

La DFT, une alternative à l'étude de l'état fondamental d'un système N-électronique

Etats et densités électroniques

L'ensemble $\mathcal{S}(N)$ des états électroniques contient les opérateurs Γ autoadjoints positifs de trace 1 agissant sur l'espace des fonctions antisymétriques $L^2_a(X^N) \subset L^2(X^N)$ ($X = \mathbb{R}^3$), tels que

$$\text{Tr}((-\Delta)^{-1/2}\Gamma(-\Delta)^{-1/2}) < +\infty.$$

Tout état Γ donne naissance à une densité ρ_Γ définie à partir de son noyau :

$$\rho_\Gamma(x) = N \int \Gamma(x, x_2, \dots, x_N; x, x_2, \dots, x_N) dx_2 \dots dx_N.$$

Position du problème :

La quantité d'intérêt est l'énergie d'état fondamental d'un système N-électronique sujet à un potentiel $v : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}$, définie par :

$$E^N(v) = \inf_{\Gamma \in \mathcal{S}(N)} \text{Tr}[(K^N + V_{ee}^N + v^N)\Gamma] \quad (\text{EF})$$

où l'on a noté :

$$\text{Tr}(K^N \Gamma) = \text{Tr}((-\Delta)^{-1/2}\Gamma(-\Delta)^{-1/2}),$$

$$V_{ee}^N \psi(x) = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{1}{|x_i - x_j|} \psi(x),$$

$$v^N \psi(x) = \sum_{1 \leq i \leq N} v(x_i) \psi(x).$$

Motivation : On ne sait résoudre (EF) numériquement que pour de très petits systèmes (2 ou 3 électrons). La DFT, acronyme de *Density Functional Theory* (Théorie de la Fonctionnelle de la densité) vise à transformer (EF) en un problème plus simple de minimisation portant sur l'espace \mathcal{S}_N des densités N-électroniques :

$$E(v) = \inf_{\rho \in \mathcal{S}_N} \left\{ F^N(\rho) + \int v\rho \right\}. \quad (\text{DFT})$$

Par manque d'informations sur la fonctionnelle F^N , (DFT) ne peut cependant pas non plus être directement résolu. Dans la pratique, cette formulation sert en fait de pivot afin de se ramener à l'étude d'un système non-interagissant ($V_{ee}^N = 0$).

Cadre du travail : DFT N-centrée pour les systèmes ouverts

Définition : On appelle ensemble N-centré une superposition de deux états $\Gamma^N \in \mathcal{S}(N)$ et $\Gamma^{N+1} \in \mathcal{S}(N+1)$ de la forme

$$\Gamma = (1-\alpha)\Gamma^N \oplus \frac{N\alpha}{N+1}\Gamma^{N+1}, \quad \alpha \in [0, 1],$$

qui opère sur $L^2_a(X^N) \oplus L^2_a(X^{N+1})$. L'ensemble des opérateurs ainsi obtenus est noté $\mathcal{S}_+(N, \alpha)$. A un tel état d'ensemble est associée la densité

$$\rho_\Gamma = (1-\alpha)\rho_{\Gamma^N} + \frac{N\alpha}{N+1}\rho_{\Gamma^{N+1}}.$$

Ces ensembles sont présentés dans [SF20], où est exposé un analogue de la DFT pour l'étude du problème :

$$E_+^{(N, \alpha)}(v) = \inf_{\Gamma \in \mathcal{S}_+(N, \alpha)} \text{Tr}[H\Gamma],$$

$$H = (K^N + V_{ee}^N + v^N) \oplus (K^{N+1} + V_{ee}^{N+1} + v^N).$$

Objectif : Adapter les résultats mathématiques établis pour la DFT classique au cas N-centré.

Construction de la DFT N-centrée

- Déterminer l'espace des densités provenant d'ensembles N-centrés. On montre qu'il s'agit encore de \mathcal{S}_N .
- Argument de type *constrained search*. L'énergie s'écrit :

$$E_+^{(N, \alpha)}(v) = \inf_{\rho \in \mathcal{S}_N} \left\{ F_+^{(N, \alpha)}(\rho) + \int v\rho \right\}$$

où $F_+^{(N, \alpha)}(\rho) = \inf\{\text{Tr}((K+V)\Gamma) \mid \Gamma \in \mathcal{S}_+(N, \alpha), \Gamma \mapsto \rho\}$.

- Etude de $F_+^{(N, \alpha)}$: c'est une fonction convexe, propre, semi-continue inférieurement et l'infimum la définissant est atteint.
- Formulation duale par des arguments d'analyse convexe :

$$F_+^{(N, \alpha)} = \sup \left\{ E_+^{(N, \alpha)}(v) - \int v\rho \mid v \in L^{3/2}(X) + L^\infty(X) \right\}.$$

Cas d'existence d'un état fondamental

Un cas d'intérêt particulier est celui d'un potentiel v pour lequel l'infimum définissant l'énergie est atteint :

$$E_+^{(N, \alpha)}(v) = \text{Tr}(H\Gamma).$$

On dit de Γ qu'il est un état fondamental du système.

Proposition :

$$\{\rho_\Gamma \mid \Gamma \text{ état fondamental pour } v\} = \text{argmin} \left\{ F_+^{(N, \alpha)}(\rho) + \int v\rho \right\}.$$

Conséquence : En DFT (classique comme N-centrée), plutôt que de rechercher un état fondamental d'un système, on s'intéresse à ses densités d'états fondamentaux, ce qui revient à résoudre :

$$\rho \in \partial E_+^{(N, \alpha)}(v) := \text{argmin} \left\{ F_+^{(N, \alpha)}(\rho) + \int v\rho \right\}.$$

En pratique : La méthode Kohn-Sham

En considérant $V_{ee} = 0$ dans la construction de la DFT N-centrée, on construit une fonctionnelle $\mathcal{F}_+^{(N, \alpha)}$ sur \mathcal{S}_N telle que :

$$\mathcal{E}_+^{(N, \alpha)}(v) = \inf\{\text{Tr}((K+V)\Gamma), \Gamma \in \mathcal{S}_+(N, \alpha)\} = \inf_{\rho \in \mathcal{S}_N} \left\{ \mathcal{F}_+^{(N, \alpha)}(\rho) + \int v\rho \right\}$$

$$\mathcal{F}_+^{(N, \alpha)} = \sup \left\{ \mathcal{E}_+^{(N, \alpha)}(v) - \int v\rho \mid v \in L^{3/2}(X) + L^\infty(X) \right\}$$

Sous l'hypothèse qu'il existe un potentiel $v_s(\rho) \in L^{3/2}(X) + L^\infty(X)$ (dit **potentiel Kohn-Sham**) tel que $\partial_+ \mathcal{E}_+^{(N, \alpha)}(\rho) = \partial T_+^{(N, \alpha)}(\rho) + v_s(\rho)$, il devient alors possible de créer un pont entre le système physique d'intérêt et un système non-interagissant :

$$\rho \in \partial E_+^{(N, \alpha)}(v) \Leftrightarrow \rho \in \partial \mathcal{E}_+^{(N, \alpha)}(v + v_s(\rho)).$$

Avantage : L'on peut (sous certaines hypothèses supplémentaires sur v) résoudre de façon explicite un problème du type

$$\rho \in \partial \mathcal{E}_+^{(N, \alpha)}(v).$$

Inconvénient : Le terme $v_s(\rho)$ pose problème du point de vue théorique (existence) comme numérique (dépend de la densité ρ recherchée).

Le dimère de Hubbard

- Modèle extrêmement simplifié de l'opérateur H pouvant être utilisé pour "tester" les méthodes de la DFT.
- Les densités et potentiels de la DFT pour le dimère sont des réels, ses énergies d'états fondamentaux 2- et 3-électroniques sont connues.
- Résultat :** Le domaine de la fonctionnelle DFT 2-centrée $f_+^{(2, \alpha)}$ associée au dimère est $[2\alpha/3, 2-2\alpha/3]$ tandis que les vraies fonctionnelles $F_+^{(2, \alpha)}$ ont pour domaine \mathcal{S}_N , pour tout α .
- Question soulevée : Est-il judicieux d'utiliser le dimère pour tester la DFT N-centrée alors qu'il ne retranscrit pas une propriété fondamentale de celle-ci ?

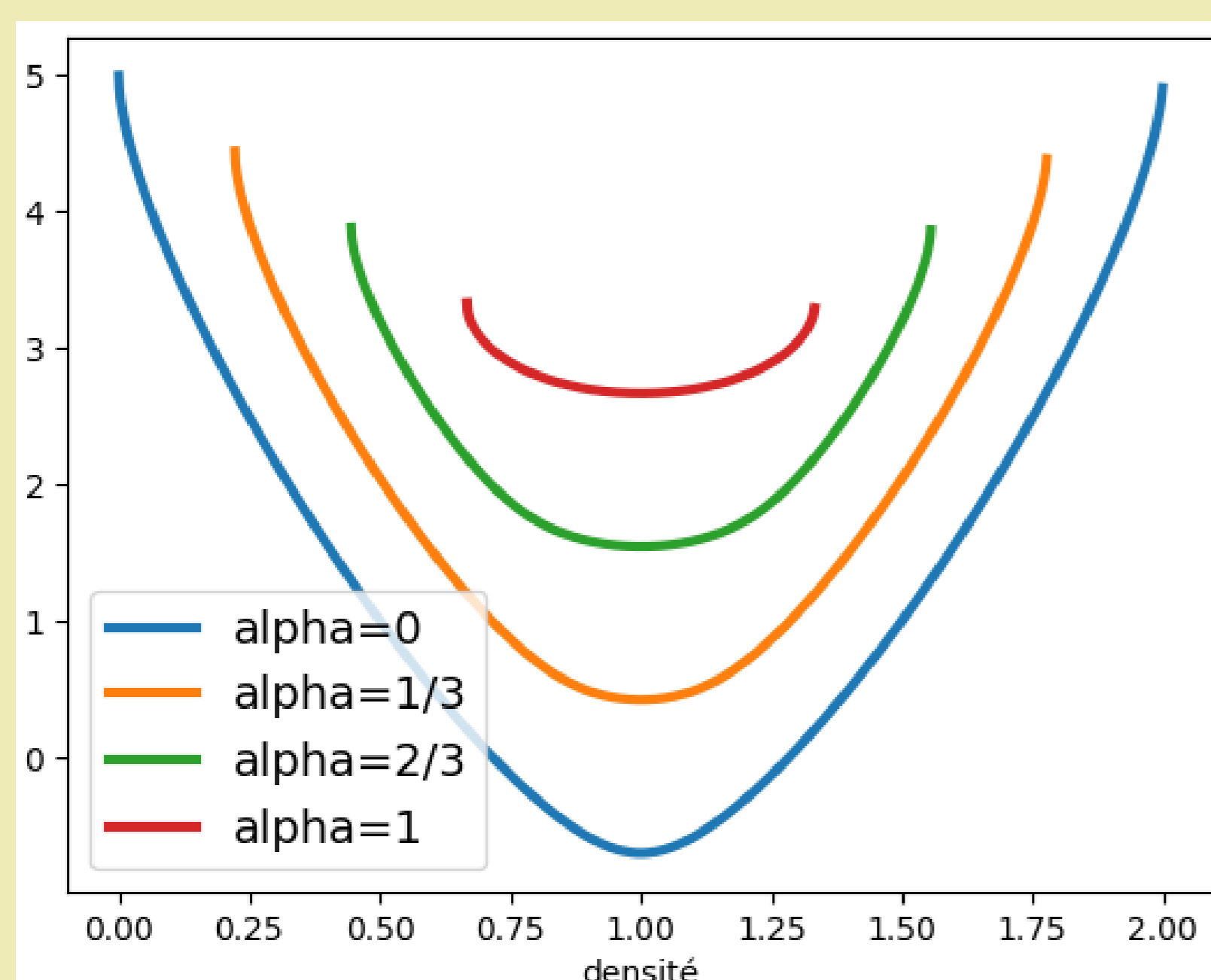


Figure: Tracé des fonctionnelles 2-centrées obtenues à partir du dimère de Hubbard pour différentes valeurs de α

Perspectives

- Méthode type Kohn-Sham reliant DFT N-centrée et DFT classique ?
- Adapter le dimère de Hubbard afin qu'il reflète mieux les propriétés de la DFT N-centrée ?
- Lien entre transport optimal et DFT N-centrée ? (suite)
- Lien entre DFT N-centrée et d'autres variantes de la DFT classique (DFT dépendant du temps, DFT grand canonique) ?

Conséquences de ce travail

L'analogie intuitive entre DFT classique et N-centrée a été justifiée : les deux s'obtiennent par une construction similaire.

Il est alors naturel de tenter d'étendre cette analogie aux différentes méthodes utilisées et résultats établis dans le cas classique. A ce jour ont été adaptés :

- La méthode Kohn-Sham (pierre angulaire de la DFT classique)
- Les résultats de deux articles : [KETH14] Construction d'une DFT régularisée assurant l'existence d'un potentiel Kohn-Sham (sous des hypothèses fortes) [Lew18] Lien entre F^N et un problème de transport optimal.

Références

- [ET78] Ivar Ekeland and Roger Temam, *Convex Analysis and Variational Problems* (Ivar Ekeland and Roger Temam), SIAM Review **20** (1978), no. 1, 192–194.
- [KETH14] Simen Kvaal, Ulf Ekström, Andrew M. Teale, and Trygve Helgaker, *Differentiable but exact formulation of density-functional theory*, Journal of Chemical Physics **140** (2014), no. 18, 1–13.
- [KS65] W Kohn and L J Sham, *Self consistent equations including exchange and correlation effects*, Physical Review **140** (1965), no. 4A.
- [Lew11] Mathieu Lewin, *Geometric methods for nonlinear many-body quantum systems*, Journal of Functional Analysis **260** (2011), no. 12, 3535–3595.
- [Lew18] ———, *Semi-classical limit of the Levy Lieb functional in Density Functional Theory*, Comptes Rendus Mathématique **356** (2018), no. 4, 449–455.
- [Lie83] Elliott H Lieb, *Density functionals for coulomb systems*, International Journal of Quantum Chemistry **24** (1983), no. 3, 243–277.
- [SF20] Bruno Senjean and Emmanuel Fromager, *N centered ensemble density functional theory for open systems*, International Journal of Quantum Chemistry (2020).