

Examen : théorie de la fonctionnelle de la densité

28 janvier 2014

Durée de l'épreuve : 45 minutes

*Tous les documents ainsi que les calculatrices sont interdits.**Le barème proposé est uniquement indicatif (l'examen est noté sur 10 points) .*

On considère une molécule quelconque à N électrons dont la fonction d'onde Ψ_0 décrivant l'état fondamental exact vérifie l'équation de Schrödinger

$$\left(\hat{T} + \hat{W}_{ee} + \sum_{i=1}^N v_{ne}(\mathbf{r}_i) \times \right) \Psi_0 = E_0 \Psi_0, \quad (1)$$

où E_0 est l'énergie exacte de l'état fondamental et $v_{ne}(\mathbf{r})$ désigne le potentiel nucléaire local. On note $n_0 = n_{\Psi_0}$ la densité exacte de l'état fondamental. On considère parallèlement un système auxiliaire Kohn–Sham de N électrons non-interagissant, dans l'état fondamental et décrit par la fonction d'onde $\Phi^{\text{KS}}[v]$, qui vérifie

$$\left(\hat{T} + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) \times \right) \Phi^{\text{KS}}[v] = \mathcal{E}^{\text{KS}}[v] \Phi^{\text{KS}}[v], \quad (2)$$

où $v(\mathbf{r})$ est un potentiel local quelconque. L'objectif du problème est de déterminer le potentiel local $v_0(\mathbf{r})$ tel que $\Phi^{\text{KS}}[v_0]$ a pour densité n_0 .

- [1.5 pts]** Expliquer pourquoi il est beaucoup plus simple de décrire un système électronique non-interagissant (Eq. (2)) qu'un système réel avec interaction (Eq. (1)).
- [1.5 pts]** Le potentiel $v_0(\mathbf{r})$ est-il unique (justifier la réponse)? Donner son expression formelle exacte en faisant intervenir le potentiel nucléaire et la fonctionnelle de Hartree–échange–corrélation.
- [1.5 pts]** Soit la fonctionnelle d'énergie cinétique sans interaction $T_s[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle$. Expliquer pourquoi toute fonction d'onde Ψ normée vérifie

$$\langle \Psi | \hat{T} + \sum_{i=1}^N v_0(\mathbf{r}_i) \times | \Psi \rangle \geq \langle \Phi^{\text{KS}}[v_0] | \hat{T} + \sum_{i=1}^N v_0(\mathbf{r}_i) \times | \Phi^{\text{KS}}[v_0] \rangle, \quad (3)$$

puis en déduire que

$$T_s[n_0] = \langle \Phi^{\text{KS}}[v_0] | \hat{T} | \Phi^{\text{KS}}[v_0] \rangle. \quad (4)$$

d) **[0.5 pt]** Expliquer pourquoi l'inégalité suivante est vérifiée pour n'importe quel potentiel local $v(\mathbf{r})$:

$$\langle \Phi^{\text{KS}}[v_0] | \hat{T} + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) \times | \Phi^{\text{KS}}[v_0] \rangle \geq \mathcal{E}^{\text{KS}}[v]. \quad (5)$$

e) **[2 pts]** Déduire des questions c) et d) que $T_s[n_0] = \max_v \left\{ \mathcal{E}^{\text{KS}}[v] - \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) n_0(\mathbf{r}) \right\}$. Montrer que le maximum est atteint lorsque $v = v_0$.

f) **[1 pt]** Quelle(s) méthode(s) basée(s) sur la fonction d'onde pourrait-on utiliser pour approcher la densité exacte n_0 ?

g) **[2 pts]** En pratique, le potentiel local $v(\mathbf{r})$ est décomposé dans une base de fonctions gaussiennes $g_t(\mathbf{r})$. On explore ainsi l'espace des potentiels locaux en faisant varier les coefficients b_t de l'expansion : $v(\mathbf{r}) = v_{\text{ref}}(\mathbf{r}) + \sum_t b_t g_t(\mathbf{r})$, où $v_{\text{ref}}(\mathbf{r})$ est un potentiel de référence choisi par l'utilisateur. Proposer un potentiel de référence pertinent en utilisant la question b). Expliquer alors, à l'aide des questions e) et f), comment le potentiel Kohn–Sham exact $v_0(\mathbf{r})$ peut être calculé précisément.

a) La fonction d'onde décrivant l'état fondamental exact d'un système non-interagissant se réduit à un déterminant de Slater (ou éventuellement à la combinaison linéaire de déterminants dégénérés). Pour un système interagissant, l'état fondamental exact ne peut être décrit par un seul déterminant. L'approximation qui consiste à minimiser l'énergie moyenne d'un déterminant de Slater correspond à la méthode Hartree-Fock. Elle fournit des orbitales qui peuvent être utilisées, via la construction de déterminants excités, pour calculer l'énergie de corrélation $E_0 - E_{HF}$.

b) D'après le 1^{er} théorème de Hohenberg-Kohn, n_0 est unique à une constante près.

$$n_0(\vec{r}) = n_{nc}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{Hxc}[n_0]}{\delta h(\vec{r})} + \underbrace{\mu}_{\text{constante}}$$

c) $\forall \psi \rightarrow n_0 \quad \langle \psi | \hat{T} + \sum_{i=1}^N n_0(\vec{r}_i) x | \psi \rangle \geq \langle \Phi^{KS}[n_0] | \hat{T} + \sum_{i=1}^N n_0(\vec{r}_i) x | \Phi^{KS}[n_0] \rangle$

soit $\langle \psi | \hat{T} | \psi \rangle + \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r} n_0(\vec{r}) n_\psi(\vec{r}) \geq \langle \Phi^{KS}[n_0] | \hat{T} | \Phi^{KS}[n_0] \rangle + \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r} n_0(\vec{r}) n_{\Phi^{KS}[n_0]}(\vec{r})$

d'où $T_S[n_0] = \min_{\psi \rightarrow n_0} \langle \psi | \hat{T} | \psi \rangle = \langle \Phi^{KS}[n_0] | \hat{T} | \Phi^{KS}[n_0] \rangle$

d) $E^{KS}[n]$ est l'énergie de l'état fondamental de l'hamiltonien sans interaction $(\hat{T} + \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) x)$

donc $E^{KS}[n] = \min_{\psi} \langle \psi | \hat{T} + \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) x | \psi \rangle \leq \langle \Phi^{KS}[n_0] | \hat{T} + \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) x | \Phi^{KS}[n_0] \rangle$

e) D'après la question d),

$$E^{KS}[n] = \langle \Phi^{KS}[n_0] | \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) x | \Phi^{KS}[n_0] \rangle \leq \langle \Phi^{KS}[n_0] | \hat{T} | \Phi^{KS}[n_0] \rangle$$

$\int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r} v(\vec{r}) n_{\Phi^{KS}[n_0]}(\vec{r})$ $n_0(\vec{r})$ $T_S[n_0]$

d'où $T_S[n_0] = \max_n \left\{ E^{KS}[n] - \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r} v(\vec{r}) n_0(\vec{r}) \right\}$

on note que le maximum est atteint lorsque $n = n_0$ puisque

principe variationnel

$$E^{KS}[n_0] - \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r} v_0(\vec{r}) n_0(\vec{r}) = \langle \Phi^{KS}[n_0] | \hat{T} + \sum_{i=1}^N v_0(\vec{r}_i) x | \Phi^{KS}[n_0] \rangle - \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r} v_0(\vec{r}) n_0(\vec{r}) = T_S[n_0]$$

f) Il faut utiliser des méthodes post-HF. Si $N=2$, le Full-CI (FCI) est possible (solution exacte dans la base finie d'orbitales atomiques utilisées). Pour des molécules comportant plus d'électrons, le Coupled-cluster (CC) est bien adapté.

g) • Choix du potentiel de référence: on peut, par exemple, faire un calcul KS-DFT approché avec une fonctionnelle de type LDA ou GGA. On obtient alors une densité approchée n_0^{DFA} (DFA: density functional approximation) et, d'après la question b), on peut choisir

$$V_{\text{ref}}(\vec{r}) = V_{\text{ne}}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{\text{Hxc}}^{\text{DFA}}[n_0^{\text{DFA}}]}{\delta n(\vec{r})}$$

$$\begin{aligned} \bullet \mathcal{E}^{\text{KS}}[n] - \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r} V(\vec{r}) n_0(\vec{r}) &= \mathcal{E}^{\text{KS}}[\{b_t\}] - \sum_t \left[\int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r} g_t(\vec{r}) n_0(\vec{r}) \right] b_t \\ &\quad - \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r} V_{\text{ref}}(\vec{r}) n_0(\vec{r}) \\ &\equiv T_S(\{b_t\}) \end{aligned}$$

↑
fonction des coefficients b_t .

↓
densité précise obtenue au niveau CI ou CC

• $n_0(\vec{r})$ est approché en déterminant le maximum de la fonction $T_S(\{b_t\})$

$$\text{soit } \frac{\partial T_S}{\partial b_t} = 0 \quad \forall t.$$