

# Nombre fractionnaire d'électron et DFT

Julien Toulouse

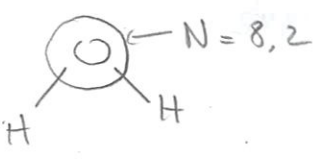
Séminaire LCT - 05/10/2016

Plan :

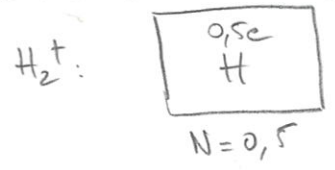
- 1) Motivations
- 2) Nelec frac et Q'électron en mécanique quantique
- 3) Nelec frac en DFT exacte
- 4) Nelec frac avec approx DFT

1) Motivations pour Nelec frac

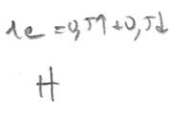
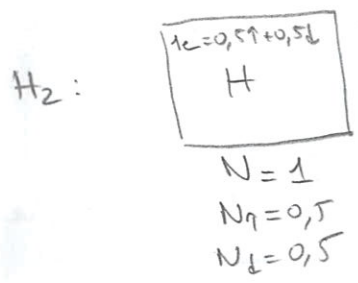
\* Atomes dans molécule



\* Dissociation de molécule



état délocalisé  
on impose symétrie, pas de mesure ou de décohérence.



symétrie de spin singulet, intication quantique  
⇒ caractère non local de la MQ

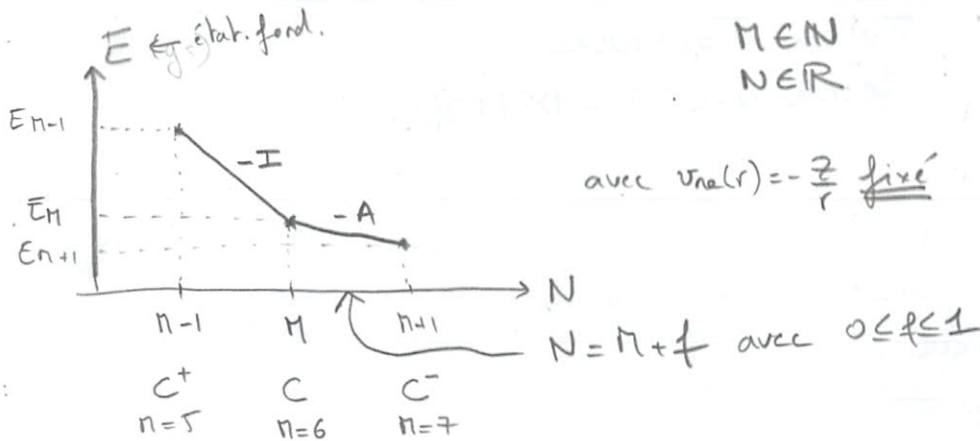
conséquence en DFT avec approx locales:  $E_{xc} \approx \int f(\rho(r)) dr = \int_A f(\rho_A(r)) dr + \int_B f(\rho_B(r)) dr$

il faut que les approx marchent pour N frac et N<sub>↑</sub> frac / N<sub>↓</sub> frac. ↑  
système fractionnaire  
Sinon: erreurs de self-interaction / erreurs de corrélation statique

\* Variations de N: si on a E(N) avec N ∈ ℝ, on peut calculer dérivée:

$\mu = \frac{dE}{dN}$  potentiel chimique élec  
= χ<sub>Parr</sub> électronegativité de Parr ⇒ DFT conceptuelle

## 2) Nécessaire fixe en MQ :



MEM  
NER

avec  $v_{ne}(r) = -\frac{Z}{r}$  fixe

$N = n + f$  avec  $0 < f < 1$

$$E_n = \langle \psi_n | \hat{H} | \psi_n \rangle$$

avec  $\hat{H}$  indep de  $N$  (dans l'espace de Fock, seconde quantification)

$$E_{n+1} = \langle \psi_{n+1} | \hat{H} | \psi_{n+1} \rangle$$

$$E_{n+1} = \langle \psi_{n+1} | \hat{H} | \psi_{n+1} \rangle$$

$$E_{n+f} = (1-f)E_n + fE_{n+1}$$

Pearson, Parr, Levy, Balduz PRL 1982

$$Rq: E_{n+f} = \text{Tr}[\hat{\Gamma}_{n+f} \hat{H}]$$

$$\hat{\Gamma}_{n+f} = (1-f)|\psi_n\rangle\langle\psi_n| + f|\psi_{n+1}\rangle\langle\psi_{n+1}|$$

Dérivée de E par rapport à N :

discontinuité de la dérivée

$$\left. \frac{dE}{dN} \right|_{n^-} = \frac{E_n - E_{n-1}}{n - (n-1)} = E_n - E_{n-1} = -I < 0$$

$$\left. \frac{dE}{dN} \right|_{n^+} = E_{n+1} - E_n = -A < 0$$

$$\chi_{\text{Parr}} = -\frac{dE}{dN}$$

$$\chi_{\text{Mulliken}} = \frac{I+A}{2} \text{ moyenne arithmétique}$$

$$E_g = I - A$$

↑  
gap fond.

$$\eta = \frac{I-A}{2} = \frac{1}{2} \frac{E_{n+1} + E_{n-1} - 2E_n}{1^2} = \frac{1}{2} \frac{d^2 E}{dN^2}$$

↑  
dureté élec. (Pearson et Parr 1983)

## 3) Nécessaire fixe en DFT exacte :

$$\text{en DFT KS: } E = T_s[\rho] + V_{ne}[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

$$\text{avec } T_s[\rho] = \sum_{i=1}^{occ} \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle$$

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ne}(r) + v_H(r) + v_{xc}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r)$$

$$g(r) = \sum_{i=1}^{occ} |\psi_i(r)|^2$$

$$V_{ne}[\rho] = \int g(r) v_{ne}(r) dr$$

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1-r_2|} dr_1 dr_2$$

$$\text{avec } v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)}$$

$$\text{Extension avec } N = n + f: T_s[\rho] = \sum_{i=1}^{occ} (n_i) \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle \text{ et } g(r) = \sum_{i=1}^{occ} (n_i) |\psi_i(r)|^2$$

avec  $n_i = 1$  pour  $i < \text{HOMO}$   
 $n_i = f$  pour  $i = \text{HOMO}$

$$\left. \begin{array}{l} \overline{f} \\ f \\ f \\ f \end{array} \right\} M \left. \vphantom{\begin{array}{l} \overline{f} \\ f \\ f \\ f \end{array}} \right\} M+f=N$$

$$E_g = \overline{E} - A = \left. \frac{dE}{dN} \right|_{n^+} - \left. \frac{dE}{dN} \right|_{n^-}$$

$$\frac{\delta E}{\delta n(r)} = \frac{dE}{dN} \frac{\delta N}{\delta n(r)} = \frac{dE}{dN}$$

$$N = \int \rho(r) d r'$$

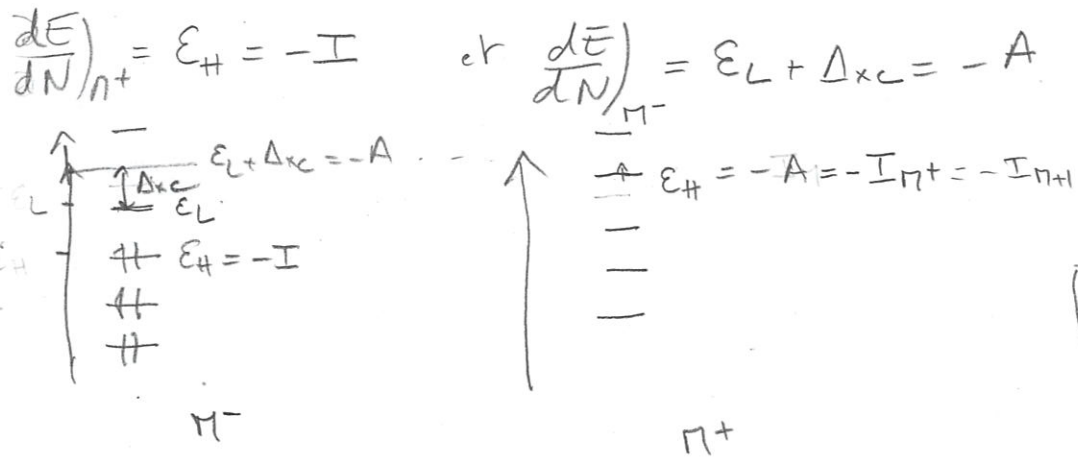
$$\frac{\delta N}{\delta \rho(r)} = 1$$

$$N = \rho_1 + \rho_2 + \rho_3 + \dots$$

$$\frac{dN}{d\rho_2} = 1$$

$$\Rightarrow E_g = \left. \frac{\delta E}{\delta n(r)} \right|_{n^+} - \left. \frac{\delta E}{\delta n(r)} \right|_{n^-} = \underbrace{\left. \frac{\delta T_s}{\delta n(r)} \right|_{n^+} - \left. \frac{\delta T_s}{\delta n(r)} \right|_{n^-}}_{= E_L - E_H \text{ gap HOMO/LUMO}} + \underbrace{\left. \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)} \right|_{n^+} - \left. \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)} \right|_{n^-}}_{\Delta_{xc} = U_{xc}^{n^+}(r) - U_{xc}^{n^-}(r)}$$

$$E_g = E_L - E_H + \Delta_{xc}$$



voir article  
 Gould, Toulouse, PRA, 2014

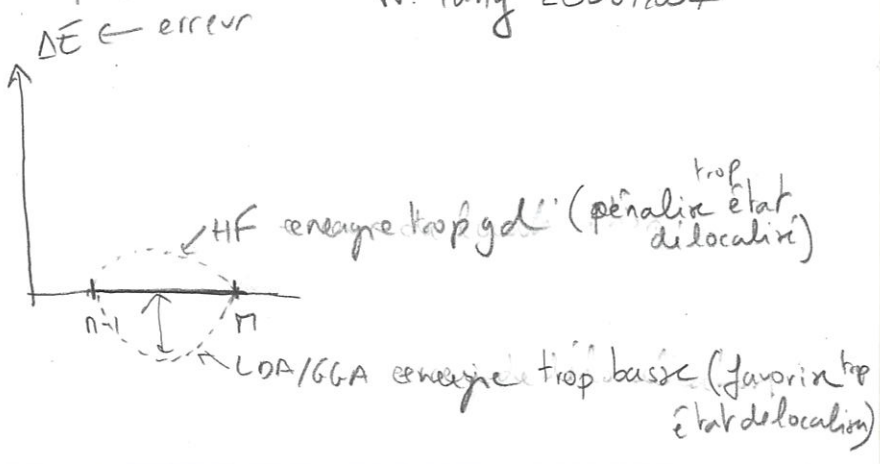
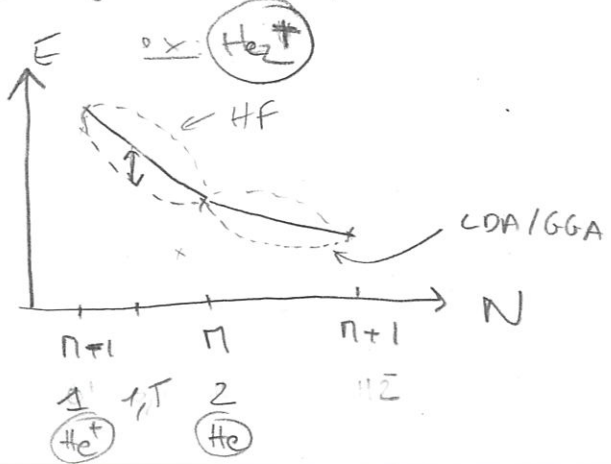
4) Nelec frac et approx DFT

\* avec approx LDA / GGA,  $\Delta_{xc} = 0$

Avec hybride, on met une partie de  $\Delta_{xc}$  dans  $E_L$ .

\* plus généralement, erreur à Nelec frac

W. Yang 2006/2007



- + hybride : entre GGA et HF : réduit l'erreur
- hybride à répartition de portée : réduit encore plus l'erreur

$E_{xc}^{sr, GGA}$  ont bpc moins d'erreur à Nelec frac. - Idem pour

$N_{\uparrow}$  et  $N_{\downarrow}$  frac  $\rightarrow$  voir H<sub>2</sub>

Voir article  
Mussard, Toulouse, MP, 2016