

Examen : théorie de la fonctionnelle de la densité

Janvier 2016

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 un système à N électrons dont la fonction d'onde électronique normée $\Psi[v]$ décrivant l'état fondamental exact vérifie l'équation de Schrödinger

$$\left(\hat{T} + \hat{W}_{ee} + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) \times \right) \Psi[v] = E[v] \Psi[v], \quad (1)$$

où $E[v]$ est l'énergie exacte de l'état fondamental et $v(\mathbf{r})$ désigne un potentiel local quelconque. Soit $n(\mathbf{r})$ une densité électronique quelconque. On note $v[n](\mathbf{r})$ le potentiel local tel que, s'il existe, $\Psi[v[n]]$ a pour densité $n(\mathbf{r})$. Dans la suite on notera $\Psi[n] = \Psi[v[n]]$.

- a) [1 pt] Le potentiel $v[n](\mathbf{r})$ est-il unique ? Justifiez brièvement votre réponse.
- b) [1 pt] Expliquer pourquoi, pour n'importe quel potentiel local $v(\mathbf{r})$, l'inégalité suivante est vérifiée :

$$\left\langle \Psi[n] \left| \hat{T} + \hat{W}_{ee} + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) \times \right| \Psi[n] \right\rangle \geq E[v]. \quad (2)$$

- c) [2 pts] Soit la fonctionnelle de Hohenberg–Kohn $F[n] = \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{W}_{ee} | \Psi[n] \rangle$. Déduire de la question b) que $E[v] = \min_n \left\{ F[n] + \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \right\}$. Montrer que le minimum est atteint lorsque $n(\mathbf{r})$ est égale à la densité de $\Psi[v]$. Quel nom donne t'on à ce résultat ?
- d) [2 pts] Déduire de la question b) que $F[n] = \max_v \left\{ E[v] - \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \right\}$. Montrer que le maximum est atteint lorsque $v(\mathbf{r}) = v[n](\mathbf{r})$.
- e) [2 pts] Que devient l'égalité de la question d) pour un système électronique non-intéragissant (c'est-à-dire sans répulsion électronique) ? À quoi peut servir un tel résultat ?
- f) [2 pts] Soient deux potentiels locaux, $v_a(\mathbf{r})$ et $v_b(\mathbf{r})$, et ξ un **nombre réel compris entre 0 et 1**.

Expliquer pourquoi les deux inégalités suivantes sont vérifiées :

$$\begin{aligned} \left\langle \Psi[(1-\xi)v_a + \xi v_b] \left| \hat{T} + \hat{W}_{ee} + \sum_{i=1}^N v_a(\mathbf{r}_i) \times \right| \Psi[(1-\xi)v_a + \xi v_b] \right\rangle &\geq E[v_a], \\ \left\langle \Psi[(1-\xi)v_a + \xi v_b] \left| \hat{T} + \hat{W}_{ee} + \sum_{i=1}^N v_b(\mathbf{r}_i) \times \right| \Psi[(1-\xi)v_a + \xi v_b] \right\rangle &\geq E[v_b]. \end{aligned} \quad (3)$$

En déduire que l'énergie de l'état fondamental $E[v]$ est concave par rapport à $v(\mathbf{r})$, c'est-à-dire

$$E[(1-\xi)v_a + \xi v_b] \geq (1-\xi)E[v_a] + \xi E[v_b]. \quad (4)$$

- g) **question bonus [2 pts]** Montrer que $E[v] - \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})$ est concave par rapport à $v(\mathbf{r})$. Expliquer, à l'aide d'une représentation graphique et de la question d), pourquoi l'existence de $F[n]$ repose sur la concavité de l'énergie.

a) According to the first Hohenberg-Kohn theorem, $\psi[u](\vec{r})$ is unique up to a constant.

b) According to the variational principle

$$\forall \psi \quad \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum_{i=1}^N \psi(\vec{r}_i) \times | \psi \rangle \rangle \geq E[u]$$

$\hat{H}[u]$

ground state energy of $\hat{H}[u]$

In the particular case $\psi = \psi[u]$ we obtain

$$\langle \psi[u] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum_{i=1}^N \psi(\vec{r}_i) \times | \psi[u] \rangle \rangle \geq E[u] \quad (\text{Eq. 1})$$

c) According to Eq. 1, for a fixed potential $v(\vec{r})$,

$$\forall u, \quad \underbrace{\langle \psi[u] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi[u] \rangle}_{F[u]} + \underbrace{\langle \psi[u] | \sum_{i=1}^N \psi(\vec{r}_i) \times | \psi[u] \rangle}_{\int_{\mathbb{R}^3} v(\vec{r}) n_{\psi[u]}(\vec{r})} \geq E[u]$$

$n(\vec{r})$

If $u = n_{\psi[u]}$ then $\psi[n_{\psi[u]}] = \psi[u]$

$$\Rightarrow F[n_{\psi[u]}] + \int_{\mathbb{R}^3} v(\vec{r}) n_{\psi[u]}(\vec{r}) = \langle \psi[u] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi[u] \rangle + \langle \psi[u] | \sum_{i=1}^N \psi(\vec{r}_i) \times | \psi[u] \rangle \geq E[u]$$

Conclusion:

$$E[u] = \min_n \left\{ F[u] + \int_{\mathbb{R}^3} v(\vec{r}) n(\vec{r}) \right\}$$

→ This is the second Hohenberg-Kohn theorem (variational principle)

d) For a fixed density $n(\vec{r})$, according to Eq. 1, 1/EX

$$\forall \psi, \quad F[u] \geq E[u] - \int_{\mathbb{R}^3} v(\vec{r}) n(\vec{r})$$

if $\psi = \psi[u]$ then

$$E[\psi[u]] = \langle \psi[u] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi[u] \rangle + \langle \psi[u] | \sum_{i=1}^N \psi(\vec{r}_i) \times | \psi[u] \rangle \rangle$$

$$\int_{\mathbb{R}^3} v(\vec{r}) n_{\psi[u]}(\vec{r}) = \int_{\mathbb{R}^3} v(\vec{r}) \underbrace{\frac{n(\vec{r})}{\psi[u]}}_{n(\vec{r})}$$

so that $E[\psi[u]] - \int_{\mathbb{R}^3} v(\vec{r}) n(\vec{r})$

$$= \langle \psi[u] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi[u] \rangle = \langle \psi[u] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi[u] \rangle = F[u]$$

Conclusion: $F[u] = \max_{\psi} \left\{ E[\psi] - \int_{\mathbb{R}^3} v(\vec{r}) n(\vec{r}) \right\}$

e) • Interacting \longrightarrow Non-interacting
 $\hat{W}_{ee} \longrightarrow 0$

$$F[n] = \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{W}_{ee} | \Psi[n] \rangle \longrightarrow T_S[n] = \langle \Phi^{KS}[n] | \hat{T} | \Phi^{KS}[n] \rangle$$

$$E[n] \longrightarrow \mathcal{E}^{KS}[n]$$

Ground state (Kohn-Shan determinant) of a non-interacting system with density n .

By analogy with question d), we obtain

$$T_S[n] = \max_{\sigma} \left\{ \mathcal{E}^{KS}[\sigma] - \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r} \sigma(\vec{r}) n(\vec{r}) \right\}$$

Eq. 2

where $\mathcal{E}^{KS}[\sigma]$ is the ground-state energy of the non-interacting Hamiltonian

$$\hat{T} + \sum_{i=1}^N \sigma(\vec{r}_i) \times$$

• If we can calculate the ground-state density $n_0(\vec{r})$ of some molecule accurately, then the KS potential can be computed accurately by maximizing $\left\{ \mathcal{E}^{KS}[\sigma] - \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r} \sigma(\vec{r}) n_0(\vec{r}) \right\}$.

The exact KS potential is $v_{KS}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{HKS}[n_0]}{\delta n(\vec{r})}$. In practical calculations, approximate exchange-correlation

functionals are used, thus leading to approximate KS potentials. The latter can be compared with the accurate potential and the accuracy of the approximate density-functional potentials can therefore be assessed. With question d) we could compute

$$F[n_0] - T_S[n_0] = E_H[n_0] + E_{xc}[n_0]$$

accurately.

f) • According to the variational principle, $\forall \Psi$,
 $\langle \Psi | \hat{T} + \hat{W}_{ee} + \sum_{i=1}^N v_a(\vec{r}_i) \times | \Psi \rangle \geq E[v_a]$
 $\langle \Psi | \hat{T} + \hat{W}_{ee} + \sum_{i=1}^N v_b(\vec{r}_i) \times | \Psi \rangle \geq E[v_b]$

to be compared with the approximate density-functional value (LDA for example)

In the particular case $\Psi = \Psi [(1-\xi)v_a + \xi v_b]$ we obtain

$$\langle \Psi [(1-\xi)v_a + \xi v_b] | \hat{T} + \hat{W}_{el} + \sum_{i=1}^N v_a(\vec{r}_i) \times | \Psi [(1-\xi)v_a + \xi v_b] \rangle \geq E[v_a] \quad \text{Eq.3}$$

$$\langle \Psi [(1-\xi)v_a + \xi v_b] | \hat{T} + \hat{W}_{el} + \sum_{i=1}^N v_b(\vec{r}_i) \times | \Psi [(1-\xi)v_a + \xi v_b] \rangle \geq E[v_b] \quad \text{Eq.4}$$

Considering $(1-\xi)$ Eq.3 + ξ Eq.4 leads to (note that $\xi \geq 0$ and $(1-\xi) \geq 0$)

$$\underbrace{\langle \Psi [(1-\xi)v_a + \xi v_b] | \hat{T} + \hat{W}_{el} + \sum_{i=1}^N [(1-\xi)v_a(\vec{r}_i) + \xi v_b(\vec{r}_i)] \times | \Psi [(1-\xi)v_a + \xi v_b] \rangle}_{E [(1-\xi)v_a + \xi v_b]} \geq (1-\xi)E[v_a] + \xi E[v_b]$$

$$g) \quad E [(1-\xi)v_a + \xi v_b] - \int_{R^3} d\vec{r} [(1-\xi)v_a(\vec{r}) + \xi v_b(\vec{r})] n(\vec{r}) \geq (1-\xi)E[v_a] + \xi E[v_b] - (1-\xi) \int_{R^3} d\vec{r} v_a(\vec{r}) n(\vec{r}) - \xi \int_{R^3} d\vec{r} v_b(\vec{r}) n(\vec{r})$$

$$\geq (1-\xi) \left(E[v_a] - \int_{R^3} d\vec{r} v_a(\vec{r}) n(\vec{r}) \right) + \xi \left(E[v_b] - \int_{R^3} d\vec{r} v_b(\vec{r}) n(\vec{r}) \right)$$

Therefore $E[v] - \int_{R^3} d\vec{r} v(\vec{r}) n(\vec{r})$ is concave with respect to $v(\vec{r})$.

