

**Examen : théorie de la fonctionnelle de la densité**

Janvier 2018

Durée de l'épreuve : 40 minutes

*Tous les documents ainsi que les calculatrices sont interdits.**Le barème proposé (2 points par question) est uniquement indicatif.*

On considère une molécule à  $N$  électrons dont les fonctions d'onde électroniques orthonormées  $\{\Psi_I\}_{I=0,1,2,\dots}$  décrivant l'état fondamental ( $I = 0$ ) et les états excités ( $I > 0$ ) vérifient l'équation de Schrödinger

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

où  $\{E_I\}_{I=0,1,2,\dots}$  sont les énergies associées et  $v_{ne}(\mathbf{r})$  désigne le potentiel nucléaire local. On note  $n_0 = n_{\Psi_0}$  la densité exacte de l'état *fundamental*. On considère parallèlement un système de  $N$  électrons en interaction partielle décrit par les fonctions d'onde fondamentale et excitées  $\{\Psi_I^\lambda\}_{I=0,1,2,\dots}$  qui vérifient

$$\left( \hat{T} + \lambda \hat{W}_{ee} + \sum_{i=1}^N v^\lambda(\mathbf{r}_i) \times \right) \Psi_I^\lambda = \mathcal{E}_I^\lambda \Psi_I^\lambda, \quad (2)$$

où  $v^\lambda(\mathbf{r})$  est un potentiel local tel que, pour n'importe quelle valeur de  $\lambda$  dans l'intervalle  $0 \leq \lambda \leq 1$ , la densité de l'état *fundamental* est maintenue constante et égale à celle de la "vraie" molécule :  $n_{\Psi_0^\lambda}(\mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r})$ .

- Le potentiel  $v^\lambda(\mathbf{r})$  est-il unique ? Justifiez brièvement votre réponse. Que vaut-il lorsque  $\lambda = 1$  ? Quel nom porte le potentiel  $v^\lambda(\mathbf{r})$  lorsque  $\lambda = 0$  ?
- Que valent les énergies  $\mathcal{E}_I^\lambda$  lorsque  $\lambda = 1$  ? La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permet-elle de les calculer toutes directement ? Quelle approche standard est utilisée pour le calcul des énergies d'excitation ? Comment détermine-t-on l'énergie de chaque état excité avec une telle approche ?
- Les énergies  $\mathcal{E}_I^\lambda$  correspondent-elles aux énergies physiques  $E_I$  lorsque  $\lambda = 0$  ? On note  $\varepsilon_H$  and  $\varepsilon_L$  les énergies des orbitales Kohn–Sham HOMO et LUMO. Expliquer pourquoi  $\mathcal{E}_1^{\lambda=0} - \mathcal{E}_0^{\lambda=0} = \varepsilon_L - \varepsilon_H$ .
- Montrer que  $E_I = \mathcal{E}_I^{\lambda=0} + \int_0^1 \frac{d\mathcal{E}_I^\lambda}{d\lambda} d\lambda = \mathcal{E}_I^{\lambda=0} + \int_0^1 \left( \langle \Psi_I^\lambda | \hat{W}_{ee} | \Psi_I^\lambda \rangle + \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} \frac{\partial v^\lambda(\mathbf{r})}{\partial \lambda} n_{\Psi_I^\lambda}(\mathbf{r}) \right) d\lambda$ . **Aide:** on rappelle que, d'après le théorème d'Hellmann–Feynman, si  $\hat{H}(\lambda) \Psi_I^\lambda = \mathcal{E}_I^\lambda \Psi_I^\lambda$  alors  $\frac{d\mathcal{E}_I^\lambda}{d\lambda} = \left\langle \Psi_I^\lambda \left| \frac{\partial \hat{H}(\lambda)}{\partial \lambda} \right| \Psi_I^\lambda \right\rangle$ .
- Expliquer en quoi l'expression obtenue précédemment illustre le fait que l'énergie d'un état excité est une fonctionnelle de la densité de l'état *fundamental*, tout comme l'énergie de l'état fondamental.