

## **Some mathematical models in quantum chemistry and uncertainty quantification**

The contributions of this thesis work are two fold.

The first part deals with the study of local defects in crystalline materials. Chapter 1 gives a brief overview of the main models used in quantum chemistry for electronic structure calculations.

In Chapter 2, an exact variational model for the description of local defects in a periodic crystal in the framework of the Thomas-Fermi-von Weiszäcker theory is presented. It is justified by means of thermodynamic limit arguments. In particular, it is proved that the defects modeled within this theory are necessarily neutrally charged.

Chapters 3 and 4 are concerned with the so-called spectral pollution phenomenon. Indeed, when an operator is discretized, spurious eigenvalues which do not belong to the spectrum of the initial operator may appear. In Chapter 3, we prove that standard Galerkin methods with finite elements discretization for the approximation of perturbed periodic Schrödinger operators are prone to spectral pollution. Besides, the eigenvectors associated with spurious eigenvalues can be characterized as surface states. It is possible to circumvent this problem by using augmented finite element spaces, constructed with the Wannier functions of the periodic unperturbed Schrödinger operator. We also prove that the supercell method, which consists in imposing periodic boundary conditions on a large simulation domain containing the defect, does not produce spectral pollution. In Chapter 4, we give a priori error estimates for the supercell method. It is proved in particular that the rate of convergence of the method scales exponentially with respect to the size of the supercell.

The second part of this thesis is devoted to the study of greedy algorithms for the resolution of high-dimensional uncertainty quantification problems. Chapter 5 presents the most classical numerical methods used in the field of uncertainty quantification and an introduction to greedy algorithms. In Chapter 6, we prove that these algorithms can be applied to the minimization of strongly convex nonlinear energy functionals and that their convergence rate is exponential in the finite-dimensional case. We illustrate these results on obstacle problems with uncertainty via penalized formulations.

## **Quelques modèles mathématiques en chimie quantique et propagation d'incertitudes**

Ce travail comporte deux volets.

Le premier concerne l'étude de défauts locaux dans des matériaux cristallins. Le chapitre 1 donne un bref panorama des principaux modèles utilisés en chimie quantique pour le calcul de structures électroniques.

Dans le chapitre 2, nous présentons un modèle variationnel exact qui permet de décrire les défauts locaux d'un cristal périodique dans le cadre de la théorie de Thomas-Fermi-von Weiszäcker. Celui-ci est justifié à l'aide d'arguments de limite thermodynamique. On montre en particulier que les défauts modélisés par cette théorie ne peuvent pas être chargés électriquement.

Les chapitres 3 et 4 de cette thèse traitent du phénomène de pollution spectrale. En effet, lorsqu'un opérateur est discrétisé, il peut apparaître des valeurs propres parasites, qui n'appartiennent pas au spectre de l'opérateur initial. Dans le chapitre 3, nous montrons que des méthodes d'approximation de Galerkin via une discrétisation en éléments finis pour approcher le spectre d'opérateurs de Schrödinger périodiques perturbés sont sujettes au phénomène de pollution spectrale. Par ailleurs, les vecteurs propres associés aux valeurs propres parasites peuvent être interprétés comme des états de surface. Nous prouvons qu'il est possible d'éviter ce problème en utilisant des espaces d'éléments finis augmentés, construits à partir des fonctions de Wannier associées à l'opérateur de Schrödinger périodique non perturbé. On montre également que la méthode dite de supercellule, qui consiste à imposer des conditions limites périodiques sur un domaine de simulation contenant le défaut, ne produit pas de pollution spectrale. Dans le chapitre 4, nous établissons des estimations d'erreur a priori pour la méthode de supercellule. En particulier, nous montrons que l'erreur effectuée décroît exponentiellement vite en fonction de la taille de la supercellule considérée.

Un deuxième volet concerne l'étude d'algorithmes gloutons pour résoudre des problèmes de propagation d'incertitudes en grande dimension. Le chapitre 5 de cette thèse présente une introduction aux méthodes numériques classiques utilisées dans le domaine de la propagation d'incertitudes, ainsi qu'aux algorithmes gloutons. Dans le chapitre 6, nous prouvons que ces algorithmes peuvent être appliqués à la minimisation de fonctionnelles d'énergie fortement convexes non linéaires et que leur vitesse de convergence est exponentielle en dimension finie. Nous illustrons ces résultats par la résolution de problèmes de l'obstacle avec incertitudes via une formulation pénalisée.