

Examen : théorie de la fonctionnelle de la densité

Janvier 2017

Durée de l'épreuve : 1 h

*Tous les documents ainsi que les calculatrices sont interdits.**Le barème proposé est uniquement indicatif (l'examen est noté sur 25 points) .*

On considère un système à N électrons dont les fonctions d'onde électroniques orthonormées $\Psi_0[v]$ et $\Psi_1[v]$ décrivant l'état fondamental et le premier état excité, respectivement, vérifient l'équation de Schrödinger

$$\hat{H}[v]\Psi_I[v] = E_I[v]\Psi_I[v], \quad I = 0, 1, \quad (1)$$

$$\hat{H}[v] = \hat{T} + \hat{W}_{ee} + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) \times \quad (2)$$

où $E_0[v]$ et $E_1[v]$ sont les énergies exactes de l'état fondamental et du premier état excité, $v(\mathbf{r})$ désignant un potentiel local quelconque. On suppose dans la suite que les états ne sont pas dégénérés. L'objectif du problème est de montrer qu'il est possible de formuler une théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour l'ensemble des deux états, conduisant ainsi à une extension de la DFT aux états excités.

- a) [1 pt] À quoi correspond la quantité $\omega[v] = E_1[v] - E_0[v]$?
- b) [1 pt] Quelle approche basée sur la DFT est traditionnellement utilisée pour calculer numériquement $\omega[v]$?
- c) [3 pts] Soit $0 \leq w \leq 1/2$. Le théorème de Gross–Oliveira–Kohn (GOK) dit que l'inégalité suivante,

$$(1 - w) \langle \Psi | \hat{H}[v] | \Psi \rangle + w \langle \Psi' | \hat{H}[v] | \Psi' \rangle \geq E^w[v], \quad (3)$$

est vérifiée pour n'importe quel jeu orthonormé de fonctions d'onde Ψ et Ψ' . La borne inférieure dans l'Eq. (3) est appelée énergie d'ensemble et est égale à $E^w[v] = (1 - w)E_0[v] + wE_1[v]$. Pour quelles fonctions d'onde Ψ et Ψ' le minimum est-il atteint ? Pourquoi w est-il appelé "poids du premier état excité" ? Quel nom donne-t-on à cette inégalité lorsque $w = 0$?

- d) [2 pts] Exprimer l'énergie d'ensemble en fonction de $\omega[v]$ et commenter le résultat. On s'intéressera notamment à sa variation en w pour un potentiel local donné $v(\mathbf{r})$.

- e) [3 pts] Montrer que l'énergie d'ensemble s'exprime en fonction de la densité d'ensemble $n^w[v](\mathbf{r}) = (1-w)n_{\Psi_0[v]}(\mathbf{r}) + w n_{\Psi_1[v]}(\mathbf{r})$ comme suit,

$$E^w[v] = (1-w) \langle \Psi_0[v] | \hat{T} + \hat{W}_{ee} | \Psi_0[v] \rangle + w \langle \Psi_1[v] | \hat{T} + \hat{W}_{ee} | \Psi_1[v] \rangle + (v|n^w[v]), \quad (4)$$

où la notation $(v|n) = \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})$ est utilisée.

- f) [2 pts] Soient deux potentiels locaux $v(\mathbf{r})$ et $v'(\mathbf{r})$ dont la différence n'est pas une constante (c'est-à-dire que $v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})$ varie avec \mathbf{r}). Montrer que les fonctions d'onde $\{\Psi_I[v']\}_{I=0,1}$ ne peuvent être fonctions propres de $\hat{H}[v]$. **Aide** : montrer que si $\hat{H}[v]\Psi_I[v'] = \mathcal{E}'_I\Psi_I[v']$ alors $(\hat{H}[v] - \hat{H}[v'])\Psi_I[v'] = (\mathcal{E}'_I - E_I[v'])\Psi_I[v']$, conduisant ainsi à l'égalité $N(v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})) = \mathcal{E}'_I - E_I[v']$. Conclure.

- g) [2 pts] On admet que si Ψ et Ψ' ne sont pas égaux à l'état fondamental et au premier état excité de $\hat{H}[v]$ alors l'inégalité de l'Eq. (3) est stricte. En déduire, d'après les questions e) et f), que

$$\begin{aligned} & (1-w) \langle \Psi_0[v'] | \hat{T} + \hat{W}_{ee} | \Psi_0[v'] \rangle + w \langle \Psi_1[v'] | \hat{T} + \hat{W}_{ee} | \Psi_1[v'] \rangle \\ & > (1-w) \langle \Psi_0[v] | \hat{T} + \hat{W}_{ee} | \Psi_0[v] \rangle + w \langle \Psi_1[v] | \hat{T} + \hat{W}_{ee} | \Psi_1[v] \rangle + (v|n^w[v]) - (v'|n^w[v']). \end{aligned} \quad (5)$$

- h) [1 pt] Expliquer, en appliquant le théorème de GOK à $\hat{H}[v']$ et en utilisant la question f), pourquoi l'inégalité suivante est également satisfaite,

$$\begin{aligned} & (1-w) \langle \Psi_0[v'] | \hat{T} + \hat{W}_{ee} | \Psi_0[v'] \rangle + w \langle \Psi_1[v'] | \hat{T} + \hat{W}_{ee} | \Psi_1[v'] \rangle \\ & < (1-w) \langle \Psi_0[v] | \hat{T} + \hat{W}_{ee} | \Psi_0[v] \rangle + w \langle \Psi_1[v] | \hat{T} + \hat{W}_{ee} | \Psi_1[v] \rangle + (v'|n^w[v]) - (v|n^w[v']). \end{aligned} \quad (6)$$

- i) [3 pts] Montrer que, d'après les Eqs. (5) et (6), l'hypothèse $n^w[v](\mathbf{r}) = n^w[v'](\mathbf{r})$ conduit à une absurdité. Conclure. Comment s'appelle ce résultat lorsque $w = 0$?

- j) [2 pts] Soient $n(\mathbf{r})$ une densité quelconque et la fonctionnelle de GOK,

$$F^w[n] = (1-w) \langle \Psi_0[v^w[n]] | \hat{T} + \hat{W}_{ee} | \Psi_0[v^w[n]] \rangle + w \langle \Psi_1[v^w[n]] | \hat{T} + \hat{W}_{ee} | \Psi_1[v^w[n]] \rangle, \quad (7)$$

où le potentiel local $v^w[n](\mathbf{r})$ est tel que $n^w[v^w[n]](\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})$. Expliquer pourquoi, à la lumière de la question i), $F^w[n]$ est bien définie. Cette fonctionnelle est-elle universelle ?

- k) [3 pts] Démontrer le principe variationnel $E^w[v] = \min_n \{F^w[n] + (v|n)\} = F^w[n^w[v]] + (v|n^w[v])$.

- l) [2 pts] Comment pourrait-on formuler une DFT Kohn–Sham dans ce contexte ? En déduire qu'il est possible d'étendre la DFT standard aux états excités sans passer par le régime dépendant du temps.

a) $\omega[u] = E_1[u] - E_0[u]$ is the first excitation energy.

b) Linear response time-dependent DFT

c) The minimum is reached when $\psi = \psi_0[u]$ and $\psi' = \psi_1[u]$.

$$\text{Indeed, } (1-w) \underbrace{\langle \psi_0[u] | \hat{H}[u] | \psi_0[u] \rangle}_{E_0[u]} + w \underbrace{\langle \psi_1[u] | \hat{H}[u] | \psi_1[u] \rangle}_{E_1[u]} = E^w[u].$$

• The ensemble energy is a weighted sum of the ground- and first-excited-state energies. The weight assigned to the latter is w , hence its name.

• When $w=0$, the standard variational principle is recovered.

d) $E^w[u] = E_0[u] + w\omega[u]$. The ensemble energy varies linearly with w .

The slope is the exact excitation energy $\omega[u] = \frac{dE^w[u]}{dw} = \frac{E^{w=1/2}[u] - E^{w=0}[u]}{1/2}$.

e) Since $E_I[u] = \langle \psi_I[u] | \hat{T} + \hat{W}_{ee} | \psi_I[u] \rangle + \underbrace{\langle \psi_I[u] | \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) x | \psi_I[u] \rangle}_{1/2}$

it comes

$$\int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r} v(\vec{r}) \frac{n(\vec{r})}{\psi_I[u]}$$

$$E^w[u] = (1-w) \langle \psi_0[u] | \hat{T} + \hat{W}_{ee} | \psi_0[u] \rangle + w \langle \psi_1[u] | \hat{T} + \hat{W}_{ee} | \psi_1[u] \rangle + \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r} v(\vec{r}) \underbrace{\left[\frac{(1-w)n(\vec{r})}{\psi_0[u]} + w \frac{n(\vec{r})}{\psi_1[u]} \right]}_{n^w[u](\vec{r})}$$

f) If $\psi_I[u']$ is an eigenfunction of $\hat{H}[u]$ then $\hat{H}[u] \psi_I[u'] = \epsilon_I^1 \psi_I[u']$.

Since $\hat{H}[u'] \psi_I[u'] = \epsilon_I^1 \psi_I[u']$ (by definition), it comes

$$(\hat{H}[u] - \hat{H}[u']) \psi_I[u'] = (\epsilon_I^1 - \epsilon_I^1) \psi_I[u'] \leftarrow \text{(*)}$$

$$\sum_{i=1}^N (v(\vec{r}_i) - v'(\vec{r}_i)) x \leftarrow \text{multiplicative operator!}$$

(*) The equality is fulfilled for any values of $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$. 1/ Gok

Dividing by $\psi_I[u']$ and considering the particular case $\vec{r}_1 = \vec{r}_2 = \dots = \vec{r}_N = \vec{r}$ leads to

$$N(v(\vec{r}) - v'(\vec{r})) = \epsilon_I^1 - \epsilon_I^1$$

or, equivalently,

$$v(\vec{r}) - v'(\vec{r}) = \frac{\epsilon_I^1 - \epsilon_I^1}{N}$$

absurd! \leftarrow Constant (!)

Therefore, $\psi_I[u']$ cannot be an eigenfunction of $\hat{H}[u]$ if v and v' differ by more than a constant.

$$(v | n^w[u])$$

g) According to question f), $\psi_0[v']$ and $\psi_1[v']$ cannot be the ground and first-excited states of $\hat{H}[v]$. Therefore,

$$(1-w) \langle \psi_0[v'] | \hat{H}[v] | \psi_0[v'] \rangle + w \langle \psi_1[v'] | \hat{H}[v] | \psi_1[v'] \rangle > E^w[v]$$

Since $\langle \psi_{\pm}[v'] | \hat{H}[v] | \psi_{\pm}[v'] \rangle = \langle \psi_{\pm}[v'] | \hat{T} + \hat{W}_e | \psi_{\pm}[v'] \rangle + (\sigma | n_{\psi_{\pm}[v']})$

it comes from Eq.(4)

$$(1-w) \langle \psi_0[v'] | \hat{T} + \hat{W}_e | \psi_0[v'] \rangle + w \langle \psi_1[v'] | \hat{T} + \hat{W}_e | \psi_1[v'] \rangle > (1-w) \langle \psi_0[v] | \hat{T} + \hat{W}_e | \psi_0[v] \rangle + w \langle \psi_1[v] | \hat{T} + \hat{W}_e | \psi_1[v] \rangle + (\sigma | n^w[v]) - \underbrace{\left[(1-w) (\sigma | n_{\psi_0[v']}) + w (\sigma | n_{\psi_1[v']}) \right]}_{(\sigma | n^w[v'])}$$

h) $\psi_0[v]$ and $\psi_1[v]$ cannot be eigenfunctions of $\hat{H}[v']$. Therefore

$$(1-w) \langle \psi_0[v] | \hat{H}[v'] | \psi_0[v] \rangle + w \langle \psi_1[v] | \hat{H}[v'] | \psi_1[v] \rangle > E^w[v']$$

or, equivalently (according to Eq.(4) with $\sigma \rightarrow v'$),

$$(1-w) \langle \psi_0[v] | \hat{T} + \hat{W}_e | \psi_0[v] \rangle + w \langle \psi_1[v] | \hat{T} + \hat{W}_e | \psi_1[v] \rangle > (1-w) \langle \psi_0[v'] | \hat{T} + \hat{W}_e | \psi_0[v'] \rangle + w \langle \psi_1[v'] | \hat{T} + \hat{W}_e | \psi_1[v'] \rangle + (\sigma' | n^w[v']) - (\sigma' | n^w[v])$$

i) If $n^w[v](\vec{r}) = n^w[v'](\vec{r})$

2/60x

then Eqs. (5) and (6) lead to

$$(1-w) \langle \psi_0[v'] | \hat{T} + \hat{W}_e | \psi_0[v'] \rangle + w \langle \psi_1[v'] | \hat{T} + \hat{W}_e | \psi_1[v'] \rangle \quad a$$

$$> (1-w) \langle \psi_0[v] | \hat{T} + \hat{W}_e | \psi_0[v] \rangle + w \langle \psi_1[v] | \hat{T} + \hat{W}_e | \psi_1[v] \rangle \quad b$$

AND

$$(1-w) \langle \psi_0[v'] | \hat{T} + \hat{W}_e | \psi_0[v'] \rangle$$

$$+ w \langle \psi_1[v'] | \hat{T} + \hat{W}_e | \psi_1[v'] \rangle$$

$$< (1-w) \langle \psi_0[v] | \hat{T} + \hat{W}_e | \psi_0[v] \rangle$$

$$+ w \langle \psi_1[v] | \hat{T} + \hat{W}_e | \psi_1[v] \rangle$$

Therefore $a > b$ and $a < b$

which is absurd.

Conclusion: It is impossible to find two local potentials (that differ by more than a constant) which lead to the same ensemble density. In other words, there is a one-to-one correspondence between the local potential and the ensemble density (up to a constant). When $w=0$, we simply recover the first Hohenberg-Kohn theorem.

j) According to question i), there is a unique potential (if it exists)

denoted $v^w[n]$ such that the ensemble density equals n .

Therefore the ground $\psi_0[v^w[n]]$ and first-excited $\psi_1[v^w[n]]$ states are perfectly determined from the density n .

In conclusion, $F^w[n]$ is well defined. As it is calculated with the universal \hat{T} and \hat{w}_{ex} operators, $F^w[n]$ is universal.

***** By using the KS decomposition 3/GOK of $F^w[n]$, we can determine the exact (interacting) ensemble energy $E^w[v]$ from a non-interacting system (like in conventional KS-DFT) which gives access to the excitation energy. Note that the theory is static. The time-dependent linear response regime yields the same result with a completely different approach.

$$k). \forall n, \quad F^w[n] + (v|n) = (1-w) \langle \psi_0[v^w[n]] | \hat{T} + \hat{w}_{ex} | \psi_0[v^w[n]] \rangle + w \langle \psi_1[v^w[n]] | \hat{T} + \hat{w}_{ex} | \psi_1[v^w[n]] \rangle + (v|n^w[v^w[n]])$$

$$(1-w) (v|n_{\psi_0[v^w[n]]}) + w (v|n_{\psi_1[v^w[n]]})$$

$$\Rightarrow F^w[n] + (v|n) = (1-w) \langle \psi_0[v^w[n]] | \hat{H}[v] | \psi_0[v^w[n]] \rangle + w \langle \psi_1[v^w[n]] | \hat{H}[v] | \psi_1[v^w[n]] \rangle$$

thus leading to $F^w[n] + (v|n) \geq E^w[v]$ according to the GOK theorem.

• If $n = \underbrace{n^w[v]}_{\text{exact ensemble density for } \hat{H}[v]}$ then $v^w[n^w[v]] = v$ and $\begin{cases} \psi_0[v^w[n^w[v]]] = \psi_0[v] \\ \psi_1[v^w[n^w[v]]] = \psi_1[v] \end{cases}$
↓ unique potential up to a constant

$$\text{so that the minimum is reached} \Rightarrow \boxed{E^w[v] = \min_n \{ F^w[n] + (v|n) \} = F^w[n^w[v]] + (v|n^w[v])}$$

l) A Kohn-Sham ensemble DFT is obtained from the decomposition $F^w[n] = T_S^w[n] + E_{Hxc}^w[n]$

$$\text{where } T_S^w[n] = (1-w) \langle \Phi_0^{KS}[v_S^w[n]] | \hat{T} | \Phi_0^{KS}[v_S^w[n]] \rangle + w \langle \Phi_1^{KS}[v_S^w[n]] | \hat{T} | \Phi_1^{KS}[v_S^w[n]] \rangle$$

The Slater determinants $\{\Phi_I^{KS}[v_S^w[n]]\}_I$ are the ground and first-excited states of the non-interacting Hamiltonian $(\hat{T} + \sum_{i=1}^N v_S^w[n](\vec{r}_i)x)$ with ensemble density n .

↓ non-interacting ensemble kinetic energy
