

Eric Cancès
Claude Le Bris
Yvon Maday

Méthodes mathématiques
en chimie quantique.
Une introduction

 Springer

Table des matières

1	Présentation succincte des modèles	1
1.1	Modéliser la matière à l'échelle moléculaire	1
1.2	A la recherche du fondamental	3
1.3	Problème de N -représentabilité	6
1.4	Modèle de Hartree-Fock	7
1.5	Théorie de la fonctionnelle de la densité	11
1.5.1	Justifications théoriques	11
1.5.2	Modèles de type Thomas-Fermi	12
1.5.3	Modèles de type Kohn-Sham	13
1.6	Compléments : modèles avec spin	15
1.7	Résumé	18
1.8	Pour en savoir plus	20
1.9	Exercices	21
2	Un problème modèle sur un domaine borné	23
2.1	Présentation du modèle	24
2.2	Préliminaires	26
2.2.1	Le problème est bien défini	26
2.2.2	La borne inférieure est finie	28
2.2.3	Les suites minimisantes sont bornées	32
2.3	Compacité du problème	33
2.3.1	Convergence faible des suites minimisantes	34
2.3.2	Convergence forte des suites minimisantes	39
2.4	Propriétés d'une fonction minimisante	42
2.4.1	Equation d'Euler-Lagrange	43
2.4.2	Régularité	44
2.4.3	Unicité	48
2.4.4	Symétrie radiale	53
2.5	Une remarque sur le cas d'une molécule	54
2.6	Résumé	54
2.7	Pour en savoir plus	55

2.8	Exercices	56
3	Le même problème sur l'espace tout entier	61
3.1	Le modèle de TFW sur \mathbb{R}^3 : Premières propriétés	61
3.1.1	Le problème est bien posé	62
3.1.2	Introduction du problème à contrainte relâchée	66
3.2	Compacité du modèle TFW	67
3.2.1	Etude de l'équation d'Euler-Lagrange	68
3.2.2	A propos de Théorie spectrale	72
3.3	Premier contact avec la concentration-compacité	75
3.4	Qualités du minimum de TFW	78
3.5	Le cas purement radial	81
3.6	Thomas-Fermi avec correction de Fermi-Amaldi	85
3.7	Résumé	94
3.8	Pour en savoir plus	94
3.9	Exercices	96
4	Un cas difficile : fonctionnelle d'énergie non convexe sur l'espace entier	99
4.1	Préliminaires	99
4.2	Le lemme de concentration-compacité	102
4.3	Le principe d'Ekeland	104
4.4	La concentration-compacité par l'exemple	105
4.4.1	L'évanescence est exclue	107
4.4.2	La dichotomie est exclue	109
4.5	Quelques compléments	120
4.6	Résumé	120
4.7	Pour en savoir plus	121
5	Le modèle de Hartree-Fock	123
5.1	Introduction	124
5.2	Compacité pour Hartree-Fock	125
5.2.1	Préliminaires	125
5.2.2	Conclusion	129
5.3	Compléments	131
5.4	Résumé	133
5.5	Pour en savoir plus	133
6	Simulation numérique des modèles	135
6.1	Prolégomène : étude de l'ion hydrogénoïde	135
6.1.1	Identification du fondamental	136
6.1.2	Description complète du spectre discret	138
6.2	Résolution numérique du problème électronique	142
6.2.1	Approximation de Galerkin	142
6.2.2	Bases d'orbitales atomiques	145

6.2.3	Equations de Hartree-Fock discrétisées	148
6.2.4	Principe <i>Aufbau</i>	149
6.2.5	Algorithmes SCF	150
6.2.6	Extension aux modèles DFT	157
6.2.7	Compléments - Méthodes post Hartree-Fock	158
6.3	Optimisation de géométrie	163
6.3.1	Rappels sur les méthodes standard de l'optimisation numérique	164
6.3.2	Dérivées analytiques	171
6.3.3	Convergence vers un minimum global	172
6.4	Résumé	172
6.5	Pour en savoir plus	173
6.6	Exercices	174
7	Choix des bases	179
7.1	La méthode de synthèse modale	181
7.2	Un modèle un peu plus quantique	185
7.3	Convergence des développements en gaussiennes	186
7.4	Retour aux bases réduites	189
7.5	Analyse numérique a priori	190
7.5.1	Quelques résultats préparatoires	191
7.5.2	Analyse numérique du problème discret	194
7.6	Analyse a posteriori	197
7.7	Résumé	199
7.8	Pour en savoir plus	199
7.9	Exercices	200
8	Convergence des algorithmes SCF	201
8.1	Introduction	201
8.2	Etude de l'algorithme de Roothaan	205
8.3	Convergence de l'algorithme de <i>level-shifting</i>	218
8.4	Résumé	223
8.5	Pour en savoir plus	224
8.6	Exercices	225
9	Modèles pour les phases condensées	229
9.1	Cristaux parfaits	229
9.1.1	Modèles de Hartree-Fock et de Kohn-Sham périodiques	229
9.1.2	Résolution numérique	233
9.1.3	De la molécule au cristal	235
9.2	Modélisation de la phase liquide	236
9.2.1	Modèle de continuum standard	237
9.2.2	Couplage avec la dynamique moléculaire	241
9.2.3	Couplage avec les modèles de chimie quantique	242
9.2.4	Sur la construction de la cavité	245

9.2.5	Par delà le modèle de continuum standard	248
9.2.6	Résolution numérique des modèles de continuum	250
9.3	Résumé	259
9.4	Pour en savoir plus	260
10	Un cas périodique	261
10.1	Présentation des problèmes	262
10.2	Le cas le plus simple sur un ouvert borné	265
10.2.1	Le principe du maximum	266
10.2.2	Application	269
10.3	Le cas Thomas-Fermi	271
10.4	Le cas Thomas-Fermi-von Weizsäcker simplifié	275
10.4.1	Etape préliminaire : unicité de la solution périodique	276
10.4.2	Etape 1 : construction d'une solution maximale	278
10.4.3	Etape 2 : construction d'une solution minimale	283
10.4.4	Etape 3 : minimale = périodique = maximale	287
10.5	L'unicité pour un système d'équations	288
10.6	Résumé	295
10.7	Pour en savoir plus	296
11	Ouvertures	299
11.1	Méthodes rapides pour les grands systèmes	299
11.1.1	Méthodes de pénalisation	301
11.1.2	Méthodes d'approximation	302
11.2	Modèles pour la phase solide	303
11.2.1	Les modèles pour la structure électronique des cristaux	303
11.2.2	D'autres systèmes : périodiques, presque, ou pas du tout	304
11.2.3	La matière est-elle périodique ?	305
11.3	De la physique des solides à la mécanique des matériaux	306
11.4	Modèles <i>ab initio</i> pour les problèmes dépendant du temps	308
11.4.1	Une approximation non adiabatique	309
11.4.2	L'approximation adiabatique	311
11.5	La dynamique moléculaire	312
11.6	Le contrôle des évolutions en chimie moléculaire	317
11.7	Méthodes de Monte Carlo	320
A	Introduction à la mécanique quantique	325
A.1	Limites de l'approche classique	325
A.1.1	Rappels et compléments de mécanique classique	325
A.1.2	Preuve expérimentale de la dualité onde-particule	329
A.2	Le paradigme quantique	331
A.2.1	Notion d'état	332
A.2.2	Observables et mesures	333
A.2.3	Evolution de l'état entre deux mesures	340
A.2.4	Indiscernabilité des particules identiques	350

A.3	Application à la chimie quantique	357
A.3.1	Description quantique d'un système moléculaire	357
A.3.2	Approximation de Born-Oppenheimer	361
A.4	Bibliographie de cette annexe	367
B	Introduction à la théorie spectrale	369
B.1	La dimension infinie n'est pas la dimension finie	370
B.2	Définitions de base	371
B.2.1	Théorie des opérateurs	371
B.2.2	Définition du spectre	374
B.3	Opérateurs auto-adjoints compacts	378
B.4	Opérateurs auto-adjoints quelconques	380
B.5	Propriétés complémentaires sur le spectre	384
B.5.1	Localisation du spectre essentiel	385
B.5.2	Valeurs propres dans le spectre essentiel	386
B.5.3	Sur les valeurs propres discrètes et leur nombre	387
B.5.4	Propriétés de l'état fondamental	389
B.6	Autres compléments	390
B.7	Bibliographie de cette annexe	392
	Références	393
	Index	407