

Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Cours 1

Master de chimie – 2^e année

Spécialité physico-chimie moléculaire

Université Paris-sud 11 et ENS Cachan

Rodolphe Pollet

rodolphe.pollet@cea.fr



Épigraphe

"The Royal Swedish Academy of Sciences has awarded the 1998 Nobel Prize in Chemistry in the area of quantum chemistry to Walter Kohn for his development of the density-functional theory [...]"





Rappels mathématiques



Fonctionnelles

Une fonction f fait correspondre à la variable x le nombre $f(x)$:

$$f : x \rightarrow f(x)$$

Une fonctionnelle F fait correspondre à la fonction f le nombre $F[f]$:

$$F : f \rightarrow F[f]$$

Par exemple : $\langle \Psi | \Psi \rangle$, $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$.

Dérivées fonctionnelles

On généralise le concept de dérivée partielle, qui s'applique pour plusieurs variables discrètes, au cas d'un continuum de variables (les variations $\delta f(x)$ de la fonction en tout point de l'espace). La partie linéaire en δf de la différentielle $\delta F = F[f + \delta f] - F[f]$ s'écrit

$$\delta F = \int \frac{\delta F[f]}{\delta f(x)} \delta f(x) dx$$

Expression utile de la dérivée fonctionnelle :

$$\delta F[f] / \delta f(x') = \left\{ \frac{d}{d\varepsilon} (F[f + \varepsilon \delta(x - x')]) \right\}_{\varepsilon=0}$$

Opérateurs locaux

Soit \hat{O} un opérateur.

$$\begin{aligned}\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle &= \iint \langle \Psi | \vec{r}' \rangle \langle \vec{r}' | \hat{O} | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \Psi \rangle d\vec{r} d\vec{r}' \\ &= \iint \Psi^*(\vec{r}') O(\vec{r}', \vec{r}) \Psi(\vec{r}) d\vec{r} d\vec{r}'\end{aligned}$$

\hat{O} est local si $O(\vec{r}', \vec{r}) = O(\vec{r}) \delta(\vec{r}' - \vec{r})$. Alors,

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = \int \Psi^*(\vec{r}) O(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) d\vec{r}$$

-
-
-



Densités de probabilité



-
-
-
-
-
-
-
-
-

Densité électronique

La probabilité de trouver l'un des N électrons dans l'élément de volume $d\vec{r}$ centré sur la position \vec{r} est donnée par $\rho(\vec{r})d\vec{r}$, où $\rho(\vec{r})$ est la densité de probabilité électronique,

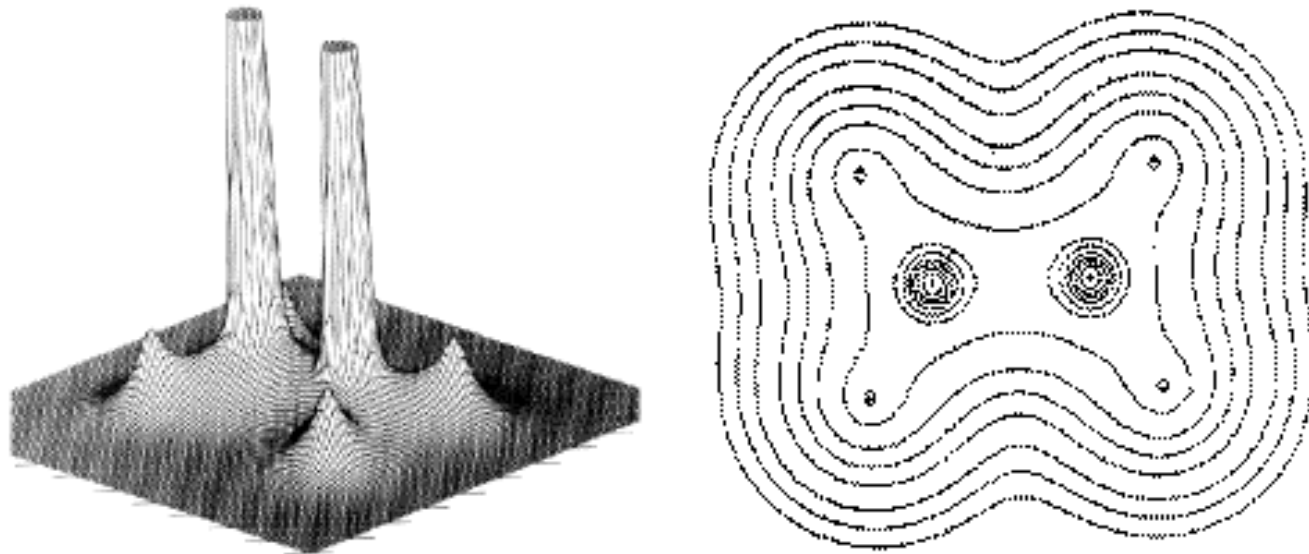
$$\rho(\vec{r}) = N \int |\Psi(\vec{r}\sigma, \vec{r}_2\sigma_2, \dots, \vec{r}_N\sigma_N)|^2 d\sigma d\sigma_2 d\vec{r}_2 \dots d\sigma_N d\vec{r}_N$$

Contrainte de normalisation : $\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = N$

Valeur moyenne du potentiel externe :

$$\langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle = \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$$

Densité électronique de l'éthylène



(source R. Bader)

$\rho(\vec{r})$ présente des points de rebroussement (*cusps*) aux positions des noyaux de carbone et d'hydrogène et tend (exponentiellement) vers 0 à l'infini.

Densités de paire (voir examen 2006)

La probabilité de trouver simultanément deux des N électrons dans les éléments de volume $d\vec{r}$ et $d\vec{r}'$ est donnée par $P_2(\vec{r}, \vec{r}')d\vec{r}d\vec{r}'$, où

$$P_2(\vec{r}, \vec{r}') = N(N-1) \int |\Psi(\vec{r}\sigma, \vec{r}'\sigma', \vec{r}_3\sigma_3, \dots, \vec{r}_N\sigma_N)|^2 d\sigma d\sigma' d\sigma_3 d\vec{r}_3 \dots d\sigma_N d\vec{r}_N$$

La *densité de probabilité conditionnelle* est la densité de probabilité de trouver l'un des $N-1$ électrons en position \vec{r}' sachant qu'un électron se trouve déjà en \vec{r} :

$$P_{cond}(\vec{r}'; \vec{r}) = P_2(\vec{r}, \vec{r}') / \rho(\vec{r})$$

Trou d'échange-corrélation

Par définition :

$$h_{xc}(\vec{r}; \vec{r}') = P_{cond}(\vec{r}'; \vec{r}) - \rho(\vec{r}')$$

Cette quantité mesure les contributions à P_{cond} dûes aux effets de *self-interaction*, d'échange et de corrélation. Dans le cas de particules indépendantes, $P_2(\vec{r}, \vec{r}') = \rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')$ et donc $h_{xc}(\vec{r}; \vec{r}') = 0$.

Contrainte de normalisation : $\int h_{xc}(\vec{r}; \vec{r}') d\vec{r}' = -1$
(le trou contient la charge d'un électron)

Trous de Fermi et de Coulomb

On sépare les contributions dûes à l'antisymétrie de la fonction d'onde (et à la *self-interaction*) et à la corrélation électronique :

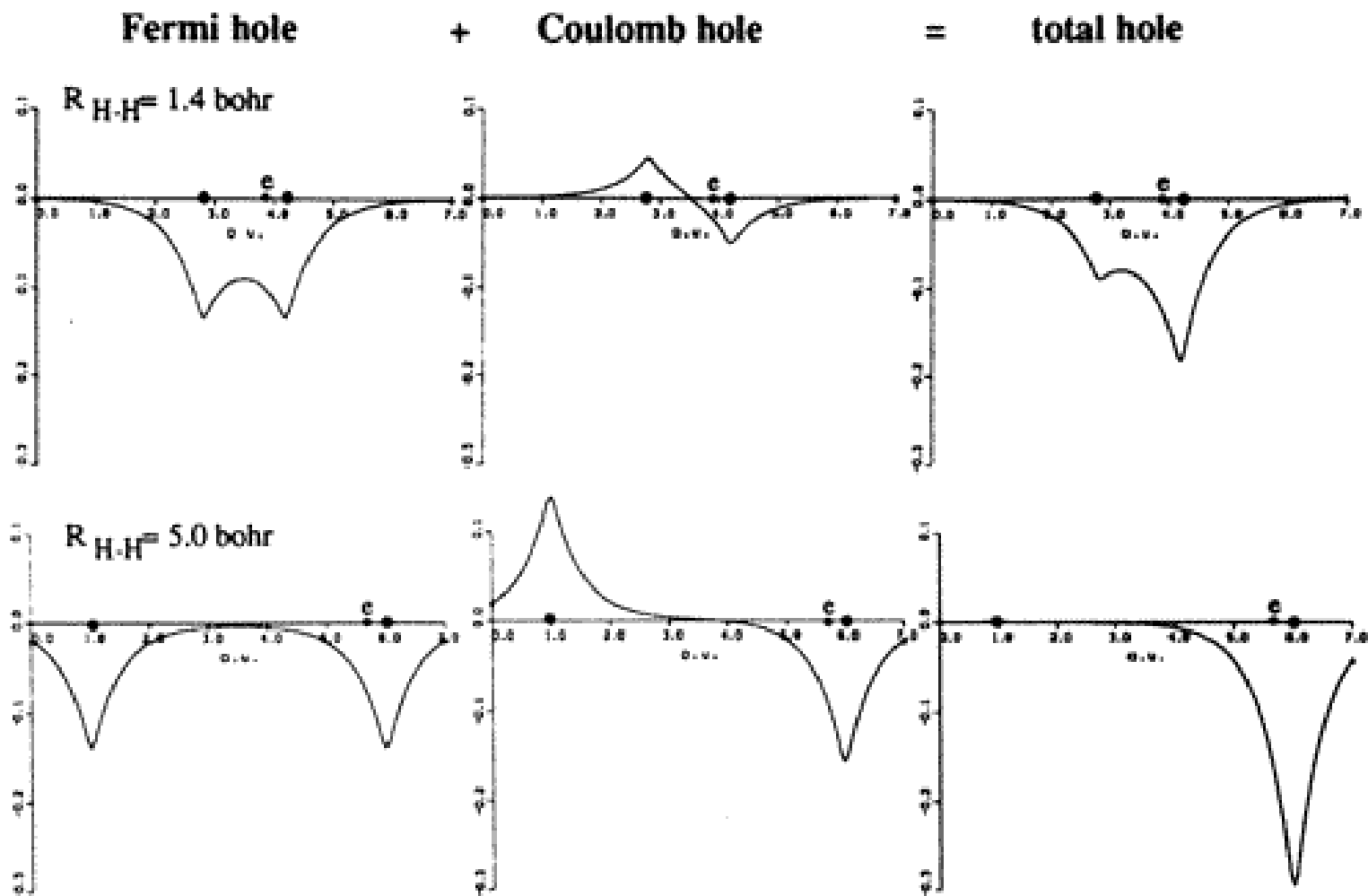
$$h_{xc}(\vec{r}; \vec{r}') = h_x^{\sigma=\sigma'}(\vec{r}; \vec{r}') + h_c(\vec{r}; \vec{r}')$$

Contraintes de normalisation :

$$\int h_x(\vec{r}; \vec{r}') d\vec{r}' = -1$$

$$\int h_c(\vec{r}; \vec{r}') d\vec{r}' = 0$$

Exemple de H_2 (Baerends, JPC A 1997)



-
-
-



Fondations de la DFT



-
-
-
-
-
-
-
-
-
-

Théorème d'Hohenberg et Kohn n° 1

Il existe une application biunivoque entre ρ et V_{ext} , ce que l'on note $\rho \leftrightarrow V_{ext}$.

En effet, supposons que $V_{ext} \neq V'_{ext} + cste$ ainsi que $V_{ext} \rightarrow \rho$ et $V'_{ext} \rightarrow \rho$. Alors

$$\langle \Psi' | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \Psi' \rangle > \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle$$

$$\langle \Psi' | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi' \rangle > \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle$$

Un raisonnement alternatif obtenu en considérant V'_{ext} aurait conduit à l'inégalité inverse, ce qui est absurde !

Démonstration alternative (Kryachko)

Dans le cas des potentiels externes coulombiens, l'utilisation de l'hypothèse $V_{ext} \neq V'_{ext} + cste$ et $\rho = \rho'$ viole le théorème de Kato,

$$\left\{ \frac{d}{dr} \rho^{moy. ang.}(r) \right\}_{r=R_\alpha} = -2Z_\alpha \rho(\vec{R}_\alpha)$$

qui relie les charges des noyaux Z_α , et donc le potentiel coulombien, à la densité électronique.

En revanche, l'énoncé du théorème de Hohenberg-Kohn demeure valide précisément en raison du théorème de Kato.

Théorème d'Hohenberg et Kohn n° 2

D'après le 1^{er} théorème, E est donc une fonctionnelle de ρ (qui doit être v -représentable).

$$E[\rho] = F[\rho] + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$$

où $F[\rho]$ est la fonctionnelle universelle

$$F[\rho] = \langle \Psi[\rho] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi[\rho] \rangle$$

$E[\rho]$ vérifie un principe variationnel :

$E[\rho] \geq E[\rho_0] = E_0$ (seulement si $F[\rho]$ est exacte !)

Équation d'Euler-Lagrange

La minimisation sous contrainte s'écrit

$$\delta \left\{ E[\rho] - \mu \left(\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right) \right\} = 0$$

où μ est un multiplicateur de Lagrange. On en déduit l'équation d'Euler :

$$\mu = \frac{\delta E}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta F}{\delta \rho(\vec{r})} + v_{ext}(\vec{r})$$

On peut montrer que $\mu = \partial E(N) / \partial N$ (potentiel chimique), qui est discontinue en tout N entier.

Recherche sous contrainte (Levy)

On peut se limiter à la N -représentabilité de ρ (issue d'une fonction antisymétrique) et généraliser la théorie aux états dégénérés :

$$F[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle = \langle \Psi_{min} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_{min} \rangle$$

$$E_0 = \min_{\rho} \left(F[\rho] + \int v_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \right)$$

On définit

$$T[\rho] = \langle \Psi_{min} | \hat{T} | \Psi_{min} \rangle \text{ et } V_{ee}[\rho] = \langle \Psi_{min} | \hat{V}_{ee} | \Psi_{min} \rangle.$$

Modèle de Thomas-Fermi

Approximation locale (exacte pour un gaz uniforme d'électrons) :

$$T_{TF}[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r}$$

L'énergie totale s'écrit

$$E_{TF}[\rho] = T_{TF}[\rho] - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

Problème : aucunes liaisons chimiques (dissociation des molécules) !

-
-
-



Méthode de Kohn-Sham



-
-
-
-
-
-
-
-
-
-

Systemes sans interaction

Ce sont des systemes fictifs où

$$H_{si} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{si}(i) \right] = \sum_{i=1}^N h_{si}(i)$$

et où v_{si} peut au choix être ajusté afin que Ψ_{si}

- minimise le hamiltonien du systeme réel et vérifie éventuellement le principe d'antisymétrie (Hartree vs Hartree-Fock) ;
- génère la densité électronique du systeme réel (Kohn-Sham).

Ψ vs ρ

Les deux choix précédents mènent à deux formalismes bien distincts, dont les variables fondamentales respectives sont

- la fonction d'onde (méthodes HF et post HF) ;
- la densité électronique (méthode de KS).

On définit l'*énergie de corrélation* comme

$$E_c^{si} = E_0 - \langle \Phi_{si} | \hat{H} | \Phi_{si} \rangle$$

Remarque : $E_c^{HF} < E_c^{KS}$!

Systeme de référence de Kohn-Sham

C'est un système sans interaction possédant la même densité électronique $\rho(\vec{r})$ que celle du système physique. La fonction d'onde décrivant ce système est le déterminant de Slater Φ_{KS} construit sur des spinorbitales χ_i vérifiant

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\chi_i(\vec{r})|^2$$

Son énergie cinétique vaut alors exactement

$$T_{KS}[\rho] = \langle \Phi_{KS} | \hat{T} | \Phi_{KS} \rangle = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \chi_i | \nabla^2 | \chi_i \rangle$$

NB : $T_{KS}[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle < \langle \Psi_{min} | \hat{T} | \Psi_{min} \rangle !$

Énergie du système de Kohn-Sham

La fonctionnelle énergie du système sans interaction s'écrit

$$E_{KS}[\rho] = T_{KS}[\rho] + \int v_{KS}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$$

où v_{KS} est le potentiel qui doit imposer que la densité de l'état fondamental de ce système est aussi celle du système physique.
L'équation d'Euler-Lagrange s'écrit :

$$\mu_{KS} = \frac{\delta T_{KS}}{\delta \rho(\vec{r})} + v_{KS}(\vec{r})$$

Énergie d'échange-corrélation

Pour le système en interaction, on définit la fonctionnelle énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ en posant

$$F[\rho] = T_{KS}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

où $J[\rho]$ est la fonctionnelle de Hartree,

$$\begin{aligned} J[\rho] &= \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \chi_i \chi_j | \frac{1}{r_{12}} | \chi_i \chi_j \rangle \end{aligned}$$

Approximations de E_{xc}

En résumé,

$$E[\rho] = T_{KS}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$$

La méthode de Kohn-Sham est formellement exacte mais la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ est inconnue (la connaître reviendrait à savoir résoudre l'équation de Schrödinger).

La recherche de la meilleure approximation possible de $E_{xc}[\rho]$ est un champ de recherche important en DFT (voir partie 2 de ce cours).

Énergies d'échange et de corrélation

On utilise la décomposition $E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho]$,
où

$$\begin{aligned} E_x[\rho] &= \langle \Phi_{KS} | \hat{V}_{ee} | \Phi_{KS} \rangle - J[\rho] \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \chi_i \chi_j | \frac{1}{r_{12}} | \chi_j \chi_i \rangle \end{aligned}$$

Attention : les expressions de $T_{KS}[\rho]$, $J[\rho]$ et $E_x[\rho]$ se retrouvent en HF, mais les spinorbitales χ_i sont différentes !

$$E_c[\rho] = \langle \Psi_{min} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_{min} \rangle - \langle \Phi_{KS} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Phi_{KS} \rangle \leq 0$$

Potentiel de Kohn-Sham effectif

L'équation d'Euler-Lagrange s'écrit

$$\mu = \frac{\delta T_{KS}}{\delta \rho(\vec{r})} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})} + v_{ext}(\vec{r})$$

Par identification, il vient

$$v_{KS}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + v_{xc}(\vec{r}) + v_{ext}(\vec{r})$$

où v_{xc} est le potentiel d'échange-corrélation,

$$v_{xc}(\vec{r}) = \delta E_{xc} / \delta \rho(\vec{r})$$

Équations de Kohn-Sham

La minimisation sous contrainte de l'orthonormalité des spinorbitales donne

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{KS}(\vec{r}) \right] \chi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \chi_i(\vec{r})$$
$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) + v_{ext}(\vec{r}) \right] \chi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \chi_i(\vec{r})$$

Comme $v_H(\vec{r})$ et $v_{xc}(\vec{r})$ dépendent des spinorbitales χ_i , la résolution doit être itérative ou autocohérente (algorithme SCF).

Efficacité de l'algorithme

Méthode	Scaling
HF	M^3
KS	M^3
MP2	M^5
CCSD	M^6
CISD	M^6
CCSDT	M^8

où M est le nombre de fonctions dans la base.

Introduction du spin

En toute rigueur, le spin ne doit être introduit que si le potentiel externe dépend du spin. Sinon, l'énergie reste une fonctionnelle de la densité totale y compris pour les systèmes à multiplicité de spin différente de 0.

Cependant, l'introduction du spin dans les approximations de E_{xc} amène une flexibilité qui améliore la qualité de ces approximations.

Méthode de KS dépendante du spin

La densité est la somme des densités de spin :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_\alpha(\vec{r}) + \rho_\beta(\vec{r}) \text{ où } \rho_\sigma(\vec{r}) = \sum_i^{N_\sigma} |\chi_{i,\sigma}(\vec{r})|^2$$

La fonctionnelle énergie s'écrit

$$E[\rho_\alpha, \rho_\beta] = T_{KS}[\rho_\alpha, \rho_\beta] + J[\rho] + E_{xc}[\rho_\alpha, \rho_\beta] + \int v_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}$$

$$\text{où } T_{KS}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = -\frac{1}{2} \sum_\sigma \sum_i^{N_\sigma} \langle \chi_{i,\sigma} | \nabla^2 | \chi_{i,\sigma} \rangle.$$

Les équations de Kohn-Sham s'écrivent

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_H(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}[\rho_\alpha, \rho_\beta]}{\delta \rho_\sigma(\vec{r})} + v_{ext}(\vec{r}) \right] \chi_{i,\sigma}(\vec{r}) = \varepsilon_{i,\sigma} \chi_{i,\sigma}(\vec{r})$$

Sens physique des orbitales de KS

Pour le chimiste, qui raisonne souvent en terme d'orbitales moléculaires, les orbitales de Kohn-Sham, qui reproduisent la densité électronique exacte, se montrent supérieures aux orbitales Hartree-Fock.

En revanche, il n'existe pas de théorème de Koopmans. Néanmoins, pour un système fini,

$$\varepsilon_{HOMO} = -PI$$

Sens physique du déterminant de KS

Le déterminant de Slater Φ_{KS} ne doit pas être interprété comme une approximation de la fonction d'onde du système physique ! Cette fonction d'onde (qui n'est pas un seul déterminant) n'apparaît pas explicitement dans la méthode de Kohn-Sham. De plus, cette méthode, qui est en principe exacte, inclut la corrélation non-dynamique (par ex., H_2 à grand R_{AB}). Dans certains cas (par ex., C_2), il faut cependant étendre la méthode en représentant la densité par un ensemble statistique de déterminants (c-à-d, occupations fractionnaires).