



# Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

## Cours 1

*Master de chimie – 2<sup>e</sup> année*

*Spécialité physico-chimie moléculaire*

*Université Paris-sud 11 et ENS Cachan*

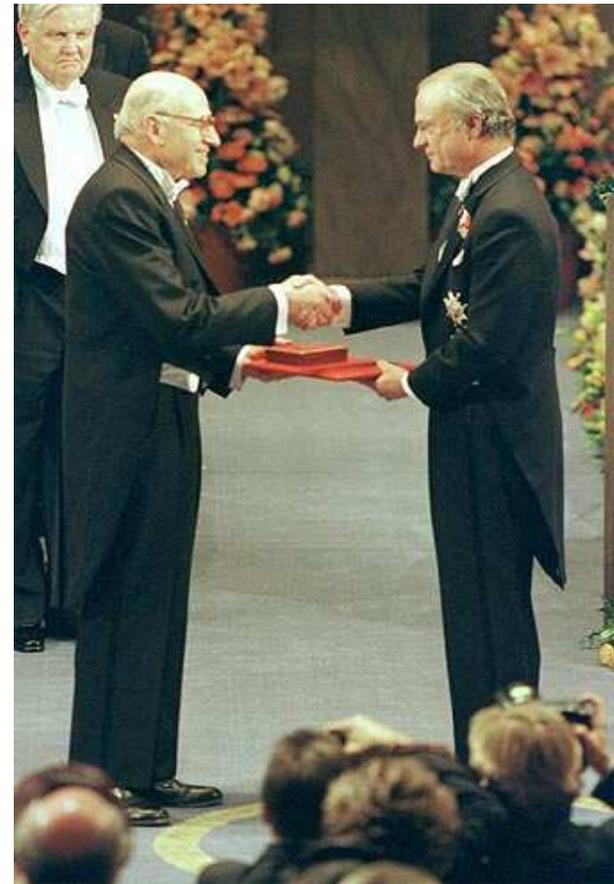
Rodolphe Pollet

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  $\delta f$  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,

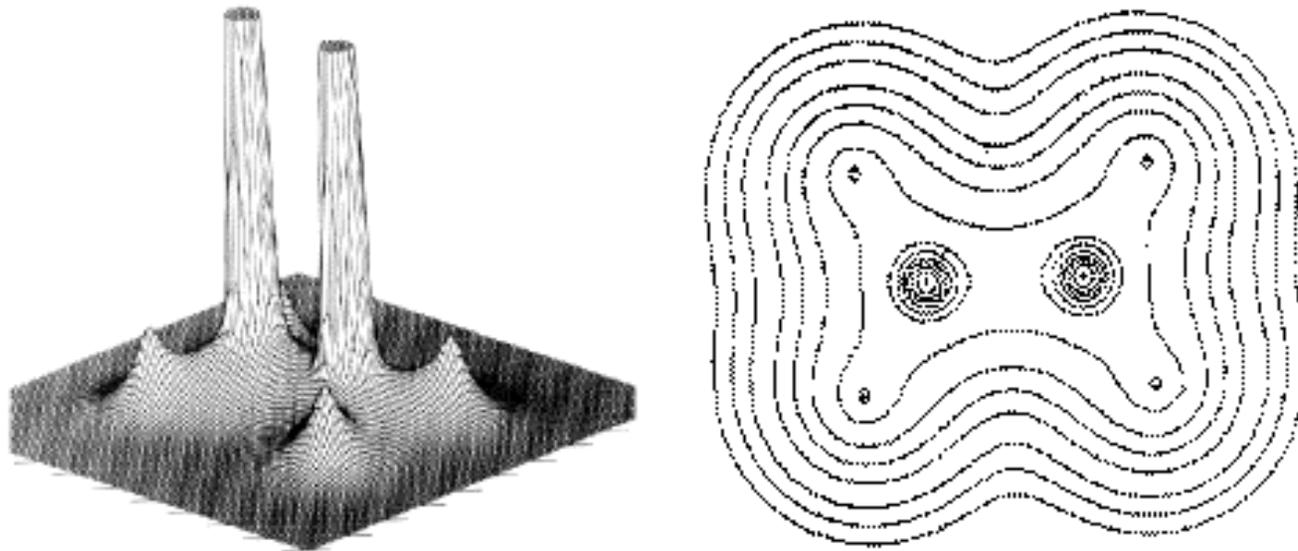
$$\rho(\vec{r}) = N \int |\Psi(\vec{r}\sigma, \vec{r}_2\sigma_2, \dots, \vec{r}_N\sigma_N)|^2 d\sigma d\sigma_2 d\vec{r}_2 \dots d\sigma_N d\vec{r}_N$$

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  $P_{cond}$  dues 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 :

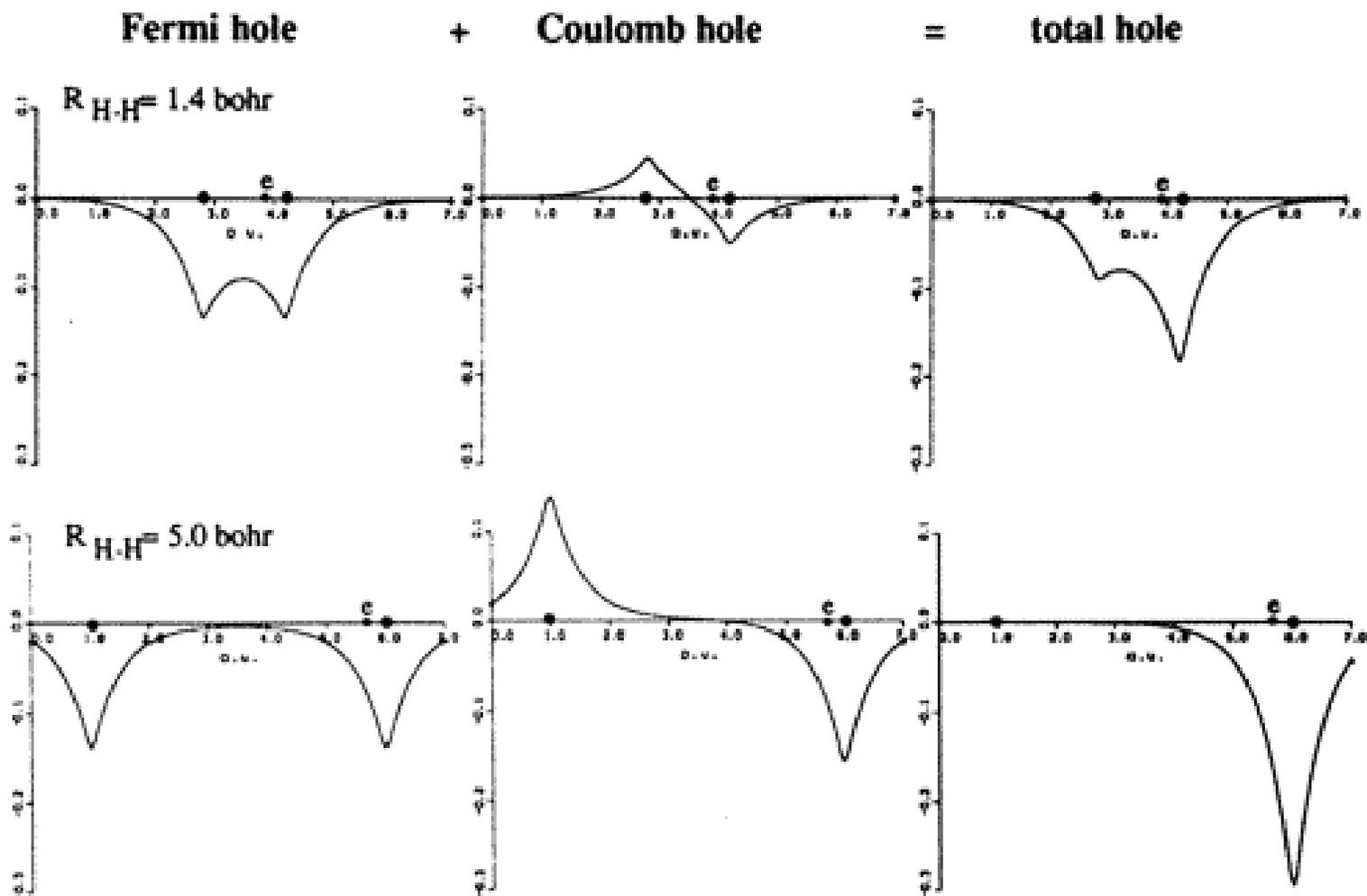
$$h_{xc}(\vec{r}; \vec{r}') = h_x^{\sigma=\sigma'}(\vec{r}; \vec{r}') + h_c(\vec{r}; \vec{r}')$$

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<sub>2</sub> (Baerends, JPC A 1997)



- 
- 
- 



# Fondations de la DFT



- 
- 
- 
- 
- 
- 
- 
- 
- 
-

# Théorème d'Hohenberg et Kohn n° 1

*Il existe une application biunivoque entre  $\rho$  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  $Z_\alpha$ , 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<sup>er</sup> théorème,  $E$  est donc une fonctionnelle de  $\rho$  (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  $\mu$  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  $\rho$  (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  $\Psi_{si}$

- 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).

# $\Psi$ vs $\rho$

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  $\Phi_{KS}$  construit sur des spinorbitales  $\chi_i$  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  $\chi_i$  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  $\chi_i$ , 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  $\Phi_{KS}$  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).