

Examen : théorie de la fonctionnelle de la densité

28 janvier 2015

Durée de l'épreuve : 30 minutes

*Tous les documents ainsi que les calculatrices sont interdits.**Le barème proposé est uniquement indicatif (l'examen est noté sur 10 points) .*

On considère une molécule à N électrons dont la fonction d'onde électronique normée Ψ_0 décrivant l'état fondamental exact vérifie l'équation de Schrödinger

$$\left(\hat{T} + \hat{W}_{ee} + \sum_{i=1}^N v_{ne}(\mathbf{r}_i) \times \right) \Psi_0 = E_0 \Psi_0, \quad (1)$$

où E_0 est l'énergie exacte de l'état fondamental et $v_{ne}(\mathbf{r})$ désigne le potentiel nucléaire local. On note $n_0 = n_{\Psi_0}$ la densité exacte de l'état fondamental. On considère parallèlement un système de N électrons en interaction partielle, dans l'état fondamental et décrit par la fonction d'onde normée $\Psi^\lambda[v]$, qui vérifie

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

où $v(\mathbf{r})$ est un potentiel local quelconque. L'objectif du problème est de déterminer le potentiel local $v^\lambda(\mathbf{r})$ tel que $\Psi^\lambda[v^\lambda]$, **que l'on notera simplement Ψ^λ** , a pour densité n_0 .

- a) [2 pts] Le potentiel $v^\lambda(\mathbf{r})$ est-il unique ? Justifiez brièvement votre réponse. Donner, dans le cas particulier $\lambda = 0$, son expression formelle exacte en faisant intervenir le potentiel nucléaire et la fonctionnelle de Hartree-échange-corrélation standard.
- b) [2 pts] Soit la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn en interaction partielle calculée pour la densité n_0 , $F^\lambda[n_0] = \langle \Psi^\lambda | \hat{T} + \lambda \hat{W}_{ee} | \Psi^\lambda \rangle$. Expliquer pourquoi l'inégalité suivante est vérifiée pour n'importe quel potentiel local $v(\mathbf{r})$: $\langle \Psi^\lambda | \hat{T} + \lambda \hat{W}_{ee} + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) \times | \Psi^\lambda \rangle \geq \mathcal{E}^\lambda[v]$.
- c) [2 pts] Dédurre de la question b) que $F^\lambda[n_0] = \max_v \left\{ \mathcal{E}^\lambda[v] - \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) n_0(\mathbf{r}) \right\}$. Montrer que le maximum est atteint lorsque $v = v^\lambda$.
- d) [2 pts] Expliquer alors comment le potentiel $v^\lambda(\mathbf{r})$ peut être approché par des méthodes basées sur le calcul de la fonction d'onde.
- e) [2 pts] Quelle(s) information(s) précieuse(s) obtient-on en calculant $v^\lambda(\mathbf{r})$ pour $0 \leq \lambda \leq 1$?

a. The local potential $v^\lambda(\vec{r})$ is unique, up to a constant, according to the Hohenberg-Kohn theorem that is also valid for a partially-interacting system.

. When $\lambda=0$, $v^\lambda = v^0$ corresponds to the Kohn-Sham potential $\rightarrow v^0(\vec{r}) = v_{ne}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{Hxc}[n_0] + \mu}{\delta n(\vec{r})}$

b. $\forall v(\vec{r})$, $\Psi^\lambda[v]$ is the ground state of $\hat{T} + \lambda \hat{W}_{ee} + \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) \times$ with energy $\mathcal{E}^\lambda[v]$.

Therefore, according to the variational principle,

$$\langle \Psi^\lambda | \hat{T} + \lambda \hat{W}_{ee} + \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) | \Psi^\lambda \rangle \geq \mathcal{E}^\lambda[v] \quad \text{Eq.1}$$

c. According to Eq.1,

$$\underbrace{\langle \Psi^\lambda | \hat{T} + \lambda \hat{W}_{ee} | \Psi^\lambda \rangle}_{F^\lambda[n_0]} \geq \mathcal{E}^\lambda[v] - \underbrace{\langle \Psi^\lambda | \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) | \Psi^\lambda \rangle}_{\int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r} v(\vec{r}) n_{\Psi^\lambda}(\vec{r})}$$

If $v = v^\lambda$ then $\mathcal{E}^\lambda[v^\lambda] - \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r} v^\lambda(\vec{r}) n_0(\vec{r}) = \langle \Psi^\lambda | \hat{T} + \lambda \hat{W}_{ee} + \sum_{i=1}^N v^\lambda(\vec{r}_i) \times | \Psi^\lambda \rangle - \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r} v^\lambda(\vec{r}) n_0(\vec{r})$

Conclusion: $F^\lambda[n_0] = \max_v \left\{ \mathcal{E}^\lambda[v] - \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r} v(\vec{r}) n_0(\vec{r}) \right\}$

d. Wave-function methods can be used to compute accurate approximations to the ground-state density $n_0(\vec{r})$ as well as approximations to the energy $E^\lambda[U]$ when varying the local potential $v(\vec{r})$. In practice, it is convenient to decompose the latter in a basis set (for example the atomic basis set).

$$v(\vec{r}) = \underbrace{v_{\text{ref}}(\vec{r})}_{\text{reference potential}} + \sum_t \underbrace{b_t g_t(\vec{r})}_{\substack{\text{coefficient to be optimized.} \\ \text{gaussian function.}}}$$

The coefficients $\{b_t\}_t$ are obtained by maximizing the quantity

$$\left\{ E^\lambda \left[\{b_t\}_t \right] - \int_{\mathbb{R}^3} \left[v_{\text{ref}}(\vec{r}) + \sum_t b_t g_t(\vec{r}) \right] n_0(\vec{r}) \right\}$$

fixed in the optimization.

e. obtaining $v^\lambda(\vec{r})$ for any λ basically consists in constructing the adiabatic connection for the density n_0 . With ψ^λ at hand (or at least a good approximation) it is possible to compute the correlation integrand $w_c^\lambda[n_0] = \langle \psi^\lambda | \hat{W}_{\text{ee}} | \psi^\lambda \rangle - \langle \psi^0 | \hat{W}_{\text{ee}} | \psi^0 \rangle$.

The latter can be used for analyzing the deficiencies of approximate correlation functionals. It also provides guidelines for developing better functionals.