

Examen : théorie de la fonctionnelle de la densité

Janvier 2019

Durée de l'épreuve : 30 minutes

Tous les documents ainsi que les calculatrices sont interdits.

On s'intéresse à l'état fondamental ($I = 0$) et au premier état excité ($I = 1$) d'un système à N électrons dont l'équation de Schrödinger s'écrit

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

L'introduction du paramètre λ permet de décrire simultanément un système interagissant ($\lambda = 1$) et un système non-interagissant ($\lambda = 0$). Le (second) paramètre w est un poids attribué à la densité du premier état excité. Le potentiel local $v^{\lambda,w}(\mathbf{r})$ est tel que la moyenne pondérée des densités est égale à une densité fixée n **qui est indépendante des valeurs de λ et w** . Autrement dit, $(1-w)n_{\Psi_0^{\lambda,w}}(\mathbf{r}) + w n_{\Psi_1^{\lambda,w}}(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})$. On peut ainsi construire les deux fonctionnelles de la densité suivantes:

$$\begin{aligned} F^{\lambda,w}[n] &= (1-w) \langle \Psi_0^{\lambda,w} | \hat{T} + \lambda \hat{W}_{ee} | \Psi_0^{\lambda,w} \rangle + w \langle \Psi_1^{\lambda,w} | \hat{T} + \lambda \hat{W}_{ee} | \Psi_1^{\lambda,w} \rangle, \\ E_{\text{Hxc}}^w[n] &= F^{\lambda=1,w}[n] - F^{\lambda=0,w}[n]. \end{aligned} \quad (2)$$

- a) **[3 pts]** Quels noms portent les fonctionnelles $F^{\lambda=1,w=0}[n]$ et $F^{\lambda=0,w=0}[n]$? À quoi correspondent les potentiels $v^{\lambda=1,w=0}(\mathbf{r})$ et $v^{\lambda=0,w=0}(\mathbf{r})$? La densité $n(\mathbf{r})$ définit-elle ces potentiels de manière unique ? Donner un bref argument pour justifier la dernière réponse.
- b) **[1.5 pts]** Montrer que $F^{\lambda,w}[n] = (1-w)\mathcal{E}_0^{\lambda,w} + w\mathcal{E}_1^{\lambda,w} - \int d\mathbf{r} v^{\lambda,w}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})$.
- c) **[2.5 pts]** On admet que $\frac{\partial \mathcal{E}_I^{\lambda,w}}{\partial w} = \int d\mathbf{r} \frac{\partial v^{\lambda,w}(\mathbf{r})}{\partial w} n_{\Psi_I^{\lambda,w}}(\mathbf{r})$. En déduire que $\frac{\partial F^{\lambda,w}[n]}{\partial w} = \mathcal{E}_1^{\lambda,w} - \mathcal{E}_0^{\lambda,w}$ puis conclure que $\left[\mathcal{E}_1^{\lambda,w} - \mathcal{E}_0^{\lambda,w} \right] \Big|_{\lambda=1} - \left[\mathcal{E}_1^{\lambda,w} - \mathcal{E}_0^{\lambda,w} \right] \Big|_{\lambda=0} = \frac{\partial E_{\text{Hxc}}^w[n]}{\partial w}$.
- d) **[1 pt]** En se plaçant dans le cas limite $w = 0$, expliquer pourquoi la question précédente permet de prouver que le gap HOMO-LUMO Kohn–Sham n'est en principe pas égal à la première énergie d'excitation exacte du (vrai) système interagissant.
- e) **[2 pts]** Quelle méthode basée sur la densité électronique est traditionnellement utilisée pour calculer les énergies d'excitation ? Dans les équations de Casida, quelle est la quantité clef qui modélise le terme correctif $\left. \frac{\partial E_{\text{Hxc}}^w[n]}{\partial w} \right|_{w=0}$?