

Calculs de structures électroniques

Eric CANCES

CERMICS - Ecole Nationale des Ponts et Chaussées et INRIA

Réunion ACI - Février 2005

1. Approximation de Born-Oppenheimer
2. Classification des méthodes
3. Méthodes de fonctions d'onde
4. Fonctionnelle de la densité (DFT)
5. Discrétisation des modèles de Hartree-Fock et de Kohn-Sham
6. Méthodes de Monte Carlo Quantique (QMC)
7. Reduced Density Matrices (RDM)

1 - Born-Oppenheimer approximation

The Schrödinger equation describes very accurately the behavior of (most of the) molecular systems (of interest) and is parameter free!

$$i \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H \Psi$$

$$\Psi(t; \bar{x}_1, \dots, \bar{x}_M; x_1, \dots, x_N) \in C^0(\text{time}, \mathcal{H}_n \otimes \mathcal{H}_e)$$

$$\mathcal{H}_e = \bigwedge_{i=1}^N L^2(\mathbb{R}^3 \times \text{spin}) \quad \mathcal{H}_n \subset L^2(\mathbb{R}^{3M} \times \text{spin})$$

satisfying some symmetry properties (bosonic / fermionic statistics)

$$H = - \sum_{k=1}^M \frac{1}{2M_k} \Delta_{\bar{x}_k} - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \Delta_{x_i} - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{z_k}{|\bar{x}_k - x_i|} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{1}{|x_i - x_j|} + \sum_{1 \leq k < l \leq M} \frac{z_k z_l}{|\bar{x}_k - \bar{x}_l|}$$

$$\text{Atomic units : } \hbar = m_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1.$$

Unfortunately, this equation can be numerically solved very small systems only.

For instance (Bandrauk et al.),

An H_2^+ ion subjected to a femtosecond laser pulse

$$i\frac{\partial\Psi}{\partial t} = H\Psi + \mathcal{E}(t) \cdot \mathcal{D}\Psi$$

Optimal control of High Harmonic Generation (HHG).

Generally, approximations are used.

Born-Oppenheimer approximation of the full TDSE (mathematical viewpoint)

For simplicity :

$$M = M_1 = \cdots = M_M, \quad \bar{x} = (\bar{x}_1, \cdots, \bar{x}_M) \in \mathbb{R}^{3M}, \quad x = (x_1, \cdots, x_N) \in \mathbb{R}^{3N}$$

The ratio $\varepsilon = \left(\frac{m_e}{M}\right)^{1/2} = \left(\frac{1}{M}\right)^{1/2}$ is small

For Hydrogen : $\varepsilon \simeq 0.02$, for Nitrogen, Carbon or Oxygen : $\varepsilon < 0.005$.

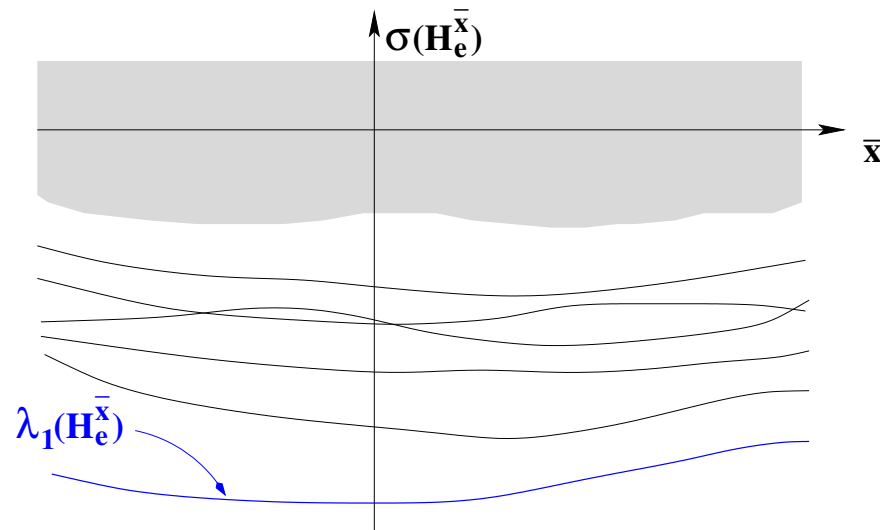
The BO approximation is an asymptotic limit when ε goes to zero in the regime

$$i\varepsilon\partial_t\Psi_\varepsilon = H_\varepsilon\Psi_\varepsilon, \quad \text{with} \quad H_\varepsilon = -\frac{\varepsilon^2}{2}\Delta_{\bar{x}} - \frac{1}{2}\Delta_x + V(\bar{x}, x)$$

Remark : as $|v_n| \sim \varepsilon$, time has to be rescaled as $t \mapsto t/\varepsilon$ in order to obtain a limit of the nuclear trajectory.

Fundamental hypothesis : some part $\sigma^*(H_e^{\bar{x}})$ of the spectrum of $H_e^{\bar{x}} = -\frac{1}{2}\Delta_x + V(\bar{x}, x)$ (acting on \mathcal{H}_e) is isolated from the rest of the spectrum uniformly on $\Lambda \subset \mathbb{R}^{3M}$.

In most applications, $\sigma^*(H_e^{\bar{x}}) = \lambda_1(H_e^{\bar{x}}) := W(\bar{x})$.



$$(H_e^{\bar{x}} \cdot \phi^{\bar{x}})(x) = W(\bar{x}) \cdot \phi^{\bar{x}}(x)$$

The function $\bar{x} \mapsto W(\bar{x})$ is the ground-state potential energy surface (GS-PES).

Some mathematical results :

– Hagedorn (1980, 1988), Hagedorn and Joye (2000)

Semi-classical propagation of nuclear Gaussian wave packets on the GS-PES

– Spohn and Teufel (2001 - for smeared nuclei)

Consider an initial data $\Psi^0(\bar{x}, x) = \chi^0(\bar{x}) \phi^{\bar{x}}(x)$ with χ^0 localized in Λ .

The solution Ψ_ε to the full TDSE

$$i\varepsilon\partial_t\Psi_\varepsilon = -\frac{\varepsilon^2}{2}\Delta_{\bar{x}}\Psi_\varepsilon - \frac{1}{2}\Delta_x\Psi_\varepsilon + V(\bar{x}, x)\Psi_\varepsilon, \quad \Psi_\varepsilon(t=0) = \Psi^0$$

and the function Ψ_ε^{BO} defined by

$$\Psi_\varepsilon^{BO}(t, \bar{x}, x) = \chi_\varepsilon(t, \bar{x}) \phi^{\bar{x}}(x), \quad i\varepsilon\partial_t\chi_\varepsilon = -\frac{\varepsilon^2}{2}\Delta_{\bar{x}}\chi_\varepsilon + W(\bar{x})\chi_\varepsilon, \quad \chi_\varepsilon(t=0) = \chi^0,$$

are such that for ε small enough

$$\forall t \in [0, T/\varepsilon], \quad \|\Psi_\varepsilon(t) - \Psi_\varepsilon^{BO}(t)\|_{L^2} \leq C_{T, \chi^0} \varepsilon$$

T must be such that most of the nuclear density remains in Λ .

In the context of molecular dynamics

$$i \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left(- \sum_{k=1}^M \frac{1}{2M_k} \Delta_{\bar{x}_k} + H_e^{\{\bar{x}_k\}} + \sum_{1 \leq k < l \leq M} \frac{z_k z_l}{|\bar{x}_k - \bar{x}_l|} \right) \Psi$$

$$H_e^{\{\bar{x}_k\}} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \Delta_{x_i} - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{z_k}{|\bar{x}_k - x_i|} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{1}{|x_i - x_j|}$$

Effective potential :

$$W(\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_M) = \lambda_1(H_e^{\{\bar{x}_k\}}) + \sum_{1 \leq k < l \leq M} \frac{z_k z_l}{|\bar{x}_k - \bar{x}_l|}$$

$$\lambda_1(H_e^{\{\bar{x}_k\}}) = \inf \left\{ \langle \psi, H_e^{\{\bar{x}_k\}} \psi \rangle, \quad \psi \in \mathcal{H}_e = \bigwedge_{i=1}^N L^2(\mathbb{R}^3 \times \text{spin}), \quad \|\psi\|_{L^2} = 1 \right\}$$

- Quantum nuclear dynamics

$$i\partial_t\Psi_n = \left(-\sum_{k=1}^M \frac{1}{2M_k} \Delta_{\bar{x}_k} + W(\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_M) \right) \Psi_n, \quad \Psi_n(t, \bar{x}_1, \dots, \bar{x}_M)$$

- Semi-classical nuclear dynamics

Yet another asymptotics : $\hbar \rightarrow 0$ in

$$i\hbar\partial_t\Psi_n = \left(-\sum_{k=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_k} \Delta_{\bar{x}_k} + W(\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_M) \right) \Psi_n,$$

- Classical nuclear dynamics

$$\begin{cases} \frac{d\bar{x}_k}{dt}(t) = \frac{\bar{p}_k(t)}{M_k} \\ \frac{d\bar{p}_k}{dt}(t) = -\nabla_{\bar{x}_k} W(\bar{x}_1(t), \dots, \bar{x}_M(t)) \end{cases}$$

-
- For quantum nuclear dynamics, the quantity of interest is the potential W
 - For classical nuclear dynamics, the quantities of interest are the forces $-\nabla_{\bar{x}_k} W$
 - For semi-classical nuclear dynamics and for computing some properties as well, higher derivatives of W are also needed.

In practice, W is defined by an equality constrained minimization problem and **analytical derivatives** formulae are available.

 Derivatives of functions defined by equality constrained optimization problems

$$W(\bar{x}) = \inf \{ E(\bar{x}, \phi), \quad \phi \in \mathcal{H}, \quad c(\bar{x}, \phi) = 0 \}.$$

We want to compute the derivative of W with respect to the parameter \bar{x} .

$$\begin{aligned} \frac{dW}{d\bar{x}}(\bar{x}_0) &= \left. \frac{d}{d\bar{x}} (E(\bar{x}, \phi(\bar{x}))) \right|_{\bar{x}=\bar{x}_0} \\ &= \frac{\partial E}{\partial \bar{x}}(\bar{x}_0, \phi(\bar{x}_0)) + \langle \nabla_{\phi} E(\bar{x}_0, \phi(\bar{x}_0)), \frac{d\phi}{d\bar{x}}(\bar{x}_0) \rangle \end{aligned}$$

$$\nabla_{\phi} E(\bar{x}_0, \phi(\bar{x}_0)) + \nabla_{\phi} c(\bar{x}_0, \phi(\bar{x}_0))^T \cdot \lambda(\bar{x}_0) = 0 \quad \text{and} \quad \nabla_{\bar{x}} c(\bar{x}_0, \phi(\bar{x}_0)) + \nabla_{\phi} c(\bar{x}_0, \phi(\bar{x}_0)) \cdot \frac{d\phi}{d\bar{x}}(\bar{x}_0) = 0.$$

Therefore

$$\frac{dW}{d\bar{x}}(\bar{x}_0) = \frac{\partial E}{\partial \bar{x}}(\bar{x}_0, \phi(\bar{x}_0)) + \langle \lambda(\bar{x}_0), \frac{\partial c}{\partial \bar{x}}(\bar{x}_0, \phi(\bar{x}_0)) \rangle$$

Knowing $\phi(\bar{x}_0)$ and $\lambda(\bar{x}_0)$ suffices to obtain $\frac{dW}{d\bar{x}}(\bar{x}_0)$: no need to compute $\frac{d\phi}{d\bar{x}}(\bar{x}_0)$.

2 - Classification des méthodes

Ab initio ground state potential : $W(\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_M) = \inf \{ \langle \psi, H_e \psi \rangle, \psi \in \mathcal{W}_N \} + V_{nn}(\{\bar{x}_k\})$

with (no explicit spin variable to simplify)

$$H_e = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \Delta_{x_i} - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{z_k}{|x_i - \bar{x}_k|} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{1}{|x_i - x_j|}$$

$$\mathcal{W}_N = \left\{ \psi \in \bigwedge_{i=1}^N L^2(\mathbb{R}^3), \quad \int_{\mathbb{R}^{3N}} |\psi|^2 = 1, \quad \int_{\mathbb{R}^{3N}} |\nabla \psi|^2 < +\infty \right\}$$

↑

**antisymmetrized
tensor product**

$$\forall p \in \wp_N, \quad \psi(x_{p(1)}, x_{p(2)}, \dots, x_{p(N)}) = \varepsilon(p) \psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad \text{Pauli principle}$$

→ Search for the *fermionic* ground state of the self-adjoint operator $H \sim -\frac{1}{2}\Delta + V$.

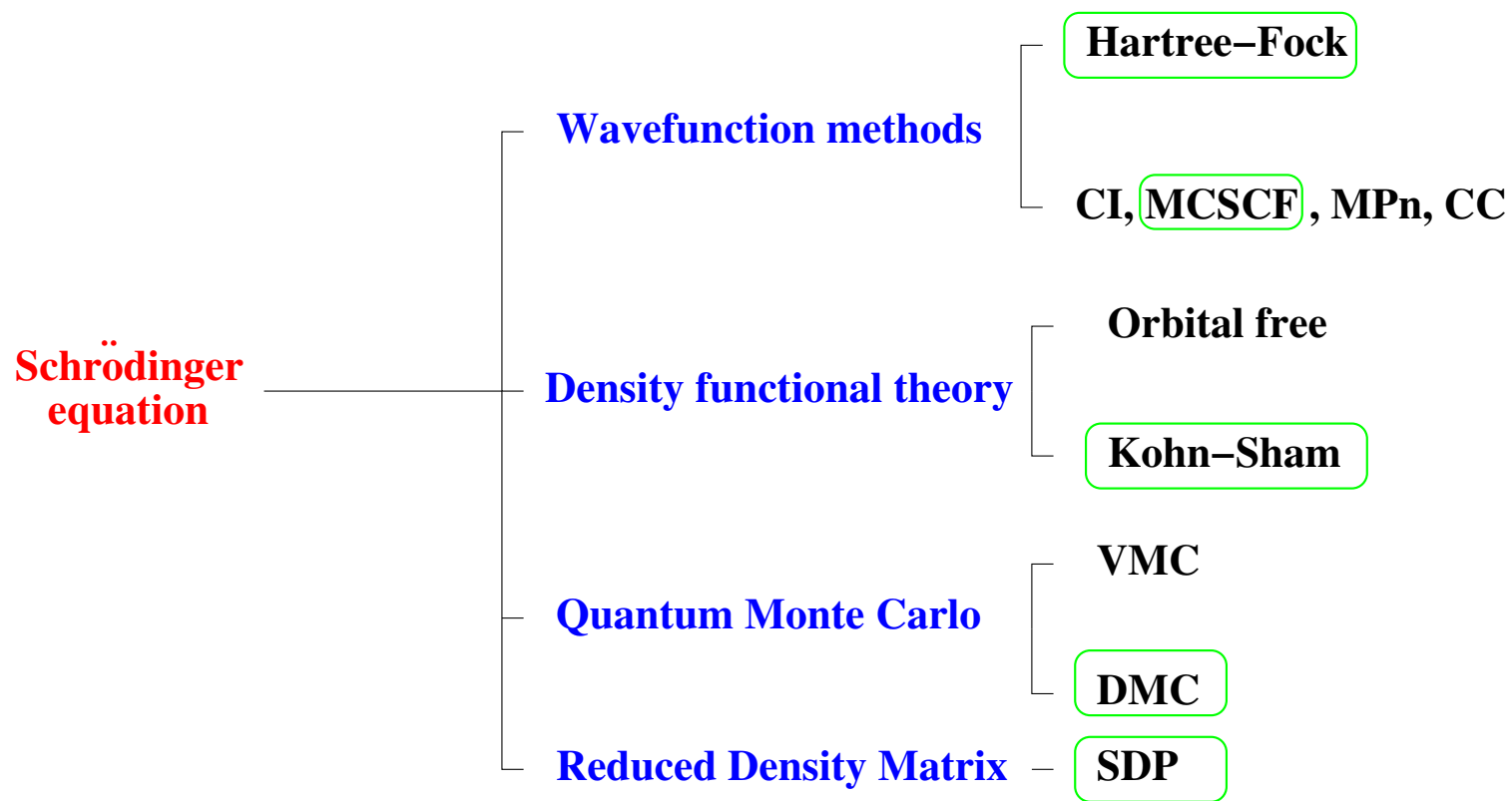
Problems :**1. The huge size of the set**

$$\mathcal{W}_N = \left\{ \psi \in \bigwedge_{i=1}^N L^2(\mathbb{R}^3), \quad \int_{\mathbb{R}^{3N}} |\psi|^2 = 1, \quad \int_{\mathbb{R}^{3N}} |\nabla \psi|^2 < +\infty \right\}$$

2. The search of chemical accuracy

- core electron energies $\sim 1.000 - 1.000.000$ kcal/mol per atom
- covalent chemical bonds ~ 100 kcal/mol
- hydrogen bonds ~ 5 kcal/mol

Surprisingly, it is nevertheless possible to reach **chemical accuracy** even for **large molecular systems** by using “clever” approximations of the Schrödinger equation.



3 - Méthodes de fonctions d'onde

Hartree-Fock approximation

$$E^{GS} = \inf \{ \langle \psi, H_e \psi \rangle, \quad \psi \in \mathcal{W}_N \}$$

The HF method is variational : the **exact** energy $\langle \psi, H_e \psi \rangle$ is minimized on the *subset of \mathcal{W}_N* consisting of **Slater determinants**

$$\left\{ \psi(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \mathbf{det} (\phi_i(x_j)) \quad \phi_i \in H^1(\mathbb{R}^3) \quad \int_{\mathbb{R}^3} \phi_i \phi_j = \delta_{ij} \right\}$$

$$\mathbf{det} (\phi_i(x_j)) \quad \underline{\underline{\mathbf{def}}} \quad \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_1(x_2) & \cdots & \phi_1(x_N) \\ \phi_2(x_1) & \phi_2(x_2) & \cdots & \phi_2(x_N) \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \phi_N(x_1) & \phi_N(x_2) & \cdots & \phi_N(x_N) \end{vmatrix}$$

By rewriting the minimization problem in terms of the ϕ_i , one obtains

$$E^{GS} \simeq \inf \left\{ E^{HF}(\{\phi_i\}), \quad \phi_i \in H^1(\mathbb{R}^3), \quad \int_{\mathbb{R}^3} \phi_i \phi_j = \delta_{ij}, \quad 1 \leq i, j \leq N \right\}$$

$$E^{HF}(\{\phi_i\}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \phi_i|^2 + \int_{\mathbb{R}^3} \rho V + \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(x) \rho(y)}{|x - y|} dx dy - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\tau(x, y)|^2}{|x - y|} dx dy$$

with

$$V = - \sum_{k=1}^M \frac{z_k}{|\cdot - \bar{x}_k|} \quad \tau(x, y) = \sum_{i=1}^N \phi_i(x) \phi_i(y) \quad \rho(x) = \tau(x, x) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(x)|^2.$$

Schrödinger equation



1 function of $3N$ variables



10^{3N}



Hartree-Fock model



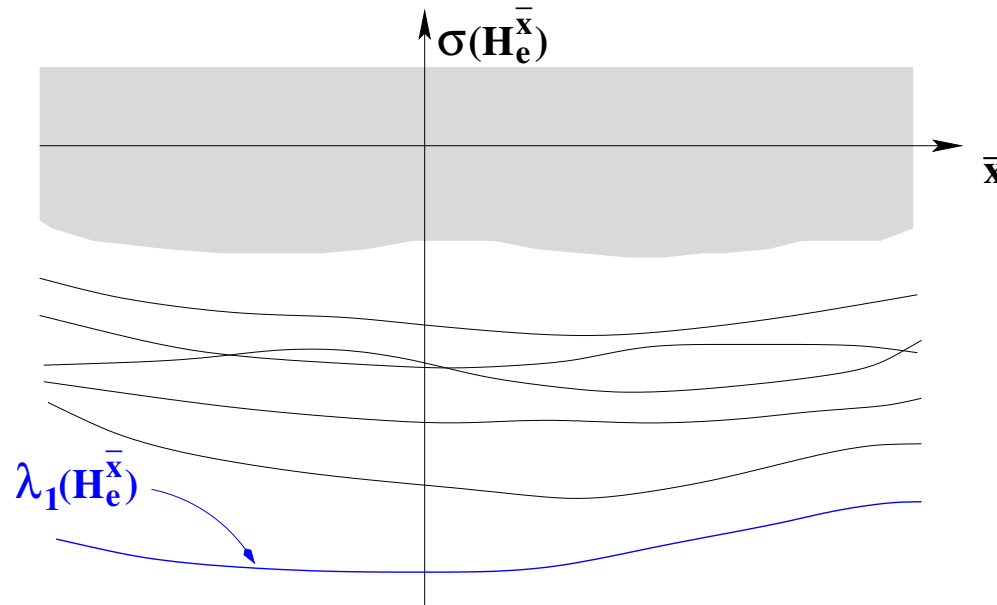
N functions of 3 variables



$N \times 10^3$

**unknowns in a FD scheme
with 10 points per direction**

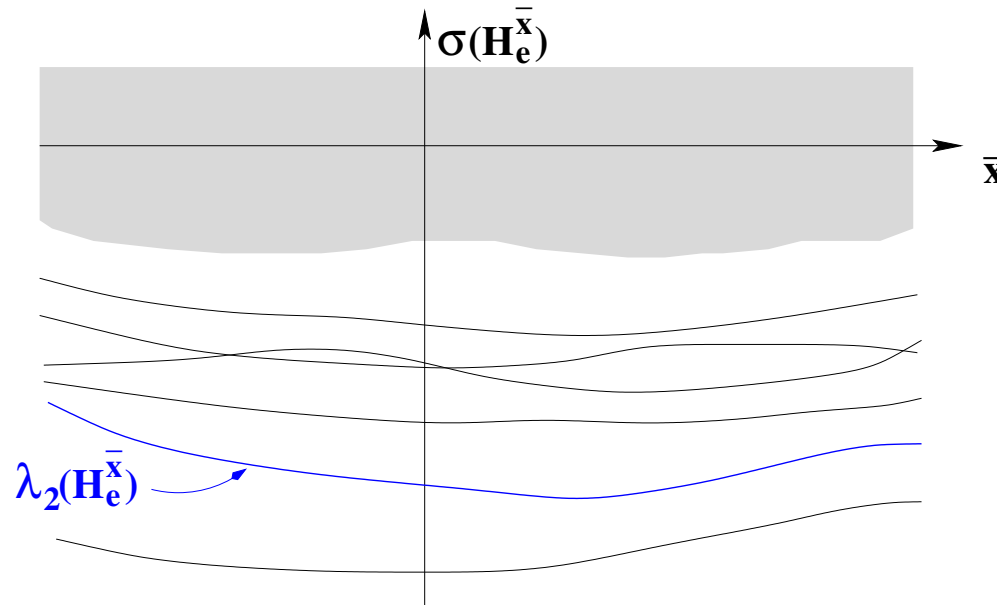
Born-Oppenheimer pour l'état électronique fondamental



$$W(\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_M) = \left\{ \langle \psi, H_e^{\{\bar{x}_k\}} \psi \rangle, \quad \|\psi\|_{L^2} = 1 \right\} + \sum_{1 \leq k < l \leq M} \frac{z_k z_l}{|\bar{x}_k - \bar{x}_l|}$$

$$H_e^{\{\bar{x}_k\}} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \Delta_{x_i} - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{z_k}{|x_i - \bar{x}_k|} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{1}{|x_i - x_j|}$$

Born-Oppenheimer pour un état électronique excité



$$W(\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_M) = \lambda_2(H_e^{\{\bar{x}_k\}}) + \sum_{1 \leq k < l \leq M} \frac{z_k z_l}{|\bar{x}_k - \bar{x}_l|}$$

$$H_e^{\{\bar{x}_k\}} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \Delta_{x_i} - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{z_k}{|x_i - \bar{x}_k|} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{1}{|x_i - x_j|}$$

L'approximation MCSCF est utilisée pour améliorer la qualité de la surface fondamentale (corrélation non-dynamique) mais surtout pour calculer les surfaces excitées.

Fonctions tests MCSCF : $K \geq N$ étant donné

$$\psi_{c,\Phi}(x_1, \dots, x_N) = \sum_{I \subset \llbracket 1, K \rrbracket} c_I \Phi_I(x_1, \dots, x_N)$$

où

$$\forall I = \{i_1 < i_2 < \dots < i_N\} \subset \llbracket 1, K \rrbracket, \quad \Phi_I(x_1, \dots, x_N) = \left[\frac{1}{\sqrt{N!}} \mathbf{det} \left(\phi_{i_j}(x_k) \right) \right]$$

$$\Phi = (\phi_i) \in \left(H^1(\mathbb{R}^3) \right)^K, \quad \int_{\mathbb{R}^3} \phi_i \phi_j = \delta_{ij}$$

$$c = (c_I) \in \mathbb{R}^{\binom{K}{N}}, \quad \sum_{I \subset \llbracket 1, K \rrbracket} c_I^2 = 1$$

On est ainsi amené à considérer la fonctionnelle d'énergie

$$E^{MCSCF}(c, \Phi) = \langle \psi_{c, \Phi}, H_e \psi_{c, \Phi} \rangle = \sum_{I, J \subset [1, K]^2} c_I c_J \langle \Phi_I, H_e \Phi_J \rangle$$

définie sur la variété

$$\mathcal{M}_N^K = \left\{ (c, \Phi) \in S^{\binom{K}{N}-1} \times \mathcal{W}_K \right\}$$

où

$$\mathcal{W}_K = \left\{ \Phi = \{\phi_i\} \in (H^1(\mathbb{R}^3))^K, \quad \int_{\mathbb{R}^3} \phi_i \phi_j = \delta_{ij} \right\}$$

Comment approcher avec ce modèle les états excités de l'hamiltonien à N corps ?

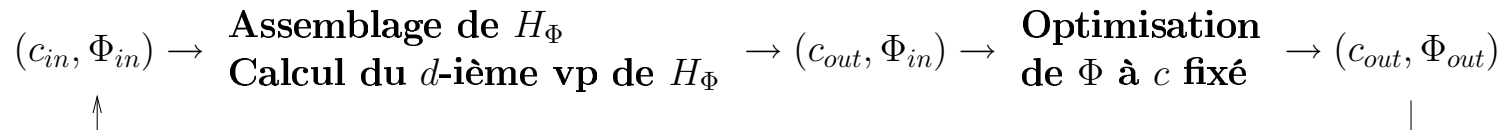
Approche usuelle

$$\tilde{\lambda}_d^K = \min_{\Phi \in \mathcal{W}_K} \lambda_d(H_\Phi)$$

où $\lambda_d(H_\Phi)$ désigne la d -ième plus petite valeur propre de la matrice H_Φ de taille $\begin{pmatrix} K \\ N \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} K \\ N \end{pmatrix}$ définie par

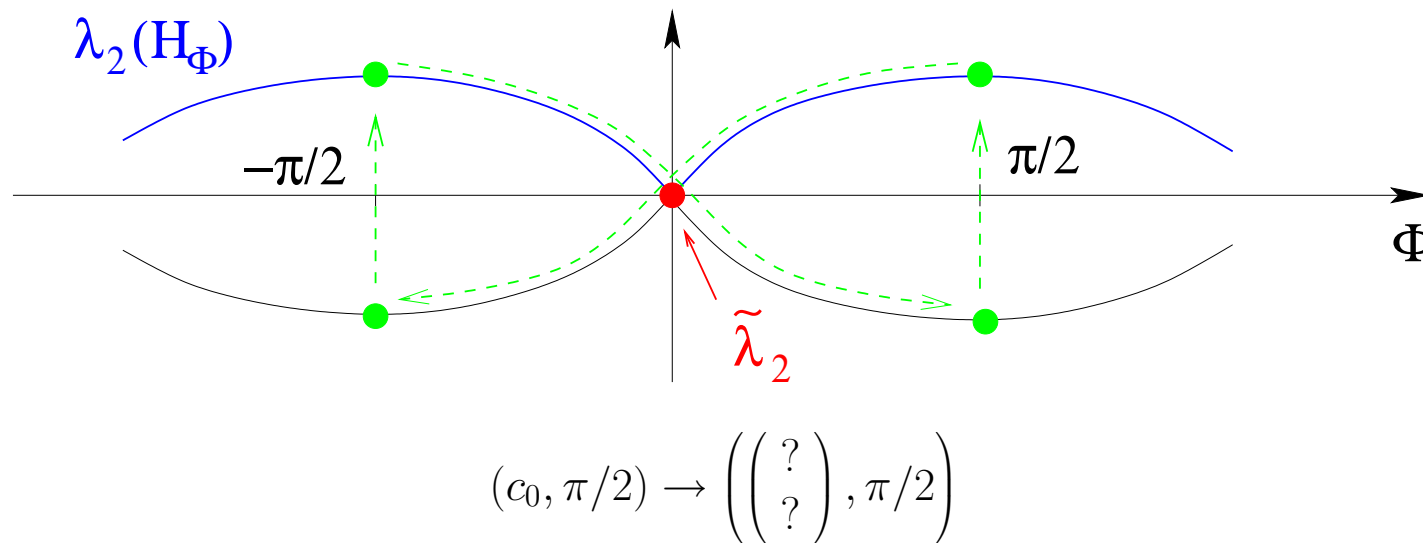
$$[H_\Phi]_{IJ} = \langle \Phi_I, H_e \Phi_J \rangle$$

Algorithme de base :



User's Manual de MOLCAS : *Convergence of the orbital optimization procedure is normally good, but problems can occur in calculations on excited states, especially when several states are close in energy.*

Exemple académique : $H_\Phi = \sin(\Phi) \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$ avec $\Phi \in]-\pi, \pi[$



L'algorithme oscille entre deux états.

Approche proposée par M. Lewin (2003)

$$\lambda_d^K = \inf_{f \in \Theta_d^K} \sup_{(c, \Phi) \in f(S^{d-1})} E^{\text{MCSCF}}(c, \Phi) \quad (\text{Lyustenik-Schnirelmann})$$

où

$$\Theta_d^K = \left\{ f \in C^0(S^{d-1}, \mathcal{M}_N^K) \quad / \quad \forall x \in S^{d-1}, f(x) = (c, \Phi) \Rightarrow f(-x) = (-c, \Phi) \right\}$$

Théorème (M. Lewin 2003). Supposons $Z = \sum z_k \geq N$. Pour tout $d \geq 1$, la suite $(\lambda_d^K)_{K / \binom{K}{N} \geq d}$ est bien définie, croissante et converge vers $\lambda_d(H_e)$ lorsque K tend vers $+\infty$.

Avec H. Galicher et M. Lewin, nous avons développé et implémenté dans un code Scilab un algorithme numérique qui permet de calculer le premier état excité MCSCF à partir de la formule

$$\lambda_2^K = \inf_{f \in \Theta_2^K} \sup_{(c, \Phi) \in f(S^1)} E^{\text{MCSCF}}(c, \Phi)$$

$$\Theta_2^K = \left\{ f \in C^0(S^1, \mathcal{M}_N^K) \quad / \quad \forall x \in S^1, f(x) = (c, \Phi) \Rightarrow f(-x) = (-c, \Phi) \right\}$$

qui s'écrit aussi

$$\lambda_2^K = \inf_{(c_0, \Phi_0) \in \mathcal{M}_N^K} \inf_{g \in \Gamma_{(c_0, \Phi_0)}} \sup_{(c, \Phi) \in g([0,1])} E^{\text{MCSCF}}(c, \Phi)$$

$$\Gamma_{(c_0, \Phi_0)} = \left\{ g \in C^0([0, 1], \mathcal{M}_N^K) \quad / \quad g(0) = (c_0, \Phi_0), \quad g(1) = (-c_0, \Phi_0) \right\}$$

→ Les premiers résultats sont très encourageants.

4 - Fonctionnelle de la densité

Density Functional Theory (DFT)

$$E^{GS} = \inf \{ \langle \psi, H_e \psi \rangle, \quad \psi \in \mathcal{W}_N \}$$

$$H_e = H_0 + \sum_{i=1}^N V(x_i), \quad H_0 = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \Delta_{x_i} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{1}{|x_i - x_j|}, \quad V(x) = - \sum_{k=1}^M \frac{z_k}{|x - \bar{x}_k|}$$

$$\mathcal{W}_N = \left\{ \psi \in \bigwedge_{i=1}^N L^2(\mathbb{R}^3), \quad \int_{\mathbb{R}^{3N}} |\psi|^2 = 1, \quad \int_{\mathbb{R}^{3N}} |\nabla \psi|^2 < +\infty \right\}$$

$$\psi \in \mathcal{W}_N \quad \mapsto \quad \rho(x) = N \int_{\mathbb{R}^{3(N-1)}} |\psi(x, x_2, \dots, x_N)|^2 dx_2 \cdots dx_N \quad \text{electronic density}$$

$$\begin{aligned} E^{GS} &= E^{GS}(V) = \inf_{\psi} \langle \psi, H_e \psi \rangle \\ &= \inf_{\rho} \inf_{\psi \mapsto \rho} \left(\langle \psi, H_0 \psi \rangle + \langle \psi, \left(\sum_{i=1}^N V(x_i) \right) \psi \rangle \right) \\ &= \inf_{\rho} \inf_{\psi \mapsto \rho} \left(\langle \psi, H_0 \psi \rangle + \int_{\mathbb{R}^3} \rho V \right) \\ &= \inf_{\rho} \left(F_{LL}(\rho) + \int_{\mathbb{R}^3} \rho V \right) \end{aligned}$$

Levy-Lieb functional (not the optimal choice from a mathematical viewpoint)

$$E^{GS} = \inf \left\{ F_{LL}(\rho) + \int_{\mathbb{R}^3} \rho V, \quad \rho \in \mathcal{R}_{LL} \right\}$$

$$F_{LL}(\rho) = \inf \{ \langle \psi, H_0 \psi \rangle, \quad \psi \in \mathcal{W}_N, \quad \psi \mapsto \rho \}$$

$F_{LL}(\rho)$ is a “universal” functional of the density (it only depends on N)

$$\mathcal{R}_{LL} = \{ \rho, \quad \exists \psi \in \mathcal{W}_N, \quad \psi \mapsto \rho \} = \{ \rho \geq 0, \quad \sqrt{\rho} \in H^1(\mathbb{R}^3), \quad \int_{\mathbb{R}^3} \rho = N \}$$

Problem : no easy-to-compute expression of $F_{LL}(\rho)$ is known.

Kohn-Sham approach

1. For a model system consisting of N *non interacting* electrons, the density functional reads

$$T(\rho) \simeq \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \phi_i|^2, \quad \phi_i \in H^1(\mathbb{R}^3) \quad \int_{\mathbb{R}^3} \phi_i \phi_j = \delta_{ij} \quad \sum_{i=1}^N |\phi_i|^2 = \rho \right\}$$

2. For a classical charge distribution of density ρ , the Coulomb interaction reads

$$J(\rho) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(x) \rho(y)}{|x - y|} dx dy$$

3. Let us decompose the density functional into

$$F_{LL}(\rho) = T_s(\rho) + J(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad \text{where} \quad E_{xc}(\rho) \stackrel{\text{def}}{=} F_{LL}(\rho) - T_s(\rho) - J(\rho)$$

and approximate the **exchange-correlation energy** $E_{xc}(\rho)$ which is a “small” correction term.

Exchange-correlation functional

$$|E_{xc}(\rho)| \ll J(\rho) < T_s(\rho)$$

$E_{xc}(\rho)$ can be approximated by

$$E_{xc}(\rho) \simeq \int_{\mathbb{R}^3} e_{xc}(\rho(x)) dx$$

where $e_{xc}(\bar{\rho})$ is the exchange-correlation energy density in a homogeneous electron gas of density $\bar{\rho}$.

→ **Local Density Approximation (LDA)**

LDA can be “improved” by taking into account the local inhomogeneities of ρ

→ **Generalized Gradient Approximation (GGA)**

or by using explicitly the Kohn-Sham orbitals in the calculation of E_{xc}

→ **τ -GGA, hybrid functionals**

By rewriting the minimization problem in terms of the ϕ_i , one obtains

$$E^{GS} \simeq \inf \left\{ E^{KS}(\{\phi_i\}), \quad \phi_i \in H^1(\mathbb{R}^3), \quad \int_{\mathbb{R}^3} \phi_i \phi_j = \delta_{ij}, \quad 1 \leq i, j \leq N \right\}$$

$$E^{KS}(\{\phi_i\}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \phi_i|^2 + \int_{\mathbb{R}^3} \rho V + \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(x) \rho(y)}{|x - y|} dx dy + \int_{\mathbb{R}^3} e_{xc}(\rho(x)) dx$$

with

$$V = - \sum_{k=1}^M \frac{z_k}{|\cdot - \bar{x}_k|} \quad \rho(x) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(x)|^2.$$

5 - Discrétisation de HF et KS

Although obtained by totally different approaches, the **Hartree-Fock** and the **Kohn-Sham** models have formally the **same mathematical structure**.

Hartree-Fock

Kohn-Sham

$$E^{GS} \simeq \inf \left\{ E^{HF}(\{\phi_i\}), \quad \{\phi_i\} \in \Phi \right\}$$

$$E^{GS} \simeq \inf \left\{ E^{KS}(\{\phi_i\}), \quad \{\phi_i\} \in \Phi \right\}$$

$$E^{HF}(\{\phi_i\}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \phi_i|^2 + \int_{\mathbb{R}^3} \rho V + \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(x) \rho(y)}{|x-y|} dx dy - \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\tau(x,y)|^2}{|x-y|} dx dy$$

$$E^{KS}(\{\phi_i\}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \phi_i|^2 + \int_{\mathbb{R}^3} \rho V + \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(x) \rho(y)}{|x-y|} dx dy + \int_{\mathbb{R}^3} \rho(x) \varepsilon_{xc}(\rho(x), \nabla \rho(x)) dx$$

$$\Phi = \left\{ \{\phi_i\} \in (H^1(\mathbb{R}^3))^N, \quad \int_{\mathbb{R}^3} \phi_i \phi_j = \delta_{ij} \right\}$$

Mathematical properties of the models

- For cations and neutral systems :

Existence of a GS (E.H. Lieb, B. Simon, P.-L. Lions, C. Le Bris)

- For “very negative” ions :

Non existence of GS (E.H. Lieb)

- Uniqueness of the GS density

for the exact Density Functional : No (E.H. Lieb)

for usual Kohn-Sham Density Functionals : ?

for the Hartree-Fock model : ?

Galerkin approximation

$\{\chi_\mu\}_{1 \leq \mu \leq N_b}$ basis of a **finite dimensional approximation space \mathcal{V}** .

Hartree-Fock

Kohn-Sham

$$E^{GS} \simeq \inf \left\{ E^{HF}(\{\phi_i\}), \quad \{\phi_i\} \in \Phi_{\mathcal{V}} \right\} \quad E^{GS} \simeq \inf \left\{ E^{KS}(\{\phi_i\}), \quad \{\phi_i\} \in \Phi_{\mathcal{V}} \right\}$$

$$\Phi_{\mathcal{V}} = \left\{ \{\phi_i\} \in (H^1(\mathbb{R}^3))^N, \quad \phi_i(\mathbf{x}) = \sum_{\mu=1}^{N_b} C_{\mu i} \chi_\mu(\mathbf{x}), \quad \int_{\mathbb{R}^3} \phi_i \phi_j = \delta_{ij} \right\}$$

Most often used basis functions

- Contracted gaussian functions (Gaussian 03)
- Plane waves with periodic boundary conditions (VASP, Abinit, CPMD)
- Numerical localized functions with periodic boundary conditions (Siesta)

Let us rewrite the problem in terms of the matrix $C = [C_{\mu i}]$.

For simplicity, we assume that the basis $\{\chi_{\mu}\}_{1 \leq \mu \leq N_b}$ is orthonormal.

Hartree-Fock

Kohn-Sham

$$E^{GS} \simeq \inf \{ E^{HF}(CC^*), \quad C \in \mathcal{C} \}$$

$$E^{GS} \simeq \inf \{ E^{KS}(CC^*), \quad C \in \mathcal{C} \}$$

$$\mathcal{C} = \{ C \in \mathcal{M}(N_b, N), \quad C^* C = I_N \} \quad (\text{Stiefel manifold})$$

$$E^{HF}(D) = \text{Tr}(hD) + \frac{1}{2} \text{Tr}(G(D)D)$$

\uparrow \uparrow
linear **quadratic**

$$E^{KS}(D) = \text{Tr}(hD) + \frac{1}{2} \text{Tr}(J(D)D) + E_{xc}(D)$$

\uparrow \uparrow \uparrow
linear **quadratic** **“small” additional nonlinearities**

Density Matrix formulation

When C varies in the set

$$\mathcal{C} = \{C \in \mathcal{M}(N_b, N), \quad C^* C = I_N\},$$

$D = CC^*$ varies in

$$\begin{aligned} \mathcal{P} &= \{D \in \mathcal{M}(N_b, N_b), \quad D = D^*, \quad \mathbf{Tr}(D) = N, \quad D^2 = D\} \\ &= \{\text{rank } N \text{ orthogonal projectors}\} \quad (\text{Grassmann manifold}) \end{aligned}$$

Hartree-Fock

Kohn-Sham

$$E^{GS} \simeq \inf \{ E^{HF}(D), \quad D \in P \}$$

$$E^{GS} \simeq \inf \{ E^{KS}(D), \quad D \in P \}$$

$$E^{HF}(D) = \text{Tr}(hD) + \frac{1}{2} \text{Tr}(G(D)D)$$

\uparrow \uparrow
linear **quadratic**

$$E^{KS}(D) = \text{Tr}(hD) + \frac{1}{2} \text{Tr}(J(D)D) + E_{xc}(D)$$

\uparrow \uparrow \uparrow
linear **quadratic** **“small” additional nonlinearities**

$$\begin{aligned}
 \mathcal{P} &= \{ D \in \mathcal{M}(N_b, N_b), \quad D = D^*, \quad \text{Tr}(D) = N, \quad D^2 = D \} \\
 &= \{ \text{rank } N \text{ orthogonal projectors} \}
 \end{aligned}$$

Systeme	$E^{RHF}(D_0)$	Min G98 (Ha)	Min G03 (Ha)	ΔE (kcal/mol)
CH ₃ -NH-CH=CH-NO ₂ 6-31G	-374.0038 -322.2373	-375.3869 Ne CV pas	-375.3869 -375.3869	0 Non défini
[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺ 178 AO	-1700.7596 -1538.7283	-1717.8928 -1717.7355	-1718.0151 -1718.0151	76.68 175.31

6 - Méthodes de Monte Carlo Quantique

Notations :

- Hamiltonien électronique à N corps (opérant sur $\bigwedge_{i=1}^N L^2(\mathbb{R}^3)$)

$$H = -\frac{1}{2}\Delta + V$$

- Fondamental électronique (supposé non dégénéré)

$$H\psi_0 = E_0\psi_0$$

- On note γ la distance entre E_0 et le reste du spectre.
- Soit ψ_I une fonction d'onde relativement proche de ψ_0 pour laquelle les quantités locales

$$b(x) = \frac{\nabla\psi_I(x)}{\psi_I(x)} \quad \text{et} \quad E_L(x) = \frac{(H\psi_I)(x)}{\psi_I(x)} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta\psi_I(x)}{\psi_I(x)} + V(x)$$

ne sont pas trop coûteuses à évaluer numériquement.

Soit ϕ la solution problème d'évolution

$$\begin{cases} \frac{\partial \phi}{\partial t} = -H\phi = \frac{1}{2}\Delta\phi - V\phi \\ \phi(0, x) = \psi_I(x) \end{cases} \quad (1)$$

Soit

$$E(t) = \frac{(H\psi_I, \phi(t))_{L^2}}{(\psi_I, \phi(t))_{L^2}}. \quad (2)$$

On a

$$|E_0 - E(t)| \leq \frac{((H\psi_I, \psi_I)_{L^2} - E_0)}{(\psi_0, \psi_I)_{L^2}^2} \exp(-\gamma t) \quad (3)$$

Principe de la méthode DMC : approche probabiliste de (1)-(3) [Feynman-Kac] avec réduction de variance.

Posons $f_1(t, x) = \psi_I(x)\phi(t, x)$. Un calcul simple montre que

$$E(t) = \frac{(\mathcal{H}\psi_I, \phi(t))_{L^2}}{(\psi_I, \phi(t))_{L^2}} = \frac{\int_{\mathbb{R}^3} (\mathcal{H}\psi_I)(x) \phi(t, x) dx}{\int_{\mathbb{R}^3} \psi_I(x) \phi(t, x) dx} = \frac{\int_{\mathbb{R}^3} E_L(x) f_1(t, x) dx}{\int_{\mathbb{R}^3} f_1(t, x) dx}$$

et que f_1 est solution de l'équation

$$\begin{cases} \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{1}{2} \Delta f - \operatorname{div}(bf) - E_L f \\ f(0, x) = \psi_I^2(x), \end{cases}$$

avec

$$b(x) = \frac{\nabla \psi_I(x)}{\psi_I(x)} \quad \text{et} \quad E_L(x) = \frac{(\mathcal{H}\psi_I)(x)}{\psi_I(x)} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta \psi_I(x)}{\psi_I(x)} + V(x)$$

Interprétation de l'équation sur f_1 en terme de processus stochastique

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{1}{2}\Delta f - \text{div}(bf) - E_L f$$

\downarrow
diffusion

\downarrow
drift

\downarrow
mort-naissance

On approche $E(t)$ par

$$E^{DMC}(t) = \frac{\mathbb{E} \left(E_L(X_t) \exp \left(- \int_0^t E_L(X_s) ds \right) \right)}{\mathbb{E} \left(\exp \left(- \int_0^t E_L(X_s) ds \right) \right)}$$

où $(X_t)_{t \geq 0}$ désigne le processus stochastique défini par

$$\begin{cases} dX_t = b(X_t) dt + dW_t \\ X_0 \sim \psi_I^2. \end{cases}$$

Avec B. Jourdain et T. Lelièvre, nous avons montré les résultats suivants (conjecturés depuis longtemps par les praticiens) :

1. A cause de la singularité du drift $b(x) = \frac{\nabla\psi_I(x)}{\psi_I(x)}$, le processus

$$\begin{cases} dX_t^x = b(X_t^x) dt + dW_t \\ X_0^x = x. \end{cases}$$

ne peut pas franchir les surfaces nodales $\psi_I^{-1}(0)$.

2. La fonction $E^{DMC}(t)$ converge lorsque t tend vers $+\infty$ vers le réel

$$\inf \left\{ \langle \psi, H\psi \rangle, \quad \psi \in \bigwedge_{i=1}^N H^1(\mathbb{R}^3), \quad \|\psi\|_{L^2} = 1, \quad \psi = 0 \text{ sur } \psi_I^{-1}(0) \right\}.$$

3. En cours (thèse de M. El Makrini) : analyse des schémas numériques à l'aide de méthodes développées par P. Del Moral.

En conséquence,

L'utilisation d'une fonction d'importance ψ_I introduit une erreur systématique, sauf dans le cas très particulier où les surfaces nodales de ψ_0 et de ψ_I coïncident.

Comprendre comment éliminer cette erreur systématique est un des grands défis de la physique computationnelle actuelle.

Interprétation dans le langage des EDP :

$$E(t) = \frac{\int_{\mathbb{R}^3} E_L(x) f_1(t, x) dx}{\int_{\mathbb{R}^3} f_1(t, x) dx} \qquad E^{DMC}(t) = \frac{\int_{\mathbb{R}^3} E_L(x) f_2(t, x) dx}{\int_{\mathbb{R}^3} f_2(t, x) dx}$$

f_1 et f_2 sont toutes deux solutions faibles différentes de l'équation

$$\begin{cases} \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{1}{2} \Delta f - \operatorname{div} (bf) - E_L f \\ f(0, x) = \psi_I^2(x), \end{cases}$$

7 - Reduced Density Matrices

Formalisme de seconde quantification**1 - Espace des états à une particule**

En mécanique quantique, l'état d'une particule isolée est décrit par un vecteur unitaire d'un espace de Hilbert séparable \mathcal{H}_1 .

On appelle fonction d'onde à une particule, ou plus simplement *orbitale* un élément de \mathcal{H}_1 de norme 1.

Exemples :

- $\mathcal{H}_1 = L^2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C})$ pour une particule sans spin ;
- $\mathcal{H}_1 = L^2(\mathbb{R}^3 \times \{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}, \mathbb{C})$ pour un électron.

2 - Espace des états à N particules identiques

Considérons un système formé de N particules de même type (N électrons par exemple) et supposons que ces particules sont des fermions.

Espace des états à N particules :

$$\mathcal{H}_N = \bigwedge_{i=1}^N \mathcal{H}_1$$

(produit extérieur de N espaces \mathcal{H}_1). L'état du système à N particules est donc décrit par un vecteur unitaire de \mathcal{H}_N .

On note $\langle \cdot, \cdot \rangle_N$ le produit scalaire sur \mathcal{H}_N .

Exemple : pour N fermions sans spin du même type, un élément de \mathcal{H}_N est une fonction d'onde $\psi(x_1, \dots, x_N) \in L^2(\mathbb{R}^{3N}, \mathbb{C})$ telle que

$$\forall p \in \mathcal{S}_N, \quad \psi(x_{p(1)}, \dots, x_{p(N)}) = \varepsilon(p)\psi(x_1, \dots, x_N).$$

3 - Espace de Fock

C'est par définition l'espace

$$\mathcal{H} = \bigoplus_{N=0}^{+\infty} \mathcal{H}_N$$

(par convention $\mathcal{H}_0 = \mathbb{C}$), qui permet de décrire un ensemble de particules identiques dont on ne précise pas le nombre (ce nombre peut d'ailleurs fluctuer par création-annihilation au cours du processus).

4 - Antisymétriseur et produit extérieur

Antisymétriseur : projecteur orthogonal, noté \mathcal{A}_N , de $\bigotimes_{i=1}^N \mathcal{H}_1$ sur \mathcal{H}_N .

Exemple : si $\mathcal{H}_1 = L^2(\mathbb{R}^3)$ et $\phi \in \bigotimes_{i=1}^N \mathcal{H}_1 \equiv L^2(\mathbb{R}^{3N})$,

$$[\mathcal{A}_N \phi](x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{N!} \sum_{p \in \mathcal{S}_N} \varepsilon(p) \phi(x_{p(1)}, \dots, x_{p(N)}).$$

Si $f \in \mathcal{H}_p$ et $g \in \mathcal{H}_q$ alors le **produit extérieur** $f \wedge g$ est un élément de \mathcal{H}_N avec $N = p + q$ défini par

$$(f \wedge g)(1, \dots, N) = \mathcal{A}_N [f(1, \dots, p)g(p+1, \dots, N)]$$

Exemple :

$$(\phi_1 \wedge \dots \wedge \phi_N)(1, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \left(\frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\phi_i(j)) \right).$$

5 - Opérateurs de création et d'annihilation

Soit $f \in \mathcal{H}_1$. On note $i(f)^+$ l'opérateur linéaire sur \mathcal{H} défini par sa restriction à chaque \mathcal{H}_N selon

$$\forall g \in \mathcal{H}_N, \quad i(f)^+ g = f \wedge g.$$

Remarquons que $i(f)^+$ envoie \mathcal{H}_N dans \mathcal{H}_{N+1} . L'opérateur $i(f)^+$ est un opérateur dit de **création** qui augmente d'une unité le nombre de particules.

L'adjoint de $i(f)^+$, noté $i(f)$, est un opérateur linéaire sur \mathcal{H} qui envoie \mathcal{H}_N sur \mathcal{H}_{N-1} . C'est un opérateur dit d'**annihilation** qui diminue d'une unité le nombre de particules.

6 - Base d'orbitales

Soit (ϕ_1, ϕ_2, \dots) une **base hilbertienne de \mathcal{H}_1** .

Soit $\mathbf{n} = (n_1, n_2, \dots) \in \{0, 1\}^{\mathbb{N}^*}$ une suite d'entiers égaux à 0 ou à 1 telle que $1 \leq \sum_{i \in \mathbb{N}^*} n_i < +\infty$. Soit $N = \sum_{i \in \mathbb{N}^*} n_i$ et $i_1 < i_2 < \dots < i_N$ les indices des N termes non nuls de cette suite. On note $|\mathbf{n}\rangle$ l'élément de \mathcal{H}_N défini par

$$|\mathbf{n}\rangle = \sqrt{N!} \phi_{i_1} \wedge \phi_{i_2} \wedge \dots \wedge \phi_{i_N}.$$

Remarquons que $|\mathbf{n}\rangle$ est de norme unité et que c'est en fait le déterminant de Slater formé par $\phi_{i_1}, \dots, \phi_{i_N}$.

On voit ainsi que

$$\left\{ |\mathbf{n}\rangle, \quad \mathbf{n} \in \{0, 1\}^{\mathbb{N}^*}, \quad \sum_{j \in \mathbb{N}^*} n_j = N \right\}$$

forme une **base hilbertienne de \mathcal{H}_N** .

7 - Opérateurs nombres d'occupation

On appelle opérateur d'occupation de la j -ème orbitale l'opérateur auto-adjoint sur \mathcal{H} noté \hat{n}_j et défini pour chaque $\mathbf{n} = (n_1, n_2, \dots) \in \{0, 1\}^{\mathbb{N}^*}$ par

$$\hat{n}_j|\mathbf{n}\rangle = n_j|\mathbf{n}\rangle.$$

On appelle opérateur nombre (*number operator*) l'opérateur auto-adjoint sur \mathcal{H} noté \mathcal{N} qui vaut N fois l'identité sur \mathcal{H}_N . Autrement dit

$$\forall |\psi\rangle \in \mathcal{H}_N, \quad \mathcal{N}|\psi\rangle = N|\psi\rangle.$$

On a en particulier $\mathcal{N} = \sum_{j \in \mathbb{N}^*} \hat{n}_j$.

8 - Opérateurs de création et d'annihilation relatif à la base

On définit sur \mathcal{H} les opérateurs a_j et a_j^+ (adjoints l'un de l'autre) par

$$a_j = i(\phi_j) \sqrt{\mathcal{N}} \quad a_j^+ = \sqrt{\mathcal{N}} i(\phi_j)^+.$$

On a

$$\begin{aligned} a_j |n_1, n_2, \dots, n_{j-1}, 0, n_{j+1}, \dots\rangle &= 0, \\ a_j |n_1, n_2, \dots, n_{j-1}, 1, n_{j+1}, \dots\rangle &= \left(\prod_{i < j} (1 - 2n_i) \right) |n_1, n_2, \dots, n_{j-1}, 0, n_{j+1}, \dots\rangle, \\ a_j^+ |n_1, n_2, \dots, n_{j-1}, 0, n_{j+1}, \dots\rangle &= \left(\prod_{i < j} (1 - 2n_i) \right) |n_1, n_2, \dots, n_{j-1}, 1, n_{j+1}, \dots\rangle, \\ a_j^+ |n_1, n_2, \dots, n_{j-1}, 1, n_{j+1}, \dots\rangle &= 0. \end{aligned}$$

Il en résulte en particulier que

$$\mathcal{N} = \sum_{j \in \mathbb{N}^*} a_j^+ a_j.$$

Les opérateurs a_j et a_j^+ vérifient les relations d'anticommuation suivantes

$$\{a_i, a_j\} = 0, \quad \{a_i^+, a_j^+\} = 0, \quad \{a_i, a_j^+\} = \delta_{ij} I_{\mathcal{H}}$$

où $I_{\mathcal{H}}$ désigne l'identité sur \mathcal{H} .

9 - Opérateurs de champs

On se place dans le cas de particules sans spin et on pose

$$\Psi(x) = \sum_{i \in \mathbb{N}^*} \phi_i(x) a_i,$$

$$\Psi^+(x) = \sum_{i \in \mathbb{N}^*} \phi_i(x)^* a_i^+.$$

Les opérateurs de champs $\Psi(x)$ et $\Psi^+(x)$ peuvent être vus comme des champs d'opérateurs : à tout $x \in \mathbb{R}^3$, on associe un opérateur linéaire sur \mathcal{H} . Les opérateurs de champs $\Psi(x)$ et $\Psi^+(x)$ ne dépendent pas du choix de la base hilbertienne (ϕ_1, ϕ_2, \dots) qui a servi à les construire.

10 - Expression des matrices densité réduites en seconde quantification

Soit $\psi \in \mathcal{H}_N$ de norme unité.

Un calcul simple montre que

$$\begin{aligned} {}^1\rho(x, x') &= \int \psi(x, x_2, \dots, x_N) \psi(x', x_2, \dots, x_N)^* dx_2 \cdots dx_N \\ &= \langle \psi | \Psi^+(x') \Psi(x) | \psi \rangle, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} {}^2\rho(x_1, x_2; x'_1, x'_2) &= \int \psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) \psi(x'_1, x'_2, x_3, \dots, x_N)^* dx_3 \cdots dx_N \\ &= \langle \psi | \Psi^+(x'_1) \Psi^+(x'_2) \Psi(x_2) \Psi(x_1) | \psi \rangle. \end{aligned}$$

En développant dans la base hilbertienne formée par les orbitales ϕ_i , on obtient

$${}^1\rho(x, x') = \sum_{(i,j) \in \mathbb{N}^* \times \mathbb{N}^*} {}^1\rho_j^i \phi_i(x) \phi_j(x')$$

avec

$${}^1\rho_j^i = \langle \psi | a_i^+ a_j | \psi \rangle,$$

et

$${}^2\rho(x_1, x_2; x'_1, x'_2) = \sum_{(i,j,k,l) \in \mathbb{N}^* \times \mathbb{N}^* \times \mathbb{N}^* \times \mathbb{N}^*} {}^2\rho_{kl}^{ij} \phi_k(x_1) \phi_l(x_2) \phi_i(x'_1) \phi_j(x'_2)$$

avec

$${}^2\rho_{kl}^{ij} = \langle \psi | a_i^+ a_j^+ a_k a_l | \psi \rangle.$$

11 - Expression de l'hamiltonien en seconde quantification

Dans le formalisme de la seconde quantification, l'hamiltonien s'écrit

$$H = \sum_{i,j=1}^{+\infty} h_{ij} a_i^+ a_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l=1}^{+\infty} X_{ijkl} a_i^+ a_j^+ a_k a_l$$

avec

$$h_{ij} = \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \nabla \phi_i \cdot \nabla \phi_j + \int_{\mathbb{R}^3} V \phi_i \phi_j, \quad X_{ijkl} = \int_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{\phi_i(x) \phi_j(y) \phi_l(x) \phi_k(y)}{|x - y|} dx dy.$$

$$\begin{aligned} \langle \psi | H | \psi \rangle &= \mathbf{Tr} (h^1 \rho) + \frac{1}{2} \mathbf{Tr} (X^2 \rho) \\ &= \sum_{i,j=1}^{+\infty} h_{ij}^1 \rho_j^i + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l=1}^{+\infty} X_{ijkl}^2 \rho_{kl}^{ij} \\ &= \sum_{i,j,k,l=1}^{+\infty} H_{ij}^{kl} \rho_{kl}^{ij} \end{aligned}$$

où

$$H_{ij}^{kl} = \frac{1}{N-1} h_{ik} \delta_{jl} + \frac{1}{2} X_{ijkl}.$$

On a donc

$$\begin{aligned} E_0 &= \inf \{ \langle \psi | H | \psi \rangle, \psi \in \mathcal{H}_N, \|\psi\| = 1 \} \\ &= \inf \left\{ \sum_{i,j,k,l=1}^{+\infty} H_{ij}^{kl} A_{kl}^{ij}, A \text{ PS } N\text{-representable 2nd order DM} \right\} \\ &= \inf \left\{ \sum_{i,j,k,l=1}^{+\infty} H_{ij}^{kl} A_{kl}^{ij}, A \text{ ensemble } N\text{-representable 2nd order DM} \right\} \end{aligned}$$

N -représentabilité des matrices densités d'ordre 2

Une condition nécessaire pour qu'un tenseur d'ordre 4 D_{kl}^{ij} soit *ensemble N -representable* (i.e. tel qu'il existe un opérateur densité correspondant à un état mixte dont la 2-RDM soit D_{kl}^{ij}) est qu'il vérifie :

- les conditions de symétrie et de trace

$$D_{kl}^{ij} = -D_{kl}^{ji} = -D_{lk}^{ij} = [D_{ij}^{kl}]^*, \quad \sum_{i,j=1}^N D_{ij}^{ij} = N$$

- les conditions de positivité (D, Q, G)

$$D_{kl}^{ij} \geq 0,$$

$$Q_{kl}^{ij} = \delta_{jl} d_k^i - D_{kl}^{ij} \geq 0,$$

$$G_{kl}^{ij} = \delta_{ik} \delta_{jl} - \delta_{il} \delta_{jk} - \delta_{ik} d_l^j + \delta_{il} d_k^j - \delta_{jl} d_k^i + \delta_{jk} d_l^i + D_{kl}^{ij} \geq 0,$$

$$\text{où } d_k^i = \frac{1}{N-1} \sum_{j=1}^{+\infty} D_{kj}^{ij}.$$

Les conditions de symétrie se retrouvent en regardant les symétries de $\langle \psi | a_i^+ a_j^+ a_k a_l | \psi \rangle$. Les conditions de positivité correspondent au fait que les matrices $\langle \psi | a_i^+ a_j^+ a_k a_l | \psi \rangle$, $\langle \psi | a_k a_l a_i^+ a_j^+ | \psi \rangle$ et $\langle \psi | a_i^+ a_l a_j^+ a_k | \psi \rangle$ sont positives.

Approximation de Galerkin

$$E_0^{RDM} = \inf \left\{ \sum_{i,j,k,l=1}^{N_b} H_{ij}^{kl} D_{kl}^{ij}, D \text{ vérifiant les CN (4)-(7)} \right\}$$

$$D_{kl}^{ij} = -D_{kl}^{ji} = -D_{lk}^{ij} = [D_{ij}^{kl}]^*, \quad \sum_{i,j=1}^N D_{ij}^{ij} = N \quad (4)$$

$$D_{kl}^{ij} \geq 0, \quad (5)$$

$$Q_{kl}^{ij} = \delta_{jl} d_k^i - D_{kl}^{ij} \geq 0, \quad (6)$$

$$G_{kl}^{ij} = \delta_{ik} \delta_{jl} - \delta_{il} \delta_{jk} - \delta_{ik} d_l^j + \delta_{il} d_k^j - \delta_{jl} d_k^i + \delta_{jk} d_l^i + D_{kl}^{ij} \geq 0, \quad (7)$$

où $d_k^i = \frac{1}{N-1} \sum_{j=1}^{+\infty} D_{kj}^{ij}$.

Approximation par valeurs inférieures de l'énergie CI dans la base (qui elle-même est une approximation par valeurs supérieures) de l'énergie exacte.

E_0^{RDM} est calculable par programmation semi-définie (Mazziotti).