

LES MÉTHODES DE BASES RÉDUITES EN CHIMIE QUANTIQUE

E. CANCÈS, Cermics, École Nationale des Ponts et Chaussées
Y. MADAY, LJLL, Université Paris VI,
U. RAZAFISON, LJLL, Université Paris VI

Canum 2006

Plan de l'exposé

- Les méthodes des bases réduites
- Le modèle Restricted Hartree-Fock
- Un résultat numérique
- Conclusion et perspectives

Les méthodes de bases réduites

Problème : chercher $u(\mu) \in Y$ satisfaisant

$$a(u(\mu), v; \mu) = \ell(v), \quad \forall v \in Y,$$

avec :

Y espace de Hilbert, μ paramètre d'un sous-ensemble \mathcal{D} de \mathbb{R}^p , $\ell \in Y'$,

$a(.,.) : Y \times Y \rightarrow \mathbb{R}$, application bilinéaire continue et coercive, affine en μ :

$$\exists C > 0, \quad \forall \mu \in \mathcal{D}, \quad \forall u, v \in Y, \quad |a(u, v; \mu)| \leq C \|u\|_Y \|v\|_Y,$$

$$\exists C > 0, \quad \forall \mu \in \mathcal{D}, \quad \forall u \in Y, \quad a(u, u; \mu) \geq C \|u\|_Y^2.$$

$$a(u, v; \mu) = \sum_{q=1}^Q \alpha^q(\mu) a^q(u, v).$$

Les méthodes de bases réduites

Approximation bases réduites :

- on introduit l'ensemble $S_N = \{\mu_1, \dots, \mu_N\}$,
- on définit l'espace $Y_N = \text{vect}\{u(\mu_i) \equiv \xi_i, 1 \leq i \leq N\}$.
- chercher $u_N(\mu) \in Y_N$ tel que

$$a(u_N(\mu), v_N; \mu) = \ell(v_N), \quad \forall v_N \in Y_N.$$

Les méthodes de bases réduites

Décomposition des calculs en deux étapes :

Étape off-line :

- calculer $\xi_i \equiv u(\mu_i)$, $i = 1, \dots, N$
- calculer $a^q(\xi_i, \xi_j)$, $i, j = 1, \dots, N$, $q = 1, \dots, Q$
- calculer $\ell(\xi_i)$, $i = 1, \dots, N$

Étape on-line : pour tout nouveau μ

- assembler $a(\xi_i, \xi_j)$
- résoudre l'équation précédente pour déterminer $u_N(\mu)$

Les méthodes de bases réduites

Si des estimateurs *a posteriori* existent :

- prendre au hasard un paramètre μ_1 , calculer $u(\mu_1)$ et former $Y_1 = \{u(\mu_1)\}$
- choisir μ_2 tel que l'erreur $\|u(\mu_2) - u_1(\mu_2)\|_Y$ soit le plus large et former $Y_2 = \text{vect} \{u(\mu_1), u(\mu_2)\}$

Le modèle Restricted Hartree-Fock

Système moléculaire composé de (approximation de Born-Oppenheimer) :

- M noyaux caractérisés par leurs positions $\bar{\mathbf{x}}_i \in \mathbb{R}^3$ et leurs charges électriques z_i , $1 \leq i \leq M$,
- n_e électrons décrits par leurs fonctions d'onde $\varphi_1, \dots, \varphi_{n_e}$.

Recherche de l'état fondamental d'un système moléculaire :

$$\inf \left\{ W(\bar{\mathbf{x}}_1, \dots, \bar{\mathbf{x}}_M), (\bar{\mathbf{x}}_1, \dots, \bar{\mathbf{x}}_M) \in \mathbb{R}^{3M} \right\},$$

avec

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

Le modèle Restricted Hartree-Fock

$$U(\bar{\mathbf{x}}_1, \dots, \bar{\mathbf{x}}_M) = \inf \left\{ E^{RHF}(\Phi \equiv (\varphi_1, \dots, \varphi_{n_e})), \varphi_i \in H^1(\mathbb{R}^3), \int_{\mathbb{R}^3} \varphi_i \varphi_j = \delta_{ij}, 1 \leq i, j \leq n_e \right\}$$

avec

$$E^{RHF}(\Phi) = \sum_{i=1}^{n_e} \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \varphi_i|^2 + \int_{\mathbb{R}^3} \rho_\Phi V + \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho_\Phi(\mathbf{x}) \rho_\Phi(\mathbf{y})}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} d\mathbf{x} d\mathbf{y} \\ - \frac{1}{4} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\tau_\Phi(\mathbf{x}, \mathbf{y})|^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} d\mathbf{x} d\mathbf{y},$$

$$\tau_\Phi(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = 2 \sum_{i=1}^{n_e} \varphi_i(\mathbf{x}) \varphi_i(\mathbf{y}), \quad \rho_\Phi(\mathbf{x}) = \tau_\Phi(\mathbf{x}, \mathbf{x}), \quad V(\mathbf{x}) = - \sum_{k=1}^M \frac{z_k}{|\mathbf{x} - \bar{\mathbf{x}}_k|}.$$

Equations d'Euler-Lagrange

Chercher $(\Phi, \lambda) \in (H^1(\mathbb{R}^3))^{n_e} \times \mathbb{R}^{n_e(n_e+1)/2}$ tel que $\forall(\psi, \mathbf{v}) \in H^1(\mathbb{R}^3)^{n_e} \times \mathbb{R}^{n_e(n_e+1)/2}$,

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^{n_e} \left[\int_{\mathbb{R}^3} \nabla \varphi_i \nabla \psi_i + 2 \int_{\mathbb{R}^3} V \varphi_i \psi_i + 4 \sum_{j=1}^{n_e} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\varphi_j(\mathbf{y})|^2 \varphi_i(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x})}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} d\mathbf{x} d\mathbf{y} \right. \\ & \left. - \sum_{j=1}^{n_e} \lambda_{ij} \int_{\mathbb{R}^3} \varphi_i \psi_j \right] + \sum_{i=1}^{n_e} \sum_{j=i}^{n_e} v_{ij} \left(\int_{\mathbb{R}^3} \varphi_i \varphi_j - \delta_{ij} \right) \\ & = 0. \end{aligned}$$

Approximation bases réduites

μ : paramètre représentant une configuration $(\bar{\mathbf{x}}_1, \dots, \bar{\mathbf{x}}_N)$.

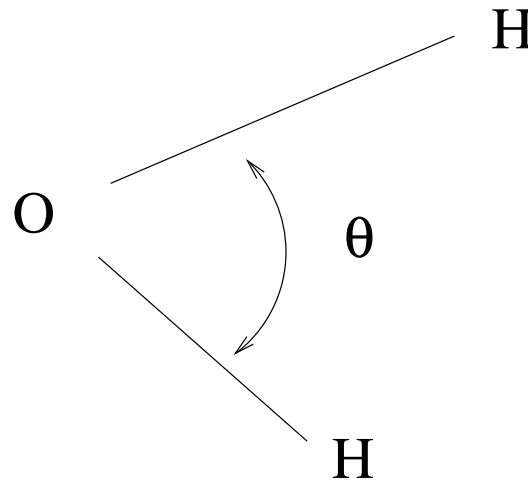
On considère la base réduite $Y_N = \text{vect}\{\Phi(\mu_1), \dots, \Phi(\mu_N)\}$.

Chercher $(\Phi, \lambda) \in Y_N \times \mathbb{R}^{n_e}$ tel que $\forall (\psi, \mathbf{v}) \in Y_N \times \mathbb{R}^{n_e}$,

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^{n_e} \left[\int_{\mathbb{R}^3} \nabla \varphi_i \nabla \psi_i + 2 \int_{\mathbb{R}^3} V \varphi_i \psi_i + 4 \sum_{j=1}^{n_e} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\varphi_j(\mathbf{y})|^2 \varphi_i(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x})}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} d\mathbf{x} d\mathbf{y} \right. \\ & \left. - \lambda_{ii} \int_{\mathbb{R}^3} \varphi_i \psi_i \right] + \sum_{i=1}^{n_e} v_{ii} \left(\int_{\mathbb{R}^3} |\varphi_i|^2 - 1 \right) \\ & = 0. \end{aligned}$$

Un résultat numérique

On considère la molécule d'eau



θ : paramètre considéré,

50 solutions calculées Φ , avec $\theta_n = 80 + n$,

19 orbitales atomiques,

matrice de corrélation C tel que : $C_{ij} = (\Phi(\theta_i), \Phi(\theta_j))_{(H^1(\mathbb{R}^3))^{n_e}}$

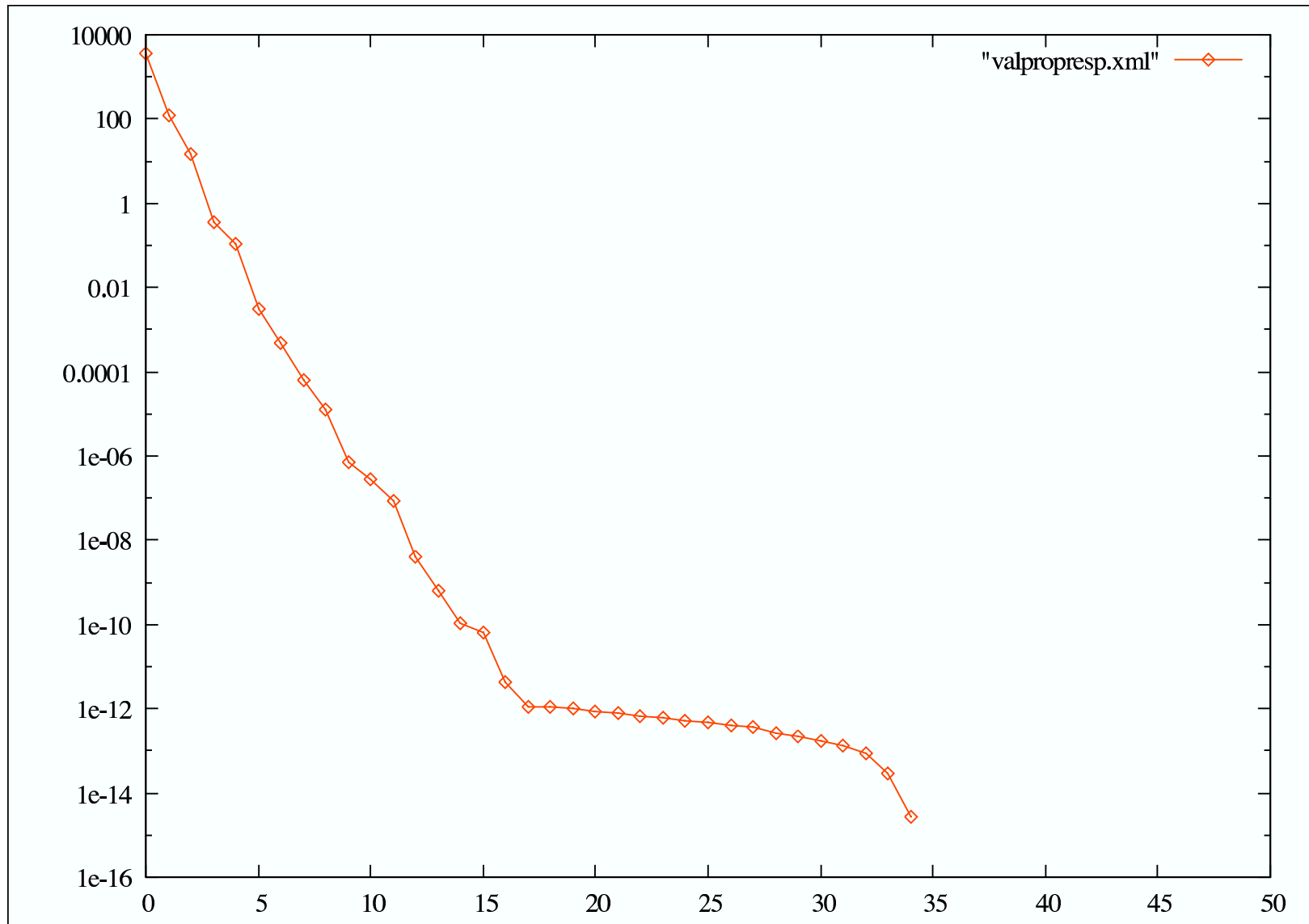


Figure 1: Décroissance en log 10 des valeurs propres de la matrice de corrélation.

Conclusion et perspectives

- construction de la meilleure base réduite
- prise en compte des termes d'échange
- considérer d'autres molécules