1}{|x|}\right)\phi_i-\sum_{j=1}^{N}\left(\phi_j^*\phi_i\star\frac{1}{|x|}\right)\phi_j\\
m_k\dfrac{d^2\bar{x}_k}{dt^2}(t)=-\nabla_{\bar{x}_k}W(t;\bar{x}_1(t),\cdots\bar{x}_M(t))\\
\phi_i(0)=\phi_i^0,\quad \bar{x}_k(0)=\bar{x}_k^0,\quad \dfrac{d\bar{x}_k}{dt}(0)=\bar{v}_k^0.
\end{array}\right.
$$

with

$$
W(t;\bar{x}_1,\cdots\bar{x}_M)=-\sum_{k=1}^{M}\sum_{i=1}^{N}\langle\phi_i(t)|\frac{z_k}{|\cdot-\bar{x}_k|}|\phi_i(t)\rangle+\sum_{1\le k<l\le M}\frac{z_k\,z_l}{|\bar{x}_k-\bar{x}_l|}.
$$

Let us notice that in calculations on large biological systems, the chemical system under consideration is sometimes split into two parts, the first one being computed with Quantum Mechanics, the other one with Classical Mechanics. The so-obtained systems are of the same nature as system (I) and therefore the results we obtain below also apply to them.

Our first purpose is to show that this Cauchy problem is well-posed, i.e. that system (I) has a unique global solution in a functional space to be made precise below, provided the ϕ_i^0 are chosen regular enough. This is the purpose of the next section. As far as we know, this problem has not yet been investigated.

3 The Cauchy problem for the isolated molecular system

In the sequel, L^p, $L^{p,r}$, H^s, and $C^{k,\alpha}$ without any additional argument denote respectively the Lebesgue, Lorentz, Sobolev, and Hölder spaces of $\mathbb{C}$-valued functions on $\mathbb{R}^3$. We also denote by C_u any real nonnegative universal constant (independent on the parameters of the problem) and by C_0 any real nonnegative constant depending on the parameters of the problem and in particular on the initial data.

For the sake of simplicity, the proofs presented in this section are performed on the example of the Helium atom (one nucleus and two electrons) in the Restricted Hartree-Fock formalism [14, 21, 24, 34]. However, it is important to note that our argument goes through *mutatis mutandis* in order to conclude for a system consisting of a finite number of nuclei and electrons in the Restricted or Unrestricted Hartree-Fock approximation [14, 21, 24, 34]. In addition, we have rescaled the mass unit so that $m_e = 2$, in order to eliminate the factor $\frac{1}{2}$ in front of the Laplacian in the electronic Hamiltonian. The evolution equations under consideration thus reduce to

$$
(II) \begin{cases} i\dfrac{\partial\phi}{\partial t}(t,x) = -\Delta\phi(t,x) + V(x-\bar{x}(t))\phi(t,x) + \left(|\phi|^2 \star \dfrac{1}{|x|}\right)(t,x)\phi(t,x) \\ m\dfrac{d^2\bar{x}}{dt^2}(t) = \langle\phi(t)|\nabla V(\cdot - \bar{x}(t))|\phi(t)\rangle \\ \phi(0) = \phi^0, \quad \bar{x}(0) = \bar{x}^0, \quad \dfrac{d\bar{x}}{dt}(0) = \bar{v}^0. \end{cases}
$$

where for any $t \geq 0$, $\phi(t) \in H^1$, $\|\phi^0\|_{L^2} = 1$ and $V(x) = -\frac{2}{|x|}$. Our purpose is to show the

Theorem 1. *Suppose that $\phi^0 \in H^2$. Then, the system (II) has a unique global solution $(\phi, \bar{x})$ in*

$$X = (C^1([0,+\infty[, L^2) \cap C^0([0,+\infty[, H^2)) \times C^2([0,+\infty[, \mathbb{R}^3).$$

The rest of this section is devoted to the proof of the above theorem. This proof falls into three steps:

- subsection 3.2: existence of a local solution in

  $$X_\tau = (C^1([0,\tau], L^2) \cap C^0([0,\tau], H^2)) \times C^2([0,\tau], \mathbb{R}^3)$$

  for some $\tau > 0$ by a Schauder fixed point theorem;
- subsection 3.3: uniqueness of this local solution in the class X_τ;
- subsection 3.4: charge and energy conservation and H^2 estimate for concluding to global existence and uniqueness of the solution to (II) in X.

In fact, simpler proofs of each of these results may be obtained for the peculiar case of a one-nucleus system by a convenient change of coordinates. The advantage of the proof we have chosen to present here is that the results obtained in this way can be easily extended to cover the case of a more general chemical system made of many nuclei and electrons. We now state a more general result whose proof is a straightforward extension of the above proof and that we therefore leave to the reader.

Corollary 2. *Suppose that $\phi_i^0 \in H^2$ for all $1 \leq i \leq N$. Then, the system (I) has a unique global solution $(\{\phi_i\}_{1\leq i\leq N}, \{\bar{x}_k\}_{1\leq k\leq M})$ in*

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

Let us also mention that the smeared nuclei case is technically much simpler than the point nuclei case here examined. Indeed, the reader will notice that the main technical difficulties are due to the Coulomb singularity of the nuclear potential. All these technical difficulties may be therefore skipped in the "regular" case.

For the sake of clarity, we have regrouped the proofs of the main technical details in the following subsection.

3.1 A few technical lemmata

We begin with

Lemma 3. *Let us consider $\phi_1 \in H^2$ and $\phi_2 \in H^2$ and denote by*

$$f(\bar{x}) = \langle \phi_1 | \nabla V(\cdot - \bar{x}) | \phi_2 \rangle \qquad \text{for any } \bar{x} \in \mathbb{R}^3.$$

Then $f \in C^1(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}^3) \cap \mathrm{W}^{1,\infty}(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}^3)$ and

$$\|f\|_{L^\infty} \leq 8 \|\nabla \phi_1\|_{L^2} \|\nabla \phi_2\|_{L^2},$$

$$\|Df\|_{L^\infty} \leq C_u \|\phi_1\|_{H^2} \|\phi_2\|_{H^2}.$$

Proof. The first inequality is a direct consequence of Cauchy-Schwarz and Hardy inequalities. Let us now consider the function

$$g(\bar{x}) = \langle \phi_1 | V(\cdot - \bar{x}) | \phi_2 \rangle = -2 \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\phi_1(x)^* \phi_2(x)}{|x - \bar{x}|}\, dx,$$

which is defined and bounded in $\mathbb{R}^3$. Indeed,

$$|g(\bar{x})| \leq 2 \|\phi_1\|_{L^2} \|\frac{\phi_2(x)}{|x - \bar{x}|}\|_{L^2} \leq 4 \|\phi_1\|_{L^2} \|\nabla \phi_2\|_{L^2}.$$

As $\Delta g = 8\pi \phi_1^* \phi_2$ is in H^2 thus in $C^{0,\alpha}$ for all $0 < \alpha < 1/2$, we have by elliptic regularity results that $g \in C^{2,\alpha}$ for $0 < \alpha < 1/2$. In addition, the equality $g = -2\phi_1^* \phi_2 \star \frac{1}{|x|}$ with $\phi_i \in H^2$ implies that $g \in W^{2,\infty}$ (by a repeated use of Young inequality) with

$$\|g\|_{W^{2,\infty}} \leq C_u \|\phi_1 \phi_2^*\|_{H^2} \leq C_u \|\phi_1\|_{H^2} \|\phi_2\|_{H^2}.$$

Therefore, $f = -\nabla g$ belongs to $C^1(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}^3) \cap \mathrm{W}^{1,\infty}(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}^3)$ and

$$\|Df\|_{L^\infty} = \|D^2 g\|_{L^\infty} \leq C_u \|\phi_1\|_{H^2} \|\phi_2\|_{H^2}. \quad \diamondsuit$$

Let us now prove the existence of the propagator for the one-electron part of the Hartree-Fock Hamiltonian.

Lemma 4. *Let $\bar{x} \in C^1([0,T],\mathbb{R}^3)$ and $\{H(t)\}_{t\in[0,T]}$ the family of hamiltonians defined as*

$$H(t) = -\Delta + V(\cdot - \bar{x}(t)).$$

There exists a unique family of evolution operators $\{U(t,s),\ (t,s) \in [0,T]\times[0,T]\}$ such that

1. *$U(t,s)\,U(s,r) = U(t,r)$ for all $(t,s,r) \in [0,T]^3$;*
2. *$U(t,s)$ is unitary on L^2 for all $(t,s) \in [0,T]\times[0,T]$ and $(t,s) \mapsto U(t,s)$ is strongly continuous from $[0,T]\times[0,T]$ to $\mathcal{L}(L^2)$;*
3. *$U(t,s) \in \mathcal{L}(H^2)$ and for all $(t,s) \in [0,T]\times[0,T]$ and $(t,s) \mapsto U(t,s)$ is strongly continuous from $[0,T]\times[0,T]$ to $\mathcal{L}(H^2)$; moreover for all $C_0 > 0$ there exists $M_{T,C_0} > 0$ such that*

$$\left\|\frac{d\bar{x}}{dt}\right\|_{L^\infty(0,T;\mathbb{R}^3)} \le C_0 \quad\Rightarrow\quad \|U(t,s)\|_{\mathcal{L}(H^2)} \le M_{T,C_0} \quad \forall (t,s) \in [0,T]\times[0,T];$$

4. *the equalities $i\frac{dU(t,s)}{dt} = H(t)\,U(t,s)$ and $i\frac{dU(t,s)}{ds} = -U(t,s)\,H(s)$ hold strongly as equalities between operators from H^2 to L^2.*

Proof. This lemma is a consequence of a more general result by Yajima [109]. In order to stay as close as possible to the notations used in [109], we extend $\bar{x}$ to a function of class C^1 (still denoted by $\bar{x}$) defined on $[-T,T]$ and so that $\left\|\frac{d\bar{x}}{dt}\right\|_{L^\infty(-T,T)} = \left\|\frac{d\bar{x}}{dt}\right\|_{L^\infty(0,T)}$. It is clear that $\mathcal{V}(t,x) = V(x - \bar{x}(t))$ satisfies

$$\mathcal{V} \in C^0([-T,T],L^p)+C^0([-T,T],L^\infty), \qquad \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial t} \in L^\infty(-T,T;L^{p_1})+L^\infty(-T,T;L^\infty),$$

for $2 \le p < 3$ and $p_1 = 2p/(p+1)$. As proved in [109] this ensures the existence and the standard properties of the propagator for the family of Hamiltonians $\{H(t)\}_{t\in[-T,T]}$. For establishing the $\mathcal{L}(H^2)$-bound in statement 3, let us consider $\phi^0 \in H^2$ and $\phi(t) = U(t,0)\phi^0$. We have

$$\phi(t) = U_0(t)\phi^0 - i\int_0^t U_0(t-s)\mathcal{V}(s)\phi(s)\,ds,$$

with $U_0(t) = e^{it\Delta}$. Following [109], let us choose $2 \le p < 3$ and let us introduce for $\tau > 0$ the functional spaces

$$\mathcal{X}(\tau) = C^0([-\tau,\tau],L^2)\cap L^\theta(-\tau,\tau;L^q), \quad \mathcal{X}^*(\tau) = L^1(-\tau,\tau;L^2)+L^{\theta'}(\tau,\tau;L^{q'}),$$

$$\mathcal{Y}(\tau) = \left\{u \in C^0([-\tau,\tau],H^2),\ \frac{\partial u}{\partial t} \in \mathcal{X}(\tau)\right\},$$

$$\mathcal{Y}^*(\tau) = \left\{u \in C^0([-\tau,\tau],L^2),\ \frac{\partial u}{\partial t} \in \mathcal{X}^*(\tau)\right\},$$

with $q = 2p/(p-1)$, $\theta = 4q/3(q-2)$, $1/q + 1/q' = 1$ and $1/\theta + 1/\theta' = 1$, equipped respectively with the norms

$$\|u\|_{\mathcal{X}(\tau)} = \|u\|_{C^0([-\tau,\tau],L^2)} + \|u\|_{L^\theta(-\tau,\tau;L^q)} \quad \|u\|_{\mathcal{X}^*(\tau)} = \|u\|_{L^1(-\tau,\tau;L^2)+L^{\theta'}(-\tau,\tau;L^{q'})},$$

$$\|u\|_{\mathcal{Y}(\tau)} = \|u\|_{C^0([-\tau,\tau],H^2)} + \|\frac{\partial u}{\partial t}\|_{\mathcal{X}(\tau)}, \quad \|u\|_{\mathcal{Y}^*(\tau)} = \|u\|_{C^0([-\tau,\tau],L^2)} + \|\frac{\partial u}{\partial t}\|_{\mathcal{X}^*(\tau)}.$$

We also define as in [109] the operator S by

$$(Su)(t) = \int_0^t U_0(t-s)u(s)\,ds.$$

The following estimates are proved in [109]:

- for all $v \in \mathcal{Y}^*(\tau)$, $S \cdot v \in \mathcal{Y}(\tau)$ and
$$\|S \cdot v\|_{\mathcal{Y}(\tau)} \leq C_u(1+\tau)\|v\|_{\mathcal{Y}^*(\tau)}, \tag{5}$$

- for any $\epsilon > 0$, there exists a constant C_ϵ such that for $\tau < 1/2$ and for all $u \in \mathcal{Y}(\tau)$, $\mathcal{V}u \in \mathcal{Y}^*(\tau)$ and
$$\|\mathcal{V}u\|_{\mathcal{Y}^*(\tau)} \leq \left(\epsilon\|\mathcal{V}\|_{\widetilde{\mathcal{M}}} + (2\tau)^{1-3/2p}\left\|\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial t}\right\|_{\mathcal{N}}\right)\|u\|_{\mathcal{Y}(\tau)} + C_\epsilon\|\mathcal{V}\|_{\widetilde{\mathcal{M}}}\|u\|_{L^\infty(-\tau,\tau;L^2)} \tag{6}$$
with
$$\|\mathcal{V}\|_{\widetilde{\mathcal{M}}} = \|\mathcal{V}\|_{L^\infty(-\tau,\tau;L^p)+L^\infty(-\tau,\tau;L^\infty)},$$
$$\left\|\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial t}\right\|_{\mathcal{N}} = \left\|\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial t}\right\|_{L^\infty(-\tau,\tau;L^{p_1})+L^\infty(-\tau,\tau;L^\infty)}$$

With these notations,

$$\phi(t) = U_0(t)\phi^0 - i(S\mathcal{V}\phi)(t).$$

Using inequalities (5) and (6), we obtain that for any $\epsilon > 0$ there exist a constant C_ϵ such that for $\tau \in]0, \min(1/2, T)[$,

$$\begin{aligned}
\|\phi\|_{\mathcal{Y}(\tau)} &\leq \|U_0(t)\phi^0\|_{\mathcal{Y}(\tau)} + \|S\mathcal{V}\phi\|_{\mathcal{Y}(\tau)} \\
&\leq C[\|\phi^0\|_{H^2} + (1+\tau)\|\mathcal{V}\phi\|_{\mathcal{Y}^*(\tau)}] \\
&\leq C\left[\|\phi^0\|_{H^2} + (1+\tau)\left(\left(\epsilon\|\mathcal{V}\|_{\widetilde{\mathcal{M}}} + (2\tau)^{1/4}\left\|\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial t}\right\|_{\mathcal{N}}\right)\|\phi\|_{\mathcal{Y}(\tau)}\right.\right. \\
&\qquad \left.\left. + C_\epsilon\|\mathcal{V}\|_{\widetilde{\mathcal{M}}}\left\|\phi^0\right\|_{L^2}\right)\right],
\end{aligned}$$

where C does not depend on ϕ^0 and τ. But in this context, we have

$$\|V\|_{\widetilde{\mathcal{M}}} = \left\|\frac{2}{|x|}\right\|_{L^p+L^\infty} \quad \text{and} \quad \left\|\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial t}\right\|_{\mathcal{N}} \leq \left\|\frac{d\bar{x}}{dt}\right\|_{L^\infty(-\tau,\tau)}\left\|\frac{2}{|x|^2}\right\|_{L^{p_1}+L^\infty}.$$

Therefore, as $\|\frac{d\bar{x}}{dt}\|_{L^\infty(-\tau,\tau)} \leq C_0$, one can find for $\epsilon > 0$ small enough a constant $0 < \tau < 1/2$ independent on ϕ^0 (τ depends however on C_0) such that there exists a constant C_{C_0} depending on C_0 but independent on ϕ^0 satisfying

$$\|\phi\|_{L^\infty(0,\tau;H^2)} \leq \|\phi\|_{\mathcal{Y}(\tau)} \leq C_{C_0}\|\phi^0\|_{H^2}.$$

Consequently, for $0 \leq t \leq \tau$, $\|U(t,0)\|_{\mathcal{L}(H^2)} \leq C_{C_0}$, and therefore from statement 1 of Lemma 4,

$$\|U(t,0)\|_{\mathcal{L}(H^2)} \leq C_{C_0}^{1+T/\tau} = M_{T,C_0}, \quad \forall t \in [0,T].$$

The same result holds for $U(t,s)$ with $(t,s) \in [0,T] \times [0,T]$. $\diamondsuit$

We now turn to a detailed analysis of the nonlinear term appearing in the first equation of (II).

Lemma 5. *For $\phi \in H^1$, let us define*

$$F(\phi) = \left(|\phi|^2 \star \frac{1}{|x|}\right)\phi.$$

One has the following estimates

- *for $\phi \in H^1$ and $\psi \in H^1$,*

$$\|F(\phi) - F(\psi)\|_{L^2} \leq C_u(\|\phi\|_{H^1}^2 + \|\psi\|_{H^1}^2)\|\phi - \psi\|_{L^2}, \tag{7}$$

- *there exists a constant C_F such that for all $\phi \in H^2$ and all $\psi \in H^2$*

$$\|F(\phi)\|_{H^2} \leq C_F\,\|\phi\|_{H^1}^2\|\phi\|_{H^2}, \tag{8}$$

$$\|F(\phi) - F(\psi)\|_{H^2} \leq C_F(\|\phi\|_{H^2}^2 + \|\psi\|_{H^2}^2)\|\phi - \psi\|_{H^2}. \tag{9}$$

Proof. From Cauchy-Schwarz and Hardy inequalities, we have

$$\begin{aligned}
\|F(\phi) - F(\psi)\|_{L^2} &= \|(|\phi|^2 \star \frac{1}{|x|})\phi - (|\psi|^2 \star \frac{1}{|x|})\psi\|_{L^2} \\
&\leq \|(|\phi|^2 \star \frac{1}{|x|})(\phi - \psi)\|_{L^2} + \|((|\phi|^2 - |\psi|^2) \star \frac{1}{|x|})\psi\|_{L^2} \\
&\leq 2\,(\|\phi\|_{L^2}\|\nabla\phi\|_{L^2}\|\phi - \psi\|_{L^2} + \|\psi\|_{L^2}(\|\nabla\phi\|_{L^2} \\
&\qquad +\|\nabla\psi\|_{L^2})\|\phi - \psi\|_{L^2}) \\
&\leq C_u(\|\phi\|_{H^1}^2 + \|\psi\|_{H^1}^2)\|\phi - \psi\|_{L^2},
\end{aligned}$$

which proves (7). Let us now establish (8) and (9). Firstly,

$$\|F(\phi)\|_{L^2} \leq 2\|\nabla\phi\|_{L^2}\|\phi\|_{L^2}^2.$$

Next, for any arbitrary three functions a, b, and c in H^2, we have

$$\Delta\left[(a\,b\star\frac{1}{|x|})c\right]=4\pi abc+2(\nabla a\,b\star\frac{1}{|x|})\nabla c+2(a\,\nabla b\star\frac{1}{|x|})\nabla c+(a\,b\star\frac{1}{|x|})\Delta c.$$

We thus obtain

$$\begin{aligned}\left\|\Delta\left[(a\,b\star\frac{1}{|x|})c\right]\right\|_{L^2} &\leq C_u(\|a\|_{L^6}\|b\|_{L^6}\|c\|_{L^6}+\|\nabla a\|_{L^2}\|\nabla b\|_{L^2}\|\nabla c\|_{L^2}\\ &\quad+\|a\|_{L^2}\|\nabla b\|_{L^2}\|\Delta c\|_{L^2})\\ &\leq C_u\|a\|_{H^1}\|b\|_{H^1}\|c\|_{H^2}. \qquad (10)\end{aligned}$$

The inequality (8) follows. Finally,

$$\|F(\phi)-F(\psi)\|_{H^2}^2=\|F(\phi)-F(\psi)\|_{L^2}^2+\|\Delta(F(\phi)-F(\psi))\|_{L^2}^2,$$

and (7) provides us with a convenient upper bound of the first term of the right hand side. On the other hand,

$$\|\Delta(F(\phi)-F(\psi))\|_{L^2}^2\leq\|\Delta((|\phi|^2\star\frac{1}{|x|})(\phi-\psi))\|_{L^2}^2+\|\Delta(((|\phi|^2-|\psi|^2)\star\frac{1}{|x|})\psi)\|_{L^2}^2.$$

Using (10), it is easy to conclude that

$$\|\Delta(F(\phi)-F(\psi))\|_{L^2}^2\leq C_u(\|\phi\|_{H^2}^2+\|\psi\|_{H^2}^2)\|\phi-\psi\|_{H^2}. \quad \diamondsuit$$

Finally, we establish a somewhat unusual dispersion inequality for the free propagator, namely

Lemma 6. *Let $U_0(t)=e^{it\Delta}$ the propagator of the free particle. One has*

$$\|U_0(t)f\|_{L^{3,\infty}}\leq\frac{C_u}{\sqrt{t}}\|f\|_{L^{3/2,\infty}},$$

for all $f\in L^{3/2,\infty}$.

Proof. It is well-known (*see* [52] for instance) that for $2\leq p\leq\infty$,

$$\|U_0(t)f\|_{L^p}\leq(2\pi|t|)^{-3/2+3/p}\|f\|_{L^{p'}}, \qquad (11)$$

with $1/p+1/p'=1$, for all $f\in L^{p'}$. Let $0<\epsilon\leq 1$. Inequality (11) is true in particular for $p_0=3+\epsilon$ and $p_1=3-\epsilon$. As $L^{p,p}=L^p$ (we recall that $L^{p,r}$ denote the Lorentz spaces), we thus can write

$$\|U_0(t)f\|_{L^{p_0,p_0}}\leq(2\pi|t|)^{-3/2+3/p_0}\|f\|_{L^{p_0',p_0'}},$$

$$\|U_0(t)f\|_{L^{p_1,p_1}}\leq(2\pi|t|)^{-3/2+3/p_1}\|f\|_{L^{p_1',p_1'}}.$$

Lemma 6 follows by using the general Marcinkiewicz interpolation theorem (*see* [39] p. 113 for instance) with $\theta=1/2-\epsilon/6$ so that

$$\frac{1-\theta}{p_0}+\frac{\theta}{p_1}=\frac{1}{3},\quad \frac{1-\theta}{p_0'}+\frac{\theta}{p_1'}=\frac{1}{3/2},\quad (1-\theta)\left(-\frac{3}{2}+\frac{3}{p_0}\right)+\theta\left(-\frac{3}{2}+\frac{3}{p_1}\right)=-\frac{1}{2}. \quad \diamondsuit$$

3.2 Local existence

As announced above, this subsection is devoted to the proof of a local-in-time existence result for the system (II). We begin by fixing some arbitrary time $T>0$, and $0<\tau\leq T$ such that

$$|\bar{v}^0| + \frac{16\,\tau}{m} M^2_{T,2|v^0|}\|\phi^0\|^2_{H^2} \leq 2|\bar{v}^0|, \tag{12}$$

$$8C_F M^3_{T,2|v^0|}\|\phi_0\|^2_{H^2}\tau < 1. \tag{13}$$

where we recall that the constant $M_{T,2|v^0|}$ is defined in Lemma 4, alinea 3 and the constant C_F in Lemma 5 alinea 2. We shall prove

Proposition 7. *The system (II) has a solution $(\phi,\bar{x})$ in*

$$X_\tau = (C^1([0,\tau],L^2)\cap C^0([0,\tau],H^2))\times C^2([0,\tau],\mathbb{R}^3).$$

Proof. This result is obtained by a Schauder fixed point theorem. Let us denote by

$$\mathcal{B}^e_\tau = \left\{\psi\in C^1([0,\tau],L^2)\cap C^0([0,\tau],H^2) \quad / \quad \|\psi\|_{C^0([0,\tau],H^2)} \leq 2M_{T,2|v^0|}\,\|\phi^0\|_{H^2}\right\},$$

$$\mathcal{B}^n_\tau = \left\{\bar{y}\in C^1([0,\tau],\mathbb{R}^3) \quad / \quad \bar{y}(0)=\bar{x}^0,\ \frac{d\bar{y}}{dt}(0)=\bar{v}^0,\ \left\|\frac{d\bar{y}}{dt}\right\|_{C^0([0,\tau],\mathbb{R}^3)} \leq 2\,|\bar{v}^0|\right\}.$$

In the sequel, $\mathcal{B}^n_\tau$ is equipped with the topology of $C^1([0,\tau],\mathbb{R}^3)$ and $\mathcal{B}^e_\tau$ with the topology of $C^0([0,\tau],L^2)$. We shall need to consider the set $\mathcal{B}^n_\tau\cap C^2([0,\tau],\mathbb{R}^3)$ equipped with the topology of $C^2([0,\tau],\mathbb{R}^3)$. We shall also need the following two lemmata whose proofs are postponed untill the end of the proof of Proposition 7.

Lemma 8. *Let $\psi\in\mathcal{B}^e_\tau$. The equation*

$$m\frac{d^2\bar{z}}{dt^2}(t) = \langle\psi(t)|\nabla V(\cdot-\bar{z}(t))|\psi(t)\rangle \tag{14}$$

with initial data $\bar{z}(0)=\bar{x}^0$ and $\frac{d\bar{z}}{dt}(0)=\bar{v}^0$ has a unique solution in $C^2([0,\tau],\mathbb{R}^3)$ and this solution belongs to $\mathcal{B}^n_\tau$. Furthermore, the application

$$\begin{array}{rcl}\mathcal{F}\,:\,\mathcal{B}^e_\tau & \longrightarrow & \mathcal{B}^n_\tau\cap C^2([0,\tau],\mathbb{R}^3)\\ \psi & \mapsto & \bar{z}\end{array}$$

is continuous and bounded.

Lemma 9. *Let $\bar{y} \in \mathcal{B}_\tau^n$. The equation*

$$i\frac{\partial \psi}{\partial t}(t,x) = -\Delta\psi(t,x) + V(x-\bar{y}(t))\psi(t,x) + \left(|\psi|^2 \star \frac{1}{|x|}(t,x)\right)\psi(t,x) \quad (15)$$

with initial condition $\psi(0) = \phi^0$ has a unique solution ψ in $C^1([0,\tau], L^2) \cap C^0([0,\tau], H^2)$ and this solution is in $\mathcal{B}_\tau^e$. Furthermore, the application

$$\begin{array}{rccc} \mathcal{G} : & \mathcal{B}_\tau^n & \longrightarrow & \mathcal{B}_\tau^e \\ & \bar{y} & \mapsto & \psi \end{array}$$

is continuous and bounded.

Let us denote by i the compact injection

$$i \;:\; \mathcal{B}_\tau^n \cap C^2([0,\tau], \mathbb{R}^3) \;\longrightarrow\; \mathcal{B}_\tau^n.$$

In view of Lemmata 8 and 9 we can define the functional $\mathcal{K} = i \circ \mathcal{F} \circ \mathcal{G}$ which maps $\mathcal{B}_\tau^n$ into itself: if $\bar{y} \in \mathcal{B}_\tau^n$, $\bar{z} = \mathcal{K}(\bar{y})$ satisfies

$$\left\{ \begin{array}{l} i\dfrac{\partial \psi}{\partial t}(t,x) = -\Delta\psi(t,x) + V(x-\bar{y}(t))\psi(t,x) + \left(|\psi|^2 \star \dfrac{1}{|x|}(t,x)\right)\psi(t,x) \\ m\dfrac{d^2\bar{z}}{dt^2}(t) = \langle \psi(t) | \nabla V(\cdot - \bar{z}(t)) | \psi(t) \rangle \\ \psi(0) = \phi_0, \quad \bar{z}(0) = \bar{x}^0, \quad \dfrac{d\bar{z}}{dt}(0) = \bar{v}^0 \end{array} \right.$$

with $(\psi, \bar{z}) \in \mathcal{B}_\tau^e \times \mathcal{B}_\tau^n$.

The set $\mathcal{B}_\tau^n$ is convex and bounded and again from Lemmata 8 and 9, $\mathcal{K}$ is continuous and compact since

$$\mathcal{K} \;:\; \mathcal{B}_\tau^n \xrightarrow{\mathcal{G}} \mathcal{B}_\tau^e \xrightarrow{\mathcal{F}} \mathcal{B}_\tau^n \cap C^2([0,\tau], \mathbb{R}^3) \overset{i}{\hookrightarrow} \mathcal{B}_\tau^n,$$

the maps $\mathcal{F}$ and $\mathcal{G}$ being continuous and bounded and the injection i being continuous and compact. Then $\mathcal{K}$ has a fixed point $\bar{x}$ in $\mathcal{B}_\tau^n$, which is in fact also in $\mathcal{B}_\tau^n \cap C^2([0,\tau], \mathbb{R}^3)$ and $(\phi, \bar{x})$ with $\phi = \mathcal{F}(\bar{x})$ is a solution to (II) in $\mathcal{B}_\tau^e \times (\mathcal{B}_\tau^n \cap C^2([0,\tau], \mathbb{R}^3)) \subset X_\tau$. Proving Proposition 7 therefore amounts to proving Lemmata 8 and 9. $\diamondsuit$

Proof of Lemma 8. For equation (14) to have a unique solution in $C^2([0,\tau], \mathbb{R}^3)$, suffices it to prove that the function

$$f(t, \bar{x}) = \langle \psi(t) | \nabla V(\cdot - \bar{x}) | \psi(t) \rangle$$

is continuous, bounded and locally Lipschitz in $\bar{x}$. From Lemma 5, $f(t,\bar{x})$ is C^1 in $\bar{x}$ for all $t \in [0,\tau]$ and

$$\|f(t)\|_{W^{1,\infty}(\mathbb{R}^3,\mathbb{R}^3)} \leq C_u \|\psi\|^2_{C^0([0,\tau],H^2)}.$$

In particular, f is bounded and Lipschitz in $\bar{x}$ with a uniform Lipschitz constant on $[0,\tau]\times\mathbb{R}^3$. Besides, by considering a sequence $(t_n,\bar{x}_n)_{n\in\mathbb{N}}$ in $[0,\tau]\times\mathbb{R}^3$ that converges towards $(t,\bar{x})$ in $[0,\tau]\times\mathbb{R}^3$, we obtain

$$\begin{aligned}|f(t_n,\bar{x}_n)-f(t,\bar{x})| &\leq |f(t,\bar{x}_n)-f(t,\bar{x})| + 2\int_{\mathbb{R}^3} \frac{\left||\psi(t_n,x)|^2-|\psi(t,x)|^2\right|}{|x-\bar{x}_n|^2}\,dx \\ &\leq |f(t,\bar{x}_n)-f(t,\bar{x})| + 16\|\nabla\psi\|_{L^\infty(0,\tau;L^2)}\|\nabla(\psi(t_n)-\psi(t))\|_{L^2},\end{aligned}$$

which implies that f is continuous since $f(t,\bar{x})$ is continuous with respect to $\bar{x}$ and $\psi\in C^0([0,\tau],H^1)$. Next, as $\psi\in\mathcal{B}^e_\tau$, we have

$$\sup_{[0,\tau]\times\mathbb{R}^3}|f| \leq 8\,\|\nabla\psi\|^2_{C^0([0,\tau],L^2)} \leq 16\,M^2_{T,2|v^0|}\,\|\phi^0\|^2_{H^2}$$

and thus in view of equation (12)

$$\left\|\frac{d\bar{z}}{dt}\right\|_{C^0([0,\tau],\mathbb{R}^3)} \leq |\bar{v}^0| + \frac{\tau}{m}\sup_{[0,\tau]\times\mathbb{R}^3}|f| \leq 2|\bar{v}^0|.$$

Then, $\mathcal{F}(\psi)\in\mathcal{B}^n_\tau$. Next, $\mathcal{F}$ is bounded since for any $\psi\in\mathcal{B}^e_\tau$, $\bar{x}=\mathcal{F}(\psi)$ is bounded in $C^2([0,\tau],\mathbb{R}^3)$ by a constant independent on ψ: indeed $\frac{d^2\bar{x}}{dt^2}=\frac{f}{m}$ with f bounded by $16\,M^2_{T,2|v^0|}\,\|\phi^0\|^2_{H^2}$. Finally, we prove the continuity of $\mathcal{F}$. Let us consider $\psi\in\mathcal{B}^e_\tau$ and a sequence $(\psi_n)_{n\in\mathbb{N}}$ in $\mathcal{B}^e_\tau$ converging towards ψ in $\mathcal{B}^e_\tau$ (for the topology of $C^0([0,\tau],L^2)$). Denoting by $\bar{x}_n=\mathcal{F}(\psi_n)$, $\bar{x}=\mathcal{F}(\psi)$, $\widetilde{\psi}_n=\psi_n-\psi$ and $\widetilde{x}_n=\bar{x}_n-\bar{x}$, we obtain

$$\begin{aligned} m\frac{d^2\widetilde{x}_n}{dt^2}(t) &= \langle\psi_n(t)|\nabla V(\cdot-\bar{x}_n(t))|\psi_n(t)\rangle - \langle\psi(t)|\nabla V(\cdot-\bar{x}(t))|\psi(t)\rangle \\ &= \langle\psi(t)|\nabla V(\cdot-\bar{x}(t))|\widetilde{\psi}_n(t)\rangle + \langle\widetilde{\psi}_n(t)|\nabla V(\cdot-\bar{x}_n(t))|\psi_n(t)\rangle \\ &\quad +\langle\psi(t)|\nabla V(\cdot-\bar{x}_n(t))|\psi_n(t)\rangle - \langle\psi(t)|\nabla V(\cdot-\bar{x}(t))|\psi_n(t)\rangle.\end{aligned}$$

Then, using Lemma 3, we obtain for all $t\in[0,\tau]$

$$\left|m\frac{d^2\widetilde{x}_n}{dt^2}(t)\right| \leq a_n + b_n|\widetilde{x}_n(t)|$$

with

$$a_n = \sup_{t\in[0,\tau]}\left(|\langle\psi(t)|\nabla V(\cdot-\bar{x}(t))|\widetilde{\psi}_n(t)\rangle| + |\langle\widetilde{\psi}_n(t)|\nabla V(\cdot-\bar{x}_n(t))|\psi_n(t)\rangle|\right)$$

and

$$0\leq b_n \leq C_u\|\psi\|_{C^0([0,\tau],H^2)}\|\psi_n\|_{C^0([0,\tau],H^2)}$$

Now (b_n) is bounded since ψ_n and ψ are in $\mathcal{B}^e_\tau$ and (a_n) goes to zero when n goes to infinity: indeed, as the elements of $\mathcal{B}^e_\tau$ are bounded in $C^0([0,\tau],H^2$ and therefore in $C^0([0,\tau],L^2)\cap C^0([0,\tau],L^\infty)$, one can find C_0 such that for any $0<\epsilon\leq 1$,

$$\begin{aligned} a_n &= 2 \sup_{\bar{x}\in\mathbb{R}^3,\, t\in[0,\tau]} \left(\int_{|x-\bar{x}|<\epsilon} \frac{|\psi(t,x)|\,|\widetilde{\psi}_n(t,x)|}{|x-\bar{x}|^2}\,dx + \int_{|x-\bar{x}|\geq\epsilon} \frac{|\psi(t,x)|\,|\widetilde{\psi}_n(t,x)|}{|x-\bar{x}|^2}\,dx \right) \\ &\leq C_0\epsilon + \frac{C_0}{\epsilon^2}\|\widetilde{\psi}_n\|_{C^0([0,\tau],L^2)} \leq 2C_0\epsilon \end{aligned}$$

for n large enough. As $\widetilde{x}_n(0)=\frac{d\widetilde{x}_n}{dt}(0)=0$, it follows from Gronwall Lemma that $\widetilde{x}_n$ goes to zero in $C^2([0,\tau],\mathbb{R}^3)$ when n goes to infinity. $\diamondsuit$

Proof of Lemma 9. This proof is based on Lemma 4 which ensures the existence and the $\mathcal{L}(H^2)$-bounds of the propagator $U(t,s)$ for the family of Hamiltonians $H(t)=-\Delta+V(x-\bar{y}(t))$ and on the fact that the functional $F(\phi)=(|\phi|^2\star\frac{1}{|x|})\phi$ is locally Lipschitz in H^2 (*see* Lemma 5). Indeed, using statement 3 of Lemma 4 and inequality (9), one can check that the functional

$$\psi\mapsto U(\cdot,0)\phi^0 - i\int_0^{\cdot} U(\cdot,s)F(\psi(s))\,ds$$

is a strict contraction in the Banach space $C^0([0,\tau],H^2)$ which maps $\mathcal{B}^e_\tau$ into itself for $\bar{y}\in\mathcal{B}^n_\tau$ and τ chosen according to (13). A standard application of the Picard fixed point theorem gives the existence and uniqueness of the solution to

$$(M) \qquad \phi(t)=U(t,0)\phi^0 - i\int_0^t U(t,s)F(\phi(s))\,ds,$$

in $C^0([0,\tau],H^2)$. Next, we have for $0\leq t,t'\leq\tau$, $t\neq t'$,

$$\begin{aligned} \frac{1}{t'-t}(\phi(t')-\phi(t)) &= \frac{1}{t'-t}(U(t',0)-U(t,0))\phi^0 \\ &\quad -i\int_0^t \frac{1}{t'-t}(U(t',s)-U(t,s))F(\psi(s))\,ds \\ &\quad -i\frac{1}{t'-t}\int_t^{t'} U(t',s)F(\psi(s))\,ds, \end{aligned}$$

and statements 3 and 4 of Lemma 4 enable us to pass to the limit $t'\longrightarrow t$ in L^2 in each term. We thus obtain that ϕ belongs to $C^1([0,\tau],L^2)$ and satisfies (15) in a strong sense. Besides, the solution to (15) with initial condition $\psi(0)=\phi^0$ is unique in the class $\mathcal{C}^1([0,\tau],L^2)\cap\mathcal{C}^0([0,\tau],H^2)$. Indeed let ψ_1 and ψ_2 be two solutions to (15) with $\psi_1(0)=\psi_2(0)=\phi^0$. We have $(\psi_1-\psi_2)(0)=0$ and a straightforward calculations shows that

$$\frac{d}{dt}\|\psi_1-\psi_2\|^2_{L^2} = 2\,\mathrm{Im}\langle F(\psi_1)-F(\psi_2)|\psi_1-\psi_2\rangle_{L^2}.$$

Then, using (7), we obtain on $[0,\tau]$

$$\frac{d}{dt}\|\psi_1-\psi_2\|_{L^2}^2 \le C_u(\|\psi_1\|_{C^0([0,\tau],H^1)}+\|\psi_2\|_{C^0([0,\tau],H^1)})\|\psi_1-\psi_2\|_{L^2}^2$$

Uniqueness follows by Gronwall Lemma. Next, it is straightforward that $\mathcal{G}$ is bounded since the target set $\mathcal{B}_\tau^e$ is bounded. To conclude this section we have to prove that $\mathcal{G}$ is continuous. For that, let us consider a sequence $(\bar{y}_n)_{n\in\mathbb{N}}$ in $\mathcal{B}_\tau^n$ converging towards $\bar{y}$ in $\mathcal{B}_\tau^n$ and denote by $\psi_n=\mathcal{G}(\bar{x}_n)$, $\psi=\mathcal{G}(\bar{x})$, $\widetilde{\psi}_n=\psi_n-\psi$, $\widetilde{y}_n=\bar{y}_n-\bar{y}$. We have

$$\begin{aligned} i\frac{\partial\widetilde{\psi}_n}{\partial t} &= -\Delta\widetilde{\psi}_n+V(\cdot-\bar{y})\widetilde{\psi}_n+(|\psi|^2\star\frac{1}{|x|})\widetilde{\psi}_n+\mathrm{Re}((\psi_n+\psi)^*\widetilde{\psi}_n\star\frac{1}{|x|})\psi_n \\ &\quad +(V(\cdot-\bar{y}_n)-V(\cdot-\bar{y}))\psi_n. \end{aligned}$$

Then denoting by $U(t,s)$ the unitary propagator associated with the family of Hamiltonians $H(t)=-\Delta+V(\cdot-\bar{x})+(|\psi|^2\star\frac{1}{|x|})$ we obtain

$$\begin{aligned} \widetilde{\psi}_n(t) &= -i\int_0^t U(t,s)\Big(\mathrm{Re}((\psi_n(s)+\psi(s))^*\widetilde{\psi}_n(s)\star\frac{1}{|x|})\psi_n(s) \\ &\quad +(V(\cdot-\bar{y}_n(s))-V(\cdot-\bar{y}(s)))\psi_n(s)\Big)\,ds. \end{aligned}$$

Therefore, we have

$$\|\widetilde{\psi}_n(t)\|_{L^2}\le C_0\int_0^t(\|(V(\cdot-\bar{y}_n(s))-V(\cdot-\bar{y}(s)))\psi_n(s)\|_{L^2}+\|\widetilde{\psi}_n(s)\|_{L^2})\,ds.$$

As ψ_n is bounded in $L^\infty(0,\tau;L^2)$ and also in $L^\infty(0,\tau;L^\infty)$, we have

$$\|(V(\cdot-\bar{y}_n)-V(\cdot-\bar{y}))\psi_n\|_{L^\infty(0,\tau;L^2)}\underset{n\to+\infty}{\longrightarrow}0.$$

Then $\widetilde{\psi}_n$ goes to zero in $C^0([0,\tau],L^2)$ by Gronwall Lemma. $\diamondsuit$

3.3 Uniqueness

The purpose of this section is to prove the

Proposition 10. The solution $(\phi,\bar{x})$ to (II) is unique in the class

$$X_\tau=(C^1([0,\tau],L^2(\mathbb{R}^3))\cap C^0([0,\tau],H^2(\mathbb{R}^3)))\times C^2([0,\tau],\mathbb{R}^3).$$

Proof. We claim that Proposition 10 follows from

Lemma 11. *Let $(\phi_1,\bar{x}_1)\in X_\tau$ and $(\phi_2,\bar{x}_2)\in X_\tau$ two solutions of (II) and denote by $\widetilde{x}=\bar{x}_1-\bar{x}_2$ and $\widetilde{\phi}=\phi_1-\phi_2$. Then there exists a constant C_0*

depending only on $\|\phi_1\|_{C^0([0,\tau],H^2)}$ *and* $\|\phi_2\|_{C^0([0,\tau],H^2)}$ *such that for all* t *in* $[0,\tau]$,

$$\left|\frac{d^2\widetilde{x}}{dt^2}(t)\right| \leq C_0\left(|\widetilde{x}(t)| + \|\widetilde{\phi}(t)\|_{L^{3,\infty}}\right) \tag{16}$$

$$\|\widetilde{\phi}(t)\|_{L^{3,\infty}} \leq C_0 \int_0^t \frac{1}{\sqrt{t-s}}\left(|\widetilde{x}(s)| + \|\widetilde{\phi}(s)\|_{L^{3,\infty}}\right) ds. \tag{17}$$

Indeed, let us assume for the moment that Lemma 11 is proved and consider the nonnegative continuous function on $[0,\tau]$

$$h(t) = \left(|\widetilde{x}(t)| + \|\widetilde{\phi}(t)\|_{L^{3,\infty}}\right)^p.$$

with $p > 2$. From inequalities (16) and (17), we deduce for all $t \in [0,\tau]$

$$\begin{aligned} h(t) &\leq \left(C_0 \int_0^t [(t-s) + \frac{1}{\sqrt{t-s}}](|\widetilde{x}(s)| + \|\widetilde{\phi}(s)\|_{L^{3,\infty}})\, ds\right)^p \\ &\leq C_0^p \left(\int_0^t [(t-s) + \frac{1}{\sqrt{t-s}}]^{p'}\, ds\right)^{p/p'} \left(\int_0^t h(s)\, ds\right) \\ &\leq C_p \int_0^t h(s)\, ds, \end{aligned}$$

where the constant $C_p < +\infty$ depends on p, τ, $\|\phi_1\|_{C^0([0,\tau],H^2)}$ and $\|\phi_2\|_{C^0([0,\tau],H^2)}$. As $h(0) = 0$, we obtain $h(t) = 0$ for all $t \in [0,\tau]$ from Gronwall Lemma. Uniqueness follows. $\diamondsuit$

There remains now to prove Lemma 11.

Proof of Lemma 11. Let $t \in [0,\tau]$. We have

$$\begin{aligned} m\frac{d^2\widetilde{x}}{dt^2}(t) &= \langle\phi_1(t)|\nabla V(\cdot - \bar{x}_1(t))|\phi_1(t)\rangle - \langle\phi_2(t)|\nabla V(\cdot - \bar{x}_2(t))|\phi_2(t)\rangle \\ &= \langle\phi_1(t) - \phi_2(t)|\nabla V(\cdot - \bar{x}_1(t))|\phi_1(t)\rangle + \langle\phi_2(t)|\nabla V(\cdot - \bar{x}_1(t))|\phi_1(t)\rangle \\ &\quad + \langle\phi_2(t)|\nabla V(\cdot - \bar{x}_2(t))|\phi_1(t) - \phi_2(t)\rangle - \langle\phi_2(t)|\nabla V(\cdot - \bar{x}_2(t))|\phi_1(t)\rangle \\ &= \langle\phi_2(t)|\nabla V(\cdot - \bar{x}_1(t))|\phi_1(t)\rangle - \langle\phi_2(t)|\nabla V(\cdot - \bar{x}_2(t))|\phi_1(t)\rangle \\ &\quad + \langle\phi_2(t)|\nabla V(\cdot - \bar{x}_2(t))|\widetilde{\phi}(t)\rangle + \langle\widetilde{\phi}(t)|\nabla V(\cdot - \bar{x}_1(t))|\phi_1(t)\rangle. \end{aligned}$$

On the one hand we deduce from Lemma 3 that the function $(t,\bar{x}) \mapsto \langle\phi_2(t)|\nabla V(\cdot - \bar{x})|\phi_1(t)\rangle$ is Lipschitz in the second variable with Lipschitz constant bounded by $C_u\|\phi_1(t)\|_{H^2}\|\phi_2(t)\|_{H^2}$ and on the other hand, we have

$$|\langle\phi|\nabla V(\cdot - \bar{x})|\widetilde{\phi}(t)\rangle| \leq C_u\|\phi\|_{H^2}\|\widetilde{\phi}(t)\|_{L^{3,\infty}},$$

for $\phi \in H^2$ and $\bar{x} \in \mathbb{R}^3$. This proves (16). Let us now turn to the estimate (17) on $\widetilde{\phi}$. We can write

$$\begin{aligned}\widetilde{\phi}(t) &= -i\int_0^t U_0(t-s)\Big[V(x-\bar{x}_1(s))\widetilde{\phi}(s) + (V(x-\bar{x}_1(s)) - V(x-\bar{x}_2(s)))\phi_2(s) \\ &\quad +(|\phi_1(s)|^2 \star \frac{1}{|x|})\widetilde{\phi}(s) + ((|\phi_1(s)|^2 - |\phi_2(s)|^2)\star\frac{1}{|x|})\phi_2(s)\Big]\, ds,\end{aligned}$$

where $U_0(t) = e^{it\Delta}$ denotes as above the free particle propagator which satisties (*see* Lemma 6) the estimate

$$\|U_0(t)f\|_{L^{3,\infty}} \leq \frac{C_u}{\sqrt{t}}\|f\|_{L^{3/2,\infty}},$$

for all $f \in L^{3/2,\infty}$. Thus,

$$\begin{aligned}\|\widetilde{\phi}(t)\|_{L^{3,\infty}} &\leq \int_0^t \frac{C_u}{\sqrt{t-s}}\Big[\|V(\cdot - \bar{x}_1(s))\widetilde{\phi}(s)\|_{L^{3/2,\infty}} \\ &\quad +\|(V(\cdot - \bar{x}_1(s)) - V(\cdot - \bar{x}_2(s)))\phi_2(s)\|_{L^{3/2,\infty}} \\ &\quad \|(|\phi_1(s)|^2 \star \frac{1}{|x|})\widetilde{\phi}(s)\|_{L^{3/2,\infty}} \\ &\quad +\|((|\phi_1(s)|^2 - |\phi_2(s)|^2)\star\frac{1}{|x|})\phi_2(s)\|_{L^{3/2,\infty}}\Big]\, ds.\end{aligned}$$

Now, omitting the time-dependence in order to lighten the notations

$$\|V(\cdot - \bar{x}_1)\widetilde{\phi}\|_{L^{3/2,\infty}} \leq C_u \left\|\frac{2}{|x|}\right\|_{L^{3,\infty}} \|\widetilde{\phi}\|_{L^{3,\infty}},$$

$$\begin{aligned}\|(V(\cdot - \bar{x}_1) - V(\cdot - \bar{x}_2))\phi_2\|_{L^{3/2,\infty}} &\leq \|(V(\cdot - \widetilde{x}) - V(\cdot))\phi_2(\cdot + \bar{x}_2)\|_{L^{3/2,\infty}} \\ &\leq \left\|\left|\frac{2}{|x-\widetilde{x}|} - \frac{2}{|x|}\right| |\phi_2(x+\bar{x}_2)|\right\|_{L^{3/2,\infty}} \\ &\leq \left\|\frac{2|\widetilde{x}|}{|x|\,|x-\widetilde{x}|}|\phi_2(x+\bar{x}_2)|\right\|_{L^{3/2,\infty}} \\ &\leq 2\left\|\frac{|\phi_2(x+\bar{x}_2)|}{|x|\,|x-\widetilde{x}|}\right\|_{L^{3/2,\infty}}|\widetilde{x}| \\ &\leq C_u\|\phi_2\|_{L^\infty}\left\|\frac{1}{|x|}\right\|^2_{L^{3,\infty}}|\widetilde{x}|,\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\|(|\phi_1|^2 \star \frac{1}{|x|})\widetilde{\phi}\|_{L^{3/2,\infty}} &\leq C_u\left\||\phi_1|^2\star\frac{1}{|x|}\right\|_{L^{3,\infty}}\|\widetilde{\phi}\|_{L^{3,\infty}} \\ &\leq C_u\|\phi_1\|^2_{L^2}\left\|\frac{1}{|x|}\right\|_{L^{3,\infty}}\|\widetilde{\phi}\|_{L^{3,\infty}},\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\|((|\phi_1|^2 - |\phi_2|^2) \star \frac{1}{|x|})\phi_2\|_{L^{3/2,\infty}} &\leq \left\| \left(|\widetilde{\phi}|(|\phi_1| + |\phi_2|) \star \frac{1}{|x|} \right) |\phi_2| \right\|_{L^{3/2,\infty}} \\
&\leq C_u \left\| \left(|\widetilde{\phi}|(|\phi_1| + |\phi_2|) \star \frac{1}{|x|} \right) \right\|_{L^{6,2}} \|\phi_2\|_{L^2} \\
&\leq C_u \||\widetilde{\phi}|(|\phi_1| + |\phi_2|)\|_{L^{6/5,2}} \left\| \frac{1}{|x|} \right\|_{L^{3,\infty}} \|\phi_2\|_{L^2} \\
&\leq C_u(\|\phi_1\|_{L^2} + \|\phi_2\|_{L^2})\|\phi_2\|_{L^2} \left\| \frac{1}{|x|} \right\|_{L^{3,\infty}} \|\widetilde{\phi}\|_{L^{3,\infty}},
\end{aligned}$$

(*see* [57] for instance for a proof of the Hölder and Young inequalities in the Lorentz spaces). The estimate on $\widetilde{\phi}$ follows. $\diamondsuit$

3.4 Global existence

We now conclude the proof of Theorem 1. As we have already established the local existence and uniqueness of the solution to (II) in X_τ for some $\tau > 0$, the global existence is equivalent to the existence of locally uniform estimates on $|\bar{x}(t)|$, $\left|\frac{d\bar{x}}{dt}(t)\right|$ and $\|\phi(t)\|_{H^2}$ (*see* Segal [202]).

Let us consider T^* such that (II) has a unique solution in X_τ for all $\tau < T^*$. Firstly, the conservation of the L^2-norm of ϕ is a consequence of the self-adjointness of the (nonlinear) electronic Hamiltonian and can be established by computing the derivative $\frac{d}{dt}\|\phi(t)\|^2_{L^2}$. We leave this calculation to the reader. Thus, for all $t \in [0, T^*[$, we have

$$\|\phi(t)\|_{L^2} = \|\phi^0\|_{L^2} = 1.$$

Secondly, the total energy

$$E(t) = \frac{m}{2}\left|\frac{d\bar{x}}{dt}(t)\right|^2 + \int_{\mathbf{R}^3} |\nabla\phi(t)|^2 + \int_{\mathbf{R}^3} V(x - \bar{x}(t))|\phi|^2(t,x)\,dx + \frac{1}{2}\mathcal{D}(|\phi(t)|^2, |\phi(t)|^2)$$

where $D(u,v) = \int_{\mathbf{R}^3}\int_{\mathbf{R}^3} \frac{u(x)\,v(y)}{|x-y|}\,dx\,dy$, is conserved. Therefore there exists a constant C_0 depending only on the initial data such that for all $t \in [0, T^*[$,

$$\left|\frac{d\bar{x}}{dt}(t)\right| \leq C_0,$$

$$\int_{\mathbf{R}^3} |\nabla\phi(t)|^2 \leq C_0.$$

We additionally conclude from the above first equation a bound on $|\bar{x}(t)|$. Now, for $t \in [0, T^*[$,

$$\begin{aligned}
\|\phi(t)\|_{H^2} &\leq \|U(t,0)\phi^0\|_{H^2} + \int_0^t \|U(t,s)F(\phi(s))\|_{H^2}\,ds \\
&\leq M_{T^*,C_0}\left(\|\phi^0\|_{H^2} + C_F(1 + C_0^2)\int_0^t \|\phi(s)\|_{H^2}\,ds\right).
\end{aligned}$$

Therefore, by Gronwall Lemma, there exist two constants a and b depending only on the initial data such that

$$\|\phi(t)\|_{H^2} \leq a\, e^{b\,t}$$

for all $t \in [0, T^*[$. The global existence and uniqueness follow.

4 The Cauchy problem for the molecular system subjected to a external uniform time-dependent electric field

When an external time-dependent uniform electric field $\mathcal{E}(t)$ is turned on, the molecular Hamiltonian H given by (1) is modified by the addition of the external electric potential $\mathcal{V}(t,x) = -\sum_{k=1}^{M} z_k \mathcal{E}(t) \cdot \bar{x}_k + \sum_{i=1}^{N} \mathcal{E}(t) \cdot x_i$ created by the field.

In the present section, our purpose is to show that the Cauchy problem examined in this previous section, namely that corresponding to the non-adiabatic approximation with a Hartree-Fock electronic dynamics coupled with a classical Hellman-Feynman type nuclear dynamics, is still well posed when the molecule is subjected to an external uniform time-dependent electric field. As mentioned in the introduction, this situation appears in particular in the modelling of laser control of chemical reactions.

We leave open the interesting questions concerning the long-time behavior of the system when the electric field is time-independent. When nuclei are fixed and for a linear electronic Schrödinger equation (in other words, when the electronic Hamiltonian is linear and time-independent) we know from the R.A.G.E. Theorem and its corollaries that the electronic wave function leaves the region of the nuclei and does not return (*see* [53] for details). We do not know what happens when nuclei are allowed to move and/or when the electronic Hamiltonian is nonlinear, except that there exists no stationary state (*see* [71]). Nevertheless, it seems to us reasonable to conjecture that all the nuclei move towards the region of negative infinite potential while the electronic cloud moves towards the region of positive infinite potential. We hope that this observation will stimulate further research.

As above, we reason about the system describing the Helium atom in the Restricted Hartree-Fock approximation but, again as in the previous section, our argument can easily be extended to a molecular system consisting of a finite number of electrons and nuclei. In presence of an external time-dependent uniform electric field, system (II) becomes

$$(IIe)\begin{cases} i\dfrac{\partial\phi}{\partial t} = -\Delta\phi + V(\cdot - \bar{x}(t))\phi + \mathcal{E}(t)\cdot x\,\phi + \left(|\phi|^2 \star \dfrac{1}{|x|}\right)\phi \\ m\dfrac{d^2\bar{x}}{dt^2}(t) = \langle \phi(t)|\nabla V(\cdot - \bar{x}(t))|\phi(t)\rangle + z\mathcal{E}(t) \\ \phi(0) = \phi^0, \quad \bar{x}(0) = \bar{x}^0, \quad \dfrac{d\bar{x}}{dt}(0) = \bar{v}^0. \end{cases}$$

The domain of the self-adjoint operator

$$\bar{H}_\phi(t) = -\Delta + V(\cdot - \bar{x}(t)) + \mathcal{E}(t)\cdot x + \left(|\phi(t)|^2 \star \frac{1}{|x|}\right)$$

contains $H^2_{ef} = \left\{\phi \in H^2(\mathbb{R}^3) \quad / \quad \sqrt{1+|x|^2}\,\phi \in L^2(\mathbb{R}^3)\right\}$ if $\mathcal{E}(t) \neq 0$ and equals H^2 in the special case when $\mathcal{E}(t) = 0$. The space H^2_{ef} is a Hilbert space when equipped with the norm

$$\|\phi\|_{H^2_{ef}} = \left(\|\sqrt{1+|x|^2}\,\phi\|^2_{L^2} + \|\Delta\phi\|^2_{L^2}\right)^{1/2}.$$

Let us now state and prove

Theorem 12. *Let $\mathcal{E} \in C^0([0,+\infty[,\mathbb{R}^3)$. If $\phi^0 \in H^2_{ef}$, the system (IIe) has a unique global solution $(\phi,\bar{x})$ in*

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

The following lemma is useful for establishing the proof of the above Theorem.

Lemma 13. *Let $\psi \in C^0([0,+\infty[,L^2)$, $\alpha \in C^0([0,+\infty[,\mathbb{R})$, $\beta \in C^0([0,+\infty[,\mathbb{R}^3)$, $f \in C^0([0,+\infty[,\mathbb{R})$, and $g \in C^0([0,+\infty[,\mathbb{R}^3)$. Denote by*

$$\zeta(t,x) = f(t)e^{i[\alpha(t)+\beta(t)\cdot x]}\psi(t,x+g(t)).$$

Then $\zeta \in C^0([0,+\infty[,L^2)$.

Proof. Suffices it to prove the continuity at $t_0 = 0$. In order to lighten the notations, we assume that $f(0) = 1$, $g(0) = 0$, $\alpha(0) = 0$ and $\beta(0) = 0$. Let $0 \le t \le 1$. We have

$$\begin{aligned} \|\zeta(t) - \zeta(0)\|_{L^2} &= \|f(t)e^{i[\alpha(t)+\beta(t)\cdot x]}\psi(t,x+g(t)) - \psi(0,x)\|_{L^2} \\ &\le \|f(t)e^{i[\alpha(t)+\beta(t)\cdot x]}(\psi(t,x+g(t)) - \psi(0,x+g(t)))\|_{L^2} \\ &\quad + \|f(t)e^{i[\alpha(t)+\beta(t)\cdot x]}(\psi(0,x+g(t)) - \psi(0,x))\|_{L^2} \\ &\quad + \|(f(t)e^{i[\alpha(t)+\beta(t)\cdot x]} - 1)\psi(0,x)\|_{L^2} \\ &\le C_0\|\psi(t) - \psi(0)\|_{L^2} + C_0\|\psi(0,x+g(t)) - \psi(0,x)\|_{L^2} \\ &\quad + \|(f(t)e^{i[\alpha(t)+\beta(t)\cdot x]} - 1)\psi(0,x)\|_{L^2}. \end{aligned}$$

As $\psi \in C^0([0,+\infty[,L^2)$, we have

$$\|\psi(t)-\psi(0)\|_{L^2} \underset{t\to 0}{\longrightarrow} 0.$$

Besides, in view of Lebesgue convergence theorem,

$$\|(f(t)e^{i[\alpha(t)+\beta(t)\cdot x]}-1)\psi(0,x)\|_{L^2} \underset{t\to 0}{\longrightarrow} 0.$$

Finally, let $\epsilon > 0$, $R \geq 1$ and $N \geq 0$, such that denoting by $\psi_N(t,x) = \max(\psi(t,x),N)$, one has

$$\int_{|x|\geq R-1} |\psi(0,x)|^2\,dx \leq \epsilon/4 \quad \text{and} \quad \int_{\mathbb{R}^3} |\psi_N(0,x)-\psi(0,x)|^2\,dx \leq \epsilon/4.$$

As from Lebesgue convergence theorem

$$\int_{|x|<R} |\psi_N(0,x+g(t))-\psi_N(0,x)|^2 \underset{t\to 0}{\longrightarrow} 0,$$

one can find $\tau > 0$ such that for any $0 \leq t \leq \tau$,

$$\|\psi(0,x+g(t))-\psi(0,x)\|_{L^2}^2 \leq \epsilon.$$

This concludes the proof of the continuity of ζ at $t_0 = 0$ in $C^0([0,+\infty[,L^2)$. $\diamondsuit$

Proof of Theorem 12.

Uniqueness. Firstly, let us assume that (II_e) has a solution in Y. Following [317], we define

$$\chi(t,x) = e^{i[k(t)+h(t)\cdot x]}\phi(t,x-2G(t)), \quad \bar{y}(t) = \bar{x}(t)+2G(t),$$

with $h(t) = \int_0^t \mathcal{E}(s)\,ds$, $k(t) = \int_0^t |h|^2(s)\,ds$ and $G(t) = \int_0^t h(s)\,ds$. The evolution equations satisfied by $(\chi,\bar{y})$ read

$$(\widetilde{II_e}) \begin{cases} i\dfrac{\partial \chi}{\partial t} = -\Delta\chi + V(\cdot-\bar{y}(t))\chi + \left(|\chi|^2 \star \dfrac{1}{|x|}\right)\chi \\ m\dfrac{d^2\bar{y}}{dt^2}(t) = \langle \chi(t)|\nabla V(\cdot-\bar{y}(t))|\chi(t)\rangle + (z+2m)\mathcal{E}(t) \\ \chi(0) = \phi_0,\ \bar{y}(0) = \bar{x}^0,\ \dfrac{d\bar{y}}{dt}(0) = \bar{v}^0. \end{cases}$$

Clearly, $\bar{y} \in C^2([0,+\infty[,\mathbb{R}^3)$ and, using Lemma 13, a straighforward calculation shows that $\chi \in C^0([0,+\infty[,H^2)$. Inserting this result in the first equation in $(\widetilde{II_e})$, we obtain in addition $\frac{\partial\chi}{\partial t} \in C^0([0,+\infty[,L^2)$. Consequently, $(\chi,\bar{y}) \in X$. The same argument as in Section 3.3 shows that the solution to $(\widetilde{II_e})$ in X is unique. Therefore, if it exists, the solution to (II_e) is unique.

Existence. Following the same strategy as in Section 3.2, it can be proved that system $(\widetilde{II_e})$ actually has a solution $(\chi, \bar{y})$ in X (the drift term $(z + 2m)\mathcal{E}$ does not bring up any additional difficulty). Besides, $\sqrt{1+|x|^2}\chi \in C^0([0,+\infty[, L^2)$. Indeed, let us consider the function $\eta(x) = \sqrt{1+|x|^2}$, which satisfies

$$\nabla\eta(x) = \frac{x}{(1+|x|^2)^{1/2}} \in L^\infty \quad \text{and} \quad \Delta\eta(x) = -\frac{3+2\,|x|^2}{(1+|x|^2)^{3/2}} \in L^\infty,$$

and a monotonic sequence $(\eta_n)_{n\in\mathbb{N}}$ of non-negative functions in $\mathcal{D}(\mathbb{R}^3)$ such that

- η_n, $\nabla\eta_n$, and $\Delta\eta_n$ converge a.e. towards η, $\nabla\eta$, and $\Delta\eta$ respectively;
- $\eta_n \leq \eta$, $|\nabla\eta_n| \leq 2|\nabla\eta|$ and $|\Delta\eta_n| \leq 2|\Delta\eta|$.

Clearly, for any $n \in \mathbb{N}$, $\xi_n(t,x) = \eta_n(x)\,\chi(t,x)$ is in $C^0([0,+\infty[, H^2)$ and satisfies the following equation

$$\xi_n(t) = U(t,0)\,\xi_n(0) - i\int_0^t U(t,s) f_n(s)\,ds,$$

where $U(t,s)$ is the propagator associated with the family of Hamiltonians $H(t) = -\Delta + V(\cdot - \bar{y}(t)) + \left(|\chi|^2 \star \frac{1}{|x|}\right)$ and where

$$f_n(t,x) = 2\nabla\eta_n(x)\cdot\nabla\chi(t,x) + \Delta\eta_n(x)\,\chi(t,x).$$

Denoting by $\xi(t,x) = \eta(x)\,\chi(t,x)$ and $f(t,x) = 2\nabla\eta(x)\cdot\nabla\chi(t,x) + \Delta\eta(x)\,\chi(t,x)$, it follows from the convergences

$$\xi_n(0) \underset{n\to+\infty}{\longrightarrow} \xi(0) \quad \text{in } L^2 \quad \text{and} \quad f_n \underset{n\to+\infty}{\longrightarrow} f \quad \text{in } C^0([0,+\infty[, L^2)$$

that ξ satisfies

$$\xi(t) = U(t,0)\,\xi(0) - i\int_0^t U(t,s) f(s)\,ds,$$

wich implies in particular that $\xi \in C^0([0,+\infty[, L^2)$. Finally, denoting by

$$\phi(t,x) = e^{-i[k(t)+h(t)\cdot(x+2\,G(t))]}\chi(t, x+2G(t)),$$

$$\bar{x}(t) = \bar{y}(t) - 2G(t).$$

and using again Lemma 13, it is easy to conclude that $(\phi, \bar{x})$ is in Y and satisfies (II_e) in a strong sense. $\diamondsuit$

Chapitre 5

Chimie moléculaire en phase liquide

Les modèles de continuum sont des modèles empiriques qui permettent de tenir compte des effets de solvant dans les calculs de dynamique moléculaire ou de chimie quantique. Ces modèles, dont l'origine remonte aux travaux de Kirkwood [270] et Onsager [280], demeurent à l'heure actuelle des outils privilégiés de simulation de la phase liquide et sont implémentés dans la plupart des codes de chimie quantique disponibles sur le marché. Ils permettent d'obtenir des résultats satisfaisants en pratique [294] sans donner lieu à des surcoûts prohibitifs en termes de temps de calcul par rapport aux simulations sur une molécule isolée.

Les résultats présentés dans les sections 3.4 et 4 de ce chapitre ont été obtenus en collaboration avec B. Mennucci et J. Tomasi (Département de Chimie de l'Université de Pise). Ils résultent aussi de nombreuses discussions avec M. Defranceschi (Institut de Protection et de Sûreté Nucléaire).

1 Modéliser l'effet de solvant

Nous nous limitons dans cette section à la prise en compte de la composante électrostatique de l'interaction soluté-solvant : le champ électrostatique engendré par la molécule de soluté polarise les molécules de solvant environnantes, et le champ induit par cette polarisation agit en retour sur la molécule de soluté. Nous renvoyons à l'annexe 1 de ce chapitre pour des précisions sur la modélisation de la solvatation à l'échelle moléculaire et notamment sur la prise en compte des autres composantes de l'interaction soluté-solvant.

1.1 Modèle de continuum standard

Le modèle de continuum standard permet le calcul de la composante électrostatique de l'énergie de solvatation pour les solvants “usuels” (cf. section 2).

Il consiste à modéliser l'ensemble des molécules de solvant par un continuum diélectrique[1] linéaire, homogène et isotrope de permittivité ϵ_s choisie égale à la permittivité du solvant[2]. Ce continuum occupe tout l'espace à l'exception d'une cavité Ω représentant l'encombrement stérique de la molécule de soluté (cf. section 1.4).

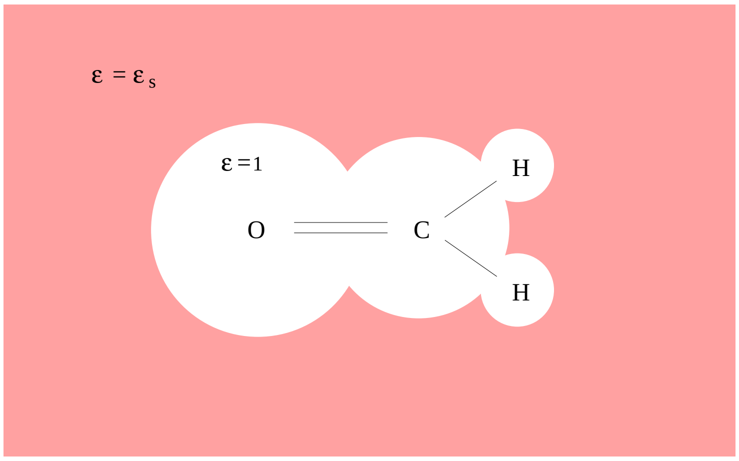


FIG. 1: Modèle de continuum standard. Représentation d'une molécule de formaldéhyde en solution.

La présence du continuum polarisable modifie l'interaction entre les distributions de charge portées par la molécule de soluté :

– dans le vide, l'énergie d'interaction entre les distributions de charge ρ_1 et ρ_2 est donnée par

$$E(\rho_1, \rho_2) = \int_{\mathbb{R}^3} \rho_1 \phi_2 = \int_{\mathbb{R}^3} \rho_2 \phi_1 = \frac{1}{4\pi} \int_{\mathbb{R}^3} \nabla \phi_1 \cdot \nabla \phi_2$$

avec

$$-\Delta \phi_k = 4\pi \rho_k,$$

– en présence du continuum diélectrique, elle s'écrit

$$E^s(\rho_1, \rho_2) = \int_{\mathbb{R}^3} \rho_1 V_2^s = \int_{\mathbb{R}^3} \rho_2 V_1^s = \frac{1}{4\pi} \int_{\mathbb{R}^3} \nabla V_1^s \cdot \nabla V_2^s,$$

avec

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

[1] Parallèlement à ces modèles de continuum, il existe des modèles discrets (moins employés toutefois) dans lesquels chaque molécule de solvant est représenté par un dipôle.

[2] Il s'agit plus précisément de la permittivité (macroscopique) à fréquence nulle. A titre d'exemples, $\epsilon_s = 80.1$ pour l'eau à 293.2 K, $\epsilon_s = 25.3$ pour l'éthanol à la même température [22].

le champ scalaire ϵ étant défini par

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

Il est utile de décomposer le potentiel V^s solution de l'équation

$$-\mathrm{div}\,(\epsilon(x)\nabla V^s(x)) = 4\pi\rho(x), \tag{1}$$

en la somme

- du potentiel électrostatique

$$\phi := \rho \star \frac{1}{|x|}$$

qu'engendrerait la distribution de charge ρ dans le vide,

- et du *potentiel de réaction* (ou *potentiel apparent*)

$$V^r := V^s - \phi. \tag{2}$$

En simulation moléculaire, on rencontre exclusivement les cas suivants : (a) ρ est une masse de Dirac intérieure à la cavité, (b) ρ est une fonction de $L^1(\mathbb{R}^3) \cap L^\infty(\mathbb{R}^3)$, (c) ρ est une combinaison linéaire finie de distributions de charges de type (a) ou (b). L'équation $-\Delta\phi = 4\pi\rho$ n'a évidemment pas une solution unique dans $\mathcal{D}'(\mathbb{R}^3)$: ϕ est définie à une fonction harmonique près. La solution "physique" que l'on retient est l'unique solution qui s'annule à l'infini : elle est donnée par le produit de convolution $\phi = \rho \star \frac{1}{|x|}$ qui a en particulier un sens dans $\mathcal{D}'(\mathbb{R}^3)$ dès que ρ est à support compact ou dans $L^1(\mathbb{R}^3)$, ce qui couvre tous les cas intervenant en simulation moléculaire. Considérons maintenant l'équation (1) définissant le potentiel V^s. Lorsque ρ est de type (b), on a en particulier[3] $\rho \in W^{-1}(\mathbb{R}^3)$; le potentiel V^s est alors défini de manière unique par l'équation (1) dans $W^1(\mathbb{R}^3)$. Pour ρ de type (a), l'équation (1) n'a pas de solution dans $W^1(\mathbb{R}^3)$, le champ électrique n'étant pas de carré sommable au voisinage d'une charge ponctuelle. En revanche, il est facile de s'assurer en mettant en oeuvre les méthodes intégrales de la section 3.1.1 que le potentiel de réaction V^r est défini de manière unique dans $W^1(\mathbb{R}^3)$ par le système (1)-(2).

[3] On rappelle que $W^{-1}(\mathbb{R}^3)$ est le dual de l'espace de Hilbert à poids

$$W^1(\mathbb{R}^3) = \left\{ u \in H^1_{loc}(\mathbb{R}^3) \quad / \quad \frac{u}{\sqrt{1+|x|^2}} \in L^2(\mathbb{R}^3), \quad \nabla u \in L^2(\mathbb{R}^3) \right\}$$

qui est l'espace naturel pour l'étude des potentiels coulombiens : la fonctionnelle d'énergie $\int_{\mathbb{R}^3} |\nabla V|^2$ ou plus généralement $\int_{\mathbb{R}^3} \epsilon |\nabla V|^2$ est coercive sur $W^1(\mathbb{R}^3)$ en vertu de l'inégalité de Hardy.

En notant $G(x,y)=\frac{1}{|x-y|}$ le noyau de Green de l'opérateur $-\frac{1}{4\pi}\Delta$, $G^s(x,y)$ le noyau de Green de l'opérateur $-\frac{1}{4\pi}\mathrm{div}\ (\epsilon\nabla\cdot)$ avec $\epsilon(x)=1$ ou $\epsilon(x)=\epsilon_s$ selon que x est intérieur ou non à la cavité Ω, et $G^r(x,y):=G^s(x,y)-G(x,y)$, on a formellement les relations

$$V^s(x)=\int_{\mathbb{R}^3} G^s(x,y)\,\rho(y)\,dy,$$

$$\phi(x)=\int_{\mathbb{R}^3} G(x,y)\,\rho(y)\,dy,$$

$$V^r(x)=\int_{\mathbb{R}^3} G^r(x,y)\,\rho(y)\,dy.$$

En réalité, les noyaux de Green G^s et G^r dépendent des positions $\{\bar{x}_k\}_{1\le k\le M}$ des noyaux *via* la géométrie de la cavité (cf. section 1.4). Cependant, nous ne mentionnons pas explicitement cette dépendance dans ce qui suit afin de ne pas alourdir les notations.

On peut décomposer l'énergie $E^s(\rho_1,\rho_2)$ d'interaction entre les charges ρ_1 et ρ_2 en présence de solvant en la somme

$$E^s(\rho_1,\rho_2)=D(\rho_1,\rho_2)+E^r(\rho_1,\rho_2)$$

où

$$D(\rho_1,\rho_2):=\int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3}\frac{\rho_1(x)\rho_2(y)}{|x-y|}\,dx\,dy$$

désigne l'énergie d'interaction dans le vide et où

$$E^r(\rho_1,\rho_2):=\int_{\mathbb{R}^3}\rho_1 V_2^r=\int_{\mathbb{R}^3}\rho_2 V_1^r=\int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3}\rho_1(x)\,G^r(x,y)\,\rho_2(y)\,dx\,dy$$

traduit l'énergie de ρ_1 dans le potentiel de réaction engendré par ρ_2, ou *vice versa*. Pour coupler un modèle moléculaire à un modèle de continuum, il faut remplacer dans les termes d'origine électrostatique de l'énergie totale de la molécule dans le vide, le noyau de Green $G(x,y)=\frac{1}{|x-y|}$ par le noyau de Green $G^s(x,y)$. Cela traduit la modification de l'interaction électrostatique *entre les distributions de charge correspondant à deux particules différentes.* Il faut en outre tenir compte de l'influence du potentiel de réaction créé par une particule représentée par la distribution de charge ρ *sur cette particule elle-même*, en ajoutant à l'énergie le terme

$$\frac{1}{2}E^r(\rho,\rho)=\frac{1}{2}\int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3}\rho(x)\,G^r(x,y)\,\rho(y)\,dx\,dy.$$

Nous explicitons ci-dessous les modifications à apporter dans les modèles de dynamique moléculaire et les modèles *ab initio*.

1.2 Couplage avec la dynamique moléculaire

Dans les modèles de dynamique moléculaire, les atomes sont des points matériels qui évoluent selon les lois de Newton et intéragissent *via* un potentiel empirique de la forme

$$W(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) = W_l(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) + W_d(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M),$$

W_l désignant la partie du potentiel correspondant aux liaisons chimiques et W_d celle correspondant aux interactions à distance. Le potentiel W_l est fonction des longueurs R des liaisons, des angles ϕ et des angles dièdres ω entre liaisons. Il peut être pris par exemple de la forme [162]

$$\begin{aligned} W_l &= \sum_{\text{liaisons}} \frac{K_R}{2}(R - R_0)^2 \\ &+ \sum_{\text{angles entre liaisons}} \frac{K_\phi}{2}(\phi - \phi_0)^2 \\ &+ \sum_{\text{angles dièdres entre liaisons}} \frac{K_\omega}{2}(1 - 2\cos(3\omega - \omega_0)), \end{aligned}$$

où les valeurs R_0, ϕ_0, ω_0 désignent les valeurs d'équilibre et K_R, K_ϕ, K_ω des constantes de forces, tous ces paramètres empiriques étant ajustables. Le potentiel W_d peut s'écrire sous la forme

$$\begin{aligned} W_d &= \sum_{\text{paires } (k,l) \text{ d'atomes non liés}} 4\epsilon_{kl} \left[\left(\frac{\sigma_{rl}}{r_{kl}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{kl}}{r_{kl}} \right)^6 \right] \\ &+ \sum_{\text{paires } (k,l) \text{ d'atomes non liés}} \frac{q_k \, q_l}{r_{kl}}, \end{aligned}$$

avec $r_{kl} = |\bar{x}_k - \bar{x}_l|$. Le premier terme de ce potentiel représente les interactions de Van der Walls modélisées ici par un potentiel de Lennard-Jones. Il comporte un terme répulsif en $1/r^{12}$ qui rend compte du principe d'exclusion de Pauli et un terme attractif en $-1/r^6$ de type dipôle-dipôle induit. Les constantes ϵ_{kl} et σ_{kl} représentent des paramètres empiriques. Le second terme du potentiel W_d rend compte de l'interaction coulombienne entre les charges partielles q_k portées par les atomes.

Dans une simulation de *dynamique moléculaire*, on résout le système d'équations différentielles ordinaires

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

et dans un calcul de *mécanique moléculaire*, on cherche la configuration de moindre énergie en résolvant le problème de minimisation

$$\inf \left\{ W(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M), \quad (\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) \in \mathbb{R}^{3M} \right\}.$$

Pour coupler un modèle de dynamique moléculaire avec un modèle de continuum, on se contente de modifier le terme d'interaction coulombienne entre les charges partielles q_k en tenant compte du potentiel de réaction créé par ces charges :

$$\sum \frac{q_k\, q_l}{r_{kl}} \longrightarrow \sum \frac{q_k\, q_l}{r_{kl}} + \frac{1}{2} E^r\Big(\sum_{k=1}^{M} q_k\, \delta_{\bar{x}_k}, \sum_{k=1}^{M} q_k\, \delta_{\bar{x}_k}\Big).$$

Le potentiel empirique dans lequel évoluent les noyaux en présence du continuum diélectrique revêt donc la forme :

$$W_s(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) = W(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) + \frac{1}{2} E^r\Big(\sum_{k=1}^{M} q_k\, \delta_{\bar{x}_k}, \sum_{k=1}^{M} q_k\, \delta_{\bar{x}_k}\Big).$$

1.3 Couplage avec les modèles de chimie quantique

Dans toute cette section, on considère un modèle électronique sans spin (pour simplifier les notations), mais ce qui suit peut être étendu sans difficultés supplémentaires aux modèles avec spin. Les notations sont celles définies à la section 2 du chapitre 1.

Sous l'approximation de Born-Oppenheimer, la recherche du fondamental d'un système moléculaire s'écrit

$$\inf \left\{ W(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M), \quad (\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) \in \mathbb{R}^{3M} \right\}$$

avec

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

$$U(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) = \inf \left\{ \langle \psi_e, H_e(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) \cdot \psi_e \rangle, \quad \psi_e \in \mathcal{H}_e, \ \|\psi_e\| = 1 \right\}$$

$$H_e(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) = -\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} \Delta_{x_i} - \sum_{i=1}^{N} \sum_{k=1}^{M} \frac{z_k}{|x_i - \bar{x}_k|} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{1}{|x_i - x_j|}$$

$$\mathcal{H}_e = \bigwedge_{i=1}^{N} L^2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}).$$

En couplant cette desciption quantique du soluté avec le modèle de continuum standard selon les règles définies précédemment, on obtient le problème

$$\inf \left\{ W_s(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M), \quad (\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) \in \mathbb{R}^{3M} \right\} \tag{3}$$

avec

$$\begin{aligned} W_s(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) \quad &:= \quad U_s(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) + \sum_{1 \leq k < l \leq M} \frac{z_k\, z_l}{|\bar{x}_k - \bar{x}_l|} \\ &\quad + \frac{1}{2} E^r\Big(\sum_{k=1}^{M} z_k\, \delta_{\bar{x}_k}, \sum_{k=1}^{M} z_k\, \delta_{\bar{x}_k}\Big) \end{aligned}$$

$$U_s(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) := \inf \{ \langle \psi_e, H_e^s(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) \cdot \psi_e \rangle, \quad \psi_e \in \mathcal{H}_e, \ \|\psi_e\| = 1 \} \tag{4}$$

$$H_e^s(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) := H_e(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) + \sum_{i=1}^N V^r(x_i) + \frac{1}{2} \sum_{1 \leq i,j \leq N} G^r(x_i, x_j)$$

$$V^r := - \sum_{k=1}^M z_k \, G^r(\cdot, \bar{x}_k).$$

Mettons maintenant en oeuvre la méthode d'approximation variationnelle de Hartree-Fock pour résoudre numériquement le problème électronique (4). On obtient formellement (cf. chapitre 1)

$$U_s(\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) \simeq \inf \left\{ E_s^{SHF}(\Phi), \quad \Phi \in \mathcal{W}_N^S \right\} \tag{5}$$

avec

$$\mathcal{W}_N^S = \left\{ \Phi = \{\phi_i\}_{1 \leq i \leq N}, \quad \phi_i \in H^1(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}), \ \int_{\mathbb{R}^3} \phi_\mathrm{i} \phi_\mathrm{j}^* = \delta_{\mathrm{i,j}}, \ 1 \leq \mathrm{i,j} \leq \mathrm{N} \right\}.$$

La forme de l'énergie de Hartree-Fock $E_s^{SHF}(\Phi)$ obtenue en exprimant $\langle \psi_e, H_e^s \, \psi_e \rangle$ en fonction des orbitales moléculaires ϕ_i est la suivante

$$\begin{aligned} \langle \psi_e, H_e^s \, \psi_e \rangle \quad = \quad & E^{SHF}(\Phi) - E^r(\sum_{k=1}^M q_k \, \delta_{\bar{x}_k}, \rho_\Phi) + \frac{1}{2} E^r(\rho_\Phi, \rho_\Phi) \\ & + \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} G^r(x,x) \, \rho_\Phi(x) \, dx \\ & - \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} G^r(x,x') \, |\tau_\Phi(x,x')|^2 \, dx \, dx', \end{aligned}$$

$E^{SHF}(\Phi)$ désignant l'énergie de Hartree-Fock de la molécule isolée, $\rho_\Phi = \sum_{i=1}^N |\phi_i|^2$ la densité électronique et $\tau_\Phi(x,y) = \sum_{i=1}^N \phi_i(x) \phi_j(y)^*$ la matrice densité (cf. section 2.2.2.1, chapitre 1). En pratique, on ne tient cependant pas compte de l'effet du continuum diélectrique sur le terme d'échange ni de l'énergie d'un électron dans son propre potentiel de réaction et on pose en fait

$$E_s^{SHF}(\Phi) := E^{SHF}(\Phi) - E^r(\sum_{k=1}^M q_k \, \delta_{\bar{x}_k}, \rho_\Phi) + \frac{1}{2} E^r(\rho_\Phi, \rho_\Phi)$$

Aucune explication théorique satisfaisante ne justifie cette simplification. En revanche son intérêt est clair du point de vue du calcul numérique. Ecrivons en effet la forme des équations de Hartree-Fock-Roothaan-Hall relatives au problème (5) dans l'approximation LCAO. On obtient[4]

$$F^s(D)C = SCE$$

[4]Après diagonalisation de la matrice des multiplicateurs de Lagrange par changement de jauge, cf. section 2.2.2.4, chapitre 1.

avec
$$D = CC^*, \quad F^s(D) = F(D) + W^r_{nuc} + W^r_{el}(D).$$
On rappelle que $C \in \mathcal{M}(n,N)$ désigne la matrice des orbitales moléculaires occupées dans la base d'OA $\{\chi_i\}_{1\leq i\leq n}$ choisie, $D \in \mathcal{M}(n,n)$ la matrice densité exprimée dans cette base d'OA, S la matrice de recouvrement définie par $S_{ij} = \int_{\mathbb{R}^3} \chi_i^* \chi_j$, E la matrice diagonale des multiplicateurs de Lagrange et $F(D)$ la matrice de Fock relative à la molécule isolée (cf. section 2.2.2.4 chapitre 1). Les matrices W^r_{nuc} et $W^r_{el}(D)$ font intervenir les potentiels de réaction engendrés respectivement par les charges ponctuelles portées par les noyaux et par la densité électronique $\rho_D(x) = \sum_{i,j=1}^n D_{ij}\chi_i(x)\chi_j(x)^*$. On a plus précisément
$$[W^r_{nuc}]_{ij} = -E^r(\sum_{k=1}^M q_k\, \delta_{\bar{x}_k}, \chi_i^*\chi_j) \qquad [W^r_{el}(D)]_{ij} = E^r(\rho_D, \chi_i^*\chi_j).$$
Dans la procédure itérative SCF, on doit donc assembler à chaque itération la matrice de Fock
$$F^s(D_n)_{ij} = F(D_n)_{ij} + W^r_{nuc} + W^r_{el}(D_n).$$
Le surcoût par rapport à un calcul sur une molécule isolée réside dans le calcul des $n^2/2$ coefficients
$$[W^r_{el}(D)]_{ij} = \int_{\mathbb{R}^3} V^r_{el}(D_n)\chi_i^*\chi_j$$
(la matrice W^r_{nuc} est assemblée une fois pour toutes au début de la procédure SCF), pour lequel il suffit de calculer *un seul potentiel de réaction*, en l'occurence
$$V^r_{el}(D_n) = V^s_{el}(D^n) - \phi_{el}(D_n)$$
avec
$$-\text{div}\,(\epsilon\nabla V^s_{el}(D_n)) = 4\pi\rho_{D_n}, \qquad -\Delta\phi_{el}(D_n) = 4\pi\rho_{D_n}.$$
Si on n'avait pas appliqué la simplification sur le terme d'échange, il aurait fallu calculer les $n^2/2$ potentiels de réaction
$$V^r_{ij}(x) = V^s_{ij} - \phi_{ij}$$
avec
$$-\text{div}\,(\epsilon\nabla V^s_{ij}) = 4\pi\chi_i\chi_j^*, \qquad -\Delta\phi_{ij} = 4\pi\chi_i\chi_j^*$$
pour estimer les $n^4/12$ intégrales biélectroniques
$$\int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3} \chi_i(x)\chi_j^*(x)G^r(x,x')\chi_k^*(x')\chi_l(x')\,dx\,dx'.$$

Cela aurait considérablement alourdi le calcul de la matrice de Fock jusqu'à le rendre impraticable pour des systèmes comportant quelques dizaines d'électrons. Notons que le calcul du terme $\frac{1}{2}\int_{\mathbb{R}^3} G^r(x,x)\,\rho_\Phi(x)\,dx$ est lui-aussi compliqué.

Dans le cadre DFT, on procède de même en ajoutant à l'énergie totale le terme

$$\frac{1}{2}E^r(\sum_{k=1}^{M} z_k\,\delta_{\bar{x}_k}, \sum_{k=1}^{M} z_k\,\delta_{\bar{x}_k}) - E^r(\sum_{k=1}^{M} q_k\,\delta_{\bar{x}_k}, \rho_\Phi) + \frac{1}{2}E^r(\rho_\Phi, \rho_\Phi).$$

Les modifications des équations de Kohn-Sham (cf. section 2.2.4.3, chapitre 1) consécutives à l'interaction de la molécule avec le continuum diélectrique sont en tout point semblables à celles subies par les équations de Hartree-Fock.

1.4 Sur la construction de la cavité

Nous terminons cette présentation du modèle de continuum standard par quelques mots sur la construction de la cavité Ω. On distingue :

1. les cavités sphériques ou ellipsoïdales ;
2. les cavités à forme moléculaire.

Les premières offrent l'avantage de se prêter à une résolution par développement multipolaire de l'équation de Poisson (1) et fournissent donc une solution facile à implémenter et économique en termes de temps de calcul [296, 287]. Le cas d'une cavité sphérique est évidemment le plus simple : on résout (1) sur la base des harmoniques sphériques. Pour beaucoup de molécules, il est cependant peu réaliste d'utiliser une cavité sphérique. On peut alors avoir recours aux cavités ellipsoïdales qui sont ajustables à la géométrie moléculaire pour une plus large gamme de composés chimiques. Une fois la forme choisie, il reste à définir les paramètres géométriques de la cavité et à la positionner par rapport à la molécule de soluté. On choisit le plus souvent de centrer la cavité sur le barycentre des masses ou des charges nucléaires du soluté. Pour fixer son volume, on le relie à d'autres grandeurs mesurables ou calculables. Un choix naturel est de le prendre égal au volume moléculaire moyen du soluté M en phase liquide. C'est d'ailleurs la solution proposée par Onsager [280] et c'est aussi la plus communément retenue. D'autres choix sont cependant possibles [296]. Dans le cas ellipsoïdal, il faut en outre définir l'orientation des axes principaux et leur longueur. Là aussi, différentes méthodes sont utilisés ; nous renvoyons à [296] pour les détails techniques. Notons que dans certains cas particuliers, on peut utiliser d'autres cavités de forme géométrique simple comme des cylindres (pour des polymères rectilignes) ou des tores (pour le benzène par exemple, dont l'ossature est formée par un cycle de six atomes de carbone).

Les cavités à forme moléculaire sont utilisées pour coller au mieux au volume réellement "occupé" par la molécule de soluté. Un choix standard consiste à prendre une union de boules centrées sur les noyaux du soluté, le rayon de chaque boule étant proportionnel au rayon de Van der Walls de l'atome central. Le coefficient de proportionnalité, obtenu par ajustage statistique, est usuellement pris égal à 1.20 pour un soluté neutre en solution dans l'eau (il peut varier de 1.10 à 1.40 selon la nature du solvant et la charge totale du soluté). Nous noterons Ω^{VdW} la cavité de référence ainsi définie.

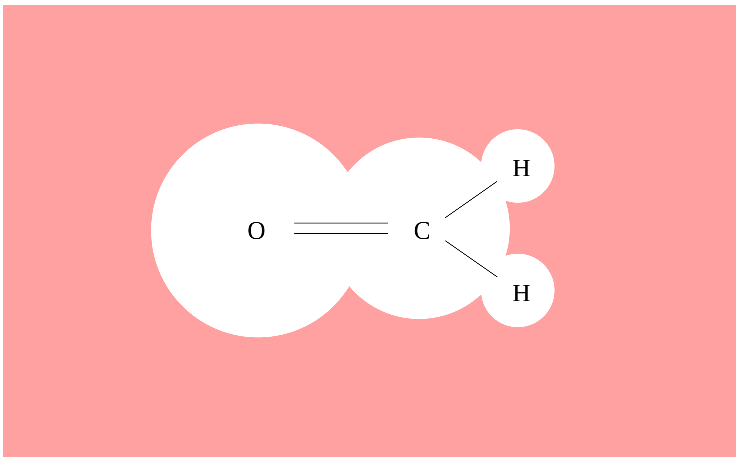


FIG. 2: Cavité Ω^{VdW} pour une molécule de formaldéhyde.

Le volume Ω^{VdW} peut être considéré comme le volume effectivement accessible à un solvant totalement "fluide" en ce sens qu'il occupe tout le volume mis à sa disposition. Pour tenir compte du caractère granulaire du solvant à l'échelle moléculaire, on peut définir un volume Ω^{se} (*solvent excluding*) interdit au solvant

$$\Omega^{se} = \mathbb{R}^3 \setminus \bigcup_{x \,/\, \bar{B}_x(R)\cap\Omega=\emptyset} \bar{B}_x(R),$$

$B_R(x)$ désignant la boule de rayon R centrée en x. L'interface $\Gamma^{se} = \partial\Omega^{se}$ correspondante s'obtient en faisant "rouler" sur l'interface $\Gamma^{VdW} = \partial\Omega^{VdW}$ une boule de rayon R et en prenant l'enveloppe des points "intérieurs" (Fig. 3).

Remarque. Les définitions des cavités Ω^{VdW} et Ω^{se} que nous avons données ne sont pas adaptées aux molécules comportant elles-mêmes des cavités physiques. C'est le cas par exemple pour la molécule C_{60} (qui a la forme d'un ballon de football, chacun des 60 sommets comportant un atome de carbone). Si les molécules de solvant sont trop grosses pour pénétrer dans la cavité physique, il faut évidemment prendre $\epsilon = 1$ à l'intérieur de cette cavité.

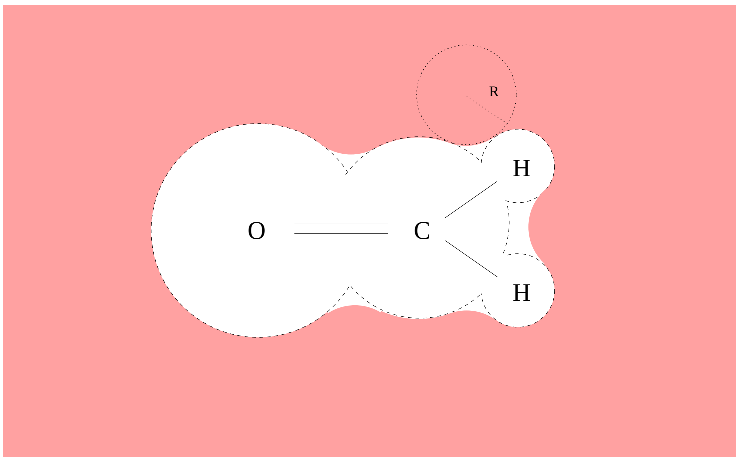


FIG. 3: Cavité Ω^{se} pour une molécule de formaldéhyde.

Enfin, une solution radicalement différente consiste à définir l'interface Γ comme une surface d'isodensité électronique. Vu que ces cavités ne se prètent pas aux calculs *self-consistent*, puisqu'il faut en théorie modifier l'interface $\Gamma = \partial\Omega$ à chaque itération, ainsi qu'aux calculs de dérivées analytiques pour l'optimisation de géométrie (cf. section 4), nous les ignorerons dans la présente étude.

2 Par delà le modèle standard

Pour effectuer des calculs dans d'autres cadres physiques que les solvants se comportant de façon approchée comme des diélectriques homogènes et isotropes, les chimistes ont recours à d'autres modèles de continuum. Ce sont des raffinements du modèle standard permettant de traiter des solvants particuliers comme des cristaux liquides ou des solutions ioniques ou de tenir compte d'une réorganisation des molécules de solvant autour du soluté.

2.1 Autres modèles linéaires

2.1.1 Solution ionique "faible"

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 (1) est remplacée par l'équation de Poisson-Bolzmann [265] que nous analyserons à la section 2.2.1. Nous nous limitons ici à l'étude de la forme linéarisée de cette équation [292] qui s'applique aux solutions ioniques faiblement chargées en ions et qui s'écrit

$$-\mathrm{div}\ (\epsilon(x)\nabla V(x)) + \epsilon(x)\kappa^2(x)V(x) = 4\pi\rho(x) \tag{6}$$

avec

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

et

$$\kappa(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } x \in \Omega, \\ \kappa_s & \text{si } x \in \mathbb{R}^3 \setminus \bar{\Omega}. \end{cases}$$

La constante κ_s rend compte de l'intensité de l'effet d'écran ; $1/\kappa_s$ est la longueur de Debye [265]. Le potentiel V^s solution de cette équation pour une charge ponctuelle q placée au centre d'une cavité de rayon R est donné par l'expression analytique

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

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.

2.1.2 Solvant anisotrope

On peut étendre le modèle de continuum standard décrit par l'équation (1) aux cas de solvants anisotropes définis par une permittivité diélectique tensorielle [276, 277]. On obtient alors l'équation de Poisson anisotrope

$$-\mathrm{div}\ (\underline{\underline{\epsilon}}(x) \cdot \nabla V(x)) = \rho(x) \tag{7}$$

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

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

(I_3 est ici le tenseur 3×3 unité). Pour des raisons physiques le tenseur ϵ_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.

2.1.3 Solvant inhomogène

Pour tenir compte du caractère granulaire du solvant à l'échelle moléculaire, on peut utiliser un modèle de continuum inhomogène dans lequel on tient compte de la répartition en couches concentriques des molécules de solvant autour de la molécule de soluté [259]. Concrètement, on substitue à l'équation (1), l'équation

$$\text{div}\ (\epsilon(x)\nabla V(x)) = 4\pi\rho(x)$$

avec

$$\epsilon(x) = \begin{cases} 1 & \text{si } x \in \Omega, \\ \tilde{\epsilon}_s(r) & \text{si } x \in \mathbb{R}^3 \setminus \bar{\Omega}, \quad \text{avec } r = \text{dist}(x,\Gamma), \end{cases}$$

où la fonction empirique $\tilde{\epsilon}_s$ vérifie notamment $\tilde{\epsilon}_s \longrightarrow \epsilon_s$ lorsque r tend vers l'infini.

2.2 Modèles non linéaires

2.2.1 Solution ionique "forte"

Une solution ionique peut être décrite par un modèle de continuum en remplaçant l'équation (1) par l'équation de Poisson-Boltzmann [265]

$$-\text{div}\ (\epsilon(x)\nabla V(x)) + \epsilon(x)\kappa^2(x)kT\sinh(V(x)/kT) = 4\pi\rho(x) \tag{8}$$

avec

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

et

$$\kappa(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } x \in \Omega, \\ \kappa_s & \text{si } x \in \mathbb{R}^3 \setminus \bar{\Omega}, \end{cases}$$

ϵ_s désignant comme ci-dessus la permittivité diélectrique du solvant à fréquence nulle, k la constante de Boltzmann, T la température et $1/\kappa_s$ la longueur de Debye. Le terme en sinus hyperbolique est issu de considérations de physique statistique à l'équilibre thermodynamique : il traduit la redistribution des ions mobiles dans le potentiel électrostatique V.

2.2.2 Autres modèles non linéaires

D'autres modèles de solvants non linéaires permettent de prendre en compte des effets de saturation de la polarisabilité mais aussi de réarrangement des molécules de solvant sous l'effet du champ produit par la molécule de soluté (électrostriction par exemple [273, 274]). Ils sont décrits de façon générale par l'équation de Poisson non linéaire

$$-\text{div}\ (\epsilon(x, |\nabla V|(x))\nabla V(x)) = 4\pi\rho(x) \tag{9}$$

avec

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

ϵ_s désignant une fonction empirique.

3 Résolution numérique des modèles de continuum linéaires homogènes

On se limite ici aux modèles de continuum linéaires homogènes décrits aux sections 1.1, 2.1.1 et 2.1.2.

L'étude menée aux sections 1.2 et 1.3 montre que pour réaliser le couplage entre un modèle de continuum et un modèle empirique ou *ab initio*, il suffit d'être à même de calculer des quantités de la forme

$$E^r(\rho, \rho') = \int_{\mathbb{R}^3} \rho' V^r$$

avec $V^r = V^s - \phi$ et $\phi = \rho \star \frac{1}{|x|}$, V^s désignant l'unique solution tendant vers zéro à l'infini de l'équation (1) pour le modèle standard, (6) pour une solution ionique "faible" et (7) pour un solvant anisotrope.

On suppose dans un premier temps que

1. la cavité Ω est régulière (C^∞) ;
2. les charges ρ et ρ' sont situées *à l'intérieur* de la cavité Ω.

Les défauts de régularité des cavités moléculaires et leurs conséquences sont examinés à la section 4.3. Les problèmes liés à l'extension des queues électroniques à l'extérieur de la cavité (qui n'interviennent que dans les modèles quantiques) sont évoqués à la section 3.5 et abordés plus largement à la section 5.

Le problème du calcul du potentiel de réaction V^r présente les caractéristiques suivantes :

- il est posé sur $\mathbb{R}^3$;
- il comporte une interface ;
- de part et d'autre de l'interface, l'EDP est linéaire et l'opérateur est à coefficients constants.

Ces trois caractéristiques font qu'il est naturel d'envisager une solution par méthode intégrale : on ramène ainsi ce problème *tridimensionnel* posé sur un *non-borné* (ici $\mathbb{R}^3$) à un problème *bidimensionnel* posé sur un *borné* (ici l'interface $\Gamma = \partial\Omega$).

Cette technique est employée depuis plusieurs années par les chimistes pour le modèle standard et pour l'approximation COSMO (cf. section 3.3). Notre contribution porte sur l'extension de ces techniques aux cas des solvants anisotropes et des solutions ioniques “faibles”.

Nous avons, en collaboration avec B. Mennucci, implémenté notre méthode dans le code de chimie quantique GAMESS et réalisé une batterie de tests numériques concluants. Soulignons cependant que nous nous sommes limités à des solutés de petite taille (une dizaine d'atomes) et qu'en conséquence nous n'avons pas eu besoin d'optimiser les méthodes numériques et les algorithmes employés : nous utilisons un mailleur de surfaces moléculaires rudimentaire, nous assemblons les matrices (pleines) de rigidité et nous résolvons les systèmes linéaires par pivot de Gauss. Concernant les solutés de plus grande taille (comme des protéines), le principe général du calcul du potentiel de réaction par méthode intégrale ne nous semble pas devoir être remis en cause[5], mais il requiert des techniques de calcul scientifique plus sophistiquées :

- mailleur de surfaces moléculaires performant ;
- résolution des systèmes linéaires par gradient conjugué (cas symétrique), GMRes [201] ou Bi-CGStab [205] (cas non symétrique), avec calcul des produits matrice-vecteur par multipôles [191, 192, 200, 204] ou *panel clustering* [44] (cela dispense en particulier de stocker la matrice de rigidité) ;
- parallélisation des algorithmes.

3.1 Notions sur les méthodes intégrales

Nous énonçons sans démonstration quelques résultats de base sur les équations intégrales dont nous nous servons par la suite. Pour plus de détails, le lecteur pourra consulter les références [40, 44, 48, 197, 198, 199].

3.1.1 Aspects théoriques

Considérons une fonction V vérifiant

$$\left\{ \begin{array}{ll} -\Delta V = 0 & \text{dans } \Omega \\ -\Delta V = 0 & \text{dans } \mathbb{R}^3 \setminus \bar{\Omega}, \\ V \longrightarrow 0 & \text{à l'infini,} \end{array} \right.$$

et dont les traces intérieures V_i, $\frac{\partial V}{\partial n}\big|_i$ et extérieures V_e , $\frac{\partial V}{\partial n}\big|_e$ sur $\Gamma = \partial\Omega$ sont définies et continues. En notant

$$[V] := V_i - V_e \qquad \text{et} \quad \left[\frac{\partial V}{\partial n}\right] := \left.\frac{\partial V}{\partial n}\right|_i - \left.\frac{\partial V}{\partial n}\right|_e,$$

[5]Tout au moins quand les charges sont effectivement intérieures à la cavité (cf. section 5 pour le problème spécifique de l'extension des queues électroniques à l'extérieur de la cavité).

on peut écrire les *formules de représentation* [40, 44, 48] suivantes : la fonction V vérifie pour tout $x \notin \Gamma$,

$$V(x) = \int_\Gamma \frac{1}{4\pi|x-y|} \left[\frac{\partial V}{\partial n}\right](y)\, dy - \int_\Gamma \frac{\partial}{\partial n_y}\left(\frac{1}{4\pi|x-y|}\right)[V](y)\, dy \qquad (10)$$

et pour tout $x \in \Gamma$,

$$\frac{V_i(x)+V_e(x)}{2} = \int_\Gamma \frac{1}{4\pi|x-y|} \left[\frac{\partial V}{\partial n}\right](y)\, dy - \int_\Gamma \frac{\partial}{\partial n_y}\left(\frac{1}{4\pi|x-y|}\right)[V](y)\, dy. \qquad (11)$$

Pour $x \in \Gamma$, on a en outre formellement

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}\left(\left.\frac{\partial V}{\partial n}\right|_i + \left.\frac{\partial V}{\partial n}\right|_e\right)(x) &= \int_\Gamma \frac{\partial}{\partial n_x}\left(\frac{1}{4\pi|x-y|}\right)\left[\frac{\partial V}{\partial n}\right](y)\, dy \\ &\quad - \int_\Gamma \frac{\partial^2}{\partial n_x \partial n_y}\left(\frac{1}{4\pi|x-y|}\right)[V](y)\, dy. \end{aligned} \qquad (12)$$

Ces deux dernières relations incitent à introduire les opérateurs S, D, D^* et N définis pour $\sigma : \Gamma \to \mathbb{R}$ et $x \in \Gamma$ par les relations

$$(S \cdot \sigma)(x) = \int_\Gamma \frac{1}{|x-y|}\sigma(y)\, dy, \qquad (13)$$

$$(D \cdot \sigma)(x) = \int_\Gamma \frac{\partial}{\partial n_y}\left(\frac{1}{|x-y|}\right)\sigma(y)\, dy, \qquad (14)$$

$$(D^* \cdot \sigma)(x) = \int_\Gamma \frac{\partial}{\partial n_x}\left(\frac{1}{|x-y|}\right)\sigma(y)\, dy, \qquad (15)$$

$$(N \cdot \sigma)(x) = \int_\Gamma \frac{\partial^2}{\partial n_x \partial n_y}\left(\frac{1}{|x-y|}\right)\sigma(y)\, dy. \qquad (16)$$

Lorsque la surface Γ est régulière (de classe C^1 au moins), les noyaux de Green définissant les opérateurs S, D et D^* présentent des singularités intégrables sur la surface Γ : il est facile de vérifier qu'ils se comportent en $\frac{1}{|x-y|}$ lorsque y tend vers x (car on a $|(x-y)\cdot n_x| \sim |(x-y)\cdot n_y| \sim |x-y|^2$ lorsque y est voisin de x). En revanche, le noyau de Green définissant l'opérateur N est hypersingulier (il se comporte en $\frac{1}{|x-y|^3}$ lorsque y tend vers x) et les notations (12) et (16) sont donc formelles : il faut donner à l'intégrale $\int_\Gamma \frac{\partial^2}{\partial n_x \partial n_y}\left(\frac{1}{|x-y|}\right)$ un sens de valeur principale.

Les opérateurs S, D, D^* et N possèdent les propriétés suivantes[6]

1. les opérateurs S et N sont autoadjoints sur $L^2(\Gamma)$ et D^* est l'adjoint de D ;

[6] Les objets qui éclairent le sens et les propriétés de ces opérateurs sont les projecteurs de Calderon [40, 44].

2. on les relations

$$DS = SD^*, \qquad DN = ND^*, \qquad D^2 - SN = 4\pi^2, \qquad D^{*2} - NS = 4\pi^2 \ ;$$

3. les applications

$$S \ : \ H^s(\Gamma) \to H^{s+1}(\Gamma)$$
$$\lambda + D^* \ : \ H^s(\Gamma) \to H^s(\Gamma) \qquad \text{pour } 2\pi < \lambda < +\infty,$$
$$N \ : \ H^s(\Gamma)/\mathbb{R} \to \left\{u \in H^{s-1}(\Gamma), \quad \langle u, 1\rangle_\Gamma = 0\right\}.$$

sont des isomorphismes bicontinus pour tout $s \in \mathbb{R}$.

Nous rencontrerons enfin dans ce qui suit l'*opérateur de Steklov-Poincaré intérieur* (également appelé *opérateur de capacité intérieure*) défini par

$$C := S^{-1}(2\pi + D) = (2\pi + D^*)S^{-1}.$$

Cet opérateur envoie $H^s(\Gamma)$ dans $H^{s-1}(\Gamma)$ et induit un isomorphisme de $H^s(\Gamma)/\mathbb{R}$ sur $\left\{u \in H^{s-1}(\Gamma), \quad \langle u, 1\rangle_\Gamma = 0\right\}$. Il possède la propriété suivante : si $f \in H^{1/2}(\Gamma)$, et si u est l'unique solution dans $H^1(\Omega)$ du système

$$\begin{cases} -\Delta u = 0 & \text{dans } \Omega \\ u = f & \text{sur } \Gamma, \end{cases}$$

alors $C \cdot f = \frac{\partial u}{\partial n}$.

Définissons pour finir les potentiels dits de simple couche et de double couche.

On appelle *potentiel de simple couche* un potentiel de la forme

$$V(x) = \int_\Gamma \frac{\sigma(y)}{|x-y|}\, dy, \qquad \forall x \in \mathbb{R}^3,$$

avec $\sigma \in H^{-1/2}(\mathbb{R}^3)$. Un potentiel de simple couche est défini et continu dans $\mathbb{R}^3$ (en particulier $[V] = 0$). Sa dérivée normale présente un saut à la traversée de l'interface Γ donné par la formule

$$\left[\frac{\partial V}{\partial n}\right] = \left.\frac{\partial V}{\partial n}\right|_i - \left.\frac{\partial V}{\partial n}\right|_e = 4\pi\sigma.$$

La densité σ est solution de l'équation intégrale sur Γ

$$S \cdot \sigma = V.$$

On appelle *potentiel de double couche* un potentiel de la forme

$$V(x) = \int_\Gamma \frac{\partial}{\partial n_y}\left(\frac{1}{|x-y|}\right) \sigma(y)\, dy, \qquad \forall x \in \mathbb{R}^3,$$

avec $\sigma \in H^{-1/2}(\mathbb{R}^3)$. Un potentiel de double couche est continu dans $\mathbb{R}^3 \setminus \Gamma$ mais présente une discontinuité à la traversée de Γ donnée par

$$[V] = V|_i - V|_e = 4\pi\sigma.$$

En revanche la dérivée normale de V est continue à la traversée de Γ. La densité σ est solution de l'équation intégrale sur Γ

$$D \cdot \sigma = \frac{\partial V}{\partial n}.$$

3.1.2 Aspects numériques

Pour résoudre numériquement une équation intégrale, on utilise en général ou bien une méthode de collocation, ou bien une méthode de Galerkin, sur une base d'éléments finis surfaciques.

On raisonne ici sur une équation intégrale linéaire qui s'écrit formellement

$$A \cdot \sigma = g, \tag{17}$$

où l'inconnue σ est dans $H^s(\Gamma)$ et le second membre g dans $H^{s'}(\Gamma)$, et où l'opérateur intégral $A \in \mathcal{L}(H^s(\Gamma), H^{s'}(\Gamma))$ est caractérisé par le noyau $a(x,y)$:

$$(A \cdot \sigma)(x) = \int_\Gamma a(x,y)\,\sigma(y)\,dy, \qquad \forall x \in \Gamma.$$

Sans déflorer le sujet, on peut annoncer d'ores et déjà que la résolution numérique des modèles de continuum linéaires homogènes fait intervenir des équations du type (17) avec en particulier les opérateurs $A = S$ et $A = \lambda + D^*$, $2\pi < \lambda < +\infty$, S et D^* désignant les opérateurs intégraux définis à la section précédente.

Considérons un maillage $(T_i)_{1 \leq i \leq n}$ de Γ que nous supposons dans un premier temps effectivement tracé sur la surface courbe Γ (on n'utilise pas d'approximation, par exemple polyédrique, de la surface Γ) et désignons par x_i un point représentatif de l'élément T_i (typiquement son "centre"). Les résolutions de (17) par méthode de collocation et de Galerkin avec élément fini P_0 fournissent deux approximations de σ dans l'espace V des fonctions constantes sur chaque élément T_i du maillage :

- dans la méthode de collocation, on cherche $\sigma^c \in V$ vérifiant

$$\int_\Gamma a(x_i,y)\,\sigma^c(y)\,dy = g(x_i), \qquad \forall 1 \leq i \leq n\ ;$$

- dans la méthode Galerkin, on cherche $\sigma^g \in V$ vérifiant

$$\forall \tau \in V, \qquad \langle A \cdot \sigma^g, \tau \rangle_\Gamma = \langle g, \tau \rangle_\Gamma.$$

Ces deux méthodes conduisent respectivement aux équations matricielles,

$$[A]^c \cdot [\sigma]^c = [g]^c \qquad \text{et} \qquad [A]^g \cdot [\sigma]^g = [g]^g$$

avec

$$[A]^c_{ij} = \int_{T_j} a(x_i, y)\, dy, \qquad [g]^c_i = g(x_i),$$

$$[A]^g_{ij} = \int_{T_j} \int_{T_j} a(x, y)\, dx\, dy, \qquad [g]^g_i = \int_{T_i} g,$$

$[\sigma]^c_i$ et $[\sigma]^g_i$ désignant respectivement les valeurs de σ sur T_i sous les approximations de collocation et de Galerkin. La méthode de collocation est la plus naturelle et la plus simple à implémenter, et est de ce fait la plus utilisée dans la communauté des chimistes. Les numériciens préfèrent souvent la méthode de Galerkin dont l'analyse mathématique est plus aisée (existence et unicité de la solution du système matriciel, estimation *a priori* de l'erreur, ...) ; en outre, la méthode de Galerkin conduit à un problème matriciel *symétrique* dès que l'opérateur A est symétrique, ce qui simplifie notablement la résolution numérique (quand les systèmes sont de grande dimension) [50].

La méthode BEM (*boundary element method*) des éléments finis surfaciques procède du même esprit que la méthode FEM (*finite element method*) des éléments finis classiques. La seule différence vient du fait que dans les applications standards de la méthode FEM, l'opérateur est *local* (typiquement un laplacien) alors que dans la méthode BEM, l'opérateur est *non local*. En conséquence, la matrice de rigidité $[A]$ est en général *pleine* pour une méthode BEM et *creuse* pour une méthode FEM. Les techniques optimales de stockage de $[A]$ et de résolution du système linéaire $[A] \cdot [\sigma] = [g]$ ne sont donc pas les mêmes dans les deux cas [42].

On utilise souvent dans les calculs l'approximation polyédrique $\tilde{\Gamma}$ de l'interface Γ obtenue en considérant comme plans les éléments T_i constituant le maillage (Fig. 4).

Cela facilite grandement le calcul des coefficients des matrices de rigidité

$$[S]_{ij} = \int_{T_i} \int_{T_j} \frac{1}{|x-y|}\, dx\, dy \qquad \text{et} \qquad [D]_{ij} = \int_{T_i} \left(\int_{T_j} \frac{\partial}{\partial n_y} \left(\frac{1}{|x-y|} \right) dy \right) dx.$$

Il se trouve en effet que la fonction

$$f_S(x) = \int_T \frac{1}{|x-y|}\, dy$$

pour $x \in \mathbb{R}^3$ possède une expression analytique lorsque T est un élément plan, ce qui permet d'effectuer à peu de frais l'intégrale intérieure $\int_{T_j}$. De même, la fonction

$$f_D(x) = \int_T \frac{\partial}{\partial n_y} \left(\frac{1}{|x-y|} \right) dy,$$

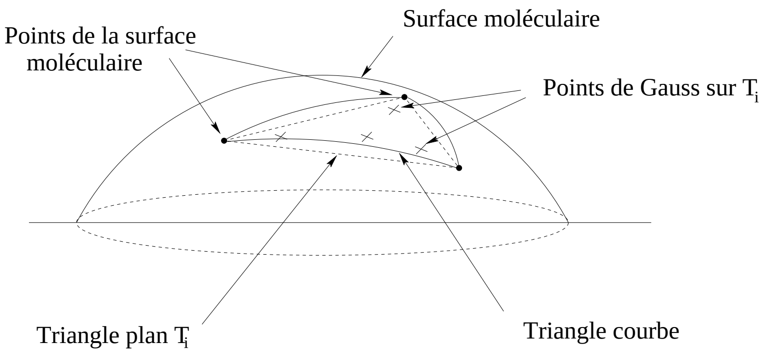


FIG. 4: Approximation polyédrique d'une surface moléculaire.

qui correspond à l'angle solide sous lequel l'élément T est vu depuis le point x admet également une expression analytique simple pour $x \in \mathbb{R}^3$ lorsque T est plan. Remarquons que dans ce cas la fonction f_D est nulle si $x \in T$. On a donc alors pour tout $1 \leq i \leq n$, $[D]_{ii} = 0$. Dans le cadre Galerkin, il faut en outre effectuer l'intégration sur T_i et on utilise pour cela une intégration par points de Gauss [40, 37, 195] en prenant d'autant plus de points de Gauss sur l'élément T_i que la distance entre T_i et T_j est faible.

L'approximation de la surface Γ introduit une erreur contrôlée pour la méthode de Galerkin avec élément finis P_0 par les majorations suivantes [40] :

- pour la résolution de $S \cdot \sigma = g$,

$$\|\sigma - \tilde{\sigma} \circ \mathcal{P}^{-1}\|_{H^{-1/2}(\Gamma)} \leq C\, h^{3/2}\, \|\sigma\|_{H^2(\Gamma)},$$

- et pour la résolution de $(\lambda + D^*)\sigma = g$, $2\pi < \lambda < +\infty$,

$$\|\sigma - \tilde{\sigma} \circ \mathcal{P}^{-1}\|_{L^2(\Gamma)} \leq C\, h\, \|\sigma\|_{H^1(\Gamma)},$$

σ désignant la solution exacte de l'équation intégrale sur Γ, $\tilde{\sigma}$ la solution exacte de l'équation intégrale sur $\tilde{\Gamma}$, $h = \max \operatorname{diam}(T_i)$ la taille caractéristique des faces du polyèdre $\tilde{\Gamma}$, $\mathcal{P}$ la projection orthogonale sur Γ (qui définit de manière unique une bijection de $\tilde{\Gamma}$ sur Γ lorsque h est assez petit) et C une constante.

Remarquons cependant que pour les surfaces moléculaires usuelles Γ^{VdW} et Γ^{se} utilisées en pratique en simulation moléculaire (cf. section 1.4), le recours à une approximation polyédrique n'est pas indispensable. En effet, ces surfaces sont formées de morceaux de sphères et de tores raccordés et on peut envisager de mailler directement ces surfaces moléculaires dont on connaît des expressions analytiques simples dans des cartes locales. On peut alors mener à bien un calcul de collocation ou de Galerkin avec éléments finis surfaciques directement sur la surface Γ [301].

3.2 Application au modèle standard

Rappelons que dans le cas standard, le milieu extérieur est modélisé par un diélectrique homogène et isotrope de constante diélectrique égale à la permittivité ϵ_s du solvant. Soit ρ et ρ' de forme générique $\sum_{k=1}^{M} q_k \delta_{\bar{x}_k} - \rho_{\mathcal{D}}$ avec $\bar{x}_k \in \Omega$ et $\rho_{\mathcal{D}} \in C^{0,1}(\bar{\Omega})$. On utilisera par extension la notation $\int$ pour désigner le crochet de dualité qui donne un sens à l'intégrale.

On cherche à calculer l'énergie

$$E^r(\rho, \rho') = \int_{\mathbb{R}^3} \rho' V^r,$$

le potentiel de réaction V^r engendré par ρ étant défini dans $W^1(\mathbb{R}^3)$ par

$$V^r := V^s - \phi, \quad -\text{div}\,(\epsilon(x)\nabla V^s(x)) = 4\pi\rho(x), \quad -\Delta\phi = 4\pi\rho,$$

avec $\epsilon(x) = 1$ dans la cavité Ω et $\epsilon(x) = \epsilon_s$ dans le domaine extérieur $\mathbb{R}^3 \setminus \bar{\Omega}$. On vérifie que V^r est de classe C^2 dans $\bar{\Omega}$ et dans $\mathbb{R}^3 \setminus \Omega$ et satisfait

$$\begin{cases} -\Delta V^r = 0 & \text{dans } \Omega \\ -\Delta V^r = 0 & \text{dans } \mathbb{R}^3 \setminus \bar{\Omega} \\ [V^r] = 0 & \text{sur } \Gamma \\ V^r \to 0 & \text{à l'infini.} \end{cases}$$

Les formules de représentation (10)-(11) permettent donc d'écrire le potentiel de réaction V^r sous la forme d'un potentiel de simple couche

$$V^r(x) = \int_\Gamma \frac{\sigma(y)}{|x-y|}\,dy, \qquad \forall x \in \mathbb{R}^3,$$

avec $\sigma = \frac{1}{4\pi}\left[\frac{\partial V^r}{\partial n}\right] \in H^{-1/2}(\Gamma)$. Pour obtenir σ, il suffit d'écrire les relations

$$\left.\frac{\partial V^r}{\partial n}\right|_i - \left.\frac{\partial V^r}{\partial n}\right|_e = 4\pi\sigma$$

$$\frac{1}{2}\left[\left.\frac{\partial V^r}{\partial n}\right|_i + \left.\frac{\partial V^r}{\partial n}\right|_e\right] = D^* \cdot \sigma$$

et la condition de saut à l'interface

$$\begin{aligned} 0 &= \left.\frac{\partial V^s}{\partial n}\right|_i - \epsilon_s \left.\frac{\partial V^s}{\partial n}\right|_e \\ &= \left.\frac{\partial V^r}{\partial n}\right|_i - \epsilon \left.\frac{\partial V^r}{\partial n}\right|_e + (1-\epsilon)\frac{\partial \phi}{\partial n}, \end{aligned}$$

ce qui conduit immédiatement par simple manipulation algébrique à l'équation intégrale

$$\left(2\pi\frac{\epsilon_s + 1}{\epsilon_s - 1} - D^*\right) \cdot \sigma = \frac{\partial \phi}{\partial n}. \tag{18}$$

L'existence et l'unicité de la solution σ de (18) dans $H^{-1/2}$ est assurée par la propriété 3 énoncée à la section 3.1.1.

Cette technique de calcul du potentiel de réaction par méthode intégrale est connue en chimie sous le nom de méthode ASC (*apparent surface charge*). C'est de loin la méthode la plus employée[7]. Pour calculer $E^r(\rho,\rho')$, il suffit maintenant de remarquer que

$$\begin{aligned} E^r(\rho,\rho') &= \int_{\mathbb{R}^3} \rho' V^r \\ &= \int_{\mathbb{R}^3} \rho(x) \left(\int_\Gamma \frac{\sigma(y)}{|x-y|}\, dy \right) dx \\ &= \int_\Gamma \sigma(y) \left(\int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho'(x)}{|x-y|}\, dx \right) dy \\ &= \int_\Gamma \sigma \phi' \end{aligned}$$

avec $\phi' = \rho' \star \frac{1}{|x|}$.

Sur un plan numérique, le calcul de $E^r(\rho,\rho')$ pour le modèle standard s'effectue selon les modalités décrites à la section 3.1.2 en cinq étapes :

1. maillage de Γ avec approximation polyédrique par des triangles (ou/et des quadrilatères) ;
2. assemblage de la matrice
$$\begin{aligned} [A]_{ij} &= \left[2\pi \frac{\epsilon_s+1}{\epsilon_s-1} - D^* \right]_{ij} \\ &= 2\pi \frac{\epsilon_s+1}{\epsilon_s-1} \text{aire}(T_i)\text{aire}(T_j) - \int_{T_j} \left(\int_{T_i} \frac{\partial}{\partial n_x} \left(\frac{1}{|x-y|} \right) dx \right) dy \end{aligned}$$
par intégration analytique sur T_i et intégration par points de Gauss sur T_j ;
3. assemblage du second membre
$$[g]_i = \int_{T_i} \frac{\partial \phi}{\partial n}$$
par intégration par points de Gauss ;
4. résolution du système linéaire $[A] \cdot [\sigma] = [g]$;
5. évaluation de $E^r(\rho,\rho')$ par la formule approchée
$$E^r(\rho,\rho') \simeq \sum_{i=1}^n \sigma_i \int_{T_i} \phi',$$
les intégrales $\int_{T_i}$ étant calculées par points de Gauss.

[7]Plusieurs alternatives à la méthode intégrale ASC ont toutefois été exploitées par les chimistes (développements multipolaires [267, 288, 286, 287], charges images [290, 291], éléments finis 3D [281, 282, 300]).

Cette méthode nécessite l'évaluation de $\partial\phi/\partial n = \rho \star \frac{1}{|x|}$ et de $\phi' = \rho' \star \frac{1}{|x|}$ en des points de Gauss choisis sur l'interface. On renvoie à la section 3.5 pour des précisions sur ce point.

Les techniques d'analyse d'erreur *a priori* pour les équations intégrales [40] conduisant à la conclusion que cette méthode est d'ordre 1 en $h = \max \operatorname{diam}(T_i)$.

3.3 Application à l'approximation COSMO

Nous présentons maintenant l'approximation COSMO qui est une simplification du modèle standard dans laquelle on cherche V^r sous la forme d'un potentiel de simple couche

$$V^r(x) = \int_{\mathbf{R}^3} \frac{\sigma(y)}{|x-y|}\, dy$$

en calculant la densité de charge surfacique apparente σ de façon approchée : on pose

$$\sigma = \frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s}\sigma^\infty,$$

σ^∞ étant définie par l'équation intégrale

$$S \cdot \sigma^\infty = -\phi. \tag{19}$$

Le potentiel $V^\infty = \phi + \int_{\mathbf{R}^3} \frac{\sigma^\infty(y)}{|\cdot - y|}\, dy$ est solution du système

$$\begin{cases} -\Delta V^\infty = 4\pi\rho & \text{dans } \Omega, \\ V^\infty = 0 & \text{sur } \Gamma. \end{cases}$$

Cela correspond donc au cas limite $\epsilon_s = +\infty$ et le coefficient $\frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s}$ peut s'interpréter comme un facteur de renormalisation, choisi pour assurer la validité de la relation (issue du théorème de Gauss)

$$\int_\Gamma \sigma = -\frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s} \int_{\mathbf{R}^3} \rho.$$

Sur un plan numérique, le calcul de $E^r(\rho, \rho')$ dans l'approximation COSMO s'effectue de la façon suivante :

1. maillage de Γ avec approximation polyédrique par des triangles (ou/et des quadrilatères) ;
2. assemblage de la matrice

   $$[S]_{ij} = \int_{T_i} \int_{T_j} \frac{1}{|x-y|}\, dx\, dy$$

   par intégration analytique sur T_j et intégration par points de Gauss sur T_i ;

3. assemblage du second membre

$$[\phi]_i = \int_{T_i} \phi$$

par intégration par points de Gauss ;
4. résolution du système linéaire $[S] \cdot [\sigma] = -[\phi]$;
5. évaluation de $E^r(\rho, \rho')$ par la formule approchée

$$E^r(\rho, \rho') \simeq \sum_{i=1}^{n} \sigma_i \int_{T_i} \phi',$$

les intégrales $\int_{T_i}$ étant calculées par points de Gauss.

3.4 Application à d'autres modèles linéaires homogènes

Cette section résume des résultats qui ont donné lieu aux publications [252, 253, 275]. L'article [252] rassemble les aspects mathématiques de ce travail et constitue le corps du chapitre 6. Les références [253, 275] concernent des applications numériques sur des systèmes moléculaires intéressant la chimie.

Dans les divers cadres physiques présentés aux sections 1.1, 2.1.1 et 2.1.2, le milieu extérieur est homogène et a un comportement linéaire. On montre au chapitre 6 que le potentiel de réaction engendré par une distribution de charge ρ à support dans Ω peut être représenté *à l'intérieur de la cavité* Ω (et non plus dans tout $\mathbb{R}^3$) par une distribution de simple couche portée par l'interface Γ :

$$V^r(x) = \int_\Gamma \frac{\sigma(y)}{|x-y|}\, dy, \qquad \forall x \in \bar{\Omega}, \tag{20}$$

dont la densité σ vérifie une équation intégrale sur Γ du type

$$A \cdot \sigma = g, \tag{21}$$

avec

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

$$S_e \cdot \sigma = \int_\Gamma G_e(\cdot, y)\sigma(y)\, dy, \qquad D_e \cdot \sigma = \int_\Gamma (\nabla_y G_e(\cdot, y) \cdot \epsilon_s \cdot n(y))\sigma(y)\, dy,$$

où $G_e(x, y)$ représente le noyau de Green de l'opérateur L_e relatif au milieu extérieur. On a plus précisément

- $L_e u = -\frac{\epsilon_s}{4\pi}\Delta u$ dans $H^1(\mathbb{R}^3)$ pour le modèle de continuum standard,
- $L_e u = -\frac{\epsilon_s}{4\pi}\Delta u + \frac{\epsilon_s \kappa_s^2}{4\pi} u$ dans $H^1(\mathbb{R}^3)$ pour une solution ionique "faible",
- $L_e u = -\frac{1}{4\pi}\mathrm{div}\, (\epsilon_s \cdot \nabla u)$, dans $H^1(\mathbb{R}^3)$ pour un continuum anisotrope.

Comme dans tous ces cas, on connaît l'expression analytique de G_e

$$G_e(x,y) = \begin{cases} \dfrac{1}{\epsilon_s|x-y|}, & \text{pour le modèle standard,} \\[2ex] \dfrac{e^{-\kappa_s|x-y|}}{\epsilon_s|x-y|}, & \text{pour une solution ionique “faible”} \\[2ex] \dfrac{1}{\sqrt{\det(\epsilon_s)}(\epsilon_s^{-1}\cdot(x-y),(x-y))^{1/2}}, & \text{pour un solvant anisotrope,} \end{cases}$$

on peut facilement implémenter cette méthode, que nous avons baptisée IEF (*integral equation formulation*) ;

1. maillage de Γ avec approximation polyédrique par des triangles (ou/et des quadrilatères) ;
2. assemblage de la matrice $[A]$. Pour cela on assemble d'abord les matrices
$$[S]_{ij} = \int_{T_i}\int_{T_j} \frac{1}{|x-y|}\,dx\,dy,$$
$$[D^*]_{ij} = \int_{T_j}\left(\int_{T_i} \frac{\partial}{\partial n_x}\left(\frac{1}{|x-y|}\right)dx\right)dy,$$
$$[S_e]_{ij} = \int_{T_i}\int_{T_j} G_e(x,y)\,dx\,dy$$
$$[D_e]_{ij} = \int_{T_i}\left(\int_{T_j}(\nabla_y G_e(x,y)\cdot\epsilon_s\cdot n(y))\,dy\right)dy.$$
Dans le cadre du solvant anisotrope, on dispose d'expressions analytiques de l'intégrale sur T_j ; pour une solution ionique, il faut utiliser une technique d'intégration par points de Gauss. Dans les deux cas, on réalise l'intégration sur T_i par points de Gauss. On calcule ensuite $[A]$ par la relation
$$[A] \simeq 2\pi[S] - [D_e][\Sigma]^{-1}[S] + 2\pi[S_e] + [S_e][\Sigma]^{-1}[D^*],$$
$[\Sigma]$ désignant la matrice diagonale des aires des T_i : $[\Sigma]_{ii} = \text{aire}(T_i)$;
3. assemblage du second membre
$$[g] \simeq -2\pi[\phi] + [D_e][\Sigma]^{-1}[\phi] - [S_e][\Sigma]^{-1}[\partial\phi/\partial n],$$
avec
$$[\phi]_i = \int_{T_i}\phi \qquad \text{et} \qquad [\partial\phi/\partial n]_i = \int_{T_i}\frac{\partial\phi}{\partial n}\ ;$$

4. résolution du système linéaire[8] $[A] \cdot [\sigma] = [g]$;
5. évaluation de $E^r(\rho, \rho')$ par la formule approchée

$$\begin{aligned}
E^r(\rho,\rho') &= \int_{\mathbb{R}^3} \rho' V^r \\
&= \int_\Omega \rho' V^r \\
&= \int_\Omega \rho'(x) \left(\int_\Gamma \frac{\sigma(y)}{|x-y|}\, dy \right) dx \\
&= \int_\Gamma \sigma(y) \left(\int_\Omega \frac{\rho'(x)}{|x-y|}\, dx \right) dy \\
&= \int_\Gamma \sigma(y) \left(\int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho'(x)}{|x-y|}\, dx \right) dy \\
&\simeq \sum_{i=1}^n \sigma_i \int_{T_i} \phi',
\end{aligned}$$

   les intégrales $\int_{T_i}$ étant calculées par points de Gauss. Notons bien qu'on utilise explicitement dans ce dernier calcul le fait que les supports de ρ *et de* ρ' sont dans $\bar{\Omega}$ (la représentation (20) de V^r n'est ici valable que dans $\bar{\Omega}$).

Dans le cadre du modèle standard, on montre l'équivalence entre les formulations (18) et (21) caractérisant σ (cf. section 2.1, chapitre 6).

La méthode IEF n'est pas limitée aux trois exemples mentionnés ci-dessus. Elle peut être en effet mise en oeuvre dès que

- le milieu extérieur a une réponse linéaire ;
- le noyau de Green de l'opérateur L_e possède une expression analytique "simple".

La méthode IEF s'applique ainsi par exemple à la situation originale suivante, suggérée par J. Tomasi, concernant une molécule en solution adsorbée par un substrat métallique. Cette situation est représentée schématiquement sur la figure 5.

Dans ce cas l'équation de Poisson (1) doit être remplacée par le système

$$\left\{ \begin{array}{ll} -\mathrm{div}\,(\epsilon(x)\nabla V(x)) = 4\pi\rho & \text{dans le demi-espace } \mathbb{R}^3_+ := \mathbb{R}\times\mathbb{R}\times\mathbb{R}^+, \\ V = 0 & \text{sur le plan } x_3 = 0. \end{array} \right.$$

[8] Ce système n'est pas symétrique et son conditionnement n'est pas très bon : il croît linéairement lorsqu'on raffine le maillage [40]. Sa résolution par pivot de Gauss n'a cependant jamais posé de problèmes dans les cas rencontrés en pratique.

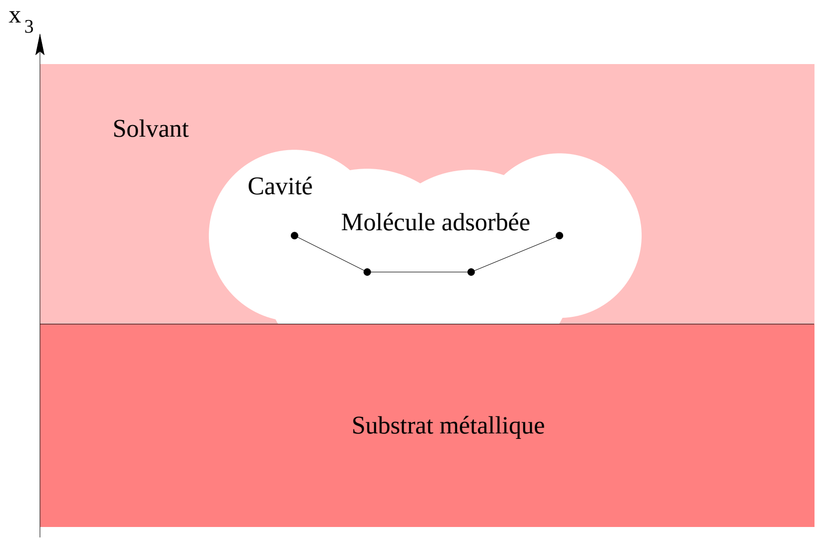


FIG. 5: Molécule en solution adsorbée par un substrat métallique.

Dans ce contexte, l'opérateur L_e est défini par $L_e u = -\frac{\epsilon_s}{4\pi}\Delta u$ dans $H_0^1(\mathbb{R}_+^3)$ et il lui correspond le noyau de Green

$$G_e(x,y) = \frac{1}{\epsilon_s|x-y|} - \frac{1}{\epsilon_s|x-\tilde{y}|}, \qquad \begin{array}{l} x \in \mathbb{R}_+^3 \\ y = (y_1, y_2, y_3) \in \mathbb{R}_+^3, \\ \tilde{y} = (y_1, y_2, -y_3). \end{array}$$

3.5 Implémentation

Examinons dans un premier temps le calcul de la quantité

$$\frac{1}{2}E^r(\sum_{k=1}^{M} q_k \delta_{\bar{x}_k}, \sum_{k=1}^{M} q_k \delta_{\bar{x}_k}),$$

qui est le seul terme apparaissant dans le couplage modèle de continuum - modèle de dynamique moléculaire (les q_k désignent alors des charges partielles réparties sur les atomes) et qui représente la composante de répulsion internucléaire en chimie quantique ($q_k = z_k$ désigne alors la charge du noyau k).

Les $\bar{x}_k$ étant intérieurs à la cavité moléculaire (cf. les définitions des cavités Ω^{VdW} et Ω^{se}), les techniques ASC décrites aux sections 3.2 et 3.4 peuvent être exploitées et le problème est ainsi ramené au calcul de ϕ et $\frac{\partial \phi}{\partial n}$ en les P points de Gauss $\{x_p\}$ choisis sur l'ensemble des n éléments du maillage. En chimie quantique, M est de l'ordre de $10 - 10^2$ et P de l'ordre de $10^4 - 10^5$. Utiliser directement les formules

$$\phi(x_p) = \sum_{k=1}^{M} \frac{q_k}{|x_p - \bar{x}_k|}, \quad \frac{\partial \phi}{\partial n}(x_p) = -\sum_{k=1}^{M} \frac{q_k \, (x_p - \bar{x}_k) \cdot n_p}{|x_p - \bar{x}_k|}, \quad 1 \leq p \leq P$$

nécessite $10 \times M \times N \leq 10^8$ opérations élémentaires, ce qui ne constitue pas une étape limitante du calcul. En revanche, M peut atteindre 10^6 en dynamique moléculaire, ce qui change la donne. Il faut alors avoir recours à des méthodes de sommation rapide de type multipôles [191, 192, 204].

Il reste maintenant à évaluer dans le cas quantique l'effet de la présence du continuum diélectrique sur les interactions noyaux-électrons et électrons-électrons. Les noyaux étant intérieurs à la cavité, on peut *dans le cadre du modèle standard* représenter *dans tout l'espace* le potentiel V^r créé par les noyaux par une distribution de simple couche sur Γ de densité σ_{nuc}. La technique ASC s'applique donc au modèle standard pour le calcul de l'interaction noyaux-électrons. On a en effet

$$\begin{aligned}
[W^r_{nuc}]_{ij} &= +\int_{\mathbb{R}^3} V^r \chi_i^* \chi_j \\
&= +\int_{\mathbb{R}^3} \chi_i(x)^* \chi_j(x) \left(\int_\Gamma \frac{\sigma_{nuc}(y)}{|x-y|}\, dy \right) dx \\
&= +\int_\Gamma \sigma_{nuc}(y) \left(\int_{\mathbb{R}^3} \frac{\chi_i(x)^*\, \chi_j(x)}{|x-y|}\, dx \right) dy \\
&= +\int_\Gamma \sigma_{nuc}\, \phi_{ij},
\end{aligned}$$

avec $\phi_{ij} := \chi_i^* \chi_j \star \frac{1}{|x|}$. Lorsque les χ_i sont des gaussiennes-polynômes, ϕ_{ij} et son gradient ont une expression analytique ce qui rend très rapide le calcul des valeurs ϕ_{ij} et de $\partial \phi_{ij}/\partial n$ en les P points de Gauss du maillages.

En revanche, la méthode ASC n'est pas adaptée *a priori* au calcul des interactions électrons-électrons car les deux distributions de charge sont alors à support dans tout $\mathbb{R}^3$. Toutefois, comme la majeure partie de la densité électronique ρ_D se situe en pratique à l'intérieur de la cavité (la densité électronique décroît exponentiellement lorsqu'on s'éloigne des noyaux), on considère souvent qu'on peut néanmoins utiliser la méthode ASC pour le modèle standard :

$$V^r(D)(x) \simeq \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\sigma_D(y)}{|x-y|}\, dy, \qquad \forall x \in \mathbb{R}^3, \tag{22}$$

où la densité de charge apparente σ_D est obtenue en résolvant l'équation intégrale

$$\left(2\pi \frac{\epsilon_s + 1}{\epsilon_s - 1} - D^* \right) \cdot \sigma_D = \frac{\partial}{\partial n} \left(\rho_D \star \frac{1}{|x|} \right). \tag{23}$$

Il est utile (et gratuit) de calculer au cours de la procédure le ratio

$$-\frac{\epsilon_s}{\epsilon_s - 1} \frac{\int_\Gamma \sigma_D}{N},$$

où $N = \int_{\mathbf{R}^3} \rho_D$ désigne le nombre d'électrons du système. Ce ratio donne en effet le taux de présence moyenne des électrons dans Ω (on montre facilement que $\int_\Gamma \sigma_D = -\int_\Omega \rho_D$). Il serait égal à 1 si la totalité du nuage électronique était localisé à l'intérieur de la cavité. L'écart à l'unité donne donc une idée de la qualité de l'approximation effectuée en calculant par méthode ASC le potentiel de réaction créé par les électrons.

Remarque. On montre facilement que le potentiel de réaction V^r est bien de la forme $V^r = \rho_a \star \frac{1}{|x|}$ mais la distribution de charge apparente ρ_a se compose en fait

- d'une distribution de simple couche portée par Γ'
- et d'une distribution volumique à support dans le domaine extérieur et de densité $-\frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s} \rho_D$.

Comme ρ_D décroît exponentiellement vers zéro quand on s'éloigne de la cavité, on peut en première approximation considérer que la charge apparente est portée par une interface "épaissie". Par ailleurs, on prouve facilement que $\int \rho_a = -\frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s} N$. On est donc tenter de renormaliser la densité σ_D calculée par (23) selon

$$\sigma_{el} \longrightarrow \sigma_D \frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s} \frac{N}{\int_\Gamma \sigma_D},$$

en espérant ainsi obtenir une distribution de charge sur l'interface Γ proche de la véritable distribution de charge ρ_a portée par l'interface "épaissie". D'autres techniques de renormalisation sont également employées pour tenter d'améliorer le résultat obtenu par méthode intégrale [250]. Parallèlement, on constate une amélioration de la qualité de la solution du modèle standard lorsqu'on calcule σ_D par la formulation (21) qui s'écrit ici (cf. section 2.1, chapitre 6)

$$\frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s} S \left(2\pi \frac{\epsilon_1 + 1}{\epsilon_s - 1} - D^* \right) \cdot \sigma_D = (2\pi - D) \cdot \phi_D - \frac{1}{\epsilon_s} S \cdot \frac{\partial \phi_D}{\partial n}$$

puisque $S_e = S/\epsilon_s$, $D_e = D$ et $DS = SD^*$. Cela revient à faire intervenir dans le second membre, non seulement la dérivée normale du potentiel $\phi_D = (-\rho_D \star \frac{1}{|x|})$, mais le potentiel ϕ_D lui-même. Or, en raisonnant pour simplifier sur un système à symétrie sphérique, on voit que la quantité $\partial \phi_D / \partial n$ ne dépend que de la charge intérieure à la cavité (en application directe du théorème de Gauss), alors que le potentiel ϕ_D dépend de la totalité de la distribution de charge. Cela fournit une explication heuristique à l'amélioration des résultats observée.

Pour les modèles de solvants anisotropes et de solutions ioniques "faibles", la méthode IEF est exacte en dynamique moléculaire et pour le calcul de l'interaction internucléaire en chimie quantique puisque les deux distributions de charge en interaction sont localisées à l'intérieur de la cavité. On peut cependant là-encore utiliser également cette technique pour le calcul des interactions noyaux-électrons et électrons-électrons en chimie quantique car la plus grande partie du nuage électronique est effectivement située à l'intérieur de la cavité moléculaire ; mais il faut garder à l'esprit que le résultat ainsi obtenu n'est qu'approché.

On a résumé l'applicabilité des méthodes ASC pour le modèle standard et les autres modèles linéaires homogènes dans le tableau ci-dessous : les interactions calculées avec une approximation à cause de l'extension des queues électroniques dans tout l'espace figurent en italique.

	Dynamique moléculaire	Chimie quantique
Modèle standard	charges partielles q_k	noyaux - noyaux noyaux - électrons *électrons - électrons*
Autres modèles	charges partielles q_k	noyaux - noyaux *noyaux - électrons* *électrons - électrons*

Nous avons implémenté en collaboration avec B. Mennucci la méthode IEF dans les codes de chimie quantique GAMESS [1] et Gaussian 94 [2]. Nous avons représenté symboliquement ci-dessous (Fig. 6) l'interfaçage entre un algorithme SCF de résolution du problème électronique (dont les modules figurent en gras) et un modèle de continuum (dont les modules, que nous avons écrits pour la méthode IEF, figurent en italiques).

Plusieurs applications numériques effectuées sur divers systèmes moléculaires en solution dans un cristal liquide ou une solution ionique figurent dans les références [253, 275].

4 Dérivées analytiques pour les modèles linéaires

Nous nous sommes intéressés jusqu'à présent à la résolution du problème électronique pour une position donnée des noyaux. L'étape suivante concerne l'optimisation de géométrie. Nous avons vu à la section 2.3.1 du chapitre 1

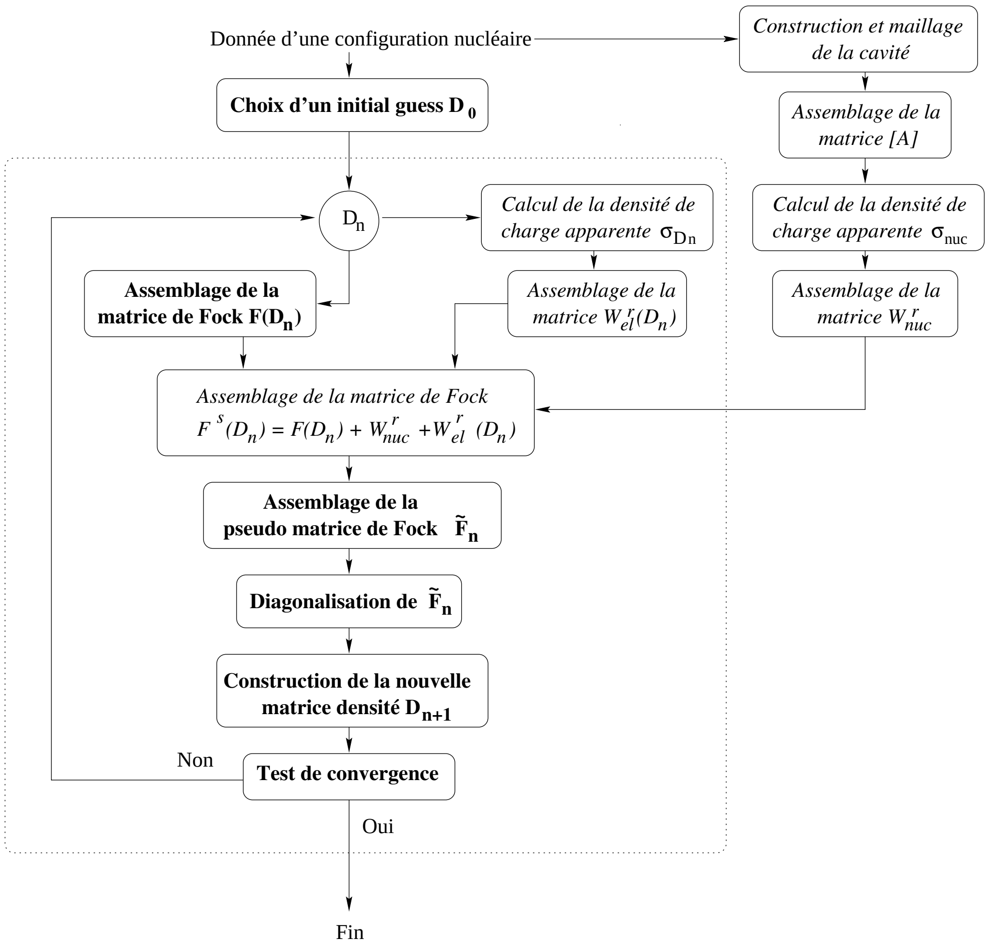


FIG. 6: Interfaçage entre un algorithme SCF et un modèle de continuum.

qu'il était intéressant pour cela d'avoir accès aux dérivées de l'énergie électronique par rapport aux coordonnées nucléaires. Nous allons tenter d'étendre les formules de dérivées analytiques (40) et (41) de la section 2.3.1 du chapitre 1 au modèle de Hartree-Fock (sans spin) couplé à un modèle de continuum.

Les techniques utilisées sont transposables sans difficultés aux cadres de la dynamique moléculaire et des méthodes DFT.

4.1 Calcul des dérivées premières

Les résultats qui figurent dans cette section ont fait l'objet de deux articles publiés dans *The Journal of Chemical Physics* [254, 255] et condensés dans le chapitre 7 de cette thèse.

La principale difficulté technique à laquelle il faut faire face pour étendre les formules de dérivées analytiques relatives à une molécule isolée, au cas d'une molécule en interaction avec un continuum diélectrique est que la cavité elle-même se déforme lorsqu'on déplace les noyaux.

On suppose maintenant 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 [22]). On suppose en outre que pour tout $(\lambda_1, \cdots, \lambda_n)$, les distributions de charges $\rho_1(\lambda_1, \cdots, \lambda_n)$ 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

$$E^r(\rho_1, \rho_2) = \int_{\mathbb{R}^3} \rho_2 V_1^r \tag{24}$$

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 $\frac{\partial}{\partial \lambda_i}(E^r(\rho_1, \rho_2))$ consistent à dériver l'équation intégrale

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

(pour le modèle standard) *après approximation par éléments finis* [237, 248, 249, 258, 297]. 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

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

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

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

puis à reporter cette quantité dans la dérivée de l'expression (24) :

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

On obtient au bout du compte (cf. chapitre 7) l'expression

$$\frac{\partial}{\partial \lambda_i}\left(E^r(\rho_1,\rho_2)\right) = \int_\Gamma \sigma_2 \phi_{\partial\rho_1/\partial\lambda_i} + \int_\Gamma \sigma_1 \phi_{\partial\rho_2/\partial\lambda_i} + \int_\Gamma \frac{\tau}{4\pi}(U_\Gamma^i \cdot n), \qquad (25)$$

avec

$$\phi_{\partial\rho_k/\partial\lambda_i} = \frac{\partial \rho_k}{\partial \lambda_i} \star \frac{1}{|x|}$$

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

$$\tau = \frac{16\pi^2 \epsilon_s}{\epsilon_s - 1}\sigma_1\sigma_2 + (\epsilon_s - 1)(\nabla V_1^s)_{||}(\nabla V_2^s)_{||}, \qquad (26)$$

$(\nabla V_k^s)_{||}(x)$ désignant la projection du vecteur $\nabla V_k^s(x)$ sur le plan tangent en x à Γ. A la limite $\epsilon_s = +\infty$, on peut montrer (cf. chapitre 7) 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 [19]. Quand la permittivité ϵ_s est grande devant 1 sans être infinie[9], 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 [255]. Ces formules permettent d'étendre les formules de dérivation analytique (40) du chapitre 1 au modèle de Hartree-Fock couplé au modèle de continuum standard. On obtient après calculs

$$\begin{aligned}\frac{\partial W_s}{\partial \lambda_i} \quad \simeq \quad & \frac{\partial h}{\partial \lambda_i} : D + \frac{1}{2} D : \frac{\partial A}{\partial \lambda_i} : D - \frac{\partial S}{\partial \lambda_i} : D_E + \frac{\partial V_{nuc}}{\partial \lambda_i} \\ & + \frac{1}{2}\int_\Gamma \sigma_{tot}\phi_{\partial\bar\rho_{tot}/\partial\lambda_i} + \frac{2\pi\epsilon_s}{\epsilon_s - 1}\int_\Gamma \sigma_{tot}^2 (U_\Gamma^i \cdot n),\end{aligned}$$

[9]Dans le cas des solutions aqueuses, qui est le plus important en pratique, on a bien $\epsilon_s \sim 80 >> 1$.

avec[10]

$$\rho_{tot} = \sum_{k=1}^{M} z_k \delta_{\bar{x}_k} - \sum_{k,l=1}^{n} D_{kl}\chi_k\chi_l^*$$

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

$$\frac{\partial\bar{\rho}_{tot}}{\partial\lambda_i} = \sum_{k=1}^{M} z_k\frac{\partial}{\partial\lambda_i}(\delta_{\bar{x}_k}) - \sum_{k,l=1}^{n} D_{kl}\frac{\partial}{\partial\lambda_i}(\chi_k\chi_l^*),$$

cette formule étant valable lorsque $\epsilon_s >> 1$ (et donc en particulier en solution aqueuse). L'interaction avec le continuum diélectrique se manifeste dans les deux derniers termes, le premier s'interprétant comme la variation de l'énergie W_s lorsqu'on déplace la molécule en maintenant fixe la cavité, le second comme la variation de l'énergie W_s lorsqu'on déforme la cavité sans modifier l'état de la molécule.

La densité de charge σ_{tot} est déjà évaluée lors du calcul de l'énergie W_s et le potentiel $\phi_{\partial\bar{\rho}_{tot}/\partial\lambda_i}$ se calcule facilement par méthode ASC car la dérivée d'une gaussienne-polynôme est encore une gaussienne-polynôme. On voit donc qu'on peut ainsi calculer à moindre coût le gradient par rapport aux coordonnées nucléaires de l'énergie totale W_s 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 de l'extension des queues électroniques à l'extérieur de la cavité (cf. section 5).

Nous établissons également dans le chapitre 7 des formules de dérivées analytiques pour les modèles de continuum linéaires homogènes entrant dans le cadre IEF de la section 3.4, qui s'appliquent en particulier aux cas des solvants anisotropes et des solutions ioniques "faibles".

4.2 Calcul des dérivées secondes dans le cas limite $\epsilon_s = +\infty$

En poursuivant dans le même esprit, nous avons établi des formules analytiques pour les dérivées secondes de la quantité $E^r(\rho_1, \rho_2)$.

Dans cette section, on adopte la notation suivante : si ρ est une distribution de charge à support dans Ω, on désigne par σ_ρ la densité de charge surfacique apparente engendrée par ρ dans le cas limite $\epsilon_s = +\infty$. La densité σ_ρ est solution de l'équation intégrale sur Γ

$$S\cdot\sigma_\rho = -(\rho\star\frac{1}{|x|}).$$

[10]Il faut bien distinguer les expressions $\partial\bar{\rho}_{tot}/\partial\lambda_i$ et $\partial\rho_{tot}/\partial\lambda_i$: dans la première, on ne dérive pas la matrice densité D par rapport à λ_i.

On suppose maintenant que les distributions de charge ρ_1 et ρ_2 et la cavité Ω dépendent de façon régulière de n paramètres réels $(\lambda_1, \cdots, \lambda_n)$ et on cherche à calculer la matrice jacobienne

$$\frac{\partial^2}{\partial\lambda_i\partial\lambda_j} E^r(\rho_1, \rho_2)$$

en $(\lambda_1, \cdots, \lambda_n) = (0, \cdots, 0)$. Pour rendre compte de la déformation de la cavité lorsque les λ_i varient, on introduit l'accélération normale de l'interface relativement au couple de variables (λ_i, λ_j) en $(\lambda_1, \cdots, \lambda_n) = (0, \cdots, 0)$, définie pour tout $x \in \Gamma$ par

$$(A_\Gamma^{ij} \cdot n)(x) = \frac{\partial^2}{\partial\lambda_i\partial\lambda_j} d(x, \Gamma(0, \cdots, 0, \lambda_i, 0, \cdots, 0, \lambda_j, 0, \cdots, 0)),$$

$d(x, \Gamma(\cdot))$ désignant la distance signée de x à $\Gamma(\cdot)$ (cf. section précédente).

Nous présentons en annexe une dérivation formelle de ces formules, qui conduit à l'expression

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2}{\partial\lambda_i\partial\lambda_j} E^r(\rho_1, \rho_2) \quad = \quad & \int_\Gamma \sigma_{\rho_1} \phi_{\partial^2\rho_2/\partial\lambda_i\lambda_j} + \int_\Gamma \sigma_{\rho_2} \phi_{\partial^2\rho_1/\partial\lambda_i\lambda_j} \\
& + \int_\Gamma \sigma_{\partial\rho_1/\partial\lambda_i} \phi_{\partial\rho_2/\partial\lambda_j} + \int_\Gamma \sigma_{\partial\rho_1/\partial\lambda_j} \phi_{\partial\rho_2/\partial\lambda_i} \\
& + 4\pi \int_\Gamma \sigma_{\partial\rho_1/\partial\lambda_i} \sigma_{\rho_2} (U_\Gamma^j \cdot n) + 4\pi \int_\Gamma \sigma_{\partial\rho_1/\partial\lambda_j} \sigma_{\rho_2} (U_\Gamma^i \cdot n) \\
& + 4\pi \int_\Gamma \sigma_{\rho_1} \sigma_{\partial\rho_2/\partial\lambda_i} (U_\Gamma^j \cdot n) + 4\pi \int_\Gamma \sigma_{\rho_1} \sigma_{\partial\rho_2/\partial\lambda_j} (U_\Gamma^i \cdot n) \\
& - 4\pi \langle C \cdot (\sigma_{\rho_1} (U_\Gamma^i \cdot n)), \sigma_{\rho_2} (U_\Gamma^j \cdot n) \rangle_\Gamma \\
& - 4\pi \langle C \cdot (\sigma_{\rho_1} (U_\Gamma^j \cdot n)), \sigma_{\rho_2} (U_\Gamma^i \cdot n) \rangle_\Gamma \\
& + 4\pi \int_\Gamma \sigma_{\rho_1} \sigma_{\rho_2} \left(A_\Gamma^{ij} - 2H (U_\Gamma^i \cdot n)(U_\Gamma^j \cdot n) \right).
\end{aligned} \tag{27}$$

Dans cette expression H désigne le champ de courbure moyenne sur la surface Γ (pour $x \in \Gamma$, $H = 1/R_1(x) + 1/R_2(x)$, $R_1(x)$ et $R_2(x)$ désignant les rayons de courbures principaux en x) et C l'opérateur de Steklov-Poincaré intérieur (cf. section 3.1.1).

On en déduit après calcul l'expression de la dérivée seconde de l'énergie W_s pour le modèle de Hartree-Fock couplé au modèle de continuum standard dans le cas limite $\epsilon_s = +\infty$, qui étend à ce cadre la formule (41) du chapitre 1 :

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 W_s}{\partial\lambda_i\partial\lambda_j} \quad = \quad & \frac{\partial^2 h}{\partial\lambda_i\partial\lambda_j} : D + \frac{1}{2} D : \frac{\partial^2 A}{\partial\lambda_i\partial\lambda_j} : D + \frac{\partial^2 V_{nuc}}{\partial\lambda_i\partial\lambda_j} - D_E : \frac{\partial^2 S}{\partial\lambda_i\partial\lambda_j} \\
& + \frac{\partial h}{\partial\lambda_j} : \frac{\partial D}{\partial\lambda_i} + \frac{\partial D}{\partial\lambda_i} : \frac{\partial A}{\partial\lambda_i} : D - \frac{\partial D_E}{\partial\lambda_i} : \frac{\partial S}{\partial\lambda_j}
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&+\int_\Gamma \sigma_{tot}\phi_{\partial^2\bar\rho_{tot}/\partial\lambda_i\partial\lambda_j} + \int_\Gamma \sigma_{\partial\bar\rho_{tot}/\partial\lambda_i}\phi_{\partial\bar\rho_{tot}/\partial\lambda_j}\\
&+4\pi\int_\Gamma \sigma_{tot}\sigma_{\partial\bar\rho_{tot}/\partial\lambda_i}(U_\Gamma^j\cdot n) + 4\pi\int_\Gamma \sigma_{tot}\sigma_{\partial\bar\rho_{tot}/\partial\lambda_j}(U_\Gamma^i\cdot n)\\
&-4\pi\langle C\cdot(\sigma_{tot}(U_\Gamma^i\cdot n)),\sigma_{tot}(U_\Gamma^j\cdot n)\rangle_\Gamma\\
&+4\pi\int_\Gamma \sigma_{tot}^2\left[\frac{1}{2}A_\Gamma^{ij} - H\ (U_\Gamma^i\cdot n)(U_\Gamma^j\cdot n)\right],
\end{aligned}
$$

avec

$$\rho_{tot} = \sum_{k=1}^M z_k\delta_{\bar x_k} - \sum_{k,l=1}^n D_{kl}\chi_k\chi_l^*$$

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

$$\frac{\partial\bar\rho_{tot}}{\partial\lambda_i} = \sum_{k=1}^M z_k\frac{\partial}{\partial\lambda_i}(\delta_{\bar x_k}) - \sum_{k,l=1}^n D_{kl}\frac{\partial}{\partial\lambda_i}(\chi_k\chi_l^*),$$

$$\frac{\partial^2\bar\rho_{tot}}{\partial\lambda_i\partial\lambda_j} = \sum_{k=1}^M z_k\frac{\partial^2}{\partial\lambda_i\partial\lambda_j}(\delta_{\bar x_k}) - \sum_{k,l=1}^n D_{kl}\frac{\partial^2}{\partial\lambda_i\partial\lambda_j}(\chi_k\chi_l^*).$$

4.3 Cavités moléculaires non régulières

On suppose implicitement dans les calculs effectués ci-dessus que la cavité est régulière. Or en fait, les cavités moléculaires utilisées en pratiques et recensées à la section 1.4 ne sont pas toutes C^∞ et il faut donc vérifier que les expressions qu'on a écrites ont bien un sens.

On se place ici pour simplifier dans le cas limite $\epsilon_s = +\infty$ du modèle standard. Les calculs d'énergie donnent lieu dans ce cadre à des expressions du type

$$E^r(\rho_1,\rho_2) = \int_\Gamma \sigma_1\phi_2 \tag{28}$$

avec

$$\phi_k = \rho_k\star\frac{1}{|x|}$$

$$S\cdot\sigma_k = -\phi_k. \tag{29}$$

Les formules des dérivées premières font intervenir l'expression

$$\int_\Gamma \sigma_1\sigma_2(U_\Gamma^i\cdot n), \tag{30}$$

celles des dérivées secondes les expressions

$$\langle C\cdot(\sigma_1(U_\Gamma^i\cdot n)),\sigma_2(U_\Gamma^j\cdot n)\rangle_\Gamma \tag{31}$$

$$\int_\Gamma H\, \sigma_1 \sigma_2 (U_\Gamma^i \cdot n)(U_\Gamma^j \cdot n). \tag{32}$$

Cavité Ω^{se}

Il est facile de vérifier que les interfaces Γ^{se} sont de classe $C^{1,1}$. On peut donc appliquer les résultats de régularité suivants, dont une preuve figure dans [44] :

- l'opérateur S définit un isomorphisme de $C^{0,\alpha}(\Gamma)$ sur $C^{1,\alpha}(\Gamma)$ pour tout $0 \leq \alpha < 1$;
- l'opérateur D^* est borné sur $L^\infty(\Gamma)$.

Comme $\phi_k|_\Gamma \in C^{1,1}(\Gamma)$, l'équation (29) a une solution unique σ_k dans $C^{0,\alpha}(\Gamma)$ pour tout $0 \leq \alpha < 1$. Par ailleurs, les surfaces Γ^{se} sont à courbure bornée, et on a donc $H \in L^\infty(\Gamma)$. Les expressions (30), (31) et (32) ont donc bien un sens pour ce type de cavités.

Cavité Ω^{VdW}

La situation est moins favorable pour les cavités moléculaires de type Ω^{VdW} qui présentent des arêtes rentrantes dès que $M \geq 2$ et des sommets rentrants à partir de $M \geq 3$. L'interface Γ^{VdW} est alors seulement de classe $C^{0,1}$. Cela suffit (cf. [44]) pour avoir l'existence et l'unicité de la solution de (29) dans $H^{-1/2}(\Gamma)$ et pour pouvoir écrire (28) mais on a besoin de plus de régularité sur σ_k pour pouvoir donner un sens aux expressions (30)-(32). Pour savoir ce qu'il en est, on peut utiliser un théorème de régularité optimale (cf. [43]). Commençons en effet par remarquer qu'en simulation moléculaire, ρ_k est de la forme $\sum_{k=1}^M q_k \delta_{\bar{x}_k} - \rho_D$ avec $\bar{x}_k \in \Omega$ et $\rho_D \in L^\infty(\Omega)$. On peut donc en adaptant le corollaire 2.6.7 de la référence [43], conclure que V_k^r est de classe $H^{3/2+\epsilon}$ dans Ω pour un certain $0 < \epsilon < \frac{1}{2}$ mais pas de classe H^2 (dès que $M \geq 2$) et qu'en conséquence

$$\sigma_k = \left.\frac{\partial V_k^r}{\partial n}\right|_i \in H^\epsilon(\Gamma) \qquad \text{pour un certain } 0 < \epsilon < \frac{1}{2},$$

$$\sigma_k \notin H^{1/2}(\Gamma).$$

Cette régularité permet de valider l'expression (30) donc la formule de la dérivée première, mais ne suffit pas à donner un sens à l'expression (31). Par ailleurs, l'expression (32) est elle-aussi mal définie car le champ de courbure moyenne H a une composante mesure portée par les arcs de cercles issus de l'intersection des sphères de van der Walls. On peut donc s'attendre à des difficultés dans le calcul de la dérivée seconde pour la cavité de Ω^{VdW}.

Pour mettre en évidence le bien-fondé de cette analyse, effectuons le calcul de l'énergie de répulsion internucléaire et de ses dérivées analytiques pour une molécule diatomique en solution dans le cas limite $\epsilon_s = +\infty$ du modèle standard.

Considérons pour cela une molécule comportant deux noyaux M_1 et M_2 de charges respectives z_1 et z_2, portés par l'axe Ox. On désigne par R_1 et R_2 les rayons des sphères de Van der Walls des deux atomes. On laisse M_1 fixe à l'absisse x_1^0 et on calcule l'énergie

$$E^r(\rho_1^0, \rho_2(x_2)) \qquad \text{avec} \qquad \rho_1^0 = z_1 \delta_{(x_1^0,0,0)}, \qquad \rho_2(x_2) = z_2 \delta_{(x_2,0,0)}$$

pour les N valeurs $x_2^0 + j dx_2$, $0 \leq j \leq N-1$ de l'absisse x_2, ainsi que les dérivées analytiques

$$\frac{d}{dx_2} E^r(\rho_1^0, \rho_2(x_2)) \qquad \frac{d^2}{dx_2^2} E^r(\rho_1^0, \rho_2(x_2))$$

en ces points, que l'on compare aux dérivées numériques premières et secondes

$$\frac{E^r(\rho_1^0, \rho_2(x_2 + dx_2)) - E^r(\rho_1^0, \rho_2(x_2 - dx_2))}{2\, dx_2}$$

$$\frac{E^r(\rho_1^0, \rho_2(x_2 + dx_2)) + E^r(\rho_1^0, \rho_2(x_2 - dx_2)) - E^r(\rho_1^0, \rho_2(x_2))}{dx_2^2}.$$

On mène les calculs en considérant la cavité régulière Ω^{se} obtenue en modélisant la molécule de solvant par une sphère de rayon $\eta > 0$ (cf. section 1.4 et Fig. 7). On note Γ_i la partie de la Γ située sur la sphère de Van der Walls centrée sur l'atome i et $\Gamma_t = \Gamma \setminus (\Gamma_1 \cup \Gamma_2)$ la partie torique de l'interface séparant Γ_1 et Γ_2.

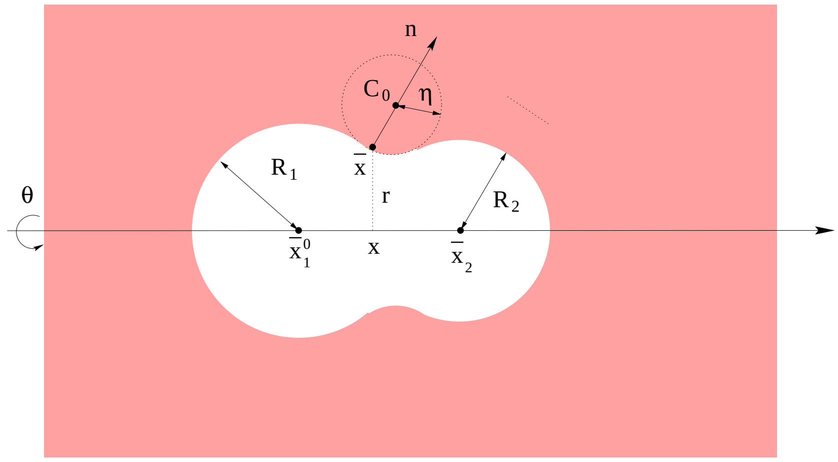


FIG. 7: Cavité moléculaire Ω^{se} pour une molécule diatomique.

On peut sur cet exemple tirer parti de la symétrie cylindrique du problème pour se ramener à un calcul numérique en dimension 1, ce qui permet d'effectuer des calculs d'une grande précision en un temps raisonnable. L'interface Γ est découpée en n tranches cylindriques T_i et on cherche σ dans l'espace

V des fonctions constantes sur chaque T_i. On désigne par (x, r, θ) les coordonnées cylindrique du point courant $\bar{x} \in \Gamma$,

Les expressions analytiques de l'énergie, et des dérivées premières et seconde prennent alors la forme

$$E^r(\rho_1^0, \rho_2) = \int_\Gamma \sigma_1^0 \phi_{\rho_2} \tag{33}$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx_2} E^r(\rho_1^0, \rho_2) &= \int_\Gamma \sigma_1^0 \phi_{d\rho_2/dx_2} \\ &\quad + \int_\Gamma \sigma_1^0 \sigma_2 (U_\Gamma^2 \cdot n) \end{aligned} \tag{34}$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dx_2^2} E^r(\rho_1^0, \rho_2) &= \int_\Gamma \sigma_1^0 \phi_{d^2\rho_2/dx_2^2} \\ &\quad + 8\pi \int_\Gamma \sigma_1^0 \sigma_{d\rho_2/dx_2} (U_\Gamma^2 \cdot n) \\ &\quad + 8\pi \langle C(\sigma_1^0 (U_\Gamma^2 \cdot n)), \sigma_2 (U_\Gamma^2 \cdot n) \rangle_\Gamma \\ &\quad + 4\pi \int_\Gamma \sigma_{\rho_1} \sigma_{\rho_2} \left(A_\Gamma^{22} - 2H (U_\Gamma^2 \cdot n)^2 \right). \end{aligned} \tag{35}$$

avec pour tout $\forall \bar{x} \in \Gamma$, et en notant $\bar{x}_1^0$ et $\bar{x}_2$ les points de coordonées respectives $(x_1^0, 0, 0)$ et $(x_2, 0, 0)$, et e_x le vecteur unitaire de l'axe Ox,

$$\phi_{\rho_1^0}(\bar{x}) = \frac{z_1}{|\bar{x} - \bar{x}_1^0|} \qquad \phi_{\rho_2}(x) = \frac{z_2}{|\bar{x} - \bar{x}_2|},$$

$$\phi_{d\rho_2/dx_2}(\bar{x}) = -\frac{z_1 (x - x_1^0)}{|\bar{x} - \bar{x}_2|^3} \qquad \phi_{d^2\rho_2/dx_2^2}(\bar{x}) = -\frac{z_2}{|\bar{x} - \bar{x}_2|^3} + \frac{3\, z_k (x - x_2)^2}{|\bar{x} - \bar{x}_2|^5}$$

$$S \cdot \sigma_1^0 = -\phi_{\rho_1^0} \qquad S \cdot \sigma_2 = -\phi_{\rho_2} \qquad S \cdot \sigma_{d\rho_2/dx_2} = -\phi_{d\rho_2/dx_2}$$

$$(U_\Gamma^2 \cdot n)(\bar{x}) = \begin{cases} 0 & \text{si } \bar{x} \in \Gamma_1 \\ \frac{dC_0}{dx_2} \cdot n & \text{si } \bar{x} \in \Gamma_t \\ e_x \cdot n & \text{si } \bar{x} \in \Gamma_2 \end{cases}$$

$$(A_\Gamma^{22} \cdot n)(\bar{x}) = \begin{cases} 0 & \text{si } \bar{x} \in \Gamma_1 \\ \frac{d^2 C_0}{dx_2^2} \cdot n - \frac{1}{\eta} \left(\frac{dC_0}{dx_2} \right)^2 + \frac{1}{\eta} \left(\frac{dC_0}{dx_2} \cdot n \right)^2 & \text{si } \bar{x} \in \Gamma_t \\ -\frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_2} (e_x \cdot n) & \text{si } \bar{x} \in \Gamma_2 \end{cases}$$

$$H(\bar{x}) = \begin{cases} \frac{1}{R_1} & \text{si } \bar{x} \in \Gamma_1 \\ \frac{1}{2} \Big(-\frac{1}{\eta} + \frac{1}{r} \Big) & \text{si } \bar{x} = (x, r, \theta) \in \Gamma_t \\ \frac{1}{R_2} & \text{si } \bar{x} \in \Gamma_2 \end{cases}$$

$$C_0 \left(\begin{array}{l} x_0 = \frac{x_2 - x_1^0}{2} + \frac{(R_1+\eta)^2-(R_2+\eta)^2}{2\,(x_2-x_1^0)} \\ r_0 = \left(-\frac{x^2}{4} + \frac{(R_1+\eta)^2+(R_2+\eta)^2}{2} - \frac{((R_1+\eta)^2-(R_2+\eta)^2)^2}{4\,(x_2-x_1^0)^2} \right)^{1/2} \\ \theta_0 = \theta \end{array} \right).$$

L'objectif de cette étude est de tester le comportement des formules (33)-(35) quand le rayon η tend vers zéro autrement dit lorsqu'on se rapproche du cas limite de la cavité non régulière Ω^{VdW}, pour laquelle les arguments théoriques développés plus haut prévoient :

- un bon comportement dans le calcul de l'énergie et de la dérivée première ;
- une divergence dans le calcul de la dérivée seconde.

La simulation numérique a été effectuée par une méthode de Galerkin avec éléments finis P_0 pour le jeu de paramètres suivant : $q_1 = q_2 = 1.00$, $R_1 = R_2 = 2.00$, $x_1^0 = \bar{x}_2^0 = 0.00$, $\delta x_2 = 0.30$, $N = 10$, $n = 200$, et pour quatre valeurs de η : 1.00, 0.50, 0.10 et 0.00. Afin de faciliter la lecture des résultats, on a relié par des courbes les valeurs de l'énergie et des dérivées analytiques en les 10 points $x_2^0 + j\delta x_2$, $0 \leq j \leq 9$, ainsi que les valeurs des dérivées numériques en les 8 points $x_2^0 + j\delta x_2$, $1 \leq j \leq 8$.

La figure 8 illustre le comportement de σ_1 (pour $j = 9$), lorsque η tend vers zéro. On voit clairement apparaître la singularité au niveau de l'intersection des deux sphères ($x = 1.35$).

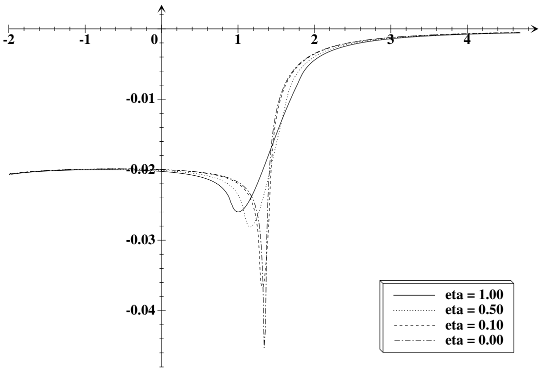


FIG. 8: Profil de la densité de charge σ_1 pour $\eta = 1.00$, $\eta = 0.50$, $\eta = 0.10$ et $\eta = 0.00$

La figure 9 représente une comparaison entre la dérivée analytique (Der. A) calculée par la formule (34) et la dérivée numérique (Der. N). On constate une excellente adéquation aussi bien pour la cavité régulière ($\eta = 1.00$) que pour la cavité de Van der Walls ($\eta = 0.00$). Les courbes (Der. A q) et (Der.

A c) correspondent respectivement au premier (dérivée “par rapport à la charge”) et au second terme (dérivée “par rapport à la cavité”) du membre de droite de l’expression (34). Il saute aux yeux qu’il n’est pas possible de négliger la dérivation “par rapport à la cavité”.

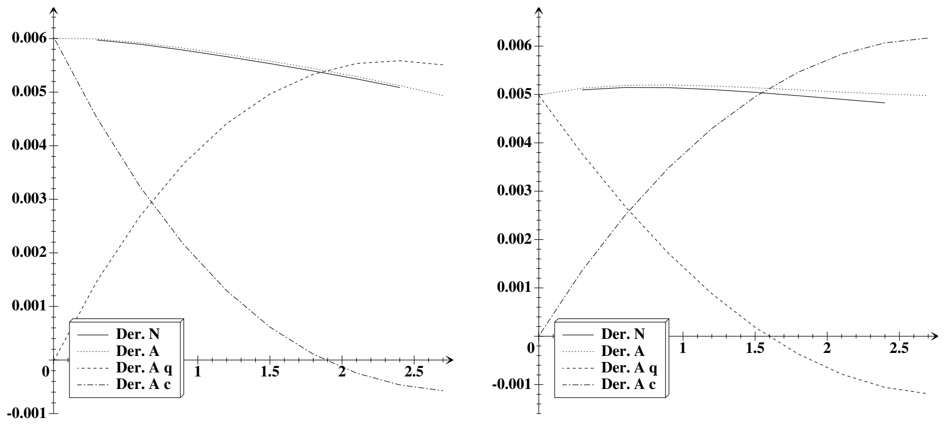


FIG. 9: Comparaison analytique - numérique sur la dérivée première pour $\eta = 1.00$ (à gauche) et $\eta = 0.00$ (à droite)

Enfin, la figure 10 correspond aux calculs de dérivées secondes. On voit que la dérivée seconde analytique (Der 2 A) est en bonne adéquation avec la dérivée numérique (Der 2 N) pour $\eta = 1.00$ et $\eta = 0.50$, qu’elle pert en précision pour $\eta = 0.10$, et qu’elle donne un résultat fantaisiste pour $\eta = 0.00$ en raison de la divergence attendue des deux derniers termes de l’expression (35) (pour calculer la dérivée analytique seconde pour $\eta = 0.00$, on a discrétisé (35) sans se préoccuper des singularités de l’opérateur C et de la courbure moyenne H).

Les questions de régularité de l’interface Γ peuvent donc être ignorées d’un point de vue pragmatique lors du calcul de l’énergie de solvatation pour une configuration donnée des noyaux et pour le calcul de la dérivée première. En revanche, on ne peut plus en faire abstraction lorsqu’on aborde le problème des dérivées secondes : les formules que nous avons établies ne fonctionnent pas pour les cavités de Van der Walls.

5 Conclusion et perspectives

Les méthodes ASC présentées dans ce chapitre fournissent donc des solutions tout à fait adaptées au problème du couplage entre un modèle moléculaire et un modèle de continuum sous réserve que les deux conditions ci-dessous soient réunies :

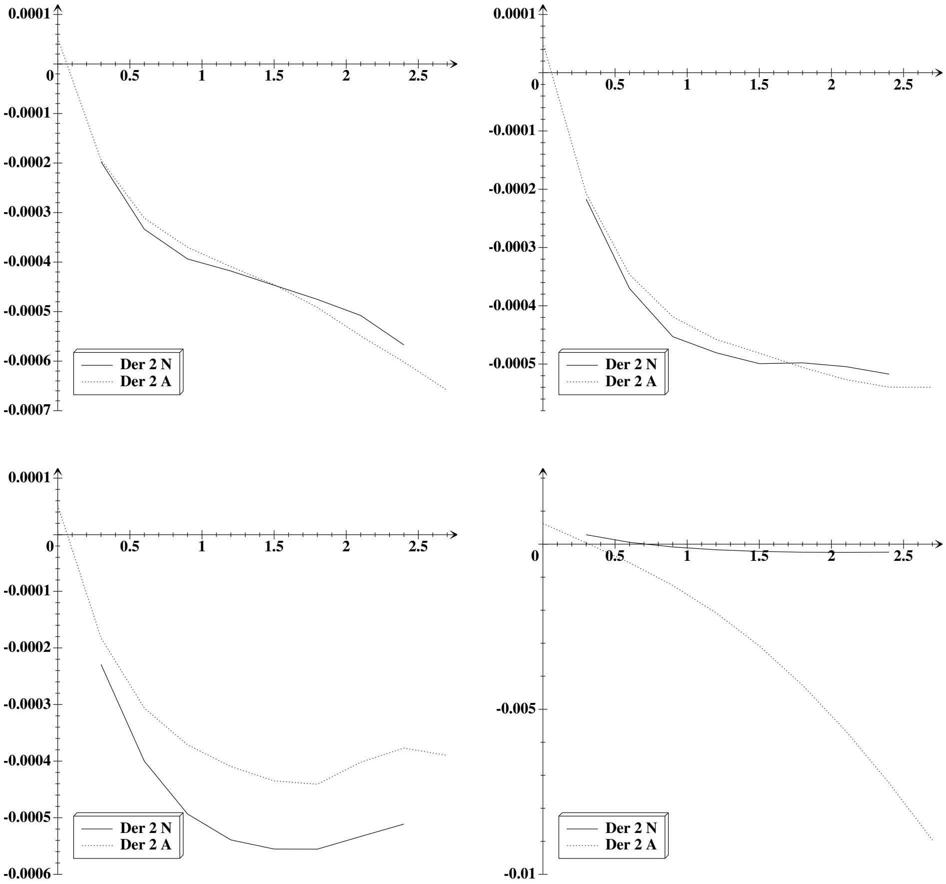


FIG. 10: Comparaison analytique - numérique sur la dérivée seconde pour $\eta = 1.00$ (en haut à gauche), $\eta = 0.50$ (en haut à droite) et $\eta = 0.10$ (en bas à gauche) et $\eta = 0.00$ (en bas à droite).

1. le modèle de continuum est linéaire et homogène (de sorte qu'on peut appliquer la méthode IEF, cf. section 3.4) ;
2. les distributions de charge sont situées à l'intérieur de la cavité moléculaire.

La deuxième condition est toujours vérifiée en particulier en dynamique moléculaire : les méthodes ASC fournissent donc un moyen simple et économique de calculer non seulement le potentiel empirique W^s dans lequel évolue la molécule solvatée, mais aussi les forces $-\nabla_{x_k} W^s$ qui s'exercent sur les atomes puisqu'on possède des expressions analytiques des dérivées premières du potentiel par rapport aux coordonnées atomiques.

En revanche, cette condition n'est vérifiée qu'approximativement en chimie quantique car la distribution électronique s'étend dans tout l'espace. On applique néanmoins les méthodes ASC à ces problèmes en mettant en avant l'argument selon lequel la densité électonique est faible en dehors de la cavité. Ces calculs trouvent cependant leurs limites (a) lorsque des électrons peuplent des orbitales très diffuses, donc éloignées des noyaux, et (b) lors du calcul des dérivées analytiques : les valeurs de la dérivée première et *a fortiori* de la dérivée seconde d'une approximation n'ont aucune raison d'être voisines des valeurs exactes de la dérivée première[11] et de la dérivée seconde.

Il est donc nécessaire d'aller plus loin et de prendre en compte les queues électroniques qui s'étendent en dehors de la cavité. Nous n'avons pas abordé à ce jour la résolution numérique de ce problème et nous nous contentons de proposer ci-après quelques pistes de réflexion que nous comptons suivre dans un avenir proche.

Dans la présentation que nous en avons faite, les méthodes ASC sont limitées aux situations dans lesquelles les distributions de charge sont *intérieures à la cavité*. Le lecteur aura cependant compris que les mêmes techniques s'appliquent aux distributions de charges *extérieures à la cavité* et qu'on peut donc en théorie résoudre le problème des queues électroniques en décomposant la distribution électronique ρ_D en la somme d'une distribution intérieure ρ_i et d'une distribution extérieure ρ_e. Il est en effet facile de montrer que dans la cadre du modèle de continuum standard, on peut représenter le potentiel total V^s solution de l'équation $-\mathrm{div}\,(\epsilon \nabla V^s) = \rho_D$ sous la forme

$$V^s = (\rho_i \star \frac{1}{|x|}) + \int_\Gamma \frac{\sigma_i(y)}{|\cdot - y|}\,dy + (\rho_e \star \frac{1}{\epsilon_s |x|}) + \int_\Gamma \frac{\sigma_e(y)}{|\cdot - y|}\,dy, \tag{36}$$

où les densités de charge apparente σ_i et σ_e sont les solutions respectives des équations intégrales sur Γ

$$\left(2\pi \frac{\epsilon_s + 1}{\epsilon_s - 1} - D^*\right) \cdot \sigma_i = \frac{\partial}{\partial n}(\rho_i \star \frac{1}{|x|}) \tag{37}$$

$$\left(2\pi \frac{\epsilon_s + 1}{\epsilon_s - 1} - D^*\right) \cdot \sigma_e = \frac{\partial}{\partial n}(\rho_e \star \frac{1}{\epsilon_s |x|}). \tag{38}$$

Le calcul par les formules (36)-(38) du potentiel V^s engendré par la distribution électronique n'est cependant pas trivial dans un contexte de chimie quantique car il nécessite l'évaluation des potentiels $\phi_i = \rho_i \star \frac{1}{|x|}$ et $\phi_e = \rho_e \star \frac{1}{|x|}$ en les points de Gauss choisis sur l'interface Γ. Or on ne peut pas utiliser les propriétés des gaussiennes-polynômes pour obtenir des expressions analytiques des potentiels ϕ_i et ϕ_e comme on pouvait le faire pour le potentiel $\phi = \rho_D \star \frac{1}{|x|}$. Il faut donc calculer ϕ_i et ϕ_e par une méthode numérique (*fast multipole*, différences finies, éléments finis, ...), ce qui augmente considérablement les temps de calcul.

[11] Voir cependant les bons résultats obtenus à la section 4 du chapitre 7.

On est alors en droit de se demander si les méthodes intégrales demeurent efficaces par comparaison avec les méthodes 3D d'éléments finis ou de différences finies. Nous nous bornons ici à une première analyse de cette question.

Tout d'abord, il faut bien avoir en tête que ce qu'on cherche à calculer, c'est le plus souvent la différence entre l'énergie de la molécule isolée et l'énergie de la molécule solvatée, donc en particulier la quantité

$$\frac{1}{2}E^r(\rho_D, \rho_D) = \frac{1}{2}\int_{\mathbb{R}^3} \rho_D V^r,$$

avec

$$V^r = V^s - \phi \qquad\qquad -\Delta\phi = 4\pi\rho$$
$$-\mathrm{div}\,(\epsilon\nabla V^s) = 4\pi\rho_D,. \tag{39}$$

L'avantage essentiel des méthodes intégrales est qu'on calcule *directement* le potentiel de réaction V^r qui peut être compris comme une "petite" perturbation de ϕ. On peut donc espérer obtenir une bonne estimation de l'énergie de solvatation même si on commet une erreur de 5% dans la résolution numérique. La situation est tout autre si on utilise une méthode 3D pour résoudre (39) puis qu'on calcule V^r en faisant la différence entre V^s et ϕ (on connaît une expression analytique de ϕ dans le cas d'une base gaussienne). Comme en effet, la différence entre V^s et ϕ peut être disons, de seulement 10%, on peut obtenir au bout du compte une erreur de 50% si on s'autorise une erreur de 5% sur le calcul de V^r. Il est donc préférable de calculer directement V^r en résolvant

$$-\mathrm{div}\,(\epsilon\nabla V^r) = 4\pi\rho_f, \tag{40}$$

où la distribution de charge fictive $\rho_f := 4\pi\rho_D + \mathrm{div}\,(\epsilon\nabla\phi)$

- est nulle dans Ω puisqu'à l'intérieur de la cavité, $\epsilon = 1$ et donc $\rho_f = 4\pi\rho_D - \Delta\phi = 0$;
- comporte une simple couche sur Γ de densité $\sigma = (\epsilon_s - 1)\,\partial\phi/\partial n$;
- est régulière dans $\mathbb{R}^3 \setminus \bar{\Omega}$ et vaut $(1-\epsilon_s)\rho_D$; en particulier $\rho_f = 0$ dans le domaine extérieur si ρ_D est à support dans Ω.

Les versions basiques des méthodes de différences finies et d'éléments finis ne peuvent pas être mises en oeuvre pour résoudre (40) directement dans tout l'espace à cause de la présence de la distribution de simple couche. Il existe cependant des solutions comme par exemple les suivantes :

1. si les méthodes de différences finies classiques sont disqualifiées d'entrée de jeu car d'une part ϵ est discontinu et car d'autre part l'interface Γ porte une simple couche, l'*immersed interface method* de LeVeque et Li [193, 194] est en revanche adaptée à cette situation : c'est une méthode de différences finies permettant typiquement de résoudre une EDP $L \cdot u = g$ mettant en jeu un opérateur L à coefficients discontinus à la traversée d'une interface Γ et un second membre g comportant

une mesure de densité σ portée par Γ. Son principe est simple : on modifie le schéma numérique de discrétisation de l'opérateur L pour les points situés au voisinage de l'interface en recalculant les coefficients du schéma pour chacun de ces points en fonction de la position de l'interface, du saut des coefficients de l'opérateur L et de la densité locale σ ;

2. une alternative consiste à mettre en oeuvre une méthode d'éléments finis avec décomposition de domaine [50] en faisant figurer la densité de charge surfacique dans les relations de transmission à l'interface entre le domaine intérieur et le domaine extérieur.

Soulignons toutefois que pour ces deux catégories de méthodes, il se pose le problème des conditions aux limites : il faut ramener le problème sur un borné (un domaine ficitf) avant de construire le maillage[12]. On est alors face à l'alternative suivante : ou bien on prend un très grand domaine et les temps de calcul deviennent prohibitifs, ou bien on considère un domaine restreint et se pose alors le problème des conditions aux limites : le potentiel coulombien ne décroissant qu'en $1/|x|$, on risque de perdre notablement en précision si on impose par exemple $V = 0$ ou même $V(x) = N/\epsilon_s|x|$ (qui est la valeur asymptotique à l'infini). Sans entrer dans les détails, signalons qu'il est possible de surmonter cette difficulté en décomposant en deux sous-domaines le domaine extérieur.

Par ailleurs, mais ceci ne concerne que les méthodes d'éléments finis, le mailleur doit être assez performant pour

- engendrer des maillages qui ont une trace sur l'interface Γ,
- et si possible gérer le déplacement de l'interface au cours de l'optimisation de géométrie par une procédure de déformation [38].

Finalement, les méthodes 3D s'avèrent en première analyse plus difficiles à implémenter que la méthode intégrale (36)-(38) pour le modèle de continuum standard, et une analyse similaire montre qu'il est en de même pour les autres modèles linéaires homogènes entrant dans le cadre de la méthode IEF.

Qu'en est-il pour terminer du modèle non linéaire de Poisson-Boltzmann ? Il s'agit là de calculer

$$\frac{1}{2}E^r(\rho,\rho) = \frac{1}{2}\int_{\mathbf{R}^3} \rho V^r$$

avec

$$\rho = \begin{cases} \displaystyle\sum_{k=1}^M z_k\,\delta_{\bar{x}_k} - \rho_D & \text{en chimie quantique,} \\ \displaystyle\sum_{k=1}^M q_k\,\delta_{\bar{x}_k} & \text{en dynamique moléculaire,} \end{cases}$$

[12] Ou utiliser des "éléments finis infinis" [206, 56].

$$V^r = V^s - \phi$$

$$-\mathrm{div}\,(\epsilon \nabla V^s) + \epsilon \kappa^2 kT \sinh(V^s/kT) = 4\pi\rho \qquad \phi = \rho \star \frac{1}{|x|}. \tag{41}$$

Remarquons qu'en raison de la non-linéarité, il n'est pas possible de dissocier dans le problème quantique le calcul de l'interaction interélectronique de celui de l'interaction internucléaire et de l'interaction noyaux - électrons.

Le potentiel de réaction V^r est solution du problème

$$(I) \left\{ \begin{array}{ll} -\Delta V^r = 0 & \text{dans } \Omega, \\ -\epsilon_s \Delta V^r + \epsilon_s \kappa_s^2 kT \sinh((V^r + \phi)/kT) = 4\pi(1-\epsilon_s)\phi & \text{dans } \mathbb{R}^3 \setminus \bar{\Omega} \\ V^r|_i - V^r|_e = 0 & \text{sur } \Gamma \\ \left.\dfrac{\partial V^r}{\partial n}\right|_i - \epsilon_s \left.\dfrac{\partial V^r}{\partial n}\right|_e = (1-\epsilon_s)\dfrac{\partial \phi}{\partial n} & \text{sur } \Gamma. \end{array} \right.$$

Par rapport au cadre du modèle standard, le problème de Poisson-Bolzmann comporte une difficulté supplémentaire : le problème extérieur est non linéaire et il faut le résoudre par une méthode itérative [279]. En revanche, la décroissance exponentielle du potentiel V^s fait qu'il est plus simple que dans le cas coulombien de fixer des conditions limites au bord d'un domaine fictif : on peut imposer $V^r = -\phi$ dès que le domaine est suffisamment grand. Dans la plupart des applications en chimie et en biologie, le calcul du potentiel électrostatique est effectué par le code DelPhi [3] qui réalise une résolution par différences finies de l'équation de Poisson-Boltzmann (41). Pour les raisons que nous avons indiquées plus haut, nous pensons qu'il est préférable de calculer directement le potentiel de réaction en résolvant le système (I). Cela sera l'objet d'un travail futur.

Annexe 1

Nous présentons ici plus en détail le principe de la modélisation de la phase liquide par modèles de continuum. A titre d'exemple, nous nous intéressons plus particulièrement aux calculs d'*enthalpies libres de solvatation*, grandeurs physiques qui peuvent être comparées aux mesures expérimentales [294].

Par définition, l'enthalpie libre (*Gibbs free energy*) de solvatation ΔG_{sol} d'un soluté dans un solvant est égale à la différence entre l'enthalpie libre du soluté en solution ΔG_s et l'enthalpie libre du soluté en phase gazeuse ΔG_g :

$$\Delta G_{sol} = \Delta G_s - \Delta G_g.$$

En décomposant l'enthalpie libre de solvatation en la somme d'un terme énergétique, d'un terme enthalpique et d'un terme entropique, on obtient

$$\Delta G_{sol} = \Delta U_{sol} + p\Delta V_{sol} - T\Delta S_{sol},$$

où p est la pression, T la température, $\Delta\ V_{sol}$ la variation de volume et ΔS_{sol} la variation d'entropie. Le terme énergétique ΔU_{sol} prédomine en général et c'est lui qu'on calcule en premier lieu. La contribution du terme enthalpique $p\Delta V_{sol}$ est le plus souvent très faible et est donc négligée. Le terme entropique $-T\Delta S_{sol}$ est calculé *a posteriori* par une méthode de "thermochimie harmonique" (cf. chapitre 1, section 3.1) puis ajouté au terme énergétique.

Pour calculer ΔU_{sol}, il faut comparer l'énergie du système soluté + solvant en interaction (état 2) avec la somme des énergies des deux systèmes pris séparément (état 1). La première idée qui vient à l'esprit est d'appliquer les techniques de la section 2 du chapitre 1 relatives à un système moléculaire isolé à une *supermolécule* consitutée de la molécule de soluté et d'un grand nombre de molécules de solvant[13] (cf. section 4.2, chapitre 1). Ce procédé n'est guère satisfaisant pour deux raisons : d'une part, il accroît considérablement la taille du système, donc les temps de calcul ; d'autre part et plus fondamentalement, il consiste à calculer une petite quantité (l'énergie de solvatation ΔU_{sol}) en faisant la différence de deux quantités (les énergies non-relativistes de la supermolécule dans les états 1 et 2) qui lui sont supérieures de trois ou quatre ordres de grandeur (voire davantage). Cela nécessiterait d'être à même de calculer ces deux quantités avec une précision relative hors de protée des moyens actuels.

Nous allons voir dans ce qui suit comment estimer l'énergie de solvatation en l'écrivant comme une somme de plusieurs composantes ayant une signification physique et en adoptant pour le calcul de chacune d'elles un modèle adéquat.

Décrivons par $\left\{\bar{x}_k^0\right\}_{1\leq k\leq M} \in \mathbb{R}^{3M}$ la configuration nucléaire d'équilibre de la molécule de soluté en phase gazeuse dans l'approximation de Born-Oppenheimer et $\psi_e^0 \in \mathcal{H}_e$ la fonction d'onde électronique correspondante (cf. section 2), chapitre 1, ces données étant supposées connues.

Pour passer de l'état 1 à l'état 2, on procède en deux étapes en utilisant un état intermédiaire (état i) dans lequel soluté et solvant n'interagissent pas, mais où l'on a créé une cavité dans le solvant pour accueillir le solvuté (en interdisant par exemple aux noyaux des molécules de solvant d'y pénétrer). Bien évidemment la cavité peut être définie de plusieurs manières en fonction des positions $\bar{x}_k^s$ des noyaux du soluté dans la configuration d'équilibre $\{\bar{x}_k^s\}_{1\leq k\leq M}$ du soluté en solution, cf. section 1.4 à ce propos. On estime ensuite

1. la variation d'énergie entre l'état 1 et l'état i , notée ΔG_{cav} ;
2. la variation d'énergie entre l'état i et l'état 2, notée $\Delta G_{i\to 2}$.

Il existe plusieurs procédés pour estimer ΔG_{cav} à partir de données expérimentales tabulées. On peut ainsi par exemple se baser sur les valeurs de la

[13]Pour tenir compte des interactions à longue distance dans les liquides.

tension superficielle ou de la compressibilité isotherme du solvant. Nous renvoyons le lecteur à [296] pour une revue des différentes techniques employées.

Pour estimer la variation d'énergie entre l'état i et l'état 2, on considère tout d'abord que, puisque le soluté est "localisé" à l'intérieur de la cavité et le solvant à l'extérieur, on peut

1. factoriser la fonction d'onde électronique du système soluté + solvant en le produit d'une fonction d'onde électronique ψ_e relative au seuls électrons du soluté en solution et d'une fonction d'onde électronique relative aux électrons du solvant,
2. exprimer $\Delta G_{i\to 2}$ en fonction des positions des noyaux $\bar{x}_k^s$ et du fondamental électronique ψ_e^s du soluté à l'équilibre avec le solvant.

On écrit alors traditionnellement[14]

$$\Delta G_{i\to 2} = \Delta G_{el}(\bar{x}_k^s, \psi_e^s) + \Delta G_{rep}(\bar{x}_k^s, \psi_e^s) + \Delta G_{dis}(\bar{x}_k^s, \psi_e^s)$$

où

- $\Delta G_{el}(\bar{x}_k^s, \psi_e^s)$ est la variation d'énergie résultant de la polarisation du solvant due à la présence du soluté autrement dit la composante électrostatique de l'énergie de solvation ; c'est le terme dominant ;
- $\Delta G_{rep}(\bar{x}_k^s, \psi_e^s)$ et $\Delta G_{dis}(\bar{x}_k^s, \psi_e^s)$ représentent respectivement l'*énergie de répulsion* et l'*énergie de dispersion*. Ces sont des termes correctifs liés aux interactions d'échange et de corrélation entre les électrons du soluté et les électrons du solvants [296].

La variation d'énergie ΔU_{sol} dépend donc finalement des positions $\bar{x}_k^s$ des noyaux et de la fonction d'onde électronique ψ_e^s du soluté à l'équilibre avec le solvant. L'état $(\{\bar{x}_k^s\}_{1\le k\le M}, \psi_e^s)$ doit être déterminé en minimisant par rapport à ψ_e et aux $\{x_k\}_{1\le k\le M}$ l'énergie totale du soluté en solution

$$E(\bar{x}_k, \psi_e) = E_0(\bar{x}_k, \psi_e) + \Delta G_{el}(\bar{x}_k, \psi_e) + \Delta G_{rep}(\bar{x}_k, \psi_e) + \Delta G_{dis}(\bar{x}_k, \psi_e) + \Delta G_{cav}(\bar{x}_k),$$

$E_0(\bar{x}_k, \psi_e)$ désignant l'énergie totale du soluté dans le vide. On a (cf. section 2)

$$E_0(\bar{x}_k, \psi_e) = \langle \psi_e, H_e(\bar{x}_k)\, \psi_e \rangle + \sum_{1\le k<l\le M} \frac{z_k\, z_l}{|\bar{x}_k - \bar{x}_l|},$$

avec

$$H_e(\bar{x}_k) = -\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2}\Delta_{x_i} - \sum_{i=1}^{N}\sum_{k=1}^{M} \frac{z_k}{|x_i - \bar{x}_k|} + \sum_{1\le i<j\le N} \frac{1}{|x_i - x_j|}.$$

[14]Certains auteurs ajoutent un quatrième terme à ce développement pour tenir compte d'interactions spécifiques de type liaisons hydrogènes entre soluté et solvant. D'autres auteurs considèrent qu'il n'y a pas lieu de rajouter un tel terme, les interactions spécifiques étant déjà implicitement prises en compte dans le terme ΔG_{el}. Nous ne prendrons pas part à ces débats !

En fait, on cherche en pratique[15] les positions $\bar{x}_k^s$ des noyaux et de la fonction d'onde électronique ψ_e^s du soluté en solution en ne tenant compte que des termes dominants $E_0(\bar{x}_k,\psi_e)+\Delta G_{el}(\bar{x}_k,\psi_e)$, c'est-à-dire en résolvant le problème d'optimisation de géométrie en phase liquide

$$\inf\left\{W_s(\bar{x}_1,\cdots,\bar{x}_M),\quad (\bar{x}_1,\cdots,\bar{x}_M)\in\mathbb{R}^{3M}\right\}$$

avec

$$W_s(\bar{x}_1,\cdots,\bar{x}_M)=\inf\left\{E^0(\bar{x}_k,\psi_e)+\Delta G_{el}(\bar{x}_k,\psi_e),\quad \psi_e\in\mathcal{H}_e,\quad \|\psi_e\|=1\right\}.$$

Le modèle standard du continuum polarisable présenté à la section 1.1 consiste à prendre

$$\begin{aligned} E^0(\bar{x}_k,\psi_e)+\Delta G_{el}(\bar{x}_k,\psi_e) &= \langle\psi_e, H_e^s(\bar{x}_1,\cdots,\bar{x}_M)\cdot\psi_e\rangle \\ &\quad + \sum_{1\le k<l\le M}\frac{z_k\,z_l}{|\bar{x}_k-\bar{x}_l|}+\frac{1}{2}E^r\Big(\sum_{k=1}^M q_k\,\delta_{\bar{x}_k},\sum_{k=1}^M q_k\,\delta_{\bar{x}_k}\Big). \end{aligned}$$

avec

$$H_e^s(\bar{x}_1,\cdots,\bar{x}_M):=H_e(\bar{x}_1,\cdots,\bar{x}_M)+\sum_{i=1}^N V^r(x_i)+\frac{1}{2}\sum_{1\le i,j\le N}G^r(x_i,x_j)$$

$$V^r:=-\sum_{k=1}^M z_k\,G^r(\cdot,\bar{x}_k).$$

Une fois ψ_e^s et les $\bar{x}_k^s$ déterminés, on peut calculer

$$\begin{aligned} \Delta U_{sol} &= \alpha\left[W_s(\bar{x}_1^s,\cdots,\bar{x}_M^s)-E_0(\bar{x}_k^0,\psi_e^0)+\Delta G_{rep}(\bar{x}_k^s,\psi_e^s)\right. \\ &+ \left.\Delta G_{dis}(\bar{x}_k^s,\psi_e^s)+\Delta G_{cav}(\bar{x}_k^s)\right], \end{aligned}$$

$\alpha\simeq 627.5$ désignant la constante relative au changement d'unité "hartrees vers kilocalories par mole". On utilise ensuite des expressions empiriques [296] pour évaluer les corrections

$$\Delta G_{rep}(\bar{x}_k^s,\psi_e^s)+\Delta G_{dis}(\bar{x}_k^s,\psi_e^s)+\Delta G_{cav}(\bar{x}_k^s).$$

Pour obtenir la variation d'enthalpie libre, il reste à ajouter à la variation d'énergie interne les termes enthalpique et entropique :

$$\Delta G_{sol}=\Delta U_{sol}+p\Delta V_{sol}-T\Delta S_{sol}.$$

Comme on l'a dit précédemment on néglige en général le terme enthalpique $p\Delta V_{sol}$ en raison de sa faible valeur, de l'ordre de $10^{-3}kcal/mol$. La variation

[15] Voir toutefois [236].

d'entropie ΔS_{sol} s'exprime à l'aide de fonctions de partition microscopiques de translation-rotation-vibration du soluté en phase gazeuse et en solution. On évalue ces quantités par des calculs de "thermochimie harmonique" (voir section 3.1, chapitre 1, et [33] pour plus de détails).

Annexe 2

Nous détaillons maintenant le calcul formel des dérivées secondes pour le modèle de continuum standard dans le cas limite $\epsilon_s = +\infty$. On reprend les notations de la section 4.2.

Partant de la formule

$$\frac{\partial}{\partial \lambda_i} E^r(\rho_1, \rho_2) = \int_\Gamma \sigma_{\rho_2} \phi_{\partial \rho_1 / \partial \lambda_i} + \int_\Gamma \sigma_{\rho_1} \phi_{\partial \rho_2 / \partial \lambda_i} + 4\pi \int_\Gamma \sigma_{\rho_1} \sigma_{\rho_2} (U_\Gamma^i \cdot n),$$

on a tout d'abord

$$\frac{\partial}{\partial \lambda_j} \int_\Gamma \sigma_{\rho_2} \phi_{\partial \rho_1 / \partial \lambda_i} = \frac{\partial}{\partial \lambda_j} \int_{\mathbf{R}^3} \frac{\partial \rho_1}{\partial \lambda_i} V_2^r = \int_{\mathbf{R}^3} \frac{\partial^2 \rho_1}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} V_2^r \rangle + \int_{\mathbf{R}^3} \frac{\partial \rho_1}{\partial \lambda_i} \frac{\partial V_2^r}{\partial \lambda_j}.$$

Pour une distribution ρ_0 indépendante de λ_j, on a

$$\begin{aligned} \int_{\mathbf{R}^3} \rho_0 \frac{\partial V_2^r}{\partial \lambda_j} &= \frac{\partial}{\partial \lambda_j} \int_{\mathbf{R}^3} \rho_0 V_2^r \\ &= \frac{\partial}{\partial \lambda_j} E^r(\rho_0, \rho_2) \\ &= \int_\Gamma \sigma_{\rho_0} \phi_{\partial \rho_2 / \partial \lambda_j} + 4\pi \int_\Gamma \sigma_{\rho_0} \sigma_{\rho_2} (U_\Gamma^j \cdot n). \end{aligned}$$

On en déduit

$$\frac{\partial}{\partial \lambda_j} \int_\Gamma \sigma_{\rho_2} \phi_{\partial \rho_1 / \partial \lambda_i} = \int_\Gamma \sigma_{\rho_2} \phi_{\partial^2 \rho_1 / \partial \lambda_i \partial \lambda_j} + \int_\Gamma \sigma_{\partial \rho_1 / \partial \lambda_i} \phi_{\partial \rho_2 / \partial \lambda_j} + 4\pi \int_\Gamma \sigma_{\partial \rho_1 / \partial \lambda_i} \sigma_{\rho_2} (U_\Gamma^j \cdot n).$$

De même,

$$\frac{\partial}{\partial \lambda_j} \int_\Gamma \sigma_{\rho_1} \phi_{\partial \rho_2 / \partial \lambda_i} = \int_\Gamma \sigma_{\rho_1} \phi_{\partial^2 \rho_2 / \partial \lambda_i \partial \lambda_j} + \int_\Gamma \sigma_{\partial \rho_2 / \partial \lambda_i} \phi_{\partial \rho_1 / \partial \lambda_j} + 4\pi \int_\Gamma \sigma_{\partial \rho_2 / \partial \lambda_i} \sigma_{\rho_1} (U_\Gamma^j \cdot n).$$

It reste à calculer

$$\frac{\partial}{\partial \lambda_j} \int_\Gamma \sigma_{\rho_1} \sigma_{\rho_2} (U_\Gamma^i \cdot n).$$

Posons pour simplifier les notations

$$\Gamma(\lambda_j) := \Gamma(0, \cdots, 0, \lambda_j, 0 \cdots, 0) \qquad \text{et} \qquad \rho_k(\lambda_j) := \rho_k(0, \cdots, 0, \lambda_j, 0 \cdots, 0)$$

et notons $\sigma_k(\lambda_j)$ l'unique solution de l'équation intégrale sur $\Gamma(\lambda_j)$

$$\int_{\Gamma(\lambda_j)} \frac{\sigma_k(\lambda_j)(y)}{|\cdot - y|} \, dy = -(\rho_k(\lambda_j) \star \frac{1}{|x|}).$$

Soit maintenant

$$J(\lambda_j) := \int_{\Gamma(\lambda_j)} \sigma_1(\lambda_j)\sigma_2(\lambda_j)(U^i_{\Gamma(\lambda_j)} \cdot n_{\Gamma(\lambda_j)}).$$

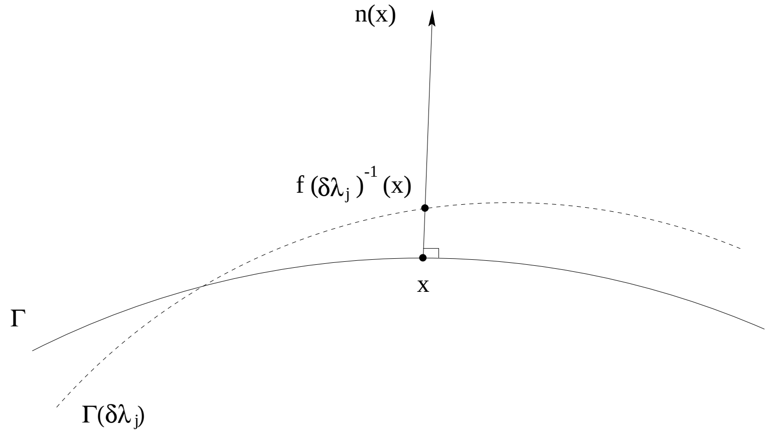


FIG. 11: Déformation de l'interface Γ.

Pour $\delta\lambda_j$ suffisamment petit, la projection orthogonale sur Γ définit un difféomorphisme $f(\delta\lambda_j)$ de $\Gamma(\delta\lambda_j)$ sur Γ (Fig. 11) qu'on peut utiliser pour ramener sur Γ l'intégrale sur $\Gamma(\delta\lambda_j)$ définissant $J(\delta\lambda_j)$:

$$J(\delta\lambda_j) = \int_\Gamma \widetilde{\sigma}_1(\delta\lambda_j)(x)\widetilde{\sigma}_2(\delta\lambda_j)(x)(\widetilde{U^i_\Gamma \cdot n})(\delta\lambda_j)(x)\, \mathcal{J}(\delta\lambda_j)(x)\, dx,$$

où $\mathcal{J}(\delta\lambda_j)$ désigne le jacobien de $f(\delta\lambda_j)^{-1}$ et où l'on a posé

$$\widetilde{\sigma}_k(\delta\lambda_j)(x) = \sigma_k(\delta\lambda_j)(f(\delta\lambda_j)^{-1}(x))$$

$$(\widetilde{U^i_\Gamma \cdot n})(\delta\lambda_j)(x) = (U^i_{\Gamma(\delta\lambda_j)} \cdot n_{\Gamma(\delta\lambda_j)})(f(\delta\lambda_j)^{-1}(x)).$$

Effectuons maintenant un développement limité de $J(\delta\lambda_j)$ au premier ordre en $\delta\lambda_j$ en utilisant les résultats de géométrie différentielle suivants : pour tout $x \in \Gamma$, on a

$$f(\delta\lambda_j)^{-1}(x) = x + (U^j_\Gamma \cdot n)(x)\, n(x)\, \delta\lambda_j + \mathcal{O}(\delta\lambda_j^2) \tag{42}$$

$$\mathcal{J}(\delta\lambda_j)(x) = 1 + 2H(x)(U^j_\Gamma \cdot n)(x)\delta\lambda_j + \mathcal{O}(\delta\lambda_j^2) \tag{43}$$

$$(\widetilde{U^i_\Gamma \cdot n})(\delta\lambda_j)(x) = (U^i_\Gamma \cdot n)(x) + A^{ij}_\Gamma(x)\delta\lambda_j + \mathcal{O}(\delta\lambda_j^2). \tag{44}$$

En notant $\delta\sigma_k$ la variation de $\widetilde{\sigma}_k$ au premier ordre en $\delta\lambda_j$:

$$\widetilde{\sigma}_k(x) = \sigma_k(x) + \delta\sigma_k(x) + \mathcal{O}(\delta\lambda_j^2),$$

il vient

$$\begin{aligned} J(\delta\lambda_j) &= J(0) + \int_\Gamma \delta\sigma_1\sigma_2(U_\Gamma^i \cdot n) + \int_\Gamma \sigma_1\delta\sigma_2(U_\Gamma^i \cdot n) \\ &\quad + \delta\lambda_j \int_\Gamma \sigma_1\sigma_2(A_\Gamma^{ij} + 2H(U_\Gamma^i \cdot n)(U_\Gamma^j \cdot n)) \; + \mathcal{O}(\delta\lambda_j^2). \end{aligned} \tag{45}$$

On a par ailleurs pour tout $\delta\lambda_j$

$$\int_{\Gamma(\delta\lambda_j)} \frac{\sigma_k(\delta\lambda_j)(y)}{|x-y|}\,dy = -\int_{\mathbf{R}^3} \frac{\rho_k(\delta\lambda_j)(y)}{|x-y|}\,dy, \qquad \forall x \in \Gamma(\delta\lambda_j)$$

soit en ramenant l'intégrale du membre de gauche sur la surface Γ

$$\int_\Gamma \frac{\widetilde{\sigma}_k(y)}{|f(\delta\lambda_j)^{-1}(x) - f(\delta\lambda_j)^{-1}(y)|}\,\mathcal{J}(\lambda_j)(y)\,dy = \int_{\mathbf{R}^3} \frac{\rho_1(y) + \delta\rho_k(y)}{|f(\delta\lambda_j)^{-1}(x) - y|}\,dy.$$

En utilisant (42)-(43) et le développement

$$\frac{1}{|x-y+\delta t|} = \frac{1}{|x-y|} - \frac{\delta t \cdot (x-y)}{|x-y|^3} + \mathcal{O}(\delta t^2),$$

on obtient en calculant les termes d'ordre 1 en $\delta\lambda_j$,

$$\begin{aligned} &\int_\Gamma \frac{\delta\sigma_k(y)}{|x-y|}dy + 2\delta\lambda_j \int_\Gamma \frac{\sigma_k(y)}{|x-y|} H(y)(U_\Gamma^j \cdot n)dy \\ &-\delta\lambda_j \int_\Gamma \left(\frac{x-y}{|x-y|^3} \cdot \Big((U_\Gamma^j \cdot n)(x)\,n(x) - (U_\Gamma^j \cdot n)(y)\,n(y)\Big)\right)\sigma_k(y)dy \\ &= -\delta\lambda_j \int_{\mathbf{R}^3} \frac{\partial\rho_k/\partial\lambda_j(y)}{|x-y|}\,dy + \delta\lambda_j(U_\Gamma^j \cdot n)(x) \int_{\mathbf{R}^3} \rho_k(y)\frac{x-y}{|x-y|^3} \cdot n(x)\,dy, \end{aligned}$$

pour tout $x \in \Gamma$, soit en utilisant le formalisme des opérateurs intégraux définis à la section 3.1.1

$$\begin{aligned} &S\cdot\delta\sigma_k + 2\left(S\cdot(\sigma_k H(U_\Gamma^j \cdot n))\right)\delta\lambda_j - (D^*\cdot\sigma_k)(U_\Gamma^j \cdot n)\;\delta\lambda_j + D\cdot\left(\sigma_k(U_\Gamma^j \cdot n)\right)\;\delta\lambda_j \\ &\qquad = -\phi_{\partial\rho_k/\partial\lambda_j}\delta\lambda_j + \frac{\partial\phi_{\rho_k}}{\partial n}(U_\Gamma^j \cdot n)\delta\lambda_j. \end{aligned}$$

Comme en outre on a sur Γ

$$\phi_{\partial\rho_k/\partial\lambda_j} = -S \cdot \sigma_{\partial\rho_k/\partial\lambda_j}$$

et

$$0 = \left.\frac{\partial V_k^s}{\partial n}\right|_e = \frac{\partial\phi_{\rho_k}}{\partial n} + (2\pi\sigma_k + D^*\cdot\sigma_k),$$

il vient

$$S\cdot\delta\sigma_k = \left(-2\left(S\cdot(\sigma_k H(U_\Gamma^j \cdot n))\right) - D\cdot\left(\sigma_k(U_\Gamma^j \cdot n)\right) + S\sigma_{\partial\rho_k/\partial\lambda_j} - 2\pi\sigma_k(U_\Gamma^j \cdot n)\right)\delta\lambda_j$$

et en multipliant les deux membres à gauche par S^{-1}

$$\delta\sigma_k = \left(-2\sigma_k H(U_\Gamma^j \cdot n) - C(\sigma_k(U_\Gamma^j \cdot n)) + \sigma_{\partial\rho_k/\partial\lambda_j}\right) \delta\lambda_j.$$

On rappelle que $C = S^{-1}(2\pi + D)$ désigne l'opérateur de Steklov-Poincaré intérieur.

En reportant ces expressions dans (45), on obtient

$$\begin{aligned}\frac{\partial J}{\partial \lambda_j} &= \int_\Gamma \sigma_{\rho_1}\sigma_{\rho_2}\left(A_\Gamma^{ij} - 2H(U_\Gamma^i \cdot n)(U_\Gamma^j \cdot n)\right) \\ &\quad -\langle C \cdot (\sigma_{\rho_1}(U_\Gamma^i \cdot n)), \sigma_{\rho_2}(U_\Gamma^j \cdot n)\rangle_\Gamma - \langle C \cdot (\sigma_{\rho_1}(U_\Gamma^j \cdot n)), \sigma_{\rho_2}(U_\Gamma^i \cdot n)\rangle_\Gamma \\ &\quad + \int_\Gamma \sigma_{\partial\rho_1/\partial\lambda_j}\sigma_{\rho_2}(U_\Gamma^i \cdot n) + \int_\Gamma \sigma_{\rho_1}\sigma_{\partial\rho_2/\partial\lambda_j}(U_\Gamma^i \cdot n).\end{aligned}$$

d'où finalement

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2}{\partial\lambda_i\partial\lambda_j}E^r(\rho_1,\rho_2) &= \int_\Gamma \sigma_{\rho_1}\phi_{\partial^2\rho_2/\partial\lambda_i\lambda_j} + \int_\Gamma \sigma_{\rho_2}\phi_{\partial^2\rho_1/\partial\lambda_i\lambda_j} \\ &\quad + \int_\Gamma \sigma_{\partial\rho_1/\partial\lambda_i}\phi_{\partial\rho_2/\partial\lambda_j} + \int_\Gamma \sigma_{\partial\rho_1/\partial\lambda_j}\phi_{\partial\rho_2/\partial\lambda_i} \\ &\quad +4\pi\int_\Gamma \sigma_{\partial\rho_1/\partial\lambda_i}\sigma_{\rho_2}(U_\Gamma^j \cdot n) + 4\pi\int_\Gamma \sigma_{\partial\rho_1/\partial\lambda_j}\sigma_{\rho_2}(U_\Gamma^i \cdot n) \\ &\quad +4\pi\int_\Gamma \sigma_{\partial\rho_1/\partial\lambda_i}\sigma_{\rho_2}(U_\Gamma^j \cdot n) + 4\pi\int_\Gamma \sigma_{\partial\rho_1/\partial\lambda_j}\sigma_{\rho_2}(U_\Gamma^i \cdot n) \\ &\quad -4\pi\langle C \cdot (\sigma_{\rho_1}(U_\Gamma^i \cdot n)), \sigma_{\rho_2}(U_\Gamma^j \cdot n)\rangle_\Gamma \\ &\quad -4\pi\langle C \cdot (\sigma_{\rho_1}(U_\Gamma^j \cdot n)), \sigma_{\rho_2}(U_\Gamma^i \cdot n)\rangle_\Gamma \\ &\quad +4\pi\int_\Gamma \sigma_{\rho_1}\sigma_{\rho_2}\left(A_\Gamma^{ij} - 2H(U_\Gamma^i \cdot n)(U_\Gamma^j \cdot n)\right).\end{aligned}$$

Chapitre 6

Modèles de continuum et méthodes intégrales

Ce chapitre reprend un article écrit en collaboration avec B. Mennucci et publié dans *The Journal of Mathematical Chemistry* [252].

Nous présentons une nouvelle méthode de résolution numérique des équations associées aux modèles de continuum, qui fonctionne également quand le solvant se comporte comme un diélectrique anisotrope ou une solution ionique. Cette méthode est basée sur le formalisme des équations intégrales. Nous en donnons les fondements théoriques et la mettons en application sur des exemples simples. Cette méthode est bien plus efficace que les méthodes tridimensionnelles utilisées jusqu'alors (éléments finis, différences finies) tant sur le plan de la précision des résultats que des coûts de calcul.

1 Introduction

Solvent effects play a crucial role in most of the chemical and biological processes. A convenient and fruitful way to deal with such effects in Molecular Mechanics or Quantum Chemistry calculations consists in making use of the so-called *solvation continuum models*. In particular the present paper focuses on a specific example of this kind of models, namely the *Polarizable Continuum Model* (in short PCM), which has spread out since its introduction in 1981 [278] because of its adaptability and accuracy; in this method the solute molecule under study is located inside a molecular cavity surrounded by a dielectric medium which models the solvent (see Fig. 1).

We refer the reader to [296] for a comprehensive review of the whole class of these models, with particular attention to PCM, and of the various numerical methods in use for solving the corresponding equations.

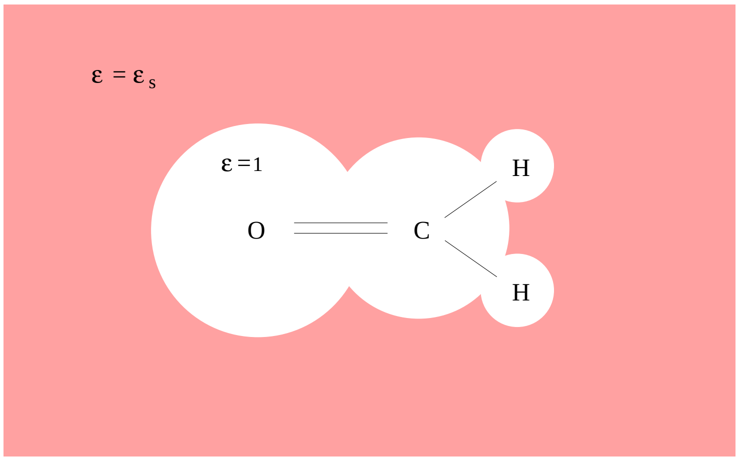


FIG. 1: Solvation Continuum Models: a representation of H_2CO surrounded by a homogeneous dielectric modelling the solvent.

One of the basic quantities that has to be computed is the electrostatic interaction between two charge distributions ρ and ρ' carried by the solute molecule. In PCM, this interaction takes into account the polarization of the dielectric medium modelling the solvent. Its mathematical expression reads

$$E_I(\rho,\rho') = \int_{\mathbb{R}^3} \rho'(x)V(x)\,dx$$

where $V(x)$ is the electrostatic potential generated by the charge distribution $\rho(x)$. For standard PCM, it is solution to the equation

$$-\mathrm{div}(\epsilon(x)\nabla V(x)) = 4\pi\rho(x) \tag{1}$$

with $\epsilon(x) = 1$ inside the cavity and $\epsilon(x) = \epsilon_s$ outside (ϵ_s denotes the macroscopic dielectric constant of the solvent, $\epsilon_s = 78.6$ for water).

Equation 1 fully accounts for the dielectric polarization phenomenon.This equation may be rewritten as

$$-\Delta V = 4\pi\rho + 4\pi\rho_a \tag{2}$$

where ρ_a may be regarded as an apparent charge. It is easy to see that, when ρ is located inside the cavity, the apparent charge ρ_a is supported on the interface Γ. Indeed, inside the cavity (in Ω_i), $\epsilon(x) = 1$ and then $\rho_a = -\frac{1}{4\pi}\Delta V + \frac{1}{4\pi}\mathrm{div}(\epsilon\nabla V) = -\frac{1}{4\pi}\Delta V + \frac{1}{4\pi}\Delta V = 0$, and outside the cavity (in Ω_e), $\epsilon(x) = \epsilon_s$ and therefore $\rho_a = -\frac{1}{4\pi}\Delta V + \frac{1}{4\pi}\mathrm{div}(\epsilon\nabla V) = -\frac{1}{4\pi}\frac{1-\epsilon_s}{\epsilon_s}\mathrm{div}(\epsilon\nabla V) = \frac{1}{4\pi}\frac{1-\epsilon_s}{\epsilon_s}\rho = 0$, as $\rho = 0$ in Ω_e. A classical way to get the electrostatic energy E_I consists in computing the surface density σ of the apparent charge ρ_a by an integral equation method. This technique allows one to transform the three dimensional problem (1) which is, moreover, posed on an unbounded domain, namely $\mathbb{R}^3$, into a two dimensional problem posed on the bounded domain Γ (see [296], and [44] for instance for the mathematical aspects). This significantly reduces the computational effort.

Over the last few years, some extensions of the standard solvation continuum models have been proposed to cover the cases when the solvent is an ionic solution or a liquid crystal.

In the former case [289], equation (1) is replaced by the so-called linearized Poisson-Boltzmann Equation

$$-\mathrm{div}(\epsilon(x)\nabla V(x)) + \epsilon(x)\kappa^2(x)V(x) = 4\pi\rho(x) \tag{3}$$

with

$$\epsilon(x) = \begin{cases} 1 & \text{if } x \in \Omega_i, \\ \epsilon_s & \text{if } x \in \Omega_e, \end{cases}$$

and

$$\kappa(x) = \begin{cases} 0 & \text{if } x \in \Omega_i, \\ \kappa_s & \text{if } x \in \Omega_e. \end{cases}$$

The constant κ_s accounts for the ion screening: $1/\kappa_s$ is the Debye lenght.

In the latter case [276], equation (1) keeps the same formal expression,

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

but the dielectric constant $\underline{\underline{\epsilon}}(x)$ is no longer a scalar: it is a 3×3 anisotropic symmetric tensor so that

$$\underline{\underline{\epsilon}}(x) = \begin{cases} I_3 & \text{if } x \in \Omega_i, \\ \epsilon_s & \text{if } x \in \Omega_e, \end{cases}$$

(I_3 denotes here the 3×3 unit tensor).

In both cases, it is of course still possible to define an apparent charge ρ_a by equation (2), but this charge is now supported both on the interface Γ and in the external medium Ω_e. That is why integral equation methods have not been applied, so far as we know, in those cases: until now three dimensional methods have been used, like the finite difference method (FDM) for the Poisson-Boltzmann equation (3) [289], or a finite element type method (FEM) for equation (4) [276].

Our purpose here is to show that integral equation methods, which are more competitive in terms of computational effort, may actually also be used in these two cases.

In Section 2, we present the theoretical bases which underlie the method that we propose. We have chosen to collect in Section 2.1 what is necessary to know for implementing this method. We believe that the proofs of these mathematical results are useful for a deep understanding of the method. Nevertheless, we have regrouped them in Section 2.2, which is independant from the others. Thus, the reader who is less interested by the mathematical counterpart of this work, may easily skip Section 2.2, and proceed directly to Section 3 where we show how to implement these results in Hartree-Fock calculations, and where we give some satisfactory numerical results for real chemical systems. Conclusions and trends for future work concerning analytical derivatives and inhomogeneous external media are presented in Section 4.

2 Theoretical background

Let us consider two charge distributions, both located inside the cavity Ω_i. Our aim is to compute the interaction energy

$$E_I(\rho,\rho') = \int_{\mathbb{R}^3} \rho' V$$

where the electrostatic potential V is the unique solution (in a suitable functional space) to equation (1) for the standard PCM, (3) for ionic solutions, or (4) for liquid crystals.

2.1 The integral equation approach

Notations: If u is a function defined on $\mathbb{R}^3$ such that $u|_{\Omega_i}$ and $u|_{\Omega_e}$ are "regular enough", we denote by u_i (resp. u_e) the trace of $u|_{\Omega_i}$ (resp. $u|_{\Omega_e}$) on the interface Γ, and by $[u] = u_i - u_e$ the jump of u passing through Γ. The usual scalar product on $L^2(\Gamma)$ is denoted $\langle \cdot,\cdot \rangle_\Gamma$ (for all v and w in $L^2(\Gamma)$, $\langle u,v \rangle_\Gamma = \int_\Gamma uv$).

We first notice that the three equations (1), (3) and (4) may be unified under the same formalism

$$(I) \left\{ \begin{array}{ll} L_i V = \rho & \text{in } \Omega_i, \\ L_e V = 0 & \text{in } \Omega_e, \\ [V] = 0 & \text{on } \Gamma, \\ [\partial_L V] = 0 & \text{on } \Gamma. \end{array} \right. \tag{5}$$

The operators $L_i = -\frac{1}{4\pi}\Delta$ and L_e are second-order elliptic partial differential operators with constant coefficients. We have

- $L_e u = -\frac{1}{4\pi}\epsilon_s \Delta u$ for the standard PCM (1),

- $L_e u = -\frac{\epsilon_s}{4\pi}\Delta u + \frac{\epsilon_s \kappa_s^2}{4\pi} u$ for ionic solutions (3),
- $L_e u = -\frac{1}{4\pi}\mathrm{div}(\epsilon_s \cdot \nabla u)$ for liquid crystals (4).

The jump condition $[V] = 0$ means that the potential V in continuous across the interface Γ. With the notations defined above, this condition reads

$$V_i - V_e = 0 \qquad \text{on } \Gamma.$$

The equality $[\partial_L V] = 0$ is a formal expression of the jump condition of the gradient of the potential. The jump of the gradient only depends on the second-order terms of the operators L_i and L_e. The condition $[\partial_L V] = 0$ may be written as

$$\partial V_i - \partial V_e = 0 \qquad \text{on } \Gamma \tag{6}$$

with, for all $x \in \Gamma$

$$\partial V_i(x) = (\nabla u)_i(x) \cdot n(x) = \left(\frac{\partial u}{\partial n}\right)_i (x)$$

and

$$\partial V_e(x) = (\epsilon_s \cdot (\nabla u)_e(x)) \cdot n(x)$$

where $n(x)$ is the outward pointing normal at point x.

For the cases of the standard PCM (1) and of the ionic solutions (3), i.e. when the dielectric constant is a scalar, equation (6) takes the well-known form

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_i - \epsilon_s \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_e = 0.$$

What permits the use of integral equations to get the potential V is the knowledge of analytical expressions for the Green functions G_i and G_e of L_i and L_e considered as operators on $\mathbb{R}^3$. As explained below, this enables us to transform the first two equations in (I) into integral equations on Γ, that can be easily solved with standard numerical methods.

It is well known that the Green function of the operator $L_i = -\frac{1}{4\pi}\Delta$ on $\mathbb{R}^3$ is

$$G_i(x,y) = \frac{1}{|x-y|} \qquad \forall (x,y) \in \mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3 \quad x \neq y.$$

We recall that, if ρ_0 is a charge distribution in $\mathbb{R}^3$, the potential

$$\phi_0(x) = \int_{\mathbb{R}^3} \rho_0(y) G_i(x,y)\, dy$$

is the Newton potential associated with ρ_0 and corresponds to the electrostatic potential created by ρ_0 in the vacuum. It is solution to the Poisson equation

$$-\Delta\phi_0 = 4\pi\rho_0 \qquad \text{in } \mathbb{R}^3.$$

Concerning the three different operators L_e, their Green functions on $\mathbb{R}^3$ are the following ones

- for $L_e = -\frac{\epsilon_s}{4\pi}\Delta$ (standard PCM), we have of course

$$G_e(x,y) = \frac{1}{\epsilon_s|x-y|},$$

- for $L_e = -\frac{\epsilon_s}{4\pi}\Delta + \frac{\epsilon_s\kappa_s^2}{4\pi}$ (ionic solutions),

$$G_e(x,y) = \frac{e^{-\kappa_s|x-y|}}{\epsilon_s|x-y|},$$

  This kernel is associated with a short-range Yukawa potential.

- for $L_e = -\frac{1}{4\pi}\mathrm{div}(\epsilon_s \cdot\nabla)$ (liquid crystals), we obtain

$$G_e(x,y) = \frac{1}{\sqrt{\det(\epsilon_s)}(\epsilon_s^{-1}\cdot(x-y),(x-y))^{1/2}}.$$

We denote by S_i, D_i and D_i^* the following operators: for $u \in L^2(\Gamma)$ and $x \in \Gamma$,

$$\begin{aligned}
(S_i \cdot u)(x) &= \int_\Gamma G_i(x,y)u(y)\,dy,\\
(D_i \cdot u)(x) &= \int_\Gamma \partial_y G_i(x,y)u(y)\,dy,\\
(D_i^* \cdot u)(x) &= \int_\Gamma \partial_x G_i(x,y)u(y)\,dy,
\end{aligned}$$

where $\partial_x G_i(x,y) = (\nabla_x G_i(x,y))\cdot n(x)$ and $\partial_y G_i(x,y) = (\nabla_y G_i(x,y))\cdot n(y)$.

These operators are well-known in the theory of integral equations. They are three of the four components of the Calderon projector [44]. We recall some of their properties: the operator S_i is self-adjoint and D_i^* is the adjoint of D_i for the scalar product $\langle\cdot,\cdot\rangle_\Gamma$. Besides, $S_iD_i^* = D_iS_i$. We also define similar operators for the Green function G_e, that we need below:

$$
\begin{aligned}
(S_e \cdot u)(x) &= \int_\Gamma G_e(x,y)u(y)\,dy, \\
(D_e \cdot u)(x) &= \int_\Gamma \partial_y G_e(x,y)u(y)\,dy,
\end{aligned}
$$

where $\partial_y G_e(x,y) = (\epsilon_s \cdot \nabla_y G_e(x,y)) \cdot n(y)$.

At last, if ρ_0 and ρ_0' are two charge distributions in $\mathbb{R}^3$, we denote by

$$
\mathcal{D}(\rho_0, \rho_0') = \int\int_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} G_i(x,y)\rho_0(x)\rho_0'(y)\,dx\,dy
$$

their interaction energy in the vacuum.

We can now state our main result, which is valid for each of the three physical contexts that we consider here (standard solvent, anisotropic solvent or ionic solution).

Theorem. *Let ρ be a charge distribution located inside the cavity Ω_i.*

1. *There exists an apparent surface charge ρ_a supported on Γ so that the interaction energy between ρ and another charge distribution ρ' also located inside the cavity Ω_i reads*

$$
E_I(\rho, \rho') = \mathcal{D}(\rho, \rho') + \mathcal{D}(\rho_a, \rho').
$$

2. *We denote by ϕ the electrostatic potential created by ρ in the vacuum. The density σ of the apparent surface charge ρ_a is the unique solution to the equation*

$$
A \cdot \sigma = g \tag{7}
$$

with

$$
A = (2\pi - D_e)S_i + S_e(2\pi + D_i^*)
$$

and

$$
g = -(2\pi - D_e) \cdot \phi_i - S_e \cdot \partial \phi_i.
$$

Remark. For the standard PCM, equation (7) may be simplified. Indeed, in this case, the Green functions G_i and G_e are proportional, and we have $S_e = \frac{1}{\epsilon_s} S_i$ and $D_e = D_i$. Denoting by $E_n = -\partial \phi_i$ the normal component of the electric field created by ρ in the vacuum and using the equality $(2\pi - D_i) \cdot \phi_i + S_i \cdot \partial\phi_i = 0$ (see Lemma 1 below), equation (7) may be rewritten as

$$S_i \left[(2\pi - D_i^*) + \frac{1}{\epsilon_s}(2\pi + D_i^*) \right] \cdot \sigma = -\frac{(\epsilon_s - 1)}{\epsilon_s} S_i \cdot E_n.$$

After multiplication by $\frac{\epsilon_s}{\epsilon_s - 1} S_i^{-1}$, we obtain

$$\left(2\pi \frac{\epsilon_s + 1}{\epsilon_s - 1} - D_i^* \right) \cdot \sigma = -E_n, \tag{8}$$

which is exactly the same as equation (A1) in [248] for instance. $\diamondsuit$

2.2 Mathematical proofs

Some tools are used in this Section, which are standard in mathematics but not in theoretical chemistry. In order to simplify, we forget all considerations of functional analysis. In particular, we assume that the cavity is smooth and that the charge distributions belong to suitable functional spaces. Let us notice that the latter assumption is always satisfied for charge distributions used in practice in Molecular Mechanics or in Quantum Chemistry. On the other hand, the former one is obviously true for a spherical or an ellipsoidal cavity, and also for some molecular shape cavities (as those defined as isodensity surfaces), but not for instance for molecular cavities defined as intersections of spheres. The extension of the forthcoming theoretical results to general non-smooth cavities is a difficult mathematical issue which is out of the scope of the present article.

Proof of the Theorem. Let us consider a charge distribution ρ' located inside Ω_i and let us denote

$$\phi'(x) = \int_{\mathbb{R}^3} G_i(x,y)\rho'(y)\,dy,$$

the electrostatic potential generated by ρ' in the vacuum. Let

$$f(x) = \begin{cases} \displaystyle\int_{\mathbb{R}^3} G_i(x,y)\rho(y)\,dy & \text{if } x \in \Omega_i \\ \displaystyle\int_{\mathbb{R}^3} G_e(x,y)\rho(y)\,dy & \text{if } x \in \Omega_e \end{cases}$$

and

$$W = V - f.$$

This latter function satisfies

$$\begin{cases} L_i W = 0 & \text{in } \Omega_i, \\ L_e W = 0 & \text{in } \Omega_e. \end{cases}$$

With these notations,

$$E_I(\rho, \rho') = \int_{\mathbb{R}^3} \rho' f + \int_{\mathbb{R}^3} \rho' W.$$

The first term is easy to compute. Indeed, since we assume that the charge distributions ρ and ρ' are supported in Ω_i,

$$\begin{aligned} E_1 &= \int_{\mathbb{R}^3} \rho'(x) f(x)\, dx \\ &= \int\int_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{\rho'(x)\rho(y)}{|x-y|}\, dx\, dy \\ &= \mathcal{D}(\rho, \rho'). \end{aligned}$$

Our purpose is to compute the second term. For that, we use an integral representation of the "apparent" potential W.

Lemma *(of representation). Let us consider u so that*

$$\begin{cases} L_i u = \rho_i & \textit{in } \Omega_i, \\ L_e u = \rho_e & \textit{in } \Omega_e. \end{cases}$$

Then, if u, ρ_i and ρ_e belong to "suitable" functional spaces,

1. *for all $x \in \Omega_i$,*

$$4\pi u(x) = \int_\Gamma G_i(x,y) \partial u_i(y)\, dy - \int_\Gamma u_i(y) \partial_y G_i(x,y)\, dy + 4\pi \int_{\Omega_i} G_i(x,y) \rho_i(y)\, dy,$$

2. *for all $x \in \Omega_e$,*

$$4\pi u(x) = -\int_\Gamma G_e(x,y) \partial u_e(y)\, dy + \int_\Gamma u_e(y) \partial_y G_e(x,y)\, dy + 4\pi \int_{\Omega_e} G_e(x,y) \rho_e(y)\, dy,$$

3. *for all $x \in \Gamma$,*

$$2\pi u_i(x) = \int_\Gamma G_i(x,y) \partial u_i(y)\, dy - \int_\Gamma u_i(y) \partial_y G_i(x,y)\, dy + 4\pi \int_{\Omega_i} G_i(x,y) \rho_i(y)\, dy,$$

4. *for all* $x \in \Gamma$,

$$2\pi u_e(x) = -\int_\Gamma G_e(x,y)\partial u_e(y)\,dy + \int_\Gamma u_e(y)\partial_y G_e(x,y)\,dy + 4\pi \int_{\Omega_e} G_e(x,y)\rho_e(y)\,dy.$$

Such results are standard in the Theory of integral equations. Nevertheless, for the reader's convenience, we will sketch a proof of this lemma at the end of the present Section.

Using statement 1 of the Lemma with $u = W$, we obtain

$$\begin{aligned}
E_2 &= \int_{\mathbb{R}^3} \rho'(x) W(x)\,dx \\
&= \frac{1}{4\pi}\int_{\mathbb{R}^3} \rho'(x)\left(\int_\Gamma G_i(x,y)\partial W_i(y)\,dy \;-\; \int_\Gamma W_i(y)\partial_y G_i(x,y)\,dy\right)\,dx \\
&= \frac{1}{4\pi}\int_\Gamma \partial W_i(y)\left(\int_{\mathbb{R}^3} \rho'(x) G_i(x,y)\,dx\right)\,dy \\
&\quad -\frac{1}{4\pi}\int_\Gamma W_i(y)\left(\int_{\mathbb{R}^3} \rho'(x)\partial_y G_i(x,y)\,dx\right)\,dy \\
&= \frac{1}{4\pi}\langle \partial W_i, \phi_i'\rangle_\Gamma - \frac{1}{4\pi}\langle W_i, \partial\phi_i'\rangle_\Gamma,
\end{aligned}$$

We now apply twice statement 3 of the Lemma, firstly with $u = W$, which gives

$$S_i \cdot \partial W_i - D_i \cdot W_i = 2\pi W_i \tag{9}$$

then with $u = \phi$, and we obtain

$$S_i \cdot \partial\phi_i - D_i \cdot \phi_i = -2\pi\phi_i. \tag{10}$$

Let us consider the quantity $\sigma = S_i^{-1} \cdot W_i$, which has the dimension of a surface charge density. Using equations (9) and (10), we obtain

$$\begin{aligned}
E_2 &= \frac{1}{4\pi}\langle \partial W_i, \phi_i'\rangle_\Gamma - \frac{1}{4\pi}\langle W_i, \partial\phi_i'\rangle_\Gamma \\
&= \frac{1}{4\pi}\langle S_i^{-1}(2\pi + D_i)\cdot W_i, \phi_i'\rangle_\Gamma - \frac{1}{4\pi}\langle W_i, S_i^{-1}(-2\pi + D_i)\cdot\phi_i'\rangle_\Gamma \\
&= \frac{1}{4\pi}\langle (2\pi + D_i^*)\cdot\sigma, \phi_i'\rangle_\Gamma - \frac{1}{4\pi}\langle (-2\pi + D_i^*)\cdot\sigma, \phi_i'\rangle_\Gamma \\
&= \langle \sigma, \phi_i'\rangle_\Gamma.
\end{aligned}$$

This equality may be written

$$E_2 = \mathcal{D}(\rho_a, \rho'),$$

where ρ_a is the surface charge of density σ. This closes the proof of the first statement of our Theorem.

Let us now turn to the proof of the second statement.

The functions W_i, W_e , ∂W_i and ∂W_e satisfy the following 4×4 system

$$(II) \quad \left\{ \begin{array}{l} S_i \cdot \partial W_i - D_i \cdot W_i = 2\pi W_i \\ S_e \cdot \partial W_e - D_e \cdot W_e = -2\pi W_e \\ W_i - W_e = f_e - f_i \\ \partial W_i - \partial W_e = \partial f_e - \partial f_i. \end{array} \right.$$

The first two equations come from a direct application of statements 3 and 4 of the Lemma with $u = W$. The two latter ones are consequences of the jump conditions, $V_i - V_e = 0$ and $\partial V_i - \partial V_e = 0$. As $f = \phi$ in Ω_i and as moreover, from statement 4 of the Lemma applied with $u = f$, $S_e \cdot \partial f_e - D_e \cdot f_e = -2\pi f_e$, a straightforward algebraic manipulation on system (II) gives equation (7).

In order to prove the uniqueness result, we consider two solutions σ and σ' to equation (7) and we denote $\tau = \sigma - \sigma'$. We have $A \cdot \tau = 0$, and that means

$$((2\pi - D_e)S_i + S_e(2\pi + D_i^*)) \cdot \tau = 0. \tag{11}$$

Let us define $\bar{W}$ so that

$$\bar{W}|_{\Omega_i}(x) = \int_\Gamma G_i(x,y)\tau(y)\,dy$$

and $\bar{W}|_{\Omega_e}$ is the unique solution (in a suitable weighted Sobolev space) to

$$\left\{ \begin{array}{lll} L_e\mathcal{W} = 0 & \text{in} & \Omega_e \\ \mathcal{W} = \bar{W}_i & \text{on} & \Gamma. \end{array} \right.$$

From (11) we deduce $\partial\bar{W}_i - \partial\bar{W}_e = 0$. Besides, as by construction $\bar{W}$ is continuous across Γ,

$$\begin{aligned} \int_{\mathbf{R}^3} (\epsilon(x) \cdot \nabla\bar{W}(x)) \cdot \nabla\bar{W}(x) &= \int_{\Omega_i} \nabla\bar{W} \cdot \nabla\bar{W} + \int_{\Omega_e} (\epsilon_s \cdot \nabla\bar{W}) \cdot \nabla\bar{W} \\ &= \int_\Gamma \bar{W}_i\partial\bar{W}_i - \int_\Gamma \bar{W}_e\partial\bar{W}_e \\ &= \int_\Gamma \bar{W}_i(\partial\bar{W}_i - \partial\bar{W}_e) \\ &= 0. \end{aligned}$$

Thus $\nabla \bar{W} = 0$ almost everywhere, and therefore $\bar{W} = 0$, which implies $\tau = 0$. $\diamondsuit$

We conclude this Section with the

Proof of the Lemma. The proofs of the four statements of the Lemma are based upon the following Green formula, which is nothing but a multidimensional integration by part: let Ω be a bounded domain of $\mathbb{R}^3$ with a piecewise smooth boundary $\partial\Omega$, and let L be a second-order partial differential operator of the form

$$L \cdot v = -\frac{1}{4\pi}\mathrm{div}(\epsilon \cdot \nabla v) + c\,v$$

where ϵ is a 3×3 tensor field and c is a scalar field. We have, for all v and w regular enough,

$$\int_\Omega (L \cdot v) w + \frac{1}{4\pi}\int_{\partial\Omega} \frac{\partial v}{\partial n_L} w = \int_\Omega (L \cdot w) v + \frac{1}{4\pi}\int_{\partial\Omega} \frac{\partial w}{\partial n_L} v, \qquad (12)$$

where $\frac{\partial u}{\partial n_L} = (\epsilon \cdot \nabla u) \cdot n$ (n denotes as usual the outward pointing normal).

Proof of statement 1

Let $x \in \Omega_i$ and $\eta > 0$ so that $B_x(\eta) \subset \Omega_i$ (where $B_x(\eta) = \{y / |x-y| < \eta\}$). We write the Green formula (12) for $\Omega = \Omega_i \setminus \bar{B_x}(\eta)$, $L = L_i$, $v(y) = G_i(x,y)$ and $w(y) = u(y)$. As $L_i \cdot v = 0$ and $L_i \cdot w = \rho_i$ in Ω, we obtain

$$4\pi \int_\Omega G_i(x,y)\rho_i(y)\,dy + \int_{\partial\Omega} G_i(x,y)\frac{\partial u}{\partial n}(y)\,dy = \int_{\partial\Omega} u(y)\frac{\partial G_i}{\partial n_y}(x,y)\,dy$$

Thus

$$\begin{aligned} 4\pi \int_\Omega G_i(x,y)\rho_i(y)\,dy \quad &+ \quad \int_\Gamma G_i(x,y)\partial u_i(y)\,dy - \int_\Gamma u_i(y)\frac{\partial G_i}{\partial n_y}(x,y)\,dy \\ &= \quad \int_{S_x(\eta)} u(y)\frac{\partial G_i}{\partial n_y}(x,y)\,dy - \int_{S_x(\eta)} G_i(x,y)\frac{\partial u}{\partial n}(y)\,dy \end{aligned}$$

We let η go to zero, which gives:

$$\int_{S_x(\eta)} u(y)\frac{\partial G_i}{\partial n_y}(x,y)\,dy \longrightarrow 4\pi u(x)$$

and

$$\int_{S_x(\eta)} G_i(x,y)\frac{\partial u}{\partial n}(y)\,dy \longrightarrow 0.$$

Finally,

$$4\pi u(x) = \int_\Gamma G_i(x,y)\partial u_i(y)\,dy - \int_\Gamma u_i(y)\partial G_i(x,y)\,dy + 4\pi\int_\Omega G_i(x,y)\rho_i(y)\,dy. \qquad \diamondsuit$$

Proof of statement 2

Let $x \in \Omega_e$ and $\eta > 0$ so that $B_x(\eta) \subset \Omega_e$. Let $R > 0$ so that $(\bar{\Omega}_i \cup B_x(\eta)) \subset B_0(R)$. We use the Green formula (12) for $\Omega = B_0(R) \setminus (\bar{B_x}(\eta) \cup \bar{\Omega}_i)$, $v(y) = G_e(x,y)$ and $w(y) = u(y)$. As $L_e \cdot v = 0$ and $L_e w = \rho_e$ in Ω, we obtain

$$\int_\Omega G_e(x,y)\rho_e(y)\,dy + \int_{\partial\Omega} G_e(x,y)\frac{\partial u}{\partial n}(y)\,dy = \int_{\partial\Omega} u(y)\frac{\partial G_e}{\partial n_y}(x,y)\,dy$$

Thus

$$\begin{aligned}
4\pi\int_\Omega G_e(x,y)\rho_e(y) \quad &- \quad \int_\Gamma G_e(x,y)\partial u_e(y)\,dy + \int_\Gamma u_e \partial G_e(x,y)\,dy \\
&= \int_{S_x(\eta)} u(y)\frac{\partial G_e}{\partial n_y}(x,y)\,dy - \int_{S_x(\eta)} G_e(x,y)\frac{\partial u}{\partial n}(y)\,dy \\
&+ \int_{S_0(R)} u(y)\frac{\partial G_e}{\partial n_y}(x,y)\,dy - \int_{S_0(R)} G_e(x,y)\frac{\partial u}{\partial n}(y)\,dy.
\end{aligned}$$

If u and ρ_e belong to suitable functional spaces, we obtain statement 2 letting η go to zero and R go to infinity.

We skip the proofs of statements 3 and 4 which are a bit more technical (the outlines may be found in [44] for instance). We just point out that the factor $\frac{1}{2}$ comes from the fact that, when x belongs to Γ, $S_x(\eta) \cap \Omega_i$ is no longer a sphere but only half a sphere (asymptotically, when η goes to zero). $\diamondsuit$

3 Numerical method and Results

We use here the notations defined in the previous Section.

3.1 Boundary element approximation

As for the apparent surface charge (ASC) method used for standard PCM [296], we use a boundary element method (BEM) to solve equation (7) (i.e. $A\sigma = g$), and to compute the second term $E_2 = \mathcal{D}(\rho_a, \rho')$ of the interaction energy $E_I(\rho, \rho')$. For this purpose, we firstly build a tessellation of the boundary Γ consisting of K tesserae $(T_k)_{1 \le k \le K}$. For the calculations, we have chosen a $\mathbb{P}_0$-approximation. That means that the charge density σ is approximated by a piecewise constant function (constant on each tessera of the tessellation). Let us denote by σ_k the approximate value of the density σ on the tessera T_k. There comes at once

$$\mathcal{D}(\rho_a, \rho') = \sum_{k=1}^{K} \sigma_k \left(\int_{T_k} \phi'(y)\, dy \right). \tag{13}$$

With this approximation, equation (7) amounts to a linear system of order K denoted

$$[A] \cdot [\sigma] = [g]$$

where $[\sigma]$ is the column vector $[\sigma_k]$, $[A]$ is a $K \times K$ matrix, and $[g]$ a column vector depending on the charge distribution ρ. We obtain for all $1 \leq k, k' \leq K$,

$$A^{kk'} = \int_{T_k} dx \int_{\Gamma} dy \int_{T_{k'}} dz\ k(x,y,z) \tag{14}$$

with

$$k(x,y,z) = ((2\pi\delta(x-y) - \partial_y G_e(x,y))\, G_i(y,z) + G_e(x,y)\, (2\pi\delta(y-z) + \partial_y G_i(y,z)))$$

and

$$g^k = \int_{T_k} dx \int_{\Gamma} dy\ (-(2\pi\delta(x-y) - \partial_y G_e(x,y))\, \phi_i(y) - G_e(x,y)\partial\phi_i(y)). \tag{15}$$

The two above expressions come from a variational calculation.

At this stage, the remaining problems are

- the computation of ϕ_i, $\partial\phi_i$ and ϕ_i' (we tackle this problem in the next section),
- the numerical computation of the various surface integrals in (13), (14) and (15). When Γ is smooth, one can prove that for fixed x, the singularities of the kernels $G_i(x,y)$, $G_e(x,y)$, $\partial G_i(x,y)$ and $\partial G_e(x,y)$ are all in $\frac{1}{|x-y|}$. Therefore, all these singularities are integrable on a (two dimension) surface. We have used Gaussian integration in suitable coordinates to perform these quadratures, which gives good results.

3.2 Application to Hartree-Fock SCF calculations

Let us deal at first with the nuclei repulsion term. In this case, $\rho = q\,\delta(\cdot - \bar{x})$ and $\rho' = q'\delta(\cdot - \bar{x}')$ are two point charges, and thus the functions ϕ_i, $\partial\phi_i$ and ϕ_i' are very easy to be computed. Indeed, for all $x \in \Gamma$

$$\begin{aligned}
\phi_i(x) &= \frac{q}{|x-\bar{x}|} \\
\partial\phi_i(x) &= -q\frac{(x-\bar{x})\cdot n(x)}{|x-\bar{x}|^3} \\
\phi_i'(x) &= \frac{q'}{|x-\bar{x}'|}.
\end{aligned}$$

Let us now turn to the electronic energy. From now on, $(\chi_p)_{1\le p\le N}$ denotes the set of the atomic orbitals. We use the following classical notations:

$$I_{pq}(x) = \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\chi_p(y)\chi_q(y)^*}{|x-y|}\,dy$$

and

$$I_{pqrs} = \int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3} \frac{\chi_p(x)\chi_q(x)^*\chi_r(y)^*\chi_s(y)}{|x-y|}\,dx\,dy.$$

In the PCM, the Fock matrix reads (for a spinless model to simplify the notations)

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + G_{\mu\nu}(D)$$

with

$$h_{\mu\nu} = \frac{1}{2}\int_{\mathbb{R}^3} \nabla\chi_\mu^*\cdot\nabla\chi_\nu - E_I(\rho^{nuc},\chi_\mu^*\chi_\nu)$$

and

$$G_{\mu\nu}(D) = \sum_{\kappa,\lambda} D_{\kappa\lambda}\left(E_I(\chi_\kappa\chi_\lambda^*,\chi_\mu^*\chi_\nu) - \frac{1}{2}I_{\kappa\mu\lambda\nu}\right),$$

where

$$\rho^{nuc} = \sum_{k=1}^{M} z_k\delta_{\bar{x}_k}$$

is the charge distribution of the M nuclei and D the one-electron density matrix.

Denoting

$$\rho^{el} = \sum_{\kappa,\lambda} D_{\kappa\lambda}\chi_\kappa\chi_\lambda^*$$

the electronic density and using the results obtained in the previous section, we write the Fock matrix as

$$F_{\mu\nu} = F^0_{\mu\nu} + \mathcal{D}(\rho_a^{nuc} + \rho_a^{el}, \chi_\mu^* \chi_\nu)$$

where F^0 denotes the standard Fock matrix (for the molecule in the vacuum) and ρ_a^{nuc} and ρ_a^{el} are the apparent surface charges created by the nuclei and the electronic cloud respectively. To compute the Fock matrix, we only need to know for all $x \in \Gamma$

$$\begin{aligned}
\phi_i(x) &= \sum_{k=1}^{M} \frac{z_k}{|x - \bar{x}_k|} - \sum_{\kappa,\lambda} D_{\kappa\lambda} I_{\kappa\lambda}(x) \\
\partial\phi_i(x) &= -\sum_{k=1}^{M} z_k \frac{(x - \bar{x}_k) \cdot n(x)}{|x - \bar{x}_k|} - \sum_{\kappa,\lambda} D_{\kappa\lambda} (\nabla I_{\kappa\lambda}(x) \cdot n(x)) \\
\phi_i'(x) &= -I_{\mu\nu}(x).
\end{aligned}$$

When atomic orbitals are contracted gaussians, which is the case in most of the quantum chemistry calculations for molecules, the functions $I_{\kappa\lambda}$ and their gradients are very easy to compute and that makes this method very effective.

Remark. The electronic distribution is not rigorously located inside the cavity: there is always an “electronic tail” spreading outside. For standard cavities and basis functions, the approximation that we make when computing the Fock matrix as above is quite valid. In some special cases, for example when diffuse functions are used to compute excited states, this approximation may be too crude. Let us notice however that the same problem occurs when computing the standard PCM equation (1) with the ASC method (i.e. starting from equation (8)). $\diamondsuit$

3.3 Numerical results

In this section we report a selection of results obtained with the implementation on GAMESS package [1] of the new formalism presented above within the PCM framework.

As the scope of the present article is the detailed presentation of the theoretical bases which underlie the method, we have limited our numerical study to some very simple systems: the solute molecules are small and the cavity is a single sphere even for polyatomic solutes. Besides, the reported values are not analyzed in their real chemical meaning, but only as a proof of the reliability of the method. Other more complex systems are studied in parallel works [255, 275] dedicated to a detailed analysis of the potentialities and the effective performances of this new integral equation formalism, in which we also check that the new method, when applied to standard isotropic liquids, gives the same results as standard PCM (apart from numerical approximations).

The results reported here regard two solute-solvent systems of different natures. The first one is an application to intrinsically anisotropic dielectrics, characterized by a tensorial permittivity. In the specific case that we have considered, the chosen solvent is the liquid crystal known with the acronym 7CB (4-n-heptyl-4′-cyanobiphenyl), which is nematic at room temperature (its transition temperature to the isotropic phase is 312 K). The main characteristic of this kind of "mesophases" is that they exhibit long-range orientational order, with the long axes of the anisometric component molecules tending to align parallel to a space-fixed axis called the *director*. From a physical point of view, a consequence of this is that their permittivity is described by a symmetric tensor which has two eigenvalues equal: for 7CB the double eigenvalue is $\epsilon_{\perp} = 5.54$ and the simple eigenvalue is $\epsilon_{||} = 17.1$ (in other words, $\epsilon_{||}$ is the permittivity along the direction of preferential alignment of solvent molecules, and $\epsilon_{\perp}$ the value in the plane normal to this direction). Because of the structural specificity mentioned above, solute molecules dissolved in nematic liquid crystals are subject to anisotropic forces which lead them to orient. Usually, a rodlike dipolar molecule orders such that its long axis is preferantially oriented parallel to the nematic director. One of the major sources of this orientational ordering of rigid solutes in liquid crystals is given by electrostatic interactions bewteen the polar solute and the solvent molecules. Other minor contributions come from dispersion forces and short-range repulsion. The method we have presented above allows us to get in a very efficient way the electrostatic contribution. We have limited ourselves to the calculation of this term. A more accurate evaluation of the ordering mechanism can be easily obtained within PCM framework [277], by including the cavitation term, but it is not performed here as out of the scope of the present paper. In figure 2 we have reported the electrostatic contribution to the solvation free energy of HF in 7CB with respect to the angle between the solute bond and the solvent director. These results are obtained with the HF molecule embedded in a sphere of radius 1.734 Å and described with a standard DZV basis set.

As we can easily see, the differences between the various orientations are quite small, but small is also the anisotropy of the dielectric; anyway it appears that the stablest configurations (i.e. those with the most negative ΔG_{sol}) are those with the HF bond parallel to the axis along which the dielectric tensor has the greatest value (clearly the graph is symmetric with respect to the angle value of 90°). In the figure we also report as limit values, those obtained for two hypothetical isotropic media with permittivity equal to each of the two different eigenvalues of ϵ for 7CB.

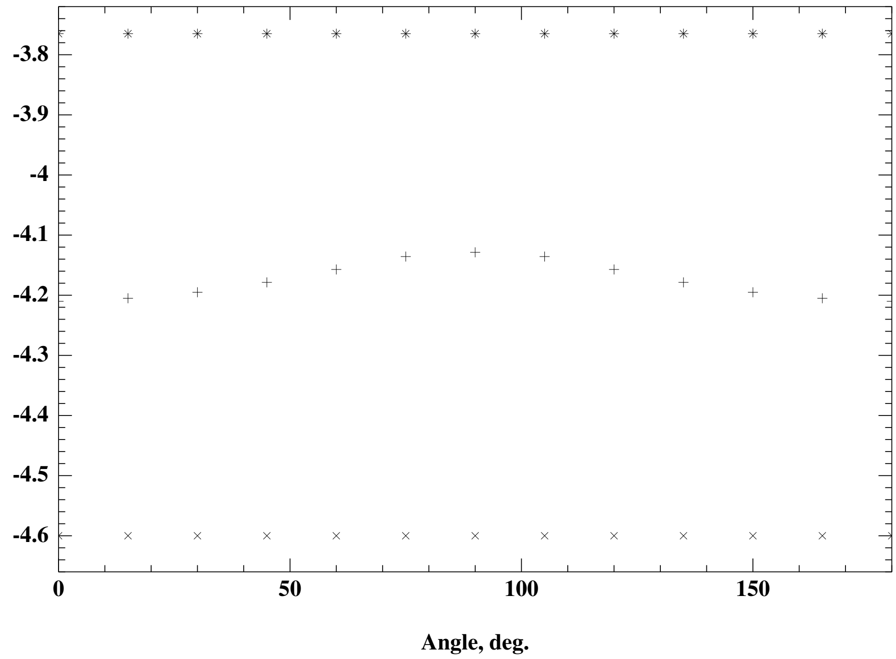


FIG. 2: ΔG_{sol} values of HF in 7CB (+) and for two hypothetic isotropic solvents of permittivity equal to 5.54 (*) and 17.1 ($\times$) respectively, with respect to the angle between the bond axis and the z axis.

The second application of the new method presented in the previous sections is the analysis of the solvation behavior of a probe solute in salt solutions of various ionic strengths. Verification of this new algorithm was accomplished by calculating the ion contribution to the solvation free energy of a spherical charged solute (here the anion H^- embedded in a sphere of radius 1.4 Å) in a solution of water (dielectric constant=78.5) and a 1:1 salt at variable concentration. The ion contribution, defined as the free energy in solution minus the energy calculated at zero ionic strength, is reported in figure 3 with respect to the bulk ionic strength I expressed in mole per litre.

Continuum models accounting for ionic screening have found an increasing application in the modelling of hydrated molecules, particularly biological macromolecules. Our future intent is to follow this trend and try to exploit the present algorithm to understand many interesting phenomena related to biological systems. However, in the present paper we have limited our analysis to a very simple system; the reason of this choice is that for the moment our scope is to stress even if with an almost propedeutic example, the reliability of this extension of a pure integral equation methods to problems

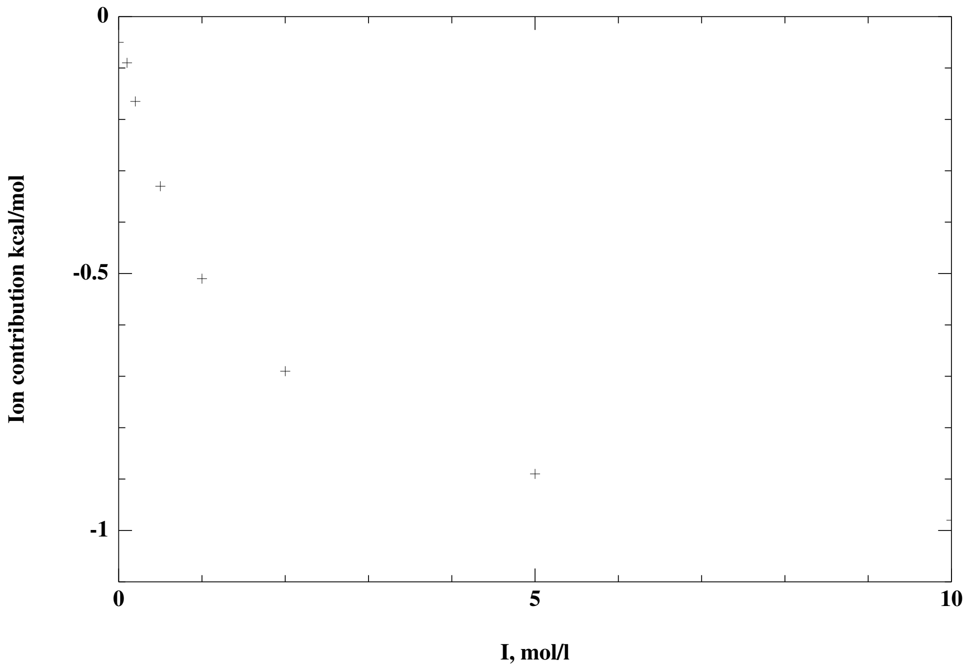


FIG. 3: Ion contribution to the solvation free energy of H^- in water containing a 1:1 salt at variable concentrations. I is the bulk ionic strength in mole/l.

usually solved with three dimensional methods.

4 Conclusion and future trends

We have shown in this article that integral equation methods are also efficient for the above extensions of solvation continuum models when the solvent is an ionic solution or a liquid crystal. In fact, these methods are generally relevant from the moment that the medium which spreads outside the cavity is linear and "homogeneous".

In all these cases, integral equations methods are much more efficient than three dimensional methods as finite difference or finite element methods used so far, because

1. the computational effort is lower,
2. no approximation is made to account for boundary conditions.

Moreover it becomes easy to compute analytical derivatives of the energy with respect to physical parameters, as the temperature in the case of ionic solutions, or as the orientation of the molecule with respect to the principal directions of the anisotropic tensor $\underline{\underline{\epsilon_s}}$ in the case of liquid crystals. Analytical derivatives with respect to nuclear coordinates, which are useful for geometry optimization [258], are more difficult to be computed because of the change of the cavity shape, but are nevertheless accessible [254, 255].

On the other hand, for an inhomogeneous external medium, three dimensional methods are required. However, if there is in the model an inhomogeneous zone in the external medium, it is usually located in the neighbourhood of the molecule under study. It is therefore possible to put both the molecule and the inhomogeneous zone in a bigger cavity of simple shape (for example a cube) and to couple integral methods (for solving the external problem) with three-dimensional methods (for solving the internal problem). The advantage of such a method, compared with pure three-dimensional methods, is to take into account the boundary conditons rigourously. We intend to look soon into inhomogeneous models.

Chapitre 7

Dérivées analytiques pour les modèles de continuum

Le travail présenté dans ce chapitre est le résultat d'une collaboration avec B. Mennucci et J. Tomasi publié dans *The Journal of Chemical Physics* [254, 255].

Nous établissons des formules de dérivées analytiques au premier ordre pour le modèle de continuum standard en vue de l'optimisation de géométrie des molécules solvatées. Ces formules concernent aussi bien la mécanique moléculaire que la chimie quantique et sont à la fois plus facile à implémenter et plus précises que les méthodes de dérivation utilisées jusqu'alors. Nous examinons également la possibilité d'étendre ces formules aux cas des solvants qui se comportent comme des diélectriques anisotropes ayant une permitivité tensorielle ou comme des solutions ioniques décrites par l'équation de Poisson-Boltzmann linéarisée.

1 Introduction

Solvation continuum models [296] are commonly used to account for the solvent effect in Molecular Mechanics or Quantum Chemistry calculations. In these models, the molecule under study (the solute) is located inside a cavity Ω_i surrounded by a homogeneous dielectric modelling the solvent (Fig. 1). The electrostatic interactions between the charge distributions which compose the solute (point nuclei and electronic cloud in Quantum Chemistry, points charges and multipoles in Molecular Mechanics) are affected by the presence of the dielectric. Indeed, in solvation continuum models, the interaction energy between two charge distributions ρ_1 and ρ_2 reads

$$E^I_{\Omega_i}(\rho_1, \rho_2) = \int_{\mathbb{R}^3} \rho_2 V_1,$$

where the electrostatic potential V_1 generated by ρ_1 satisfy

$$-\mathrm{div}\ (\epsilon(x)\nabla V_1(x)) = 4\pi\rho_1(x), \tag{1}$$

with $\epsilon(x) = 1$ inside the cavity Ω_i and $\epsilon(x) = \epsilon_s$ outside (ϵ_s denotes the macroscopic dielectric constant of the solvent, $\epsilon_s = 78.4$ for water at $T = 298\,K$). The subscript Ω_i recalls that the energy $E^I_{\Omega_i}(\rho_1, \rho_2)$ depends on the cavity through the field $\epsilon(x)$. Other equivalent expressions of the energy $E^I_{\Omega_i}(\rho_1, \rho_2)$ can be written:

$$E^I_{\Omega_i}(\rho_1, \rho_2) = \int_{\mathbf{R}^3} \rho_2 V_1 = \int_{\mathbf{R}^3} \rho_1 V_2 = \frac{1}{4\pi} \int_{\mathbf{R}^3} \epsilon \nabla V_1 \nabla V_2,$$

where the potential V_2 generated by ρ_2 satisfies $-\mathrm{div}\ (\epsilon(x)\nabla V_2) = 4\pi\rho_2$.

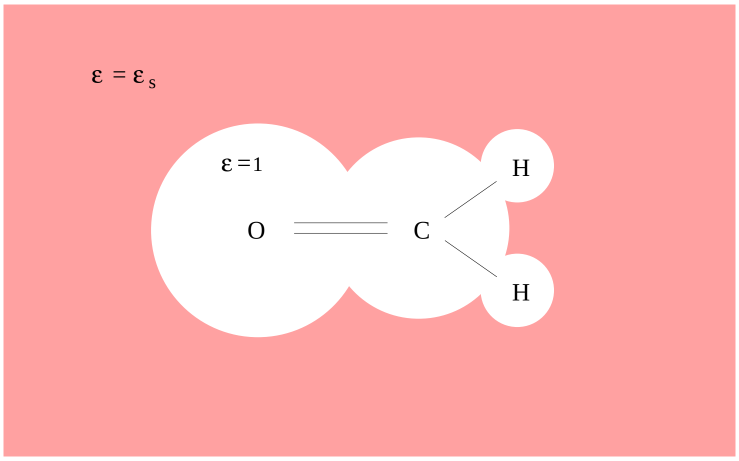


FIG. 1: Solvation Continuum Models: a representation of H_2CO surrounded by a homogeneous dielectric modelling the solvent.

From a numerical point of view, the solution to equation (1) may be computed in various ways: for spherical or ellipsoidal cavities, multipolar expansions may be used; for molecular shape cavities, apparent surface charges (ASC) methods are the most effective[296]. Globally speaking, they consist in representing the reaction potential $V_1^r = V_1 - \rho_1 \star \frac{1}{|x|}$ by a single layer (a surface charge) supported by the interface $\Gamma = \partial\Omega_i$.

The purpose of this article is to suggest an efficient method for computing the analytical derivatives of the solvation free energy with respect to the nuclear coordinates of the solute. These derivatives are of great interest in practice for implementing gradient-based geometry optimization procedures like steepest descent, conjugated gradient or quasi-Newton algorithms.

After briefly recalling in Section 2.1 the main features of the ASC methods, we assume in Section 2.2 that ρ_1, ρ_2 and Ω_i regularly depend on a set of n real parameters $(\lambda_1, \cdots, \lambda_n)$, which can in particular represent nuclear coordinates, and we state expressions of the analytical partial derivatives of the energy $E^I_{\Omega_i}(\rho_1, \rho_2)$ with respect to the λ_j. The main technical difficulty in establishing such derivation formulae is due to the fact that in the most accurate solvation models the cavity itself depends on the parameters λ_j. The mathematical proof that we propose is a little bit technical and we then have prefered to postpone it until the end of the article. However, we believe that the reader will find it profitable to have a look on this proof to understand the origin of the derivation formula (13)-(14). In Section 2.3, it is proved that the only term in the exact derivation formula whose numerical computation is difficult vanishes for high dielectric permittivities. The numerical tests performed so far seem to show that this term may in fact be neglected in all practical cases encountered in Chemistry even for low dielectric permittivity ($\epsilon_s \simeq 2$). Thus, a good approximation of the derivatives may be computed in a very convenient and economical way. As far as we know, this result is new.

In Section 3, the results of Section 2 are used to exhibit the analytical derivatives of the solvation free energy with respect to the nuclear coordinates of the solvent in the Hartree-Fock formalism, and some numerical applications to real chemical systems are given in Section 4.

Recently, we have suggested in [252]-[275] a new ASC-like method to solve equation (1) and we have implemented it in Hartree-Fock calculations for solvated molecules. This method, named IEF (for integral equation formalism), generalizes ASC methods used so far, in the sense that it is able to deal also with other kind of external media like in particular anisotropic liquid crystals with tensorial dielectric permittivities or ionic solutions described by the linearized Poisson-Boltzmann equation

$$-\mathrm{div}\ (\epsilon(x)\nabla V_1(x)) + \epsilon(x)\kappa^2(x)V_1(x) = 4\pi\rho_1(x),$$

with $\epsilon(x) = 1$, $\kappa(x) = 0$ inside the cavity and $\epsilon(x) = \epsilon_s$, $\kappa(x) = \kappa_s$ outside (κ_s accounts for the ion screening). The derivation formula presented in Section 2 is extended in Section 4 to such physical settings. Concerning ionic solutions as well as weakly anisotropic solvents, the situation is the same as in the standard isotropic case: the exact derivation formula (19)-(20) can be approximated by a simpler one which is much easier to implement and gives accurate numerical results in practical cases. On the other hand, for strongly anisotropic solvents, the exact derivation formula cannot be simplified in the same way and unresolved numerical difficulties still remain.

2 Analytical derivatives for standard isotropic solvents

2.1 The ASC context

We begin by briefly recalling the main features of the ASC methods for solving equation (1) (*see* [296] and [235] for further details). We make here the assumption that both ρ_1 and ρ_2 are completely contained inside the cavity, which is the case in Molecular Mechanics but is only an approximation in Quantum Chemistry, because the electronic tails spread in the whole space (*see* sections 3.5 and 5 for a discussion on this subject).

Under this assumption, a well-known result sets out that the reaction potential can be represented by a surface charge on Γ. More precisely, for all $x \in \mathbb{R}^3$,

$$\begin{aligned} V_1(x) &= \left((\rho_1 + \rho_1^a) \star \frac{1}{|y|} \right)(x) \\ &= \phi_1(x) + \int_\Gamma \frac{\sigma_1(y)}{|x-y|}\, dy, \end{aligned} \tag{2}$$

where $\phi_1(x) = \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho_1(y)}{|x-y|}\, dy$ is the potential generated by ρ_1 in the vacuum and ρ_1^a an apparent surface charge spreading over the interface Γ and generated by ρ_1 and where $\star$ denotes the convolution operator ($(f \star g)(x) = \int_{\mathbb{R}^3} f(y)g(x-y)\, dy$). The density σ_1 of the apparent surface charge ρ_1^a is the unique solution to an integral equation on Γ, formally denoted

$$A\sigma_1 = g_1. \tag{3}$$

In (3), A is an operator on $L^2(\Gamma) = \left\{ v : \Gamma \to \mathbb{R} \quad / \quad \int_\Gamma |v|^2 < +\infty \right\}$; g_1 belongs to $L^2(\Gamma)$ and depends on the values on Γ of the potential and of the normal component of the field generated by ρ_1 in the vacuum. Various ASC methods correspond to various way for writing and numerically solving equation (3). In practice, equation (3) is approximated by a IP_0-boundary element method (BEM): the interface Γ is split into N small tesserae and on each of the elements of this tessellation σ_1 is approximated by a constant function. The corresponding variational approximation of equation (3) is equivalent to a $N \times N$ linear system.

Once σ_1 is known, the interaction energy can be computed as:

$$E^I_{\Omega_i}(\rho_1, \rho_2) = \mathcal{D}(\rho_1, \rho_2) + \mathcal{D}(\rho_1^a, \rho_2), \tag{4}$$

where $\mathcal{D}(\rho, \rho') = \int\int_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{\rho(x)\rho'(y)}{|x-y|}\, dx\, dy$ denotes the interaction energy between the charge distributions ρ and ρ' in the vacuum.

Before turning to next section, it is worth recalling a few regularity results on the potential V_k solution to the equation $-\mathrm{div}\ (\epsilon(x)\nabla V_k(x)) = 4\pi\rho_k(x)$: V_k is smooth outside $\Gamma \cup \mathrm{supp}(\rho_k)$ and continuous outside $\mathrm{supp}(\rho_k)$. The tangential component of the vector ∇V_k, denoted $(\nabla V_k)_{||}$, is continuous at the crossing of Γ, contrary to its normal component, which takes the value $\frac{\partial V_k}{\partial n}|_i$ on the inner face and $\frac{\partial V_k}{\partial n}|_e$ on the outer face of Γ. These two components satisfy the jump conditions

$$\left.\frac{\partial V_k}{\partial n}\right|_i - \epsilon_s \left.\frac{\partial V_k}{\partial n}\right|_e = 0, \tag{5}$$

$$\left.\frac{\partial V_k}{\partial n}\right|_i - \left.\frac{\partial V_k}{\partial n}\right|_e = 4\pi\sigma. \tag{6}$$

2.2 Variation of the energy with respect to variations of parameters

Let us now examine the variations of the energy $E^I_{\Omega_i}(\rho_1, \rho_2)$ when the charges ρ_1 and ρ_2 are modified and the cavity is deformed.

To preserve all generality, we consider that the charge distributions ρ_1 and ρ_2 depend on n real parameters $(\lambda_1, \ldots, \lambda_n)$, each λ_j varying in a range $[-\Lambda, \Lambda]$, $\Lambda > 0$, and that the cavity Ω_i also depends on the λ_j. Then, denoting $\lambda = (\lambda_1, \ldots, \lambda_n)$, we define

$$E(\lambda) = E^I_{\Omega_i(\lambda)}(\rho_1(\lambda), \rho_2(\lambda)) = \frac{1}{4\pi}\int_{\mathbb{R}^3} \epsilon(\lambda)\nabla V_1(\lambda)\nabla V_2(\lambda), \tag{7}$$

where for $k = 1, 2$, $V_k(\lambda)$ is the unique solution in a suitable functional space to the equation

$$-\mathrm{div}(\epsilon(\lambda)\nabla V_k(\lambda)) = 4\pi\rho_k(\lambda), \tag{8}$$

with $\epsilon(\lambda)(x) = 1$ inside the cavity $\Omega_i(\lambda)$ and $\epsilon(\lambda)(x) = \epsilon_s$ outside.

Our purpose is to compute the n partial derivatives $\frac{\partial E}{\partial \lambda_i}(\lambda)$. For these derivatives to exist, the dependencies of $\rho_1(\lambda)$, $\rho_2(\lambda)$ and $\Omega_i(\lambda)$ with respect to λ must be regular enough. We thus assume that the functions $\lambda \mapsto \rho_1(\lambda)$ and $\lambda \mapsto \rho_2(\lambda)$ are, say, in $\mathcal{C}^1([-\Lambda, \Lambda]^n, \mathcal{D}'(\mathbb{R}^3))$. Likewise, both $\lambda \mapsto \Omega_i(\lambda)$ and its "derivatives" are assumed to be regular for all $\lambda \in [-\Lambda, \Lambda]^n$. The latter may be represented by Eulerian descriptions of the motion of the interface $\Gamma(\lambda)$: for all $\lambda \in [-\Lambda, \Lambda]^n$ and all $j \in [\![1, n]\!]$, we denote by $U^j_{\Gamma(\lambda)}(x)$ the velocity of $\Gamma(\lambda)$ at $x \in \Gamma(\lambda)$ when λ_j stands for the time parameter and when the λ_k, $k \neq j$, remain fixed. Of course, $U^j_{\Gamma(\lambda)}$ has no physical meaning, since it is defined up to a vector field tangent to $\Gamma(\lambda)$. On the other hand, the scalar field $U^j_{\Gamma(\lambda)} \cdot n_{\Gamma(\lambda)}$ (where $n_{\Gamma(\lambda)}(x)$ denotes the outward pointing normal vector to $\Gamma(\lambda)$ at x) is an intrinsic quantity defined on $\Gamma(\lambda)$, which satisfies

$$\forall x \in \Gamma(\lambda), \quad U^j_{\Gamma(\lambda)}(x) \cdot n_{\Gamma(\lambda)}(x) = \frac{\partial}{\partial \lambda_j} \left(d(x, \Gamma(\lambda)) \left(2\chi_{\Omega_i(\lambda)}(x) - 1 \right) \right),$$

where $d(x, \Gamma(\lambda))$ is the distance between x and $\Gamma(\lambda)$ and $\chi_{\Omega_i(\lambda)}$ the characteristic function of $\Omega_i(\lambda)$ ($\chi_{\Omega_i(\lambda)}$ equal 1 inside $\Omega_i(\lambda)$ and 0 outside). It is easy to compute $U^j_\Gamma \cdot n_\Gamma$ for many usual cavity shapes. For instance, in the simpliest case of spherical cavities:

$$\Omega_i(\lambda) = \left\{ x \in \mathbb{R}^3 \quad / \quad |x - x_0(\lambda)| < R(\lambda) \right\},$$

one obtains $U^j_\Gamma \cdot n_\Gamma = \frac{\partial x_0}{\partial \lambda_j} \cdot n_\Gamma + \frac{\partial R}{\partial \lambda_j}$. When the cavity is a union of spheres, each of them centered on a nucleus,

$$U^j_\Gamma(x) = \begin{cases} 0 & \text{if } x \notin \Gamma_l \\ e_\alpha & \text{if } x \in \Gamma_l, \end{cases}$$

if λ_j is the α-th coordinate of the l-th nucleus. In the above expression, (e_1, e_2, e_3) is the orthonormal basis of the real space in use and Γ_l is the part of Γ belonging to the sphere centered on the l-th nucleus. It is also easy to deal with the cases when added spheres are used to approximate the rentrant parts of the solvent excluding surface [283]. On the other hand, it is not clear how to compute $U_\Gamma \cdot n_\Gamma$ when the cavity is defined as an electronic isodensity surface.

Let us now compute the partial derivatives $\frac{\partial E}{\partial \lambda_i}(\lambda)$. The usual way to proceed is the following. It is for instance detailed in [249]. It consists in deriving (4), which leads to

$$\frac{\partial}{\partial \lambda_j} \left(E^I_{\Omega_i(\lambda)}(\rho_1(\lambda), \rho_2(\lambda)) \right) = \frac{\partial}{\partial \lambda_j} \mathcal{D}(\rho_1, \rho_2) + \mathcal{D}(\rho_1^a, \frac{\partial \rho_2}{\partial \lambda_j}) + \mathcal{D}(\frac{\partial \rho_1^a}{\partial \lambda_j}, \rho_2),$$

and in computing the derivative $\frac{\partial \rho_1^a}{\partial \lambda_j}(\lambda)$ (the only term for which a problem arises) by deriving the integral equation:

$$A(\lambda) \cdot \sigma_1(\lambda) = g_1(\lambda), \tag{9}$$

after approximation by a boundary element method. A similar method is used in [241] to compute these analytical derivatives in the COSMO approximation [271].

Let us notice that it is not straightforward to give a sense to the derivative of (9) since the set on which this equation is formulated, namely $\Gamma(\lambda)$, varies with λ. On the other hand, it is always possible to derive an associated matrix version obtained after boundary element approximation. This requires however the derivation of the tessellation with respect to the λ_j, a step which is time consuming and may lead to uncontroled numerical errors.

We therefore now suggest an alternative way to proceed, which in particular avoid computing any of the derivatives $\frac{\partial \rho_a^k}{\partial \lambda_j}(\lambda)$. As far as we know, this alternative way has not been used so far in Chemistry. Globally speaking, the new approach consists in deriving first the electrostatic equation (8) so as to write $\frac{\partial V_k}{\partial \lambda}$ as a solution of the derivated equation, and next inserting it in the derivative of (7). Let us detail this. We start from the variational formulation of (8): $\forall \lambda \in [-\Lambda, \Lambda]^n$, $\forall \phi$ regular enough,

$$\frac{1}{4\pi}\int_{\mathbf{R}^3} \epsilon(\lambda)\nabla V_1(\lambda)\nabla\phi = \langle \rho_1(\lambda), \phi\rangle.$$

We obtain after deriving with respect to λ_j and after replacing ϕ by V_2,

$$\frac{1}{4\pi}\int_{\mathbf{R}^3} \frac{\partial \epsilon}{\partial \lambda_j}\nabla V_1 \nabla V_2 + \frac{1}{4\pi}\int_{\mathbf{R}^3} \epsilon \nabla \frac{\partial V_1}{\partial \lambda_j}\nabla V_2 = \langle \frac{\partial \rho_1}{\partial \lambda_j}, V_2\rangle. \tag{10}$$

Let us now derive formally (7):

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda_j} = \frac{1}{4\pi}\int_{\mathbf{R}^3} \frac{\partial \epsilon}{\partial \lambda_j}\nabla V_1 \nabla V_2 + \frac{1}{4\pi}\int_{\mathbf{R}^3} \epsilon \nabla \frac{\partial V_1}{\partial \lambda_j}\nabla V_2 + \frac{1}{4\pi}\int_{\mathbf{R}^3} \epsilon \nabla V_1 \nabla \frac{\partial V_2}{\partial \lambda_j} \tag{11}$$

We easily deduce from (11), (10) and its symmetric when exchanging the indices 1 and 2, the formal expression

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda_j} = \langle \frac{\partial \rho_1}{\partial \lambda_j}, V_2\rangle + \langle \frac{\partial \rho_2}{\partial \lambda_j}, V_1\rangle - \frac{1}{4\pi}\int_{\mathbf{R}^3} \frac{\partial \epsilon}{\partial \lambda_j}\nabla V_1 \nabla V_2, \tag{12}$$

in which no derivative of an apparent charge appears.

Remark. The technical difficulty lies in the fact that the third term of the right hand side of (12) is not well defined. Indeed, $\frac{\partial \epsilon}{\partial \lambda_j}$ is a single layer on Γ while ∇V_1 and ∇V_2 are discontinuous when crossing this interface. We can however circumvent this difficulty and give a sense to (12), using a standard trick: the interface is thickened to regularize $\frac{\partial \epsilon}{\partial \lambda_j}$, ∇V_1 and ∇V_2. Expression (12) is then valid. Next, the third term of the right hand side is rewritten so that its limit when the thickness of the interface goes to zero, can be identified. This idea is implemented in the Appendix with concern for mathematical rigour. $\diamondsuit$

Following these lines, we have found the following derivation formula:

Proposition 1. *For all* $\lambda \in (-\Lambda, \Lambda)^n$*, and all* $j \in [\![1, n]\!]$,

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda_j}(\lambda) = \langle \frac{\partial \rho_1}{\partial \lambda_j}(\lambda), V_2(\lambda)\rangle + \langle \frac{\partial \rho_2}{\partial \lambda_j}(\lambda), V_1(\lambda)\rangle + \int_{\Gamma(\lambda)} \frac{\tau(\lambda)}{4\pi}(U^j_{\Gamma(\lambda)} \cdot n_{\Gamma(\lambda)}), \tag{13}$$

with

$$\tau(\lambda) = \frac{16\pi^2 \epsilon_s}{\epsilon_s - 1}\sigma_1(\lambda)\sigma_2(\lambda) + (\epsilon_s - 1)(\nabla V_1(\lambda))_{\|}(\nabla V_2(\lambda))_{\|}. \qquad (14)$$

Each of the three terms of the right hand side of (13) has got a clear meaning: the first two ones are due to the variations of the charges ρ_1 and ρ_2 respectively, the third one comes from the deformation of the cavity.

2.3 Approximated formula

From a numerical point of view, the second term of the right hand side of (14) is not easy to deal with (*see* Section 4). Fortunately, its contribution seems to be small in practical cases and this term can therefore be neglected. This behavior can be theoretically explained for smooth cavities and for dielectrics with high permittivities. Indeed let us consider the operators S and D on $L^2(\Gamma)$ already used in [252]-[275] and defined for all $\sigma \in L^2(\Gamma)$ and all $x \in \Gamma$ by

$$S \cdot \sigma(x) = \int_\Gamma \frac{\sigma(y)}{|x-y|}\, dy \quad \text{and} \quad D \cdot \sigma(x) = \int_\Gamma \sigma(y) \frac{\partial}{\partial n_y}\left(\frac{1}{|x-y|}\right) dy.$$

The surface charge density σ_k is solution to the equation

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

where D^* denotes the adjoint of D (*see* [252] for details). This equation can be rewritten as

$$\sigma_k = \left(1 + \frac{1}{\epsilon_s - 1}\left(\frac{1}{2} - \frac{D^*}{4\pi}\right)^{-1}\right)^{-1} \sigma_k^\infty,$$

where σ_k^∞ is the apparent charge density generated by ρ_k when ϵ_s goes to infinity, i.e. when the dielectric is replaced by a conductor; σ_k^∞ is the apparent charge density computed in the COSMO procedure [271] and satisfies the equations $S \cdot \sigma_k^\infty = -\phi_k$ and $(2\pi - D^*) \cdot \sigma_k^\infty = \frac{\partial \phi_k}{\partial n}$. Then, using the relation $SD^* = DS$, one has on Γ

$$V_k = \phi_k + S \cdot \sigma_k = \left(1 - \left(1 + \frac{1}{\epsilon_s - 1}\left(\frac{1}{2} - \frac{D}{4\pi}\right)^{-1}\right)^{-1}\right)\phi_k.$$

From the two equations above, it can be deduced that

$$\frac{\epsilon_s}{\epsilon_s - 1}\sigma_1(\lambda)\sigma_2(\lambda) \underset{\epsilon_s \to \infty}{\longrightarrow} \sigma_1^\infty(\lambda)\sigma_2^\infty(\lambda),$$

and that

$$(\epsilon_s - 1)(\nabla V_1(\lambda))_{\|}(\nabla V_2(\lambda))_{\|} \underset{\epsilon_s \to \infty}{\longrightarrow} 0.$$

More precisely

$$(\epsilon_s - 1)(\nabla V_1(\lambda))_{\|}(\nabla V_2(\lambda))_{\|} \underset{\epsilon_s \to \infty}{\sim} \frac{C}{\epsilon_s},$$

where C is a constant. In view of these arguments, one can espect that the approximated formula

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda_j} \simeq \langle \frac{\partial \rho_1}{\partial \lambda_j}, V_2 \rangle + \langle \frac{\partial \rho_2}{\partial \lambda_j}, V_1 \rangle + \frac{4\pi\epsilon_s}{\epsilon_s - 1} \int_\Gamma \sigma_1 \sigma_2 (U_\Gamma^j \cdot n_\Gamma), \tag{15}$$

gives good results, at least for high dielectric permittivities. In fact, the numerical tests performed so far consisting in comparing the analytical derivative $\frac{\partial E}{\partial \lambda_j}$ given by the approximated formula (15) with the centered numerical derivative $\frac{E(\lambda_j+\delta)-E(\lambda_j-\delta)}{2\delta}$ seem to show that (15) is a very good approximation for all practical cases encountered in Chemistry, even for low dielectric permittivity ($\epsilon_s \simeq 2$).

3 Hartree-Fock energy derivatives with respect to nuclear coordinates

In order to simplify the notations, we only deal with closed-shell systems under the Restricted Hartree-Fock approximation. The parameters λ_j state for the $3N$ nuclear coordinates.

We have seen in [252]-[275] that the Fock matrix of a solvated molecule in a basis set of atomic orbitals $(\chi_\mu)_{1\leq\mu\leq n}$ may be written then as

$$\mathbf{F}_{\mu\nu} = \mathbf{h}_{\mu\nu} + \mathbf{G}_{\mu\nu}(\mathbf{D}) \tag{16}$$

with

$$\mathbf{h}_{\mu\nu} = \frac{1}{2}\int_{\mathbf{R}^3} \nabla\chi_\mu^* \cdot \nabla\chi_\nu - E_{\Omega_i}^I(\rho^{nuc}, \chi_\mu^*\chi_\nu)$$

and

$$\mathbf{G}_{\mu\nu}(\mathbf{D}) = \sum_{\iota,\kappa=1}^{n} \mathbf{D}_{\iota\kappa} \left(E_{\Omega_i}^I(\chi_\iota\chi_\kappa^*, \chi_\mu^*\chi_\nu) - \frac{1}{2} I_{\iota\mu\kappa\nu} \right),$$

where $\rho^{nuc} = \sum_{k=1}^M z_k \delta_{\bar{x}_k}$ is the charge distribution of the M nuclei, $\mathbf{D}$ the one-electron density matrix, and $I_{\iota\mu\kappa\nu}$ the four center electronic integral $\int_{\mathbf{R}^3}\int_{\mathbf{R}^3} \frac{\chi_\iota(x)\chi_\mu(x)^*\chi_\kappa(y)^*\chi_\nu(y)}{|x-y|}\, dx\, dy$.

As shown in [248], the electrostatic component of the total free energy of a solvated molecule reads

$$G_{el} = tr\mathbf{hD} + \frac{1}{2}tr\mathbf{DG}(\mathbf{D})) + V_{NN}$$

where V_{NN} is the nuclear-nuclear repulsion term, and its derivative with respect to a parameter λ_j is, following [263],

$$\frac{\partial G_{el}}{\partial \lambda_j} = tr\left(\mathbf{D}\frac{\partial \mathbf{h}}{\partial \lambda_j}\right) + \frac{1}{2}tr\left(\mathbf{D}\frac{\partial \mathbf{G}}{\partial \lambda_j}(\mathbf{D})\right) - tr\left(\frac{\partial \mathbf{S}}{\partial \lambda_j}\mathbf{DFD}\right) + \frac{\partial V_{NN}}{\partial \lambda_j}.$$

In the above expression, $\frac{\partial \mathbf{S}}{\partial \lambda_j}$ denotes the derivative with respect to λ_j of the overlap matrix $\mathbf{S}_{\mu\nu} = \int_{\mathbb{R}^3} \chi_\mu \chi_\nu$.

Denoting $\bar{\rho}_{tot}(\lambda) = \rho_{nuc}(\lambda) - \sum \mathbf{D}_{\mu\nu}(\lambda_0)\chi_\mu(\lambda)\chi_\nu(\lambda)$, we deduce from (15) that

$$\begin{aligned}
\left.\frac{\partial G_{el}}{\partial \lambda_j}\right|_{\lambda_0} \simeq\; & tr\left(\mathbf{D}(\lambda_0)\left.\frac{\partial \mathbf{h}^{vac}}{\partial \lambda_j}\right|_{\lambda_0}\right) + \frac{1}{2}tr\left(\mathbf{D}(\lambda_0)\left.\frac{\partial \mathbf{G}^{vac}}{\partial \lambda_j}\right|_{\lambda_0}(\mathbf{D}(\lambda_0))\right) \\
& - tr\left(\left.\frac{\partial \mathbf{S}}{\partial \lambda_j}\right|_{\lambda_0}\mathbf{D}(\lambda_0)\mathbf{F}(\lambda_0)\mathbf{D}(\lambda_0)\right) + \left.\frac{\partial V_{NN}^{vac}}{\partial \lambda_j}\right|_{\lambda_0} \qquad (17) \\
& + \frac{1}{2}\mathcal{D}(\left.\frac{\partial \bar{\rho}_{tot}}{\partial \lambda_j}\right|_{\lambda_0}, \sigma_{tot}(\lambda_0)) + \frac{2\pi\epsilon_s}{\epsilon_s - 1}\int_\Gamma \sigma_{tot}^2(\lambda_0)(U^j_{\Gamma(\lambda_0)} \cdot n_{\Gamma(\lambda_0)}),
\end{aligned}$$

where

$$\left.\frac{\partial \mathbf{h}^{vac}_{\mu\nu}}{\partial \lambda_j}\right|_{\lambda_0} = \frac{\partial}{\partial \lambda_j}\left(\frac{1}{2}\int_{\mathbb{R}^3} \nabla\chi_\mu^* \cdot \nabla\chi_\nu - \mathcal{D}(\rho^{nuc}, \chi_\mu^*\chi_\nu)\right)\Big|_{\lambda_0},$$

$$\left.\frac{\partial \mathbf{G}^{vac}_{\mu\nu}}{\partial \lambda_j}\right|_{\lambda_0}(\mathbf{D}) = \sum_{\iota,\kappa=1}^{n} \mathbf{D}_{\iota\kappa}\frac{\partial}{\partial \lambda_j}\left(\mathcal{D}(\chi_\iota\chi_\kappa^*, \chi_\mu^*\chi_\nu) - \frac{1}{2}I_{\iota\mu\kappa\nu}\right)\Big|_{\lambda_0},$$

$$\left.\frac{\partial V_{NN}^{vac}}{\partial \lambda_j}\right|_{\lambda_0} = \frac{\partial}{\partial \lambda_j}\left(\sum_{1\le k<l\le M}\frac{z_k z_l}{|\bar{x}_k - \bar{x}_l|}\right)\Bigg|_{\lambda_0}.$$

In (17), $\sigma_{tot}(\lambda_0)$ is the total apparent surface charge generated by the total charge $\rho_{tot}(\lambda_0) = \rho_{nuc}(\lambda_0) - \sum \mathbf{D}_{\mu\nu}(\lambda_0)\chi_\mu(\lambda_0)\chi_\nu(\lambda_0)^*$ of the solute. The first four terms in (17) are those which compose the derivative in the vacuum. Let us notice however that the Fock matrix in the third term is that given by equation (16). On the other hand, the fifth and sixth terms are new. The former one is due to the variation of the charge distribution $\bar{\rho}_{tot}(\lambda)$. From a numerical point of view, it does not raise any particular difficulty since the potential created by

$$\left.\frac{\partial \bar{\rho}_{tot}}{\partial \lambda_j}\right|_{\lambda_0} = \left.\frac{\partial \rho_{nuc}}{\partial \lambda_j}\right|_{\lambda_0} + \sum_{\mu,\nu=1}^{n} \mathbf{D}_{\mu\nu}(\lambda_0) \left.\frac{\partial(\chi_\mu \chi_\nu^*)}{\partial \lambda_j}\right|_{\lambda_0}$$

in the vacuum is easy to compute, at least for Gaussian basis functions (anyway such potentials are needed for the calculation of the derivatives in the vaccum). Concerning the latter term, whose source is the cavity deformation, its numerical treatment is straightforward (except for molecular shape cavities defined as electronic isodensity surfaces, as those used in Gaussian 94 program [2] under the acronym SCI-PCM, for which $U_\Gamma \cdot n_\Gamma$ has no simple expression).

Analytical derivatives for Kohn-Sham models are obtained in the same way.

Numerical tests for Hartree-Fock and DFT models are presented and analysed in the following section.

4 Numerical Results

The IEF energy gradients calculated by the procedure described above have been used to optimize the geometry of some molecules in solution with the so called Berny algorithm [175] available in Gaussian 94 [2].

The calculations have been performed on an IBM RS/6000 55H workstation at the Hartree-Fock and DFT-B3LYP levels using the 6-31G and 6-311+G(d,p) basis set, respectively [10].

The solvent is always water at 25°C, with dielectric constant $\epsilon_s = 78.4$, while molecular cavities for the solvation calculations are built following the UATM (United Atom Topological Method) procedure, recently developed for the PCM program [242]. For the sake of clarity, we briefly resume the most important characteristic of UATM method, namely that hydrogens do not have individual spheres: they are included in the same sphere of the heavy atom they are bonded to. All the other required details can be found in reference [242].

The first test chosen to state the reliability of the new derivative procedure has been focussed on the way this procedure recovers from a very distorted initial geometry. The same test has been done on three quite simple molecules, H_2O, NH_3, and $(CH_3)_2O$, at the HF/6-31G level of calculation both *in vacuo* and in solution. The main geometrical parameters defining the initial distorted and the final optimized geometries are reported in Table 1, where also computational details (iteration steps, CPU times) are indicated.

param.	init.	vacuum	solution
		H_2O	
R_{OH}	1.4	0.9496	0.9563
$\angle$HOH	170.0	111.55	110.24
iter.		8	11
time		1:20	3:58
		NH_3	
$\angle$HNH	70.0	116.13	112.75
iter		9	9
time		1:40	3:16
		$(CH_3)_2O$	
$\angle$COC	170.0	116.09	115.41
iter.		14	10
time		4:10	6:16

Table 1. Initial and optimized geometrical parameters (bond lengths in amströngs, angles in degrees) and computational data for three different molecules *in vacuo* and in water calculated at HF level with 6-31G basis set.

The solvation calculations of free energy gradients lead the optimization procedure to converge in all the presented cases without particular problems: note that the convergence thresholds are the same in both the calculations (vacuum and solution) and are equal to the standard Gaussian 94 values[1]. The most evident result is that solvation calculations reach convergency with a number of iterations which is comparable with that of the isolated molecule (see row indicated as 'iter' of Table 1); for the last case $(CH_3)_2O$ it is even smaller. This clearly shows that the derivative procedure we have implemented not only correctly behaves also in cases which are very far from equilibrium but also recovers the right geometry in a number of steps averagely equal to that of the parallel system *in vacuo*; the total CPU time for systems in solution is clearly larger as larger is the time involved in each single step of calculation, as we shall show with more details in the following tables by considering a greater set of molecules.

[1]Convergence thresholds: 0.00045 a.u. for the maximum force, 0.003 a.u. for the mean force, 0.0018 a.u. for the maximum predicted displacement and 0.0012 a.u. for the mean displacement.

	IEF				Vacuum			
	s.pt (s)	grad(s)	iter	total(m:s)	s. pt	grad	iter	total
C_2H_2	1.4	3.4	3	0:35	9.9	6.6	3	1:10
C_2H_6	2.4	3.2	3	0:42	13.0	7.1	3	1:25
C_2H_4	1.7	3.3	4	0:51	11.4	6.5	4	1:44
CH_3NH_2	2.2	3.3	5	1:05	14.0	7.0	6	2:47
CH_3CN	2.5	3.3	5	1:10	17.0	7.5	5	2:37
CH_3OCH_3	4.0	3.4	4	1:12	18.3	7.8	6	3:35
CH_3COH	3.1	3.4	4	1:02	19.0	7.6	4	2:21
C_2H_5OH	4.4	3.5	4	1:16	22.4	9.0	4	2:45
CH_3COOH	4.9	3.5	5	1:43	26.7	8.7	4	2:21
CH_3COCH_3	6.6	3.5	4	1:42	29.0	9.2	4	3:32
CH_3CONH_2	5.6	3.3	5	1:53	29.2	8.9	5	4:07
$(CH_3)_3N$	11.8	3.9	5	3:06	36.3	10.8	5	5:43
C_4H_{10}	12.0	3.6	4	2:38	38.2	12.5	4	4:51
CH_3COOCH_3	10.1	3.5	5	2:54	40.8	10.7	6	6:55
$NH_2(C_2H_2)_2CHO$	173.1	3.9	4	12:33	251.0	19.3	4	17:38

	COSMO				PCM			
	s.pt	grad	iter	total	s. pt	grad	iter	total
C_2H_2	8.9	10.5	3	1:20	9.6	16.2	3	1:40
C_2H_6	11.2	10.9	3	1:33	11.9	18.7	3	1:58
C_2H_4	10.1	11.2	4	1:56	10.8	17.6	4	2:27
CH_3NH_2	12.5	10.8	6	3:06	13.4	18.5	5	3:14
CH_3CN	16.0	11.6	6	3:21	17.6	22.8	5	3:45
CH_3OCH_3	16.0	12.3	4	2:47	17.2	24.9	4	3:31
CH_3COH	16.0	12.1	5	3:02	17.8	24.1	4	3:24
C_2H_5OH	19.3	13.0	4	2:50	20.5	27.6	4	3:54
CH_3COOH	22.2	14.0	4	3:12	24.0	33.4	4	4:37
CH_3COCH_3	23.8	15.1	4	3:36	27.3	38.0	4	5:19
CH_3CONH_2	24.1	14.2	5	4:21	27.4	36.3	5	6:15
$(CH_3)_3N$	30.8	19.7	6	6:43	34.5	44.5	6	9:38
C_4H_{10}	32.5	17.6	4	4:45	36.2	51.1	4	7:17
CH_3COOCH_3	32.6	17.7	6	6:50	37.1	53.0	7	12:37
$NH_2(C_2H_2)_2CHO$	243.4	32.1	8	33:22	249.0	148.4	18	110:50

Table 2. Geometry optimization computational times (minutes and seconds) and number of iteration needed to reach convergency for a set of molecules in water as obtained *in vacuo* and with with three solvation methods. The starting geometries are standard and the basis set is 6-31G.

In Table 2 we report a comparison of computational parameters (CPU times for the various steps involved in the global optimization procedure and the number of iterations required to reach convergency) as obtained *in vacuo*, and with three different ASC methods: IEF, in which the new derivative procedure has been implemented, and the two already quoted PCM and COSMO which, on the contrary, exploit standard ASC derivative procedures. It is worth stressing that the COSMO version exploited here is that recently implemented by Barone and Cossi within the Gaussian 94 package; comparisons with the parallel version (GCOSMO) given by Truong and Stefanovich [297, 237] have not been possible as the related program was not at our disposal. Anyway, in the original paper on GCOSMO derivatives the authors claim to have found that their solvation model costs from 10% to 40% extra cpu time per one Berny optimization step compared to the gas-phase calculations for different levels of theory (from MP2 to DFT and HF level).

From data of Table 2 we can derive some important considerations, until now only qualitatively reported.

In order to prevent misunderstandings, let us underline that the new derivative procedure we are presenting here is completely general and not limited to the IEF method, which has been chosen among all the other ASC methods only for its good performances both in terms of accuracy and applicability; for a better analysis the reader should keep in mind that all the reported results regarding gradient calculations are completely independent from the specific ASC method one exploits and that are here referred to IEF only for clarity of exposition.

Once stressed this important detail, let us pass to analyze the fundamental quantities to be checked for the scopes of the present paper, namely the computational times involved in each gradient step for the three methods (values in columns indicated with 'grad'). The IEF method, in which the new derivative procedure has been implemented, is clearly the most efficient one. IEF 'grad' times can be shorter of 90% with respect to PCM analogs and of 45% with respect to COSMO. In addition the IEF derivative procedure seems to show a larger effectiveness and the number of iteration needed to reach convergency are very similar to the *in vacuo* procedure and often smaller than the PCM analog. All these considerations are finally reflected in the total computational times which show a ratio IEF/vacuum of the order of 2 for all the molecules; for PCM and COSMO, on the contrary, the same ratio depends on the specific case and it ranges from 2 to 3 in COSMO, and from 3 to 5 in PCM.

Until now we have reported data related more to technical aspects of the implemented procedure than to possible applications to real chemical systems. In the last example reported below we shall try to fill this lack.

There are different ways in which the solute is influenced by solvation, namely the solvent can introduce notable changes in the molecular structure, both in terms of nuclear and electronic distributions. Thus, changes in the nuclear configuration may arise from the tendency of polar solvents to stabilize structures with large charge separation. The net effect can be a change in the conformational space of the solute, so that the relative population of the conformers having the largest polarity is increased. An example is the destabilization of the conformations with intramolecular hydrogen-bonds in polar solvents.

Here we report an example of this kind of study by considering the effect of the solvation on the structure and the free energy gap between the two conformers of acetic acid.

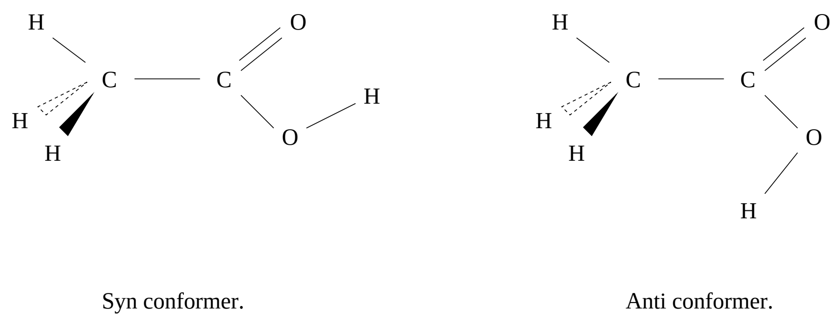


FIG. 2: Syn and Anti conformers of acetic acid.

In Table 3 we report the effect of the re-optimization in water (as obtained with the IEF solvation method supplemented with the new derivative procedure) on the structure of both conformers calculated at the B3LYP/6-311+G(d,p) level, and, in Table 4, the energy differences between the *syn* and the *anti* conformers calculated *in vacuo* and in solution; in the latter case two values are reported: one obtained keeping the same geometry as *in vacuo* and the other exploiting the geometrical parameters re-optimized in solution.

	Syn conformer		*Anti* conformer	
	in vacuo	in water	in vacuo	in water
R(C–C)	1.506	1.504	1.518	1.519
R(C–H_t)	1.088	1.089	1.092	1.090
R(C–H_g)	1.092	1.094	1.092	1.093
R(C=O)	1.205	1.214	1.198	1.211
R(C–O)	1.357	1.344	1.363	1.348
R(O–H)	0.970	0.985	0.964	0.983
$\angle CCH_t$	112.09	112.53	114.30	113.48
$\angle CCH_g$	108.68	108.58	108.42	108.41
$\angle$CC=O	125.31	124.14	123.48	123.16
$\angle$CC–O	112.34	113.49	116.63	117.94
$\angle$COH	107.10	108.30	110.67	112.36
$\angle H_gCCO$	121.71	121.70	121.79	121.78
μ	1.68	2.18	4.54	6.02

Table 3. Optimized geometries (bond lengths in angströms , angles in degrees) and dipole moments (Debyes) *in vacuo* and in water for the two acetic acid conformers calculated at B3LYP level with 6-311+G(d,p) basis set.

	$E(syn) - E(anti)$	$G(syn) - G(anti)$	$\Delta\Delta G_{solv}$
B3LYP[a]	6.02	2.24	−3.78
B3LYP[b]		1.97	−4.05

[a] Geometries optimized *in vacuo.*

[b] Geometries optimized in water.

Table 4. Energy differences *in vacuo* and free energy differences in water (kcal/mol) between the *syn* and *anti* acetic acid conformers, calculated at B3LYP/6-311G+(d,p) level. $\Delta\Delta G_{solv}$ is the solvation free energy differences: $\Delta\Delta G_{solv} = \Delta G_{solv}(syn) - \Delta G_{solv}(anti)$.

The conformational energy difference obtained in vacuo (6.02 kcal/mol) has to be compared to a value of 5.9 kcal/mol obtained at the MP3/6-311+G(d,p) level and to the values of 5.1 and 4.8 kcal/mol obtained by Andzelm and al. [237] with standard density functionals in the local and gradient corrected formulation, respectively. It is clear that the B3LYP approach confirms its reliability in the field of non covalent interactions.

Passing to solvated systems, the difference (here regarding free energies) between the two conformers is reduced to 2.24 kcal/mol with the geometries optimized in vacuo, and to 1.97 kcal/mol after re-optimization in solution: the solvent stabilizes the *anti* conformer with respect to the *syn* form by −4.05 kcal/mol.

5 Analytical derivatives for anisotropic solvents or ionic solutions

In order to deal at the same time with the various physical settings under study, namely the three cases when the solvent is either a standard isotropic medium or an anisotropic liquid crystal or an ionic solution, we consider that for $k = 1, 2$, the potential V_k is the unique solution in a suitable functional space to the equation

$$-\mathrm{div}(\epsilon \nabla V_k) + c^2 V_k = 4\pi \rho_k \tag{18}$$

(ϵ is a symmetric 3×3 tensor field, c a scalar field) with $\epsilon(x) = I_3$ (the unit 3×3 tensor), $c(x) = 0$ inside the cavity Ω_i and $\epsilon(x) = \epsilon_s$, $c(x) = c_s$ outside. We recover as follows the three physical settings we are interested in: for the standard isotropic case, ϵ_s reduces to a scalar greater than 1 and $c_s = 0$; for a liquid crystal, ϵ_s is a symmetric 3×3 tensor whose eigenvalues are all greater that 1 and $c_s = 0$; at last, for a ionic solution, ϵ_s reduces to a scalar greater than 1 and $c_s > 0$.

We have proved in [252] that (18) can also be solved by an ASC-like method, the so-called IEF procedure: there exists a surface charge distribution ρ_a^1 supported on Γ of density σ_1 satisfying an integral equation of the form (3) so that (2) is satisfied for all $x \in \bar{\Omega}_i$, which is enough for (4) to be valid, since we assume that both ρ_1 and ρ_2 are supported inside Ω_i. Let us point out that, except in the standard (isotropic) case, (2) is not valid in the exterior domain $\Omega_e = \mathbb{R}^3 \setminus \bar{\Omega}_i$ and (6) is not satisfied any longer.

In this setting, the interaction energy $E(\lambda) = E^I_{\Omega_i(\lambda)}(\rho_1(\lambda), \rho_2(\lambda))$ reads

$$E(\lambda) = \frac{1}{4\pi}\int_{\mathbf{R}^3} \epsilon(\lambda)\nabla V_1(\lambda)\nabla V_2(\lambda) + \frac{1}{4\pi}\int_{\mathbf{R}^3} c^2(\lambda) V_1(\lambda) V_2(\lambda),$$

and its derivative is given by the following formula:

Proposition 2. *For all $\lambda \in (-\Lambda, \Lambda)^n$, and all $j \in [\![1, n]\!]$,*

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda_j}(\lambda) = \langle \frac{\partial \rho_1}{\partial \lambda_j}(\lambda), V_2(\lambda)\rangle + \langle \frac{\partial \rho_2}{\partial \lambda_j}(\lambda), V_1(\lambda)\rangle + \int_{\Gamma(\lambda)} \frac{\tau(\lambda)}{4\pi}(U^j_{\Gamma(\lambda)} \cdot n_{\Gamma(\lambda)}), \tag{19}$$

with

$$\begin{aligned}\tau(\lambda) \quad = \quad & \left.\frac{\partial V_1(\lambda)}{\partial n}\right|_i \left.\frac{\partial V_2(\lambda)}{\partial n}\right|_i - (n_{\Gamma(\lambda)}\, \epsilon_s\, n_{\Gamma(\lambda)}) \left.\frac{\partial V_1(\lambda)}{\partial n}\right|_e \left.\frac{\partial V_2(\lambda)}{\partial n}\right|_e \\ & + (\epsilon_s - I_3)(\nabla V_1(\lambda))_{\|}(\nabla V_2(\lambda))_{\|} + c_s^2 V_1(\lambda) V_2(\lambda). \end{aligned} \tag{20}$$

In the standard isotropic case, when ϵ_s reduces to a scalar, and $c_s = 0$, we recover (14) by using the jump conditions (5) and (6).

In the general case, it is possible to rewrite $\tau(\lambda)$ as a function of the potentials ϕ_1 and ϕ_2 generated by ρ_1 and ρ_2 respectively in the vacuum and of the apparent charge σ_1 and σ_2, computed within the IEF procedure. Indeed,

$$\left.\frac{\partial V_k}{\partial n}\right|_e = \frac{1}{(n_\Gamma\, \epsilon_s\, n_\Gamma)} \left(\left.\frac{\partial V_k}{\partial n}\right|_i - (n_\Gamma\, \epsilon_s\, (\nabla V_k)_{||}) \right),$$

which permits to eliminate $\frac{\partial V_k}{\partial n}|_e$ in (20). We thus get

$$\begin{aligned}
\tau \;\; = \;\; & \left(1 - \frac{1}{(n_\Gamma \epsilon_s n_\Gamma)}\right) \left.\frac{\partial V_1}{\partial n}\right|_i \left.\frac{\partial V_2}{\partial n}\right|_i \\
& + \frac{1}{(n_\Gamma \epsilon_s n_\Gamma)} \left[\left.\frac{\partial V_1}{\partial n}\right|_i (n_\Gamma\, \epsilon_s\, (\nabla V_2)_{||}) + \left.\frac{\partial V_2}{\partial n}\right|_i (n_\Gamma\, \epsilon_s\, (\nabla V_1)_{||}) \right] \\
& - \frac{1}{(n_\Gamma \epsilon_s n_\Gamma)} (n_\Gamma\, \epsilon_s\, (\nabla V_1)_{||})(n_\Gamma\, \epsilon_s\, (\nabla V_2)_{||}) \\
& + (\epsilon_s - I_3)(\nabla V_1)_{||}(\nabla V_2)_{||} \\
& + c_s^2 V_1 V_2.
\end{aligned}$$

We have already studied the standard isotropic case for which on the one hand the second, third and fifth terms in the right hand side are equal to zero and on the other hand the fourth term is negligible in practice. Besides, from (5) and (6), the first term is equal to $\frac{16\pi^2 \epsilon_s}{\epsilon_s - 1}\sigma_1\sigma_2$.

5.1 Ionic solutions

In the case when the solvent is an ionic solution, the second and the third terms are still equal to zero and in view of the numerical tests we have performed, the fourth term is here also negligible in pratice. Let us now focus on the remaining two terms. Using (2), which is valid on $\bar{\Omega}_i$, the potential V_k and its normal derivative $\left.\frac{\partial V_k}{\partial n}\right|_i$ can be related to the potential ϕ_k and the surface charge σ_k by the formulae:

$$V_k = \phi_k + S \cdot \sigma_k, \tag{21}$$

$$\left.\frac{\partial V_k}{\partial n}\right|_i = \left.\frac{\partial \phi_k}{\partial n}\right|_i + 2\pi\sigma_k + D^* \cdot \sigma_k. \tag{22}$$

Equations (21) and (22) provide a natural way for computing numerically V_k and $\left.\frac{\partial V_k}{\partial n}\right|_i$, which seems compatible with a $I\!P_0$-boundary element approximation (*see* [252]): the approximation σ^h of σ obtained by an IEF $I\!P_0$-boundary element approximation seems "accurate enough" to lead to a "good enough" approximation of the terms V_k and $\left.\frac{\partial V_k}{\partial n}\right|_i$. That can be mathematically proved for standard isotropic dielectrics and regular cavities and meshes by resorting to the error estimates established in [197], and numerical tests seem to confirm that this is still true for the other solvation models under study and for non-smooth cavities (*see* Section 4.3, Chapter 5). We thus obtain a convenient way to compute analytical derivatives for geometry optimization in ionic solutions described by the linearized Poisson-Boltzmann equation.

5.2 Anisotropic solvents

Let us now consider the case when the solvent behaves as an anisotropic dielectric. The fifth term is exactly equal to zero and regarding numerical tests the third and fourth ones are small in practice. However, except for weak anisotropies the second one cannot be neglected, which gives rise to a numerical issue because the computation of the terms $(\nabla V_k)_{||}$ is not straightforward. Several methods can been investigated: one of them consits in starting from the equality

$$(\nabla V_k)_{||} = (\nabla \phi_k)_{||} + \int_\Gamma \sigma_k(y) \frac{(x-y) - ((x-y)\cdot n_x)n_x}{|x-y|^3}\, dy.$$

Unfortunately, the kernel $\frac{(x-y)-((x-y)\cdot n_x)n_x}{|x-y|^3}$ is singular. More precisely, the associated operator is a Calderon-Sygmund operator and must be defined as a Cauchy principal value (*see* [49]). To obtain the above expression, we have computed the gradient $\nabla(\rho_k^a \star \frac{1}{|y|})$ by bringing the derivation operator on the Green kernel $\frac{1}{|y|}$. Another choice consists in deriving the surface charge distribution ρ_k^a. This leads after calculations to the expression

$$(\nabla V_k)_{||} = (\nabla \phi_k)_{||} + (S \cdot (\nabla_\Gamma \sigma_k - 2H\sigma_k n_\Gamma) - D \cdot (\sigma_k n_\Gamma))_{||},$$

where H is the average curvature field on Γ (if Γ is locally a sphere in the neighbourhood of $y \in \Gamma$, $H(y) = \frac{1}{R}$, where R is the radius of this sphere). At first sight, a $\mathbb{P}_1$-boundary approximation is necessary to give a sense to $\nabla_\Gamma \sigma_k$; however, regularization properties of the operator S (*see* [197]) should allow ones to perform such calculations within a $\mathbb{P}_0$-boundary approximation. At last, another method consists in computing the potential V_k at the vertices of the mesh *via* equation (21) and in using these values to interpolate V_k on each tessera; $(\nabla V_k)_{||}$ is then approximated by the gradient of the interpolation function.

This latest method has been implemented with success in an axisymmetric setting, where the cavity, the charge distributions and the dielectric tensor exhibit a cylindrical symmetry so that the starting 2-D interface Γ reduces for the boundary element calculation to a 1-D curve. In this simplified setting, the observed relative differences between numerical derivatives $\frac{E(\lambda_j+\delta)-E(\lambda_j-\delta)}{2\delta}$ and analytical derivatives computed as detailed above are less that 1% for a fine mesh. On the other hand, we are not able at the present time to compute $(\nabla V_k)_{||}$ in the general case, i.e. with a 2-D interface, with a satisfactory accuracy. Current research are directly towards this goal.

6 Conclusion

We have reported the first numerical applications of a very effective implementation of analytical gradients of free energy in solution; the presented results, obtained in the framework of the IEF method, are applications of the method to QM calculations at the HF and DF levels.

The examples reported have shown that this new procedure is reliable and stable, allowing to optimize also very distorted structures with the same thresholds as those of optimizations *in vacuo*. However, the very important point to be stressed is that both computational times and convergency effectiveness are by far better with respect to other ASC derivative techniques as those exploited in PCM and COSMO solvation methods.

With respect to the those we can note that, from one hand, the unique feature given by the lack of any derivative of the apparent charges or geometrical parameter of the tessellation makes this method more stable both from a numerical and a computational point of view, and from the other, the very limited computational weight required by the calculation of the solvent contributions to gradients suggests a more likely successful application of this procedure also to large systems.

Further developments in the direction of a possible extension to the calculation of energy second derivatives, that presently can be computed by numerical procedures, are already in process.

7 Appendix

In order to be as comprehensive as possible, we present here some mathematical details of the proofs of Proposition 1 and Proposition 2. We must emphasize the following facts:

1. all the calculations below can be justified and can be given a rigorous mathematical sense if one deals with regular quantities (say the surface Γ is compact and $\mathcal{C}^2$, and the fields $U_\Gamma^j \cdot n_\Gamma$ are continuous). Of course, we will not enter such technicalities here;

2. unfortunately, this regular framework does not include some of the practical cases of applications, in particular the case when Γ is made of interlocking spheres. However, while we do not dispose today of a

> rigourous proof in the latter context, we have less doubt, in view of the numerical and analytical tests we have made so far, that the derivation formulae given in the present article are still true in these "singular" settings.

Since the scalar case is not simpler, we have chosen to report here the proof of the derivation formula for an anisotropic dielectric with a tensorial permittivity. Adding the term $\int_{\mathbb{R}^3} c(\lambda)V_1(\lambda)V_2(\lambda)$ in order to recover the result of Proposition 2 does not raise any additional technical difficulty, and we thus leave this extension to the reader. In order to lighten the notations, we also consider that ρ_1, ρ_2 and Ω_i depend on only one real parameter, denoted λ. Besides, again for the sake of simplicity, we assume that $\rho_1(\lambda)$ and $\rho_2(\lambda)$ are point charges: for $k=1,2$, $\rho_k(\lambda)=q(\lambda)\delta_{\bar{x}_k(\lambda)}$, with $\forall\lambda\in[-\Lambda,\Lambda]$, $\bar{x}_k(\lambda)\in\Omega_i(\lambda)$, $\bar{x}_1(\lambda)\neq\bar{x}_2(\lambda)$ (so that the energy $E(\lambda)$ is finite) and with $\lambda\mapsto q(\lambda)$ and $\lambda\mapsto\bar{x}_k(\lambda)$ of class $\mathcal{C}^1$ from $[-\Lambda,\Lambda]$ to $\mathbb{R}$ and $\mathbb{R}^3$ respectively. In this case, we have $\frac{d\rho_k}{d\lambda}(\lambda_0)=\frac{dq}{d\lambda}(\lambda_0)\delta_{\bar{x}_k(\lambda_0)}+\nabla\delta_{\bar{x}_k(\lambda_0)}\cdot\frac{d\bar{x}_k}{d\lambda}(\lambda_0)$. Of course, by linearity and density arguments, the results presented here for points charges can be extended to the other cases encountered in Chemistry.

We need to define some notations in order to describe the geometry of the problem. For η_0 small enough, we set for all $\lambda\in[-\Lambda,\Lambda]$,

$$\forall 0<\eta<\eta_0,\qquad \Omega_i^\eta(\lambda)=\{x\in\Omega_i(\lambda)\quad/\quad d(x,\Gamma(\lambda))>\eta\},$$

$$\forall -\eta_0<s<\eta_0,\qquad \Gamma_s(\lambda)=\left\{x+sn_{\Gamma(\lambda)}(x),\quad x\in\Gamma(\lambda)\right\}.$$

Under standard regularity assumptions and for usual cavity shapes, $\Omega_i^\eta(\lambda)$ and the parallel surfaces $\Gamma_s(\lambda)$ are well defined and have the same topology as $\Omega_i(\lambda)$ and $\Gamma(\lambda)$ respectively, provided η_0 is small enough. We also define for all $\lambda\in[-\Lambda,\Lambda]$,

$$\forall 0<\eta<\eta_0,\qquad \omega_i^\eta(\lambda)=\{x\in\Omega_i\quad/\quad d(x,\Gamma(\lambda))<\eta\},$$

$$\forall 0<\eta<\eta_0,\qquad \omega^\eta(\lambda)=\left\{x\in\mathbb{R}^3\quad/\quad d(x,\Gamma(\lambda))<\eta\right\}.$$

We are now able to define a family of thickened interfaces. Let $f\in\mathcal{C}^\infty([0,1])$ satisfying $0\leq f(t)\leq 1$, $\forall t\in[0,1]$, $f(0)=0$, $f(1)=1$ and so that all the derivatives of f at 0 and 1 are equal to zero. For fixed λ, we define a family $\epsilon^\eta(\lambda)$ of dielectric tensor fields by

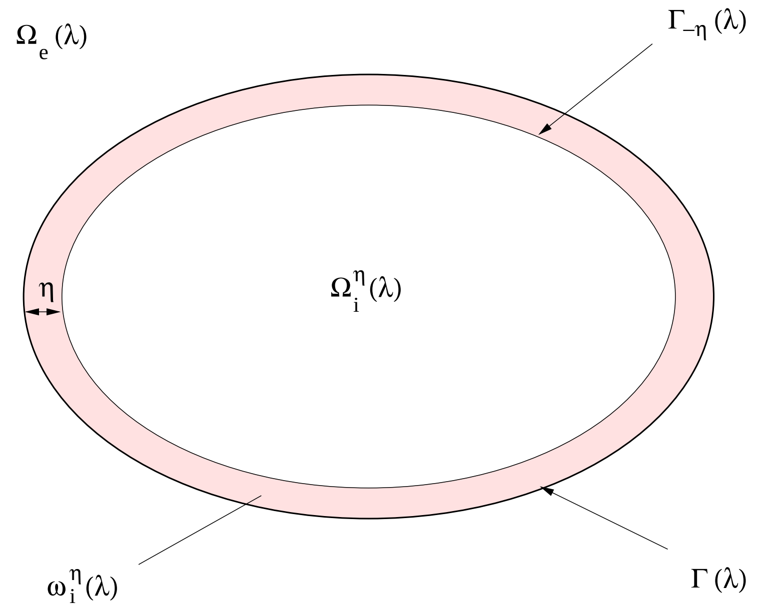


FIG. 3: An example of thickened interfaces.

$$\epsilon^\eta(\lambda) = \begin{cases} I_3 & \text{if } x \in \Omega_i^\eta(\lambda); \\ \epsilon_s & \text{if } x \in \Omega_e(\lambda); \\ I_3 + (\epsilon_s - I_3) f(1 + \frac{s}{\eta}) & \text{if } x \in \Gamma_s(\lambda),\ -\eta \le s \le 0, \end{cases}$$

where $\Omega_e(\lambda) = \mathbb{R}^3 \setminus \bar{\Omega}_i(\lambda)$, and we set

$$E^\eta(\lambda) = \frac{1}{4\pi} \int_{\mathbb{R}^3} \epsilon^\eta(\lambda) \nabla V_1^\eta(\lambda) \nabla V_2^\eta(\lambda),$$

where for $k = 1, 2$, $V_k^\eta(\lambda)$ is the unique solution in $\frac{1}{|x - \bar{x}_k|} + W^1(\mathbb{R}^3)$ to the equation $-\text{div}\ (\epsilon^\eta \cdot \nabla V_k^\eta(\lambda)) = 4\pi \rho_k(\lambda)$.

Let us now compute the derivative of the function E^η at $\lambda = \lambda_0$. For $\lambda \neq \lambda_0$,

$$\begin{aligned} \frac{E^\eta(\lambda) - E^\eta(\lambda_0)}{\lambda - \lambda_0} &= \frac{1}{\lambda - \lambda_0} \left[\int_{\mathbb{R}^3} \frac{\epsilon^\eta(\lambda)}{4\pi} \nabla V_1^\eta(\lambda) \nabla V_2^\eta(\lambda) - \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\epsilon^\eta(\lambda_0)}{4\pi} \nabla V_1^\eta(\lambda_0) \nabla V_2^\eta(\lambda_0) \right] \\ &= \frac{1}{\lambda - \lambda_0} \left[\int_{\mathbb{R}^3} \left(\frac{\epsilon^\eta(\lambda)}{4\pi} \nabla V_1^\eta(\lambda) - \frac{\epsilon^\eta(\lambda_0)}{4\pi} \nabla V_1^\eta(\lambda_0) \right) \nabla V_2^\eta(\lambda) \right. \\ &\quad + \int_{\mathbb{R}^3} \left(\frac{\epsilon^\eta(\lambda)}{4\pi} \nabla V_2^\eta(\lambda) - \frac{\epsilon^\eta(\lambda_0)}{4\pi} \nabla V_2^\eta(\lambda_0) \right) \nabla V_1^\eta(\lambda_0) \\ &\quad \left. - \frac{1}{4\pi} \int_{\mathbb{R}^3} (\epsilon^\eta(\lambda) - \epsilon^\eta(\lambda_0)) \nabla V_1^\eta(\lambda_0) \nabla V_2^\eta(\lambda) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \langle \frac{\rho_1(\lambda)-\rho_1(\lambda_0)}{\lambda-\lambda_0}, V_2^\eta(\lambda)\rangle + \langle \frac{\rho_2(\lambda)-\rho_2(\lambda_0)}{\lambda-\lambda_0}, V_1^\eta(\lambda_0)\rangle \\ &\quad -\frac{1}{4\pi}\int_{\mathbb{R}^3} \frac{\epsilon^\eta(\lambda)-\epsilon^\eta(\lambda_0)}{\lambda-\lambda_0}\nabla V_1^\eta(\lambda_0)\nabla V_2^\eta(\lambda). \end{aligned}$$

There is no difficulty in passing to the limit $\lambda \longrightarrow \lambda_0$ in the second term of the right hand side of the above equation. To deal with the first and the third ones, uniform convergence results are needed, that can be established rigourously in a regular setting but are admitted there. We obtain

$$\begin{aligned} \frac{dE^\eta}{d\lambda}(\lambda_0) &= \langle \frac{d\rho_1}{d\lambda}(\lambda_0), V_2^\eta(\lambda_0)\rangle + \langle \frac{d\rho_2}{d\lambda}(\lambda_0), V_1^\eta(\lambda_0)\rangle \\ &\quad -\frac{1}{4\pi}\int_{\mathbb{R}^3} \frac{d\epsilon^\eta}{d\lambda}(\lambda_0)\nabla V_1^\eta(\lambda_0)\nabla V_2^\eta(\lambda_0). \end{aligned} \tag{23}$$

The next step consists in passing to the limit $\eta \to 0^+$ in (23). This is the purpose of

Lemma 1. *For all* $\lambda_0 \in (-\Lambda, \Lambda)$,

$$\frac{dE^\eta}{d\lambda}(\lambda_0) \underset{\eta\to 0_+}{\longrightarrow} F(\lambda_0)$$

where

$$F(\lambda_0) = \langle \frac{d\rho_1}{d\lambda}(\lambda_0), V_2(\lambda_0)\rangle + \langle \frac{d\rho_2}{d\lambda}(\lambda_0), V_1(\lambda_0)\rangle + \int_{\Gamma(\lambda_0)} \frac{\tau(\lambda_0)}{4\pi}(U_{\Gamma(\lambda_0)}\cdot n_{\Gamma(\lambda_0)}),$$

with

$$\tau = (\epsilon_s - I_3)(\nabla V_1)_{||}(\nabla V_2)_{||} + \left.\frac{\partial V_1}{\partial n}\right|_i \left.\frac{\partial V_2}{\partial n}\right|_i - (n\,\epsilon_s\, n)\left.\frac{\partial V_1}{\partial n}\right|_e \left.\frac{\partial V_2}{\partial n}\right|_e .$$

To complete the proof of Proposition 2 (with $c_s = 0$), we then need to check that the function F is actually the derivative of the function E. This is a consequence of convergence and uniform upper bound results that we have rigourously established in a regular setting. However, in order to save room, we do not detail them here. When besides ϵ_s is scalar, (5) and (6) are used to complete the proof of Proposition 1.

Let us now sketch the

Proof of Lemma 1. Clearly,

$$\langle \frac{d\rho_1}{d\lambda}(\lambda_0), V_2^\eta(\lambda_0)\rangle + \langle \frac{d\rho_2}{d\lambda}(\lambda_0), V_1^\eta(\lambda_0)\rangle \underset{\eta\to 0_+}{\longrightarrow} \langle \frac{d\rho_1}{d\lambda}(\lambda_0), V_2(\lambda_0)\rangle + \langle \frac{d\rho_2}{d\lambda}(\lambda_0), V_1(\lambda_0)\rangle.$$

On the other hand, it is needed to rewrite in another way the last term of the right hand side of equation (23) before passing to the limit.

For all $\eta \in (0,\eta_0)$, $\frac{\partial \epsilon^\eta}{\partial \lambda}(\lambda_0)$ is supported in the open set $\omega^{\eta_0}(\lambda_0)$, which can be parameterized by the coordinates $(s,\sigma) \in (-\eta_0,\eta_0) \times \Gamma(\lambda_0)$. Indeed, $(s,\sigma) \mapsto \sigma + s n_{\Gamma(\lambda_0)}(\sigma)$ is one-to-one from $(-\eta_0,\eta_0) \times \Gamma(\lambda_0)$ to $\omega^{\eta_0}(\lambda_0)$, provided $\Gamma(\lambda_0)$ is regular and η_0 is small enough. The following rules will be useful below:

$$\int_{\omega_0^\eta(\lambda_0)} f(x)\,dx = \int_{\Gamma(\lambda_0)} \int_{-\eta_0}^{\eta_0} f(s,\sigma)(1+2sH(\sigma)+s^2G(\sigma))\,d\gamma(\sigma)\,ds,$$

$$(\nabla V)(s,\sigma) = \frac{\partial V}{\partial s}(s,\sigma)\,n(\sigma) + (\nabla V)_{||}(s,\sigma) = \frac{\partial V}{\partial s}(s,\sigma)\,n(\sigma) + (1-s\mathcal{R}_s(\sigma))\nabla_\sigma V(s,\sigma),$$

$$\text{div }v = \frac{\partial}{\partial s}(v\cdot n) + 2H_s(\sigma)(v\cdot n) + \frac{\text{div }_\sigma((1+2sH(\sigma)+s^2G(\sigma))(1-s\mathcal{R}_s(\sigma))v_{||})}{1+2sH(\sigma)+s^2G(\sigma)}.$$

In the above formulae, $H(\sigma) = \frac{1}{2}\text{Tr}(\mathcal{R}(\sigma))$ and $G(\sigma) = \det(\mathcal{R}(\sigma))$ denote respectively the average curvature and the Gauss curvature at $\sigma \in \Gamma(\lambda_0)$ ($\mathcal{R}(\sigma)$ is the curvature tensor at σ), $(\nabla V)_{||}(s,\sigma)$ is the projection of ∇V on Γ_s and $\mathcal{R}_s(\sigma)$ and $H_s(\sigma) = \frac{1}{2}\text{Tr}(\mathcal{R}_s(\sigma))$ denote respectively the curvature tensor and the average curvature at $(s,\sigma) \in \Gamma_s(\lambda_0)$. We will also use the relation $\frac{\partial \mathcal{R}_s}{\partial s} = -\mathcal{R}_s^2$. All these calculation rules can be established with the standard tools of the differential geometry of surfaces.

In the coordinates (s,σ), the function $x \mapsto \epsilon^\eta(\lambda)(x)$ only depends on s, for all $\eta \in (0,\eta_0)$ and it is easy to prove that

$$\forall x = (s,\sigma) \in \omega^{\eta_0}(\lambda_0) \qquad \frac{d\epsilon^\eta}{d\lambda}(\lambda_0)(x) = -\frac{d\epsilon^\eta(\lambda_0)}{ds}(s)(U_{\Gamma(\lambda_0)} \cdot n_{\Gamma(\lambda_0)})(\sigma).$$

In the sequel, we omit the λ_0 dependancy. Denoting $\zeta(\sigma) = (U_\Gamma \cdot n_\Gamma)(\sigma)$, we have for all $0 < \eta < \eta_0$,

$$\begin{aligned} I^{\eta_0,\eta} &\stackrel{def}{=} -\int_{\mathbb{R}^3} \frac{d\epsilon^\eta}{d\lambda} \nabla V_1^\eta \nabla V_2^\eta \\ &= \int_\Gamma \int_{-\eta_0}^{\eta_0} \frac{d\epsilon^\eta}{ds}(s) \nabla V_1^\eta(s,\sigma) \nabla V_2^\eta(s,\sigma)(1+2sH(\sigma)+s^2G(\sigma))\,\zeta(\sigma)\,d\gamma(\sigma)\,ds. \end{aligned}$$

We now split $I^{\eta_0,\eta}$ into three terms: $I^{\eta_0,\eta} = I_1^{\eta_0,\eta} + I_2^{\eta_0,\eta} + I_3^{\eta_0,\eta}$ with

$$I_1^{\eta_0,\eta} = -\int_\Gamma \int_{-\eta_0}^{\eta_0} \frac{\partial}{\partial s}\big((1+2sH(\sigma)+s^2G(\sigma))\epsilon^\eta(s)\nabla V_1^\eta(s,\sigma)\nabla V_2^\eta(s,\sigma)\big)\,\zeta(\sigma)\,d\gamma(\sigma)\,ds,$$

$$\begin{aligned} I_2^{\eta_0,\eta} &= \int_\Gamma \int_{-\eta_0}^{\eta_0} (1+2sH(\sigma)+s^2G(\sigma)) \frac{\partial}{\partial s}\left(\epsilon^\eta(s)\nabla V_1^\eta(s,\sigma)\right) \nabla V_2^\eta(s,\sigma)\zeta(\sigma)\,d\gamma(\sigma)\,ds \\ &\quad + \int_\Gamma \int_{-\eta_0}^{\eta_0} (H(\sigma)+sG(\sigma))\epsilon^\eta(s)\nabla V_1^\eta(s,\sigma)\nabla V_2^\eta(s,\sigma)\zeta(\sigma)\,d\gamma(\sigma)\,ds \end{aligned}$$

and

$$\begin{aligned} I_3^{\eta_0,\eta} &= \int_\Gamma \int_{-\eta_0}^{\eta_0} (1+2sH(\sigma)+s^2G(\sigma)) \frac{\partial}{\partial s} \left(\epsilon^\eta(s) \nabla V_2^\eta(s,\sigma)\right) \nabla V_1^\eta(s,\sigma)\zeta(\sigma)\, d\gamma(\sigma)\, ds \\ &+ \int_\Gamma \int_{-\eta_0}^{\eta_0} (H(\sigma)+sG(\sigma))\epsilon^\eta(s)\nabla V_1^\eta(s,\sigma)\nabla V_2^\eta(s,\sigma)\zeta(\sigma)\, d\gamma(\sigma)\, ds. \end{aligned}$$

Let us deal with $I_1^{\eta_0,\eta}$ first. Clearly,

$$\begin{aligned} I_1^{\eta_0,\eta} &= -\int_\Gamma (1+2\eta_0 H(\sigma)+\eta_0^2 G(\sigma))\epsilon_s \nabla V_1^\eta(\eta_0,\sigma)\nabla V_2^\eta(\eta_0,\sigma)\zeta(\sigma)\, d\gamma(\sigma) \\ &+ \int_\Gamma (1-2\eta_0 H(\sigma)+\eta_0^2 G(\sigma))\nabla V_1^\eta(-\eta_0,\sigma)\nabla V_2^\eta(-\eta_0,\sigma)\zeta(\sigma)\, d\gamma(\sigma), \end{aligned}$$

which gives when passing to the limit $\eta \to 0_+$

$$\begin{aligned} I_1^{\eta_0,\eta} \underset{\eta\to 0_+}{\longrightarrow} I_1^{\eta_0} &= -\int_\Gamma (1+2\eta_0 H(\sigma)+\eta_0^2 G(\sigma))\epsilon_s \nabla V_1(\eta_0,\sigma)\nabla V_2(\eta_0,\sigma)\zeta(\sigma)\, d\gamma(\sigma) \\ &+ \int_\Gamma (1-2\eta_0 H(\sigma)+\eta_0^2 G(\sigma))\nabla V_1(-\eta_0,\sigma)\nabla V_2(-\eta_0,\sigma)\zeta(\sigma)\, d\gamma(\sigma). \end{aligned}$$

Then we pass to the limit $\eta_0 \to 0_+$ and we get

$$I_1^{\eta_0} \underset{\eta\to 0_+}{\longrightarrow} \int_\Gamma \nabla V_1|_i \nabla V_2|_i (U_\Gamma \cdot n_\Gamma) - \int_\Gamma \epsilon_s \nabla V_1|_e \nabla V_2|_e (U_\Gamma \cdot n_\Gamma). \qquad (24)$$

Let us now turn to $I_2^{\eta_0,\eta}$. For any vector field v in ω^{η_0}, we denote by $v_{||}(s,\sigma) = v(s,\sigma) - (v(s,\sigma)\cdot n(\sigma))n(\sigma)$. The equation $-\text{div }(\epsilon^\eta \cdot \nabla V_1^\eta) = 0$ in ω^{η_0} thus reads

$$\frac{\partial}{\partial s}(n\epsilon^\eta \nabla V_1^\eta) + 2H_s(\sigma)(n\epsilon^\eta\nabla V_1^\eta) + \frac{\text{div }_\sigma((1+2sH(\sigma)+s^2G(\sigma))(1-s\mathcal{R}_s(\sigma))(\epsilon^\eta \nabla V_1^\eta)_{||})}{1+2sH(\sigma)+s^2G(\sigma)} = 0.$$

Therefore, using $\nabla V_k^\eta(s,\sigma) = \frac{\partial V_k^\eta}{\partial s}(s,\sigma)n(\sigma) + (1-s\mathcal{R}_s)\nabla_\sigma V_k^\eta(s,\sigma)$,

$$\begin{aligned} I_2^{\eta_0,\eta} &= \int_\Gamma \int_{-\eta_0}^{\eta_0} (1+2sH+s^2G)\frac{\partial}{\partial s}\left(n\epsilon^\eta \nabla V_1^\eta\right) \frac{\partial V_2^\eta}{\partial s} \zeta d\gamma(\sigma)\, ds \\ &+ \int_\Gamma \int_{-\eta_0}^{\eta_0} (1+2sH+s^2G)\frac{\partial}{\partial s}\left((\epsilon^\eta \nabla V_1^\eta)_{||}\right)(\nabla V_2^\eta)_{||}\zeta(\sigma) d\gamma(\sigma)\, ds \\ &+ \int_\Gamma \int_{-\eta_0}^{\eta_0} (H+sG)\epsilon^\eta \nabla V_1^\eta \nabla V_2^\eta \zeta\, d\gamma(\sigma)\, ds \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= -\int_\Gamma \int_{-\eta_0}^{\eta_0} \mathrm{div}_{\,\sigma}((1+2sH+s^2G)(1-s\mathcal{R}_s)(\epsilon^\eta \nabla V_1^\eta)_{\|})\frac{\partial V_2^\eta}{\partial s}\zeta d\gamma(\sigma)\, ds \\
&\quad -\int_\Gamma \int_{-\eta_0}^{\eta_0} 2(1+2sH+s^2G)H_s(n\epsilon^\eta \nabla V_1^\eta)\frac{\partial V_2^\eta}{\partial s}\zeta d\gamma(\sigma)\, ds \\
&\quad +\int_\Gamma \int_{-\eta_0}^{\eta_0} (1+2sH+s^2G)\frac{\partial}{\partial s}(\epsilon^\eta \nabla V_1^\eta)_{\|}(\nabla V_2^\eta)_{\|}\zeta d\gamma(\sigma)\, ds \\
&\quad +\int_\Gamma \int_{-\eta_0}^{\eta_0} (H+sG)\epsilon^\eta \nabla V_1^\eta \nabla V_2^\eta \zeta\, d\gamma(\sigma)\, ds \\
&= \int_\Gamma \int_{-\eta_0}^{\eta_0} (1+2sH+s^2G)(1-s\mathcal{R}_s)(\epsilon^\eta \nabla V_1^\eta)_{\|}\nabla_\sigma\left(\frac{\partial V_2^\eta}{\partial s}\right)\zeta d\gamma(\sigma)\, ds \\
&\quad +\int_\Gamma \int_{-\eta_0}^{\eta_0} (1+2sH+s^2G)(1-s\mathcal{R}_s)(\epsilon^\eta \nabla V_1^\eta)_{\|}\frac{\partial V_2^\eta}{\partial s}\nabla_\sigma\zeta d\gamma(\sigma)\, ds \\
&\quad -\int_\Gamma \int_{-\eta_0}^{\eta_0} 2(1+2sH+s^2G)H_s(n\epsilon^\eta \nabla V_1^\eta)\frac{\partial V_2^\eta}{\partial s}\zeta d\gamma(\sigma)\, ds \\
&\quad +\int_\Gamma \int_{-\eta_0}^{\eta_0} (1+2sH+s^2G)\frac{\partial}{\partial s}\left((\epsilon^\eta \nabla V_1^\eta)_{\|}\right)(\nabla V_2^\eta)_{\|}\zeta d\gamma(\sigma)\, ds \\
&\quad +\int_\Gamma \int_{-\eta_0}^{\eta_0} (H+sG)\epsilon^\eta \nabla V_1^\eta \nabla V_2^\eta \zeta\, d\gamma(\sigma)\, ds.
\end{aligned}
$$

As

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial s}\left((\nabla V_2^\eta)_{\|}\right) &= \frac{\partial}{\partial s}\left((1-s\mathcal{R}_s)\nabla_\sigma V_2^\eta\right) \\
&= \left(-\mathcal{R}_s - s\frac{\partial \mathcal{R}_s}{\partial s}\right)\nabla_\sigma V_2^\eta + (1-s\mathcal{R}_s)\frac{\partial}{\partial s}\left(\nabla_\sigma V_2^\eta\right) \\
&= -\mathcal{R}_s(1-s\mathcal{R}_s)\nabla_\sigma V_2^\eta + (1-s\mathcal{R}_s)\nabla_\sigma\left(\frac{\partial V_2^\eta}{\partial s}\right) \\
&= -\mathcal{R}_s(\nabla V_2^\eta)_{\|} + (1-s\mathcal{R}_s)\nabla_\sigma\left(\frac{\partial V_2^\eta}{\partial s}\right),
\end{aligned}
$$

we conclude that

$$
\begin{aligned}
I_2^{\eta_0,\eta} &= \int_\Gamma \int_{-\eta_0}^{\eta_0} \frac{\partial}{\partial s}\left((1+2sH+s^2G)(\epsilon^\eta \nabla V_1^\eta)_{\|}(\nabla V_2^\eta)_{\|}\right)\zeta d\gamma(\sigma)\, ds \\
&\quad +\int_\Gamma \int_{-\eta_0}^{\eta_0} (1+2sH+s^2G)\mathcal{R}_s(\epsilon^\eta \nabla V_1^\eta)_{\|}(\nabla V_2^\eta)_{\|}\zeta d\gamma(\sigma)\, ds \\
&\quad +\int_\Gamma \int_{-\eta_0}^{\eta_0} (1+2sH+s^2G)(1-s\mathcal{R}_s)(\epsilon^\eta \nabla V_1^\eta)_{\|}\frac{\partial V_2^\eta}{\partial s}\nabla_\sigma\zeta d\gamma(\sigma)\, ds \\
&\quad -\int_\Gamma \int_{-\eta_0}^{\eta_0} 2(1+2sH+s^2G)H_s(n\epsilon^\eta \nabla V_1^\eta)\frac{\partial V_2^\eta}{\partial s}\zeta d\gamma(\sigma)\, ds
\end{aligned}
$$

$$+\int_\Gamma \int_{-\eta_0}^{\eta_0} (H+sG)\left(\epsilon^\eta \nabla V_1^\eta \nabla V_2^\eta - 2(\epsilon^\eta \nabla V_1^\eta)_{||}(\nabla V_2^\eta)_{||}\right) \zeta \, d\gamma(\sigma)\, ds.$$

As above, we pass to the limit first in η then in η_0. Only the first integral in the above expression has a non-zero contribution, and gives

$$I_2^{\eta_0,\eta} \longrightarrow \int_\Gamma (\epsilon_s \nabla V_1|_e)_{||}(\nabla V_2)_{||}(U_\Gamma \cdot n_\Gamma) - \int_\Gamma (\nabla V_1)_{||}(\nabla V_2)_{||}(U_\Gamma \cdot n_\Gamma). \quad (25)$$

Likewise,

$$I_3^{\eta_0,\eta} \longrightarrow \int_\Gamma (\epsilon_s \nabla V_2|_e)_{||}(\nabla V_1)_{||}(U_\Gamma \cdot n_\Gamma) - \int_\Gamma (\nabla V_1)_{||}(\nabla V_2)_{||}(U_\Gamma \cdot n_\Gamma). \quad (26)$$

Putting together (24), (25) and (26), we conclude by using that for $v \in \mathbb{R}^3$, $(\epsilon_s \cdot v)_{||} = \epsilon_s \cdot v_{||} - (n \cdot \epsilon_s \cdot v)n - (v \cdot n)\epsilon_s \cdot n$. $\diamondsuit$

Bibliographie générale

[1] GAMESS est un logiciel de chimie quantique *ab initio* distribué (gratuitement et avec les sources) par Mike Schmidt (*mike@si.fi.ameslab.gov*). Pour plus d'informations, consulter la *homepage* à l'adresse

http ://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html

Référence officielle : M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupuis and J.A. Montgomery, J. Comp. Chem. 14 (1993) 1347-1363.

[2] Gaussian est le code de chimie quantique *ab initio* le plus utilisé à l'heure actuelle. Il est commercialisé par la société Gaussian Inc. ; les sources sont fournies. Pour plus de renseignements, consulter la *homepage* à l'adresse

http ://www.gaussian.com

Référence officielle : M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Replogle, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, D.J. Defrees, J. Baker, J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian 94, Revision D.4, Gaussian Inc., Pittsburgh PA (1995).

Les calculs numériques qui figurent dans cette thèse ont été effectués avec la version Gaussian 94, mais la version 98 est maintenant disponible.

[3] DelPhi est un programme de résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann par méthode de différences finies pour une forme moléculaire et une distribution de charge quelconque. Les licences académiques sont délivrées par le Département de Biochimie de *Columbia University*. L'adresse de la *homepage* est la suivante :

http ://tincan.bioc.columbia.edu/Lab/delphi/

Ouvrages de physique et de chimie

[4] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid-state physics*, Saunders College Publishing 1976.

[5] R. Balian, *From microphysics to macrophysics ; methods and applications of statistical physics*, in 2 volumes, Springer 1991.

[6] D. Bicout and M. Field (eds.), *Quantum mechanical simulation for studying biological systems*, Springer 1995.

[7] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë, *Mécanique quantique*, en 2 tomes, Hermann 1977.

[8] M. Doi and S.F. Edwards, *The theory of polymer dynamics*, International series of monographs in Physics, Oxford Science Publications 1986.

[9] R.M. Dreizler and E.K.U. Gross, *Density functional theory*, Springer 1990.

[10] J.B. Foresman and A. Frisch, *Exploring chemistry with electronic structure methods*, 2nd edition, Gaussian Inc. 1996.

[11] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding molecular simulation*, Academic Press 1996.

[12] A. Gerschel, *Liaisons intermoléculaires, les forces en jeu dans la matière condensée*, InterEditions/CNRS Editions 1995.

[13] B.L. Hammond, W.A. Lester Jr. and P.J. Reynolds, *Monte-Carlo methods in ab initio quantum chemistry*, World Scientific 1994.

[14] W.J. Hehre, L. Radom, P.v.R. Schleyer and J.A. Pople, *Ab initio molecular orbital theory*, Wiley 1986.

[15] S. Huzinaga, *Gaussian basis sets for molecular calculations*, Elsevier 1984.

[16] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 5^e édition, Dunod 1983.

[17] L. Landau et E. Lifchitz, *Mécanique quantique*, 3^e édition, Editions MIR 1974.

[18] L. Landau et E. Lifchitz, *Electrodynamique quantique*, 2^e édition, Editions MIR 1989.

[19] L. Landau et E. Lifchitz, *Electrodynamique des milieux continus*, 2^e édition, Editions MIR 1990.

[20] R. Lavery, J.-L. Rivail and J. Smith (eds.), *Advances in biomolecular simulations*, AIP conference proceedings 239, Obernay 1991, American Institute of Physics 1991.

[21] I.N. Levine, *Quantum chemistry*, 4th edition, Prentice Hall 1991.

[22] D.R. Lide (ed.), *Handbook of chemistry and physics*, 78th edition, CRC Press 1997.

[23] N.H. March, *Electron density theory of atoms and molecules*, Academic Press 1992.

[24] R. McWeeny, *Methods of molecular quantum mechanics*, 2nd edition, Academic Press 1992.

[25] R.G. Parr and W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules*, Oxford University Press 1989.

[26] C. Pisani (ed.), *Quantum mechanical ab initio calculation of the properties of crystalline materials*, Lecture Notes in Chemistry 67, Springer 1996.

[27] N.A. Plate, *Liquid-crystal polymers*, Plenum Press 1993.

[28] R. Poirier, R. Kari and I.G. Csizmadia, *Handbook of gaussian basis sets*, Elsevier 1985.

[29] D.F. Rapaport, *The art of molecular dynamics simulations*, Cambridge University Press 1995.

[30] J.L. Rivail, *Eléments de chimie quantique*, 2^e édition, InterEditions/CNRS Editions 1994.

[31] J. Sadlej, *Semi-empirical methods of quantum chemistry*, Horwood 1985.

[32] G.A. Segal, *Semiempirical methods of electronic structure calculations*, in 2 volumes, Plenum 1977.

[33] J.I. Steinfeld, J.S. Francisco and W.L. Hase, *Chemical kinetics and dynamics*, 2nd edition, Prentice Hall 1998.

[34] A. Szabo and N.S. Ostlund, *Modern quantum chemistry : an introduction to advanced electronic structure theory*, Macmillan 1982.

[35] D. Tabor, *Gases, liquids and solids and other states or matter*, 3rd edition, Cambridge University Press 1991.

[36] S. Wilson (ed.), *Electron correlation in molecules*, Clarendon Press 1984.

Ouvrages de mathématiques

[37] M. Abramowitz and I.A. Stegun (eds.), *Handbook of mathematical functions*, Dover Publications 1972.

[38] M.J. Baines, *Moving finite elements*, Monographs in Numerical Analysis, Oxford University Press 1994.

[39] J. Bergh and J. Löfström, *Interpolation spaces. An introduction*, Springer 1976.

[40] R. Dautray et J.-L. Lions, *Analyse mathématique et calcul numérique pour les sciences et les techniques*, en 3 tomes, Masson 1985.

[41] D. Gilbarg and N.S. Trudinger, *Elliptic partial differential equations of second order*, 3rd edition, Springer 1998.

[42] G.H. Golub and C.F. Van Loan, *Matrix computations*, North Oxford Academic 1986.

[43] P. Grisvard, *Singularities in boundary value problems*, Research Notes in Mathematics 22, Springer 1992.

[44] W. Hackbusch, *Integral equations - Theory and numerical treatment*, Birkhäuser Verlag 1995.

[45] T. Kato, *Perturbation theory for linear operators*, Springer 1980.

[46] D.E. Keyes, Y. Saad and D.G. Truhlar (eds.), *Domain-based parallelism and problem decomposition methods in computational science and engineering*, SIAM 1995.

[47] E.H. Lieb and M. Loss, *Analysis*, Graduate Studies in Mathematics 14, AMS 1997.

[48] B. Luquin et O. Pironneau, *Introduction au calcul scientifique*, Masson 1996.

[49] S.G. Mikhlin, *Multidimensional singular integrals and singular operators*, Pergamon Press 1965.

[50] A. Quarteroni and A. Valli, *Numerical approximation of partial differential equations*, 2nd edition, Springer 1997.

[51] M. Reed and B. Simon, *Methods of modern mathematical physics I. Functional analysis*, Academic Press 1980.

[52] M. Reed and B. Simon, *Methods of modern mathematical physics II. Fourier analysis and self-adjointness*, Academic Press 1975.

[53] M. Reed and B. Simon, *Methods of modern mathematical physics III. Scattering theory*, Academic Press 1979.

[54] M. Reed and B. Simon, *Methods of modern mathematical physics - IV : Analysis of operators*, Academic Press 1978.

[55] W. Thirring, *A course in mathematical physics*, in 4 volumes, Springer 1980.

[56] L.A. Ying, *Infinite element methods*, Vieweg 1995.

[57] W.P. Ziemer, *Weakly differentiable functions*, Springer 1989.

[58] *Mathematical challenges from theoretical/computational chemistry*, National Research Council, National Academic Press (Washington D.C.) 1995.

Quelques contributions mathématiques à la chimie quantique

[59] G. Auchmuty and Wenyao Jia, *Convergent iterative methods for the Hartree eigenproblem*, M^{2}AN 28 (1994) 575-610.

[60] V. Bach, E.H. Lieb, M. Loss and J.P. Solovej, *There are no unfilled shells in unrestricted Hartree-Fock theory*, Phys. Rev. Letters 72 (1994) 2981-2983.

[61] R. Benguria, H. Brezis and E.H. Lieb, *The Thomas-Fermi-von Weizsäcker theory of atoms and molecules*, Comm. Math. Phys. 79 (1981) 167-180.

[62] R. Benguria and E.H. Lieb, *The most negative ion in the Thomas-Fermi-von Weizsäcker theory of atoms and molecules*, J. Phys. B 18 (1985) 1045-1059.

[63] R. Benguria and C.S. Yarur, *Sharp condition on the decay of the potential for the absence of the zero-energy ground state of the Schrödinger equation*, J. Phys. A 23 (1990) 1513-1518.

[64] Ph. Benilan, J.A. Goldstein and G.R. Rieder, *The Fermi-Amaldi correction in spin polarized Thomas-Fermi theory*, Differential equations and mathematical physics, C. Bennewitz (ed.), Academic 1991, 25-37.

[65] O. Bokanowski and B. Grébert, *A decomposition theorem for wavefunctions in molecular quantum chemistry*, Math. Mod. and Meth. in App. Sci. 6 (1996) 437-466.

[66] O. Bokanowski and B. Grébert, *Deformations of density functions in molecular quantum chemistry*, J. Math. Phys. 37 (1996) 1553-1557.

[67] O. Bokanowski and M. Lemou, *Fast multipole method for multidomensional integrals*, C. R. Acad. Sci. Paris Série I 326 (1998) 105-110.

[68] O. Bokanowski and N.J. Mauser, *Local approximation for the Hartree-Fock exchange potential : a deformation approach*, Preprint Université de Rennes 1998.

[69] F.A. Bornemann and Ch. Schütte, *A mathematical investigation of the Car-Parrinello method*, Konrad-Zuse-Zentrum für Informationstechnik Berlin, Preprint SC 96-19 (1996).

[70] A. Bove, G. Da Prato and G. Fano, *On the Hartree-Fock time-dependent problem*, Commun. Math. Phys. 49 (1976) 25-33.

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

[72] E. Cancès and C. Le Bris, *On the time-dependent Hartree-Fock equations coupled with a classical nuclear dynamics*, to appear in Math. Mod. and Meth. in App. Sci.

[73] E. Cancès and C. Le Bris, *On some numerical algorithms for solving the Hartree-Fock equations*, M^2AN, submitted.

[74] I. Catto and P.-L. Lions, *Binding of atoms and stability of molecules in Hartree and Thomas-Fermi type theories*, Parts I, II, III, IV, Comm. Part. Diff. Equ., 17 & 18 (1992 & 1993).

[75] I. Catto, C. Le Bris and P.-L. Lions, *Limite thermodynamique pour des modèles de type Thomas-Fermi*, C. R. Acad. Sci. Paris Série I 322 (1996) 357-364.

[76] I. Catto, C. Le Bris and P.-L. Lions, *Mathematical theory of thermodynamic limits : Thomas-Fermi type models*, Oxford University Press 1998.

[77] I. Catto, C. Le Bris and P.-L. Lions, *Sur la limite thermodynamique pour des modèles de type Hartree-Fock*, C. R. Acad. Sci. Paris Série I 327 (1998) 259-266.

[78] I. Catto, C. Le Bris and P.-L. Lions, *On the thermodynamic limit for Hartree and Hartree-Fock type models*, To appear.

[79] J.M. Chadam and R.T. Glassey, *Global existence of solutions to the Cauchy problem for time-dependent Hartree equations*, J. Math. Phys. 16 (1975) 1122-1230.

[80] M. Defranceschi and C. Le Bris, *Computing a molecule : A mathematical viewpoint*, J. Math. Chem. 21 (1997) 1-30.

[81] M. Defranceschi and C. Le Bris, *Computing a molecule in its environment : A mathematical viewpoint*, to appear in Int. J. Quantum Chem.

[82] M.J. Esteban and P.-L. Lions, *Stationary solutions of nonlinear Schrödinger equations with an external magnetic field*, Partial Differential Equations and the calculus of variations, vol. 1, F. Colombini and al. (eds.), Birkhaüser 1989.

[83] M.J. Esteban and E. Séré, Solutions of the Dirac-Fock equations for atoms and molecules, to appear in Comm. Math. Phys.

[84] E.B. Davis, *Some time-dependent Hartree equations*, Ann. Inst. Henri Poincaré 31 (1979) 319-337.

[85] M. Defranceschi and P. Fischer, *Numerical solution of the Schrödinger equation in a wavelet basis for hydrogen-like atoms*, SIAM J. Num. Anal. 35 (1998) 1-12.

[86] C. Fefferman, *The atomic and molecular nature of matter*, Rev. Mat. Iberoamericana 1 (1985) 1-44.

[87] G.A. Hagedorn, *A time-dependent Born-Oppenheimer approximation*, Commun. Math. Phys. 77 (1980) 77-93.

[88] H. Isozaki, *On the existence of solutions to time-dependent Hartree-Fock equations*, Res. Inst. Math. Sci. 19 (1983) 107-115.

[89] M. Klein, A. Martinez, R. Seiler and X.P. Wang, *On the Born-Oppenheimer expansion for polyatomic molecules*, Commun. Math. Phys. 143 (1992) 607-639.

[90] C. Le Bris, *Some results on the Thomas-Fermi-Dirac-von Weizsäcker model*, Differential and Integral Equations 6 (1993) 337-353.

[91] C. Le Bris, *A general approach for multiconfiguration methods in quantum molecular chemistry*, Ann. Inst. Henri Poincaré, Anal. non linéaire 11 (1994) 441-484.

[92] C. Le Bris, *On the spin polarized Thomas-Fermi model with the Fermi-Amaldi correction*, Nonlinear Anal. 25 (1995) 669-679.

[93] J.-F. Léon, *Excited states for Coulomb systems in the Hartree-Fock approximation*, Commun. Math. Phys. 120 (1988) 261-268.

[94] E. H. Lieb, *Existence and uniqueness of the minimizing solution of Choquard's nonlinear equation*, Studies in Appl. Math. 57 (1977) 93-105.

[95] E. H. Lieb, *Thomas-Fermi and related theories of atoms and molecules*, Rev. Mod. Phys. 53 (1981) 603-641.

[96] E.H. Lieb, *Density Functional for Coulomb systems*, Int. J. Quant. Chem. 24 (1983) 243-277.

[97] E.H. Lieb, *Bound on the maximum negative ionization of atoms and molecules*, Phys. Rev. A 29 (1984) 3018-3028.

[98] E. H. Lieb, *The stability of matter : from atoms to stars*, Bull. A.M.S. 22 (1990) 1-49.

[99] E.H. Lieb and B. Simon, *The Hartree-Fock theory for Coulomb systems*, Commun. Math. Phys. 53 (1977) 185-194.

[100] E. H. Lieb and B. Simon, *The Thomas-Fermi theory of atoms, molecules and solids*, Adv. in Math. 23 (1977) 22-116.

[101] P.-L. Lions, *Solutions of Hartree-Fock equations for Coulomb systems*, Comm. Math. Phys. 109 (1987) 33-97.

[102] P.-L. Lions, *Hartree-Fock and related equations*, Nonlinear partial differential equations and their applications, Collège de France Seminar Vol. 9 (1988) 304-333.

[103] P.-L. Lions, *Remarks on mathematical modelling in quantum chemistry*, Computational Methods in Applied Sciences, Wiley 1996, 22-23.

[104] Y. Maday and G. Turinici, *Analyse numérique de la méthode des variables adiabatiques pour l'approximation de l'hamiltonien nucléaire*, C. R. Acad. Sci. Paris Série I 326 (1998) 397-402.

[105] Y. Maday and G. Turinici, *Méthodes a posteriori en chimie quantique*, en préparation.

[106] J. P. Solovej, *Universality in the Thomas-Fermi-von Weizsäcker model of atoms and molecules*, Comm. Math. Phys. 129 (1990) 561-598.

[107] J.P. Solovej, *Proof of the ionization conjecture in a reduced Hartree-Fock model*, Invent. Math. 104 (1991) 291-311.

[108] U. Wüller, *Existence of time evolution for Schrödinger operators with time dependent singular potentials*, Ann. Inst. Henri Poincaré Sect. A. 44 (1986) 155-171.

[109] K. Yajima, *Existence of solutions for Schrödinger evolution equations*, Commun. Math. Phys. 110 (1987) 415-426.

Quelques thèses récentes de mathématiques appliquées à la chimie quantique

[110] O. Bokanowski, *Formalisation mathématique de la théorie de la fonctionnelle de la densité*, Thèse de l'Université Paul Sabatier, Toulouse, 1996.

[111] I. Catto, *Analyse mathématique de modèles de la mécanique quantique*, Thèse de l'Université Paris IX, 1991.

[112] J.L. Fattebert, *Une méthode numérique pour la résolution des problèmes aux valeurs propres liés au calcul de structure électronique moléculaire*, Thèse de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1997.

[113] P. Fisher, *Ondelettes et analyse de Fourier dans l'étude d'un problème de chimie quantique*, Thèse de l'Université Paris IX, 1994.

[114] C. Le Bris, *Quelques problèmes mathématiques en chimie quantique moléculaire*, Thèse de l'Ecole Polytechnique, 1993.

[115] J-F. Léon, *Etude mathématique de quelques problèmes issus de la physique*, Thèse de l'Université Paris IX, 1990.

[116] G. Turinici, Thèse de l'Université Paris VI, en préparation.

Articles divers de chimie

[117] J.G. Àngyán, *Rayleigh-Schrödinger perturbation theory for nonlinear Schrödinger equations with linear perturbation*, Int. J. Quantum Chem. 47 (1993) 469-483.

[118] G.B. Bachelet, D.R. Hamman and M. Schlueter, *Pseudopotentials that work : Form H to Pu*, Phys. Rev. B 26 (1982) 4199-4228.

[119] S. Baroni and P. Giannozzi, *Towards very large scale electronic structure calculations*, Europhys. Lett. 17 (1992) 547-552.

[120] A.D. Becke, *Density functional exchange energy approximation with correct asymptotic behavior*, Phys. Rev. A 38 (1988) 3098-3100.

[121] A.D. Becke, *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*, J. Chem. Phys. 98 (1993) 5648-5652.

[122] D.M. Bishop, *Aspects of non-linear-optical calculations*, Adv. Quantum Chem. 25 (1994) 2-45.

[123] M. Born and R. Oppenheimer, *Zur Quantentheorie der Molekeln*, Ann. Phys. 84 (1927) 457-484.

[124] S.F. Boys, *Electronic wavefunction I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system*, Proc. Roy. Soc. A 200 (1950) 542-554.

[125] T. Brodmeier and E. Pretsch, *Application of genetic algorithms in molecular modelling*, J. Comput. Chem. 15 (1994) 588-595.

[126] M. Challacombe, E. Schwegler and J. Almlöf, *Modern developments in Hartree-Fock theory : Fast methods for computing the Coulomb matrix*, Preprint University of Minnesota Supercomputer Institute 1995.

[127] E. Clementi and S. Chakraverty, *A comparative study of density functional models to estimate molecular atomization energies*, J. Chem. Phys. 93 (1990) 2591-2602.

[128] E. Clementi and G. Corongiu, *From atoms to large chemical systems with computational chemistry. Synthesis on theoretical methods and computational techniques*, Revue de l'Institut Français du Pétrole 51 (1996) 19-35.

[129] J.W.D. Conolly, *The $X\alpha$ method*, Semi-empirical methods of electronic structure calculation, G.A. Segal (ed.), Plenum Press 1977.

[130] E.R. Davidson and D. Feller, *Basis set selection for molecular calculations*, Chem. Rev. 86 (1986) 681-696.

[131] B. Delley, *An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules*, J. Chem. Phys. 92 (1990) 508-517.

[132] P.A.M. Dirac, *Note on exchange phenomena in the Thomas atom*, Proc. Camb. Phil. Soc. 26 (1930) 376-385.

[133] G. Fonte, *Convergence of the Raighley-Ritz method in SCF and MCSCF calculations*, Theoret. Chim. Acta 59 (1981) 533-549.

[134] G. Galli and M. Parrinello, *Large scale electronic structre calculations*, Phys. Rev. Lett. 69 (1992) 3547-3550.

[135] P.M.W. Gill, *Molecular integrals over gaussian basis functions*, Adv. Quantum Chem. 25 (1994) 141-205.

[136] S. Gomez and D. Romero, *Two global methods for molecular geometry optimization*, Preprint INRIA N°1953, 1993.

[137] W.F. van Gunsteren and H.J.C. Berendsen, *Computer simulation of molecular dynamics : methodology, applications and perspectives in chemistry*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 29 (1990) 992-1023.

[138] G.A. Hagedorn, *Crossing the interface between Chemistry and Mathematics*, Notices of the AMS 43 (1996) 297-299.

[139] J. Hinze and C.C.J. Roothaan, *Multi-configuration self-consistent-field theory*, Progress Theoret. Phys. Suppl. 40 (1967) 37-51.

[140] M.R. Hoffmann and H.F. Schaefer, *A full coupled-cluster single double and triple models for the description of electron correlation*, Adv. Quantum Chem. 18 (1986) 207-279.

[141] P. Hohenberg and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*, Phys. Rev. 136 (1964) B864-B871.

[142] R.O. Jones and O. Gunnarsson, *The density functional formalism, its applications and prospects*, Rev. Mod. Phys. 61 (1989) 689-746.

[143] S.P. Karna and M. Dupuis, *Time dependent coupled perturbed Hartree-Fock theory for frequency dependent nonlinear phenomena*, IBM report 1990.

[144] R.B. King and D.H. Rouvray (eds.), *Graph theory and topology in chemistry*, Studies in Physical and Theoretical Chemistry 51, Elsevier 1987.

[145] B. Klahn and W.E. Bingel, *The convergence of the Raighley-Ritz method in Quantum Chemistry. 1- The criteria of convergence*, Theoret. Chem. Acta 44 (1977) 9-26.

[146] B. Klahn and W.E. Bingel, *The convergence of the Raighley-Ritz method in Quantum Chemistry. 2- Investigation of the convergence for special systems of Slater, Gauss, and two-electrons functions*, Theoret. Chem. Acta 44 (1977) 27-43.

[147] W. Kohn and L.J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*, Phys. Rev. 140 (1965) A1133-A1138.

[148] J. Kostrowichi and L. Piela, *Diffusion equation method of geometry optimization : performance for standard test functions*, J. Optim. Theory Appl. 69 (1991) 269-284.

[149] J. Kostrowicki, L. Piela, B.J. Cherayil and H.A. Scheraga, *Performance of the diffusion equation method in searches for optimum structures of clusters of Lennard-Jones atoms*, J. Phys. Chem. 95 (1991) 4413-4419.

[150] J.B. Krieger, Yan Li and G.J. Iafrate, *Exact relations in the optimized effective potential method employing an arbitrary* $E_{xc}[\{\psi_{i\sigma}\}]$, Phys. Letters A 148 (1990) 470-474.

[151] 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.

[152] C. Lee and W. Yang, *The divide-and-conqueer density functional apprach : molecular internal rotation and density of states*, J. Chem. Phys. 96 (1992) 2408-2413.

[153] C. Lee, W. Yang and R.G. Parr, *Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density*, Phys. Rev. B 37 (1988) 785-789.

[154] C. Leforestier, *Grid methods applied to molecular quantum calculations*, Computing methods in applied sciences and engineering, R. Glowinski (ed.), Nova Science Publisher 1991.

[155] G.N. Lewis, *Valence and the structure of atoms and molecules*, Dover Publications 1966.

[156] X.-P. Li, R.W. Numes and D. Vanderbilt, *Density-matrix electronic structure method with linear system size scaling*, Phys. Rev. B 47 (1993) 10891-10894.

[157] J. Linderberg, *Perturbation treatment of Hartree-Fock equations*, Phys. Rev. 121 (1961) 816-819.

[158] P.O. Löwdin, *Correlation problem in many-electron quantum mechanics*, Adv. Chem. Phys. 2 (1959) 207.

[159] F. Mauri, G. Galli and R. Car, *Orbital formulation for electronic structure calculations with linear system size scaling*, Phys. Rev. B 47 (1993) 9973-9976.

[160] W.H. Miller, Y.-T. Chang and N Makri, *Some new methods for treating reaction dynamics in polyatomic molecular systems*, Computational Advances in Organic Chemistry, C. Ögretir and I.G. Csizmadia (eds.), Kluwer Academic 1991, 289-302.

[161] J.J. Moré and Z. Wu, *Smoothing techniques for macromolecular global optimization*, in Nonlinear Optimization and Applications, G. Di Pillo and F. Gianessi (eds.), 1996, 297-312.

[162] A. Neumaier, *Molecular modeling of proteins and mathematical prediction of protein structure*, SIAM Rev. 39 (1997) 407-460.

[163] P. Ordejón, D.A. Drabold, M.D. Grumbach and R.M. Martin, *Unconstrained minimization approach for electronic computations that scales linearly with system size*, Phys. Rev. B 48 (1993) 14646-14649.

[164] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias and J.D. Joannopoulos, *Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients*, Rev. Mod. Phys. 64 (1992) 1045-1097.

[165] P.W. Payne, *Density functionals in unrestricted Hartree-Fock theory*, J. Chem. Phys. 71 (1979) 490-496.

[166] J.P. Perdew and Y. Wang, *Accurate and simple analytic representation of the gas correlation energy*, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244-13249.

[167] L. Piela, J. Kostrowicki and H.A. Scheraga, *The multiple-minima problem in the conformational analysis of molecules. Deformation of the potential energy hypersurface by the diffusion equation method*, J. Phys. Chem. 93 (1989) 3339-3346.

[168] J.A. Pople, R. Krishnan, H.B. Schlegel and J.S. Binkley, *Derivative studies in Hartree-Fock and Møller-Plesset theories*, Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp. 13 (1979) 225-241.

[169] G.D. Price and L. Vocadlo, *Computational mineralogy*, C.R. Acad. Sci. Paris série IIa 323 (1996) 357-371.

[170] P. Pulay, *Analytical derivative methods in quantum chemistry*, Adv. Chem. Phys. 69 (1987) 241-286.

[171] P. Pyykkö, *Relativistic quantum chemistry*, Adv. Quantum Chem. 11 (1978) 354-409.

[172] P. Pyykkö, *Relativistic effects in structural chemistry*, Chem. Rev. 88 (1988) 563-594.

[173] D.H. Rouvray, *Predicting chemistry from topology*, Sci. Amer. 255 (1986) 40-47.

[174] J. Rys, M. Dupuis and H.F. King, *Computation of electron repulsion integrals using the Rys quadrature method*, J. Comp. Chem. 4 (1983) 154-157.

[175] H.B. Schlegel, *Optimization of equilibrium geometries and transition structures*, J. Comput. Chem. 3 (1982) 214-218.

[176] I. Shavitt, *The method of configuration interaction*, Methods of electronic structure theory, H.F. Schaefer (ed.), Plenum Press 1977.

[177] R. Shepard, *The Multiconfiguration self-consistent field method*, Adv. Chem. Phys. 69 (1987) 63-200.

[178] J.K. Shin and M.S. Jhon, *High directional Monte-Carlo procedure coupled with the temperature heating and annealing method to obtain the global energy minimum structure of polypeptides and proteins*, Biopolymer 31 (1991) 177-185.

[179] L. Spruch, *Pedagogic notes on Thomas-Fermi theory (and some improvements) : atoms, stars, and the stability of bulk matter*, Rev. Mod. Phys. 63 (1991) 151-209.

[180] M.C. Strain, G.E. Scuseria and M.J. Frisch, *Achieving linear scaling for the electronic quantum Coulomb problem*, Science 271 (1996) 51.

[181] B. Sutcliffe, *Molecular properties in different environments*, Problem solving in Computational Molecular Science - Molecules in different environments, Kluwer 1997, 1-36.

[182] J.D. Talman, *A program to compute variationally optimized effective atomic potentials*, Comput. Phys. Commun. 54 (1989) 85-94.

[183] J.D. Talman and W.F. Shadwick, *Optimized effective atomic central potential*, Phys. Rev. A 14 (1976) 36-40.

[184] E. Teller, *On the stability of molecules in the Thomas-Fermi theory*, Rev. Mod. Phys. 51 (1973) 60-69.

[185] D. Vanderbilt, *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*, Phys. Rev. B 41 (1990) 7892-7893.

[186] C.F. von Weiszäcker, *Zur Theorie der Kernmassen*, Z. Phys. 96 (1935) 431-458.

[187] A.C. Wahl and G. Das, *The Multiconfiguration self-consistent field method*, Methods of electronic structure theory, H.F. Schaefer (ed.), Plenum Press, 1977.

[188] S. Wilson, *Practical ab initio methods for molecular electronic structure studies. III. Molecular integrals over gaussian-type functions*, Problem solving in Computational Molecular Science - Molecules in different environments, Kluwer 1997.

[189] M.T. Yin and M.L. Cohen, *Theory of ab initio pseudopotential calculations*, Phys. Rev. B 25 (1982) 7403-7412.

Articles divers de mathématiques

[190] Dang Quang A, *Approximate method for solving an elliptic problem with discontinuous coefficients*, J. Comp. Appl. Math. 51 (1994) 193-203.

[191] E. Darve, *Fast multipole method : a mathematical study*, C. R. Acad. Sci. Paris Série I 325 (1997) 1037-1042.

[192] L. Greengard and V. Rokhlin, *A new version of the fast multipole method for the Laplace equation in three dimensions*, Acta Numerica 6, Cambridge University Press 1997, 229-269.

[193] R.J. LeVeque and Z. Li, *The immersed interface method for elliptic equations with discontinuous coefficients and singular sources*, SIAM J. Numer. Anal. 31 (1994) 1019-1044.

[194] Z. Li, *A note on immersed interface method for three dimensional elliptic equations*, Preprint 1994.

[195] J.N. Lyness and R. Cools, *A survey of numerical cubature over triangles*, Proceedings of Symposia in Applied Mathematics 48 (1994) 127-150.

[196] K.J. Mashhoff, *Methods for solving large eigenvalue problems associated with configuration interaction electronic structure calculations*, Proceedings of Symposia in Applied Mathematics, 48 (1994) 343-413.

[197] J.C. Nédélec and J. Planchard, *Une méthode variationelle d'éléments finis pour la résolution d'un problème extérieur dans* $\mathbb{R}^3$, RAIRO 7 (1973) 105-129.

[198] J.C. Nédélec, *Curved finite element methods for the solution of singular integral equations on surface in* $\mathbb{R}^3$, Comput. Methods Appl. Mech. Engrg. 8 (1976) 61-80.

[199] J.C. Nédélec, *New trends in the use and analysis of integral equations*, Proceedings of Symposia in Applied Mathematics 48 (1994) 151-176.

[200] V. Rokhlin, *Rapid solutions of integral equations of classical potential theory*, J. Comput. Phys. 60 (1985) 187-207.

[201] Y. Saad and M.H. Schultz, *GMRes : A minimal residual algorithm for solving nonsymmetric systems*, SIAM J. Sci. Stat. Comput. 7 (1986) 856-869.

[202] I. Segal, *Non-linear semi-groups*, Annals of Mathematics 78 (1963) 339-364.

[203] B. Simon, *Large time behavior of the L^p norm of Schrödinger semi-groups*, J. Functional Analysis, 40 (1981) 66-83.

[204] J.H. Strickland and R.S. Baty, *A pragmatic overview of fast multipole methods*, Lectures in Applied Mathematics 32 (1996) 807-830.

[205] H.A. Van der Vorst, *Bi-CGStab : a more smoothly converging variant of CG-S for the solutiion of nonsymmetric linear systems*, SIAM J. Sci. Stat. Comput. 13 (1992) 631-644.

[206] T. Yamabuchi and Y. Kagawa, *Finite element approach to unbounded Poisson and Helmholtz problems using hybrid-type infinite elements*, Electron. Comm. Japan Part I Comm. 69 (1996) 65-74.

Sur les algorithmes SCF utilisés en chimie quantique

[207] V. Bonačić-Koutecký and J. Koutecký, *General properties of the Hartree-Fock problem demonstrated on the frontier orbital model. II. Analysis of the customary iterative procedure*, Theoret. Chim. Acta 36 (1975) 163-180.

[208] J.C. Facelli and R.H. Contreras, *A general relation between the intrinsic convergence properties of SCF Hartree-Fock calculations and the stability conditions of their solutions*, J. Chem. Phys. 79 (1983) 3421-3423.

[209] R. Fletcher, *Optimization of SCF LCAO wave functions*, Mol. Phys. 19 (1970) 55-63.

[210] D.R. Hartree, *The calculation of atomic structures*, Wiley 1957.

[211] A. Igawa and H. Fukutome, *A new direct minimization algorithm for Hartree-Fock calculations*, Prog. Theor. Phys. 54 (1975) 1266-1281.

[212] J. Koutecký and V. Bonačić, *On convergence difficulties in the iterative Hartree-Fock procedure*, J. Chem. Phys. 55 (1971) 2408-2413.

[213] 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.

[214] J. Paldus, *Hartree-Fock stability and symmetry breaking*, Self-Consistent Field Theory and Application, R. Carbo and M. Klobukowski (eds.), Elsevier 1990, 1-45.

[215] P. Pulay, *Improved SCF convergence acceleration*, J. Comp. Chem. 3 (1982) 556-560.

[216] C.C.J. Roothaan, *New developments in molecular orbital theory*, Rev. Mod. Phys. 23 (1951) 69-89.

[217] 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.

[218] H.B. Schlegel and J.J.W. McDouall, *Do you have SCF stability and convergence problems ?*, Computational Advances in Organic Chemistry, C. Ögretir and I.G. Csizmadia (eds.), Kluwer Academic 1991, 167-185.

[219] R. Seeger R. and J.A. Pople, *Self-consistent molecular orbital methods. XVI. Numerically stable direct energy minimization procedures for solution of Hartree-Fock equations*, J. Chem. Phys. 65 (1976) 265-271.

[220] R.E. Stanton, *The existence and cure of intrinsic divergence in closed shell SCF calculations*, J. Chem. Phys. 75 (1981) 3426-3432.

[221] R.E. Stanton, *Intrinsic convergence in closed-shell SCF calculations. A general criterion*, J. Chem. Phys. 75 (1981) 5416-5422.

[222] H-J Werner and W. Meyer, *A quadratically convergent multiconfiguration-self-consistent field method with simultaneous optimization of orbitals and CI coefficients*, J. Chem. Phys. 73 (1980) 2342-2356.

[223] M.C. Zerner and M. Hehenberger, *A dynamical damping scheme for converging molecular SCF calculations*, Chem. Phys. Letters 62 (1979) 550-554.

Autour de l'effet Stark

[224] 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.

[225] E. Balslev and J.M. Combes, *Spectral properties of many-body Schrödinger operators with dilation-analytic interactions*, Commun. Math. Phys. 22 (1971) 280-294.

[226] E. Brändas and N. Elander (eds.), *Resonances*, Lecture Notes in Physics 325, Spinger 1989.

[227] S. Graffi and V. Grecchi, *Resonances in Stark effect and perturbation theory*, Commun. Math. Phys. 62 (1978) 83-96.

[228] S. Graffi and V. Grecchi, *Resonances in the Stark effect of atomic systems*, Commun. Math. Phys. 79 (1981) 91-109.

[229] I. Herbst, *Dilation analyticity in constant electric field. I : The two boby problem*, Commun. Math. Phys. 64 (1979) 279-298.

[230] I. Herbst, J.S. Moller and E. Skibsted, *Spectral analysis of N-Body Stark Hamiltonians*, Commun. Math. Phys. 174 (1995) 261-294.

[231] I. Herbst and B. Simon, *Dilation analyticity in constant electric field. II : N-boby problem, Borel summability*, Commun. Math. Phys. 80 (1981) 181-216.

[232] W. Hunziker, *Resonances, metastable states and exponential decay laws in perturbation theory*, Commun. Math. Phys. 132 (1990) 177-188.

[233] F. Rellich, *Störungstheorie der Spektralzerlegung, I*, Math. Ann. 113 (1937) 600-619.

Simulation de la phase liquide

[234] M.P. Allen and D.J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*, Oxford Science Publications 1987.

[235] 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*, to appear in Adv. Quantum Chem.

[236] C. Amovilli and B. Mennucci, *Self-consistent field calculation of Pauli repulsion and dispersion contributions to the solvation free energy of the polarizable continuum model*, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 1051-1057.

[237] 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.

[238] J.G. Àngyán, *Common theoretical framework for quantum chemical solvent effect theories*, J. Math. Chem. 10 (1992) 93-137.

[239] J.G. Àngyán, *Approche perturbationnelle de la modélisation photochimique de l'effet de solvant*, Habilitation à diriger des recherches, Université Henri Poincaré, Nancy, 1996.

[240] J.A. Barker and D. Henderson, *What is "liquid"? Understanding the states of matter*, Rev. Mod. Phys. 48 (1976) 587-671.

[241] V. Barone and M. Cossi, *Quantum calculation of molecular energies and energy gradient in solution by a conductor solvent model*, to appear in J. Phys. Chem.

[242] V. Barone, M. Cossi and J. Tomasi, *A new definition of cavities for the computation of solvation free energy by the polarizable continuum model*, J. Chem. Phys. 107 (1997) 3210-3221.

[243] R. Bharadwaj, A. Windemuth, S. Sridharan, B. Honig and A. Nicholls, *The fast multipole boundary element method for molecular electrostatics : an optimal approach for large systems*, J. Comp. Chem. 16 (1995) 898-913.

[244] J.R. Bontha and P.N. Pintauro, *Prediction of ion solvation free energies in a polarizable dielectric continuum*, J. Phys. Chem. 96 (1992) 7778-7782.

[245] R.E. Bruccoleri, *Grid positioning independence and the reduction of self-energy in the solution of the Poisson-Bolzmann equation*, J. Comp. Chem. 14 (1993) 1417-1422.

[246] R. Cammi, M. Cossi, B. Mennucci and J. Tomasi, *Analytical Hartree-Fock calculation of the dynamical polarizabilities α, β and γ of molecules in solution*, J. Chem. Phys. 105 (1996) 10556-10564.

[247] R. Cammi, M. Cossi and J. Tomasi, *Analytical derivatives for molecular solutes III. Hartree-Fock static polarizability and hyperpolarizabilities in the polarizable continuum model*, J. Chem. Phys. 104 (1996) 4611-4620.

[248] 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.

[249] 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.

[250] R. Cammi and J. Tomasi, *Remarks on the use of the apparent surface charges (ACS) methods in solvation problems : iterative versus matrix-inversion procedures and renormalization of the apparent charges*, J. Comp. Chem. 16 (1995) 1449-1458.

[251] R. Cammi and J. Tomasi, *Time-dependent variational principle for nonlinear Hamiltonians and its application to molecules in the liquid phase*, Int. J. Quantum Chem. 60 (1996) 297-306

[252] 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.

[253] 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.

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

[255] 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.

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

[257] E. Cancès, M. Defranceschi and C. Le Bris, *Some recent mathematical contributions to quantum chemistry*, to appear in Int. J. Quantum Chem. (George Hall volume, special issue).

[258] 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.

[259] M. Cossi, B. Mennucci and J. Tomasi, *Solute-solvent electrostatic interactions with non-homogeneous radial dielectric functions*, Chem. Phys. Letters 228 (1994) 165-170.

[260] Ch.J. Cramer and D.G. Truhlar, *General parameterized SCF model for free energies of solvation in aqueous solution*, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 8305-8311.

[261] Ch.J. Cramer and D.G. Truhlar, *An SCF solvation model for the hydrophobic effect and absolute free energies of aqueous solvation*, Science 256 (1992) 213-216.

[262] V. Dillet, D. Rinaldi and J-L. Rivail, *Liquid state quantum chemistry : an improved cavity model*, J. Phys. Chem. 98 (1994) 5034-5039.

[263] M. J. Frisch, M. Head Gordon and J.A. Pople, *Direct analytic SCF second derivatives and electric field properties*, Chem. Phys. 141 (1990) 189-196.

[264] M.K. Gilson, M.E. Davis, B.A. Luty and J.A. McCammon, *Computation of electrostatic forces on solvated molecules using the Poisson-Boltzmann equation*, J. Phys. Chem. 97 (1993) 3591-3600.

[265] B. Honig and A. Nicholls, *Classical electrostatics in Biology and Chemistry*, Science 268 (1995) 1144-1149.

[266] B. Honig, K. Sharp and A.-S. Yang, *Macroscopic models of acqueous solutions : biological and chemical applications*, J. Phys. Chem. 97 (1993) 1101-1109.

[267] M.J. Huron and P. Clavery, *Calculation of the interaction energy of one molecule with its whole surrounding. II. Method of calculating electrostatic energy*, J. Phys. Chem. 78 (1974) 1853-1861.

[268] A. Jean-Charles, A. Nicholls, K. Sharp, B. Honig, A. Tempczyk, T.F. Hendrickson and W.C. Still, *Electrostatic contribution to solvation energies : comparison of free energies pertubation and continuum calculations*, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 1454-1455.

[269] M.M. Karelson and M.C. Zerner, *Theoretical treatment of solvent effects on electronic spectroscopy*, J. Phys. Chem. 96 (1992) 6949-6957.

[270] J.G. Kirkwood, *Theory of solutions of molecules containing widely separated charges with special application to amphoteric ions*, J. Chem. Phys. 2 (1934) 351-361.

[271] A. Klamt and G. Schüürmann, *COSMO : A new approach to dielectric screening in solvents with expressions for the screening energy and its gradient*, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 (1993) 799-805.

[272] B.A. Luty, M.E. Davis and J.A. McCammon, *Solving the finite difference nonlinear Poisson-Boltzmann equation*, J. Comput. Chem. 13 (1993) 1114-1118.

[273] H. Luo and S.C. Tucker, *Compressible continuum solvation model for molecular solutes*, J. Am. Chem. Soc. 117 (1995) 11359-11360.

[274] H. Luo and S.C. Tucker, *A continuum solvation model including electrostriction : application to the anisole hydrolysis reaction in supercritical water*, J. Phys. Chem. 100 (1996) 11165-11174.

[275] 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.

[276] B. Mennucci, M. Cossi and J. Tomasi, *A theoretical model of solvation in continuum anisotropic dielectrics*, J. Chem. Phys. 102 (1995) 6837-6845.

[277] B. Mennucci, M. Cossi and J. Tomasi, *Cavitation and electrostatic free energy for molecular solutes in liquid crystals*, J. Phys. Chem. 100 (1996) 1807-1813.

[278] S.Miertus, E. Scrocco and J. Tomasi, *Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects*, Chem. Phys. 55 (1981) 117-129.

[279] A. Nicholls and B. Honig, *A rapid difference algorithm, utilizing successive over-relaxation to solve the Poisson-Boltzmann equation*, J. Comput. Chem. 12 (1991) 435-445.

[280] L. Onsager, *Electric moments of molecules in liquids*, J. Am. Chem. Soc. 58 (1936) 1486-1492.

[281] W.H. Orttung, *Direct solution on the Poisson equation for biomolecules of arbitraty shape, polarizability density and charge distribution*, Ann. N.Y. Acad. Sci. 303 (1977) 22-37.

[282] W.H. Orttung, *Extension of the Kirkwwod-Westheimer model of substituent effects to general shapes, charges, and polarizabilities. Application to the substituted bicyclo[2.2.2]octanes*, J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 4369-4375.

[283] J.L. Pascual-Ahuir, E. Silla, J. Tomasi and R. Bonaccorsi, *Electrostatic interaction of a solute with a continuum. Improved description of the cavity and of the surface cavity bound charge distribution*, J. Comp. Chem. 8 (1987) 778-787.

[284] P. Politzer and J.S. Murray (eds.), *Quantitative treatments of solute/solvents interactions*, Elsevier 1994.

[285] F. Rajadell, J. Planelles, W. Jaskólski and C. Zicovich-Wilson, *Selection of basis sets for atoms and molecules in cavities*, Int. J. Quantum Chem. 60 (1996) 993-999.

[286] D. Rinaldi, J.-L. Rivial and N. Rguini, *Fast geometry optimization in self-consistent reaction field computations on solvated molecules*, J. Comput. Chem. 13 (1992) 675-680.

[287] D. Rinaldi, M.F. Ruiz-Lopez and J-L. Rivail, *Ab initio SCF calculations on electrostatically solvated molecules using a deformable three axes ellipsoidal cavity*, J. Chem. Phys. 78 (1983) 834-838.

[288] J.L. Rivail and D. Rinaldi, *A quantum mechanical approach to dielectric solvent effects in molecular liquids*, Chem. Phys. 18 (1976) 233-242.

[289] K. Sharp, *Incorporating solvent and ion screening into molecular dynamics using the finite-difference Poisson-Boltzmann method*, J. Comp. Chem. 12 (1991) 454-468.

[290] P.B. Shaw, *Theory of the Poisson Green's function for discontinuous dielectric media with an application to proteins biophysics*, Phys. Rev. A 32 (1985) 2476-2487.

[291] P.B. Shaw, *Quasi-images and surface geometry in cavity electrostatics*, Phys. Rev. A 35 (1987) 2254-2265.

[292] 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.

[293] B. Ya. Simkin and I.I. Sheikhet, *Quantum Chemical and Statistical Theory of Solutions, a computational approach*, Ellis Horwood 1995.

[294] T. Simonson and A.T. Brünger, *Solvation free energies estimated from macroscopic continuum theory : an accuracy assesment*, J. Phys. Chem. 98 (1994) 4683-4694.

[295] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi and M. Cossi, *Quantum mechanical models for reactions in solution*, Computational Approaches to Biochemical Reactivity, G. Naray-Szabo and A. Warshel (eds.), Kluwer 1997, 1-102.

[296] J. Tomasi and M. Persico, *Molecular interactions in solution : An overview of methods based on continuous distribution of solvent*, Chem. Rev. 94 (1994) 2027-2094.

[297] 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.

[298] M.W. Wong, K.B. Wiberg and M.J. Frisch, *Hartree-Fock derivatives and electric field properties in a solvent reaction field : theory and application*, J. Chem. Phys. 95 (1991) 8991-8998.

[299] Byung Jun Yoon and A.M. Lenhoff, *A boundary element method for molecular electrostatics with electrolyte effects*, J. Comput. Chem. 11 (1990) 1080-1086.

[300] T.J. You and S.C. Harvey, *Finite element approach to the electrostatic of macromolecules with arbitrary geometries*, J. Comput. Chem. 14 (1993) 484-501.

[301] R.J. Zauhar and R.S. Morgan, *Computing the electric potential of biomolecules : applications of a new method of molecular surface triangulation*, J. Comput. Chem. 11 (1990) 603-622.

Dynamique moléculaire *ab initio* et problèmes d'évolution

[302] A. Askar and A.S. Cakmak, *Explicit integration method for the time-dependent Schrödinger equation for collision problems*, J. Chem. Phys. 68 (1978) 2794-2798.

[303] F. A. Bornemann, P. Nettersheim and Ch. Schütte, *Quantum-classical molecular dynamics as an approximation to full quantum dynamics*, J. Chem. Phys. 105 (1996) 1074-1083.

[304] C. Bottcher, G.J. Bottrel and M.R. Strayer, *Time-dependent Hartree-Fock studies in atomic collisions*, Comput. Phys. Comm. 63 (1991) 63-70.

[305] R. Car and M. Parrinello, *Unified approach for molecular dynamics and density functional theory*, Phys. Rev. Letters 55 (1985) 2471-2474.

[306] L.S. Cederbaum and F. Tarantelli, *Nuclear dynamics of decaying states : a time-dependent formulation*, J. Chem. Phys. 98 (1993) 9691-9697.

[307] D. Chasman, R.J. Silbey and M. Eisenberg, *Massively parallel time-dependent wave-packet calculations in a classical chaotic potential*, Chem. Phys. Letters 175 (1990) 633-640.

[308] L.A. Collins and A.L. Merts, *Solutions to the time-dependent three-dimensional Schrödinger equations : atoms in intense electric fields*, Phys. Rev. A 40 (1989) 4127-4130.

[309] E. Dalgaard, *Time-dependent multiconfigurational Hartree-Fock theory*, J. Chem. Phys. 72 (1980) 816-823.

[310] A.K. Das and P.K. Mukherjee, *Singly excited bound states in continuum : a time-dependent perturbation approach*, Theor. Chim. Acta 85 (1993) 371-377.

[311] M. Dörr, O. Latinne and C.J. Joachain, *Time evolution of a hydrogen atom in a strong, ultrashort, high-frequency laser pulse*, Phys. Rev. A 52 (1995) 4289-4291.

[312] G. Galli and A. Pasquarello, *First-pinciples molecular dynamics*, Computer Simulationiin Chemical Physics, M.P. Allen and D.J. Tildesley (eds.), Kluwer 1993, 261-313.

[313] M.J. Giannoni, *Variational derivation of the adiabatic time-dependent Hartree-Fock formalism and generalized Hamiltonian dynamics*, Annals of Physics 131 (1982) 356-397.

[314] M.E. Gurtin, *Variational principle for the time-dependent Schrödinger equation*, J. Math. Phys. 6 (1965) 1506-1507.

[315] R.W. Heather, *An asymptotic wavefunction splitting procedure for propagating spatially wavefunctions : application to intense field photodissociation of* H_2^+, Comput. Phys. Commun. 63 (1991) 446-459.

[316] J. Hutter, M.E. Tuckerman and M. Parrinello, *Integrating the Car-Parrinello equations. III. Techniques for ultrasoft potentials*, J. Chem. Phys. 102 (1995) 859-871.

[317] R. J. Iorio, Jr and D. Marchesin, *On the Schrödinger equation with time-dependent electric fields*, Proc. Royal Soc. Edinburgh 96 (1984) 117-134.

[318] C. Iung and C. Leforestier, *Exact time evolution methods for large bound systems*, Comput. Phys. Commun. 63 (1991) 135-153.

[319] K. Kaneko, *Path integral approach for many-fermion systems and an extension of the time-dependent Hartree-Fock method*, Phys. Rev. C 30 (1984) 723-725.

[320] Z. Kotler, E. Neria and A. Nitzan, *Multiconfiguration time-dependent self-consistent field approximations in the numerical solution of quantum dynamical problems*, Comput. Phys. Commun. 63 (1991) 243-258.

[321] P.W. Langhoff, S.T. Epstein and M. Karplus, *Aspects of time-dependent perturbation theory*, Rev. Mod. Phys. (1972) 602-644.

[322] P.C. Lichtner, J.J. Griffin, H. Schultheis, R. Schultheis and A.B. Volkov, *Variational derivation of a time-dependent Hartree-Fock Hamiltonian*, Phys. Rev. C 20 (1979) 845-846.

[323] P.C. Lichtner, J.J. Griffin, H. Schultheis, R. Schultheis and A.B. Volkov, *Time-dependent Hartree-Fock phase : unique implication of variational principle*, Phys. Letters 88B (1979) 221-225.

[324] P. Lindan, *UK Car-Parrinello consortium publication list*, http ://www.dl.ac.uk/TCSC/projects/UKCP.

[325] P.-O. Löwdin and P.K. Mukherjee, *Some comments on the time-dependent variational principle*, Chem. Phys. Letters 14 (1972) 1-7.

[326] H.-D. Meyer, J. Kucar and L.S. Cederbaum, *Time-dependent rotated Hartree : formal development*, J. Math. Phys. 29 (1988) 1417-1430.

[327] R. Moccia, *Time-dependent variational principle*, Int. J. Quantum Chem. 7 (1973) 779-783.

[328] D. Neuhauser, M. Baer and R.S. Kouri, *The application of time-dependent wavepacket methods to reactive scattering*, Comput. Phys. Commun. 63 (1991) 460-481.

[329] G. Pastore, E. Smargiassi and F. Buda, *Theory of a b initio molecular-dynamics calculations*, Phys. Rev. A 44 (1991) 6334-6347.

[330] M.S. Pindzola, T.W. Gorczyca and C. Bottcher, *Two-photon ionization of lithium in the time-dependent Hartree-Fock approximation*, Phys. Rev. A 47 (1993) 4982-4985.

[331] L.F. Register, U. Ravaioli and K. Hess, *Numerical simulation of mesoscopic systems with open boundaries using the multidimensional time-dependent Schrödinger equation*, J. Appl. Phys. 69 (1991) 7153-7158.

[332] D.K. Remler and P.A. Madden, *Molecular dynamics without effective potentials via the Car-Parrinello approach*, Mol. Phys. 70 (1990) 921-966.

[333] J.L. Richardson, *Visualizing quantum scattering on the CM-2 supercomputer*, Comput. Phys. Commun. 63 (1991) 84-94.

[334] M. Sprik, J. Hutter and M. Parrinello, *Ab initio molecular dynamics simulation of liquid water : comparison of three gradient-corrected density functionals*, J. Chem. Phys. 105 (1996) 1142-1152.

[335] H. Tal-Ezer and R. Kosloff, *An accurate and efficient scheme for propagating the time dependent Schrödinger equation*, J. Chem. Phys. 81 (1984) 3967-3971.

[336] X. Tang, H. Rudolph and P. Lambropoulos, *Nonperturbative approach to atomic multiphoton processes under intense, short laser pulses*, Phys. Rev. Letters 65 (1990) 3269-3271.

[337] D.H. Tiszauer and K.C. Kulander, *Computation methods employed in the self-consistent time-dependent, Hartree-Fock calculation for a reactive molecular collision*, Comput. Phys. Commun. 63 (1991) 351-364.

[338] M.E. Tuckerman and M. Parrinello, *Integrating the Car-Parrinello equations. I. Basic integration techniques*, J. Chem. Phys. 101 (1994) 1302-1315.

[339] M.E. Tuckerman and M. Parrinello, *Integrating the Car-Parrinello equations. II. Multiple time scale techniques*, J. Chem. Phys. 101 (1994) 1316-1329.

[340] P.B. Visscher, *A fast explicit algorithm for the time-dependent Schrödinger equation*, Computers in Physics (Nov/Dec 1991) 596-598.

[341] J.H. Weiner and A. Askar, *Practical method for the numerical solution of the time-dependent Schrödinger equation*, J. Chem. Phys. 54 (1971) 3534-3541.

[342] J.Z.H. Zhang, *Multichannel quantum wave packet propagation in the interaction picture : application to gas-surface scattering*, Comput. Phys. Commun. 63 (1991) 28-37.

Sur le contrôle en chimie quantique

[343] B. Amstrup, J.D. Doll, R.A. Sauerbrey, G. Szabó and A. Lörincz, *Optimal control of quantum systems by chirped pulses*, Phys. Rev. A 48 (1993) 3830-3836.

[344] J. Botina, H. Rabitz, and N. Rahman, *A new approach to molecular classical optimal control : application to the reaction HCN $\rightarrow$ HC+N*, J. Chem. Phys. 102 (1995) 226-236.

[345] A.G. Butkovskii and Yu.I. Samoilenko, *Control of quantum-mechanical processes and systems*, Kluwer Academic Publishers 1990.

[346] P. Brumer and M. Shapiro, *Laser control of chemical reactions*, Scientific American (March 1995) 34-39.

[347] E. Charron, A. Giusti-Sazor, and F.H. Meis, *Coherent control of photodissociation in intense laser fields*, J. Chem. Phys. 103 (1995) 7359-7373.

[348] J. Che, J.L. Krause, M. Messina, K.R. Wilson, and Y. Yan, *Detection and control of molecular quantum dynamics*, J. Phys. Chem. 99 (1995) 14949-14958.

[349] P. Gross, A.K. Gupta, D.B. Bairagi and M.K. Mishra, *Initial-state laser control of curve crossing reactions using the Rayleigh-Ritz variational procedure*, J. Chem. Phys. 104 (1996) 7045-7051.

[350] P. Gross and H. Rabitz, *On the generality of optimal control theory for laser-induced control field design*, J. Chem. Phys. 105 (1996) 1299-1300.

[351] G.M. Huang, T.J. Tarn and J.W. Clark *On the controlability of quantum-mechanical systems*, J. Math. Phys. 24 (1983) 2608-2618.

[352] V.D. Kleiman, L. Zhu, X. Li, and R.J. Gordon, *Coherent phase control of the photoionization of H_2S*, J. Chem. Phys. 102 (1995) 5863-5866.

[353] M.V. Korolkov, Y.A. Logvin, and G.K. Paramonov, *Laser control of ultrafast state-selective preparation of OH at high vibrational levels*, J. Phys. Chem. 100 (1996) 8070-8078.

[354] 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.

[355] M. Messina, K.R. Wilson, and J.L. Krause, *Quantum control of multidimensional systems : implementation within the time-dependent Hartree approximation*, J. Chem. Phys. 104 (1996) 173-182.

[356] D. Neuhauser and H. Rabitz, *Paradigms and algorithms for controlling molecular motion*, Acc. Chem. Res. 26 (1993) 496-501.

[357] V. Ramakrishna, M.V. Salapaka, M. Dahleh, H. Rabitz, and A. Peirce, *Controllability of molecular systems*, Phys. Rev. A 51 (1995) 960-966.

[358] H. Shen, J.-P. Dussault, and A.D. Bandrauk, *Optimal pulse shaping for coherent control by the penalty algorithm*, Chem. Phys. Letters 221 (1994) 498-506.

[359] S. Shi and H. Rabitz, *Optimal control of selectivity of unimolecular reactions via an excited electronic state with designed lasers*, J. Chem. Phys. 97 (1992) 276-287.

[360] T.J. Tarn, J.W. Clark and G.M. Huang, *Local controlability of generalized quantum mechanical systems*, Lectures Notes in Control and Information Sciences 121, Springer 1989, 161-172.

[361] G.J. Tóth, A. Lörincz, and H. Rabitz, *The effect of control field and measurement imprecision on laboratory feedback control of quantum systems*, J. Chem. Phys. 101 (1994) 3715-3722.

[362] W.S. Warren, H. Rabitz and M. Dahleh, *Coherent control of quantum dynamics : the dream is alive*, Science 259 (1993) 1581-1589.

Index