

Examen : théorie de la fonctionnelle de la densité

Janvier 2020

Durée de l'épreuve : 30 minutes

Tous les documents ainsi que les calculatrices sont interdits.

On considère un système fictif à N électrons dont les fonctions d'onde orthonormées $\{\Psi_I^\lambda\}_{I=0,1,2,\dots}$ décrivant l'état fondamental ($I = 0$) et les états excités ($I > 0$) vérifient une équation de Schrödinger où l'opérateur de répulsion électronique \hat{W}_{ee} est multiplié par un nombre λ variant dans l'intervalle $0 \leq \lambda \leq 1$:

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

Le potentiel local $v^\lambda(\mathbf{r})$ est ajusté de façon à maintenir la densité de l'état *fundamental* indépendante de la valeur de λ et égale à n , c'est-à-dire $n_{\Psi_0^\lambda}(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})$, $\forall \lambda$.

- a) [1.5 pts] Le potentiel $v^\lambda(\mathbf{r})$ est-il unique ? Justifiez brièvement votre réponse. Connait-on le potentiel $v^{\lambda=1}(\mathbf{r})$ lorsque l'on calcule la structure électronique d'une molécule ?
- b) [2 pts] Quel nom porte le potentiel $v^{\lambda=0}(\mathbf{r})$? Comment est-il calculé en pratique ?
- c) [2 pts] À la lumière de l'Eq. (1), expliquer pourquoi non seulement l'énergie de l'état fondamental mais également celle des états excités est une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental n . En quoi la DFT dépendante du temps (dans le régime de réponse linéaire) en est une illustration ?
- d) [1.5 pts] On note $F_I^\lambda[n] = \langle \Psi_I^\lambda | \hat{T} + \lambda\hat{W}_{ee} | \Psi_I^\lambda \rangle$. Quel est le sens physique des fonctionnelles $T_{s,I}[n] = F_I^{\lambda=0}[n]$ et $E_{\text{Hxc},I}[n] = F_I^{\lambda=1}[n] - F_I^{\lambda=0}[n]$? Quel est leur lien avec les fonctionnelles $T_s[n]$ et $E_{\text{Hxc}}[n]$ de la DFT standard ?
- e) [2 pts] Montrer que $F_I^\lambda[n] = \mathcal{E}_I^\lambda - \int d\mathbf{r} v^\lambda(\mathbf{r})n_{\Psi_I^\lambda}(\mathbf{r})$.

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_I^\lambda &= \langle \Psi_I^\lambda | \hat{H}(\lambda) | \Psi_I^\lambda \rangle = \langle \Psi_I^\lambda | \hat{T} + \lambda\hat{W}_{ee} | \Psi_I^\lambda \rangle + \langle \Psi_I^\lambda | \sum_{i=1}^N v^\lambda(\mathbf{r}_i) \times | \Psi_I^\lambda \rangle \\ &= F_I^\lambda[n] + \int d\mathbf{r} v^\lambda(\mathbf{r})n_{\Psi_I^\lambda}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (2)$$

puis $\frac{dF_I^\lambda[n]}{d\lambda} = \langle \Psi_I^\lambda | \hat{W}_{ee} | \Psi_I^\lambda \rangle - \int d\mathbf{r} v^\lambda(\mathbf{r}) \frac{\partial n_{\Psi_I^\lambda}(\mathbf{r})}{\partial \lambda}$. **Aide :** on utilisera le théorème de Hellmann-Feynman $\frac{d\mathcal{E}_I^\lambda}{d\lambda} = \left\langle \Psi_I^\lambda \left| \frac{\partial \hat{H}(\lambda)}{\partial \lambda} \right| \Psi_I^\lambda \right\rangle$.

$$\begin{aligned}
\frac{dF_I^\lambda[n]}{d\lambda} &= \frac{d\mathcal{E}_I^\lambda}{d\lambda} - \int d\mathbf{r} n_{\Psi_I^\lambda}(\mathbf{r}) \frac{\partial v^\lambda(\mathbf{r})}{\partial \lambda} - \int d\mathbf{r} v^\lambda(\mathbf{r}) \frac{\partial n_{\Psi_I^\lambda}(\mathbf{r})}{\partial \lambda} \\
&= \langle \Psi_I^\lambda | \hat{W}_{ee} + \sum_{i=1}^N \frac{\partial v^\lambda(\mathbf{r}_i)}{\partial \lambda} \times | \Psi_I^\lambda \rangle - \int d\mathbf{r} n_{\Psi_I^\lambda}(\mathbf{r}) \frac{\partial v^\lambda(\mathbf{r})}{\partial \lambda} - \int d\mathbf{r} v^\lambda(\mathbf{r}) \frac{\partial n_{\Psi_I^\lambda}(\mathbf{r})}{\partial \lambda} \\
&= \langle \Psi_I^\lambda | \hat{W}_{ee} | \Psi_I^\lambda \rangle - \int d\mathbf{r} v^\lambda(\mathbf{r}) \frac{\partial n_{\Psi_I^\lambda}(\mathbf{r})}{\partial \lambda}.
\end{aligned} \tag{3}$$

f) [2 pts] En déduire la formule suivante, dite de connexion adiabatique :

$$E_{\text{Hxc},I}[n] = \int_0^1 d\lambda \frac{dF_I^\lambda[n]}{d\lambda} = \int_0^1 d\lambda \langle \Psi_I^\lambda | \hat{W}_{ee} | \Psi_I^\lambda \rangle - \int d\mathbf{r} \int_0^1 d\lambda v^\lambda(\mathbf{r}) \frac{\partial n_{\Psi_I^\lambda}(\mathbf{r})}{\partial \lambda}. \tag{4}$$

Peut-on simplifier cette expression pour l'état fondamental ? Et pour les états excités ? Commenter les expressions obtenues.

Dans le cas particulier de l'état fondamental ($I = 0$), la densité est maintenue constante le long de la connexion adiabatique, i.e. $n_{\Psi_0^\lambda}(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})$, de sorte que $\frac{\partial n_{\Psi_0^\lambda}(\mathbf{r})}{\partial \lambda} = 0$ et

$$E_{\text{Hxc},I=0}[n] \equiv E_{\text{Hxc}}[n] = \int_0^1 d\lambda \langle \Psi_0^\lambda | \hat{W}_{ee} | \Psi_0^\lambda \rangle. \tag{5}$$

On retrouve ainsi la formule dite de connexion adiabatique pour la fonctionnelle standard $E_{\text{Hxc}}[n]$. On constate que cette dernière ne dépend pas explicitement (la dépendance est implicite, via la fonction d'onde Ψ_0^λ) du potentiel local $v^\lambda(\mathbf{r})$. Elle est donc, en principe, moins sensible aux approximations que l'on pourrait être amené à faire sur le potentiel. Dans le cas des états excités ($I > 0$), la densité varie en principe avec λ , de sorte que la simplification précédente n'est plus valable. On en déduit que, lorsqu'on exprime l'énergie Hxc d'un état excité comme fonctionnelle de la densité de l'état fondamental n , il est nécessaire d'incorporer la variation de la densité de l'état excité le long de la connexion adiabatique (seconde contribution dans le terme de droite de l'Eq. (4)). Le potentiel $v^\lambda(\mathbf{r})$ apparaît alors explicitement. C'est une observation intéressante, surtout lorsqu'on se rappelle qu'en TDDFT le potentiel joue un rôle clé dans l'évaluation des énergies d'excitation.