

Introduction à la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) : Bases théoriques, grandes approximations, limitations et champs des possibles.

Laurent Pedesseau¹

¹ Univ Rennes, INSA Rennes, CNRS, Institut FOTON - UMR 6082, F-35000 Rennes, France

Une introduction à la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à travers les travaux pionniers de L. Broglie¹ en 1925, de E. Schrödinger²⁻⁵ en 1926 en passant par D. Hartree⁶ en 1928.

Il faudra attendre plus de 35 ans pour avoir une démonstration originale montrant que l'état fondamental d'un système peut être déterminé par sa distribution de densité électronique uniquement : Théorème de Hohenberg-Kohn⁷. La méthode permettant d'appliquer ce théorème est proposée l'année suivante en 1965 par Kohn et Sham^{8,9}, la DFT était née.

Connaître le champ des possibles d'une méthode c'est surtout connaître ses limitations. Les limitations de la DFT sont inhérentes à l'approximation fondamentale sur l'énergie d'échange et de corrélation. Le paradoxe, c'est que la popularité de cette méthode vient de la simplicité de cette approximation qui pourtant arrive à prédire un large éventail de propriétés allant de la mécanique, chimie, physique et thermodynamique. Cependant, il existe aussi des prédictions de la DFT qui peuvent être de véritables désastres comme la sous-estimation des gaps électroniques ou même la mauvaise attribution des bandes¹⁰. Ici, j'attirerai votre attention sur 3 problèmes bien connus de la DFT et une alternative sera proposée pour améliorer ces prédictions.

Références :

- [1] Broglie, L. D. Recherches sur la théorie des Quanta. *Ann. Phys.* 1925, 10 (3), 22–128.
- [2] Schrödinger, E. Quantisierung Als Eigenwertproblem. *Ann. Phys.* 1926, 384 (6), 489–527.
- [3] Schrödinger, E. Über Das Verhältnis Der Heisenberg-Born-Jordanschen Quantenmechanik Zu Der Meinem. *Ann. Phys.* 1926, 384 (8), 734–756.
- [4] Schrödinger, E. Der stetige Übergang von der Mikro- zur Makromechanik. *Naturwissenschaften* 1926, 14 (28), 664–666.
- [5] Schrödinger, E. An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. *Phys. Rev.* 1926, 28 (6), 1049–1070.
- [6] Hartree, D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part II. Some Results and Discussion. *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* 1928, 24 (1), 111–132.
- [7] Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, 136 (3B), B864–B871.
- [8] Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* 1965, 140 (4A), A1133–A1138.

[9] Kohn, W. Nobel Lecture: Electronic Structure of Matter---Wave Functions and Density Functionals. *Rev. Mod. Phys.* 1999, 71 (5), 1253–1266.

[10] Furthmüller, J.; Hahn, P. H.; Fuchs, F.; Bechstedt, F. Band Structures and Optical Spectra of InN Polymorphs: Influence of Quasiparticle and Excitonic Effects. *Phys. Rev. B* 2005, 72 (20), 205106.