

# Sur les modèles de type Kohn-Sham avec fonctionnelles d'échange-corrélation LDA et GGA

A. Anantharaman<sup>1,2</sup> & E. Cancès<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> CERMICS, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées et Université Paris Est, 6 & 8 avenue Blaise Pascal, 77455 Marne-la-Vallée Cedex 2, France

<sup>2</sup> INRIA Rocquencourt, Equipe-Projet Micmac, Domaine de Voluceau, B.P. 105, 78153 Le Chesnay Cedex, France

ananthaa@cermics.enpc.fr

**Résumé.** Cet article propose une analyse mathématique de modèles couramment utilisés en calcul de structures électroniques, à savoir les modèles de Kohn-Sham standard et étendu avec fonctionnelles d'échange-corrélation de type LDA et GGA. Après avoir rappelé le cadre général de la théorie de la fonctionnelle de la densité dans lequel s'inscrit ce travail, nous présentons les modèles étudiés ainsi que les résultats d'existence obtenus, puis donnons les grandes lignes des preuves.

**Abstract.** This article is concerned with the mathematical analysis of widely used models in computational chemistry, the so-called standard and extended Kohn-Sham models, in the local density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA) frameworks. After recalling the general background of density functional theory which underlies this work, we present the models we considered and the existence results we obtained, and then give the sketch of the proofs.

## 1 Introduction

Ce travail traite de modèles de chimie quantique utilisés pour calculer les états fondamentaux de structures électroniques (atomes, molécules, solides,...). L'énergie de l'état fondamental d'un système composé de  $M$  noyaux de charge  $z_1, \dots, z_M$  ( $z_k \in \mathbb{N} \setminus \{0\}$  en unités atomiques) et  $N$  électrons est l'infimum du spectre du hamiltonien

$$\widehat{H}_N = \widehat{T} + \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) + \widehat{V}_{ee} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_{\mathbf{r}_i} - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{z_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

où  $\mathbf{r}_i$  et  $\mathbf{R}_k$  sont les positions dans  $\mathbb{R}^3$  du  $i^{\text{ème}}$  électron et du  $k^{\text{ème}}$  noyau respectivement.  $\widehat{T}$  correspond à l'énergie cinétique des électrons,  $V$  au potentiel coulombien d'attraction exercé par les noyaux sur les électrons, et  $\widehat{V}_{ee}$  à la répulsion interélectronique. Sous l'approximation de Born-Oppenheimer, les positions des noyaux sont fixes et on s'intéresse seulement au mouvement des électrons.

L'opérateur  $\widehat{H}_N$  agit sur l'espace des états du système, décrit en mécanique quantique par des fonctions d'onde  $\Psi$  à  $2N$  variables ( $N$  variables de position et  $N$  variables de spin), normalisées et antisymétriques par rapport à la permutation de deux électrons (ceux-ci étant des fermions). Calculer l'énergie du fondamental revient donc à calculer l'infimum de  $E(\Psi) = \langle \Psi | \widehat{H}_N | \Psi \rangle$  sur l'espace des fonctions d'onde.

En pratique, cette approche par fonctions d'onde n'est pas utilisée pour des systèmes comprenant un grand nombre d'électrons. En effet, représenter numériquement une fonction d'onde à  $N$  variables d'espace avec  $N$  grand serait trop coûteux. Ceci donne tout son intérêt au théorème suivant dû à Hohenberg et Kohn, qui est le fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

**Théorème 1 (Hohenberg-Kohn [3]).** *Il existe une fonctionnelle  $F(\rho)$  de la densité électronique  $\rho$  telle que l'énergie  $E_0$  et la densité  $\rho_0$  de l'état fondamental pour  $N$  électrons en présence du potentiel externe  $V$  sont données par*

$$E_0 = \min_{\rho} \left\{ F(\rho) + \int_{\mathbb{R}^3} \rho V \right\}$$

où la minimisation est réalisée sur l'ensemble des densités  $\rho$  telles que  $\rho \geq 0$  et  $\int_{\mathbb{R}^3} \rho = N$ .

$F$  est universelle et ne dépend pas du potentiel  $V$  créé par les noyaux. On peut dès lors, en théorie, calculer l'état fondamental d'un système en considérant uniquement la densité électronique en lieu et place des fonctions d'onde. Cependant il n'existe pas d'expression de  $F$  exploitable en pratique, et il faut utiliser des approximations. Dans [4], Kohn et Sham ont proposé une méthode pour calculer  $F$  de manière approchée.  $F$  est décomposé en trois termes

$$F(\rho) = T_{KS}(\rho) + J(\rho) + E_{xc}(\rho)$$

où  $T_{KS}$  est une approximation de l'énergie cinétique calculée à l'aide d'un petit sous-ensemble de fonctions d'onde,  $J$  est la composante classique de la répulsion interélectronique et  $E_{xc}$  est une fonctionnelle dite d'échange-corrélation qui porte l'erreur faite sur les deux termes précédents. L'effort de modélisation se concentre sur  $E_{xc}$ .

L'approche de Kohn et Sham a permis de faire de la théorie de la fonctionnelle de la densité un outil de calcul efficace en pratique. Depuis 40 ans, un grand nombre de modèles de type Kohn-Sham ont été proposés, différant par la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}$ . Nous nous sommes intéressés à deux modèles très répandus, dans le but de prouver que le problème de minimisation du théorème 1 est bien posé. Nous détaillons ces modèles et les résultats obtenus dans la section suivante.

## 2 Modèles étudiés et résultats

### 2.1 Modèles Kohn-Sham standard et étendu, LDA et GGA

Pour simplifier l'exposé, nous ne tenons pas compte de la variable spin. Ceci implique que l'on considère un nombre pair  $N = 2N_p$  d'électrons qui « vont par paires ». Le modèle de Kohn-Sham standard s'écrit alors sous la forme du problème de minimisation suivant

$$I_N^{\text{KS}} = \inf \left\{ \sum_{i=1}^{N_p} \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \varphi_i|^2 + \int_{\mathbb{R}^3} \rho_{\Phi} V + J(\rho_{\Phi}) + E_{xc}(\rho_{\Phi}), \right. \\ \left. \Phi = (\varphi_1, \dots, \varphi_{N_p}) \in (H^1(\mathbb{R}^3))^{N_p}, \quad \int_{\mathbb{R}^3} \varphi_i \varphi_j = \delta_{ij}, \quad \rho_{\Phi} = 2 \sum_{i=1}^{N_p} |\varphi_i|^2 \right\} \quad (1)$$

Le modèle de Kohn-Sham étendu consiste en une variante de (1) dans laquelle la minimisation a lieu non sur des fonctions mais sur des opérateurs, résultant en le problème suivant

$$I_N^{\text{EKS}} = \inf \left\{ \text{Tr}(-\Delta \gamma) + \int_{\mathbb{R}^3} \rho_{\gamma} V + J(\rho_{\gamma}) + E_{xc}(\rho_{\gamma}), \right. \\ \left. \gamma \in \mathcal{S}(L^2(\mathbb{R}^3)), \quad 0 \leq \gamma \leq 1, \quad \text{Tr}(\gamma) = N_p, \quad \text{Tr}(-\Delta \gamma) < \infty, \quad \rho_{\gamma}(\mathbf{r}) = 2\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}) \right\} \quad (2)$$

où  $\mathcal{S}(L^2(\mathbb{R}^3))$  désigne l'ensemble des opérateurs auto-adjoints bornés sur  $L^2(\mathbb{R}^3)$  et  $\text{Tr}$  la trace d'un opérateur. En notant  $\mathcal{E}(\gamma) = \text{Tr}(-\Delta \gamma) + \int_{\mathbb{R}^3} \rho_{\gamma} V + J(\rho_{\gamma}) + E_{xc}(\rho_{\gamma})$ , remarquons que (1) peut se réécrire en termes d'opérateurs sous la forme

$$I_N^{\text{KS}} = \inf \{ \mathcal{E}(\gamma), \quad \gamma \in \mathcal{P}_{N_p} \} \quad (3)$$

où

$$\mathcal{P}_{N_p} = \{\gamma \in \mathcal{S}(L^2(\mathbb{R}^3)) \mid \gamma^2 = \gamma, \text{Tr}(\gamma) = N_p, \text{Tr}(-\Delta\gamma) < \infty\}$$

Le problème (2) correspond donc à une minimisation sur un ensemble qui est l'enveloppe convexe de l'ensemble de minimisation du problème (1). Du point de vue de la chimie, le modèle standard (1) correspond à des nombres d'occupation des niveaux d'énergie entiers, alors que le modèle étendu (2) autorise des nombres d'occupation fractionnaires.

Dans [4], Kohn et Sham ont proposé pour le terme d'échange-corrélation une fonctionnelle dite LDA (Local Density Approximation) qui admet l'expression suivante

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int_{\mathbb{R}^3} g(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (4)$$

où  $\rho^{-1}g(\rho)$  est une approximation de la densité d'échange-corrélation pour un gaz uniforme d'électrons de densité  $\rho$ . Dans les années 80, des améliorations ont été proposées (voir par exemple [5]), donnant naissance aux fonctionnelles d'échange-corrélation de type GGA (Generalized Gradient Approximation) de la forme

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int_{\mathbb{R}^3} h(\rho(\mathbf{r}), \frac{1}{2}|\nabla\sqrt{\rho(\mathbf{r})}|^2) d\mathbf{r} \quad (5)$$

Les modèles (1) et (2) avec fonctionnelles d'échange-corrélation LDA (4) et GGA (5) étant très utilisés pour le calcul de structures électroniques, nous avons cherché à déterminer sous quelles conditions sur les fonctions  $g$  et  $h$  ils sont bien posés, au sens où ils admettent un minimiseur. A notre connaissance, il existe très peu de résultats mathématiques sur ce type de modèles, le principal étant l'existence d'un minimiseur pour le modèle LDA standard (1) et (4) établie par Le Bris dans [6].

## 2.2 Résultats

Nous commençons par donner les hypothèses sur les fonctions  $g$  et  $h$  sous lesquelles nos résultats sont vrais.

- la fonction  $g$  de (4) est de classe  $C^1$  de  $\mathbb{R}_+$  dans  $\mathbb{R}$ , deux fois dérivable et telle que

$$g(0) = 0 \quad (6)$$

$$g' \leq 0 \quad (7)$$

$$\exists 0 < \beta_- \leq \beta_+ < \frac{2}{3} \quad \text{t.q.} \quad \sup_{\rho \in \mathbb{R}_+} \frac{|g'(\rho)|}{\rho^{\beta_-} + \rho^{\beta_+}} < \infty \quad (8)$$

$$\exists 1 \leq \alpha < \frac{3}{2} \quad \text{t.q.} \quad \limsup_{\rho \rightarrow 0^+} \frac{g(\rho)}{\rho^\alpha} < 0 \quad (9)$$

- la fonction  $h$  de (5) est de classe  $C^1$  de  $\mathbb{R}_+ \times \mathbb{R}_+$  dans  $\mathbb{R}$ , deux fois dérivable par rapport à la seconde variable et telle que

$$h(0, \kappa) = 0, \quad \forall \kappa \in \mathbb{R}_+ \quad (10)$$

$$\frac{\partial h}{\partial \rho} \leq 0 \quad (11)$$

$$\exists 0 < \beta_- \leq \beta_+ < \frac{2}{3} \quad \text{t.q.} \quad \sup_{(\rho, \kappa) \in \mathbb{R}_+ \times \mathbb{R}_+} \frac{\left| \frac{\partial h}{\partial \rho}(\rho, \kappa) \right|}{\rho^{\beta_-} + \rho^{\beta_+}} < \infty \quad (12)$$

$$\exists 1 \leq \alpha < \frac{3}{2} \quad \text{t.q.} \quad \limsup_{(\rho, \kappa) \rightarrow (0^+, 0^+)} \frac{h(\rho, \kappa)}{\rho^\alpha} < 0 \quad (13)$$

$$\exists 0 < a \leq b < \infty \quad \text{t.q.} \quad \forall (\rho, \kappa) \in \mathbb{R}_+ \times \mathbb{R}_+, \quad a \leq 1 + \frac{\partial h}{\partial \kappa}(\rho, \kappa) \leq b \quad (14)$$

$$\forall (\rho, \kappa) \in \mathbb{R}_+ \times \mathbb{R}_+, \quad 1 + \frac{\partial h}{\partial \kappa}(\rho, \kappa) + 2\kappa \frac{\partial^2 h}{\partial \kappa^2}(\rho, \kappa) \geq 0 \quad (15)$$

Les conditions (6)-(9) sur la fonctionnelle d'échange-corrélation LDA ne sont pas restrictives, et sont vérifiées par la fonctionnelle LDA originellement proposée par Kohn et Sham  $\left(g(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{4}{3}}\right)$  ainsi que par toutes les fonctionnelles couramment utilisées (avec  $\alpha = \frac{4}{3}$  et  $\beta_- = \beta^+ = \frac{1}{3}$ ). En ce qui concerne le cas GGA, nous avons vérifié numériquement que les conditions (10)-(15) sont satisfaites par la fonctionnelle PZ81 définie dans [8]. Nos résultats principaux sont les deux théorèmes suivants.

**Théorème 2 (Modèle KS-LDA étendu).** *On suppose que  $Z \geq N = 2N_p$  (système neutre ou de charge positive) et que la fonction  $g$  vérifie (6)-(9). Alors le modèle Kohn-Sham LDA étendu (2) avec  $E_{xc}$  donné par (4) admet un minimiseur  $\gamma_0$ . De plus,  $\gamma_0$  satisfait l'équation d'Euler*

$$\gamma_0 = \chi_{(-\infty, \epsilon_F)}(H_{\rho_{\gamma_0}}) + \delta \quad (16)$$

pour un  $\epsilon_F \leq 0$ , avec

$$H_{\rho_{\gamma_0}} = -\frac{1}{2}\Delta + V + \rho_{\gamma_0} \star |\mathbf{r}|^{-1} + g'(\rho_{\gamma_0}),$$

où  $\chi_{(-\infty, \epsilon_F)}$  est la fonction caractéristique de l'intervalle  $(-\infty, \epsilon_F)$  et où  $\delta \in \mathcal{S}(L^2(\mathbb{R}^3))$  est tel que  $0 \leq \delta \leq 1$  et  $\text{Ran}(\delta) = \text{Ker}(H_{\rho_{\gamma_0}} - \epsilon_F)$ .

**Théorème 3 (Modèle KS-GGA étendu pour les systèmes à deux électrons).** *On suppose que  $Z \geq N = 2N_p = 2$  (système neutre ou de charge positive avec deux électrons) et que la fonction  $h$  vérifie (10)-(15). Alors le modèle Kohn-Sham GGA étendu (2) avec  $E_{xc}$  donné par (5) admet un minimiseur  $\gamma_0$ . De plus,  $\gamma_0 = |\phi\rangle\langle\phi|$  où  $\phi$  est un minimiseur pour le modèle Kohn-Sham standard (1) avec  $N_p = 1$ , vérifiant donc l'équation d'Euler*

$$-\frac{1}{2}\text{div} \left( \left( 1 + \frac{\partial h}{\partial \kappa}(\rho_\phi, |\nabla\phi|^2) \right) \nabla\phi \right) + \left( V + \rho_\phi \star |\mathbf{r}|^{-1} + \frac{\partial h}{\partial \rho}(\rho_\phi, |\nabla\phi|^2) \right) \phi = \epsilon\phi \quad (17)$$

pour un  $\epsilon < 0$ , avec  $\rho_\phi = 2\phi^2$ . De plus,  $\phi \in C^{0,\alpha}(\mathbb{R}^3)$  avec  $0 < \alpha < 1$  et décroît exponentiellement à l'infini. Enfin,  $\phi$  peut-être choisi positif et est un vecteur propre associé à la plus petite valeur propre  $\epsilon$  de l'opérateur auto-adjoint

$$-\frac{1}{2}\text{div} \left( \left( 1 + \frac{\partial h}{\partial \kappa}(\rho_\phi, |\nabla\phi|^2) \right) \nabla\cdot \right) + V + \rho_\phi \star |\mathbf{r}|^{-1} + \frac{\partial h}{\partial \rho}(\rho_\phi, |\nabla\phi|^2).$$

Nous n'avons pu étendre les résultats du théorème 3 au cas général de  $N > 2$  électrons. Ceci est dû à la structure de l'équation d'Euler quasilineaire associée au problème de minimisation, qui est scalaire pour  $N = 2$  mais forme un système que nous ne savons traiter pour  $N > 2$ .

### 3 Eléments de preuve

Nous donnons ici les principaux arguments permettant de prouver les théorèmes 2 et 3. Nous choisissons de considérer le cas GGA, l'idée de la preuve étant la même dans le cas LDA. Puisque nous traitons dans le théorème 3 des systèmes à deux électrons, on montre aisément que le problème se réécrit de la manière suivante

$$I_1 = \inf \left\{ E(\phi), \phi \in H^1(\mathbb{R}^3), \int_{\mathbb{R}^3} |\phi|^2 = 1 \right\} \quad (18)$$

avec

$$E(\phi) = \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla\phi|^2 + \int_{\mathbb{R}^3} \rho_\phi V + J(\rho_\phi) + \int_{\mathbb{R}^3} h(\rho_\phi, |\nabla\phi|^2)$$

et  $\rho_\phi = 2\phi^2$ . On définit, comme il est usuel de le faire dans l'étude des modèles de structures électroniques, la famille de problèmes indexée par  $\lambda \in \mathbb{R}_+$

$$I_\lambda = \inf \left\{ E(\phi), \phi \in H^1(\mathbb{R}^3), \int_{\mathbb{R}^3} |\phi|^2 = \lambda \right\} \quad (19)$$

De plus, on introduit la famille associée de problèmes dits « à l'infini »

$$I_\lambda^\infty = \inf \left\{ E^\infty(\phi), \phi \in H^1(\mathbb{R}^3), \int_{\mathbb{R}^3} |\phi|^2 = \lambda \right\}$$

avec

$$E^\infty(\phi) = \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla\phi|^2 + J(\rho_\phi) + \int_{\mathbb{R}^3} h(\rho_\phi, |\nabla\phi|^2)$$

On est alors en mesure de prouver, sous les hypothèses (10)-(15), les lemmes suivants.

**Lemme 1.** 1.  $I_0 = I_0^\infty = 0$  et pour tout  $\lambda > 0$ ,  $-\infty < I_\lambda < I_\lambda^\infty < 0$  ;

2. Les fonctions  $\lambda \mapsto I_\lambda$  and  $\lambda \mapsto I_\lambda^\infty$  sont continues et décroissantes ;

3. pour tout  $0 < \mu < \lambda$ ,

$$I_\lambda \leq I_\mu + I_{\lambda-\mu}^\infty. \quad (20)$$

**Lemme 2.** Soit  $0 \leq \mu \leq 1$  et  $(\phi_n)_{n \in \mathbb{N}}$  une suite minimisante pour  $I_\mu$  (respectivement pour  $I_\mu^\infty$ ) qui converge vers  $\phi \in H^1(\mathbb{R}^3)$  faiblement dans  $H^1(\mathbb{R}^3)$ . Si  $\|\phi\|_{L^2(\mathbb{R}^3)}^2 = \mu$ ,  $\phi$  est un minimiseur pour  $I_\mu$  (respectivement pour  $I_\mu^\infty$ ).

Le lemme 2 implique que s'il existe une suite minimisante pour (18) relativement compacte dans  $L^2(\mathbb{R}^3)$ , sa limite est un minimiseur de (18). Il s'agit donc d'exhiber une telle suite. A cette fin, on considère une suite d'Ekeland ([2]) qui vérifie

$$\forall n \in \mathbb{N}, \quad \phi_n \in H^1(\mathbb{R}^3) \quad \text{et} \quad \int_{\mathbb{R}^3} \phi_n^2 = 1 \quad (21)$$

$$\lim_{n \rightarrow +\infty} E(\phi_n) = I_1 \quad (22)$$

$$\lim_{n \rightarrow +\infty} E'(\phi_n) + \theta_n \phi_n = 0 \quad \text{dans} \quad H^{-1}(\mathbb{R}^3) \quad (23)$$

pour une suite  $\theta_n$  de réels. La condition d'Ekeland (23) se réécrit

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \operatorname{div} \left( \left( 1 + \frac{\partial h}{\partial \kappa}(\rho_{\phi_n}, |\nabla \phi_n|^2) \right) \nabla \phi_n \right) + \left( V + \rho_{\phi_n} \star |\mathbf{r}|^{-1} + \frac{\partial h}{\partial \rho}(\rho_{\phi_n}, |\nabla \phi_n|^2) \right) \phi_n + \theta_n \phi_n \\ = \eta_n \quad \text{avec} \quad \eta_n \xrightarrow[n \rightarrow 0]{} 0 \quad \text{dans} \quad H^{-1}(\mathbb{R}^3). \end{aligned} \quad (24)$$

Cette « presque équation d'Euler » quasilinear est la principale différence entre le cas LDA (qui donne une équation semilinear) et le cas GGA.

Pour montrer que  $\phi_n$  est à extraction près relativement compacte dans  $L^2(\mathbb{R}^3)$ , on utilise le lemme de concentration-compacité de Lions.

**Lemme 3 (lemme de concentration-compacité de Lions [7]).** Soit  $\lambda > 0$  et  $(\phi_n)_{n \in \mathbb{N}}$  une suite bornée de  $H^1(\mathbb{R}^3)$  telle que

$$\forall n \in \mathbb{N}, \quad \int_{\mathbb{R}^3} \phi_n^2 = \lambda.$$

Alors on peut extraire de  $(\phi_n)_{n \in \mathbb{N}}$  une sous-suite  $(\phi_{n_k})_{k \in \mathbb{N}}$  telle que l'une des trois conditions suivantes soit vraie :

1. (Compacité) Il existe une suite  $(y_k)_{k \in \mathbb{N}}$  de  $\mathbb{R}^3$ , telle que pour tout  $\epsilon > 0$ , il existe  $R > 0$  tel que

$$\forall k \in \mathbb{N}, \quad \int_{y_k + B_R} \phi_{n_k}^2 \geq \lambda - \epsilon.$$

2. (Evanescence) Pour tout  $R > 0$ ,

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \sup_{y \in \mathbb{R}^3} \int_{y+B_R} \phi_{n_k}^2 = 0.$$

3. (Dichotomie) Il existe  $0 < \delta < \lambda$  et

- une suite  $(y_k)_{k \in \mathbb{N}}$  de points de  $\mathbb{R}^3$ ,
- deux suites croissantes de réels strictement positifs  $(R_{1,k})_{k \in \mathbb{N}}$  et  $(R_{2,k})_{k \in \mathbb{N}}$  telles que

$$\lim_{k \rightarrow \infty} R_{1,k} = \infty \quad \text{et} \quad \lim_{k \rightarrow \infty} R_{2,k} - R_{1,k} = +\infty$$

- deux suites  $(\phi_{1,k})_{k \in \mathbb{N}}$  et  $(\phi_{2,k})_{k \in \mathbb{N}}$  bornées dans  $H^1(\mathbb{R}^3)$   
tels que

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi_{n_k} = \phi_{1,k} \quad \text{sur } y_k + B_{R_{1,k}}, \quad \phi_{n_k} = \phi_{2,k} \quad \text{sur } \mathbb{R}^3 \setminus (y_k + B_{R_{2,k}}) \\ \lim_{k \rightarrow \infty} \int_{\mathbb{R}^3} \phi_{1,k}^2 = \delta, \quad \lim_{k \rightarrow \infty} \int_{\mathbb{R}^3} \phi_{2,k}^2 = \lambda - \delta \\ \lim_{k \rightarrow \infty} \|\phi_{n_k} - (\phi_{1,k} + \phi_{2,k})\|_{L^p(\mathbb{R}^3)} = 0, \quad \lim_{k \rightarrow \infty} \|\phi_{n_k}\|_{L^p(y_k + (B_{R_{2,k}} \setminus \overline{B_{R_{1,k}}}))} = 0 \quad \text{pour } 2 \leq p < 6 \\ \lim_{k \rightarrow \infty} \text{dist}(\text{Supp } \phi_{1,k}, \text{Supp } \phi_{2,k}) = +\infty \\ \liminf_{k \rightarrow \infty} \int_{\mathbb{R}^3} (|\nabla \phi_{n_k}|^2 - |\nabla \phi_{1,k}|^2 - |\nabla \phi_{2,k}|^2) \geq 0. \end{array} \right.$$

On déduit du lemme 3 qu'il suffit de montrer qu'il n'y a ni évanescence ni dichotomie pour la suite d'Ekeland  $\phi_n$  pour pouvoir conclure qu'elle est à extraction près relativement compacte dans  $L^2(\mathbb{R}^3)$ .

On montre que s'il y avait évanescence pour  $\phi_n$ , on aurait  $I_1 \geq 0$ , ce qui contredit le lemme 1. Prouver qu'il ne peut pas y avoir dichotomie est plus compliqué : si cela se produit, alors par application répétée du cas de dichotomie du lemme 3 on obtient un ensemble a priori infini ( $m \in \mathbb{N}$ ) de suites  $(\phi_{m,n})_{n \in \mathbb{N}}$  satisfaisant des équations du type (24). A l'aide des propriétés spectrales de l'opérateur sous-jacent à ces équations, on commence par montrer qu'il ne peut y avoir qu'un nombre fini  $M$  de telles suites. Puis, en construisant une fonction test particulière obtenue par combinaison des limites de ces suites, en estimant son énergie et en utilisant (20), on aboutit à une contradiction. La suite  $\phi_n$  est donc relativement compacte et converge vers un minimiseur de (18).

## Références

1. A. ANANTHARAMAN & E. CANCÈS, On Kohn-Sham models with LDA and GGA exchange-correlation functionals, Preprint disponible sur <http://arxiv.org/abs/0809.5139> (2008).
2. I. EKELAND, Nonconvex minimization problems, *Bulletin of the American Mathematical Society*, **1**, 443-474 (1979).
3. P. HOHENBERG & W. KOHN, Inhomogeneous electron gas, *Physical Review B*, **136**, 864-871 (1964).
4. W. KOHN & L. J. SHAM, *Physical Review A*, **140**, 1133 (1965).
5. D. C. LANGRETH & J. P. PERDEW, Theory of nonuniform electronic systems. I. Analysis of the gradient approximation and a generalization that works, *Physical Review B*, **21**, 5469-5493 (1980).
6. C. LE BRIS, *Quelques problèmes mathématiques en chimie quantique moléculaire*, Thèse de l'Ecole Polytechnique (1993).
7. P.-L. LIONS, The concentration-compactness method in the Calculus of Variations. The locally compact case, Part. I : *Anal. non-linéaire, Ann. IHP*, **1**, 109-145 (1984) — Part. II : *Anal. non-linéaire, Ann. IHP*, **1**, 223-283 (1984).
8. J. P. PERDEW & A. ZUNGER, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Physical Review B*, **23**, 5048-5079 (1981).