

Discussion autour des méthodes d'analyse convexe
pour la théorie de la fonctionnelle de la densité
(DFT) N-centrée

Guillaume Grente, sous la direction de Rao Bopeng et Zakaria
Belhachmi

IRMA, Strasbourg

September 21, 2021

Description de l'énergie d'un système N-électronique

Etats électroniques

- ▶ Fonctions d'onde : éléments de $L^2_a((\mathbb{R}^3)^N)$ de norme 1
- ▶ Etats électroniques : opérateurs positifs sur $L^2_a((\mathbb{R}^3)^N)$ de trace 1.
- ▶ Les fonctions d'onde sont les états électroniques projecteurs de rang 1

$$\psi \leftrightarrow \Gamma_\psi = \langle \cdot, \psi \rangle \psi.$$

Energie d'un état

- ▶ Hamiltonien composé de trois termes :

$$H_V^N = T + W + V = - \sum_{i=1}^N \frac{\Delta_{x_i}}{2} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{1}{|x_i - x_j|} + \sum_{i=1}^N v(x_i)$$

- ▶ Energie d'un état Γ : $E(\Gamma) = \text{Tr}(H_V^N \Gamma)$.

Energie d'un état

- ▶ Hamiltonien composé de trois termes :

$$H_V^N = T + W + V = - \sum_{i=1}^N \frac{\Delta_{x_i}}{2} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{1}{|x_i - x_j|} + \sum_{i=1}^N v(x_i)$$

- ▶ Energie d'un état Γ : $E(\Gamma) = \text{Tr}(H_V^N \Gamma)$.

Etude de l'état fondamental

- ▶ Objectif : déterminer l'énergie d'état fondamental

$$E^N(v) = \inf_{\Gamma} \text{Tr}(H_V^N \Gamma).$$

- ▶ Impossible à calculer en présence de "trop" d'électrons ($N \geq 3$)

Définition de la densité électronique

- ▶ Etant donné un noyau d'un état Γ , on peut définir la densité électronique de cet état :

$$\rho_{\Gamma}(x) = N \int_{\mathbb{R}^{3(N-1)}} \Gamma(x, x_2, \dots, x_N; x, x_2, \dots, x_N) dx_2 \dots dx_N$$

- ▶ L'ensemble des densités est ¹ :

$$\mathcal{I}_N = \{\rho \in L^1(\mathbb{R}^3) \cap L^3(\mathbb{R}^3) \mid \rho \geq 0, \nabla \rho^{1/2} \in L^2(X), \|\rho\|_{L^1} = N\}.$$

Objectif : modifier le domaine de minimisation

On cherche une fonctionnelle de la densité F_v^N permettant de réécrire le problème électronique :

$$E^N(v) = \inf_{\Gamma} \text{Tr}(H_v^N \Gamma) = \inf_{\rho} F_v^N(\rho).$$

¹E.H.Lieb, Density Functionals for Coulomb Systems, IJQC, 1983.

Ensembles N -centrés

- ▶ Somme pondérée d'opérateurs N - et $N + 1$ -électroniques :

$$\Gamma_w^N = w\Gamma^N \oplus \frac{N(1-w)}{N+1}\Gamma^{N+1}.$$

Energie et densités

- ▶ Energie : $E_w^N(\Gamma_w^N) = wE^N(\Gamma^N) + \frac{N(1-w)}{N+1}E^{N+1}(\Gamma^{N+1})$.
- ▶ $\rho_{\Gamma_w^N} = w\rho_{\Gamma^N} + \frac{N(1-w)}{N+1}\rho_{\Gamma^{N+1}}$
- ▶ Proposition : L'ensemble des densités est toujours \mathcal{I}_N .

Apparition de la densité dans l'énergie

Le terme d'énergie provenant du potentiel extérieur se réécrit :

$$\text{Tr}(V\Gamma_w^N) = \int v\rho_{\Gamma_w^N}$$

Méthode "constrained search"

En isolant l'énergie du potentiel extérieur on peut réécrire le problème électronique N -centré :

$$E_w^N(v) = \inf_{\Gamma_w^N} \left\{ \text{Tr}[(T + W)\Gamma_w^N] + \int v\rho_{\Gamma_w^N} \right\} = \inf_{\rho \in \mathcal{I}_N} \left\{ F_w^N(\rho) + \int v\rho \right\},$$

où l'on a défini la fonctionnelle universelle N -centrée :

$$F_w^N(\rho) = \inf_{\rho_{\Gamma_w^N} = \rho} \{ \text{Tr}[(T + W)\Gamma_w^N] \}.$$

Systèmes non-interagissants

- ▶ En négligeant l'interaction interelectronique on saurait résoudre le problème électronique de façon directe.
- ▶ On peut reprendre la construction qui précède dans ce cadre :

$$H_0 = T + V$$

$$E_{0,w}^N(v) = \inf_{\rho \in \mathcal{I}_N} \left\{ F_{0,w}^N(\rho) + \int v\rho \right\}$$

$$F_{0,w}^N = \inf_{\rho_{\Gamma_w}^N = \rho} \{ \text{Tr}[T\Gamma_w^N] \}$$

Approche Kohn-Sham²

Trouver un potentiel v_{KS} tel que

$$\underset{\mathcal{I}_N}{\text{argmin}} \left\{ F_{0,w}^N(\rho) + \int v_{KS}\rho \right\} = \underset{\mathcal{I}_N}{\text{argmin}} \left\{ F_w^N(\rho) + \int v\rho \right\}$$

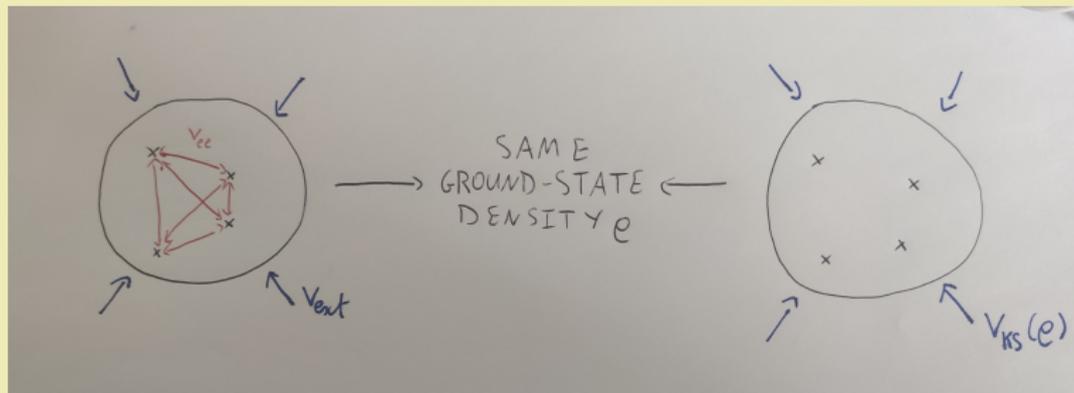
²W.Kohn and L.J.Sham, Self consistent equations including exchange and correlation effects. Physical review, 1965.

Approche Kohn-Sham

Trouver un potentiel v_{KS} tel que

$$\operatorname{argmin}_{\mathcal{I}_N} \left\{ F_{0,w}^N(\rho) + \int v_{KS} \rho \right\} = \operatorname{argmin}_{\mathcal{I}_N} \left\{ F_w^N(\rho) + \int v \rho \right\}$$

Schématisation de la méthode Kohn-Sham



L'énergie comme "transformée de Legendre" de F^N

- ▶ Transformée de Legendre d'une fonction $f : X \rightarrow \mathbb{R}$:

$$f^*(x^*) = \sup_{x \in X} \{ \langle x, x^* \rangle - f(x) \}, \quad \forall x^* \in X^*$$

- ▶ Apparaît directement en DFT :

$$E_w^N(v) = \inf_{\rho} \left\{ F_w^N(\rho) + \int v \rho \right\} = -F_w^{N*}(-v).$$

Dualité fonctionnelle/énergie

- ▶ Théorème : F_w^N est convexe, semi-continue inférieurement.
- ▶ Corrolaire : Relations de dualité entre E_w^N et F_w^N :

$$E_w^N(v) = \inf_{\rho} \left\{ F_w^N(\rho) + \int v \rho \right\} := F_w^{N\wedge}(v)$$

$$F_w^N(\rho) = \sup_v \left\{ E_w^N(v) - \int v \rho \right\} := E_w^{N\vee}(\rho)$$

Lemme fondamental

Si $\rho_n \rightarrow \rho$ dans L^1 alors il existe un ensemble Γ_w^N tel que $\rho_{\Gamma_w^N} = \rho$ et :

$$\text{Tr}[(T + W)\Gamma_w^N] \leq \liminf_n F_w^N(\rho_n).$$

Conséquences

- ▶ Semicontinuité inférieure de F_w^N
- ▶ L'infimum définissant F_w^N est un minimum :

$$F_w^N(\rho) = \inf_{\rho_{\Gamma_w^N} = \rho} \{\text{Tr}[(T + W)\Gamma_w^N]\}$$

- ▶ Une densité d'état fondamental $\rho_0 = \text{argmin} \{F_w^N(\rho) + \int v\rho\}$ est la densité d'un état fondamental pour le potentiel v .

Caractérisation de l'état fondamental par les sous-différentiels

Les sous-différentiel $\partial^{\vee} f(x)$ et sur-différentiel $\partial^{\wedge} f(x)$ sont définis par :

$$\partial^{\vee} f(x) = \{x^* \mid \forall y, f(y) - f(x) \geq \langle x^*, y - x \rangle\}$$

$$\partial^{\wedge} f(x) = \{x^* \mid \forall y, f(y) - f(x) \leq \langle x^*, y - x \rangle\}$$

Ils fournissent la caractérisation :

$$\rho = \operatorname{argmin}_{\rho} \left\{ F_w^N(\rho) + \int v \rho \right\} \Leftrightarrow -v \in \partial^{\vee} F_w^N(\rho) \Leftrightarrow \rho \in \partial^{\wedge} E_w^N(v)$$

Reformulation de la méthode Kohn-Sham

- ▶ On recherche $\rho \in \partial^\wedge E_w^N(v)$.
- ▶ Objectif : déterminer $v_{KS}(\rho)$ tel que $-v_{KS}(\rho) \in \partial^\vee F_{0,w}^N(\rho)$
- ▶ Problème d'existence (ouvert) : quand a-t-on $\partial^\vee F_w^N(\rho) \cap \partial^\vee F_{0,w}^N(\rho) \neq \emptyset$?
- ▶ Une proposition heuristique pour le choix de v_{KS} :

$$-v \in \partial^\vee F_w^N(\rho) \Leftrightarrow -v \in \partial^\vee F_{0,w}^N(\rho) + \frac{d}{d\rho}(F_w^N - F_{0,w}^N)(\rho)$$

$$v_{KS}(\rho) = v + \frac{d}{d\rho}(F_w^N - F_{0,w}^N)(\rho)$$

Régularisation de Moreau-Yosida

- ▶ Si F, F_0 étaient différentiables l'existence de v_{KS} serait assurée et une forme explicite pourrait être donnée.
- ▶ Idée : rendre les fonctionnelles universelles différentiables par la régularisation de Moreau-Yosida :

$${}^\varepsilon f(x) = \inf_{y \in X} \left\{ f(y) + \frac{1}{2\varepsilon} \|x - y\|^2 \right\}$$

- ▶ Si X est réflexif, cette transformée permet de rendre une fonction convexe s.c.i différentiable, et se comporte bien vis-à-vis du sur-différentiel de sa transformée concave :

$$\partial({}^\varepsilon f)^\wedge(x^*) = \partial f^\wedge(x^*) - \varepsilon x^*.$$

Application aux fonctionnelles universelles

- ▶ L'espace $L^1 \cap L^3$ n'est pas réflexif, mais est inclus dans L^2 qui l'est.
- ▶ Expression de l'énergie inchangée :

$$E_w^N(v) = \inf \left\{ F_w^N(\rho) + \int v\rho \mid \rho \in L^2(\mathbb{R}^3) \right\}$$

- ▶ Dualité non garantie, on doit se résoudre à travailler avec une nouvelle fonctionnelle universelle (généralisée) :

$$\bar{F}_w^N(\rho) = \sup \left\{ E_w^N(v) - \int v\rho \mid v \in L^2(\mathbb{R}^3) \right\}$$

Méthode Kohn-Sham généralisée :

En mettant à profit les propriétés de la transformée de Moreau Yosida et de dualité entre fonctionnelle généralisée et énergie on peut écrire :

$$-v \in \partial \overline{F}_w^N(\rho) \Leftrightarrow -v_{KS}(\rho) \in \partial \overline{F}_{0,w}^N(\rho + \varepsilon(v_{KS}(\rho) - v))$$

Le potentiel Kohn Sham prend ici la forme :

$$v_{KS}(\rho) = v + \nabla(\varepsilon \overline{F}_w^N - \varepsilon \overline{F}_{0,w}^N)(\rho - \varepsilon v)$$

- ▶ La densité ρ recherchée est celle d'un système noninteragissant soumis à $v_{KS}(\rho)$ à soustraction de $\varepsilon(v_{KS}(\rho) - v)$ près.
- ▶ Apporte des éléments de réponse a propos de l'existence d'un système Kohn-Sham, mais pas sur sa résolution

Motivation

- ▶ L'énergie d'ensemble n'est pas une quantité physique d'intérêt
- ▶ On voudrait des informations sur des différences d'énergie, obtenues par dérivation :

$$\frac{dE_w^N(v)}{dw} = E^N(v) - \frac{N}{N+1} E^{N+1}(v) = \Omega(v)$$

- ▶ Intention : obtenir $\Omega(v)$ à partir de l'expression Kohn-Sham de l'énergie :

$$E_w^N(v) = E_{0,w}^N(v_{KS}) + (F_w^N - F_{0,w}^N)(\rho) + \int (v - v_{KS})\rho$$

Fonctionnelle dépendant du poids

On définit la fonction :

$$W_\rho^N : w \mapsto F_w^N(\rho)$$

On fixe ici un potentiel v , un poids α et on choisit $\rho_\alpha \in \partial E_\alpha^N(v)$.

Transformée de Legendre en poids

- ▶ Par dualité, la fonction $W_{\rho_\alpha}^N$ est convexe :

$$W_{\rho_\alpha}^N(w) = \sup_v \left\{ E_w^N(v) - \int v \rho_\alpha \right\}$$

- ▶ On définit la transformée concave

$$\mathcal{E}_{\rho_\alpha}^N(\omega) = \inf_\xi \{ W_{\rho_\alpha}^N(\xi) + \omega \xi \}$$

- ▶ Proposition :-

$$\begin{aligned} \Omega(v) &\in \partial W_{\rho_\alpha}^N(\alpha) \\ \mathcal{E}(-\Omega(v)) &= \frac{N}{N+1} E_{N+1}(v) - \int \rho_\alpha v \end{aligned}$$

Sous-différentiel en poids

- ▶ On considère maintenant une famille de potentiels $-v_w \in \partial^V F_w^{N,+}(\rho_\alpha)$.
- ▶ Proposition (soumise à des hypothèses fortes) :

$$\partial W_{\rho_\alpha}^N(\alpha) \subset \left[\sup_{\beta < \alpha} \Omega(v_\beta), \inf_{\beta > \alpha} \Omega(v_\beta) \right],$$

Récapitulatif

On a obtenu :

$$\Omega(v_\alpha) \in \partial W_{\rho_\alpha}^N(\alpha) \subset \left[\sup_{\beta < \alpha} \Omega(v_\beta), \inf_{\beta > \alpha} \Omega(v_\beta) \right]$$

Présentation du modèle

- ▶ Modèle extrêmement simplifié visant à reproduire les caractéristiques principales d'un système électronique
- ▶ 2 sites spatiaux pouvant chacun être occupés par deux électrons
- ▶ Production d'énergie t en déplaçant un électron d'un site à un autre
- ▶ Energie d'interaction U produite quand un site est occupé par deux électrons
- ▶ Potentiel v_1, v_2 produit par l'occupation du site 1, du site 2.
- ▶ Analogie de la densité : couple (n_1, n_2) des nombres d'occupation des sites
- ▶ Analogie des potentiels : couple de réels (v_1, v_2) .

Formulations matricielles

► Pour un électron : $HD_1(v_1, v_2) = \begin{pmatrix} v_1 & 0 & -t & 0 \\ 0 & v_1 & 0 & -t \\ -t & 0 & v_2 & 0 \\ 0 & -t & 0 & v_2 \end{pmatrix}$

► Pour deux électrons : $HD_2(v_1, v_2) = \begin{pmatrix} U + 2v_1 & 0 & -t & t & 0 & 0 \\ 0 & v_1 + v_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -t & 0 & v_1 + v_2 & 0 & 0 & -t \\ t & 0 & 0 & v_1 + v_2 & 0 & t \\ 0 & 0 & 0 & 0 & v_1 + v_2 & 0 \\ 0 & 0 & -t & t & 0 & U + 2v_2 \end{pmatrix}$

► Pour trois électrons : $HD_3(v_1, v_2) = \begin{pmatrix} U + 2v_1 + v_2 & 0 & t & 0 \\ 0 & U + 2v_1 + v_2 & 0 & t \\ t & 0 & U + 2v_2 + v_1 & 0 \\ 0 & t & 0 & U + 2v_2 + v_1 \end{pmatrix}$

Energie et fonctionnelle universelle

- ▶ Energie $\varepsilon_k(v_1, v_2)$ plus petite valeur propre de $HD_k(v_1, v_2)$, expressions analytiques connues
- ▶ Fonctionnelle universelle :

$$f_k(n_1, n_2) = \sup_{v_1, v_2 \in \mathbb{R}} \{ \varepsilon_k(v_1, v_2) - n_1 v_1 - n_2 v_2 \}$$

- ▶ $\text{Dom}(f_2) = \{ (n_1, n_2) \in [0, 2]^2 \mid n_1 + n_2 = 2 \}$
- ▶ $\text{Dom}(f_3) = \{ (n_1, n_2) \in [1, 2]^2 \mid n_1 + n_2 = 3 \}$

Fonctionnelle 2-centrée

- ▶ $f_2^\xi(n_1, n_2) = \sup_{v_1, v_2} \left\{ (1 - \xi)\epsilon^2(v_1, v_2) + \frac{2\xi}{3}\epsilon^3(v_1, v_2) - v_1 n_1 - v_2 n_2 \right\}$
- ▶ $\text{Dom}(f_2^\xi) = \left\{ (n_1, n_2) \in \left[\frac{2\xi}{3}, 2 - \frac{2\xi}{3} \right] \mid n_1 + n_2 = 2 \right\}$ dépend de ξ

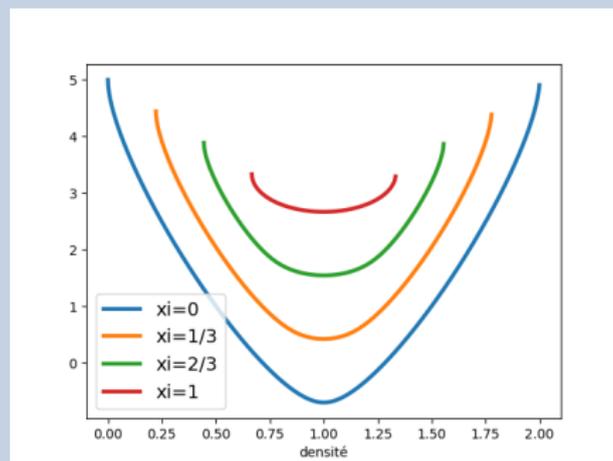


Figure: La fonctionnelle $n \mapsto f_2^\xi(n, 2 - n)$ pour différents choix de ξ .

Modèle “test” adéquat

Le dimère de Hubbard, utile pour visualiser certains aspects de la DFT classique, ne reproduit pas certaines propriétés de la DFT N -centrée, notamment le fait que l'ensemble des densités N -centrées reste le même pour tout choix de poids.

DFT pour les états excités

Analogue dans la forme à la DFT N -centrée, on cherche cette fois à mélanger états fondamentaux et premiers états excités, à nombre d'électrons N fixé. La fonctionnelle universelle obtenue par “constrained search” n'est plus convexe et une construction alternative de la théorie doit être mise en oeuvre.

Merci de votre attention !