

Les méthodes de bases réduites en chimie quantique

Ulrich RAZAFISON, Université Pierre et Marie Curie

La recherche de l'état fondamental, c'est-à-dire, l'état de plus basse énergie d'un système moléculaire est un problème central en chimie quantique. Elle constitue en effet une étape nécessaire à la détermination des propriétés physico-chimiques du système considéré.

Sous l'approximation de *Born-Oppenheimer*, qui consiste à supposer que les noyaux sont assimilés à des charges ponctuelles et les électrons décrits par une fonction d'onde, cette recherche du fondamental nécessite de calculer le potentiel effectif créé par les électrons et subi par les noyaux. Pour ce dernier problème, il existe deux modèles d'approximation.

L'objet de ce travail est d'appliquer les méthodes de bases réduites à un de ces modèles, dit de *Hartree-Fock* (voir par exemple [1]):

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

Dans (1), $(\bar{\mathbf{x}}_1, \dots, \bar{\mathbf{x}}_M) \in \mathbb{R}^{3M}$ représentent les positions des M noyaux de charges z_1, \dots, z_M . Les n_e électrons sont décrits par la fonction d'onde Φ . L'énergie électronique E^{HF} est définie par

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

où la matrice de densité $\tau_{\Phi}(\mathbf{x}, \mathbf{y})$, la densité électronique $\rho_{\Phi}(\mathbf{x})$ et le potentiel V sont donnés par

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

L'idée générale des méthodes de bases réduites (voir par exemple [2, 3, 4]), pour la résolution de problèmes dépendant d'un paramètre, consiste à chercher la solution, pour un paramètre donné, dans l'espace vectoriel engendré par un petit nombre de solutions, du même problème, associé à des jeux de paramètres différents.

Après avoir décrit le modèle de Hartree-Fock ainsi que les méthodes de bases réduites, on présentera la démarche suivie et les premiers tests numériques.

Références

- [1] E. CANCE`S, M. DEFRANCESCHI, W. KUTZELNIGG, C. LE BRIS, Y. MADAY, *Computational quantum chemistry: a primer*, Le Bris, Claude (ed.), Special volume: Computational chemistry. Amsterdam: North-Holland. Handb. Numer. Anal. 10, 3-270, 2003.
- [2] J.P. FINK, W.C. RHEINBOLDT, *On the error behavior of the reduced basis technique for nonlinear finite element approximations*, Z. Angew. Math. Mech., **63**:21-28, 1983.
- [3] Y. MADAY, A. T. PATERA, G. TURINICI, *A priori convergence theory for reduced-basis approximations of single-parameter elliptic partial differential equations*, J. Sci. Comput., **17**(1-4):437-446, 2002.
- [4] T.A. PORSCHING, *Estimation of the error in the reduced basis method solution of nonlinear equations*, Math. Comput., **45**(1-4):487-496, 1985.

Ulrich RAZAFISON – razafison@ann.jussieu.fr

Laboratoire Jacques-Louis Lions, Université Pierre et Marie Curie, B.C.187, 75252 Paris Cedex 5