

N-représentabilité en SDFT

David GONTIER

Directeur de thèse : Eric Cancès
CERMICS, École des Ponts ParisTech et INRIA

GDR Co-DFT à Guidel, 20 Mai 2013

Cas non magnétique

Un Hamiltonien électronique à N-corps a la forme :

$$H(v) = \underbrace{\sum_{i=1}^N -\frac{1}{2}\Delta_i}_{\text{énergie cinétique}} + \underbrace{\sum_{1 \leq i < j \leq N} |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^{-1}}_{\text{énergie d'interaction}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i)}_{\text{potentiel extérieur}} .$$

$H(v)$ est linéaire et agit sur $\bigwedge_{i=1}^N L^2(\mathbb{R}^3)$. Son domaine de forme est $\bigwedge_{i=1}^N H^1(\mathbb{R}^3)$:

$$\Psi \in \bigwedge_{i=1}^N H^1(\mathbb{R}^3) \implies \begin{cases} \Psi(\mathbf{r}_{p(1)}, \mathbf{r}_{p(2)}, \dots, \mathbf{r}_{p(N)}) = \varepsilon(p)\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) & (\text{principe de Pauli}) \\ \int_{\mathbb{R}^{3N}} |\nabla \Psi|^2 < \infty & (\Psi \text{ est d'énergie cinétique finie}). \end{cases}$$

On s'intéresse ici à l'énergie de l'état fondamental,

$$E(v) = \min_{\Psi \in \Lambda, \|\Psi\|_{L^2} = 1} \langle \Psi | H(v) | \Psi \rangle.$$

Après calculs, on obtient

$$\langle \Psi | H(v) | \Psi \rangle = \langle \Psi | T + W | \Psi \rangle + \int_{\mathbb{R}^3} v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}$$

où ρ est la densité électronique définie par

$$\rho_{\Psi}(\mathbf{r}) := N \int_{\mathbb{R}^{3(N-1)}} |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d^3 \mathbf{r}_2 \dots d^3 \mathbf{r}_N.$$

On introduit aussi la matrice densité à un corps :

$$\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = N \int_{\mathbb{R}^{3(N-1)}} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \overline{\Psi(\mathbf{r}', \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)} d^3 \mathbf{r}_2 \dots d^3 \mathbf{r}_N$$

de sorte que $\rho(\mathbf{r}) = \gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r})$.

Théorème (Hohenberg-Kohn 65)

Si Ψ_1 (resp. Ψ_2) est un état fondamental de $H(v_1)$ (resp. $H(v_2)$), avec $v_1 \neq v_2$, alors $\rho_1 \neq \rho_2$.

Corollaire : Il existe une fonctionnelle $\rho \rightarrow v \rightarrow \Psi$.

Preuve (très facile)

On a

$$\langle \Psi | H(v) | \Psi \rangle = \langle \Psi | T + W | \Psi \rangle + \int_{\mathbb{R}^3} v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$$

Supposons que l'état fondamental est **non dégénéré**, et que $\rho_1 = \rho_2 := \rho$. Alors

$$\langle \Psi_1 | H(v_1) | \Psi_1 \rangle < \langle \Psi_2 | H(v_1) | \Psi_2 \rangle = \langle \Psi_2 | H(v_2) | \Psi_2 \rangle + \langle \Psi_2 | H(v_1) - H(v_2) | \Psi_2 \rangle$$

ou encore

$$E(v_1) < E(v_2) + \int (v_1(\mathbf{r}) - v_2(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}.$$

De la même manière, on a

$$E(v_2) < E(v_1) + \int (v_2(\mathbf{r}) - v_1(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$$

et on obtient une contradiction en additionnant les inéquations.

D'après le théorème de Hohenberg-Kohn, il existe une fonctionnelle $\rho \rightarrow v \rightarrow \Psi$, de sorte qu'on peut travailler avec ρ au lieu de Ψ :

On transforme ainsi le problème en très grande dimension

$$\inf_{\Psi \in \bigwedge_{i=1}^N H^1(\mathbb{R}^3), \|\Psi\|_{L^2} = 1} \{ \langle \Psi | T + W + V | \Psi \rangle \}$$

par le problème en dimension 3 suivant :

$$\inf_{\rho \in \mathcal{I}_N} \left\{ \int v\rho + F(\rho) \right\}$$

et les deux problèmes sont équivalents.

Problèmes :

- On ne connaît pas la forme de $F(\rho)$, mais on en connaît de relativement bonnes approximations (LDA, GGA, etc.)
- On ne connaît pas \mathcal{I}_N (c'est la question de **représentabilité**).

Qui prendre pour \mathcal{I}_N ?

Selon le théorème de Hohenberg-Kohn, on doit introduire

$$\mathcal{V}_N = \{v \text{ mesurable, } H(v) \text{ a un unique état fondamental}\}$$

puis

$$\mathcal{A}_N = \left\{ \Psi \in \bigwedge_{i=1}^N H^1(\mathbb{R}^3), \quad \|\Psi\|_{L^2} = 1, \quad \exists v \in \mathcal{V}_N, \quad \psi \text{ est l'état fondamental de } H(v) \right\}$$

en enfin

$$\mathcal{I}_N^v = \{ \rho \in L^1(\mathbb{R}^3), \quad \exists \Psi \in \mathcal{A}_N, \quad \rho = \rho_\Psi \}.$$

Ce sont les conditions nécessaires pour la preuve du théorème du Hohenberg-Kohn.

Ce problème est la **v-représentabilité**, et est très difficile.

Il existe une autre approche qui permet de simplifier le problème (Levy-Lieb) : on écrit

$$\begin{aligned}
 E(v) &= \inf_{\Psi \in \Lambda H^1(\mathbb{R}^3), \|\Psi\|=1} \langle \Psi | T + W + V | \Psi \rangle \\
 &= \inf_{\rho \in \mathcal{I}_N} \left\{ \inf_{\Psi \in \Lambda H^1(\mathbb{R}^3), \rho_\Psi = \rho} \langle \Psi | T + W + V | \Psi \rangle \right\} \\
 &= \inf_{\rho \in \mathcal{I}_N} \left\{ \int v \rho + \underbrace{\inf_{\Psi \in \Lambda H^1(\mathbb{R}^3), \rho_\Psi = \rho} \{ \langle \Psi | T + W | \Psi \rangle \}}_{F(\rho)} \right\}
 \end{aligned}$$

où

$$\mathcal{I}_N = \left\{ \rho \in L^1(\mathbb{R}^3), \exists \Psi \in \bigwedge_{i=1}^N H^1(\mathbb{R}^3), \|\Psi\|_{L^2} = 1, \rho = \rho_\Psi \right\}.$$

Caractériser cet ensemble est le problème de la ***N*-représentabilité**.

Remarque : Il n'y a plus la difficile question d'unicité de l'état fondamental !

On préfère généralement travailler avec γ_Ψ (**matrice densité à 1-corps**) définie par

$$\gamma_\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = N \int_{\mathbb{R}^{3(N-1)}} \Psi(\mathbf{x}, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \overline{\Psi(\mathbf{y}, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)} d^3 \mathbf{x}_2 \dots d^3 \mathbf{x}_N.$$

En effet, on a dans ce cas

$$\rho_\Psi(\mathbf{x}) = \gamma_\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{x})$$

Autrement dit, l'application $\rho : \gamma \mapsto \rho_\gamma$ est linéaire !

On introduit alors les **trois espaces suivants** :

- $\mathcal{S}_N = \{\gamma_\Psi, \Psi \text{ est un déterminant de Slater}\}$
- $\mathcal{P}_N = \left\{ \gamma_\Psi, \Psi \in \bigwedge_{i=1}^N H^1(\mathbb{R}^3), \|\Psi\|_{L^2} = 1 \right\}$ (**Etats purs**)
- $\mathcal{M}_N = \text{CH}[\mathcal{P}_N]$ (**Etats mixtes**)

On a alors les propriétés **importantes** suivantes :

- $\mathcal{S}_N \subsetneq \mathcal{P}_N \subsetneq \mathcal{M}_N$, donc $\rho(\mathcal{S}_N) \subset \rho(\mathcal{P}_N) \subset \rho(\mathcal{M}_N)$
- \mathcal{M}_N est convexe, donc $\rho(\mathcal{M}_N)$ est convexe (**car ρ est linéaire**)
- $\mathcal{M}_N = \text{CH}(\mathcal{S}_N)$, donc $\rho(\mathcal{M}_N) = \text{CH}[\rho(\mathcal{S}_N)]$

Théorème (Gilbert '75, Lieb '81)

$$\rho(\mathcal{S}_N) = \left\{ \rho \in L^1(\mathbb{R}^3) \cap L^3(\mathbb{R}^3), \quad \rho \geq 0, \quad \int \rho = N, \quad \sqrt{\rho} \in H^1(\mathbb{R}^3) \right\}.$$

Remarque :

- $\rho(\mathcal{S}_N)$ est convexe (pas évident), donc $\rho(\mathcal{S}_N) = \rho(\mathcal{P}_N) = \rho(\mathcal{M}_N)$.

Cet ensemble est l'ensemble \mathcal{I}_N qu'on cherche

Idée de la preuve (Harriman).

On pose

$$\Phi_k(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{\rho(\mathbf{r})}{N}} \cdot \exp(2\pi i k f(\mathbf{r}))$$

où f est choisie de telle sorte que les Φ soient orthonormales. On pose ensuite

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\Phi_i(\mathbf{r}_j))_{1 \leq i, j \leq N}$$

On vérifie alors directement que

$$\rho_\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Phi_i(\mathbf{r})|^2 = \rho(\mathbf{r})$$

On veut faire le même travail dans le cas magnétique

D'après l'équation de Dirac, l'Hamiltonian électronique pour N électrons est

$$H(v, \mathbf{A}) = \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \left(\sigma_i \cdot \left(-i\nabla_i + \frac{1}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \right) \right)^2}_{\text{énergie cinétique}} + \underbrace{\sum_{1 \leq i < j \leq N} |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^{-1}}_{\text{énergie d'interaction}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i)}_{\text{potentiel extérieur}}$$

$H(v, \mathbf{A})$ est linéaire, et de domaine de forme l'espace fermionique $\bigwedge_{i=1}^N H^1(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}^2)$:

$$\Psi \in \bigwedge_{i=1}^N H^1(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}^2) \text{ a } 2^N \text{ composantes : } \begin{pmatrix} \Psi(\mathbf{r}_1, \uparrow, \mathbf{r}_2, \uparrow, \dots, \mathbf{r}^N, \uparrow) \\ \Psi(\mathbf{r}_1, \uparrow, \mathbf{r}_2, \uparrow, \dots, \mathbf{r}^N, \downarrow) \\ \vdots \\ \Psi(\mathbf{r}_1, \downarrow, \mathbf{r}_2, \downarrow, \dots, \mathbf{r}^N, \downarrow) \end{pmatrix}$$

and vérifie toujours le principe de Pauli :

$$\Psi(\mathbf{r}_{p(1)}, \alpha_{p(1)}, \mathbf{r}_{p(2)}, \alpha_{p(2)}, \dots, \mathbf{r}_{p(N)}, \alpha_{p(N)}) = \varepsilon(p) \Psi(\mathbf{r}_1, \alpha_1, \mathbf{r}_2, \alpha_2, \dots, \mathbf{r}_N, \alpha_N).$$

\mathbf{A} est le potentiel vecteur (on rappelle que $\text{rot}(\mathbf{A}) = \mathbf{B}$ est le champ magnétique), et $\sigma_i = (\mathbf{l}_i, \sigma_{x,i}, \sigma_{y,i}, \sigma_{z,i})$ contient les matrices de Pauli agissant sur le spin i .

On a changé l'espace de Hilbert. On travaille maintenant avec

$$\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}^2) := \{\Phi = (\phi^\uparrow, \phi^\downarrow) \in L^2(\mathbb{R}^3), \quad \|\Phi\|_{\mathcal{H}} < \infty\}$$

où

$$\langle \Phi | \Psi \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \left(\overline{\phi^\uparrow(x)} \psi^\uparrow(x) + \overline{\phi^\downarrow(x)} \psi^\downarrow(x) \right) dx.$$

La matrice densité à 1-corps a maintenant **4 composantes** :

$$\gamma_{\Psi}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \begin{pmatrix} \gamma_{\Psi}^{\uparrow\uparrow} & \gamma_{\Psi}^{\uparrow\downarrow} \\ \gamma_{\Psi}^{\downarrow\uparrow} & \gamma_{\Psi}^{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix}(\mathbf{x}, \mathbf{y})$$

où, par exemple,

$$\gamma_{\Psi}^{\uparrow\downarrow}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{\sigma_2, \dots, \sigma_N \in \{\uparrow, \downarrow\}}^N \int_{\mathbb{R}^{3(N-1)}} \Psi(\mathbf{r}^\uparrow, \mathbf{r}_2 \sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N \sigma_N) \overline{\Psi(\mathbf{r}'^\downarrow, \mathbf{r}_2 \sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N \sigma_N)} d^3 \mathbf{r}_2 \dots d^3 \mathbf{r}_N.$$

Cette fois-ci, on calcule

$$\langle \Psi | H(v, \mathbf{A}) | \Psi \rangle = \langle \Psi | T + W | \Psi \rangle + \int \left(v(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \frac{|\mathbf{A}(\mathbf{r})|^2}{c^2} \right) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \int_{\mathbb{R}^3} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{j}_p(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \mu_B \int_{\mathbb{R}^3} \mathbf{B}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{m}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}.$$

De nouveaux objets sont apparus :

- ρ est toujours **densité électronique**
- \mathbf{j}_p est le **courant paramagnétique**
- \mathbf{m} est la **densité de spin**

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho(x) = \gamma^{\uparrow\uparrow}(x, x) + \gamma^{\downarrow\downarrow}(x, x) \\ \mathbf{j}_p(x) = \text{Im}(\nabla_2 \gamma^{\uparrow\uparrow}(x, x) + \nabla_2 \gamma^{\downarrow\downarrow}(x, x)) \\ \mathbf{m}_x = \gamma^{\uparrow\downarrow}(x, x) + \gamma^{\downarrow\uparrow}(x, x) \\ \mathbf{m}_y = -i(\gamma^{\uparrow\downarrow}(x, x) - \gamma^{\downarrow\uparrow}(x, x)) \\ \mathbf{m}_z = \gamma^{\uparrow\uparrow}(x, x) - \gamma^{\downarrow\downarrow}(x, x) \end{array} \right.$$

On rappelle que \mathbf{A} et \mathbf{B} sont reliés par $\mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A}$. Cependant, \mathbf{A} agit sur les orbitales, alors que \mathbf{B} agit sur le spin. C'est pourquoi on préfère séparer les deux effets, et on pose

- $\mathbf{A} = \mathbf{0}$ and $\mathbf{B} \neq \mathbf{0}$ pour les effets de spin. **Spin Density Functional Theory** (SDFT).
- $\mathbf{B} = \mathbf{0}$ and $\mathbf{A} \neq \mathbf{0}$ pour les effets orbitaux. **Current Density Functional Theory** (CDFT).

Ici, je m'intéresse à la SDFT ($\mathbf{A} = \mathbf{0}$).

Pour $\Psi \in \bigwedge_{i=1}^N H^1(\mathbb{R}^3)$, on introduit

$$R_\Psi(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \rho^{\uparrow\uparrow}(\mathbf{r}) & \rho^{\uparrow\downarrow}(\mathbf{r}) \\ \rho^{\downarrow\uparrow}(\mathbf{r}) & \rho^{\downarrow\downarrow}(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \gamma^{\uparrow\uparrow}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) & \gamma^{\uparrow\downarrow}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) \\ \gamma^{\downarrow\uparrow}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) & \gamma^{\downarrow\downarrow}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) \end{pmatrix}.$$

Alors, R_Ψ est une matrice hermitienne positive, elle vérifie $\int \text{Tr}_{\mathbb{C}^2}(R_\Psi) = N$, et on a

$$\langle \Psi | H(v, \mathbf{B}) | \Psi \rangle = \langle \Psi | T + W | \Psi \rangle + \int_{\mathbb{R}^3} \text{Tr} \left(\begin{pmatrix} v + \mu_B \mathbf{B}_z & \mu_B \mathbf{B}_x + i\mu_B \mathbf{B}_y \\ \mu_B \mathbf{B}_x - i\mu_B \mathbf{B}_y & v - \mu_B \mathbf{B}_z \end{pmatrix}(\mathbf{r}) R_\Psi(\mathbf{r}) \right)$$

On s'intéresse à la N -representabilité, i.e.

$$\mathcal{J}_N := \left\{ R \in \mathcal{M}_{2 \times 2}(L^1(\mathbb{R}^3)), \quad \exists \Psi \in \bigwedge^N H^1(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}^2), \quad \|\Psi\| = 1, \quad R = R_\Psi \right\}$$

Comme avant, l'application $R : \gamma \mapsto R_\gamma$ est **linéaire**.

En reprenant nos trois ensembles (déterminants de Slater, états purs, états mixtes) dans le cas avec spin, on a encore le schéma suivant

$$\begin{array}{ccccc} \mathcal{S}_N & \subsetneq & \mathcal{P}_N & \subsetneq & \mathcal{M}_N = \text{CH}[\mathcal{S}_N] \\ \downarrow R & & \downarrow R & & \downarrow R \\ R(\mathcal{S}_N) & \subset & R(\mathcal{P}_N) & \subset & R(\mathcal{M}_N) = \text{CH}[R(\mathcal{S}_N)] \end{array}$$

Remarque

- Cette fois, on peut vérifier que $R(\mathcal{P}_N) \neq R(\mathcal{M}_N)$. En effet, dans le cas $N = 1$ par exemple, il est facile de vérifier que $R(\mathcal{P}_1)$ ne contient que des matrices de rang 1.
- Dans ce contexte, il n'y a pas de théorème de type Hohenberg-Kohn [Esricht, Capelle, Rasolt, Vignale]

Théorème

$$R(\mathcal{M}_N) = \left\{ R \in \mathcal{M}_{2 \times 2}(L^1(\mathbb{R}^3)), \quad R \geq 0, \quad \int \text{Tr}_{\mathbb{C}^2}(R) = N, \quad \sqrt{R} \in \mathcal{M}_{2 \times 2}(H^1(\mathbb{R}^3)) \right\}$$

- La racine carré est ici au sens des matrices hermitiennes (idem pour ≥ 0).
- Très belle analogie avec le cas précédent ($\{\rho, \dots, \sqrt{\rho} \in H^1(\mathbb{R}^3)\}$).

Idée de la preuve

- Construire explicitement des déterminants de Slater pour les matrices de rang 1 partout.
- Montrer que tout $R \in \mathcal{M}_N$ est la combinaison convexe de deux matrices de rang 1.
- Conclure en utilisant la convexité de \mathcal{M}_N .

Remarque : Ce théorème montre que $R(\mathcal{M}_N)$ est un ensemble convexe. Le montrer directement est extrêmement difficile !

Travaux futurs

- Le cas CDFT : N -représentabilité de (ρ, \mathbf{j}_ρ) , puis de $(\rho, R, \mathbf{j}_\rho)$.
- Etudier les modèles utilisés en SDFT (GGA, fonctionnelles hybrides).

Travaux futurs

- Le cas CDFT : N -représentabilité de (ρ, \mathbf{j}_ρ) , puis de $(\rho, R, \mathbf{j}_\rho)$.
- Etudier les modèles utilisés en SDFT (GGA, fonctionnelles hybrides).

Merci pour votre attention