

Programme 2011 - Bourses de thèse cofinancées

CNRSL - Ecole des Ponts ParisTech

(Contact CNRS libanais: Dr Charles Tabet, email : ctabet@cnrs.edu.lb)

Sujet de thèse : Fondements mathématiques et numériques de la méthode des pseudo-potentiels

Directeur de thèse : Eric Cancès (laboratoire d'accueil : Cermics, <http://cermics.enpc.fr/>), email: cances@cermics.enpc.fr

Co-directeur de thèse : Ayman Kashmar (UL) ayman.kashmar@liu.edu.lb, Ayman Mourad (UL) ayman_imag@yahoo.fr

Présentation détaillée du sujet

Mots clés : EDP elliptiques non-linéaires, problèmes aux valeurs propres non linéaire, contrôle optimal, éléments finis, théorie de la fonctionnelle de la densité.

La méthode des pseudo-potentiels [6] est utilisée dans la quasi-totalité des calculs de structures électroniques en phase condensée (voir [3] pour une introduction mathématique au calcul de structures électroniques). L'idée sous-jacente est de remplacer les électrons de coeur des atomes, qui ne jouent presque aucun rôle dans les propriétés chimiques du matériau, par un potentiel effectif appelé *pseudo-potentiel*. Si les fondements physico-chimiques de cette approche semblent clairs, ses fondements mathématiques n'ont pas encore été explorés à ce jour [4]. L'objet de cette thèse est d'initier l'étude mathématique et numérique de la méthode des pseudo-potentiels.

Dans un premier temps, on pourra considérer un système modèle comprenant deux noyaux de charge Z situés aux points 0 et R de l'espace physique \mathbb{R}^3 et trois électrons de spin up, et remplacer le modèle de Kohn-Sham usuel [5] par le modèle de Hartree (ceci revient à supprimer le terme d'échange-corrélation).

L'état électronique fondamental du système s'obtient alors en résolvant le problème elliptique aux valeurs propres non-linéaire

$$\left\{ \begin{array}{l} H_{R,\Phi_R} \phi_{i,R} = \epsilon_{i,R} \phi_{i,R} \\ \Phi_R = (\phi_{1,R}, \phi_{2,R}, \phi_{3,R}) \in (H^1(\mathbb{R}^3))^3, \quad \int_{\mathbb{R}^3} \phi_{i,R} \phi_{j,R} = \delta_{ij} \\ \epsilon_{1,R} < \epsilon_{2,R} \leq \epsilon_{3,R} \text{ plus petites valeurs propres de } H_{R,\Phi_R} \\ H_{R,\Phi_R} = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z}{|x|} - \frac{Z}{|x-R|} + \rho_{\Phi_R} \star |\cdot|^{-1} \\ \rho_{\Phi_R}(x) = \sum_{i=1}^3 \phi_{i,R}(x)^2. \end{array} \right. \quad (1)$$

D'un point de vue physique, ρ_{Φ_R} représente la densité électronique de l'état fondamental.

La méthode des pseudo-potentiels consiste à éviter de calculer les états $\phi_{1,R}$ et $\phi_{2,R}$, qui correspondent aux électrons de coeur, et à chercher une approximation de $\phi_{3,R}$ dans $\mathbb{R}^3 \setminus (B(0, r_0) \cup B(R, r_0))$ (où r_0 désigne le rayon de la région de coeur) en résolvant un problème

du type

$$\left\{ \begin{array}{l} \tilde{H}_{R, V_{\text{ps}}, \tilde{\phi}_{R, V_{\text{ps}}}} \tilde{\phi}_{R, V_{\text{ps}}} = \tilde{\epsilon}_{R, V_{\text{ps}}} \tilde{\phi}_{R, V_{\text{ps}}} \\ \tilde{\phi}_{R, V_{\text{ps}}} \in H^1(\mathbb{R}^3), \quad \int_{\mathbb{R}^3} \tilde{\phi}_{R, V_{\text{ps}}}^2 = 1 \\ \epsilon_{R, V_{\text{ps}}} \text{ plus petite valeur propre de } \tilde{H}_{R, \tilde{\phi}_{R, V_{\text{ps}}}} \\ \tilde{H}_{R, V_{\text{ps}}, \tilde{\phi}_{R, V_{\text{ps}}}} = -\frac{1}{2}\Delta + V_{\text{ps}} + V_{\text{ps}}(\cdot - R) + \tilde{\phi}_{R, V_{\text{ps}}}^2 \star |\cdot|^{-1}, \end{array} \right. \quad (2)$$

où V_{ps} est un pseudopotential (local ou non-local) indépendant de R , qui doit être choisi de façon à optimiser un certain critère.

Soit \mathcal{V}_{ps} la classe des pseudo-potentiels admissibles choisie. On pourra prendre dans un premier temps pour \mathcal{V}_{ps} l'espace des fonctions radiales de classe H^k pour $k \geq 2$, ou un sous-espace de dimension fini de cet espace.

Le pseudo-potential optimal V_{ps}^0 pourra être défini comme un minimiseur sur \mathcal{V}_{ps} d'un certain critère $J(V_{\text{ps}})$:

$$J(V_{\text{ps}}^0) = \inf_{V_{\text{ps}} \in \mathcal{V}_{\text{ps}}} J(V_{\text{ps}}). \quad (3)$$

On pourra prendre par exemple

$$J(V_{\text{ps}}) = \sup_{|R| \geq 2r_0} \min_{\epsilon = \pm 1} \frac{1}{2} \|\tilde{\phi}_{R, V_{\text{ps}}} + \epsilon \phi_{3, R}\|_{H^1(\mathbb{R}^3 \setminus (B(0, r_0) \cup B(R, r_0)))}^2,$$

mais bien d'autres choix sont possibles [6].

Le programme de travail consistera à

1. choisir en concertation avec des physiciens de bons critères J et de bonnes classes \mathcal{V}_{ps} ;
2. effectuer l'étude mathématique du problème (3) pour les choix retenus de J et \mathcal{V}_{ps} ;
3. mettre au point une méthode de discrétisation et de résolution numérique du problème (3) ;
4. effectuer les simulations numériques correspondantes ;
5. rechercher des estimateurs d'erreur pour ce problème, en se basant sur des résultats récents relatifs à l'analyse numérique de problèmes aux valeurs propres non-linéaires [1, 2].

Profil souhaité : le candidat devra avoir un très bon niveau en analyse fonctionnelle, des connaissances de base en analyse numérique (méthode des éléments finis) et une expérience en programmation. Il devra également être intéressé par la recherche interdisciplinaire et plus particulièrement par les applications des mathématiques à la physique, et faire preuve d'autonomie et d'une grande motivation.

References

- [1] E. Cancès, R. Chakir and Y. Maday, *Numerical analysis of nonlinear eigenvalue problems*, *ÉJ. Sci. Comput.* 45 (2010) 90-117.
- [2] E. Cancès, R. Chakir and Y. Maday, *Numerical analysis of the plane-wave discretization of orbital-free and Kohn-Sham models*, soumis à M2AN.
- [3] E. Cancès, M. Defranceschi, W. Kutzelnigg, C. Le Bris and Y. Maday, *Computational quantum chemistry: a primer*, in: *Handbook of numerical analysis. Volume X: special volume: computational chemistry*, Ph. Ciarlet and C. Le Bris eds (Elsevier, 2003) 3-270.
- [4] E. Cancès, C. Le Bris and P.-L. Lions, *Molecular simulation and related topics: some open mathematical problems*, *Nonlinearity* 21 (2008) T165-T176.
- [5] W. Kohn and L.J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133-A1138.
- [6] N. Troullier and J.L. Martins, *A straightforward method for generating soft transferable pseudopotentials*, *Solid State Comm.* 74 (1990) 613-616.