

Examen : théorie de la fonctionnelle de la densité

Janvier 2021

Durée de l'épreuve : 30 minutes

Questions générales

- a) [3 pts] Pourquoi dit-on que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une théorie de l'état fondamental ? Expliquer pourquoi les énergies des états excités sont en principe fonctionnelles de la densité de l'état fondamental. Est-il simple d'évaluer des énergies d'excitation en DFT ?
- b) [2 pts] En quoi la DFT dépendante du temps (TD-DFT) simplifie grandement le calcul des énergies d'excitation électroniques (si on la compare à la résolution de l'équation de Schrödinger) ? En quoi consiste l'approximation adiabatique dans ce contexte ? Quel est le vrai challenge en TD-DFT ?
- c) [2 pts] Pourquoi la description des excitations électroniques multiples n'est pas triviale en TD-DFT ?

Exercice

On définit la fonctionnelle universelle de la densité pour un ensemble d'états (fondamental et excités) à N électrons dont les interactions sont multipliées par un nombre λ [on considérera les cas $\lambda = 1$ et $\lambda = 0$ dans la suite] comme suit :

$$F^{\lambda, \mathbf{w}}[n] = \max_v \left\{ E^{\lambda, \mathbf{w}}[v] - \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \right\}, \quad (1)$$

où $\mathbf{w} \equiv \{\mathbf{w}_I\}_{I \geq 1}$ sont les poids de l'ensemble et $E^{\lambda, \mathbf{w}}[v] = (1 - \sum_{I \geq 1} \mathbf{w}_I) E_0^\lambda[v] + \sum_{I \geq 1} \mathbf{w}_I E_I^\lambda[v]$ est l'énergie d'ensemble exacte évaluée pour l'hamiltonien électronique $-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \left(\sum_{1 \leq i < j}^N \frac{\lambda}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) \right) \times$.

- a) [2 pts] Expliquer pourquoi $\frac{\partial F^{\lambda, \mathbf{w}}[n]}{\partial \mathbf{w}_J} = \left(E_J^\lambda[v] - E_0^\lambda[v] \right)_{v=v^{\lambda, \mathbf{w}}[n]}$, où $v^{\lambda, \mathbf{w}}[n](\mathbf{r})$ est le potentiel maximisant dans l'Eq. (1).
- b) [3 pts] Soit $E_{\text{Hxc}}^{\mathbf{w}}[n] = F^{\lambda=1, \mathbf{w}}[n] - F^{\lambda=0, \mathbf{w}}[n]$. Dédurre de la question précédente que l'énergie d'excitation ω_J d'une molécule peut en principe être évaluée exactement à partir de l'énergie d'excitation Kohn-Sham ω_J^{KS} standard comme suit: $\omega_J = \omega_J^{\text{KS}} + \left. \frac{\partial E_{\text{Hxc}}^{\mathbf{w}}[n_0]}{\partial \mathbf{w}_J} \right|_{\mathbf{w}=0}$, où $n_0(\mathbf{r})$ est la densité électronique dans l'état fondamental de la molécule. Quelle est l'autre approche, plus conventionnelle et basée sur la densité, qui permet de calculer ω_J ? Comment est évalué l'écart énergétique $\omega_J - \omega_J^{\text{KS}}$ dans cette approche ?