

Modélisation des systèmes électroniques

Marie-Bernadette Lepetit

Cours master 2

Contents

Table des matières	1
I Approche qualitative : structure en couches des atomes, des agrégats et des noyaux, structure en bandes des solides	5
I.1 L'atome d'hydrogène	5
I.1.1 Les orbitales	7
Partie radiale	7
Partie angulaire	8
I.2 Structure des Hamiltoniens électronique et nucléaire et approximations mono-particulaires . .	10
I.2.1 Antisymétrie, déterminants de Slater	11
I.2.2 Densités réduites, matrices densité	12
I.2.3 Théorème de Wick	13
I.2.4 Règles de remplissage	15
I.3 L'atome à plusieurs électrons	15
I.3.1 Orbitales de cœur, orbitales de valence	16
I.4 Approximation de Born-Oppenheimer	17
I.5 Structure en couche des molécules, agrégats, solides	19

Nombres magiques dans les agrégats	21
Symétries	21
II La symétrie	23
II.1 Généralités	24
II.2 Éléments de théorie des groupes	29
II.3 Théorie des représentations	31
II.4 A quoi ça sert?	42
II Champ moyen et fonctionnelle de la densité pour le problème électronique	45
II.1 Approche de champ moyen ou Hartree-Fock	45
Opérateur de Fock	46
L'énergie totale	49
Le processus auto-cohérent	50
II.1.1 Théoreme de Koopman	50
II.1.2 Théorème de Brillouin	51
II.1.3 Règle de Hund pour le remplissage des orbitales	52
II.1.4 Brisures de symétrie	53
Brisures de symétrie de spin	54
Brisures de symétrie d'espace	55
Conditions d'instabilité de Thouless	55
Exemple H_2	56
Quelques remarques	58

Signification physique de la brisure de symétrie	60
II.1.5 Expression de l'énergie Hartree-Fock en fonction de la densité à une particule	60
II.2 Approche de la fonctionnelle de la densité	65
II.2.1 Les théorèmes fondateurs	66
II.2.2 L'approche de Kohn et Sham	69
II.2.3 Les fonctionnelles d'échange-corrélation	72
LDA/LSDA	72
GGA	72
Non-localité et self-interaction	73
Les méthodes hybrides	73
II.2.4 Les bases de calcul	74
III Au delà de la fonctionnelle de la densité pour le problème électronique	77
III.1 Interaction de configurations et méthodes reliées	78
III.1.1 Quelques notions de base	78
LCAO	78
Base de déterminants	79
III.1.2 CI, MRCI	80
III.1.3 Complete Active Space ou CAS	81
III.1.4 Problème de la size-consistence	82
III.1.5 DDCI	84
III.2 Théorie des perturbations	84

III.2.1	Théorie des perturbations non dégénérée	84
	Série de Taylor	87
	Valeur moyenne d'un opérateur	87
	H_0 mono-électronique	87
	Divergence pour les métaux	88
III.2.2	Théorie des perturbations quasi-dégénérée	90
	Equation de Bloch généralisée	91
	Perturbation de l'opérateur d'onde	92
	Hamiltonien effectif	93
III.3	États excités en fonctionnelle de la densité	96
	Théorie de la réponse linéaire	96
	Théorie de la réponse linéaire à l'ordre deux de perturbation	96
	Théorie de la réponse linéaire en fonctionnelle de la densité	97
	Théorie de la réponse linéaire en Hartree-Fock	99
	Expression de la réponse Kohn-Sham à l'ordre deux de perturbation	99
	Time Dependent Density Functional Theory (TDDFT)	99
IV	Appendice	103
IV.1	Dérivée fonctionnelle	103
	Règles de calcul	104

L'objectif de ce cours est de présenter aux étudiants une introduction aux méthodes de calcul des systèmes de fermions en interaction. Qui dit fermions dit statistique de Fermi-Dirac et mécanique quantique.

Ce cours se placera donc intégralement dans le formalisme de la mécanique quantique et d'un ensemble de particules indiscernables obéissant à la statistique de Fermi-Dirac, c'est-à-dire ayant une fonction d'onde impaire par rapport à l'échange de deux particules.

Chapter I

Approche qualitative : structure en couches des atomes, des agrégats et des noyaux, structure en bandes des solides

L'objectif de ce premier chapitre est de faire un certain nombre de rappels afin de remettre en mémoire aux étudiants la structure en couches que l'on retrouve dans la plupart des systèmes de fermions en interaction. En effet qu'il s'agisse de systèmes électroniques ou de systèmes nucléaires, qu'il s'agisse de systèmes finis ou infinis, le spectre des excitations montre des niveaux discrets (systèmes finis) ou des bandes (systèmes infinis) qui peuvent être reliés à une structure en couches bien définie des fermions.

I.1 L'atome d'hydrogène

Le système le plus simple dans lequel cette structure en couches peut être mise en évidence est l'atome d'hydrogène. En effet, il n'est possible de résoudre analytiquement l'équation de Schrödinger que pour le cas de deux particules en interaction, ou de manière équivalente d'une particule (ici l'électron) dans un potentiel bien conditionné (ici celui créé par le noyau).

Nous allons dans cette section rappeler rapidement les données et résultats importants, sans toutefois reprendre la résolution complète de la structure en couche de l'atome d'hydrogène.

L'Hamiltonien non-relativiste et indépendant du temps de l'atome d'hydrogène dans le repère du noyau s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_{\vec{r}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (\text{I.1})$$

où $\vec{r}$ est la distance de l'électron au noyau, $\hbar = h/2\pi$ et h est la constante de Planck, m_e est la masse (réduite) de l'électron, e la charge de l'électron et ϵ_0 la perméabilité du vide.

La densité de probabilité de présence de l'électron $|\psi(\vec{r}, \sigma)|^2$ où $\psi(\vec{r}, \sigma) = \phi(\vec{r})\xi(\sigma)$ est la fonction d'onde de

l'électron (σ étant le spin de l'électron) dans l'atome isolé ne peut prendre que certaines formes dans l'ensemble des fonctions de carré sommable et de norme 1. En effet, la fonction d'onde doit satisfaire à l'équation de Schrödinger

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, \sigma) = E\psi(\vec{r}, \sigma) \quad (\text{I.2})$$

c'est-à-dire qu'elle doit être fonction propre de l'opérateur Hamiltonien avec la valeur propre E associée à son énergie. Ainsi, chacune de ces fonctions possibles pour la densité de probabilité de présence de l'électron est associée à une énergie bien définie : la valeur propre E de $\hat{H}$.

La résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps ($\hat{H}\psi = E\psi$) pour l'atome d'hydrogène donne un ensemble infini, dénombrable d'états propres

$$\psi_{n,l,m,s}(r, \theta, \varphi, \sigma) = \phi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)\xi_s(\sigma) \text{ d'énergie } E_{n,l,m,s} \quad (\text{I.3})$$

où r, θ, φ sont les coordonnées sphériques par rapport au noyau et à un repère orthonormé quelconque. $\phi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$ est la partie d'espace de la fonction d'onde et $\xi_s(\sigma)$ sa partie de spin.

Les états propres sont caractérisés par trois entiers n, l, m nommés nombres quantiques principal, secondaire, magnétique et un demi entier $s = \pm 1/2$: le spin.

Le nombre quantique principal $n \in \mathbb{N}^*$

caractérise l'énergie de l'état, celle-ci étant indépendante de tous les autres nombres quantiques (notons que dans l'équation suivante la charge du noyau Z est égale à 1 pour l'atome d'hydrogène)

$$E_{n,l,m,s} = E_n = \frac{m_e e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{Z^2}{n^2} \quad (\text{I.4})$$

L'électron de l'atome d'hydrogène ne peut donc exister que dans un certain nombre de niveaux énergétiques bien définis ou *couches*. A chaque valeur de l'énergie correspond plusieurs possibilités de la densité de probabilité (spatiale et de spin) dénombrées et dénommées par les autres nombres quantiques : l, m, s

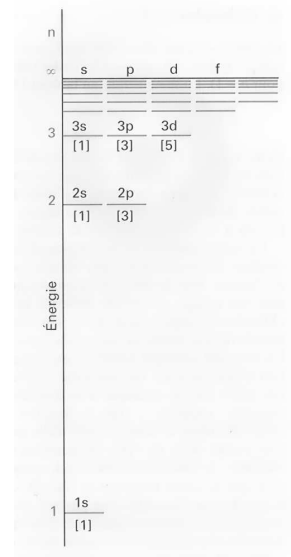


Figure I.1: Les niveaux énergétiques de l'atome d'hydrogène

Le nombre quantique secondaire $l \in \mathbb{N}$, $l < n$ caractérise le moment angulaire $\hat{L}$. En effet, rappelons que ce dernier ainsi que son carré commute avec l'Hamiltonien, $[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0$, et possède par conséquent avec celui-ci une base commune de fonctions propres : c'est un opérateur de symétrie du système, au même titre que les opérateurs de symétrie spatiale dans les systèmes à plusieurs atomes.

$$\hat{L}^2 \psi_{n,l,m,s} = \hbar l(l+1) \psi_{n,l,m,s} \quad (\text{I.5})$$

On nomme les états propres de nombre quantique secondaire $l = 0$ des états s , ceux de nombre quantique secondaire $l = 1$ des états p , $l = 2$ correspond aux états d , viennent ensuite f, g , etc. Un état $2s$ sera donc un état de nombre quantique principal 2 et de nombre quantique secondaire 0.

Le nombre quantique magnétique $m \in \mathbb{Z}$, $-l \leq m \leq l$ caractérise la projection du moment angulaire $\hat{L}_z$ sur l'axe de quantification choisi : z . Rappelons que $\hat{L}_z$ commute avec l'Hamiltonien, $[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0$. Nous avons

$$\hat{L}_z \psi_{n,l,m,s} = \hbar m \psi_{n,l,m,s} \quad (\text{I.6})$$

Le nombre quantique de spin $s = \pm 1/2$ caractérise la projection du moment cinétique de spin $\hat{S}_z$ sur l'axe de quantification. Rappelons que le moment cinétique de spin $\hat{S}$, son carré et sa projection $\hat{S}_z$ commutent avec l'Hamiltonien puisque celui-ci ne dépend pas de ces variables dans l'approximation non-relativiste de l'Hamiltonien.

$$\hat{S}^2 \psi_{n,l,m,s} = \hbar^2 \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \psi_{n,l,m,s} \quad (\text{I.7})$$

$$\hat{S}_z \psi_{n,l,m,s} = \hbar s \psi_{n,l,m,s} \quad (\text{I.8})$$

I.1.1 Les orbitales

La norme au carré de la partie d'espace $\phi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$ des états propres de l'atome d'hydrogène correspond à la densité de probabilité de présence de l'électron en un point (r, θ, φ) de l'espace réel $\mathbb{R}^3$. Les fonctions $\phi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$ sont appelées des *orbitales*. Les fonctions d'onde totales $\psi_{n,l,m,s}(r, \theta, \varphi, \sigma)$ sont appelées des *spin-orbitales*.

Les orbitales sont classifiées en couches et sous-couches.

Définition I.1 Une couche est constituée de l'ensemble des niveaux de même nombre quantique principal. Une sous-couche est constituée de l'ensemble des niveaux de même nombres quantiques principal et secondaire.

Rappelons maintenant la forme des orbitales de l'atome d'hydrogène. Elles s'écrivent comme le produit d'une fonction radiale ne dépendant que de la distance au noyau r et d'une partie angulaire :

$$\phi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = \chi_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (\text{I.9})$$

La partie radiale est composée d'une exponentielle décroissante et d'un polynôme de degré $n - 1$. La partie angulaire $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$, fonction propre de l'opérateur de moment cinétique $\hat{L}$ et de sa projection $\hat{L}_z$ est appelée harmonique sphérique et est une fonction complexe composée d'un polynôme de Legendre de $\mathcal{P}_l(\cos \theta)$ et d'une exponentielle complexe $e^{im\varphi}$.

Partie radiale

La partie radiale des orbitales des premières couches de l'atome d'hydrogène ($Z = 1$) et des atomes hydrogénoïdes (atome possédant un seul électron, mais un noyau de charge Z) correspondent aux fonctions suiv-

antes (avec $a_0 = 0.529177\text{\AA}$ le rayon de Bohr) :

Orbitale	n	l	$\chi_{n,l}(r)$
1s	1	0	$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$
2s	2	0	$\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - Z\frac{r}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$
2p	2	1	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} Z\frac{r}{a_0} e^{-Zr/2a_0}$
3s	3	0	$\frac{1}{9\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(6 - 4Z\frac{r}{a_0} + \frac{4}{9}Z^2\left(\frac{r}{a_0}\right)^2\right) e^{-Zr/3a_0}$
3p	3	1	$\frac{1}{27\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(4 - \frac{2}{3}Z\frac{r}{a_0}\right) 2Z\frac{r}{a_0} e^{-Zr/3a_0}$
3d	3	2	$\frac{1}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 4Z^2\left(\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-Zr/3a_0}$

(I.10)

La figure I.2 représente la partie radiale $\chi_{n,l}(r)$ des premiers états des atomes hydrogéoïdes de numéro atomique Z .

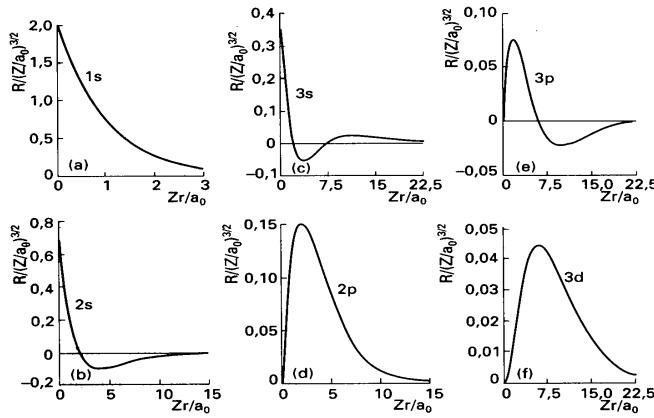


Figure I.2: Partie radiale $\chi_{n,l}(r)$ des premiers états des atomes hydrogéoïdes de numéro atomique Z .

Remarques

- que le nombre de nœuds, à savoir le nombre de fois où le $\chi_{n,l}(r)$ s'annule, est égal à $n - 1$, les nœuds situés au noyau étant l fois dégénérés (terme en r^l en facteur),
- que les orbitales s sont non nulles au noyau, contrairement aux orbitales p , d , f , etc.
- que plus le nombre quantique principal est élevé, plus le maximum de densité de probabilité de présence est éloigné du noyau.

Partie angulaire

La partie angulaire $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ des orbitales est construite à partir des polynômes de Legendre. Les fonctions $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ sont appelées harmoniques sphériques. La forme analytique des premières harmoniques sphériques

est la suivante :

Orbitale	l	m	$Y_{l,m}(\theta, \varphi)$
s	0	0	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
p_0	1	0	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$
$p_{\pm 1}$	1	± 1	$\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$
d_0	2	0	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$
$d_{\pm 1}$	2	± 1	$\left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi}$
$d_{\pm 2}$	2	± 2	$\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}$

(I.11)

Les harmoniques sphériques sont des fonctions complexes, mais il est possible d'obtenir une base de fonctions propres réelles de $\hat{H}$ si l'on choisit d'abandonner que celles-ci soient simultanément fonctions propres de $\hat{L}_z$. En effet, les combinaisons linéaires des orbitales de même énergie

$$S_{l,m} = \frac{Y_{l,m} + Y_{l,-m}}{\sqrt{2}} \quad S_{l,-m} = \frac{Y_{l,m} - Y_{l,-m}}{i\sqrt{2}} \quad (\text{I.12})$$

permettent d'obtenir une base d'orbitales réelles.

La figure I.3 représente la densité de probabilité de quelques orbitales réelles de l'atome d'hydrogène.

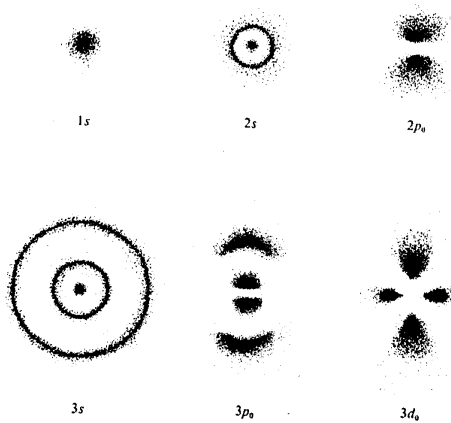


Figure I.3: Densité de probabilité de quelques orbitales réelles de l'atome d'hydrogène. La densité de points est proportionnelle à la probabilité de trouver l'électron dans cette région.

Les figures I.4, I.5 et I.6 représentent la forme de l'enveloppe de l'orbitale s , des trois orbitales p réelles, des cinq orbitales d réelles.

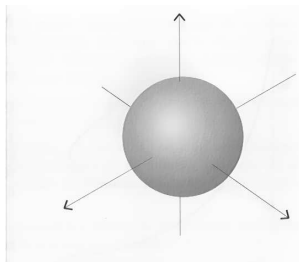


Figure I.4: Enveloppe d'une orbitale s .

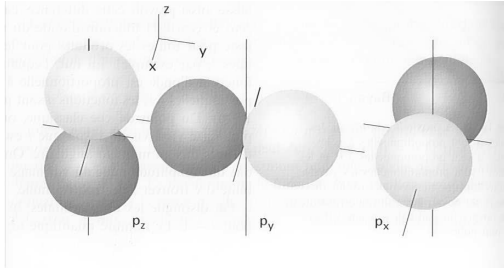


Figure I.5: Enveloppe des trois orbitales p réelles : $p_x = S_{1,1}$, $p_y = S_{1,-1}$, $p_z = S_{1,0} = Y_{1,0}$.

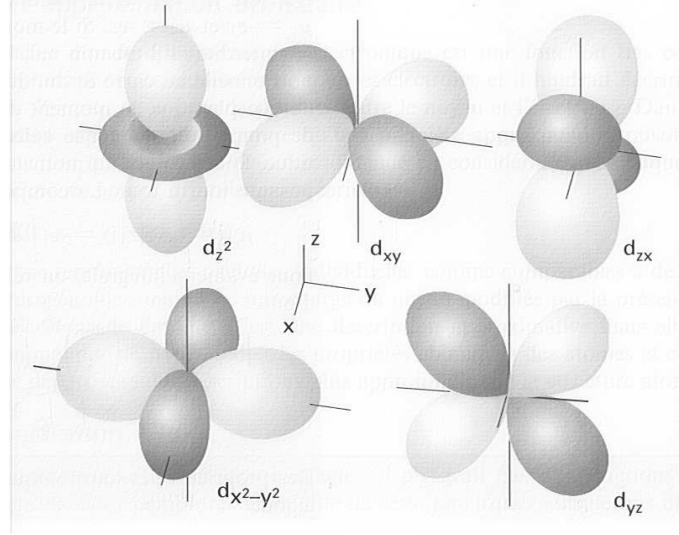


Figure I.6: Enveloppe des cinq orbitales d réelles : $d_{z^2} = Y_{2,0} = S_{2,0}$, $d_{xz} = S_{2,1}$, $d_{yz} = S_{2,-1}$, $d_{x^2-y^2} = S_{2,2}$, $d_{xy} = S_{2,-2}$

I.2 Structure des Hamiltoniens électronique et nucléaire et approximations mono-particulaires

L'Hamiltonien d'un système de fermions peut être séparé en deux termes : une somme de termes à un corps et une somme de termes d'interactions à deux corps :

$$\hat{H} = \underbrace{\sum_{i=1}^N \hat{H}_1(\vec{r}_i)}_{1 \text{ corps}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{i-1} \hat{H}_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j)}_{2 \text{ corps}} \quad (\text{I.13})$$

où i, j sont les indices des fermions (électrons ou nucléons), $\vec{r}_i$ le vecteur des coordonnées généralisées du fermion (coordonnées de position $\vec{r}_i$ + spin σ_i pour les électrons, coordonnées de position + spin et isospin pour les nucléons) et N le nombre de fermions.

Ignorons dans un premier temps la nature fermionique de nos particules. Alors, d'un point de vue mathématique cet Hamiltonien à N corps agit sur l'espace vectoriel des fonctions de carré sommable à N particules, $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$. Cet espace vectoriel peut être construit comme la somme directe des espaces de fonctions de carré sommable à une particule.

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 \otimes \dots \otimes \mathcal{E}_N$$

Par conséquent on peut construire une base de l'espace des fonctions d'onde à N particules à partir d'une base de fonctions d'onde à une particule en formant tous les produits possibles à N particules de ces dernières. Si

$\{\psi_p(\vec{r}), \forall p\}$ est une base orthonormée des fonctions d'onde à une particule alors

$$\left\{ \prod_{i=1}^N \psi_{p_i}(\vec{r}_i), \forall p_i \right\}$$

sera une base orthonormée de fonctions d'onde à N particules. Il en résulte qu'une fonction d'onde à N particules sera dans le cas général exprimée comme

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{p_1, p_2, \dots, p_N} c_{p_1, p_2, \dots, p_N} \psi_{p_1}(\vec{r}_1) \psi_{p_2}(\vec{r}_2) \dots \psi_{p_N}(\vec{r}_N) \quad (\text{I.14})$$

Dans la plupart des systèmes, le terme d'interaction à deux corps est “*petit*” devant le terme à un corps et une approximation raisonnable du problème consiste à supposer les particules *indépendantes* ou tout au moins sensible uniquement au champ moyen créé par les autres particules.

Si nous supposons les particules indépendantes, il en résulte une grande simplification pour la fonction d'onde à N particules. En effet, au lieu d'une combinaison linéaire de produits de fonctions à une particule, il est possible que démontrer que cette dernière pourra alors s'exprimer comme un simple produit de telles fonctions :

$$\hat{H} \longrightarrow \hat{\hat{H}} = \sum_{i=1}^N (\hat{H}_1(\vec{r}_i) + \Delta \hat{H}_1(\vec{r}_i)) \quad (\text{I.15})$$

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \longrightarrow \psi_{p_1}(\vec{r}_1) \psi_{p_2}(\vec{r}_2) \dots \psi_{p_N}(\vec{r}_N) \quad (\text{I.16})$$

où $\Delta \hat{H}_1(\vec{r}_i)$ est une éventuelle correction à l'Hamiltonien à un corps $\hat{H}_1(\vec{r}_i)$ prenant en compte de manière effective ou en champ moyen l'effet des autres particules sur la particule i .

I.2.1 Antisymétrie, déterminants de Slater

Revenons maintenant sur la spécificité des fermions à savoir le fait que les fermions sont indiscernables et qu'ils doivent obéir à la statistique de Fermi-Dirac. Cela signifie entre autre que leur fonction d'onde est antisymétrique par l'échange de deux particules :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = -\Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$$

Il résulte de l'indiscernabilité et de l'antisymétrie que les fermions ne peuvent pas être décrits comme complètement indépendants et que par conséquent même si l'Hamiltonien $\hat{H}$ peut être raisonnablement approché par une somme de termes à un corps $\hat{\hat{H}}$, la fonction d'onde devra conserver les propriétés d'indiscernabilité et d'antisymétrie. Il est aisé de voir que pour vérifier ces propriétés la fonction d'onde de deux fermions devra passer du simple produit de fonctions à un fermion à

$$\psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) \longrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) - \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_1(\vec{r}_2) \psi_2(\vec{r}_1)$$

En effet dans le simple produit $\psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2)$ nous savons que l'électron 1 est décrit par la densité de probabilité ψ_1 et l'électron 2 par la densité de probabilité ψ_2 . Pour que les deux électrons soient indiscernables les deux produits $\psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2)$ et $\psi_1(\vec{r}_2) \psi_2(\vec{r}_1)$ doivent apparaître dans la fonction avec le même poids. La propriété d'antisymétrie impose le signe négatif entre les deux produits.

On peut montrer que dans le cas de N fermions le simple produit devra être remplacé par un déterminant de Slater :

$$\begin{aligned} \psi_{p_1}(\vec{r}_1)\psi_{p_2}(\vec{r}_2)\dots\psi_{p_N}(\vec{r}_N) &\longrightarrow \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\tau \in C_N} \varepsilon(\tau) \psi_1(\vec{r}_{\tau(1)})\psi_2(\vec{r}_{\tau(2)})\dots\psi_N(\vec{r}_{\tau(N)}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{p_1}(\vec{r}_1) & \dots & \psi_{p_N}(\vec{r}_1) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_{p_1}(\vec{r}_N) & \dots & \psi_{p_N}(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (I.17)$$

où C_N est l'ensemble des permutations à N éléments, τ une telle permutation et $\varepsilon(\tau)$ sa signature. A partir de maintenant, nous utiliserons la notation usuelle pour les déterminants de Slater, à savoir :

$$|\psi_{p_1}(\vec{r}_1)\psi_{p_2}(\vec{r}_2)\dots\psi_{p_N}(\vec{r}_N)\rangle = |\psi_{p_1}\psi_{p_2}\dots\psi_{p_N}\rangle$$

D'une manière plus générale, si nous abandonnons provisoirement l'approximation des fermions quasi-indépendants, la fonction d'onde la plus générale à N fermions devra elle aussi respecter la statistique de Fermi-Dirac. Cela aura pour conséquence de réduire l'espace de fonctions d'onde accessibles de celui des fonctions à N particules de carré sommable à celui des fonctions *antisymétriques* à N particules de carré sommable. A partir des considérations précédentes, il est immédiat qu'une base de cet espace pourra être composée de l'ensemble des déterminants de Slater à N fermions formés à partir des fonctions d'ondes à une particule :

$$\{|\psi_{p_1}(\vec{r}_1)\psi_{p_2}(\vec{r}_2)\dots\psi_{p_N}(\vec{r}_N)\rangle, \forall p_i\}$$

Ainsi la forme la plus générale d'une fonction d'onde à N fermions sera

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{p_1, p_2, \dots, p_N} c_{p_1, p_2, \dots, p_N} |\psi_{p_1}(\vec{r}_1)\psi_{p_2}(\vec{r}_2)\dots\psi_{p_N}(\vec{r}_N)\rangle \quad (I.18)$$

I.2.2 Densités réduites, matrices densité

Nous allons maintenant définir des outils qui nous seront utiles par la suite à savoir les densités et matrices densités à P électrons, $P \leq N$.

En mécanique quantique la probabilité pour le système à N particules de se trouver en un point particulier $(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$ s'écrit à partir de la fonction d'onde comme

$$\Psi^\dagger(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) \Psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$$

où $\Psi^\dagger$ est le complexe conjugué de Ψ . Cette probabilité est aussi appelée *densité à N particules*.

Définition I.2 La densité à P particules est la probabilité de trouver un système de N fermions ($N \geq P$) en un point $(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_P)$ d'un sous-espace à P particules de l'espace des variables décrivant le système. Elle s'écrit

$$\rho_P(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_P) = \int \dots \int \Psi^\dagger(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_P, \vec{r}_{p+1} \dots \vec{r}_N) \Psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_P, \vec{r}_{p+1} \dots \vec{r}_N) d\vec{r}_{p+1} \dots d\vec{r}_N \quad (I.19)$$

Définition I.3 On dit que la densité est réduite lorsque $P < N$

Parmi toutes les densités réduites, nous verrons que celle à une particule jouera un rôle particulier dans ce cours.

Définition I.4 Exprimons la fonction d'onde à N fermions dans une base de déterminants de Slater

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{p_1, p_2, \dots, p_N} c_{p_1, p_2, \dots, p_N} |\psi_{p_1}(\vec{r}_1) \psi_{p_2}(\vec{r}_2) \dots \psi_{p_N}(\vec{r}_N)\rangle$$

La matrice densité à N particules est alors définie comme une matrice dans l'espace des déterminants de Slater dont les éléments sont

$$\rho_N(|\psi_{p_1} \psi_{p_2} \dots \psi_{p_N}\rangle, \langle \psi_{q_1} \psi_{q_2} \dots \psi_{q_N}|) = c_{p_1, p_2, \dots, p_N}^\dagger c_{q_1, q_2, \dots, q_N}$$

De même que nous avons défini les densités réduites à P particules, nous pouvons définir les matrices densité réduites à P particules de la manière suivante.

Définition I.5 La matrice densité réduite à P particules d'une fonction d'onde à $N > P$ fermions est définie dans l'espace des déterminants de Slater à P fermions et ses éléments s'expriment de la manière suivante :

$$\rho_P(|\psi_{p_1} \psi_{p_2} \dots \psi_{p_P}\rangle, \langle \psi_{q_1} \psi_{q_2} \dots \psi_{q_P}|) = \sum_{q_{P+1}, \dots, q_N} c_{p_1, p_2, \dots, p_P, q_{P+1}, \dots, q_N}^\dagger c_{q_1, q_2, \dots, q_P, q_{P+1}, \dots, q_N}$$

Notons que les traces des matrices densités à P particules sont toutes égales à la norme de la fonction d'onde et donc à 1.

I.2.3 Théorème de Wick

Nous avons évoqué le fait que l'indiscernabilité des électrons ne permettait pas aux fermions d'être réellement indépendants. Nous allons maintenant détailler un peu ce que cela signifie. Nous l'avons souvent évoqué, la théorie de la mécanique quantique est une théorie probabiliste, la norme de la fonction d'onde la densité de probabilité et les coordonnées généralisées $\vec{r}_i$ des variables aléatoires. Du point de vue des probabilités, deux fermions seront dits indépendants si et seulement si la probabilité conjointe d'avoir un fermion en $\vec{R}_1$ et l'autre en $\vec{R}_2$ est le simple produit de leur probabilité respectives, à savoir

$$\rho_2(\vec{R}_1, \vec{R}_2) = \rho_1(\vec{R}_1) \rho_1(\vec{R}_2) \quad (I.20)$$

Supposons que nous ayons un système à deux particules dont la fonction d'onde est un simple produit de fonctions à une particule

$$\Psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2) = \psi_1(\vec{R}_1) \psi_2(\vec{R}_2)$$

la probabilité d'avoir une particule en $\vec{R}_1$ est

$$\rho_1(\vec{R}_1) = \psi_1^\dagger(\vec{R}_1)\psi_1(\vec{R}_1) \quad (\text{I.21})$$

et celle d'avoir une particule en $\vec{R}_2$

$$\rho_1(\vec{R}_2) = \psi_2^\dagger(\vec{R}_2)\psi_2(\vec{R}_2) \quad (\text{I.22})$$

La probabilité conjointe d'avoir une particule en $\vec{R}_1$ et l'autre en $\vec{R}_2$ sera donc

$$\rho_2(\vec{R}_1, \vec{R}_2) = \psi_1^\dagger(\vec{R}_1)\psi_2^\dagger(\vec{R}_2)\psi_1(\vec{R}_1)\psi_2(\vec{R}_2) \quad (\text{I.23})$$

$$= \rho_1(\vec{R}_1)\rho_1(\vec{R}_2) \quad (\text{I.24})$$

Les deux particules sont donc bien indépendantes, mais sont discernables comme nous l'avons vu précédemment.

Supposons maintenant que nous ayons un système à deux particules dont la fonction d'onde est un déterminant de Slater

$$\Psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2) = |\psi_1(\vec{R}_1)\psi_2(\vec{R}_2)\rangle$$

la probabilité d'avoir une particule en $\vec{R}_1$ est

$$\begin{aligned} \rho_1(\vec{R}_1) &= 1/2 \int \left[\psi_1^\dagger(\vec{R}_1)\psi_2^\dagger(\vec{r}_2) - \psi_1^\dagger(\vec{r}_2)\psi_2^\dagger(\vec{R}_1) \right] \left[\psi_1(\vec{R}_1)\psi_2(\vec{r}_2) - \psi_1(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{R}_1) \right] d\vec{r}_2 \\ &= 1/2 \left[\psi_1^\dagger(\vec{R}_1)\psi_1(\vec{R}_1) + \psi_2^\dagger(\vec{R}_1)\psi_2(\vec{R}_1) \right] \end{aligned} \quad (\text{I.25})$$

de même pour la probabilité d'avoir une particule en $\vec{R}_2$. La probabilité conjointe d'avoir une particule en $\vec{R}_1$ et l'autre en $\vec{R}_2$ sera donc

$$\begin{aligned} \rho_2(\vec{R}_1, \vec{R}_2) &= 1/2 \left[\psi_1^\dagger(\vec{R}_1)\psi_2^\dagger(\vec{R}_2) - \psi_1^\dagger(\vec{R}_2)\psi_2^\dagger(\vec{R}_1) \right] \left[\psi_1(\vec{R}_1)\psi_2(\vec{R}_2) - \psi_1(\vec{R}_2)\psi_2(\vec{R}_1) \right] \\ &= 1/2 \left[|\psi_1(\vec{R}_1)|^2 |\psi_2(\vec{R}_2)|^2 + |\psi_2(\vec{R}_1)|^2 |\psi_1(\vec{R}_2)|^2 \right] \\ &\quad - 1/2 \left[\psi_1^\dagger(\vec{R}_1)\psi_2(\vec{R}_1)\psi_2^\dagger(\vec{R}_2)\psi_1(\vec{R}_2) + \psi_2^\dagger(\vec{R}_1)\psi_1(\vec{R}_1)\psi_1^\dagger(\vec{R}_2)\psi_2(\vec{R}_2) \right] \\ &\neq \rho_1(\vec{R}_1)\rho_1(\vec{R}_2) \end{aligned} \quad (\text{I.26})$$

Nous voyons donc que les particules ne sont dans ce cas pas indépendantes. En fait elles sont corrélées de deux manières. Tout d'abord par le terme d'échange des fermions

$$\psi_1^\dagger(\vec{R}_1)\psi_2(\vec{R}_1)\psi_2^\dagger(\vec{R}_2)\psi_1(\vec{R}_2) + \psi_2^\dagger(\vec{R}_1)\psi_1(\vec{R}_1)\psi_1^\dagger(\vec{R}_2)\psi_2(\vec{R}_2)$$

dû à l'antisymétrie de la fonction d'onde. Ensuite par un terme statistique dû au fait que le produit des valeurs moyennes

$$\rho_1(\vec{R}_1)\rho_1(\vec{R}_2)$$

n'est pas égal à la valeur moyenne des produits

$$1/2 \left(|\psi_1(\vec{R}_1)|^2 |\psi_2(\vec{R}_2)|^2 + |\psi_2(\vec{R}_1)|^2 |\psi_1(\vec{R}_2)|^2 \right)$$

c'est-à-dire par le fait que les fermions sont indiscernables.

En physique quantique, il est d'usage à ce point de redéfinir les notions d'indépendance et de corrélation des fermions en s'éloignant des notions purement mathématique et en choisissant comme définition de la corrélation uniquement les effets au delà de ceux ci-dessus, c'est-à-dire les effets au delà de ceux dus à la statistique de Fermi-Dirac. En pratique cela signifie qu'une fonction d'onde composée d'un seul déterminant de Slater correspondra à des fermions *non corrélés*.

I.2.4 Règles de remplissage

Dans l'approximation définie ci-dessus, de fermions non corrélés régis par un Hamiltonien effectif $\hat{H}$ composé uniquement de termes à une particule, l'équation de Schrödinger à N particules

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i=1}^N [\hat{H}_1(\vec{r}_i) + \Delta\hat{H}_1(\vec{r}_i)] \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

peut se réduire à une équation de Schrödinger à une particule

$$(\hat{H}_1 + \Delta\hat{H}_1)\psi = \varepsilon\psi$$

Si ψ_i sont les états propres de l'équation ci-dessus associés aux valeurs propres ε_i , alors les états propres du système à N électrons seront les déterminants de Slater construits à partir des ψ_i

$$|\psi_1\psi_2\dots\psi_N\rangle$$

Ils auront pour énergie la somme des énergies à un fermion

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i$$

Ainsi l'état fondamental d'un système sera obtenu par le remplissage par ordre d'énergie croissante des états à une particule. Les états excités seront obtenus en enlevant un fermion d'un état à une particule occupé dans l'état fondamental et en le plaçant dans un niveau vide. L'énergie d'excitation sera alors donnée par la différence d'énergie des états à une particule ainsi rempli et vidé.

Notons qu'à nouveau seules certaines énergies seront accessibles au système et que leur organisation dépendra fortement de l'organisation des énergies à un fermion.

I.3 L'atome à plusieurs électrons

Une approximation raisonnable de la structure électronique de l'atome à plusieurs électrons consiste à supposer les électrons indépendants. Dans cette approximation chaque électron ne voit que le noyau écranté par les autres électrons. Cela revient à traiter le problème de l'atome hydrogénoïdes et à placer les électrons sur les orbitales associées qui sont la partie spatiale des fonctions d'onde à un électron. L'état fondamental sera ainsi obtenu

- en remplissant les orbitales par ordre d'énergie croissante,
- en suivant le principe de Pauli, c'est-à-dire en plaçant deux électrons (un de spin α et un de spin β) dans chaque orbitale, puisque deux spin-orbitales de même partie d'espace ont la même énergie,
- en suivant la règle de Hund qui veut que lorsque plusieurs orbitales sont dégénérées, et qu'on ne peut toutes les remplir doublement, on remplit le maximum d'orbitales avec des spins parallèles.

couches entièrement remplies.

Les orbitales de valence sont proches du niveau de Fermi (qu'elles soient occupées dans l'état fondamental de l'atome ou bien vides) et seront donc fortement mobilisées par toute perturbation extérieure. Elles seront très impliquées lors de la formation de liaisons chimiques.

Cette règle des sous-couches ne tient toutefois pas pour la deuxième ligne du tableau périodique. En effet, les énergies des orbitales $2s$ et $2p$ sont très proches et les orbitales $2s$ sont tout aussi mobilisées que les orbitales $2p$ (et inversement) lors de perturbations extérieures comme la présence d'autres atomes à proximité. Ce phénomène de proximité énergétique permet, lorsque des atomes de la seconde ligne sont soumis à des perturbations extérieures, de répondre à la perturbation par un mélange des orbitales $2s$ et $2p$. Ce phénomène de mélange est appelé hybridation. Par la flexibilité accrue qu'il donne en terme de liaison chimique, il est responsable de la richesse de la chimie organique.

I.4 Approximation de Born-Oppenheimer

Les molécules, agrégats, solides sont composés de plusieurs atomes et il n'est donc plus possible de s'affranchir du mouvement des noyaux en se plaçant dans le référentiel lié à l'un d'entre eux. Par contre la masse des électrons est environ 2000 fois inférieure à celle des neutrons et des protons composant les noyaux atomiques :

$$\begin{array}{lll} \text{masse de l'électron} & m_e & = 9,109\,53 \times 10^{-31} \text{ kg} \\ \text{masse du proton} & m_p & = 1,672\,65 \times 10^{-27} \text{ kg} \\ \text{masse du neutron} & m_n & = 1,674\,95 \times 10^{-27} \text{ kg} \end{array}$$

Par conséquent les électrons sont beaucoup plus mobiles que les noyaux et ils répondent donc *quasi instantanément* aux mouvements nucléaires. Il est donc possible de considérer les noyaux comme fixes et ainsi de découpler le mouvement des particules légères (électrons) de celui des particules lourdes (noyaux). C'est ce que fait l'approximation de Born-Oppenheimer.

L'approximation de Born-Oppenheimer peut ainsi être formulé de la manière suivante

- Les noyaux sont considérés comme fixes.
- Les positions des noyaux sont des paramètres d'un Hamiltonien purement électronique.
- Les mouvements des noyaux (vibrations et rotations) peuvent être étudiés dans un deuxième temps et l'énergie de l'état propre électronique joue le rôle d'une énergie potentielle pour le mouvement nucléaire.

L'Hamiltonien électronique d'un système à plusieurs atomes s'écrira

$$H_{\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{No}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \underbrace{-\frac{\hbar}{2m_e} \sum_{i=1}^N \Delta_{\vec{r}_i}}_{\text{énergie cinétique des électrons}} \underbrace{-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{n=1}^{No} \frac{Z_n}{|\vec{R}_n - \vec{r}_i|}}_{\text{attraction électron-noyau}} + \underbrace{+\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\text{répulsion électron-électron}} \underbrace{+\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n<m} \frac{Z_n Z_m}{|\vec{R}_n - \vec{R}_m|}}_{\text{répulsion noyau-noyau}} \quad (I.27)$$

où les variables i, j se réfèrent aux N électrons du système, les variables n, m aux No noyaux du système. D'une manière générale la fonction d'onde d'un tel système s'écrira comme la combinaison linéaire de déterminants de Slater

$$\Psi(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N) = \sum_{p_1, p_2, \dots, p_N} c_{p_1, p_2, \dots, p_N} |\psi_{p_1}(\vec{r}_1, \sigma_1) \psi_{p_2}(\vec{r}_2, \sigma_2) \dots \psi_{p_N}(\vec{r}_N, \sigma_N)\rangle$$

et son énergie sera fonction des positions nucléaires

$$E(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{No})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer restera valide tant que l'hypothèse sous-jacente reste vérifiée, c'est-à-dire la faiblesse de l'énergie cinétique nucléaire par rapport à l'énergie cinétique électronique. Plusieurs types de situations peuvent néanmoins se présenter pour lesquelles ce ne sera pas le cas.

(a) Le cas d'électrons de très faible vitesse. C'est par exemple le cas des électrons dits de Rydberg. Il s'agit d'électrons très excités se déplaçant sur des orbites très faiblement liées et très éloignées des noyaux. Ils se déplacent alors avec une énergie cinétique suffisamment faible pour que l'approximation des noyaux immobiles ne soit plus valide.

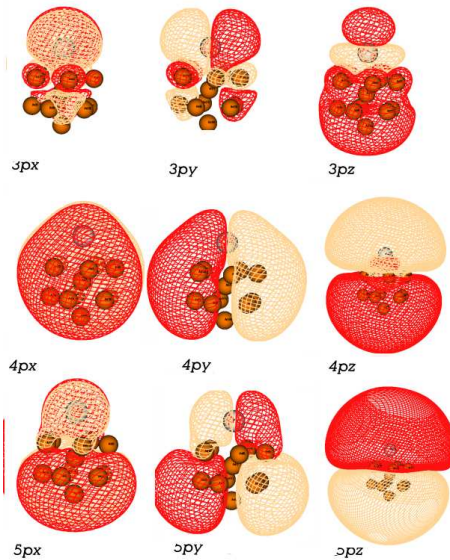


Figure I.8: Quelques orbitales de Rydberg de l'agrégat Na_8 . Figure extraite des travaux de F. Spiegelman, H. Berriche, M. L. Hadj Rhouma.

(b) Le cas des transitions non radiatives entre états électroniques comme il y en a par exemple dans les collisions atomiques. Il peut alors y avoir un croisement faiblement évité entre deux états électroniques (voir

figure I.9) et les fonctions d'onde des états électroniques dits adiabatiques (fonctions propres de l'Hamiltonien électronique) varient très rapidement d'un contenu physique à un autre pour une faible variation des positions nucléaires.

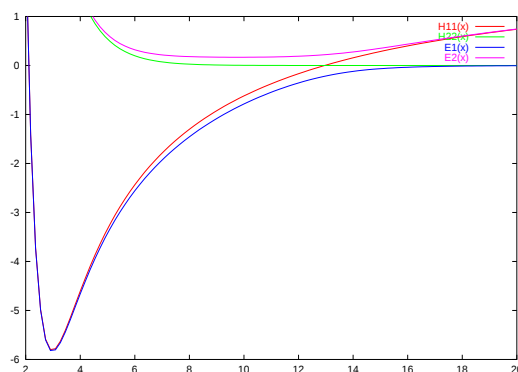


Figure I.9: Courbes de potentiel de la molécule LiF , état fondamental et premier état excité. Au niveau du croisement évité ($\sim 13\text{\AA}$) la fonction d'onde électronique varie rapidement d'un contenu physique essentiellement ionique, Li^+F^- , à un contenu physique essentiellement neutre $Li^\bullet F^\bullet$. $E_1(x)$ et $E_2(x)$ sont les courbes de potentiel des états adiabatiques, $H_{11}(x)$ et $H_{22}(x)$ sont les courbes de potentiel des états diabatiques. x est la distance interatomique.

Dans la suite de ce cours nous nous placerons toujours en ce qui concerne les systèmes électroniques dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer.

I.5 Structure en couche des molécules, agrégats, solides

La structure électronique de la plupart des molécules, agrégats, systèmes infinis est comme celle des atomes à plusieurs électrons, à savoir raisonnablement traitée dans une approximation à électrons quasi-indépendants. Ainsi, on retrouve une structure en couches pour les électrons. Il est possible de séparer les électrons en plusieurs catégories.

Les électrons de cœur qui sont très similaires aux électrons de cœur des atomes constituant le système et pour lesquels on retrouve la structure en couche de ces derniers (voir figure I.10).

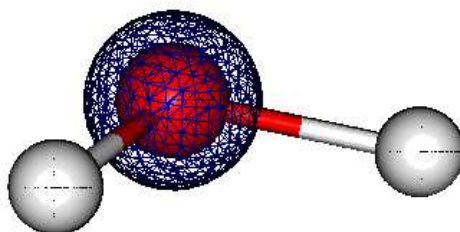


Figure I.10: Molécule d'eau : en rouge l'atome d'oxygène en gris les atomes d'hydrogène. Orbitale de cœur $1s$ de l'oxygène : en bleu foncé lobe positif, en jaune lobe négatif (ici absent).

Les électrons de liaison issus des couches de valence des atomes constituant et dont la fonction d'onde est très fortement modifiée par rapport à celle qu'ils avaient dans les atomes isolés. Ce sont ces modifications et en

particulier le partage d'électrons entre les différents atomes qui forment les liaisons chimiques (voir figure I.11).

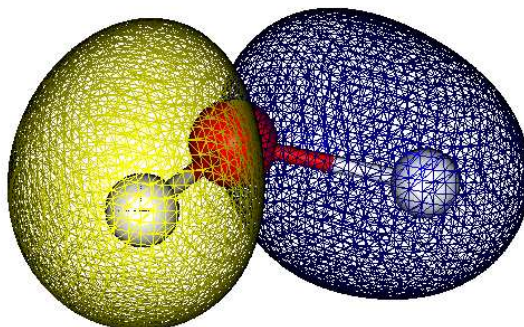


Figure I.11: Molécule d'eau. Orbital de valence formant les liaisons O – H.

Les paires libres issues des couches de valence des atomes constituant et dont la fonction d'onde est modifiée par rapport à celle qu'elles avaient dans les atomes isolés. Les électrons des paires libres sont énergétiquement près du niveau de Fermi, dans des orbitales doublement occupées ne participant pas aux liaisons chimiques. Les modifications par rapport aux orbitales atomiques consistent essentiellement en l'orthogonalisation avec les orbitales de liaisons (voir figure I.12).

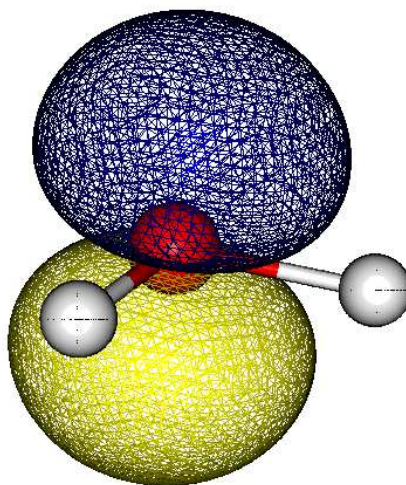


Figure I.12: Molécule d'eau. Paire libre Π de l'oxygène.

Les électrons de Rydberg présents uniquement dans les états excités des molécules et des agrégats. Ils gravitent dans des orbitales très éloignées de noyaux au point qu'avec les autres électrons plus internes ces derniers pourraient presque être associés à un noyau étendu effectif. On retrouve dans ces électrons des couches quasi-atomiques excités (voir figure I.8).

Nombres magiques dans les agrégats

Notons que dans certains agrégats métalliques (agrégats d'atomes alcalins par exemple) ou nanoparticules métalliques les noyaux associés aux électrons de cœur semblent se comporter comme une *densité uniforme* de noyau dans une boîte ayant la taille typique du système (modèle du jélium) et que la structure électronique de ses systèmes présente une structure en couche similaire à celle des atomes, mis à part en ce qui concerne l'ordre des couches et sous-couches. En effet, en place d'avoir un ordre $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d$ etc. avec des nombres magiques de fermeture de couches 2, 10, 18, ... correspondant à des structures particulièrement stables, on a un ordre de type $1s, 1p, 1d, \dots, 2s, 2p, 2d$ etc. avec des nombres magiques de fermeture de couche 2, 8, 18, ...

Symétries

Dans tous ces systèmes le potentiel créé par les noyaux joue un rôle très important. En effet, il impose sa symétrie à l'Hamiltonien tant total que mono-électronique. Les orbitales, tout comme les états du système à N électrons doivent donc appartenir à des représentations irréductibles du groupe de symétrie du système.

Définition I.8 *On appelle groupe de symétrie d'une molécule, d'un agrégat, d'un cristal l'ensemble des opérations de symétrie de l'espace réel qui laisse invariant l'ensemble des positions nucléaires du système.*

Théorème I.1 *D'un point de vue mathématique cet ensemble muni de la loi de composition constitue un groupe.*

Dans le cas des systèmes infinis cristallins, au groupe de symétrie ponctuelle s'ajoute le groupe de symétrie de translation par les vecteurs de translation du réseau. Les orbitales cristallines ainsi que les états du solide devront donc appartenir à une représentation irréductible du groupe de symétrie ponctuel+translation.

La théorie des groupes de symétrie et des représentations irréductibles prend avantage de la propriété mathématique que deux opérateurs qui commutent ont une base commune de fonctions propres. Diagonaliser l'Hamiltonien total, ou même une approximation mono-électronique est difficile. Diagonaliser les opérateurs de symétrie est par contre relativement facile. On utilise par conséquent les symétries (décomposition en représentations irréductibles de l'espace des orbitales et/ou des déterminants de Slater) pour diagonaliser l'Hamiltonien par blocs. Ainsi le processus de diagonalisation se fait uniquement dans les blocs (représentations irréductibles) et est donc grandement simplifié. Aux représentations irréductibles du groupe des symétries spatiales sont associés des nombres quantiques comme pour les autres symétries du système (spin par exemple). Dans le cas particulier des symétries de translation d'un cristal, l'ensemble des nombres quantiques associés à ces dernières correspond à l'ensemble des points $\vec{k}$ de la première zone de Brillouin.

Chapter II

La symétrie

Comme vous le savez certainement, on ne sait pas résoudre l'équation de Schrödinger pour un système comportant plus de deux particules, c'est-à-dire pour un système plus complexe que l'atome d'hydrogène ou tout du moins un ion ayant un seul électron. Même dans ce cas simple, il s'agit de diagonaliser un Hamiltonien agissant sur l'ensemble des fonctions de carré sommable dans $\mathbb{R}^3$, c'est-à-dire dans un espace de dimension infinie. Le traitement de système plus complexes ne pourra être fait sans un certain nombre d'approximations, dont la projection du problème sur un espace de dimension finie. Dans tous les cas, le problème reste difficile dans la mesure où il s'agit de diagonaliser (ou tout du moins trouver un certain nombre d'états propres) une très grande matrice. Toutes les simplifications sont donc les bienvenues. A ce titre il est crucial d'utiliser toutes les opérations de symétries car, comme nous le verrons dans ce chapitre, elles permettent de diagonaliser par bloc l'Hamiltonien, c'est-à-dire de transformer un problème de taille $np \times np$ en n problèmes de taille $p \times p$.

Dans le cadre où nous nous sommes placés, c'est-à-dire celui de l'approximation de Born-Oppenheimer et d'un Hamiltonien purement électronique et non relativiste, les symétries (ou de manière équivalente les bons nombres quantiques) sont de deux ordres

- les symétries de spin qui découplent les états propres de l'Hamiltonien en fonctions propres communes du carré de l'opérateur de spin S^2 et de sa projection sur l'axe de quantification S_z ,
- les symétrie d'espace qui dépendent de la géométrie du système.

Comme l'Hamiltonien de Born-Oppenheimer ne comprend pas de termes couplant les degrés de liberté d'espace et de spin, ils peuvent être traités séparément. Vous avez tous vu dans votre cours de mécanique quantique le traitement des symétries de spins, nous nous concentrerons donc dans ce chapitre sur le problème des symétries dans les degrés de liberté d'espace et sur la manière dont elles peuvent être utilisées pour diagonaliser l'Hamiltonien par blocs.

II.1 Généralités

Notre problème est donc de résoudre l'équation de Schrödinger dans son approximation de Born-Oppenheimer pour un système pluri-électronique (atome, molécule, agrégat, nano-particule, solide). Celle-ci peut s'écrire de la manière générale suivante

$$H\Psi = E\Psi \quad \text{avec} \quad H = - \sum_{i=1}^{n_e} \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + V(\vec{R}_a) + \sum_{i=1}^{n_e} \sum_{j<i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{ij}}$$

où $V(\vec{R}_a)$ est le potentiel créé par les noyaux, lequel possède une certaine symétrie spatiale.

L'objectif de ce chapitre est de tirer profit du théorème d'algèbre suivant (que nous ne démontrerons pas).

Théorème II.1 *Si R est un opérateur qui laisse invariant l'Hamiltonien H invariant, c'est-à-dire si*

$$\forall |\Psi\rangle, RH|\Psi\rangle = HR|\Psi\rangle \Leftrightarrow RHR^{-1} = R^{-1}HR = H$$

alors R et H ont une base commune de fonctions propres.

Ainsi lorsque R est facile à diagonaliser il est possible de diagonaliser H par blocs en passant dans une base de fonctions propres de R . Les différents blocs correspondent alors aux différents espaces propres de R .

Voyons donc qu'elles sont les opérations de symétrie spatiale, R , commutant potentiellement avec l'Hamiltonien. H contient deux termes, le potentiel des noyaux et les termes purement électroniques que sont l'énergie cinétique et la répulsion électron-électron. Tout opérateur R commutant avec H devra donc laisser le terme $1/r_{ij}$ invariant. Il est donc nécessaire que R conserve les distances et les angles, c'est-à-dire que R soit une transformation orthogonale de $\mathbb{R}^3$ conservant les distances.

Rappelons rapidement ce que sont les transformations orthogonales de $\mathbb{R}^3$ conservant les distances. Nous avons

E l'opération identité bien sur,

I la symétrie par rapport à un point ou inversion,

C_θ les rotations d'un angle θ autour d'un axe fixe,

S_θ les rotations impropres par rapport à un axe fixe ($S_\theta = C_\theta \circ I$),

σ les symétries par rapport à un plan fixe,

t_v les translations d'un vecteur $\vec{v}$ ($(x, y, z) \longrightarrow (x, y, z) + \vec{v}$).

Définition II.1 *Les opérations de symétrie d'un système seront donc les transformations orthogonales de $\mathbb{R}^3$ conservant les distances (isométries orthogonales) qui laissent le potentiel des noyaux invariant, ou en d'autres termes l'ensemble des positions nucléaires globalement invariant.*

Théorème II.2 *L'ensemble des opérations de symétrie d'un système, $\mathcal{E}$, forme un groupe muni de la loi de composition des fonctions $\circ$.*

Rappelons la définition d'un groupe.

Définition II.2 *Soit $\mathcal{E}$ un ensemble et $\circ$ une opération agissant sur $\mathcal{E}$, l'ensemble $\mathcal{E}$ muni de l'opération $\circ$ (noté $\{\mathcal{E}, \circ\}$) est un groupe si et seulement si*

- $\circ$ est une loi de composition interne sur $\mathcal{E}$, c'est-à-dire

$$\forall R_a, R_b \in \mathcal{E}, R_a \circ R_b \in \mathcal{E} \text{ et } R_b \circ R_a \in \mathcal{E}$$

- $\circ$ est associative, c'est-à-dire

$$\forall R_a, R_b, R_c \in \mathcal{E}, (R_a \circ R_b) \circ R_c = R_a \circ (R_b \circ R_c)$$

- $\mathcal{E}$ possède un élément neutre pour l'opération $\circ$, c'est-à-dire

$$\exists E \in \mathcal{E} \text{ tel que } \forall R_a \in \mathcal{E}, E \circ R_a = R_a \circ E = R_a$$

- tout élément a un symétrique, c'est-à-dire

$$\forall R_a \in \mathcal{E}, \exists R_b \in \mathcal{E}, \text{ tel que } R_a \circ R_b = R_b \circ R_a = E$$

Noter qu'en général la loi de composition des fonctions n'est pas une opération commutative et que par conséquent le groupe des opérations de symétries d'un système ne sera pas nécessairement commutatif.

Il est immédiat de montrer que les opérations de symétrie d'un système forment un groupe et cet exercice sera laissé à l'attention du lecteur. Il est aussi possible de montrer que les opérations de symétrie d'un système appartenant aux classes suivantes : identité, inversion, rotations, rotations impropres et symétries, forment un groupe que l'on appellera le **groupe ponctuel d'un système**. Les translations du système forment quant à elles un autre groupe appelé **groupe des translations d'un système**.

Les translations laissant un système invariant sont en général très faciles à déterminer, mais il est parfois plus complexe de trouver les opérations de symétrie du groupe ponctuel pour un système donné. Pour les déterminer il est nécessaire de trouver les éléments de symétrie du système.

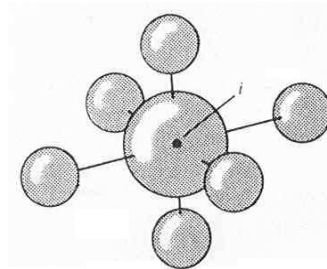
Définition II.3 *Les éléments de symétrie d'un système sont les ensembles de points qui restent fixes par les transformations de symétrie.*

Les éléments de symétrie sont classés en fonction de la dimension du sous-espace de $\mathbb{R}^3$ qui reste invariant.

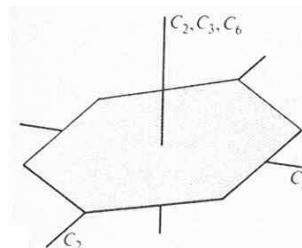
Dimension 0 : aucun point , associé aux translations.

Dimension 0 : un point Ω

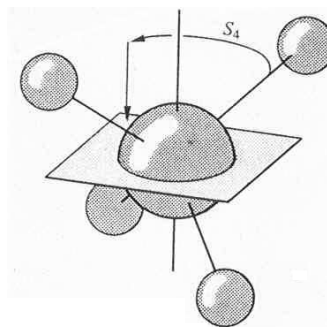
associé à l'inversion ou symétrie par rapport à un point.

**Dimension 1 : un axe (z)**

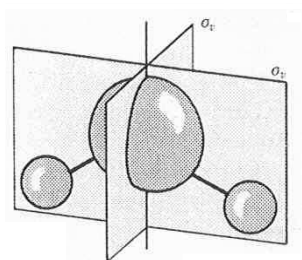
associé à une rotation d'angle $2\pi/n$ autour de cet axe, notée $C_n^{(z)}$. L'axe principal de notation désignera l'axe autour duquel se trouve la rotation de n le plus élevé.

**Dimension 1 : un axe (z)**

associé à une rotation impropre d'angle $2\pi/n$ autour de cet axe, notée $S_n^{(z)}$ (une rotation impropre d'angle $2\pi/n$ est la composition d'une rotation d'angle $2\pi/n$, $C_n^{(z)}$, et de l'inversion par rapport à un point appartenant à l'axe).

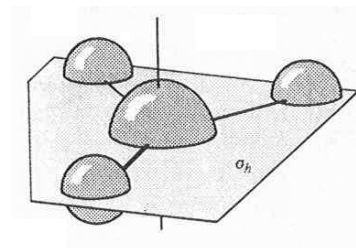
**Dimension 2 : un plan (x, z)**

associé à une symétrie par rapport à ce plan. Les symétries sont classifiées par rapport à l'axe principal de rotation. Lorsque celui-ci appartient au plan, on dit que l'on a une symétrie σ_v .



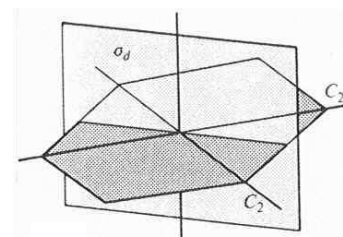
Dimension 2 : un plan (x, y)

associé à une symétrie par rapport à un plan orthogonal à l'axe principal de rotation. On dit que l'on a une symétrie σ_h .



Dimension 2 : un plan $(x + y, z)$

associé à une symétrie par rapport à un plan contenant l'axe principal de rotation et une bissectrice de deux axes de rotation secondaires. On dit que l'on a une symétrie σ_d .



Les nomenclatures des groupes de symétrie ponctuelle sont construites en fonctions des éléments de symétrie du système. Il existe deux nomenclature, l'une globale, construite à partir de l'ensemble des éléments de symétrie du groupe, c'est la nomenclature de Schoenflies et l'autre basée sur les d'éléments de symétrie associés à chacun des axes (x, y, z) , du système, c'est la nomenclature de Hermann-Mauguin. La première est la plus courante, la seconde peut être plus facile à manier pour les systèmes périodiques et sera surtout utilisée en physique du solide.

Dans la nomenclature de Schoenflies, le nom des groupes de symétrie ponctuelle les plus usuels est défini comme suit :

Aucun élément de symétrie

C_1 : E

Un élément de symétrie

C_i : E + i

C_n : E + C_n

C_s : E + σ

Deux éléments de symétrie

C_{nv} : E + C_n + σ_v

C_{nh} : E + C_n + σ_h

Plus de deux éléments de symétrie

D_n : E + C_n + n axes C_2 orthogonaux à l'axe C_n

D_{nh} : E + C_n + n $C_2 \perp C_n$ + σ_h

D_{nh} : E + C_n + n $C_2 \perp C_n$ + n σ_d

Plusieurs axes principaux de rotations (groupes cubiques)

T_d : groupe du tétraèdre régulier

T : T_d moins les plans de symétrie

T_h : T_d moins les plans de symétrie + i

O_h : groupe de l'octaèdre régulier

O : O_h moins les plans de symétrie

$\vdots$ $\vdots$
 R_3 : groupe sphérique

La nomenclature de Hermann-Mauguin est construite à partir de 3 spécifications (que nous noterons A, B et C) qui indiquent les opérations de symétrie associées aux axes x , y et z de $\mathbb{R}^3$ correspondants. Ainsi un nombre n indique que l'axe est un axes de rotation d'ordre n . La lettre m indique que le plan orthogonal à l'axe est un plan de symétrie. Par exemple le groupe C_{2h} sera noté $2/m$. C_{2v} sera noté $2mm$, $m2m$ ou $mm2$ selon que l'axe principal de rotation C_2 sera x , y ou z . Si le nombre n est barré : $\bar{n}$, alors l'axe correspondant est un axe de rotation impropre d'ordre n . Nous avons ainsi le tableau de correspondance suivant.

IGR	Hermann	Schoenflies
1	1	C_1
2	$\bar{1}$	C_i
3	$2(x)$	$C_2(x)$
4	$2(y)$	$C_2(y)$
5	$2(z)$	$C_2(z)$
6	$m(x)$	$C_s(x)$
7	$m(y)$	$C_s(y)$
8	$m(z)$	$C_s(z)$
9	$2/m(x)$	$C_{2h}(x)$
10	$2/m(y)$	$C_{2h}(y)$
11	$2/m(z)$	$C_{2h}(z)$
12	222	D_2
13	2mm	$C_{2v}(x)$
14	m2m	$C_{2v}(y)$
15	mm2	$C_{2v}(z)$
16	mmm	D_{2h}
17	4	C_4
18	$\bar{4}$	S_4
19	4/m	C_{4h}
20	422	D_4
21	4mm	C_{4v}
22	$\bar{4}2m$	D_{2d} (plans σ_v selon $x+y$ et $x-y$)
23	$\bar{4}m2$	D_{2d} (plans σ_v selon x et y)
24	4/mmm	D_{4h}
25	3	C_3
26	$\bar{3}$	C_{3i}
27	321	D_3 (un axe C_2 selon l'axe y)
28	312	D_3 (un axe C_2 selon l'axe x)
29	3m1	C_{3v} (un plan σ_v selon l'axe x)
30	31m	C_{3v} (un plan σ_v selon l'axe y)
31	$\bar{3}m1$	D_{3d} (un plan σ_d selon l'axe x)
32	$\bar{3}1m$	D_{3d} (un plan σ_d selon l'axe y)
33	6	C_6
34	$\bar{6}$	C_{3h}
35	6/m	C_{6h}
36	622	D_6
37	6mm	C_{6v}

IGR	Hermann	Schoenflies
38	$\bar{6}m2$	D_{3h} (un axe C_2 selon l'axe x)
39	$\bar{6}2m$	D_{3h} (un axe C_2 selon l'axe y)
40	$6/mmm$	D_{6h}
41	23	T
42	$m\bar{3}$	T_h
43	432	O
44	$\bar{4}3m$	T_d
45	$m\bar{3}m$	O_h

II.2 Éléments de théorie des groupes

Définition II.4 L'ordre d'un groupe est le nombre d'éléments du groupe.

Définition II.5 Un sous-groupe $\mathcal{G}$ d'un groupe $\{\mathcal{E}, \circ\}$ est un sous-ensemble de $\mathcal{E}$ qui forme un groupe muni de la l'opération $\circ$.

Définition II.6 Un groupe cyclique est un groupe formé à partir des puissances successives d'un même élément : $\mathcal{E} = \{E, X, X^2, X^3, \dots, X^{h-1}\}$.

Notons que dans un tel cas $E = X^0 = X^h$.

Définition II.7 La table de multiplication d'un groupe $\{\mathcal{E}, \circ\}$ est la table de l'opération $\circ$ sur ce groupe

Exemple : Le groupe de la molécule NH_3 (groupe du triangle équilatéral) : C_{3v}

C_{3v}	E	C_3^+	C_3^-	σ_v	σ'_v	σ''_v
E	E	C_3^+	C_3^-	σ_v	σ'_v	σ''_v
C_3^+	C_3^+	C_3^+	E	σ'_v	σ''_v	σ_v
C_3^-	C_3^-	E	C_3^+	σ''_v	σ_v	σ'_v
σ_v	σ_v	σ''_v	σ'_v	E	C_3^-	C_3^+
σ'_v	σ'_v	σ_v	σ''_v	C_3^+	E	C_3^-
σ''_v	σ''_v	σ'_v	σ_v	C_3^-	C_3^+	E

Notez que chaque élément du groupe apparaît une et une seule fois sur chaque ligne et sur chaque colonne. Il s'agit là d'une propriété générale relativement importante (comme nous le verrons plus loin) appelée théorème de ré-arrangement.

Théorème II.3 Théorème de ré-arrangement : soit $\{\mathcal{E}, \circ\}$ un groupe alors

$$\forall R_i \in \mathcal{E}, \quad \{R_k \circ R_i, \forall R_k \in \mathcal{E}\} = \mathcal{E}$$

$$\{R_i \circ R_k, \forall R_k \in \mathcal{E}\} = \mathcal{E}$$

$\{\mathcal{E}, \circ\}$ étant un groupe, $\circ$ est une loi de composition interne sur $\mathcal{E}$ par conséquent

$$\begin{aligned} \forall R_i \in \mathcal{E}, \quad \{R_k \circ R_i, \forall R_k \in \mathcal{E}\} &\subset \mathcal{E} \\ \text{et} \quad \{R_i \circ R_k, \forall R_k \in \mathcal{E}\} &\subset \mathcal{E} \end{aligned}$$

Il suffit donc de montrer que tous les éléments de $\mathcal{E}$ peuvent s'écrire sous la forme $R_k \circ R_i$ et $R_i \circ R_l$, pour tout $R_i \in \mathcal{E}$ donné. C'est fait immédiatement grâce à l'existence d'un symétrique pour tout élément de $\mathcal{E}$, en effet

$$\forall R_a \in \mathcal{E}, R_a = R_k \circ R_i = R_i \circ R_l \text{ avec } R_k = R_a \circ R_i^{-1} \text{ et } R_l = R_i^{-1} \circ R_a$$

Théorème II.4 *L'ordre d'un sous-groupe est toujours un diviseur de l'ordre du groupe.*

Soient $\{\mathcal{E}, \circ\}$ un groupe d'ordre h et $\{\mathcal{G}, \circ\}$ un sous-groupe de $\mathcal{E}$ d'ordre l .

$\mathcal{E} = \{E, R_1, R_2, \dots, R_{h-1}\}$ et $\mathcal{G} = \{E, R_1, R_2, \dots, R_{l-1}\}$. Nous allons partitionner $\mathcal{E}$ en sous-ensembles de l éléments de la manière suivante :

$$\mathcal{G}_1 = \{E \circ R_i, \forall R_i \in \mathcal{G}\} = \mathcal{G}$$

Les éléments de $\mathcal{G}_1$ sont au nombre de l et seront numérotés de $R_0 = E$ à R_{l-1} . Soit maintenant un élément R_l de $\mathcal{E}$ et n'appartenant pas à $\mathcal{G}_1$, nous pouvons construire un ensemble

$$\mathcal{G}_2 = \{R_l \circ R_i, \forall R_i \in \mathcal{G}\}$$

de l éléments et d'intersection nulle avec $\mathcal{G}_1$. En effet, si $R_l \circ R_i \in \mathcal{G}_2$ appartient aussi à $\mathcal{G}_1$ alors $R_l \circ R_i = R_j$ et par conséquent $R_l = R_j \circ R_i^{-1}$ or $R_i, R_j \in \mathcal{G}$ et $\mathcal{G}$ est un groupe donc $R_l \in \mathcal{G}_1$, ce qui est contraire à l'hypothèse de départ.

Nous pouvons donc numérotiser les éléments de $\mathcal{G}_2$ de $R_l = E \circ R_l$ à R_{2l-1} .

Soit maintenant R_{2l} un élément de $\mathcal{E}$ et n'appartenant ni à $\mathcal{G}_1$, ni à $\mathcal{G}_2$. Nous pouvons à nouveau construire un ensemble $\mathcal{G}_3$, de l éléments, n'ayant d'intersection ni avec $\mathcal{G}_1$ ni avec $\mathcal{G}_2$.

$$\mathcal{G}_3 = \{R_{2l} \circ R_i, \forall R_i \in \mathcal{G}\}$$

$\mathcal{G}_3 \cap \mathcal{G}_1 = \emptyset$ pour la même raison que précédemment et $\mathcal{G}_3 \cap \mathcal{G}_2 = \emptyset$ car sinon il doit exister R_i et R_j dans $\mathcal{G}$ tels que $R_l \circ R_i = R_{2l} \circ R_j \Leftrightarrow R_{2l} = R_l \circ R_i \circ R_j^{-1}$, ce qui impliquerait que $R_{2l} \in \mathcal{G}_1$. Or ceci est contraire à l'hypothèse. Nous voyons donc que tant que tous les éléments de $\mathcal{E}$ ne sont pas épuisés nous pouvons construire des ensembles disjoints $\mathcal{G}_n$ de la même manière. Par conséquent $\mathcal{E}$ peut s'écrire comme l'union d'ensembles $\mathcal{G}_n$ disjoints et comportant chacun l éléments, donc l est un diviseur de h .

Définition II.8 *Deux éléments R_i et R_j d'un groupe $\{\mathcal{E}, \circ\}$ sont dits conjugués si et seulement si*

$$\exists R_k \in \mathcal{E} \text{ tel que } R_i = R_k \circ R_j \circ R_k^{-1}$$

Théorème II.5 *La relation de conjugaison est une relation d'équivalence sur le groupe $\{\mathcal{E}, \circ\}$.*

Nous devons donc montrer que la relation de conjugaison est réflexive, symétrique et transitive.

Réflexive : $\forall R_i \in \mathcal{E}, \exists R_k = E$ tel que $R_i = E \circ R_i \circ E^{-1}$

Symétrique : si $R_i = R_k \circ R_j \circ R_k^{-1}$ alors $R_j = R_l \circ R_i \circ R_l^{-1}$ avec $R_l = R_k^{-1}$

Transitive : si $R_i = R_k \circ R'_i \circ R_k^{-1}$ et $R'_i = R_l \circ R''_i \circ R_l^{-1}$ alors

$$R_i = R_k \circ (R_l \circ R''_i \circ R_l^{-1}) \circ R_k^{-1} = R_m \circ R''_i \circ R_m^{-1} \text{ avec } R_m = R_k \circ R_l$$

Il est donc possible de partitionner le groupe $\mathcal{E}$ en classes d'équivalence de conjugaison. Ces classes d'équivalence regroupent des éléments de symétrie de même type mais selon des orientations différentes. Dans l'exemple du groupe C_{3v} les classes d'équivalence de conjugaison sont la classe de l'opération identité, la classe des deux rotations et la classe des trois symétries. Nous voyons donc que les deux rotations se transforment l'une dans l'autre par une symétrie et que les symétries sont équivalentes par les rotations.

Définition II.9 *Un sous-groupe $\mathcal{G}$ d'un groupe $\{\mathcal{E}, \circ\}$ est dit invariant s'il est constitué d'un ensemble de classes complètes.*

Nous avons dans ce cas $\forall R \in \mathcal{G}, \forall S \in \mathcal{E}, S^{-1} \circ R \circ S \in \mathcal{G}$

Définition II.10 *Deux groupes $\{\mathcal{E}, \circ\}$ et $\{\mathcal{G}, \times\}$ sont dits homomorphes s'il existe un homéomorphisme f de l'un dans l'autre, c'est-à-dire si f est tel que*

$$\forall R, R' \in \mathcal{E}, f(R) \times f(R') = f(R \circ R')$$

Définition II.11 *Deux groupes sont dits isomorphes s'ils sont homomorphes et que l'homéomorphisme est bijectif (isomorphisme).*

II.3 Théorie des représentations

Définition II.12 *Une représentation d'un groupe de symétrie $\{\mathcal{E}, \circ\}$ est un homéomorphisme de ce groupe vers un groupe de matrices carrées munies de la loi de multiplication des matrices.*

Définition II.13 *Une représentation est dite fidèle si l'homéomorphisme est bijectif (deux opérations de symétrie différentes sont associées à des matrices différentes).*

Définition II.14 *La dimensionnalité d'une représentation est la dimension des matrices associées aux opérations de symétrie.*

Exemple : groupe C_{3v}

Une représentation Γ du groupe C_{3v} est constitué des matrices de transformation des trois sommets, a, b, c , d'un triangle.

$$\Gamma(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\Gamma(C_3^+) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \Gamma(C_3^-) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\Gamma(\sigma_v) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \Gamma(\sigma'_v) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \Gamma(\sigma''_v) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Cette représentation est de dimension 3 et elle est fidèle.

Notez que l'on peut former une autre représentation, Γ' , de C_{3v} par l'ensemble des traces des matrices ci-dessus puisque le déterminant du produit de deux matrices est le produit des déterminants.

$$\Gamma'(E) = (3) \quad \Gamma'(C_3^+) = (0) \quad \Gamma'(C_3^-) = (0) \quad \Gamma'(\sigma_v) = (1) \quad \Gamma'(\sigma'_v) = (1) \quad \Gamma'(\sigma''_v) = (1)$$

La représentation Γ' est de dimension 1 et elle est infidèle (les deux rotations sont associées à la même matrice, ainsi que les trois symétries).

Notez que les matrices représentant les opérations de symétrie sont nécessairement des matrices orthogonales (qui transforment une base orthogonale en une base orthogonale), mais pas forcément unitaires.

Si Γ_1 et Γ_2 sont deux représentations d'un même groupe de symétrie $\{\mathcal{E}, \circ\}$ alors la fonction Γ qui associe à chaque opération de symétrie $R \in \mathcal{E}$ la matrice

$$\Gamma(R) = \begin{pmatrix} \Gamma_1(R) & 0 \\ 0 & \Gamma_2(R) \end{pmatrix}$$

est aussi une représentation de $\{\mathcal{E}, \circ\}$. On dit que cette représentation est **réductible** et qu'elle peut être décomposée en $\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2$. Notez que le signe opératoire $+$ n'est pas ici associé à l'addition telle qu'elle est usuellement définie.

Définition II.15 Une représentation Γ d'un groupe $\{\mathcal{E}, \circ\}$ est dite **réductible** si et seulement si il existe une transformation de similarité $\mathcal{S}$, associée à la matrice orthogonale $U_{\mathcal{S}}$, qui transforme Γ en la représentation Γ' , c'est-à-dire :

$$\forall R \in \mathcal{E}, \Gamma'(R) = U_{\mathcal{S}}^{-1} \Gamma(R) U_{\mathcal{S}}$$

et qui diagonalise par bloc, de la même manière, toutes les matrices associées par Γ aux opérations de symétrie du groupe. Si ce n'est pas le cas, alors la représentation Γ est dite **irréductible**.

Reprenons l'exemple du groupe C_{3v} .

Soit la transformation de similarité $\mathcal{S}$ associée à la matrice orthogonale $U_{\mathcal{S}}$ (en fait elle est même unitaire)

$$U_{\mathcal{S}} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{3} & 0 & -2/\sqrt{6} \\ 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{6} \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{6} \end{pmatrix}$$

Si nous transformons par $\mathcal{S}$ l'ensemble des matrices $\Gamma(R)$, $\forall R \in C_{3v}$, $\Gamma'(R) = U_{\mathcal{S}}^{-1} \Gamma(R) U_{\mathcal{S}}$, nous obtenons

$$\Gamma'(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\Gamma'(C_3^+) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ 0 & \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix} \quad \Gamma'(C_3^-) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ 0 & \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$$

$$\Gamma'(\sigma_v) = \left(\begin{array}{c|cc} 1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right) \quad \Gamma'(\sigma'_v) = \left(\begin{array}{c|cc} 1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 1/2 & \sqrt{3}/2 \\ 0 & \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{array} \right) \quad \Gamma'(\sigma''_v) = \left(\begin{array}{c|cc} 1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ 0 & -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{array} \right)$$

Nous voyons donc que Γ' peut se décomposer en deux représentations irréductibles Γ_1 et Γ_2 qui associent à chaque opération de symétrie le premier bloc et le second bloc de chaque matrice.

$$\Gamma_1(E) = (1) \quad \Gamma_1(C_3^+) = (1) \quad \Gamma_1(C_3^-) = (1) \quad \Gamma_1(\sigma_v) = (1) \quad \Gamma_1(\sigma'_v) = (1) \quad \Gamma_1(\sigma''_v) = (1)$$

et

$$\begin{aligned} \Gamma_2(E) &= \left(\begin{array}{cc} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{array} \right) & \Gamma_2(C_3^+) &= \left(\begin{array}{cc} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{array} \right) & \Gamma_2(C_3^-) &= \left(\begin{array}{cc} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{array} \right) \\ \Gamma_2(\sigma_v) &= \left(\begin{array}{cc} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{array} \right) & \Gamma_2(\sigma'_v) &= \left(\begin{array}{cc} 1/2 & \sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{array} \right) & \Gamma_2(\sigma''_v) &= \left(\begin{array}{cc} 1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{array} \right) \end{aligned}$$

Nous voyons que Γ_1 est une représentation irréductible, infidèle de dimension 1 et Γ_2 est une représentation irréductible, fidèle de dimension 2.

Théorème II.6 *Les transformations de similarité sont des isomorphismes muni de la loi de multiplication des matrices sur l'ensemble des représentations d'un groupe et définissent une relation d'équivalence entre ces représentations.*

Soit S une transformation des similarité, associée à la matrice orthogonale U , sur l'ensemble des représentations d'un groupe $\{\mathcal{E}, \circ\}$ et Γ_1 et Γ_2 deux représentations de ce groupe, alors la représentation $\Gamma = S(\Gamma_1 \Gamma_2)$ est telle que

$$\forall R \in \mathcal{E}, \Gamma(R) = U^{-1} \Gamma_1(R) \Gamma_2(R) U = \left(U^{-1} \Gamma_1(R) U \right) \left(U^{-1} \Gamma_2(R) U \right) = \Gamma'(R) \Gamma''(R)$$

avec $\Gamma' = S(\Gamma_1)$ et $\Gamma'' = S(\Gamma_2)$ par conséquent S est un homéomorphisme sur l'ensemble des représentations du groupe $\{\mathcal{E}, \circ\}$. La matrice U étant inversible, S est donc un homéomorphisme bijectif.

Montrons maintenant que les transformations de similarité définissent une relation d'équivalence sur l'ensemble des représentations du groupe $\{\mathcal{E}, \circ\}$. Si $\Gamma, \Gamma_1, \Gamma_2$ sont des représentations du groupe $\{\mathcal{E}, \circ\}$, alors

- la transformation de similarité associée à la matrice identité de même dimensionnalité que Γ transforme Γ en elle-même (réflexivité),
- si la transformation de similarité S associée à la matrice U transforme Γ_1 en Γ_2 , alors la transformation de similarité S' associée à la matrice U^{-1} transforme Γ_2 en Γ_1 (symétrie),
- si la transformation de similarité S associée à la matrice U transforme Γ_1 en Γ_2 , et si la transformation de similarité S' associée à la matrice U' transforme Γ_2 en Γ , alors la transformation de similarité S'' associée à la matrice $U'' = UU'$ transforme Γ_1 en Γ (transitivité) :

$$\forall R \in \mathcal{E}, \Gamma(R) = U'^{-1} \Gamma_2(R) U' = U'^{-1} \left(U^{-1} \Gamma_1(R) U \right) U' = (UU')^{-1} \Gamma_1(R) (UU')$$

Notons que nous avons défini maintenant deux relations d'équivalence, une sur les opérations de symétrie du groupe et une sur ces représentations. Il est clair que les propriétés de la théorie des groupes vont s'intéresser aux classes d'équivalence plutôt qu'aux éléments individuels.

Définition II.16 Une représentation Γ d'un groupe $\{\mathcal{E}, \circ\}$ est dite unitaire si et seulement si $\forall R \in \mathcal{E}$, $\Gamma(R)$ est une matrice unitaire.

Nous allons maintenant démontrer le théorème de grand orthogonalité. Il s'agit d'un théorème qui peut paraître abstrait, mais qui comme nous le verrons dans la suite du cours est à la base de l'essentiel des propriétés nécessaires à l'utilisation de la théorie des groupes pour la résolution de problèmes de structure électronique.

Théorème II.7 Théorème de grand orthogonalité

Si l'on considère toutes les représentations Γ_i , inéquivalentes, unitaires, et irréductibles d'un groupe de symétrie $\{\mathcal{E}, \circ\}$, alors

$$\sum_{R \in \mathcal{E}} (\Gamma_i(R))^*_{\mu\nu} (\Gamma_j(R))_{\alpha\beta} = \frac{h}{l_i} \delta_{ij} \delta_{\mu\alpha} \delta_{\nu\beta}$$

avec $(\Gamma_i(R))_{\mu\nu}$ l'élément (μ, ν) de la matrice $\Gamma_i(R)$, h l'ordre du groupe et l_i la dimensionalité de la représentation Γ_i .

Lemme II.1 Toute représentation Γ d'un groupe $\{\mathcal{E}, \circ\}$ par des matrices de déterminants non nuls est équivalente par transformation de similarité à une représentation par des matrices unitaires.

Pour le prouver il suffit de construire la matrice U permettant de passer de Γ à une représentation unitaire. Soit la matrice

$$X = \sum_{R \in \mathcal{E}} \Gamma(R) \Gamma(R)^\dagger$$

$\Gamma(R)^\dagger$ étant la matrice hermitique conjuguée de $\Gamma(R)$. X est par construction une matrice hermitienne, définie positive et par conséquent diagonalisable avec des valeurs propres strictement positives. Soit D sa matrice diagonale associée :

$$D = U^{-1} X U = \sum_{R \in \mathcal{E}} (U^{-1} \Gamma(R) U) (U^{-1} \Gamma(R)^\dagger U)$$

où U est une matrice unitaire, c'est-à-dire que $U^{-1} = U^\dagger$. Soit Γ_1 la représentation équivalente à Γ par la transformation de similarité associée à la matrice U :

$$\forall R \in \mathcal{E}, \Gamma_1(R) = U^{-1} \Gamma(R) U$$

et Γ_2 la représentation équivalente à Γ_1 par la transformation de similarité associée à la matrice $D^{1/2}$:

$$\forall R \in \mathcal{E}, \Gamma_2(R) = D^{-1/2} \Gamma_1(R) D^{1/2}$$

Nous avons donc

$$D = \sum_{R \in \mathcal{E}} \Gamma_1(R) \Gamma_1(R)^\dagger \quad \text{et} \quad \mathbf{1} = D^{-1/2} D D^{-1/2} = D^{-1/2} \left(\sum_{R \in \mathcal{E}} \Gamma_1(R) \Gamma_1(R)^\dagger \right) D^{-1/2}$$

Notons que par transitivité Γ_2 est une représentation équivalente à Γ .

$$\begin{aligned}
\forall R \in \mathcal{E}, \quad \Gamma_2(R)\Gamma_2(R)^\dagger &= \Gamma_2(R) \text{Id} \Gamma_2(R)^\dagger \\
&= \Gamma_2(R) \left[D^{-1/2} \left(\sum_{R' \in \mathcal{E}} \Gamma_1(R')\Gamma_1(R')^\dagger \right) D^{-1/2} \right] \Gamma_2(R)^\dagger \\
&= D^{-1/2} \Gamma_1(R) \left(\sum_{R' \in \mathcal{E}} \Gamma_1(R')\Gamma_1(R')^\dagger \right) \Gamma_1(R)^\dagger D^{-1/2} \\
&= D^{-1/2} \left(\sum_{R''=R \circ R' \in \mathcal{E}} \Gamma_1(R'')\Gamma_1(R'')^\dagger \right) D^{-1/2} \\
&= D^{-1/2} D D^{-1/2} \\
&= \text{Id}
\end{aligned}$$

où Id est la matrice identité. On voit que l'on peut montrer de la même manière que $\Gamma_2(R)^\dagger \Gamma_2(R) = \text{Id}$ et par conséquent Γ_2 est une représentation unitaire du groupe $\{\mathcal{E}, \circ\}$ équivalente à Γ .

Lemme II.2 Lemme de Schur

Toute matrice M qui commute avec toutes les matrices d'une représentation irréductible Γ doit être de la forme λId .

Il suffit de montrer le lemme de Schur pour la représentation unitaire équivalente Γ' . En effet, si le lemme de Schur est vrai pour une représentation irréductible, il est vrai pour toutes ses représentations équivalentes. Supposons le vrai pour la représentation Γ du groupe $\{\mathcal{E}, \circ\}$. Soit Γ' représentation de $\{\mathcal{E}, \circ\}$ équivalente à Γ par une transformation de similarité associée à la matrice U . Alors

$$\forall R \in \mathcal{E}, \quad \Gamma'(R) = U^{-1} \Gamma(R) U$$

Soit $M' = U^{-1} M U$ alors si

$$\begin{aligned}
\forall R \in \mathcal{E}, \quad M\Gamma(R) &= \Gamma(R)M \quad \text{on a} \quad U^{-1} M \Gamma(R) U = U^{-1} \Gamma(R) M U \\
\text{et} \quad U^{-1} M U U^{-1} \Gamma(R) U &= U^{-1} \Gamma(R) U U^{-1} M U
\end{aligned}$$

c'est-à-dire $M'\Gamma'(R) = \Gamma'(R)M'$. Donc si les hypothèses du lemme sont vérifiées pour Γ et M alors elles le sont aussi pour Γ' et M' . De la même manière si $M' = \lambda \text{Id}$ alors $M = U M' U^{-1} = \lambda U \text{Id} U^{-1} = \lambda \text{Id}$.

Nous supposons donc à partir de maintenant que Γ est une représentation unitaire. Il suffit de montrer le lemme de Schur pour les matrices M hermitiennes. En effet,

$$\begin{aligned}
\forall R \in \mathcal{E}, \quad M\Gamma(R) &= \Gamma(R)M \\
\implies \Gamma(R)^\dagger M^\dagger &= M^\dagger \Gamma(R)^\dagger \\
\implies \Gamma(R) M^\dagger \Gamma(R)^\dagger \Gamma(R) &= \Gamma(R) M^\dagger = \Gamma(R) \Gamma(R)^\dagger M^\dagger \Gamma(R) = M^\dagger \Gamma(R) \\
\text{donc} \quad (M + M^\dagger) \Gamma(R) &= \Gamma(R) (M + M^\dagger) \\
\text{et} \quad i(M - M^\dagger) \Gamma(R) &= \Gamma(R) i(M - M^\dagger)
\end{aligned}$$

Or $(M + M^\dagger)$ et $i(M - M^\dagger)$ sont des matrices hermitiques. Il est donc équivalent de montrer le lemme de Schur pour une matrice M quelconque et seulement pour les matrices M hermitiques.

Nous supposons donc à partir de maintenant que M est une matrice hermitique. M est donc diagonalisable, soit D sa matrice diagonale : $D = U^{-1}MU$. Nous pouvons définir la représentation Γ_1 équivalente à Γ telle que

$$\forall R_i \in \mathcal{E}, \Gamma_1(R) = U^{-1}\Gamma(R)U$$

Nous avons alors

$$\forall R_i \in \mathcal{E}, M\Gamma(R) = \Gamma(R)M \iff D\Gamma_1(R) = \Gamma_1(R)D$$

c'est-à-dire $\forall \mu, \nu, D_{\mu}(\Gamma_1(R))_{\mu\nu} = (\Gamma_1(R))_{\mu\nu}D_{\nu}$

$$\text{par conséquent } \begin{cases} \text{soit } D_{\mu} = D_{\nu} \\ \text{soit } \forall \mu, \nu, (\Gamma_1(R))_{\mu\nu} = 0 \end{cases} \iff \begin{cases} \text{soit } D = \lambda Id \\ \text{soit } \Gamma_1 \text{ est réductible.} \end{cases}$$

Lemme II.3 Soient Γ_1 et Γ_2 deux représentations irréductibles du groupe $\{\mathcal{E}, \circ\}$ de dimensionalités respectives l_1 et l_2 . S'il existe une matrice rectangulaire M telle que

$$\forall R \in \mathcal{E}, M\Gamma_1(R) = \Gamma_2(R)M$$

alors

- si $l_1 \neq l_2$ alors $M = 0$,
- si $l_1 = l_2$ et $|M| = 0$ alors $M = 0$,
- si $l_1 = l_2$ et $|M| \neq 0$ alors M est inversible et les deux représentations sont équivalentes.

Nous pouvons supposer sans perte de généralité que $l_1 \leq l_2$ et que les représentations Γ_1 et Γ_2 sont unitaires. Nous avons donc

$$\forall R \in \mathcal{E}, M\Gamma_1(R) = \Gamma_2(R)M \iff \Gamma_1(R)^{\dagger}M^{\dagger} = M^{\dagger}\Gamma_2(R)^{\dagger} \iff \Gamma_1(R^{-1})M^{\dagger} = M^{\dagger}\Gamma_2(R^{-1})$$

Multiplions à gauche l'équation ci-dessus par M , nous avons

$$\forall R \in \mathcal{E}, M\Gamma_1(R^{-1})M^{\dagger} = \Gamma_2(R^{-1})MM^{\dagger} = MM^{\dagger}\Gamma_2(R^{-1})$$

donc $MM^{\dagger}$ commute avec toutes les matrices $\Gamma_2(R)$, par conséquent $MM^{\dagger} = \lambda Id$ et $|MM^{\dagger}| = \lambda^{l_2}$.

1^{er} Cas $|MM^{\dagger}| = 0 \iff \lambda = 0$ et donc $MM^{\dagger} = \lambda Id = 0$

Explicitons les termes diagonaux de $MM^{\dagger}$, nous avons

$$\sum_{\mu} M_{\mu\nu}M_{\nu\mu}^{\dagger} = \sum_{\mu} |M_{\mu\nu}|^2 = \lambda = 0$$

Par conséquent $\forall \mu, \nu, M_{\mu\nu} = 0 \iff M = 0$

2nd Cas $\lambda \neq 0$ alors $l_1 = l_2$ car si ce n'est pas le cas, il est possible de compléter M et $M^{\dagger}$ par des 0 de manière à obtenir des matrices carrées de dimension l_2 , N et $N^{\dagger}$. Or ces matrices sont telles que $MM^{\dagger} = NN^{\dagger}$ et $|N| = 0$ par construction. Par conséquent $NN^{\dagger} = \lambda Id = 0$, ce qui est contraire à l'hypothèse $\lambda \neq 0$.

Si $\lambda \neq 0$ nous avons donc $l_1 = l_2$. $|MM^{\dagger}| \neq 0 \iff |M| \neq 0$ et donc M est inversible.

Nous pouvons maintenant démontrer le théorème de grand orthogonalité.

Théorème II.7 Théorème de grand orthogonalité

Si l'on considère toutes les représentations Γ_i , inéquivalentes, unitaires, et irréductibles d'un groupe de symétrie $\{\mathcal{E}, \circ\}$, alors

$$\sum_{R \in \mathcal{E}} (\Gamma_i(R))^*_{\mu\nu} (\Gamma_j(R))_{\alpha\beta} = \frac{h}{l_i} \delta_{ij} \delta_{\mu\alpha} \delta_{\nu\beta}$$

avec $(\Gamma_i(R))_{\mu\nu}$ l'élément (μ, ν) de la matrice $\Gamma_i(R)$, h l'ordre du groupe et l_i la dimensionalité de la représentation Γ_i .

1^{er} Cas Soient Γ_i et Γ_j deux représentations (unitaires, irréductibles) inéquivalentes de $\{\mathcal{E}, \circ\}$ de dimensionalité respectives l_i et l_j , soit

$$M = \sum_{R \in \mathcal{E}} \Gamma_j(R) X \Gamma_i(R^{-1})$$

X étant une matrice quelconque de dimension $l_i \times l_j$,

$$\begin{aligned} \forall R \in \mathcal{E}, \quad \Gamma_j(R) M &= \sum_{R'} \Gamma_j(R) \Gamma_j(R') X \Gamma_i(R'^{-1}) \\ &= \sum_S \underbrace{\Gamma_j(S) X \Gamma_i(S^{-1})}_{M} \Gamma_i(R) \\ &= M \Gamma_i(R) \end{aligned}$$

avec $S = RR' \Leftrightarrow R'^{-1} = S^{-1}R$

D'après le lemme II.3, nous avons $M = 0$, par conséquent

$$\forall \mu, \nu, \quad M_{\mu\nu} = 0 = \sum_R \sum_{\alpha, \beta} (\Gamma_j(R))_{\mu\alpha} X_{\alpha\beta} (\Gamma_i(R^{-1}))_{\beta\nu}$$

Cette égalité est vraie pour toute matrice X de dimension $l_i \times l_j$ donc aussi pour la matrice X telle que $\forall i, j, \quad X_{\alpha\beta} = \delta_{i=\alpha} \delta_{j=\beta}$.

Nous avons dans ce cas

$$\forall \mu, \nu, \quad \forall \alpha, \beta, \quad \sum_R (\Gamma_j(R))_{\mu\alpha} (\Gamma_i(R^{-1}))_{\beta\nu} = \sum_R (\Gamma_j(R))_{\mu\alpha} (\Gamma_i(R)^*)_{\nu\beta} = 0$$

où $*$ désigne la matrice conjuguée.

En conclusion lorsque

$$i \neq j, \quad \sum_{R \in \mathcal{E}} (\Gamma_i(R)^*)_{\mu\nu} (\Gamma_j(R))_{\alpha\beta} = 0$$

2nd Cas Soit Γ_i une représentation unitaire, irréductible de $\{\mathcal{E}, \circ\}$ de dimensionalité l_i . D'après le lemme II.3, M commute avec tous les $\Gamma_i(R)$ et donc d'après le lemme de Schur $M = \lambda Id$, c'est-à-dire

$$\forall \mu \neq \nu \quad \forall \alpha, \beta \quad \sum_R (\Gamma_i(R)^*)_{\nu\beta} (\Gamma_i(R))_{\mu\alpha} = 0$$

Dans le cas où $\mu = \nu$, nous avons

$$\forall \alpha, \beta \quad \sum_R (\Gamma_i(R))_{\mu\alpha} (\Gamma_i(R^{-1}))_{\beta\mu} = \lambda_{\alpha\beta}$$

donc

$$\sum_{\mu} \sum_R (\Gamma_i(R))_{\mu\alpha} (\Gamma_i(R^{-1}))_{\beta\mu} = \sum_R \Gamma_i(R)_{\alpha\beta} = l_i \lambda_{\alpha\beta}$$

et donc $l_i \lambda_{\alpha\beta} = h \delta_{\alpha\beta}$.
Par conséquent $\lambda_{\alpha\beta} = h/l_i \delta_{\alpha\beta}$.

Nous avons en résumé

$$\forall \mu, \nu, \alpha, \beta \quad \sum_{\mathbf{R} \in \mathcal{E}} (\Gamma_i(\mathbf{R}))_{\mu\beta}^* (\Gamma_i(\mathbf{R}))_{\nu\alpha} = \frac{h}{l_i} \delta_{\mu\nu} \delta_{\alpha\beta}$$

Le théorème grand orthogonalité peut-être interprété comme l'orthogonalité de deux vecteurs de dimension l'ordre du groupe de symétrie $(\mathcal{E}, \circ)$. En effet, il est possible de définir les vecteurs de dimension h , $\vec{V}_{i\mu\nu}$, de la manière suivante

$$\vec{V}_{i\mu\nu} = [(\Gamma_i(R_1))_{\mu\nu}, \dots, (\Gamma_i(R_h))_{\mu\nu}]$$

Le théorème de grand orthogonalité s'exprime alors comme l'orthogonalité de deux vecteurs $\vec{V}_{i\mu\nu}$ et $\vec{V}_{j\alpha\beta}$:

$$\vec{V}_{i\mu\nu} \cdot \vec{V}_{j\alpha\beta} = \frac{h}{l_i} \delta_{ij} \delta_{\mu\alpha} \delta_{\nu\beta}$$

Théorème II.8 Théorème de la dimensionalité

Si l'on considère toutes les représentations Γ_i , inéquivalentes, unitaires, et irréductibles d'un groupe de symétrie $\{\mathcal{E}, \circ\}$, alors si l_i est la dimensionalité de Γ_i on a

$$\sum_i l_i^2 = h$$

Les vecteurs $\vec{V}_{i\mu\nu}$ sont dans un espace de dimension h et sont tous orthogonaux par conséquent il forment une base orthogonale de cet espace. Ils sont donc au nombre de h .

D'un autre côté pour une représentation irréductible Γ_i donnée, le nombre de $\mu\nu$ est de l_i^2 , par conséquent le nombre de vecteurs $\vec{V}_{i\mu\nu}$ est aussi $\sum_i l_i^2$.

Il existe un grand choix de représentations équivalentes par une transformation unitaire. Il serait donc souhaitable de pouvoir caractériser toutes les représentations unitaires équivalentes de la même manière, ainsi que toutes les opérations de symétrie appartenant à la même classe d'équivalence de conjugaison. On va utiliser pour cela la trace des matrices $\Gamma_i(R)$, que l'on appellera le **caractère**. En effet, la trace d'une matrice est invariante par transformation unitaire donc

- toutes les opérations de symétries $R, R' \in \mathcal{E}$ équivalentes par conjugaisons sont telles que

$$\exists S \in \mathcal{E}, R' = SRS^{-1}$$

et par conséquent pour toute représentation unitaire Γ , nous aurons

$$\Gamma(R') = \Gamma(S)\Gamma(R)\Gamma(S)^{-1}$$

or les matrices $\Gamma(S)$ étant unitaires nous avons immédiatement

$$\text{tr}(\Gamma(R')) = \text{tr}(\Gamma(R))$$

- toutes les représentations unitaires équivalentes associeront à une opération de symétrie donnée le même caractère puisque si Γ_i et Γ_j sont équivalentes alors il existe une matrice unitaire U telle que $\forall R \in \mathcal{E}, \Gamma_i(R) = U^{-1}\Gamma_j(R)U$ et par conséquent $\forall R \in \mathcal{E}, \text{tr}(\Gamma_i(R)) = \text{tr}(\Gamma_j(R))$.

Les caractères ne dépendant que des classes d'équivalence de conjugaison et de similarité il est possible d'en dresser une table pour l'ensemble des classes de similarité de représentations irréductibles et de classes d'équivalence de conjugaison des éléments de symétrie du groupe. On appelle une telle table la table de caractère du groupe.

Théorème II.9 Théorème de petite orthogonalité

Si $(\mathcal{E}, \circ)$ est un groupe de symétrie associé à une table de caractère $\chi_i(C)$ alors

$$\sum_C N_C \chi_i^*(C) \chi_j(C) = h \delta_{ij}$$

Le théorème de grande orthogonalité nous dit que

$$\sum_R (\Gamma_i(R)^*)_{\mu\mu} (\Gamma_j(R))_{\alpha\alpha} = \frac{h}{l_i} \delta_{ij} \delta_{\mu\alpha}$$

Si nous sommes de plus sur tous les α et μ nous obtenons

$$\begin{aligned} \sum_{\mu} \sum_{\alpha} \sum_R (\Gamma_i(R)^*)_{\mu\mu} (\Gamma_j(R))_{\alpha\alpha} &= \sum_R \chi_i(R)^* \chi_j(R) \\ &= \frac{h}{l_i} \delta_{ij} \sum_{\mu} \sum_{\alpha} \delta_{\mu\alpha} \\ &= \frac{h}{l_i} \delta_{ij} l_i = h \delta_{ij} \end{aligned}$$

Si l'on partitionne ensuite la somme sur les opérations de symétrie en classes d'équivalence de conjugaison on obtient le théorème de petite orthogonalité.

A partir du théorème de petite orthogonalité il est possible de démontrer un certain nombre de propriétés permettant de définir la table de caractères d'un groupe de symétrie. Certaines de ces propriétés ont été démontrées. Les autres peuvent se démontrer à partir des théorèmes d'orthogonalité, les démonstrations seront laissées à l'attention du lecteur.

Théorème II.10 Soit $(\mathcal{E}, \circ)$ un groupe de symétrie d'ordre h , ses représentations irréductibles, unitaires seront notées Γ_i et leur dimensionnalité l_i .

- le nombre de représentations irréductibles, unitaires, inéquivalentes est égal au nombre de classes d'équivalence de conjugaison,
- $\sum_i l_i^2 = h$

- la représentation qui à toute opération de symétrie $R \in \mathcal{E}$ associe [1] est une représentation irréductible,

- $\chi_i(E) = l_i$

- orthogonalité des lignes

$$\sum_C N_C \chi_i^*(C) \chi_j(C) = h \delta_{ij}$$

- orthogonalité des colonnes

$$\sum_{i,j} \chi_i^*(C) \chi_j^*(C)^* = \frac{h}{N_C} \delta_{ij}$$

A partir de ces règles il est possible de construire la table de caractère d'un groupe de symétrie.

Reprenons l'exemple du groupe C_{3v} . Nous avons trois classes d'équivalence de conjugaison : $\{E\}$, $\{C_3^+, C_3^-\}$, $\{\sigma_v, \sigma'_v, \sigma''_v\}$, et par conséquent trois classes d'équivalence de similarité.

$\sum_{i=1}^3 l_i^2 = h = 6$ par conséquent nous avons nécessairement deux représentations de dimension 1 (A_1 et A_2) et une représentation de dimension 2 (E). La table de caractère aura donc la forme :

C_{3v}	E	$2 C_3$	$3 \sigma_v$
A_1			
A_2			
E			

La représentation $\Gamma : R \longrightarrow [1]$ est une représentation irréductible, nous la noterons A_1 . Cette représentation sera par convention toujours placée en première ligne de la table de caractères.

Le caractère de l'opération de symétrie identité est la dimensionnalité de la représentation irréductible (toujours placée par convention en première colonne). La table de caractère aura donc la forme :

C_{3v}	E	$2 C_3$	$3 \sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1		
E	2		

Pour trouver les caractères des autres représentations irréductibles nous avons les règles d'orthogonalité des colonnes et des lignes. Ainsi si $1, y_2, z_2$ sont les trois caractères associés avec la représentation irréductible A_2 ,

et $2, y_e, z_e$ les trois caractères associés avec la représentation irréductible de dimension 2 : E nous avons

$$\begin{aligned} 1^2 + 2y_2^2 + 3z_2^2 &= 6 \\ 2^2 + 2y_e^2 + 3z_e^2 &= 6 \\ 1 + 2y_2 + 3z_2 &= 0 \\ 2 + 2y_e + 3z_e &= 0 \\ 2 + 2y_2y_e + 3z_2z_e &= 0 \end{aligned}$$

Par conséquent

$$\begin{aligned} 2y_2^2 + 3z_2^2 &= 5 \\ 2y_2 + 3z_2 &= -1 \end{aligned}$$

De plus la représentation étant de dimension 1 et étant unitaire, les caractères sont nécessairement de norme 1 donc des racines de l'unité. Associé à la première équation cela nous donne $y_2^2 = z_2^2 = 1$ et donc la seconde équation permet de déduire $y_2 = 1$ et $z_2 = -1$.

Les caractères de la représentation irréductible E se déduisent ensuite des trois équation restantes,

$$\begin{aligned} 2y_e^2 + 3z_e^2 &= 2 \\ 2y_e + 3z_e &= -2 \\ 2y_e - 3z_e &= -2 \end{aligned}$$

d'où l'on déduit immédiatement que $y_e = -1$ et $z_e = 0$.

La table de caractère du groupe C_{3v} est par conséquent :

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

Définition II.17 La représentation régulière Γ_{reg} d'un groupe de symétrie $(\mathcal{E}, \circ)$ est une représentation de ce groupe de dimensionnalité l'ordre du groupe, h , construite à partir de la table de multiplication, T , du groupe écrite dans les bases $\{E, R_1, \dots, R_{h-1}\}$ pour ce qui est des colonnes et $\{E^{-1}, R_1^{-1}, \dots, R_{h-1}^{-1}\}$ pour ce qui est des lignes. Pour toute opération de symétrie R_i du groupe,

$$\left(\Gamma_{reg}(R_i)\right)_{\mu\nu} = \begin{cases} 1 & \text{si } T_{\mu\nu} = R_i \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

Nous devons montrer que Γ_{reg} constitue bien une représentation du groupe.

Par construction $\Gamma_{reg}(E) = Id$

Le théorème de ré-arrangement nous dit que chaque opération de symétrie n'apparaît qu'une fois et une seule dans chaque ligne et chaque colonne de la table de multiplication T , par conséquent Γ_{reg} est constitué de matrices de permutations.

Par construction nous avons

$$\begin{aligned}
 \forall S_1, S_2 \in \mathcal{E}, \left(\Gamma_{reg}(S_1 S_2) \right)_{R_1^{-1} R_2} &= \delta_{R_1^{-1} R_2 = S_1 S_2} \\
 \text{or} \\
 \left(\Gamma_{reg}(S_1) \Gamma_{reg}(S_2) \right)_{R_1^{-1} R_2} &= \sum_{R_3} \left(\Gamma_{reg}(S_1) \right)_{R_1^{-1} R_3} \left(\Gamma_{reg}(S_2) \right)_{R_3^{-1} R_2} \\
 &= \sum_{R_3} \delta_{R_1^{-1} R_3 = S_1} \delta_{R_3^{-1} R_2 = S_2} \\
 &= \delta_{(R_1 S_1)^{-1} R_2 = S_2} \\
 &= \delta_{R_1^{-1} R_2 = S_1 S_2}
 \end{aligned}$$

Par conséquent $\Gamma_{reg}(S_1 S_2) = \Gamma_{reg}(S_1) \Gamma_{reg}(S_2)$.

Théorème II.11 *La représentation régulière contient toute les représentations irréductibles, chacune un nombre de fois égal à sa dimensionalité.*

Supposons $\Gamma_{reg} = a_1 \Gamma_1 + a_2 \Gamma_2 + \dots + a_p \Gamma_p$ une décomposition en représentations irréductibles de Γ_{reg} . Nous avons alors pour toute opération de symétrie $R \in \mathcal{E}$, $\chi_{reg}(R) = \sum_{i=1}^p a_i \chi_i(R)$. Le théorème de petite orthogonalité nous dit que pour toute représentation irréductible, unitaire Γ_i de dimensionalité l_i ,

$$\sum_R \chi_{reg}(R) \chi_i(R) = \sum_{j=1}^p a_j \sum_R \chi_j(R) \chi_i(R) = \sum_{i=1}^p a_i h \delta_{ij} = h a_i$$

Par conséquent $a_i = 1/h \sum_R \chi_{reg}(R) \chi_i(R)$.

Par construction $\chi_{reg}(R) = h \delta_{R=E}$ donc $a_i = 1/h \chi_{reg}(E) \chi_i(E) = l_i$

Notons de plus que $l_{reg} = h = \sum_{i=1}^p a_i l_i = \sum_i l_i^2$ et par conséquent que

$$\sum_i l_i^2 = h$$

II.4 A quoi ça sert?

Voyons maintenant comment nous pouvons utiliser ce que nous avons appris sur la théorie des groupes pour simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger et diagonaliser par bloc la matrice Hamiltonienne.

Rappelons que l'Hamiltonien H d'un système est invariant par les opérations R_i du groupe de symétrie $(\mathcal{E}, \circ)$ de ce dernier et par conséquent qu'il existe une base commune de fonctions propres de H et de chacune des opérations de symétrie R_i . Mais travailler directement dans $\mathbb{R}^3$ n'est pas toujours facile et il est plus commode de travailler sur la représentation matricielle M_H de l'Hamiltonien dans une base.

Théorème II.12 *Cette base étant définie, il est possible de construire un groupe de matrices isomorphe à $(\mathcal{E}, \circ)$ de la manière suivante.*

Pour toute fonction d'onde $\psi(\vec{r}_i)$ écrite dans cette base

$$\Gamma(R) \psi(\vec{r}_i) = \psi(R^{-1}(\vec{r}_i))$$

Cet ensemble de matrices muni de la loi de multiplication des matrices, constitue un groupe de manière évidente, aussi nous ne nous attacherons qu'à démontrer le caractère isomorphe au groupe de symétrie du système.

$$\forall R_j, R_k \in \mathcal{E}, \Gamma(R_j) \Gamma(R_k) \psi(\vec{r}_i) = \Gamma(R_j) \varphi(\vec{r}_i) = \varphi(R_j^{-1}(\vec{r}_i))$$

or $\varphi(\vec{r}_i) = \Gamma(R_k) \psi(\vec{r}_i) = \psi(R_k^{-1}(\vec{r}_i))$ par conséquent $\Gamma(R_j) \Gamma(R_k) \psi(\vec{r}_i) = \psi(R_j^{-1} R_k^{-1}(\vec{r}_i)) = \psi((R_k R_j)^{-1} \vec{r}_i) = \Gamma(R_j R_k) \psi(\vec{r}_i)$

Γ est donc une représentation fidèle du groupe $(\mathcal{E}, \circ)$.

Théorème II.13 *Toutes les matrices $\Gamma(R)$, $R \in \mathcal{E}$ commutent avec la matrice Hamiltonienne M_H et par conséquent M_H et chacune des $\Gamma(R)$ ont une base commune de fonctions propres.*

Les corollaires suivants de cette propriété de commutation sont immédiats.

Théorème II.14 *Si $\psi(\vec{r}_i)$ est une fonction propre de M_H alors $\forall R \in \mathcal{E}$, $\Gamma(R) \psi(\vec{r}_i)$ est aussi une fonction propre de M_H avec la même valeur propre.*

Théorème II.15 *Les $\Gamma(R)$ transforment les fonctions propres de M_H les unes dans les autres à l'intérieur d'un même sous-espace propre.*

Théorème II.16 *Les projections de Γ dans les sous-espaces propres de M_H sont des représentations irréductibles du groupe de symétrie.*

Théorème II.17 *Les dimensions possibles des sous-espaces propres de M_H sont les dimensionalités des représentations irréductibles du groupe de symétrie.*

Théorème II.18 *Il est possible de diagonaliser par blocs M_H en décomposant la représentation Γ en représentations irréductibles. Le nombre de blocs sera égal au nombre de représentations irréductibles présentes dans Γ et la taille du bloc associé à la représentation irréductible Γ_i sera égale à $a_i l_i$ où l_i est le dimensionnalité de la représentation Γ_i et a_i le nombre de fois où cette dernière est représentée dans Γ .*

Théorème II.19 *Une perturbation physique (transformant l'Hamiltonien du système de H en $H + V$) qui lève la dégénérescence entre deux états propres brise une symétrie.*

Nous avons donc trouvé une méthode permettant de diagonaliser l'Hamiltonien par blocs. Pour cela il suffit de décomposer la représentation Γ en représentations irréductibles. Cette décomposition sera faite en recherchant différentes représentations irréductible du groupe de symétrie à l'aide de la table de caractères.

Chapter II

Champ moyen et fonctionnelle de la densité pour le problème électronique

Dans ce chapitre nous allons nous concentrer sur le problème électronique d'un système composé d'atomes qu'il soit fini (atome, molécule, agrégat) ou infini (cristal). Nous nous placerons systématiquement dans l'approximation de Born-Oppenheimer où la structure électronique est considérée s'adapter immédiatement aux mouvements nucléaires.

Dans cette approximation, l'Hamiltonien électronique s'écrit comme au chapitre précédent

$$\hat{H}_{\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_o}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \Delta_{\vec{r}_i}}_{\text{énergie cinétique des électrons}} \underbrace{-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{n=1}^{N_o} \frac{Z_n}{|\vec{R}_n - \vec{r}_i|}}_{\text{attraction électron-noyau}} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\text{répulsion électron-électron}} \underbrace{+\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n<m} \frac{Z_n Z_m}{|\vec{R}_n - \vec{R}_m|}}_{\text{répulsion noyau-noyau}} \quad (\text{II.1})$$

II.1 Approche de champ moyen ou Hartree-Fock

Nous avons vu que dans la plupart des systèmes les effets mono-électroniques sont dominants devant les effets de répulsion du terme à deux électrons. Dans l'approximation Hartree-Fock, nous souhaitons prendre en compte exactement les termes mono-électroniques et seulement en champ moyen les termes de répulsion à deux électrons. Ainsi un électron ne verra que le champ de répulsion électrostatique moyen créé par les autres électrons du système. Ainsi l'Hamiltonien ci-dessus II.1 sera approché par une somme d'Hamiltoniens à un

électron

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{No}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) &= \sum_{i=1}^N \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_{\vec{r}_i} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n=1}^{No} \frac{Z_n}{|\vec{R}_n - \vec{r}_i|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{\Psi^\dagger \Psi}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \prod_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^N d\vec{r}_k \prod_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^N d\vec{\sigma}_k \right\} \\ &\quad + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n < m} \frac{Z_n Z_m}{|\vec{R}_n - \vec{R}_m|} + Const \end{aligned} \quad (II.2)$$

$$= \sum_{i=1}^N F_{\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{No}}(\vec{r}_i) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n < m} \frac{Z_n Z_m}{|\vec{R}_n - \vec{R}_m|} + Const \quad (II.3)$$

avec Ψ fonction propre de l'Hamiltonien champ moyen dans l'état considéré,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

et $Const$ une constante dont nous verrons l'importance et la définition plus tard. L'Hamiltonien de champ moyen, $\hat{H}$, dans lequel le terme de répulsion électron-électron a été remplacé par sa valeur moyenne sur la fonction d'onde à N électrons du système dans l'état recherché, Ψ , est aussi appelé Hamiltonien de Hartree-Fock. Rappelons que le terme de répulsion noyau-noyau est un terme constant qui ajoute un décalage en énergie sans affecter la fonction d'onde du système. Nous constatons tout de suite que cet Hamiltonien de champ moyen dépend de la fonction d'onde qui en est sa solution. Le problème est donc un problème auto-cohérent et ne peut être résolu par une simple diagonalisation.

Opérateur de Fock

Définition II.1 On appellera l'opérateur monoélectronique $\hat{F}_{\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{No}}(\vec{r})$ l'opérateur de Fock.

Conformément à ce que nous avons vu dans le chapitre précédent, les fonctions propres de $\hat{H}$ pour des fermions seront des déterminants de Slater constitués à partir des orbitales ψ_i , fonctions propres de l'opérateur de Fock.

$$\hat{F}_{\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{No}}(\vec{r}) \psi_{i, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{No}}(\vec{r}) = \epsilon_{i, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{No}} \psi_{i, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{No}}(\vec{r}) \quad (II.4)$$

$$\hat{H} \left| \prod_i \psi_i \right\rangle = \left(\sum_i \epsilon_i + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n < m} \frac{Z_n Z_m}{|\vec{R}_n - \vec{R}_m|} + Const \right) \left| \prod_i \psi_i \right\rangle \quad (II.5)$$

En fait comme l'opérateur de Fock dépend de l'état du système seules les spin-orbitales utilisées dans ce dernier seront réellement bien constituées. Nous verrons cependant que dans le cas du champ moyen de l'état fondamental les autres orbitales peuvent jouer un rôle dans la compréhension ou la modélisation des propriétés des états excités.

Notons de plus que comme l'Hamiltonien total $\hat{H}$, l'Hamiltonien de champ moyen $\hat{H}$ et l'opérateur de Fock $\hat{F}$ restent invariants par les opérations de symétrie du système. Les orbitales, ainsi que les déterminants de Slater devront par conséquent appartenir aux représentations irréductibles du groupe de symétrie du système.

Théorème II.1 Si $\Psi = \left| \prod_{i=1}^N \psi_{i,s_i}(\vec{r}_i, \sigma_i) \right\rangle$ est l'état du système à N électrons recherché, alors on peut écrire l'opérateur de Fock de la manière suivante

$$\begin{aligned} \hat{F}\psi_{i,s_i}(\vec{r}, \sigma) = & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_{\vec{r}} \psi_{i,s_i}(\vec{r}, \sigma) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n=1}^{No} \frac{Z_n}{|\vec{R}_n - \vec{r}|} \psi_{i,s_i}(\vec{r}, \sigma) \\ & + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \left[\int \frac{|\psi_{j,s_j}(\vec{r}', \sigma')|^2}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}' d\sigma' \psi_{i,s_i}(\vec{r}, \sigma) \right. \\ & \left. - \int \frac{\psi_{i,s_i}^\dagger(\vec{r}', \sigma') \psi_{j,s_j}(\vec{r}', \sigma')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}' d\sigma' \psi_{j,s_j}(\vec{r}, \sigma) \right] \end{aligned} \quad (\text{II.6})$$

Il est d'usage de s'affranchir des multiples constantes présentes dans les Hamiltoniens en utilisant les **unités atomiques**.

Définition II.2 Les unités atomiques sont un ensemble cohérent d'unités convenables pour les calculs quantiques à l'échelle atomique. Cet ensemble d'unités est tel que

$$\begin{aligned} \hbar = 1 & \quad 4\pi\epsilon_0 = 1 & \quad \mu_0 = 1 \\ c = 1 & \quad e = 1 & \quad m_e = 1 \end{aligned} \quad (\text{II.7})$$

Il en résulte que

- les unités de longueurs sont en Bohr, $1 \text{ Bohr} = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / e^2 m_e = 0.529 \, 177 \, \text{\AA}$,
- les unités d'énergie sont en Hartree, $1 \text{ Hartree} = m_e e^4 / 4\hbar^2 \epsilon_0^2 = 4.359 \, 743 \times 10^{-18} \text{ J}$

A partir de maintenant nous nous placerons toujours dans le cadre des unités atomiques.

L'opérateur de Fock peut se décomposer en trois parties.

- L'opérateur de cœur, $\hat{h}$, composé de l'énergie cinétique et de l'attraction nucléaire et dont les éléments de matrice s'écriront dans une base de spin-orbitales $\psi_{i,s_i}(\vec{r}_i, \sigma_i)$ de partie d'espace $\phi_i(\vec{r}_i)$

$$\langle \psi_{i,s_i} | \hat{h} | \psi_{j,s_j} \rangle = - \int \phi_i^\dagger(\vec{r}) \Delta_{\vec{r}} (\phi_j(\vec{r})) d\vec{r} \delta_{s_i=s_j} + \sum_{n=1}^{No} Z_n \int \frac{\phi_i^\dagger(\vec{r}) \phi_j(\vec{r})}{|\vec{R}_n - \vec{r}|} d\vec{r} \delta_{s_i=s_j} \quad (\text{II.8})$$

où $\delta_{s_i=s_j}$ est la fonction δ classique qui vaut 0 si $s_i \neq s_j$ et 1 si $s_i = s_j$.

- une somme d'opérateurs de Coulomb, notés $\hat{J}_k$ par les chimistes quanticiens, décomptant la répulsion coulombienne entre l'électron considéré et les électrons des spin-orbitales occupées dans Ψ . Ses éléments de matrice s'écriront

$$\begin{aligned} \langle \psi_{i,s_i} | \hat{J}_k | \psi_{j,s_j} \rangle &= \left\langle \psi_{i,s_i} \psi_{k,s_k} \left| \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right| \psi_{j,s_j} \psi_{k,s_k} \right\rangle \\ &= (\psi_{i,s_i} \psi_{j,s_j} | \psi_{k,s_k} \psi_{k,s_k}) \\ &= \iint \frac{\phi_i^\dagger(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) |\phi_k(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \delta_{s_i=s_j} \end{aligned} \quad (\text{II.9})$$

- une somme d'opérateurs de d'échange, notés $\hat{K}_k$ par les chimistes quanticiens, décomptant les interactions de l'opérateur de répulsion coulombienne dus à l'antisymétrie de la fonction d'onde entre l'électron considéré et les électrons des spin-orbitales occupées dans Ψ . Ses éléments de matrice s'écriront

$$\begin{aligned}
\langle \psi_{i,s_i} | \hat{K}_k | \psi_{j,s_j} \rangle &= \left\langle \psi_{i,s_i} \psi_{k,s_k} \left| \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right| \psi_{k,s_k} \psi_{j,s_j} \right\rangle \\
&= (\psi_{i,s_i} \psi_{k,s_k} | \psi_{k,s_k} \psi_{j,s_j}) \\
&= \iint \frac{\phi_i^\dagger(\vec{r}) \phi_k(\vec{r}) \phi_k^\dagger(\vec{r}') \phi_j(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad \delta_{s_i=s_j=s_k}
\end{aligned} \tag{II.10}$$

Théorème II.2 *L'énergie des orbitales et spin-orbitales fonctions propre de l'opérateur de Fock s'écrira donc*

$$\varepsilon_i = h_i + \sum_{k=1}^N J_{ik} - K_{ik} \tag{II.11}$$

$$= h_i + \sum_{k=1}^N V_{ik} - J_{ik} \tag{II.12}$$

où $J_{ik} = V_{ik} = \langle \psi_{i,s_i} | \hat{J}_k | \psi_{i,s_i} \rangle$ et $K_{ik} = J_{ik} = \langle \psi_{i,s_i} | \hat{K}_k | \psi_{i,s_i} \rangle$

Les physiciens ont l'habitude d'utiliser les notations V_{ik} , J_{ik} pour désigner les intégrales alors que les chimistes quanticiens utilisent plutôt les notations J_{ik} , K_{ik} . Dans la suite de ce document nous utiliserons la notation des physiciens.

L'opérateur de répulsion de Coulomb peut engendrer de manière générale des intégrales jusqu'à quatre indices.

On notera d'une manière générale les intégrales de l'opérateur $1/|\vec{r} - \vec{r}'|$ de la manière suivante

$$\begin{aligned}
V_{ijkl} &= \langle \psi_{i,s_i} \psi_{j,s_j} | \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} | \psi_{k,s_k} \psi_{l,s_l} \rangle \\
&= \iint \frac{\phi_i^\dagger(\vec{r}) \phi_k(\vec{r}) \phi_j^\dagger(\vec{r}') \phi_l(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad \delta_{s_i=s_k} \delta_{s_j=s_l}
\end{aligned} \tag{II.13}$$

$$V_{ij} = V_{ij,ij} = V_{ji,ji} \tag{II.14}$$

$$J_{ij} = V_{ii,jj} = V_{jj,ii} = V_{ij,ji} = V_{ji,ij} \tag{II.15}$$

$$U_i = V_{ii,ii} \tag{II.16}$$

Notons à cette occasion que lorsque les orbitales sont les mêmes l'intégrale de coulomb et d'échange pour des électrons de même spin sont strictement égales $U_i = J_{ii}$.

Propriété II.1 *Les intégrales J_{ij} sont toujours réelles et positives (pour les électrons de même spins) ou nulles (pour des électrons de spins différents)*

Démonstration

L'intégrale d'échange entre deux spin-orbitales $\psi_{j,s_j}(\vec{r}, \sigma)$ et $\psi_{i,s_i}(\vec{r}, \sigma)$ s'écrit

$$J_{ij} = \delta_{s_i=s_j} \iint \frac{(\phi_i^\dagger(\vec{r}_1)\phi_j(\vec{r}_1))(\phi_j^\dagger(\vec{r}_2)\phi_i(\vec{r}_2))}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{II.17})$$

où ϕ est la partie d'espace de ψ . Elle est réelle car si l'on fait le changement de variables

$$\begin{aligned} \vec{r}_1 &\longrightarrow \vec{r}_2 \\ \vec{r}_2 &\longrightarrow \vec{r}_1 \end{aligned}$$

on obtient l'intégrale complexe conjuguée. Cela signifie que $J_{ij} = J_{ij}^\dagger$ et donc que J_{ij} est réelle.

Elle est positive car si

$$\begin{aligned} \chi_1(\vec{r}) &= 1/2 (\phi_i(\vec{r}) + \phi_j(\vec{r})) \\ \chi_2(\vec{r}) &= 1/2 (\phi_i(\vec{r}) - \phi_j(\vec{r})) \end{aligned}$$

alors

$$\begin{aligned} J_{ij} &= \delta_{s_i=s_j} \iint \frac{(\chi_1^\dagger(\vec{r}_1) + \chi_2^\dagger(\vec{r}_1))(\chi_1(\vec{r}_1) - \chi_2(\vec{r}_1))(\chi_1^\dagger(\vec{r}_2) - \chi_2^\dagger(\vec{r}_2))(\chi_1(\vec{r}_2) + \chi_2(\vec{r}_2))}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &= \delta_{s_i=s_j} \iint \frac{(\chi_1^\dagger(\vec{r}_1)\chi_1(\vec{r}_1) - \chi_2^\dagger(\vec{r}_1)\chi_2(\vec{r}_1))(\chi_1^\dagger(\vec{r}_2)\chi_1(\vec{r}_2) - \chi_2^\dagger(\vec{r}_2)\chi_2(\vec{r}_2))}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &\quad - \delta_{s_i=s_j} \iint \frac{(\chi_1^\dagger(\vec{r}_1)\chi_2(\vec{r}_1) - \chi_2^\dagger(\vec{r}_1)\chi_1(\vec{r}_1))(\chi_1^\dagger(\vec{r}_2)\chi_2(\vec{r}_2) - \chi_2^\dagger(\vec{r}_2)\chi_1(\vec{r}_2))}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &= V_{11} + V_{22} - 2V_{12} > 0 \end{aligned}$$

L'énergie totale

Définition II.3 La constante *Const* de l'Hamiltonien de Hartree-Fock $\tilde{H}$ est définie de manière à ce que l'énergie Hartree-Fock du déterminant de Slater recherché Ψ soit égale à son énergie pour l'Hamiltonien exact H :

$$\langle \Psi | \tilde{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (\text{II.18})$$

$$\mathcal{E}_n + \text{Const} + \sum_{i=1}^N \varepsilon_i = \mathcal{E}_n + \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j < i}}^N (V_{ij} - J_{ij})$$

où $\mathcal{E}_n$ est l'énergie de répulsion des noyaux. La constante *Const* est par conséquent égale à

$$\text{Const} = - \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j < i}}^N (V_{ij} - J_{ij}) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{i=1}^N (V_{ij} - J_{ij})$$

Le processus auto-cohérent

Nous avons vu que tant l'Hamiltonien de Hartree-Fock que l'opérateur de Fock n'étaient pas définis de manière intrinsèque mais dépendaient de leurs solutions. La manière de résoudre un tel problème est l'utilisation d'une procédure dite auto-cohérente (self-consistent) qui procède de la manière suivante

1. On suppose une fonction d'onde de départ Ψ^0 , c'est à dire un jeu de départ de spin-orbitales occupées $\{\psi_{i,s_i}^0, i = 1 \dots N\}$. Ce jeu d'orbitales peut être obtenu de diverses manières comme par exemple en diagonalisant l'opérateur de cœur ou en utilisant la solution d'un Hamiltonien mono-électronique semi-empirique comme l'Hamiltonien de liaisons fortes (solide) ou de Hückel (systèmes finis).
2. A partir de ces orbitales occupées l'opérateur de Fock F^0 de l'itération 0 est construit, puis diagonalisé.
3. Les fonctions propres de F^0 définissent des spin-orbitales qui nous permettent de définir l'opérateur de Fock de l'itération 1 : F^1
4. Ainsi de suite, l'opérateur de Fock de l'itération n est diagonalisé et ses fonctions d'onde permettent de définir l'opérateur de Fock de l'itération suivante.
5. Le processus est arrêté lorsque l'opérateur de Fock reste invariant d'une itération sur l'autre.

Remarquons que pour l'état fondamental la convergence de ce processus ne pose pas de problèmes pour peu que la fonction d'onde de départ ne soit pas trop éloignée de la solution. Pour les états excités le processus n'est pas toujours convergent en particulier parce qu'il est difficile de suivre les spin-orbitales occupées parmi les fonctions propres de l'opérateur de Fock d'une itération sur l'autre. En effet, si nous choisissons les spin-orbitales occupées sur un critère énergétique (correspondant au $k^{\text{ième}}$ état excité par exemple), alors il est fréquent que le processus auto-cohérent inverse l'ordre énergétique de spin-orbitales de contenu physique différent à chaque itération ou presque. Lorsque c'est le cas, le processus ne converge pas. D'un autre côté définir les occupations en fonction du contenu physique des orbitales pose un problème de définition. Il sera par conséquent en général considéré que les processus auto-cohérents ne peuvent être utilisés que pour l'état fondamental du système ou pour les états excités qui sont états fondamentaux dans leur représentation irréductible, la contrainte sur la symétrie de la fonction d'onde nous ramenant au problème précédent.

II.1.1 Théoreme de Koopman

Définition II.4 Supposons que $\hat{H}$ est l'Hamiltonien de Hartree-Fock pour l'état fondamental Ψ et $\hat{F}$ est l'opérateur de Fock correspondant tel qu'issu de la convergence du processus d'auto-cohérence. A ce stade $\hat{F}$ est donc un opérateur hermitien parfaitement bien défini et possède donc un jeu orthogonal de fonctions propres associées à des valeurs propres réelles

$$\hat{F}\Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i$$

Les N fonctions propres de plus basse énergie sont les spin-orbitales occupées dans l'état fondamental, on les appellera les **spin-orbitales occupées**, les autres fonctions propres d'énergies plus élevées qui sont vides dans l'état fondamental seront appelées les **spin-orbitales virtuelles**.

Théorème II.3 Le théorème de Koopman dit que étant donné un jeu de spin-orbitales occupées et virtuelles, classées par ordre d'énergie croissante $\varepsilon_i, i = 1 \dots N$ pour les occupées et $\varepsilon_j^*, j = N+1 \dots \infty$ pour les virtuelles

- les potentiels d'ionisations peuvent être approchés par l'énergie des orbitales occupées, le premier potentiel par ε_N , le second par $\varepsilon_N + \varepsilon_{N-1}$, etc.
- les électro-affinités peuvent être approchés par l'énergie des orbitales virtuelles, la première par ε_{N+1}^* , la seconde par $\varepsilon_{N+1}^* + \varepsilon_{N+2}^*$, etc.
- les excitations électroniques peuvent être approchés par l'excitation d'un ou plusieurs électrons occupés vers le même nombre orbitales virtuelles, leurs fonctions d'onde seront approchées par les déterminants de Slater $\left| \prod_{q=1\dots p}^{k_q > N} \psi_{k_q, s_{k_q}}^* \prod_{i=1}^N \psi_{i, s_i} \right\rangle$ avec ψ_{j, s_j} spin-orbitale occupée et ψ_{k, s_k}^* spin-orbitale virtuelle. L'énergie d'excitation peut alors être approchée par la différence des énergies orbitales $\sum_{k_q, q=1\dots p} \varepsilon_{k_q}^* - \sum_{j_q, q=1\dots p} \varepsilon_{j_q}$

II.1.2 Théorème de Brillouin

Supposons que Ψ_0 soit le déterminant de Slater solution de l'Hamiltonien de Hartree-Fock pour l'état fondamental, ψ_{j, s_j} et ψ_{k, s_k}^* les spin-orbitales occupées et virtuelles.

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent la fonction d'onde exacte Ψ de l'état fondamental n'est pas Ψ_0 mais une combinaison linéaire de déterminants de Slater ψ_i définis sur la base de spin-orbitales ψ_{j, s_j} , ψ_{k, s_k}^*

$$\Psi = C_0 \Psi_0 + C_1 \Psi_1 + C_2 \Psi_2 + \dots \quad (\text{II.19})$$

où Ψ_1 est une fonction normée combinaison linéaire de déterminants de Slater mono-excités par rapport au déterminant de Hartree-Fock

$$\Psi_1 = \sum_{k > N} \sum_{j < N} c_{k,j}^1 |\psi_{k, s_j} \prod_{\substack{i < N \\ i \neq j}} \psi_{i, s_i} \rangle \quad (\text{II.20})$$

Ψ_2 est une fonction normée combinaison linéaire de déterminants de Slater bi-excités par rapport au déterminant de Hartree-Fock

$$\Psi_2 = \sum_{k_1, k_2 > N} \sum_{j_1, j_2 < N} c_{k_1 k_2, j_1 j_2}^2 |\psi_{k_1, s_{j_1}} \psi_{k_2, s_{j_2}} \prod_{\substack{i < N \\ i \neq j_1, j_2}} \psi_{i, s_i} \rangle \quad (\text{II.21})$$

etc. Notons que la validité de l'approximation Hartree-Fock est liée au fait que

$$|C_0| \gg \sqrt{\sum_{i=1}^{\infty} (C_i)^2}$$

Théorème II.4 Théorème de Brillouin

Si Ψ_0 est le déterminant de Slater, solution du Hamiltonien de Hartree-Fock pour un système électronique donné, alors il n'est pas couplé avec les déterminants mono-excités :

$$\forall k > N, \forall j < N, \langle \Psi_0 | \hat{H} | \psi_{k, s_j} \prod_{\substack{i < N \\ i \neq j}} \psi_{i, s_i} \rangle = 0 \quad (\text{II.22})$$

Démonstration

$\Psi_0 = |\prod_{i=1}^N \psi_{i,s_i}^0\rangle$ étant solution du Hamiltonien de Hartree-Fock son énergie, E_0 , est minimale par rapport à toute modification du contenu des spin-orbitales le constituant. Ainsi

$$\forall j < N, \quad \frac{\partial E_0}{\partial \psi_{j,s_j}} = 0$$

c'est-à-dire

$$\begin{aligned} \forall j < N, \quad & \frac{\partial}{\partial \psi_{j,s_j}} \left\langle (\psi_{j,s_j}^0 + \delta \psi_{j,s_j}) \prod_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^N \psi_{i,s_i}^0 \left| \hat{H} \right| (\psi_{j,s_j}^0 + \delta \psi_{j,s_j}) \prod_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^N \psi_{i,s_i}^0 \right\rangle_{\psi_{j,s_j} = \psi_{j,s_j}^0} \\ &= \left\langle \psi_{j,s_j}^0 \prod_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^N \psi_{i,s_i}^0 \left| \hat{H} \right| \psi_{j,s_j} \prod_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^N \psi_{i,s_i}^0 \right\rangle \\ &= 0 \end{aligned}$$

II.1.3 Règle de Hund pour le remplissage des orbitales

Nous avons vu dans le chapitre précédent les règles de remplissage du déterminant des Slater dans les approximations mono-électroniques. Les différents états à N électrons étaient obtenus en vidant une ou plusieurs spin-orbitales du déterminant décrivant l'état fondamental et en remplissant un nombre correspondant d'orbitales vides. En ce qui concerne l'état fondamental

- les spin-orbitales sont remplies par ordre d'énergie croissante, c'est-à-dire que les orbitales sont doublement occupées par ordre d'énergie croissante puisque l'énergie des spin-orbitales est indépendante du spin dans l'approximation non-relativiste et sans champ magnétique appliqué,
- lorsqu'un ensemble d'orbitales énergétiquement dégénérées ne peut être totalement rempli alors l'état fondamental correspondra au remplissage du maximum de spin-orbitales de même spin.

Nous avons dit dans le chapitre I que nous reviendrions sur la seconde règle car elle ne semblait pas justifiée dans le cadre simple de l'approximation mono-électronique. En effet, si $\psi_i, i = 2p_1 + 1, \dots, p_2$ ($2p_1 + 1 < N < p_2$) sont $p_2 - 2p_1$ spin-orbitales dégénérées d'énergie ε , alors quel que soit le choix de déterminant

$$\Psi_\tau = \left| \prod_{j=2p_1+1}^N \psi_{\tau_j} \prod_{i=1}^{2p_1} \psi_i \right\rangle$$

(où τ est une façon de choisir $N - 2p_1$ spin-orbitales parmi les $p_2 - p_1$ dégénérées) la somme des énergies orbitales est toujours : $(N - p_1)\varepsilon + \sum_{i=1}^{2p_1} \varepsilon_i$. Dans le déterminant ci-dessus il est entendu (à cause de la première règle de remplissage) que les électrons de cœur sont dans des orbitales doublement occupées, ainsi Ψ_τ peut être réécrit en fonction des orbitales et non plus spin-orbitales occupées

$$\Psi_\tau = \left| \prod_{j=2p_1+1}^N \psi_{\tau_j} \prod_{i=1}^{p_1} \phi_i \bar{\phi}_i \right\rangle$$

où la barre dénoté une spin orbitale de spin β et l'absence de barre une spin-orbitale de spin α .

En fait la seconde règle de remplissage vient de la définition de la constante *Const* dans l'approximation de Hartree-Fock. En effet, rappelons que celle-ci est définie de manière à ce que l'énergie Hartree-Fock de l'état fondamental soit égale à la valeur moyenne de l'Hamiltonien total sur le déterminant de Slater. Calculons l'énergie des différents déterminants possibles Ψ_τ :

$$\begin{aligned} \langle \Psi_\tau | \hat{H} | \Psi_\tau \rangle = & \underbrace{\mathcal{E}_n}_{\text{répulsion noyau-noyau}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{p_1} \left(2h_i + \sum_{j=1}^{p_1} 2V_{ij} - J_{ij} \right)}_{\text{électrons de cœur}} \\ & + \underbrace{\sum_{i=1}^{p_1} \sum_{j=2p_1+1}^N (2V_{i\tau_j} - J_{i\tau_j})}_{\text{interaction cœur/valence}} \\ & + \underbrace{\sum_{i=2p_1+1}^N \left(h_i + \sum_{\substack{j=2p_1+1 \\ i < j}}^N V_{\tau_i \tau_j} - J_{\tau_i \tau_j} \right)}_{\text{électrons de valence}} \end{aligned}$$

Nous voyons immédiatement que les trois premiers termes ne dépendent pas du choix de τ . En ce qui concerne le dernier termes, les intégrales de Coulomb et d'échanges sont toujours positives et par conséquent l'énergie de l'état fondamental sera d'autant plus basse qu'il y aura plus d'interaction d'échange et donc de spins parallèles dans la couche d'orbitales dégénérées.

II.1.4 Brisures de symétrie

Nous avons vu dans le chapitre précédent que l'Hamiltonien total commute avec les opérateurs de symétrie, que ceux-ci soient les moments cinétiques orbital et de spin et leurs projection sur l'axe de quantification ou les opérateurs de symétrie spatiale du système c'est-à-dire les opérateurs laissant invariant l'ensemble des positions nucléaires. Il est immédiat de voir que cette propriété est transférée tant à l'opérateur Hartree-Fock qu'à l'opérateur mono-électronique de Fock. Ainsi les orbitales tout comme les déterminants de Slater doivent appartenir à des représentations irréductibles du groupe de symétrie du système.

Alors que l'état fondamental exact du système, fonction propre de l'Hamiltonien total, $\hat{H}$, est nécessairement l'état de plus basse énergie possible pour le système, cela n'est pas vrai pour l'état fondamental Hartree-Fock, Ψ_0 . En effet, ce dernier est le déterminant de Slater de plus basse énergie respectant la symétrie du système. Il est cependant possible d'abaisser l'énergie en levant une ou plusieurs contraintes. On pense bien sûr à la contrainte mono-électronique d'avoir un seul déterminant de Slater, mais il est aussi parfois possible d'abaisser l'énergie en levant l'une des contraintes de symétrie. On peut ainsi lever

- la contrainte de symétrie de spin, c'est-à-dire que $[\hat{H}, \hat{S}] \neq 0$ ou de manière équivalente que Ψ_0 ne soit plus fonction propre de $\hat{S}^2$,
- une contrainte de symétrie spatiale, c'est-à-dire que pour un opérateur $\hat{R}$ du groupe de symétrie $[\hat{H}, \hat{R}] \neq 0$, ou de manière équivalente que Ψ_0 ne soit plus fonction propre de $\hat{R}$.

Brisures de symétrie de spin

Théorème II.5 *Les seuls déterminants de Slater Ψ qui sont fonction propre de $\hat{S}^2$ sont ceux pour lesquels les orbitales qui ne sont pas doublement occupées sont toutes de même spin. Si p est le nombre d'orbitales simplement occupées dans un tel déterminant alors son spin est égal à $\pm p/2$.*

Démonstration

Notons $\Psi = |\phi_1 \dots \phi_{N_\alpha} \bar{\phi}'_1 \dots \bar{\phi}'_{N_\beta}\rangle$ où les $\bar{\phi}$ sont des spin-orbitales de partie d'espace $\phi(\vec{r})$ et de spin β et les ϕ sont des spin-orbitales de partie d'espace $\phi(\vec{r})$ et de spin α , N_α (resp. N_β) est le nombre d'électrons α (resp. β), $N = N_\alpha + N_\beta$, $p = |N_\alpha - N_\beta|$

$$\hat{S}^2 \Psi = \left(\hat{S}_z^2 + \frac{1}{2}(\hat{S}^+ \hat{S}^- + \hat{S}^- \hat{S}^+) \right) |\phi_1 \dots \phi_{N_\alpha} \bar{\phi}'_1 \dots \bar{\phi}'_{N_\beta}\rangle$$

avec

$$\hat{S}_z = \sum_{i=1}^N \hat{S}_{z,i}$$

$$\hat{S}^\pm = \sum_{i=1}^N \hat{S}_i^\pm$$

et

$$\hat{S}^+ = \hat{S}_x + i\hat{S}_y$$

$$\hat{S}^- = \hat{S}_x - i\hat{S}_y$$

Nous avons alors

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 \Psi &= \frac{1}{4}(N_\alpha - N_\beta)^2 \Psi \\ &+ \sum_{i=1}^{N_\alpha} \frac{1}{2} \hat{S}^+ |\phi_1 \dots \bar{\phi}_i \dots \phi_{N_\alpha} \bar{\phi}'_1 \dots \bar{\phi}'_{N_\beta}\rangle \\ &+ \sum_{j=1}^{N_\beta} \frac{1}{2} \hat{S}^- |\phi_1 \dots \phi_{N_\alpha} \bar{\phi}'_1 \dots \phi'_j \dots \bar{\phi}'_{N_\beta}\rangle \\ &= \frac{1}{4}(N_\alpha - N_\beta)^2 \Psi \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\alpha} \left(\Psi + \sum_{j=1}^{N_\beta} |\phi_1 \dots \bar{\phi}_i \dots \phi_{N_\alpha} \bar{\phi}'_1 \dots \phi'_j \dots \bar{\phi}'_{N_\beta}\rangle \right) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_\beta} \left(\Psi + \sum_{i=1}^{N_\alpha} |\phi_1 \dots \bar{\phi}_i \dots \phi_{N_\alpha} \bar{\phi}'_1 \dots \phi'_j \dots \bar{\phi}'_{N_\beta}\rangle \right) \end{aligned}$$

1^{er} cas Nous voyons immédiatement que si les orbitales de Ψ sont soit doublement occupées soit toutes de même spin si elles ont simplement occupées alors

$$\forall i, \forall j, i \neq j, |\phi_1 \dots \bar{\phi}_i \dots \phi_{N_\alpha} \bar{\phi}'_1 \dots \phi'_j \dots \bar{\phi}'_{N_\beta}\rangle = 0$$

car une spin-orbitale est doublement occupée dans le déterminant. Si $i = j$ alors le déterminant est égal à $-\Psi$ (échange de deux orbitales) et dans ce cas

$$\hat{S}^2 \Psi = \frac{1}{4}(N_\alpha - N_\beta)^2 \Psi + \frac{1}{2}|N_\alpha - N_\beta| \Psi = \frac{1}{4}p(p+1) \Psi$$

2^{ème} cas Si les orbitales de Ψ ne sont pas toutes soit doublement occupées soit de même spin alors les déterminants $|\phi_1 \dots \bar{\phi}_i \dots \phi_{N_\alpha} \bar{\phi}'_1 \dots \phi'_j \dots \bar{\phi}'_{N_\beta}\rangle$ ne sont pas tous soit nul soit égaux à Ψ à un facteur de phase près et donc Ψ n'est pas fonction propre de $\hat{S}^2$.

Ainsi accepter de perdre la symétrie de spin équivaut à accepter de perdre l'appariement des électrons ou de manière équivalente la double occupation des orbitales. Il en résulte que nous pourrions ainsi avoir des spin-orbitales α et β de parties d'espace indépendantes.

Brisures de symétrie d'espace

Le cas des brisures de symétrie d'espace est relativement plus simple. En effet, dans la mesure où les orbitales sont soumises aux mêmes opérations de symétrie spatiale que les fonctions d'onde à N électrons, briser une symétrie d'espace pour Ψ revient perdre cette symétrie pour les orbitales formant Ψ . Les conditions d'appariement des électrons restent par contre inchangées.

Conditions d'instabilité de Thouless

Théorème II.6 *Un déterminant de Slater Ψ , d'énergie E , représentant l'état fondamental Hartree-Fock d'un système de N électrons sera instable par rapport à une brisure de symétrie si et seulement si il existe au moins une valeur propre négative du Hessien (matrice des dérivées secondes de l'énergie par rapport à la composition des orbitales). La (ou les) symétrie(s) brisée(s) sera (seront) donnée(s) par le(s) vecteur(s) propre(s) associé(s) à la (aux) valeur(s) propre(s) négative(s).*

On appelle cette condition la condition d'instabilité de Thouless.

Démonstration

Elle découle directement des conditions mathématiques pour avoir un minimum dans une surface de potentiel à multiples variables.

Exemple H₂

Prenons un exemple simple pour illustrer les instabilités Hartree-Fock : à savoir la molécule diatomique H₂ en base minimale.

Soit donc deux protons H₁ et H₂ à une distance R l'un de l'autre. Nous réduirons notre problème en réduisant l'ensemble de définition de l'Hamiltonien de l'ensemble des fonctions de carré sommables à deux particules à un espace vectoriel de dimension deux dont une base est constituée des orbitales $1s$ des atomes d'hydrogène constituants (approximation LCAO¹ et base minimale). Soient donc $s_1(\vec{r})$ et $s_2(\vec{r})$ ces deux orbitales normées. $\{s_1, s_2\}$ ne constitue pas une base orthogonale sauf à distance R infinie. Afin de simplifier les calculs nous allons donc orthogonaliser la base et ce de manière symétrique afin que les deux orbitales orthogonales, $S_1(\vec{r})$ et $S_2(\vec{r})$, soient simultanément des orbitales essentiellement atomiques (localisées autour d'un des deux atomes d'hydrogène) et orthogonales.

Définition II.5 La méthode d'orthogonalisation de Löwdin entre N orbitales normées mais non orthogonales, $\psi_i(\vec{r})$, consiste à construire la matrice de recouvrement entre ces orbitales :

$$S = \begin{pmatrix} 1 & \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle & \dots & \langle \phi_1 | \phi_N \rangle \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \langle \phi_N | \phi_1 \rangle & \langle \phi_N | \phi_2 \rangle & \dots & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{II.23})$$

et à utiliser l'inverse de sa racine carrée pour obtenir des orbitales orthonormées, les plus proches possibles des orbitales d'origine et affectant ces dernières de manière symétrique. Le jeu d'orbitales orthonormées $\phi_i^\perp(\vec{r})$ s'écrit alors :

$$\phi_i^\perp(\vec{r}) = S^{-1/2} \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.24})$$

Si nous appliquons la méthode d'orthogonalisation de Löwdin aux deux orbitales $1s$ des atomes d'hydrogène, nous obtenons le jeu d'orbitales atomiques orthonormées suivant :

$$\begin{aligned} \text{notons } s &= \langle s_1(\vec{r}) | s_2(\vec{r}) \rangle \text{ le recouvrement entre les deux orbitales } 1s \\ S_1(\vec{r}) &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{1+s}} + \frac{1}{\sqrt{1-s}} \right) s_1(\vec{r}) + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{1+s}} - \frac{1}{\sqrt{1-s}} \right) s_2(\vec{r}) \\ S_2(\vec{r}) &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{1+s}} - \frac{1}{\sqrt{1-s}} \right) s_1(\vec{r}) + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{1+s}} + \frac{1}{\sqrt{1-s}} \right) s_2(\vec{r}) \end{aligned} \quad (\text{II.25})$$

Notons maintenant

$$\sigma_g = \frac{S_1 + S_2}{\sqrt{2}} \quad (\text{II.26})$$

$$\sigma_u = \frac{S_1 - S_2}{\sqrt{2}} \quad (\text{II.27})$$

$$(\text{II.28})$$

les deux orbitales de symétrie du système. σ_g appartient à la représentation irréductible Σ_g^+ du groupe de symétrie ponctuelle de la molécule d'hydrogène : $D_{\infty h}$, et σ_u appartient à la représentation irréductible Σ_u^+ . Il

¹Linear Combination of Atomic Orbitals

est très simple de montrer que σ_g et σ_u sont les orbitales Hartree-Fock de l'état fondamental. Le déterminant fondamental s'écrit alors

$$\Psi_0^{RHF} = |\sigma_g \bar{\sigma}_g\rangle = |\sigma_g^2\rangle$$

Cette solution Hartree-Fock respectant les symétries du système — tant d'espace que de spin — est appelée solution Restricted Hartree-Fock (RHF).

Acceptons maintenant de briser la symétrie de spin. Les deux spin-orbitales de spin α et β ne sont plus obligées d'avoir la même partie d'espace :

$$\Psi_0^{UHF} = |\phi_1 \bar{\phi}_2\rangle \quad (\text{II.29})$$

avec

$$\phi_1 = \cos \theta S_1 + \sin \theta S_2 \quad \phi_1^\perp = -\sin \theta S_1 + \cos \theta S_2 \quad (\text{II.30})$$

$$\bar{\phi}_2 = \sin \theta' \bar{S}_1 + \cos \theta' \bar{S}_2 \quad \bar{\phi}_2^\perp = -\cos \theta' \bar{S}_1 + \sin \theta' \bar{S}_2 \quad (\text{II.31})$$

La solution RHF correspond à $\theta = \pi/4$. La solution brisant uniquement la symétrie de spin doit conserver l'équivalence de la densité électronique pour les deux atomes et par conséquent vérifier la relation $\theta = \theta'$.

Cherchons maintenant les conditions pour que la solution Unrestricted Hartree-Fock (UHF, c'est-à-dire brisant une ou plusieurs symétries du système) brisant la symétrie de spin, soit d'énergie plus basse que la solution RHF.

$$\begin{aligned} \Psi_0^{UHF} &= \cos \theta \sin \theta (|S_1 \bar{S}_1\rangle + |S_2 \bar{S}_2\rangle) + \cos^2 \theta |S_1 \bar{S}_2\rangle + \sin^2 \theta |S_2 \bar{S}_1\rangle \\ E_0^{UHF} &= \langle \Psi_0^{UHF} | H | \Psi_0^{UHF} \rangle \\ &= h_1 + h_2 + 2 \sin 2\theta \left(h_{12} + \langle S_1(\vec{r}_1) S_1(\vec{r}_2) | \frac{1}{r_{12}} | S_1(\vec{r}_1) S_2(\vec{r}_2) \rangle \right) \\ &\quad + \frac{1}{2} \sin^2 2\theta (V_{11} - V_{12} + 2J_{12}) + V_{12} \end{aligned}$$

où $h_1 = \langle S_1 | \hat{h} | S_1 \rangle = \langle S_2 | \hat{h} | S_2 \rangle = h_2$ à cause de l'équivalence entre les deux atomes d'hydrogène, $h_{12} = \langle S_1 | \hat{h} | S_2 \rangle = \langle S_2 | \hat{h} | S_1 \rangle = h_{21}$ puisque les orbitales S_i sont réelles et $V_{11} = V_{22}$ et $\langle S_1 S_1 | \frac{1}{r_{12}} | S_1 S_2 \rangle = \langle S_1 S_1 | \frac{1}{r_{12}} | S_2 S_1 \rangle = \langle S_2 S_2 | \frac{1}{r_{12}} | S_1 S_2 \rangle = \langle S_2 S_2 | \frac{1}{r_{12}} | S_2 S_1 \rangle$ à cause de la symétrie entre les deux atomes.

$$\begin{aligned} \frac{dE_0^{UHF}}{d\theta} &= 0 \\ \Leftrightarrow 0 &= 2 \cos 2\theta \left[2 \left(h_{12} + \langle S_1 S_1 | \frac{1}{r_{12}} | S_1 S_2 \rangle \right) + \sin 2\theta (V_{11} - V_{12} + 2J_{12}) \right] \\ \Leftrightarrow &\begin{cases} \cos 2\theta = 0 & \Leftrightarrow \theta = \pi/4 + k\pi/2 & \Leftrightarrow \text{solution RHF} \\ \sin 2\theta = -2 \frac{h_{12} + \langle S_1 S_1 | \frac{1}{r_{12}} | S_1 S_2 \rangle}{V_{11} - V_{12} + 2J_{12}} = -2 \rho(R) \end{cases} \end{aligned}$$

Nous voyons que la solution RHF est toujours une solution stationnaire de l'énergie. Si nous calculons maintenant la dérivée seconde

$$\begin{aligned} \frac{d^2 E_0^{UHF}}{d\theta^2} &= -4 \sin 2\theta \left[2 \left(h_{12} + \langle S_1 S_1 | \frac{1}{r_{12}} | S_1 S_2 \rangle \right) + \sin 2\theta (V_{11} - V_{12} + 2J_{12}) \right] \\ &\quad + 4 \cos^2 2\theta (V_{11} - V_{12} + 2J_{12}) \\ \frac{d^2 E_0^{UHF}}{d\theta^2} \Big|_{\theta=\pi/4} &= -4 (V_{11} - V_{12} + 2J_{12}) (1 + 2\rho(R)) \\ \frac{d^2 E_0^{UHF}}{d\theta^2} \Big|_{\theta=-2 \arcsin(\rho(R)/2)} &= 4 (V_{11} - V_{12} + 2J_{12}) [1 - 4\rho^2(R)] \end{aligned}$$

Donc lorsque $|\rho(R)| < 1/2$ la solution RHF a une dérivée seconde négative et correspond donc à un maximum et non un minimum. Notons à ce point que ρ est négatif (numérateur négatif et dénominateur positif). Lorsque la distance internucléaire R augmente, le numérateur de ρ tend vers zéro alors que le dénominateur tend vers une constante. Il existe donc toujours une valeur R_c de R telle que pour $R > R_c$ la solution RHF n'est plus un minimum. Dans ce cas, nous voyons que la seconde solution, associée à une solution à symétrie brisée, correspond au minimum de l'énergie. Il en résulte que

$$\text{pour } R < R_c, \quad \begin{cases} \Psi_0 = |\sigma_g^2\rangle = |\phi_1(\theta = \pi/4) \bar{\phi}_2(\theta = \pi/4)\rangle \\ E_0 = h_1 + h_2 + 2 \left(h_{12} + \langle S_1 S_1 | \frac{1}{r_{12}} | S_1 S_2 \rangle \right) \\ \quad + \frac{1}{2} (V_{11} + V_{12} + 2J_{12}) \end{cases} \quad (\text{II.32})$$

$$\text{pour } R > R_c, \quad \begin{cases} \Psi_0 = |\phi_1(\theta_0) \bar{\phi}_2(\theta_0)\rangle \\ E_0 = h_1 + h_2 - 2 \frac{\left(h_{12} + \langle S_1 S_1 | \frac{1}{r_{12}} | S_1 S_2 \rangle \right)^2}{V_{11} - V_{12} + 2J_{12}} + V_{12} \\ \text{avec } \theta_0 = -\frac{1}{2} \arcsin \left(2 \frac{h_{12} + \langle S_1 S_1 | \frac{1}{r_{12}} | S_1 S_2 \rangle}{V_{11} - V_{12} + 2J_{12}} \right) \end{cases} \quad (\text{II.33})$$

Notons que en $R = R_c$ la fonction d'onde et son énergie sont continues et valent

$$\Psi_0 = |\sigma_g^2\rangle \quad (\text{II.34})$$

$$E_0 = h_1 + h_2 - \frac{1}{2} (V_{11} + V_{12} + 2J_{12}) \quad (\text{II.35})$$

Par contre la dérivée de la fonction d'onde est discontinue puisque

$$\begin{aligned} \forall R < R_c, \quad \frac{\partial \theta}{\partial R} &= 0 \\ \forall R > R_c, \quad \frac{\partial \theta}{\partial R} &= -\frac{2}{V_{11} - V_{12} + 2J_{12}} \left(\frac{\partial}{\partial R} \left(h_{12} + \langle S_1 S_1 | \frac{1}{r_{12}} | S_1 S_2 \rangle \right) - \rho \frac{\partial}{\partial R} (V_{11} - V_{12} + 2J_{12}) \right) \\ \frac{\partial \theta}{\partial R} \Big|_{R=R_c} &= -\frac{1}{V_{11} - V_{12} + 2J_{12}} \left(\frac{\partial}{\partial R} \left(h_{12} + \langle S_1 S_1 | \frac{1}{r_{12}} | S_1 S_2 \rangle \right) + \frac{\partial}{\partial R} (V_{11} - V_{12} + 2J_{12}) \right) \end{aligned}$$

qui n'a aucune raison d'être nul. Il en résulte que la dérivée de l'énergie dont la continuité ne dépend que de la continuité de la fonction d'onde est continue, mais par contre que la dérivée seconde de l'énergie est discontinue.

Les figures II.1, II.2 montrent la manière dont se déforment les orbitales occupées lors de la brisure de symétrie. Elles passent continuellement de la figure II.1 pour $R < R_c$ à II.2 pour $R > R_c$ et à des orbitales purement atomiques pour $R = +\infty$.

La figure II.3 représente les courbes d'énergie de l'état fondamental de H_2 pour les solutions RHF, UHF et exacte. Nous remarquons que l'approximation Hartree-Fock, si elle peut constituer une approximation raisonnable reste cependant une approximation que l'on peut améliorer.

Quelques remarques

Nous allons maintenant faire quelques remarques à partir de l'exemple de H_2 . Ces remarques sont cependant valables dans leur généralité quelque soit le système.

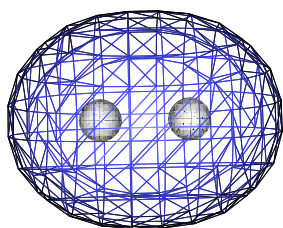


Figure II.1: Orbitales RHF de la molécule d'hydrogène.

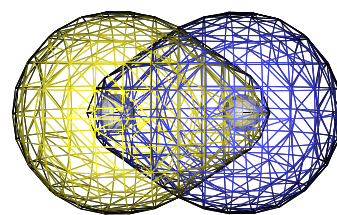


Figure II.2: Orbitales UHF à distance intermédiaire de la molécule d'hydrogène.

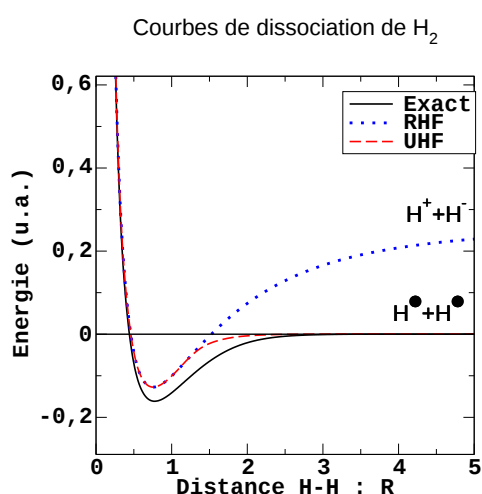


Figure II.3: Courbes d'énergie potentielle de la dissociation de la molécule H_2 obtenues avec les méthodes RHF, UHF et de diagonalisation exacte de l'Hamiltonien dans la base de dimension finie utilisée pour les calculs.

- La solution UHF dissocie vers une fonction d'onde $|s_1 \bar{s}_2\rangle$ correspondant à deux atomes isolés portant chacun un électron. Ceci est bien meilleur, d'un point de vue physique, que le comportement de la solution RHF

$$|\sigma_g^2\rangle = \frac{\overbrace{|s_1 \bar{s}_2\rangle + |s_2 \bar{s}_1\rangle}^{H^\bullet + H^\bullet}}{\sqrt{2}} + \frac{\overbrace{|s_1 \bar{s}_1\rangle + |s_2 \bar{s}_2\rangle}^{H^+ + H^-}}{\sqrt{2}} \quad (\text{II.36})$$

qui dissocie vers un mélange équiprobable entre atomes neutres $H^\bullet + H^\bullet$ et ioniques $H^+ + H^-$.

- Le prix à payer pour cette “bonne dissociation” est la perte de la symétrie de spin, en effet la fonction d'onde UHF à l'infini est un mélange équiprobable entre l'état fondamental singulet et l'état excité triplet

$$|s_1 \bar{s}_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\overbrace{|s_1 \bar{s}_2\rangle + |s_2 \bar{s}_1\rangle}^{\text{singulet}}}{\sqrt{2}} + \frac{\overbrace{|s_1 \bar{s}_2\rangle - |s_2 \bar{s}_1\rangle}^{\text{triplet}}}{\sqrt{2}} \right)$$

Dans le cas plus général où $P \geq 2$ électrons sont impliqués dans la brisure de symétrie, le déterminant UHF fondamental mélange les états de spin 0 à $P/2$ pour P pair et $1/2$ à $P/2$ pour P impair.

- La courbe de potentiel est continue, ainsi que sa dérivée, par rapport aux positions nucléaires, ce qui donne pour la solution RHF des courbes de potentiels raisonnables. Par contre la discontinuité de la

dérivée de la fonction pose des problèmes lorsque l'on veut traiter les effets manquants de corrélation électronique par méthode de perturbation à partir de la solution UHF. En effet les courbes de potentiel sont alors à dérivées discontinues en $R = R_c$

Signification physique de la brisure de symétrie

Dans le cas école que nous avons traité (H_2), nous voyons immédiatement qu'il est aisé de diagonaliser l'Hamiltonien total. En effet, dans la base des déterminants de Slater sur les orbitales S la matrice de $\hat{H}$ est de dimension quatre.

$$H = \begin{pmatrix} \langle S_1 \bar{S}_2 | & \langle S_2 \bar{S}_1 | & \langle S_1 \bar{S}_1 | & \langle S_2 \bar{S}_2 | \\ 2h_1 + V_{12} & J_{12} & t_{12} & t_{12} \\ J_{12} & 2h_1 + V_{12} & t_{12} & t_{12} \\ t_{12} & t_{12} & 2h_1 + V_{11} & J_{12} \\ t_{12} & t_{12} & J_{12} & 2h_1 + V_{11} \end{pmatrix} \quad (\text{II.37})$$

où nous avons noté $t_{12} = h_{12} + \langle S_1 S_1 | \frac{1}{r_{12}} | S_1 S_2 \rangle$. L'état fondamental est donc

$$\begin{aligned} \Psi_0 &= \cos \vartheta \frac{|S_1 \bar{S}_2\rangle + |S_2 \bar{S}_1\rangle}{\sqrt{2}} + \sin \vartheta \frac{|S_1 \bar{S}_1\rangle + |S_2 \bar{S}_2\rangle}{\sqrt{2}} \\ \text{avec} \\ \tan \vartheta &= \frac{V_{11} - \sqrt{(V_{11} - V_{12})^2 + 16t_{12}^2}}{4t_{12}} \\ E_0 &= 2h_1 + V_{12} + J_{12} + \frac{1}{2}V_{11} - \frac{1}{2}\sqrt{(V_{11} - V_{12})^2 + 16t_{12}^2} \end{aligned}$$

Nous constatons immédiatement que la fonction d'onde de l'état fondamental ne peut pas être écrite comme un seul déterminant de Slater. En fait la fonction d'onde exacte contient de la corrélation électronique. Analysons les choses plus en détail. Lorsque $|t_{12}|$ est grand devant $V_{11} - V_{12}$, c'est-à-dire lorsque $|2t_{12}| > V_{11} - V_{12} + 2J_{12}$, alors il est possible de faire un développement limité de ϑ et de l'énergie en fonction de $2t_{12}/(V_{11} - V_{12})$ et l'on voit que pour $|2t_{12}| \gg V_{11} - V_{12} + 2J_{12}$, $\tan \vartheta \rightarrow 1$ et $\vartheta \rightarrow \pi/4$; c'est-à-dire que la fonction d'onde exacte tend vers le déterminant RHF, que la fonction exacte est faiblement corrélée et que l'approximation mono-électronique est une bonne approximation. Par contre lorsque $|t_{12}|$ n'est plus dominant par rapport aux termes de répulsion, c'est-à-dire lorsque la solution à symétrie brisée est d'énergie plus basse que la solution RHF, alors l'approximation mono-électronique n'est plus une bonne approximation et le système est "fortement corrélé". En fait on peut voir la fonction $1 - 2\rho$ comme une mesure de la corrélation électronique et de la validité de l'approximation mono-électronique et d'un modèle en couches.

II.1.5 Expression de l'énergie Hartree-Fock en fonction de la densité à une particule

Faisons tout d'abord quelques remarques sur les opérateurs densité d'un système à N fermions de fonction d'onde $|\Psi\rangle$.

Théorème II.7 *Les opérateurs densité ont par construction les propriétés suivantes.*

- Pour tout $P < N$ ρ_P est hermitienne et sa matrice Q_P dans une base de déterminants à P fermions l'est aussi :

$$\rho_P(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_P; \vec{R}'_1, \vec{R}'_2, \dots, \vec{R}'_P) = \int \dots \int \Psi^\dagger(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_P, \vec{r}_{P+1} \dots \vec{r}_N) \Psi(\vec{R}'_1, \vec{R}'_2, \dots, \vec{R}'_P, \vec{r}_{P+1} \dots \vec{r}_N) d\vec{r}_{P+1} \dots d\vec{r}_N$$

et donc

$$\rho_P(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_P; \vec{R}'_1, \vec{R}'_2, \dots, \vec{R}'_P) = \rho_P^\dagger(\vec{R}'_1, \vec{R}'_2, \dots, \vec{R}'_P; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_P) \quad (\text{II.38})$$

- ρ_P est semi-définie positive :

$$\rho_P(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_P; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_P) \geq 0 \quad (\text{II.39})$$

- ρ_P est antisymétrique par l'échange de deux fermions :

$$\begin{aligned} \rho_P(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_P; \vec{R}'_1, \vec{R}'_2, \dots, \vec{R}'_P) &= -\rho_P(\vec{R}_2, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_P; \vec{R}'_1, \vec{R}'_2, \dots, \vec{R}'_P) \\ &= -\rho_P(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_P; \vec{R}'_2, \vec{R}'_1, \dots, \vec{R}'_P) \\ &= \rho_P(\vec{R}_2, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_P; \vec{R}'_2, \vec{R}'_1, \dots, \vec{R}'_P) \end{aligned} \quad (\text{II.40})$$

Théorème II.8 La valeur moyenne d'un opérateur $\hat{O}_P$ à $P < N$ particules s'exprime de la manière suivante en fonction des opérateurs densité

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{O}_P | \Psi \rangle &= C_N^P \text{tr}(\hat{O}_P \rho_P) \\ &= C_N^P \int \dots \int \hat{O}_P(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_P; \vec{r}'_1, \dots, \vec{r}'_P) \rho_P(\vec{r}'_1, \dots, \vec{r}'_P; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_P) \Big|_{\vec{r}_i, \vec{r}'_i = \vec{r}_i} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_P \end{aligned} \quad (\text{II.41})$$

Il est ainsi possible d'écrire l'énergie du système en fonction des opérateurs ou matrices densité à une et deux particules.

Théorème II.9 L'énergie d'un système à N particules peut s'écrire en fonction des opérateurs densité à une et deux particules sous la forme

$$E = \text{tr}(\hat{H} \rho_N) \quad (\text{II.42})$$

$$\begin{aligned} &= \int \left(\vec{\nabla}_{\vec{r}}^2 + \sum_{n=1}^{N_0} \frac{Z_n}{|\vec{R}_n - \vec{r}|} \right) N \rho_1(\vec{r}', \vec{r}) \Big|_{\vec{r}' = \vec{r}} d\vec{r} \\ &+ \iint \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \frac{N(N-1)}{2} \rho_2(\vec{r}'_1, \vec{r}'_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2) \Big|_{\vec{r}'_1 = \vec{r}_1, \vec{r}'_2 = \vec{r}_2} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \end{aligned} \quad (\text{II.43})$$

Les énergies ne dépendent pas des variables de spin par conséquent il est d'usage d'utiliser des densités indépendantes du spin. Nous pouvons définir de telles quantités en intégrant sur les variables de spin. Nous voyons aussi que si en terme de probabilité il est plus agréable d'avoir des densités qui se normalisent à 1, en ce qui concerne le calcul des observables, il serait plus aisé de choisir des opérateurs densité qui se normalisent au nombre de Puplets pouvant être formés à partir de N particules. Nous allons donc choisir cette normalisation pour les densités indépendantes du spin.

Définition II.6 On définira les densités indépendantes du spin comme

$$\gamma_P(\vec{r}'_1, \dots, \vec{r}'_P; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_P) = C_N^P \int \dots \int \rho_P(\vec{r}'_1, s'_1, \dots, \vec{r}'_P, s'_P; \vec{r}_1, s_1, \dots, \vec{r}_P, s_P) d\sigma_1 \dots d\sigma_P \quad (\text{II.44})$$

Ainsi la densité à une particule indépendante du spin sera appelée densité totale

$$\gamma_1(\vec{r}'; \vec{r}) = N [\rho_1(\vec{r}', \alpha; \vec{r}, \alpha) + \rho_1(\vec{r}', \beta; \vec{r}, \beta)] \quad (\text{II.45})$$

Nous pouvons de plus définir la densité de spin de la manière suivante

$$s_1(\vec{r}'; \vec{r}) = N [\rho_1(\vec{r}', \alpha; \vec{r}, \alpha) - \rho_1(\vec{r}', \beta; \vec{r}, \beta)] \quad (\text{II.46})$$

Notons que la densité à deux particules, indépendante du spin, s'écrira en fonction de la densité à deux particules

$$\begin{aligned} \gamma_2(\vec{r}'_1, \vec{r}'_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \frac{N(N-1)}{2} [\rho_2(\vec{r}'_1, \alpha, \vec{r}'_2, \alpha; \vec{r}_1, \alpha, \vec{r}_2, \alpha) + \rho_2(\vec{r}'_1, \alpha, \vec{r}'_2, \beta; \vec{r}_1, \alpha, \vec{r}_2, \beta) \\ &+ \rho_2(\vec{r}'_1, \beta, \vec{r}'_2, \alpha; \vec{r}_1, \beta, \vec{r}_2, \alpha) + \rho_2(\vec{r}'_1, \beta, \vec{r}'_2, \beta; \vec{r}_1, \beta, \vec{r}_2, \beta)] \end{aligned} \quad (\text{II.47})$$

Revenons maintenant à notre approximation de Hartree-Fock. Dans ce cas la fonction d'onde Ψ est un simple déterminant de Slater et par conséquent les densités à P particules peuvent toutes s'écrire en fonction de la densité à une particule.

Théorème II.10 Si ρ_2 et ρ_1 sont les opérateurs densité à deux et une particules associés à un déterminant de Slater $|\Psi\rangle = |\psi_1 \dots \psi_N\rangle$, alors

$$\rho_2(\vec{r}'_1, \vec{r}'_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{N}{N-1} [\rho_1(\vec{r}'_1; \vec{r}_1) \rho_1(\vec{r}'_2; \vec{r}_2) - \rho_1(\vec{r}'_1; \vec{r}_2) \rho_1(\vec{r}'_2; \vec{r}_1)] \quad (\text{II.48})$$

Démonstration

$$\begin{aligned}
\rho_2(\vec{r}_1', \vec{r}_2'; \vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \int \cdots \int \Psi^\dagger(\vec{r}_1', \vec{r}_2', \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N \\
&= \frac{1}{N!} \int \cdots \int \begin{vmatrix} \psi_1^\dagger(\vec{r}_1') & \dots & \psi_N^\dagger(\vec{r}_1') \\ \psi_1^\dagger(\vec{r}_2') & \dots & \psi_N^\dagger(\vec{r}_2') \\ \psi_1^\dagger(\vec{r}_3) & \dots & \psi_N^\dagger(\vec{r}_3) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_1^\dagger(\vec{r}_N) & \dots & \psi_N^\dagger(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \dots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_2) \\ \psi_1(\vec{r}_3) & \dots & \psi_N(\vec{r}_3) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_N) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N \\
&= \frac{1}{N!} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (-1)^{i-1} (-1)^{j-1} \psi_i^\dagger(\vec{r}_1') \psi_j(\vec{r}_1) \\
&\quad \int \cdots \int \begin{vmatrix} \psi_1^\dagger(\vec{r}_2') & \dots & \psi_{i-1}^\dagger(\vec{r}_2') & \psi_{i+1}^\dagger(\vec{r}_2') & \dots & \psi_N^\dagger(\vec{r}_2') \\ \psi_1^\dagger(\vec{r}_3) & \dots & \psi_{i-1}^\dagger(\vec{r}_3) & \psi_{i+1}^\dagger(\vec{r}_3) & \dots & \psi_N^\dagger(\vec{r}_3) \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_1^\dagger(\vec{r}_N) & \dots & \psi_{i-1}^\dagger(\vec{r}_N) & \psi_{i+1}^\dagger(\vec{r}_N) & \dots & \psi_N^\dagger(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \\
&\quad \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \psi_{j-1}(\vec{r}_2) & \psi_{j+1}(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_2) \\ \psi_1(\vec{r}_3) & \dots & \psi_{j-1}(\vec{r}_3) & \psi_{j+1}(\vec{r}_3) & \dots & \psi_N(\vec{r}_3) \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_N) & \dots & \psi_{j-1}(\vec{r}_N) & \psi_{j+1}(\vec{r}_N) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N \\
&= \frac{1}{N!} \sum_{i=1}^N \sum_{i'=1}^{i-1} \sum_{j=1}^N \sum_{j'=1}^{j-1} (-1)^{i+i'+j+j'} \\
&\quad \left[\left(\psi_i^\dagger(\vec{r}_1') \psi_{i'}^\dagger(\vec{r}_2') \psi_j(\vec{r}_1) \psi_{j'}(\vec{r}_2) + \psi_{i'}^\dagger(\vec{r}_1') \psi_i^\dagger(\vec{r}_2') \psi_{j'}(\vec{r}_1) \psi_j(\vec{r}_2) \right) \right. \\
&\quad \left. - \left(\psi_i^\dagger(\vec{r}_1') \psi_{i'}^\dagger(\vec{r}_2') \psi_{j'}(\vec{r}_1) \psi_j(\vec{r}_2) + \psi_{i'}^\dagger(\vec{r}_1') \psi_i^\dagger(\vec{r}_2') \psi_j(\vec{r}_1) \psi_{j'}(\vec{r}_2) \right) \right] \\
&\quad (N-2)! \langle \psi_1(\vec{r}_3) \dots \psi_{i'-1} \psi_{i'+1} \dots \psi_{i-1} \psi_{i+1} \dots \psi_N(\vec{r}_N) | \\
&\quad | \psi_1(\vec{r}_3) \dots \psi_{j'-1} \psi_{j'+1} \dots \psi_{j-1} \psi_{j+1} \dots \psi_N(\vec{r}_N) \rangle \\
&= \frac{N}{N-1} \left[\rho_1(\vec{r}_1'; \vec{r}_1) \rho_1(\vec{r}_2'; \vec{r}_2) - \rho_1(\vec{r}_1'; \vec{r}_2) \rho_1(\vec{r}_2'; \vec{r}_1) \right]
\end{aligned}$$

et de manière plus générale

$$C_N^P \rho_P(\vec{r}_1', \dots, \vec{r}_P'; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_P) = \frac{1}{P!} C_N^1 \begin{vmatrix} \rho_1(\vec{r}_1'; \vec{r}_1) & \dots & \rho_1(\vec{r}_1'; \vec{r}_P) \\ \vdots & & \vdots \\ \rho_1(\vec{r}_P'; \vec{r}_1) & \dots & \rho_1(\vec{r}_P'; \vec{r}_P) \end{vmatrix} \quad (\text{II.49})$$

On en déduit immédiatement la relation pour les opérateurs densité indépendants du spin.

$$\begin{aligned}
\gamma_2(\vec{r}_1', \vec{r}_2'; \vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \frac{1}{2} \left[\gamma_1(\vec{r}_1'; \vec{r}_1) \gamma_1(\vec{r}_2'; \vec{r}_2) \right. \\
&\quad - N \rho_1(\vec{r}_1', \alpha; \vec{r}_2, \alpha) N \rho_1(\vec{r}_2', \alpha; \vec{r}_1, \alpha) - N \rho_1(\vec{r}_1', \alpha; \vec{r}_2, \beta) N \rho_1(\vec{r}_2', \beta; \vec{r}_1, \alpha) \\
&\quad \left. - N \rho_1(\vec{r}_1', \beta; \vec{r}_2, \alpha) N \rho_1(\vec{r}_2', \alpha; \vec{r}_1, \beta) - N \rho_1(\vec{r}_1', \beta; \vec{r}_2, \beta) N \rho_1(\vec{r}_2', \beta; \vec{r}_1, \beta) \right]
\end{aligned}$$

Or $\rho_1(\vec{r}'_1, -\sigma; \vec{r}_2, \sigma) = 0$ pour toutes les fonctions d'onde qui sont fonctions propres de S_Z , ce qui est toujours le cas pour un déterminant de Slater dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Notons cependant que si l'on rajoute des termes de spin orbite dans l'Hamiltonien, alors le moment cinétique de spin $\hat{S}$ et sa projection sur l'axe de quantification $\hat{S}_Z$ ne sont plus de bons nombres quantiques et que par conséquent la propriété ci-dessus n'est plus vraie. Il nous reste donc pour γ_2

$$\gamma_2(\vec{r}'_1, \vec{r}'_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{2} \left[\gamma_1(\vec{r}'_1; \vec{r}_1) \gamma_1(\vec{r}'_2; \vec{r}_2) - \sum_{\sigma=\pm 1/2} \gamma_1^{\sigma, \sigma}(\vec{r}'_1; \vec{r}_2) \gamma_1^{\sigma, \sigma}(\vec{r}'_2; \vec{r}_1) \right] \quad (\text{II.50})$$

avec pour plus de simplification la notation suivante des opérateurs densité normalisé à N et dépendant du spin

$$\gamma_1^{\sigma_1, \sigma_2}(\vec{r}_1; \vec{r}_2) = N \rho(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2) \quad (\text{II.51})$$

Théorème II.11 Si maintenant la le système n'est plus décrit par un simple déterminant de Slater mais par une fonction d'onde corrélée :

$$\Psi = \sum_I C_I |\Phi_I\rangle$$

(où les $|\Phi_I\rangle$ sont des déterminants de Slater) alors l'opérateur densité à deux particules pourra s'écrire en fonction de l'opérateur densité à une particule et d'une partie intrinsèque à deux particules décrivant la corrélation électronique du système :

$$\begin{aligned} \gamma_2(\vec{r}'_1, \vec{r}'_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \frac{1}{2} \left[\gamma_1(\vec{r}'_1; \vec{r}_1) \gamma_1(\vec{r}'_2; \vec{r}_2) - \gamma_1^{\alpha, \alpha}(\vec{r}'_1; \vec{r}_2) \gamma_1^{\alpha, \alpha}(\vec{r}'_2; \vec{r}_1) - \gamma_1^{\beta, \beta}(\vec{r}'_1; \vec{r}_2) \gamma_1^{\beta, \beta}(\vec{r}'_2; \vec{r}_1) \right] \\ &+ \tilde{\gamma}_2(\vec{r}'_1, \vec{r}'_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2) \end{aligned} \quad (\text{II.52})$$

Notons de plus que l'opérateur γ_2 décrivant la corrélation électronique n'intervient pas dans le décompte des électrons puisqu'il a une norme nulle.

Démonstration

$$\begin{aligned} \frac{N(N-1)}{2} &= \iint \gamma_2(\vec{r}', \vec{r}'; \vec{r}, \vec{r}) d\vec{r}' d\vec{r} \\ &= \frac{1}{2} \left(N^2 - \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\alpha} \delta_{i=j} - \sum_{i=1}^{N_\beta} \sum_{j=1}^{N_\beta} \delta_{i=j} \right) + \iint \tilde{\gamma}_2(\vec{r}', \vec{r}'; \vec{r}, \vec{r}) d\vec{r}' d\vec{r} \\ &= \frac{N(N-1)}{2} + \iint \tilde{\gamma}_2(\vec{r}', \vec{r}'; \vec{r}, \vec{r}) d\vec{r}' d\vec{r} \end{aligned}$$

d'où

$$\iint \tilde{\gamma}_2(\vec{r}', \vec{r}'; \vec{r}, \vec{r}) d\vec{r}' d\vec{r} = 0$$

On peut maintenant écrire l'énergie de l'état fondamental comme une fonctionnelle des densités.

Théorème II.12 L'énergie d'une fonction d'onde Ψ à N particules peut s'écrire de la manière suivante en

fonction des opérateurs densité à une et deux particules : γ_1 et γ_2

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \int \left(-\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 - \sum_{n=1}^{No} \frac{Z_n}{|\vec{R}_n - \vec{r}|} \right) \gamma_1(\vec{r}'; \vec{r}) \Big|_{\vec{r}' = \vec{r}} d\vec{r} + \iint \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \gamma_2(\vec{r}_1'; \vec{r}_2'; \vec{r}_1, \vec{r}_2) \Big|_{\vec{r}_1' = \vec{r}_1, \vec{r}_2' = \vec{r}_2} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{II.53})$$

$$= -\frac{1}{2} \int \nabla_{\vec{r}}^2 \gamma_1(\vec{r}'; \vec{r}) \Big|_{\vec{r}' = \vec{r}} d\vec{r} - \sum_{n=1}^{No} \int \frac{Z_n}{|\vec{R}_n - \vec{r}|} \gamma_1(\vec{r}; \vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\gamma_1(\vec{r}_1; \vec{r}_1) \gamma_1(\vec{r}_2; \vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - \frac{1}{2} \sum_{\sigma=\pm 1/2} \iint \frac{\gamma_1^{\sigma,\sigma}(\vec{r}_1; \vec{r}_2) \gamma_1^{\sigma,\sigma}(\vec{r}_2; \vec{r}_1)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \iint \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \tilde{\gamma}_2(\vec{r}_1'; \vec{r}_2'; \vec{r}_1, \vec{r}_2) \Big|_{\vec{r}_1' = \vec{r}_1, \vec{r}_2' = \vec{r}_2} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{II.54})$$

Dans le cas où Ψ est un déterminant de Slater à N particules alors l'énergie peut s'écrire comme une fonctionnelle du seul opérateur densité à une particule :

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \int \left(-\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 + \sum_{n=1}^{No} \frac{Z_n}{|\vec{R}_n - \vec{r}|} \right) \gamma_1(\vec{r}'; \vec{r}) \Big|_{\vec{r}' = \vec{r}} d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \left(\gamma_1(\vec{r}_1'; \vec{r}_1) \gamma_1(\vec{r}_2'; \vec{r}_2) - \sum_{\sigma=\pm 1/2} \gamma_1^{\sigma,\sigma}(\vec{r}_1'; \vec{r}_2) \gamma_1^{\sigma,\sigma}(\vec{r}_2'; \vec{r}_1) \right) \Big|_{\vec{r}_1' = \vec{r}_1, \vec{r}_2' = \vec{r}_2} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{II.55})$$

II.2 Approche de la fonctionnelle de la densité

Nous avons vu dans la partie précédente que l'énergie d'un système de N particules peut s'exprimer comme une fonctionnelle des densités à une et deux particules. On sait de plus que l'état fondamental est l'état de plus basse énergie du système et qu'il est possible de le déterminer (de manière unique s'il n'est pas dégénéré) en minimisant la fonctionnelle suivante sur l'ensemble des fonctions d'onde à N particules

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (\text{II.56})$$

Cette minimisation se place dans l'espace des fonctions de carré sommable à N particules, c'est-à-dire pour les électrons dans l'ensemble des fonctions de carré sommable à $(3 + 1) \times N$ variables. La fonctionnelle de l'énergie en fonction des densités ne dépend par contre que d'un nombre très inférieur de variables. Il serait donc intéressant de pouvoir travailler dans l'espace des densités plutôt que dans celui des fonctions d'onde.

Nous remarquons aisément que la fonctionnelle de l'énergie donnée dans l'équation II.53 donnera l'énergie de l'état fondamental si et seulement si elle constitue un minimum dans l'espace des densités à une et deux particules représentant une fonction d'onde à N électrons.

Tout le problème se résume par conséquent à identifier les conditions pour que des opérateurs $\gamma_1(\vec{r}_1'; \vec{r}_1)$ et $\gamma_2(\vec{r}_1', \vec{r}_2'; \vec{r}_1, \vec{r}_2)$ soient les opérateurs densité, indépendants du spin, à une et deux particules, associés à la

fonction d'onde à N électrons de l'état fondamental. Cette question de la N -représentabilité qui peut paraître absurde n'est cependant pas évidente. En fait, on ne connaît pas la réponse pour γ_2 . En ce qui concerne γ_1 il a été montré par Gilbert ² et Lieb ³ qu'une densité totale respectant les conditions suivantes sera N -représentable.

$$\gamma(\vec{r}; \vec{r}) \geq 0 \quad \int \gamma(\vec{r}; \vec{r}) d\vec{r} = N \quad \int \left| \vec{\nabla}_{\vec{r}} \sqrt{\gamma(\vec{r}; \vec{r})} \right|^2 d\vec{r} < +\infty \quad (\text{II.57})$$

L'objectif de la théorie de la fonctionnelle de la densité est donc de proposer une théorie aussi exacte que possible permettant de déterminer l'état fondamental d'un système en utilisant uniquement la densité $n(\vec{r}) = \gamma_1(\vec{r}; \vec{r})$ de ce dernier. Nous voyons immédiatement l'intérêt d'une telle théorie puisque l'ensemble de minimisation porte sur l'ensemble des fonctions de trois variables uniquement, alors que la recherche de la fonction d'onde portait sur l'ensemble des fonctions de $(3 + 1)N$ variables.

II.2.1 Les théorèmes fondateurs

Posons tout d'abord un certain nombre de notations usuelles. Nous noterons

$$n(\vec{r}) = \gamma_1(\vec{r}; \vec{r}) \quad \text{densité totale ou densité du système} \quad (\text{II.58})$$

$$n^\sigma(\vec{r}) = \gamma_1^{\sigma, \sigma}(\vec{r}; \vec{r}) \quad \text{densité de spin } \sigma \text{ du système} \quad (\text{II.59})$$

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \vec{\nabla}_{\vec{r}_i}^2 \quad \text{opérateur énergie cinétique} \quad (\text{II.60})$$

$$\hat{v}_{ext}(\vec{r}) = -\sum_{n=1}^{No} \frac{Z_n}{|\vec{R}_n - \vec{r}|} \quad \text{potentiel extérieur (des noyaux)} \quad (\text{II.61})$$

$$\hat{v}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{i-1} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \text{interaction électron-électron} \quad (\text{II.62})$$

Remarquons de plus que l'état fondamental d'un système particulier n'est défini que par deux choses

- le nombre d'électrons N du système,
- le potentiel extérieur c'est-à-dire le potentiel d'attraction créé par les noyaux $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$, lequel ne dépend que de l'ensemble des charges nucléaires et des positions $\{Z_n, \vec{R}_n, n = 1 \dots No\}$

Théorème II.13 Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Si $n(\vec{r})$ est la densité d'un système alors il existe un seul potentiel $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$ (à une constante près) qui peut réaliser $n(\vec{r})$. De même pour un potentiel $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$ défini à une constante près, il existe une seule densité $n(\vec{r})$ associée.

²T.L. Gilbert, Phys. Rev. **B 12**, 2111 (1975).

³E.H. Lieb, Int. J. Quantum Chem. **24**, 243 (1983).

Démonstration

Si $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$ est un potentiel extérieur alors l'Hamiltonien du système est parfaitement défini

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_{i=1}^N \hat{v}_{ext}(\vec{r}_i) + \hat{v}_{ee}$$

et par conséquent la fonction d'onde de l'état fondamental Ψ_0 du système à N particules associé à ce potentiel est parfaitement définie. Il en résulte immédiatement que $n(\vec{r})$ est parfaitement défini.

La réciproque n'est guère plus difficile dans le cas d'un système non-dégénéré. Elle se démontre par l'absurde. En effet, supposons sur $n(\vec{r})$ soit la densité d'un système à N particules non-dégénéré et supposons que deux potentiels extérieurs $\hat{v}_{ext\ 1}(\vec{r})$ et $\hat{v}_{ext\ 2}(\vec{r})$ donnent la même densité. A chacun de ces deux potentiels sont associées de manière unique deux fonctions d'onde pour l'état fondamental Ψ_1 et Ψ_2 qui donnent toutes les deux la même densité :

$$\begin{aligned} \hat{v}_{ext\ 1}(\vec{r}) &\longrightarrow \hat{H}_1 \longrightarrow \Psi_1 \longrightarrow n(\vec{r}) \\ \hat{v}_{ext\ 2}(\vec{r}) &\longrightarrow \hat{H}_2 \longrightarrow \Psi_2 \longrightarrow n(\vec{r}) \end{aligned}$$

Nous avons alors

$$\begin{aligned} \langle \Psi_1 | \hat{H}_2 | \Psi_1 \rangle &= \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 + \sum_{i=1}^N (\hat{v}_{ext\ 2}(\vec{r}_i) - \hat{v}_{ext\ 1}(\vec{r}_i)) | \Psi_1 \rangle \\ &= E_1 + \int (v_{ext\ 2}(\vec{r}) - v_{ext\ 1}(\vec{r})) n(\vec{r}) d\vec{r} \\ &> E_2 \quad \text{principe variationnel} \end{aligned}$$

puisque Ψ_2 est l'état fondamental de H_2 .

De même on montre que

$$\begin{aligned} \langle \Psi_2 | \hat{H}_1 | \Psi_2 \rangle &= E_2 - \int (v_{ext\ 2}(\vec{r}) - v_{ext\ 1}(\vec{r})) n(\vec{r}) d\vec{r} \\ &> E_1 \end{aligned}$$

par conséquent nous avons

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2$$

ce qui est impossible

Ainsi la densité $n(\vec{r})$ définit de manière unique le potentiel des noyaux et le nombre de particules $N = \int n(\vec{r}) d\vec{r}$, c'est-à-dire le Hamiltonien et le nombre de particules. L'énergie de l'état fondamental est donc une fonctionnelle de la densité. On peut donc écrire

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E[n] = \int v_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[n] \quad (\text{II.63})$$

$$\text{avec } F_{HK}[n] = T[n] + v_{ee}[n] \quad (\text{II.64})$$

où $F_{HK}[n]$ est une fonctionnelle universelle de la densité puisqu'elle ne dépend pas du potentiel extérieur. $T[n]$ et $v_{ee}[n]$ sont respectivement les fonctionnelles associées à l'énergie cinétique et à l'interaction électron-électron. Le seul problème est que l'on ne connaît pas $F_{HK}[n]$ et qu'il est très difficile de trouver des manières

rigoureuses et systématique d'en concevoir des approximations.

Théorème II.14 Théorème variationnel pour la fonctionnelle de la densité

Second théorème de Hohenberg et Kohn

La densité $n(\vec{r})$ associée à l'état fondamental d'un système de N particules est la densité N -représentable qui donne l'énergie minimale.

Démonstration

Soit une densité N -représentable : $n(\vec{r})$ définit un potentiel extérieur unique $v_{ext}(\vec{r})$, c'est-à-dire un Hamiltonien unique $\hat{H}$ et donc une fonction d'onde unique Ψ pour l'état fondamental de ce dernier. Toute autre densité N -représentable : $n'(\vec{r})$ sera associée à un autre potentiel et à une autre fonction d'onde Ψ' . Le principe variationnel sur les fonctions d'onde nous dit que

$$\begin{aligned}\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle &= E[n] \\ &\leq \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = E[n']\end{aligned}$$

Ce principe variationnel conduit à une procédure de minimisation pour la recherche de l'énergie de l'état fondamental. En effet, il est équivalent à la minimisation d'un Lagrangien suivant sur l'ensemble des densités N -représentables

$$\mathcal{L} = E[n] - \mu \left(\int n(\vec{r}) d\vec{r} - N \right) \quad (\text{II.65})$$

où μ est le potentiel chimique du système. μ assure la conservation du nombre de particules. Cela nous conduit à l'équation

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial n(\vec{r})} = \frac{\partial}{\partial n(\vec{r})} \left[E[n'] - \mu \left(\int n(\vec{r}) d\vec{r} - N \right) \right] = 0 \quad (\text{II.66})$$

$$\iff v_{ext}(\vec{r}) + \frac{\partial F_{HK}}{\partial n(\vec{r})} = \mu \quad (\text{II.67})$$

La minimisation ci-dessus sur l'ensemble des densités N -représentables peut aussi s'exprimer sous forme d'une procédure de recherche de l'énergie de l'état fondamental, où la N -représentabilité de la densité est remplacée par la division de la minimisation en deux parties : une sur les densités et une sur les fonctions d'onde à N électrons donnant cette densité. Cette procédure en deux parties assure donc automatiquement la N -représentabilité.

$$E_0 = \min_{\Psi} \left\langle \Psi \left| \hat{T} + \hat{v}_{ee} + \sum_{i=1}^N \hat{v}_{ext}(\vec{r}_i) \right| \Psi \right\rangle \quad (\text{II.68})$$

$$= \min_n \left[\min_{\Psi \rightarrow n} \left\langle \Psi \left| \hat{T} + \hat{v}_{ee} + \sum_{i=1}^N \hat{v}_{ext}(\vec{r}_i) \right| \Psi \right\rangle \right] \quad (\text{II.69})$$

$$= \min_n \left[\int v_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{v}_{ee} | \Psi \rangle \right] \quad (\text{II.70})$$

Il y a eu de nombreux travaux pour trouver une expression raisonnable de la fonctionnelle $F_{HK}[n]$ et donc de la fonctionnelle de l'énergie cinétique $T[n]$ et de la fonctionnelle de l'interaction électron-électron $v_{ee}[n]$

(Thomas, Fermi, Slater, Dirac, etc.). En fait même en ce qui concerne l'opérateur énergie cinétique $\hat{T}$ qui est pourtant un opérateur mono-électronique, il n'est pas si aisé de trouver la fonctionnelle de la densité $T[n]$ puisque si il existe une fonctionnelle simple de l'opérateur densité $\gamma_1(\vec{r}, \vec{r}')$ (cf equation II.53) sa traduction uniquement en fonction de la densité $n(\vec{r}) = \gamma_1(\vec{r}, \vec{r})$ est loin d'être évidente. Historiquement, même si le principe de la fonctionnelle de la densité est connu depuis longtemps, toutes les applications pratiques ont échouées dans un premier temps sur l'impossibilité de trouver une fonctionnelle raisonnable même pour l'énergie cinétique.

II.2.2 L'approche de Kohn et Sham

La théorie de la fonctionnelle de la densité a en fait franchi ce pas grâce à l'approche de Kohn et Sham. Cette approche a en effet permis d'obtenir une approximation raisonnable de la fonctionnelle $T[n]$ pour la plupart des systèmes.

Elle consiste à introduire un système fictif d'électrons non-interagissants, soumis à un potentiel extérieur effectif $\hat{v}^{eff}(\vec{r})$, qui engendre la même densité $n(\vec{r})$ que le système réel. Un tel système est décrit par une fonction d'onde réduite à un seul déterminant de Slater et il est donc aisé de calculer son énergie cinétique par la fonctionnelle usuelle de l'équation II.53. En effet si

$$\Psi_{KS} = \left| \prod_{i=1}^N \psi_{i,s_i} \right\rangle \quad (\text{II.71})$$

(avec ϕ_i partie d'espace des spin-orbitales ψ_{i,s_i}) décrit le système fictif alors la densité du système réel peut s'écrire

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \int |\psi_{i,s_i}(\vec{r}, \sigma)|^2 d\sigma = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.72})$$

et la fonctionnelle $T[n]$ décrivant l'énergie cinétique du système réel peut être approchée par la fonctionnelle exacte décrivant l'énergie cinétique du système fictif, $T_{KS}[n]$

$$T_{KS}[n] = -\frac{1}{2} \int \vec{\nabla}_{\vec{r}}^2 \gamma_1(\vec{r}'; \vec{r}) \Big|_{\vec{r}'=\vec{r}} d\vec{r} \quad (\text{II.73})$$

$$\text{avec } \gamma_1(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{i=1}^N \int \psi_{i,s_i}^\dagger(\vec{r}, \sigma) \psi_{i,s_i}(\vec{r}', \sigma) d\sigma = \sum_{i=1}^N \phi_i^\dagger(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}') \quad (\text{II.74})$$

Ainsi, par l'intermédiaire de Ψ_{KS} il a été possible d'obtenir une approximation de la fonctionnelle $T[n]$ qui s'est révélée suffisamment raisonnable dans la plupart des systèmes pour donner lieu à une utilisation pratique.

Notons cependant que même si $n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2$ donnait la densité exacte, il n'y aurait aucune raison (et ce n'est en général pas vrai) pour que $\gamma_1(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{i=1}^N \phi_i^\dagger(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}')$ corresponde à l'opérateur densité exact et donc que l'approximation de $T[n]$ donnée par

$$T[n] \simeq T_{KS}[n] = -\frac{1}{2} \int \vec{\nabla}_{\vec{r}}^2 \gamma_1(\vec{r}'; \vec{r}) \Big|_{\vec{r}'=\vec{r}} d\vec{r} \quad (\text{II.75})$$

corresponde à l'énergie cinétique exacte du système recherché. On peut s'attendre cependant à ce qu'elle n'en soit pas trop éloignée dans la plupart des cas, affirmation qui s'est révélée exacte en pratique.

Intéressons nous à présent à la fonctionnelle exacte donnée dans les équations II.53 et plus particulièrement II.54. Elle est fonction de l'opérateur densité à une particule et de l'opérateur densité de corrélation de deux particules. Nous pouvons donc l'écrire en suivant la décomposition faite en II.54 et en utilisant l'approximation Kohn-Sham de l'énergie cinétique comme

$$E[n] = T_{KS}[n] + \int v_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r}_1) n(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[n, \varsigma] \quad (\text{II.76})$$

$$\begin{aligned} \text{où } E_{xc}[n, \varsigma] &= T[n] - T_{KS}[n] - \frac{1}{2} \sum_{\sigma=\pm 1/2} \iint \frac{\gamma_1^{\sigma,\sigma}(\vec{r}_1; \vec{r}_2) \gamma_1^{\sigma,\sigma}(\vec{r}_2; \vec{r}_1)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &+ \iint \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \tilde{\gamma}_2(\vec{r}_1', \vec{r}_2'; \vec{r}_1, \vec{r}_2) \Big|_{\vec{r}_1'=\vec{r}_1, \vec{r}_2'=\vec{r}_2} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \end{aligned} \quad (\text{II.77})$$

$$\begin{aligned} &= T[n] - T_{KS}[n] - \frac{1}{2} \sum_{\eta=\pm 1} \iint \frac{(\gamma_1(\vec{r}_1; \vec{r}_2) + \eta \varsigma_1(\vec{r}_1; \vec{r}_2)) (\gamma_1(\vec{r}_2; \vec{r}_1) + \eta \varsigma_1(\vec{r}_2; \vec{r}_1))}{4|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &+ \iint \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \tilde{\gamma}_2(\vec{r}_1', \vec{r}_2'; \vec{r}_1, \vec{r}_2) \Big|_{\vec{r}_1'=\vec{r}_1, \vec{r}_2'=\vec{r}_2} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \end{aligned} \quad (\text{II.78})$$

Nous voyons immédiatement que nous avons caché toute la difficulté du problème dans la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[n]$. En effet, elle comprend

- la différence entre l'énergie cinétique du système réel et celle du système fictif,
- l'énergie d'échange due à l'antisymétrie de la fonction d'onde,
- l'énergie de corrélation électronique portée par la densité de corrélation à deux particules.

Nous allons maintenant remplacer le problème de minimisation tel qu'exprimé dans l'équation II.70 par un problème aux valeurs propres sur un Hamiltonien effectif mono-électronique. Ceci nous permettra d'obtenir une évaluation du déterminant de Slater décrivant le système fictif.

Définition II.7 Définissons le potentiel d'échange-corrélation $\mathcal{V}_{xc}$ et la densité d'échange-corrélation par particule $\mathcal{E}_{xc}$. La densité d'échange-corrélation est définie comme suit :

$$E_{xc} = \int n(\vec{r}) \mathcal{E}_{xc}(n^\alpha(\vec{r}), n^\beta(\vec{r})) d\vec{r} \quad (\text{II.79})$$

$\mathcal{V}_{xc}$ est la dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation par rapport à la densité totale $n(\vec{r})$.

$$\hat{\mathcal{V}}_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\vec{r})} \quad (\text{II.80})$$

$$= \mathcal{E}_{xc} + n(\vec{r}) \frac{\delta \mathcal{E}_{xc}}{\delta n} \quad (\text{II.81})$$

La fonctionnelle de l'énergie II.76 peut être réécrite en fonction des spin-orbitales de Kohn-Sham

$$E[n] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \psi_{i,s_i}^\dagger(\vec{r}, \sigma) \left[\nabla_{\vec{r}}^2 \psi_{i,s_i}(\vec{r}, \sigma) \right] d\sigma d\vec{r} + \sum_{i=1}^N \int v_{ext}(\vec{r}) |\psi_{i,s_i}(\vec{r}, \sigma)|^2 d\sigma d\vec{r} \\ + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \mathcal{V}_{Hartree}(\vec{r}) |\psi_{i,s_i}(\vec{r}, \sigma)|^2 d\sigma d\vec{r} + \sum_{i=1}^N \int \mathcal{E}_{xc}(\vec{r}, \sigma) |\psi_{i,s_i}(\vec{r}, \sigma)|^2 d\sigma d\vec{r} \quad (\text{II.82})$$

$$\text{avec } \mathcal{V}_{Hartree}(\vec{r}) = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (\text{II.83})$$

La fonctionnelle $E[n]$ peut donc être écrite comme la minimisation d'une somme d'opérateurs mono-électroniques et par conséquent peut être remplacée par l'équation aux valeurs propres suivante pour les (spin-)orbitales de Kohn-Sham.

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 + \hat{v}_{ext}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \hat{\mathcal{V}}_{Hartree}(\vec{r}) + \hat{\mathcal{V}}_{xc}(\vec{r}, \sigma) \right\} \psi_{i,s_i}(\vec{r}, \sigma) = \varepsilon_i \psi_{i,s_i}(\vec{r}, \sigma) \quad (\text{II.84})$$

Toute la difficulté réside maintenant dans le fait de trouver une expression du potentiel d'échange corrélation. A ce jour, il n'est toujours pas connu et plus important il n'existe aucune méthode systématique d'approximations successives de $\mathcal{V}_{xc}$. Il existe cependant différentes propositions de potentiels effectifs qui ont fait leurs preuves dans un certains nombre de systèmes.

Une autre question qu'il est important de soulever est : *étant donnée la densité de l'état fondamental pour un système de N électrons, est-il toujours possible de reproduire cette densité par la densité de l'état fondamental d'un système fictif de N électrons non interagissants ?*

La réponse n'est pas connue à ce jour pour le cas général. Il est cependant possible de prouver l'existence d'un tel système fictif dans une certain nombre de cas comme le gaz homogène d'électrons, et de petites variations par rapport à celui-ci ou pour les systèmes à deux électrons. Néanmoins, l'existence d'un tel système fictif est la base des méthodes de fonctionnelle de la densité utilisée aujourd'hui.

Un autre point important est de savoir quelles propriétés du système peuvent être déduites de la théorie de Kohn-Sham si la fonctionnelle d'échange-corrélation était connue exactement (et s'il existe un système fictif non-interagissant donnant la densité de l'état fondamental). Dans l'absolu, toutes les informations sur le système sont potentiellement contenues dans la densité, puisque celle-ci définit l'Hamiltonien qui définit lui-même l'ensemble du spectre et des états propres associés. Cela ne répond cependant pas de manière pratique à notre question. En effet, dans les équations de Kohn et Sham seules la densité de l'état fondamental et son énergie sont données correctement. Il est cependant possible d'obtenir correctement d'autres quantités à partir de la théorie de Kohn-Sham.

Densité de spin, ζ : correcte

La densité de spin est correctement obtenue à la condition que le potentiel d'échange corrélation soit dérivé en fonction du spin (cf. équation II.80) et non uniquement en fonction de la densité de charge.

Charge statique et susceptibilités : correctes

Les susceptibilités statiques et dérivées secondes de l'énergie sont données correctement par la variation des équations de Kohn-Sham en fonction d'un champ extérieur appliqué.

Polarisation macroscopique : inexacte

On sait depuis longtemps que pour déterminer la polarisation il est nécessaire d'avoir la phase de la fonction d'onde laquelle n'est pas donnée directement par les orbitales de Kohn-Sham.

Surface de Fermi : inexacte

A cause de l'utilisation dans les fonctionnelles d'un potentiel d'échange-corrélation local.

Transition de Mott inexacte

Les énergies des orbitales de Kohn-Sham ne correspondent ni au spectre d'ionisation, ni au spectre des excitations. Il n'est donc pas possible de prédire le caractère métal-isolant d'un composé à partir du spectre des orbitales de Kohn-Sham.

Potentiel d'ionisation correct

La seule énergie orbitalaire à laquelle il est possible d'attribuer une signification physique sans équivoque est celle de la dernière orbitale occupée car dans les systèmes finis c'est elle qui détermine la queue de la densité très loin du système et que la densité est supposée correcte.

II.2.3 Les fonctionnelles d'échange-corrélation

Dans cette partie du cours nous allons expliciter quelques fonctionnelles d'échange-corrélation parmi les plus usuelles.

LDA/LSDA

L'approximation la plus répandue en physique (beaucoup moins vrai dans la communauté des chimistes) est l'approximation historique du potentiel d'échange-corrélation par un potentiel local ne dépendant que de la densité totale $n(\vec{r})$ en un point $\vec{r}$. Cette approximation est appelée Local Density Approximation ou LDA. Sa version plus générale où la dépendance en spin a été réintroduite est appelée LSDA ou Local Spin density Approximation. Cette approximation est issue d'un calcul sur le gaz homogène d'électrons interagissants. En effet, dans le cas d'un gaz homogène il est connu que les effets de l'échange et de la corrélation ont un caractère local. Le potentiel utilisé est issu d'un calcul précis par la méthode Monte-Carlo Quantique du gaz homogène d'électrons interagissants, gaz de densité constante $n(\vec{r}) = n_0$. Pour le gaz d'électrons homogène, il est possible d'obtenir une expression analytique des fonctionnelles de l'énergie cinétique, et d'échange. Le terme de corrélation est quand à lui fitté par une fonction analytique de n_0 sur les valeurs numériques du calcul Monte-Carlo.

Les fits les plus usuels sont ceux de Perdew et Zunger (PZ) ou de Vosko, Wilkes et Nusiar (VWN).

GGA

D'après ce que nous avons vu dans précédemment nous savons que le potentiel d'échange-corrélation ou de manière équivalente la densité d'énergie d'échange-corrélation ne peut pas être purement locale. Par exemple, l'expression de l'échange en un point $\vec{r}$ dépend de ce qu'il se passe en tout autre point du système. L'expression

purement locale de la LDA ou LSDA présente donc des limites. Différentes fonctionnelles ont été proposées qui ont tenté d'améliorer la fonctionnelle d'échange-corrélation par l'introduction d'un terme non strictement local sous forme d'un gradient de la densité. Ce sont les fonctionnelles dites GGA pour Generalized Gradient Approximation. Parmi les plus connues se trouve les fonctionnelles PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof 96) et PW 91 (Perdew-Wang 91).

Non-localité et self-interaction

Nous avons vu que l'un des problèmes est que la fonctionnelle d'échange exacte est non-locale alors que la plupart des approximations proposées supposent une fonctionnelle essentiellement locale. La fonctionnelle d'échange exacte est connue (cf. équation II.55) en fonction des opérateurs densité. Même si ces derniers ne sont pas connus exactement il est possible de les approcher par les opérateurs densité associés au système fictif (comme cela est fait pour l'énergie cinétique). Il est possible d'utiliser cette fonctionnelle (dite d'échange exact) pour la partie d'échange. Cela est fait, au moins en partie, dans certaines méthodes. Le prix à payer est que l'algorithme de minimisation est en N^3 pour une méthode locale comme la LDA ou la GGA et en N^4 pour une méthode faisant intervenir l'échange exact.

Un autre problème important est le problème de la "self-energy". En effet, nous avons vu que dans l'expression de l'énergie de Hartree

$$\int n(\vec{r}) \mathcal{V}_{Hartree}(\vec{r}) d\vec{r} = \iint \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' d\vec{r}$$

la répulsion entre deux électrons dans la même orbitale, $\sum_{i=1}^N V_{ii}$, est prise en compte. Ce terme doit s'annuler exactement avec un terme de la partie d'échange $\sum_{i=1}^N J_{ii}$. Dans la plupart des fonctionnelles utilisées aujourd'hui, cette compensation n'est pas faite correctement puisque la partie d'échange n'est pas calculée correctement. Dans les systèmes où les orbitales ont une grande extension spatiale les intégrales $J_{ii} = V_{ii}$ restent relativement faibles, mais dès que des orbitales sont plus localisées (par exemple dans les molécules et atomes) ce n'est plus le cas et cette non annulation pose problème.

Les méthodes dites SIC pour Self-Interaction Corrections tentent de corriger ce problème.

Les méthodes hybrides

Les méthodes hybrides combinent un potentiel d'échange corrélation de type LDA ou GGA standard avec le potentiel Hartree-Fock de Coulomb et d'échange (cf. équation II.55) associé au déterminant de Kohn-Sham. Ces fonctionnelles sont celles qui donnent les meilleurs résultats numériques en terme énergétique. Elles sont les plus utilisées en chimie quantique et physique moléculaire, beaucoup moins en physique du solide à cause de la plus grande complexité à calculer le potentiel de Hartree-Fock. En effet, celui-ci est orbital dépendant et non local. Son calcul en outre de varier en N^4 au lieu de N^3 pour les fonctionnelles locales, implique des problèmes techniques difficiles d'équilibre entre les sommations des différentes séries infinies (Coulomb, échange, énergie cinétique, etc.). Les formes les plus utilisées de ces fonctionnelles mélange la fonctionnelle

d'échange Hartree-Fock, celle de l'échange local de Becke et une fonctionnelle de corrélation.

$$\mathcal{E}_{xc} = \mathcal{E}_{xc}^{LDA} + a_0(\mathcal{E}_x^{HF} - \mathcal{E}_x^{LDA}) + a_x(\mathcal{E}_x^{GGA} - \mathcal{E}_x^{LDA}) + a_c(\mathcal{E}_c^{GGA} - \mathcal{E}_c^{LDA}) \quad (\text{II.85})$$

avec $\mathcal{E}_{xc}^{LDA}$ fonctionnelle échange-corrélation LDA (II.86)

$\mathcal{E}_x^{LDA}$ fonctionnelle d'échange LDA (II.87)

$\mathcal{E}_c^{LDA}$ fonctionnelle de corrélation LDA (II.88)

$\mathcal{E}_x^{HF}$ fonctionnelle d'échange HF (II.89)

$\mathcal{E}_x^{GGA}$ fonctionnelle d'échange GGA (II.90)

$\mathcal{E}_c^{GGA}$ fonctionnelle de corrélation GGA (II.91)

La méthode la plus performante B3LYP utilise la fonctionnelle GGA d'échange de Becke et la fonctionnelle GGA de corrélation de LYP (Lee, Yang, et Parr). Les coefficients de mélange a_0 , a_x et a_c sont optimisés sur un jeu de plusieurs centaines de molécules choisis pour représenter l'essentiel des problèmes.

$$a_0 = 0.20 \quad a_x = 0.72 \quad a_c = 0.81$$

II.2.4 Les bases de calcul

Outre le choix de la fonctionnelle, l'autre point important lorsque l'on fait un calcul de fonctionnelle de la densité (DFT) est le choix de la base de projection de l'Hamiltonien. En effet, on ne sait en général résoudre les équations aux valeurs propres de l'Hamiltonien de Kohn-Sham que dans le cadre d'un espace de dimension finie.

Divers choix de bases sont possible et différents programmes DFT utilisent différentes bases.

Dans les systèmes finis le choix de base le plus commun est le choix LCAO avec des orbitales gaussiennes. Cela signifie que l'on prend pour base un ensemble de fonctions atomiques, à chaque atome étant associé un jeu d'orbitales centrées sur celui-ci, de partie radiale une fonction de type gaussien $r^l \exp -\alpha r^2$ et de partie angulaire les harmoniques sphériques réelles $S_{lm}(\theta, \varphi)$. Ce type de base a pour avantages

- la facilité pour traiter les orbitales interne des atomes,
- la croissance linéaire de la taille de la base en fonction du nombre d'atomes, et petitesse de la taille de la base en général,
- la facilité de calcul des intégrales de l'Hamiltonien de Kohn-Sham sur une base de gaussiennes et en particulier la facilité pour calculer les intégrales d'échange non local.

Dans les systèmes infinis de périodiques, bien que des programmes en base LCAO existent (CRYSTAL, SIESTA), les bases les plus usuelles sont les bases d'ondes planes. Cette méthode présentent certains avantage comme

- le nombre constant de fonctions de base quel que soit le nombre d'atomes

- la facilité de choix d'une troncature pour la base : un seul critère celui de la fréquence (ou de l'énergie) des ondes planes, et de l'étude de la convergence en fonction de la taille de la base
- facilité de calcul des intégrales de l'Hamiltonien ne dépendant que de la densité.

Ses inconvénients sont essentiellement liés

- à la taille de la base qui doit toujours être très grande quel que soit le système,
- au traitement des systèmes finis qui ne peuvent être calculés en temps que tels,
- au traitement des orbitales localisée et entre autre les orbitales de cœur des atomes,
- à la difficulté d'implémenter des effets comme l'échange exact : toutes les intégrales contribuent, pas de coupure possible, etc.

D'autres codes travaillent directement sur des grilles numériques, soit dans l'espace réel, soit dans l'espace réciproque. Les difficultés principales de ce type de méthode consistent en le respect de la symétrie spatiale du système.

Enfin, de nouveaux développements sont actuellement en cours pour utiliser des bases d'ondelettes : ondes planes assorties d'un enveloppe type gaussien localisant les fonctions de base dans l'espace réel. Ce type de base cherche à cumuler les avantages des bases locales et des ondes planes.

Chapter III

Au delà de la fonctionnelle de la densité pour le problème électronique

La théorie de la fonctionnelle de la densité a remporté un immense succès depuis une vingtaine d'années. Elle constitue aujourd'hui le standard de calcul pour les structures électroniques. Nous avons cependant vu en filigrane un certain nombre de problèmes posés par cette théorie et un certain nombre de questions face auxquelles elle rencontrait des difficultés.

Parmi ces problèmes citons les questions suivantes.

- Que faire dans les cas où la fonctionnelle de la densité ne fonctionne pas correctement comme dans les systèmes fortement corrélés ou les liaisons inter-moléculaires. Le cas de la forte corrélation se présente dans les réactions chimiques : dissociation de liaisons, intermédiaires de réactions, etc., mais aussi dans les systèmes impliquant des orbitales d ou f comme les oxydes de métaux de transition ou les systèmes impliquant des atomes lourds, du magnétisme localisé, etc. Celui des liaisons inter-moléculaires dans tous les systèmes à liaisons faibles essentiellement dues aux effets de corrélations (champ moyen non lié) comme dans les liaisons de van der Waals, liaisons hydrogène etc. Le gros problème rencontré pour ces systèmes est qu'il n'existe pas de stratégie permettant d'améliorer les fonctionnelles existantes et ni de méthode s'affranchissant de l'approximation de Kohn-Sham (laquelle recèle des problèmes implicites liés au caractère mono-déterminantal) qui soit actuellement satisfaisante, malgré un certain nombre de travaux en cours.
- Que faire pour le calcul des états excités. En effet, tout comme la méthode champ moyen, la fonctionnelle de la densité a été faite essentiellement pour l'état fondamental. Même si nous voyons qu'il est possible de l'utiliser pour l'état fondamental de chaque représentation irréductible tant du groupe de symétrie d'espace que de spin ou de moment angulaire du système, que faire pour les états excités qui ne sont pas les plus bas de leur symétrie.
- Que faire enfin si la DFT nous donne une description raisonnable de l'état recherché, mais que nous voulons augmenter la qualité de la description.

Dans les cas où la DFT ne parvient pas à décrire de manière satisfaisante l'état fondamental, ou si nous voulons plus de précision que ce qu'elle peut nous offrir, il faut se résoudre à utiliser des méthodes entièrement différentes pour accéder à une description correcte tant de l'état fondamental que des états excités. Nous décrirons dans ce chapitre différentes méthodes entrant dans ce cadre dont la méthode perturbative et la méthode variationnelle d'interaction de configurations (IC).

En ce qui concerne les états excités, dans les cas où l'état fondamental est bien représenté par la DFT, une théorie dérivée de la fonctionnelle de la densité et de la théorie de la réponse linéaire permet d'accéder aux états excités ou plutôt aux fonctions de réponses du système sous une perturbation extérieure. Il s'agit de la Time Dependent Density Functional Theory ou TDDFT. Cette théorie permet d'accéder aux modifications de la densité induites dans le système par la perturbation. On peut ensuite obtenir la polarisation induite, le tenseur diélectrique, les spectres absorption, etc.

III.1 Interaction de configurations et méthodes reliées

Nous allons commencer par la méthode d'interaction de configurations car elle est conceptuellement la plus simple et permet d'accéder tant aux états fondamentaux qu'aux états excités.

La méthode consiste à reprendre l'Hamiltonien de Born-Oppenheimer et à tenter de la diagonaliser dans une base de dimension finie. Pourvu que la base soit bien choisie nous voyons que nous devrions pouvoir obtenir dans tous les cas une bonne approximation tant de l'état fondamental d'un système que d'un certain nombre de ses états excités, indépendamment du fait qu'ils soient les plus bas de leur symétrie. Tout le problème réside par conséquent dans le choix de la base de fonctions à N électrons dans lequel diagonaliser l'Hamiltonien.

III.1.1 Quelques notions de base

LCAO

Les méthodes d'interaction de configurations sont toutes basées sur l'approximation LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) qui consiste à utiliser comme base d'orbitales de l'espace à N électrons et No atomes, une base d'orbitales atomiques.

$$\{\forall n = 1 \dots No, \chi_{i_n}(\vec{r} - \vec{R}_n) S_{l,m}(\theta, \varphi), i_n = 1 \dots N_{\alpha}(n)\} \quad (\text{III.1})$$

où $N_{\alpha}(n)$ est le nombre d'orbitales atomiques χ_{i_n} associées à l'atome n .

En effet, une base définie pour chaque atome de manière à reproduire correctement l'état fondamental et les premiers états excités tant de l'atome neutre que de ses ions (positifs et négatifs) les plus courants (c'est-à-dire ceux qui peuvent contribuer à l'état d'un atome dans un système plus grand) devrait être à même de concentrer l'information nécessaire à la description de l'atome dans le système plus grand dans son état fondamental et ses premiers états excités. On notera $n\zeta$ une base qui offrira pour chaque orbitale occupée de chaque atome n degrés de liberté, c'est-à-dire n fonctions de base. On pourra rajouter à ces fonctions des orbitales de polarisation de nombre quantique atomique L supérieur et des fonctions de corrélation spécifiquement définies pour permettre de bien reproduire les effets de corrélation sur l'atome. Définir des bases atomiques est un travail à part entière

que mènent différents groupes de recherche de part le monde et tout comme dans les calculs DFT en bases atomiques on utilise en général des bases issues de bases de données déjà définies.

Pour des raisons techniques de calcul des intégrales de l'Hamiltonien, il est d'usage d'utiliser des orbitales atomiques de la partie radiale gaussienne.

$$\chi_{in}(|\vec{r} - \vec{R}_n|) = \sum_{a=1}^{A_a} c_a e^{-\alpha_a |\vec{r} - \vec{R}_n|^2} \quad (\text{III.2})$$

En effet, même si les orbitales gaussiennes ont une décroissance trop rapide ($1/r^2$ au lieu de $1/r$) à longue distance du système et qu'elles n'ont pas les bonnes propriétés du point de vue de la dérivée discontinue au niveau du noyau, les avantages numériques dus aux propriétés des gaussiennes l'emportent largement sur les inconvénients. Tout d'abord ils sont à relativiser, le problème de comportement à l'infini n'existe pas dans les systèmes infinis, le problème de discontinuité de la dérivée au noyau n'existe que pour les orbitales $1s$, et ensuite ils peuvent être compensés par l'utilisation d'une combinaison linéaire de plusieurs gaussiennes. Même si une combinaison linéaire de gaussiennes ne donnera jamais un comportement asymptotique en $1/r$ à l'infini, les parties de la fonction d'onde très éloignées du système ne comportent guère d'énergie et n'apportent rien aux calculs de propriétés. Pour toutes les parties dans $\mathbb{R}^3$ qui contribuent à une propriété recherchée il est possible de rajouter suffisamment de fonctions gaussiennes pour mimer le comportement correct. En ce qui concerne le comportement au niveau du noyau, une combinaison linéaire d'un grand nombre de gaussiennes de grand exposant permet de mimer suffisamment le comportement au noyau pour que l'erreur soit minimale. De plus les orbitales $1s$, mis à part pour les atomes de la première ligne du tableau périodique, sont très profondes et très peu modifiées par la présence d'autres atomes autour. Une base atomique bien optimisée sur l'atome (typiquement au moins ~ 10 gaussiennes) donnera donc un résultat correct.

Base de déterminants

Une fois la base d'orbitales atomiques définie, il est possible de construire une base de déterminants de Slater à partir de celle-ci. Nous voyons que la taille de l'espace de déterminants de Slater ainsi construit est très vite prohibitive. En effet elle croît comme

$$C_{norb}^{N_\alpha} C_{norb}^{N_\beta}$$

où $norb$ est la dimension de la base d'orbitales atomiques.

Pour la molécule d'hydrogène, une base standard $3\zeta + 2p$ donc avec 3 orbitales s et 2 orbitales p par atome, soit $2(3 \times 1(s) + 2 \times 3(p)) = 18$ orbitales et 2 électrons, nous avons un petit espace de déterminants de 324 qui peut être aisément diagonalisé. Ce nombre croît cependant exponentiellement en fonction du nombre d'électrons. Ainsi pour la molécule d'éthylène C_2H_4 qui a seulement 18 électrons et une base de même qualité, c'est-à-dire de $2(2 \times 3 \times 1(s) + 3 \times 3(p) + 2 \times 5(d)) + 4 \times 18 = 122$ orbitales, nous avons un nombre de déterminants associés de $1,49 \times 10^{26}$; bien au delà des plus grandes diagonalisations accessibles qui sont de l'ordre du milliard (10^9) de déterminants.

La question qu'il se pose est donc de réduire encore la taille de l'espace à diagonaliser. Il n'est pas raisonnable de réduire la base d'orbitales atomiques car il faut décrire correctement l'ensemble des électrons. Il faut donc trouver une troncature directement dans l'espace des déterminants. Nous avons vu que la plupart des systèmes pouvaient être décrits de manière au moins qualitative par un déterminant de Slater. Dans la plupart des systèmes où ce n'est pas le cas, il est alors possible d'accéder à une telle description à l'aide d'une combinaison linéaire de quelques déterminants de Slater. Ceci est vrai tant pour les états fondamentaux que

pour les états excités. Il reste une petite classe de systèmes avec un très grand nombre (voire infini) d'électrons fortement corrélés pour lesquels même une description qualitative de la fonction d'onde nécessite très grand nombre (voire un nombre infini) de déterminants de Slater. Une description raisonnable de tels systèmes reste aujourd'hui encore hors de portée de toutes les méthodes ab initio et nous ne les considérerons pas dans ce cours.

III.1.2 CI, MRCI

Propriété III.1 Si l'état fondamental d'un système est qualitativement bien décrit par une fonction d'onde Ψ_0 (dite fonction d'onde de référence) pouvant être constituée d'un seul ou d'une combinaison linéaire de déterminants, alors il est possible d'améliorer de manière continue la description de l'état en diagonalisant les espaces d'excitations successives sur Ψ_0 .

$$\Psi_0 = \sum_I C_I |\psi_{i_1} \dots \psi_{i_N}\rangle$$

- Espace des mono-excitations qui contient outre Ψ_0 toutes les fonctions d'onde mono-excitées par rapport à Ψ_0 , c'est-à-dire pour ψ_j et ψ_{j^*} deux spin-orbitales de même spin toutes les fonctions d'onde construites de la manière suivante

$$\sum_{\substack{I=i_1 \dots i_N \\ \exists k, i_k=j}} C_I |\psi_{i_1} \dots \psi_{i_{k-1}} \psi_{j^*} \psi_{i_{k+1}} \dots \psi_{i_N}\rangle$$

- Espace des mono- et di-excitations par rapport à Ψ_0 constitué de Ψ_0 , de toutes les mono-excitations par rapport à Ψ_0 et de toutes les fonctions pour lesquelles deux spin-orbitales (ψ_{j_1} et ψ_{j_2}) occupées dans l'un au moins des déterminants de Ψ_0 sont excitées vers deux spin-orbitales ($\psi_{j_1}^*$ et $\psi_{j_2}^*$) vides dans l'un au moins des déterminants de Ψ
- Espace des 1-, 2-, ..., n-excitations par rapport à Ψ_0 .

Nous voyons que cette suite d'espaces nous donne l'espace complet de déterminants pouvant être construits à partir de la base d'orbitales lorsque le nombre d'excitations n est égal au nombre d'électrons N .

Définition III.1 Cette méthode de diagonalisation d'espaces construits à partir d'un nombre maximum d'excitations par rapport à une fonction de référence est appelée interaction de configurations.

Si Ψ_0 est un simple déterminant l'espace des mono-excitations est appelé Single (excitations) Configuration Interaction (SCI), celui des mono- et di-excitations Single and Double (excitations) Configuration Interaction (SDCI), etc.

Lorsque Ψ_0 est une combinaison linéaire de déterminants, l'espace des mono-excitations est appelé Multi-Reference Single (excitations) Configuration Interaction (MRSCI), celui des mono- et di-excitations Multi-Reference Single and Double (excitations) Configuration Interaction (MRSDCI), etc.

Enfin lorsque toutes les excitations sont incluses (et ce quel que soit la fonction de référence) alors il s'agit de diagonaliser l'intégralité de l'espace des déterminants et l'on appelle la méthode Interaction de configurations Complète ou Full CI.

Nous voyons immédiatement que pour obtenir des états excités avec la méthode d'interaction de configurations il suffit de mettre dans l'espace de configurations à diagonaliser les fonctions de référence de l'ensemble des états recherchés et jusqu'aux n -excitations sur ces états (en général $n=2$, voire 3) plus la même chose pour tous les états de même symétrie et de plus basse énergie. En effet, pour avoir correctement le n -ième état excité d'une symétrie donnée, il est nécessaire d'imposer correctement son orthogonalité par rapport à tous les états de même symétrie et d'énergie plus basse et par conséquent de connaître ces derniers avec la même qualité que l'état recherché.

III.1.3 Complete Active Space ou CAS

Lorsque le système est qualitativement bien décrit par un seul déterminant de Slater, le déterminant Hartree-Fock (de symétrie) fournit une bonne fonction de référence. Lorsque ce n'est pas le cas, la question se pose alors de définir une fonction de référence fiable. Pour cela il est possible d'utiliser la méthode dite Complete Active Space Self Consistent Field (CASSCF) qui est en fait une extension directe de la méthode de champ moyen Hartree-Fock.

Cette méthode consiste à utiliser une fonction d'onde de type champ moyen mais comprenant les effets de corrélation électronique sur un ensemble d'orbitales bien défini. En effet, si les électrons fortement corrélés appartiennent à des orbitales de cœur, ils sont dans des orbitales d'énergie très basse qui sont donc toujours doublement occupées et par conséquent l'approximation mono-déterminantale reste une bonne fonction de référence. Si par contre ils sont localisés près du niveau de Fermi dans des orbitales non doublement occupées alors la question de la nature de la fonction de référence reste posée. Pour cela nous diviserons donc les orbitales du système en trois catégories.

Définition III.2 Les orbitales occupées *qui sont doublement occupées dans tous les déterminants de Slater composant la fonction d'onde de référence.*

Les orbitales virtuelles *qui ne sont jamais occupées dans aucun des déterminants de Slater composant la fonction d'onde de référence.*

Les orbitales actives *qui sont partiellement occupées ou qui n'ont pas la même occupation où le même spin dans les déterminants composant la fonction d'onde de référence.*

La fonction d'onde de référence ainsi construite s'écrit

$$\Psi_{CAS} = \sum_I C_I \left| \left(\prod_{i_{occ}=1}^{N_{occ}} \psi_{i_{occ}} \overline{\psi_{i_{occ}}} \right) \prod_{\substack{j=1 \\ a_j \text{ act}}}^{N-2N_{occ}} \psi_{a_j, s_j} \right\rangle \quad (\text{III.3})$$

Définition III.3 *La fonction d'onde CASSCF est donc la combinaison linéaire de tous les déterminants possibles construits à partir des règles d'occupation ci-dessus qui a la plus basse énergie.*

$$E_{CAS} = \min_{\Psi} \langle \Psi_{CAS} | \hat{H} | \Psi_{CAS} \rangle$$

L'énergie E_{CAS} est donc minimisée simultanément par rapport au contenu des orbitales et par rapport aux coefficients C_I de la diagonalisation dans l'ensemble des déterminants définissant celle-ci.

Théorème III.1 Théorème de Brillouin généralisé

La fonction d'onde CASSCF ne couple pas avec les états mono-excités définis à partir de cette référence.

Démonstration

Identique à celle du théorème de Brillouin dans le cas de la fonction d'onde Hartree-Fock. Il suffit d'écrire que l'énergie CASSCF est un minimum de l'énergie par rapport à une modification de la nature des orbitales.

$$\forall \psi, \frac{\partial E_{CAS}}{\partial \psi} = 0$$

Ce qui est équivalent de dire que Ψ_{CAS} n'est pas couplé avec ses mono-excitations.

III.1.4 Problème de la size-consistence

La méthode d'interaction de configuration semble attractive. En effet

- elle est mathématiquement simple et bien fondée,
- elle possède une manière intrinsèque d'amélioration, et converge vers la solution exacte,
- elle permet dans l'absolu de traiter tous les systèmes finis.

Son principal défaut affiché est la taille de l'espace à diagonaliser qui croît très vite en fonction du nombre d'excitations.

Il en existe cependant un autre. Le problème de la size-consistence.

Définition III.4 Une méthode de calcul est dite **size-consistante** si la fonction pour un système composé de deux fragments, A et B, situés à l'infini l'un de l'autre nous avons avec celle méthode de calcul

$$\begin{aligned} E_{A+B} &= E_A + E_B \\ \Phi_{A+B} &= \hat{\mathcal{A}}(\Psi_A \Psi_B) \end{aligned}$$

où $\hat{\mathcal{A}}$ est l'opérateur d'antisymétrisation des électrons.

Théorème III.2 Si

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_o(A+B) &= \mathcal{E}_o(A) \cup \mathcal{E}_o(B) \\ \mathcal{E}_a(A+B) &= \mathcal{E}_a(A) \cup \mathcal{E}_a(B) \\ \mathcal{E}_v(A+B) &= \mathcal{E}_v(A) \cup \mathcal{E}_v(B) \end{aligned}$$

(où $\mathcal{E}_o(I)$ est l'espace vectoriel des orbitales occupées du système I, $\mathcal{E}_a(I)$ celui des orbitales actives et $\mathcal{E}_v(I)$ celui des orbitales virtuelles) alors la méthode CASSCF est size-consistante.

Démonstration

Soient $\Psi_A = \sum_{I_A} C_{I_A} \Phi_{I_A}$ et $\Psi_B = \sum_{I_B} C_{I_B} \Phi_{I_B}$ les fonctions d'onde CASSCF des systèmes A et B décomposées sur une base de déterminants. Soit

$$\Psi = \sum_{I_A} \sum_{J_B} C_{I_A J_B} \Phi_{I_A, J_B}$$

où $\Phi_{I_A, J_B} = \hat{\mathcal{A}}(\Phi_{I_A} \Phi_{J_B})$ est le déterminant produit des déterminants Φ_{I_A} et Φ_{J_B} et $C_{I_A J_B} = C_{I_A} C_{J_B}$.

Remarquons de plus que comme les systèmes A et B sont à l'infini, ils n'interagissent pas et

$$\hat{H}_{A+B} = \hat{H}_A + \hat{H}_B$$

$$\frac{\partial \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\partial \varphi_A} = \langle \Psi_A^* | \hat{H}_A | \Psi_A \rangle \langle \Psi_B | \Psi_B \rangle + \langle \Psi_A^* | \Psi_A \rangle \langle \Psi_B | \hat{H}_B | \Psi_B \rangle$$

où φ_A est une (spin-)orbitale du système A et Ψ_A^* une mono-excitation de Ψ_A qui remplace une orbitale occupée ou active du système A par une orbitale active ou virtuelle du système A ou B . Dans le premier cas le théorème de Brillouin généralisé sur le système A nous dit que

$$\langle \Psi_A^* | \hat{H}_A | \Psi_A \rangle = 0$$

et l'orthogonalité des orbitales et des déterminants nous dit que

$$\langle \Psi_A^* | \Psi_A \rangle = 0$$

Dans le second cas $\langle \Psi_A^* | \hat{H}_A | \Psi_A \rangle = 0$ à cause du fait que le terme d'interaction entre les sous-systèmes A et B est nul dans l'Hamiltonien. Il en est bien sûr de même si l'excitation est sur une orbitales du système B . Nous avons donc

$$\forall \varphi, \frac{\partial \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\partial \varphi} = 0$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\partial C_{I_A J_B}} &= \sum_{I'_A} \sum_{J'_B} C_{I'_A} C_{J'_B} \langle \Phi_{I_A, J_B} | \hat{H} | \Phi_{I'_A, J'_B} \rangle + C_{I_A} C_{J_B} \langle \Phi_{I_A, J_B} | \hat{H} | \Phi_{I_A, J_B} \rangle \\ &= \sum_{I'_A} \sum_{J'_B} C_{I'_A} C_{J'_B} \left\{ \langle \Phi_{I_A} | \hat{H}_A | \Phi_{I'_A} \rangle \langle \Phi_{J_B} | \Phi_{J'_B} \rangle + \langle \Phi_{I_A} | \Phi_{I'_A} \rangle \langle \Phi_{J_B} | \hat{H}_B | \Phi_{J'_B} \rangle \right\} \\ &\quad + C_{I_A} C_{J_B} \left(\langle \Phi_{I_A} | \hat{H}_A | \Phi_{I_A} \rangle + \langle \Phi_{J_B} | \hat{H}_B | \Phi_{J_B} \rangle \right) \\ &= C_{J_B} \left\{ \sum_{I'_A} C_{I'_A} \langle \Phi_{I_A} | \hat{H}_A | \Phi_{I'_A} \rangle + C_{I_A} \langle \Phi_{I_A} | \hat{H}_A | \Phi_{I_A} \rangle \right\} + \\ &\quad C_{I_A} \left\{ \sum_{J'_B} C_{J'_B} \langle \Phi_{J_B} | \hat{H}_B | \Phi_{J'_B} \rangle + C_{J_B} \langle \Phi_{J_B} | \hat{H}_B | \Phi_{J_B} \rangle \right\} \\ &= C_{J_B} \frac{\partial \langle \Psi_A | \hat{H}_A | \Psi_A \rangle}{\partial C_{I_A}} + C_{I_A} \frac{\partial \langle \Psi_B | \hat{H}_B | \Psi_B \rangle}{\partial C_{J_B}} \\ &= 0 \end{aligned}$$

Théorème III.3 Les méthodes d'IC ne sont pas size-consistantes excepté pour la méthode Full CI.

Démonstration

En ce qui concerne le Full CI, nous voyons que l'espace à diagonaliser pour le système $A+B$ est l'union des espaces à diagonaliser pour les deux systèmes isolés. L'Hamiltonien n'ayant pas de terme d'interaction entre A et B le fait que la méthode Full CI est size-consistante est immédiat.

Supposons maintenant que nous utilisions une méthode qui inclut jusqu'aux n -excitations. $E_A + E_B$ inclut des excitations jusqu'à l'ordre n sur chacun des sous-systèmes c'est-à-dire jusqu'à l'ordre $2n$ sur le système global. Nous voyons que la même méthode sur le système $A + B$ ne va pas inclure les n -excitations sur chacun des sous-systèmes séparés et donc que les méthodes d'IC tronquées ne sont pas size-consistantes.

Notons tout de même que l'erreur de size-consistance n'est en général pas très grande, si l'on utilise une fonction de référence CASSCF, puisque celle-ci dissocie correctement et que l'erreur ne porte que sur les termes au delà. En fonction du type de précision recherché et du type de problème on pourra envisager des méthodes de correction approchées à l'erreur de size-consistance.

Malgré ce problème, les méthodes d'IC restent cependant parmi les plus précises et des plus universelles.

III.1.5 DDCI

III.2 Théorie des perturbations

III.2.1 Théorie des perturbations non dégénérée

Dans le cas où nous avons une fonction d'onde mono-déterminantale raisonnable pouvant servir de fonction de référence, et que nous souhaitons soit améliorer la précision du calcul, soit avoir des effets inter-moléculaires comme les effets de dispersion à l'origine des liaisons de van der Waals et important dans les liaisons hydrogène, nous pouvons utiliser une méthode de traitement perturbatif des effets de corrélation électronique. Dans ce cours nous nous limiterons à théorie des perturbations pour des états non-dégénérés.

Supposons que nous souhaitions améliorer la qualité de description d'un état Ψ dont nous connaissons une approximation raisonnable Φ_0 d'énergie E_0 . L'idée de base de la théorie des perturbations consiste en la séparation de l'Hamiltonien en

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (\text{III.4})$$

où $\hat{H}_0$ est un Hamiltonien que l'on sait diagonaliser et dont Φ_0 est un état propre d'énergie E_0 . Notons de manière générale Φ_n les fonctions propres de H_0 et E_n leurs énergies propres associées.

Si nous passons de l'Hamiltonien non-perturbé $\hat{H}_0$ à l'Hamiltonien exact $\hat{H}$ de manière continue via un paramètre λ

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \quad (\text{III.5})$$

alors la théorie des perturbations s'exprime comme un développement en puissances de λ de la fonction d'onde

exacte et de son énergie. Nous pouvons donc écrire

$$\Psi = \Psi_0 + \lambda \Psi_1 + \lambda^2 \Psi_2 + \dots \quad (\text{III.6})$$

$$E = E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \dots \quad (\text{III.7})$$

les corrections successives à la fonction d'onde étant orthogonales. Notons que la fonction d'onde Ψ issue de la théorie des perturbations n'est pas normalisée. Elle est représentée de manière à ce que le coefficient de sa fonction de référence Ψ_0 soit unité. On dit que la fonction d'onde est en *normalisation intermédiaire*. Une fois connues les fonctions Ψ_n et les énergies E_n , il suffit de prendre la somme des séries avec $\Lambda = 1$ pour avoir la solution exacte, fonction propre et valeur propre, de l'Hamiltonien total $\hat{H}$. Ceci ne peut être fait, bien entendu, qu'à la condition que la série converge.

Les fonctions propres de H_0 constituant une base orthogonale de l'espace, nous pouvons exprimer les Ψ_n dans cette base

$$\Psi_n = \sum_{j=0}^{+\infty} C_{(n),j} \Phi_j \quad (\text{III.8})$$

Ainsi si nous développons en puissances de λ l'équation aux valeurs propres

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{V}) \left(\sum_{n=0}^{+\infty} \lambda^n \Psi_n \right) = \left(\sum_{n=0}^{+\infty} \lambda^n E_n \right) \left(\sum_{n=0}^{+\infty} \lambda^n \Psi_n \right) \quad (\text{III.9})$$

nous obtenons le jeu d'équations suivantes

$$\hat{H}_0 \Psi_0 = E_0 \Psi_0 \quad (\text{III.10})$$

$$\hat{H}_0 \Psi_1 + \hat{V} \Psi_0 = E_1 \Psi_0 + E_0 \Psi_1 \quad (\text{III.11})$$

$$\hat{H}_0 \Psi_2 + \hat{V} \Psi_1 = E_2 \Psi_0 + E_1 \Psi_1 + E_0 \Psi_2 \quad (\text{III.12})$$

$$\vdots \quad \vdots$$

$$\hat{H}_0 \Psi_n + \hat{V} \Psi_{n-1} = \sum_{l=0}^n E_l \Psi_{n-l} \quad (\text{III.13})$$

Ordre 0 L'équation III.10 nous dit que Ψ_0 est une fonction propre de H_0 associée à l'énergie E_0 . Comme nous souhaitons améliorer la description de l'état Ψ dont une approximation raisonnable est la fonction propre Φ_0 de H_0 , nous choisirons pour fonction de référence au processus perturbatif l'état propre Φ_0 de H_0 . Ainsi nous avons

$$\Psi_0 = \Phi_0 \quad (\text{III.14})$$

$$E_0 = E_0 \quad (\text{III.15})$$

Ordre 1 Prenons maintenant le produit scalaire de l'équation III.11 avec tout d'abord $\Phi_0 = \Psi_0$

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | \hat{H}_0 | \Psi_1 \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle &= E_1 \langle \Phi_0 | \Psi_0 \rangle + E_0 \langle \Phi_0 | \Psi_1 \rangle \\ \Leftrightarrow E_1 &= \langle \Phi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle \end{aligned}$$

et puis avec tous les autres états propres Φ_n , $n \neq 0$ de H_0 .

$$\begin{aligned} \langle \Phi_n | \hat{H}_0 | \Psi_1 \rangle + \langle \Phi_n | \hat{V} | \Psi_0 \rangle &= E_1 \langle \Phi_n | \Psi_0 \rangle + E_0 \langle \Phi_n | \Psi_1 \rangle \\ \Leftrightarrow E_n C_{(1),n} + \langle \Phi_n | \hat{V} | \Phi_0 \rangle &= E_0 C_{(1),n} \\ \Leftrightarrow C_{(1),n} &= \frac{\langle \Phi_n | \hat{V} | \Phi_0 \rangle}{E_0 - E_n} \end{aligned}$$

Nous avons donc

$$E_1 = \langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_0 \rangle \quad (\text{III.16})$$

$$\Psi_1 = \sum_{n=1}^{+\infty} \Phi_n \frac{\langle \Phi_n | \hat{V} | \Phi_0 \rangle}{E_0 - E_n} \quad (\text{III.17})$$

Notons que si nous avons choisi E_0 et $\hat{H}_0$ de telle manière que $E_0 = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle$ alors $E_1 = 0$.

Ordre 2 Faisons de même avec l'équation III.12.

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | \hat{H}_0 | \Psi_2 \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{V} | \Psi_1 \rangle &= E_2 \langle \Phi_0 | \Psi_0 \rangle + E_1 \langle \Phi_0 | \Psi_1 \rangle + E_0 \langle \Phi_0 | \Psi_2 \rangle \\ \Leftrightarrow E_2 &= \langle \Phi_0 | \hat{V} | \Psi_1 \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \Phi_n | \hat{H}_0 | \Psi_2 \rangle + \langle \Phi_n | \hat{V} | \Psi_1 \rangle &= E_2 \langle \Phi_n | \Psi_0 \rangle + E_1 \langle \Phi_n | \Psi_1 \rangle + E_0 \langle \Phi_n | \Psi_2 \rangle \\ \Leftrightarrow E_n C_{(2),n} + \langle \Phi_n | \hat{V} | \Psi_1 \rangle &= E_1 C_{(1),n} + E_0 C_{(2),n} \end{aligned}$$

Nous avons donc

$$E_2 = \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{\langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | \hat{V} | \Phi_0 \rangle}{E_0 - E_n} \quad (\text{III.18})$$

$$\Psi_2 = \sum_{n=1}^{+\infty} \Phi_n \left\{ \sum_{l=1}^{+\infty} \frac{\langle \Phi_n | \hat{V} | \Phi_l \rangle \langle \Phi_l | \hat{V} | \Phi_0 \rangle}{(E_0 - E_n)(E_0 - E_l)} - \frac{\langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_0 \rangle \langle \Phi_n | \hat{V} | \Phi_0 \rangle}{(E_0 - E_n)^2} \right\} \quad (\text{III.19})$$

Ordre n Prenons le produit scalaire de l'équation III.13 avec Φ_0 nous avons

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | \hat{H}_0 | \Psi_n \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{V} | \Psi_{n-1} \rangle &= \sum_{l=0}^n E_l \langle \Phi_0 | \Psi_{n-l} \rangle \\ \Leftrightarrow E_n &= \langle \Phi_0 | \hat{V} | \Psi_{n-1} \rangle \end{aligned}$$

Maintenant en prenant le produit scalaire de l'équation III.13 avec les Φ_p , $p \neq 0$ nous avons

$$\begin{aligned} \langle \Phi_p | \hat{H}_0 | \Psi_n \rangle + \langle \Phi_p | \hat{V} | \Psi_{n-1} \rangle &= \sum_{l=0}^n E_l \langle \Phi_p | \Psi_{n-l} \rangle \\ \Leftrightarrow E_p C_{(n),p} + \sum_{q=1}^{+\infty} \langle \Phi_p | \hat{V} | \Phi_q \rangle C_{(n-1),q} &= \sum_{l=0}^n E_l C_{(n-l),p} \end{aligned}$$

et par conséquent, nous avons les relations de récurrence suivantes

$$E_n = \sum_{q=1}^{+\infty} \langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_q \rangle C_{(n-1),q} \quad (\text{III.20})$$

$$C_{(n),p} = \sum_{q=1}^{+\infty} \frac{\langle \Phi_p | \hat{V} | \Phi_q \rangle}{E_0 - E_p} C_{(n-1),q} - \sum_{l=1}^{n-1} \frac{E_{n-l}}{E_0 - E_p} C_{(l),p} \quad (\text{III.21})$$

Série de Taylor

Si maintenant nous souhaitons faire un développement sous forme d'une série de Taylor de la fonction d'onde et de l'énergie en fonction du paramètre λ autour de la valeur $\lambda = 0$. Nous avons

$$\Psi(\lambda) = \Psi(\lambda = 0) + \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{n!} \left. \frac{d\Psi}{d\lambda} \right|_{\lambda=0} \lambda^n \quad (\text{III.22})$$

$$E(\lambda) = E(\lambda = 0) + \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{n!} \left. \frac{dE}{d\lambda} \right|_{\lambda=0} \lambda^n \quad (\text{III.23})$$

A partir des équations III.6 et III.7 nous voyons immédiatement que

$$\Psi_n = \frac{1}{n!} \left. \frac{d^n \Psi}{d\lambda^n} \right|_{\lambda=0} \quad (\text{III.24})$$

$$E_n = \frac{1}{n!} \left. \frac{d^n E}{d\lambda^n} \right|_{\lambda=0} \quad (\text{III.25})$$

Valeur moyenne d'un opérateur

Si maintenant nous souhaitons calculer la valeur moyenne d'un opérateur quelconque, $\hat{O}$, indépendant de λ , sous forme d'une série de Taylor du paramètre λ , nous avons

$$\begin{aligned} \langle \Psi(\lambda) | \hat{O} | \Psi(\lambda) \rangle &= \langle \Psi(0) | \hat{O} | \Psi(0) \rangle + \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{n!} \left. \frac{d \langle \Psi(\lambda) | \hat{O} | \Psi(\lambda) \rangle}{d\lambda} \right|_{\lambda=0} \lambda^n \\ &= \langle \Psi_0 | \hat{O} | \Psi_0 \rangle + \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \sum_{l=0}^n \binom{n}{l} \left\langle \frac{d^l \Psi}{d\lambda^l} | \hat{O} | \frac{d^{n-l} \Psi}{d\lambda^{n-l}} \right\rangle \Big|_{\lambda=0} \end{aligned} \quad (\text{III.26})$$

$$= \langle \Psi_0 | \hat{O} | \Psi_0 \rangle + \sum_{n=1}^{+\infty} \lambda^n \sum_{l=0}^n \langle \Psi_l | \hat{O} | \Psi_{n-l} \rangle \quad (\text{III.27})$$

Ce qui donne par exemple au premier ordre de perturbation et avec $\lambda = 1$

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{O} | \Phi_0 \rangle + \sum_{p=1}^{+\infty} \left[\frac{\langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_p \rangle \langle \Phi_p | \hat{O} | \Phi_0 \rangle}{E_0 - E_p} + \frac{\langle \Phi_0 | \hat{O} | \Phi_p \rangle \langle \Phi_p | \hat{V} | \Phi_0 \rangle}{E_0 - E_p} \right] \quad (\text{III.28})$$

H_0 mono-électronique

La difficulté principale dans le choix de la partition $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$ est le fait qu'il est nécessaire de connaître une base de fonctions propres de $\hat{H}_0$. Il faut donc que la diagonalisation de $\hat{H}_0$ soit un processus très simple. La manière la plus évidente et la plus usuelle consiste donc à choisir pour $\hat{H}_0$ une somme d'opérateurs mono-électroniques : Hamiltonien de Hartree-Fock, Hamiltonien de cœur, etc. et pour $\hat{V}$ un opérateur purement bi-électronique.

Dans ce cas les différents termes de la série de perturbation se simplifient. Si ψ_i sont les spin-orbitales fonctions propres des opérateurs mono-électroniques avec l'énergie $\mathcal{E}_i$ alors nous avons pour l'état fondamental d'un système de N électrons

$$\Psi_0 = \Phi_0 = |\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N\rangle$$

$$E = E_0 + \langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_0 \rangle + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{i-1} \sum_{k=N+1}^{+\infty} \sum_{l=k+1}^{+\infty} \frac{\left| \langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | \psi_k \psi_l \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | \psi_l \psi_k \rangle \right|^2}{\mathcal{E}_i + \mathcal{E}_j - \mathcal{E}_k - \mathcal{E}_l} + \dots \quad (\text{III.29})$$

et

$$\Psi = \Phi_0 + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{i-1} \sum_{k=N+1}^{+\infty} \sum_{l=k+1}^{+\infty} |\psi_1 \dots \psi_{j-1} \psi_k \psi_{j+1} \dots \psi_{i-1} \psi_l \psi_{i+1} \dots \psi_N\rangle \frac{\langle \psi_k \psi_l | \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | \psi_j \psi_i \rangle - \langle \psi_k \psi_l | \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | \psi_i \psi_j \rangle}{\mathcal{E}_i + \mathcal{E}_j - \mathcal{E}_k - \mathcal{E}_l} + \dots \quad (\text{III.30})$$

Divergence pour les métaux

Sans les systèmes périodiques infinis, la symétrie de translation impose que les orbitales, fonction propres d'un Hamiltonien mono-électronique $\hat{h}$ — avec $\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \hat{h}(\vec{r}_i, \sigma_i)$ — soient des fonctions de Bloch, c'est-à-dire qu'elles s'écrivent

$$\psi_{\vec{k},s}(\vec{r}, \sigma) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k},s}(\vec{r}, \sigma) \quad (\text{III.31})$$

avec $u_{\vec{k},s}$ une fonction périodique de période le réseau de Bravais du système, $\vec{k}$ un vecteur de la première zone de Brillouin — nombre quantique associé à la représentation irréductible de la symétrie de translation — et s le nombre quantique de spin. Nous noterons $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ la partie d'espace de $u_{\vec{k},s}(\vec{r}, \sigma)$

Supposons que nous souhaitons faire une approximation de l'énergie au second ordre de perturbation en utilisant l'opérateur de Hartree-Fock pour $\hat{H}_0$ dans la partition de $\hat{H}$.

L'opérateur de perturbation $\hat{V}$ étant alors strictement bi-électronique, ses éléments de matrice pourront donc s'écrire comme une somme d'intégrales à quatre indices : $V_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4}^{s_1 s_2 s_3 s_4}$ avec

$$V_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4}^{s_1 s_2 s_3 s_4} = \delta_{s_1=s_3} \delta_{s_2=s_4} \iint \frac{e^{-i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}_1} u_{\vec{k}_1}^\dagger(\vec{r}_1) e^{-i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}_2} u_{\vec{k}_2}^\dagger(\vec{r}_2) e^{i\vec{k}_3 \cdot \vec{r}_1} u_{\vec{k}_3}(\vec{r}_1) e^{i\vec{k}_4 \cdot \vec{r}_2} u_{\vec{k}_4}(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

Faisons le changement de variable suivant

$$\begin{aligned} \vec{v}_1 &= \vec{r}_1 - \vec{R} \\ \vec{v}_2 &= \vec{r}_2 + \vec{R} \end{aligned}$$

avec $\vec{R}$ un vecteur du réseau de Bravais du système. Nous avons alors

$$\begin{aligned} V_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4}^{s_1 s_2 s_3 s_4} &= \delta_{s_1=s_3} \delta_{s_2=s_4} e^{i(-\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3 - \vec{k}_4) \cdot \vec{R}} \iint \frac{e^{-i\vec{k}_1 \cdot \vec{v}_1} u_{\vec{k}_1}^\dagger(\vec{v}_1) e^{-i\vec{k}_2 \cdot \vec{v}_2} u_{\vec{k}_2}^\dagger(\vec{v}_2) e^{i\vec{k}_3 \cdot \vec{v}_1} u_{\vec{k}_3}(\vec{v}_1) e^{i\vec{k}_4 \cdot \vec{v}_2} u_{\vec{k}_4}(\vec{v}_2)}{|\vec{v}_1 - \vec{v}_2|} d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 \\ &= e^{i(-\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3 - \vec{k}_4) \cdot \vec{R}} V_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4}^{s_1 s_2 s_3 s_4} \end{aligned}$$

et par conséquent nous devons avoir

$$-\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3 - \vec{k}_4 = 0$$

c'est-à-dire seulement des termes de la forme

$$V_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_1 + \vec{q}, \vec{k}_2 - \vec{q}}^{s_1 s_2 s_1 s_2} = V_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_1 + \vec{q}, \vec{k}_2 - \vec{q}}$$

Tentons maintenant d'évaluer les termes $V_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_1 + \vec{q}, \vec{k}_2 - \vec{q}}$.

$$\begin{aligned} V_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_1 + \vec{q}, \vec{k}_2 - \vec{q}} &= \iint e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} \frac{u_{\vec{k}_1}^\dagger(\vec{r}_1) u_{\vec{k}_2}^\dagger(\vec{r}_2) u_{\vec{k}_3}(\vec{r}_1) u_{\vec{k}_4}(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ \text{en écrivant } \frac{1}{r} &= \int_0^{+\infty} e^{-\lambda r} d\lambda \\ \text{nous obtenons} \\ V_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_1 + \vec{q}, \vec{k}_2 - \vec{q}} &= \iiint e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} e^{-\lambda |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} u_{\vec{k}_1}^\dagger(\vec{r}_1) u_{\vec{k}_2}^\dagger(\vec{r}_2) u_{\vec{k}_3}(\vec{r}_1) u_{\vec{k}_4}(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\lambda \end{aligned}$$

Faisons maintenant le changement de variables

$$\begin{cases} \vec{v}_1 &= (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)/2 \\ \vec{v}_2 &= (\vec{r}_1 + \vec{r}_2)/2 \end{cases} \text{ soit } \begin{cases} \vec{r}_1 &= \vec{v}_1 + \vec{v}_2 \\ \vec{r}_2 &= \vec{v}_2 - \vec{v}_1 \end{cases}$$

Nous obtenons

$$V_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_1 + \vec{q}, \vec{k}_2 - \vec{q}} = \int_0^{+\infty} \int_{\mathbb{R}^3} e^{i2\vec{q} \cdot \vec{v}_1} e^{-2\lambda v_1} \int_{\mathbb{R}^3} u_{\vec{k}_1}^\dagger(\vec{v}_1 + \vec{v}_2) u_{\vec{k}_3}(\vec{v}_1 + \vec{v}_2) u_{\vec{k}_2}^\dagger(\vec{v}_2 - \vec{v}_1) u_{\vec{k}_4}(\vec{v}_2 - \vec{v}_1) d\vec{v}_2 d\vec{v}_1 d\lambda$$

En supposant que

$$\int_{\mathbb{R}^3} u_{\vec{k}_1}^\dagger(\vec{v}_1 + \vec{v}_2) u_{\vec{k}_3}(\vec{v}_1 + \vec{v}_2) u_{\vec{k}_2}^\dagger(\vec{v}_2 - \vec{v}_1) u_{\vec{k}_4}(\vec{v}_2 - \vec{v}_1) d\vec{v}_2 = Cnste$$

comme c'est le cas lorsque l'on néglige le potentiel des noyaux, on obtient

$$\begin{aligned} V_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_1 + \vec{q}, \vec{k}_2 - \vec{q}} &= Cnste \times 2\pi \times \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} v_1^2 e^{-2\lambda v_1} \int_0^\pi e^{-2iqv_1 \cos \theta} \sin \theta d\theta dv_1 d\lambda \\ &= Cnste \times \frac{2\pi}{q} \times \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} v_1 e^{-2\lambda v_1} \sin 2qv_1 dv_1 d\lambda \end{aligned}$$

Intégrons maintenant par parties

$$\begin{cases} v_1 &\rightarrow dv_1 \\ e^{\alpha v_1} &\rightarrow \frac{1}{\alpha} e^{\alpha v_1} \end{cases}$$

avec $\alpha = -2\lambda v_1 + 2iqv_1$ et $\alpha = -2\lambda v_1 - 2iqv_1$ nous obtenons

$$\begin{aligned} V_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_1 + \vec{q}, \vec{k}_2 - \vec{q}} &= Cnste \times \frac{2\pi}{2iq} \times \int_0^{+\infty} \frac{1}{4(\lambda - iq)^2} - \frac{1}{4(\lambda + iq)^2} d\lambda \\ &= -Cnste \times \frac{\pi}{2q^2} \end{aligned}$$

Si maintenant nous revenons à la correction à l'énergie au deuxième ordre de perturbation, nous voyons que le numérateur de celui-ci varie en $1/q^4$ alors que le dénominateur varie en

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{\vec{k}_1} + \mathcal{E}_{\vec{k}_2} - \mathcal{E}_{\vec{k}_1 + \vec{q}} - \mathcal{E}_{\vec{k}_2 - \vec{q}} &= k_1^2 + k_2^2 - |\vec{k}_1 - \vec{q}|^2 - |\vec{k}_2 + \vec{q}|^2 \\ &= 2(k_1 \cos(\theta_1) - k_2 \cos \theta_2) q \end{aligned}$$

si l'on utilise encore l'approximation consistant à omettre le champ créé par les noyaux, c'est-à-dire à utiliser une représentation des orbitales de Bloch sous forme d'ondes planes ($u = \text{Cste}$). Cette approximation est rudimentaire, mais elle nous permet de voir que pour un métal, la correction au deuxième ordre de la théorie des perturbations diverge en $1/q^5$.

C'est pour cette raison que les physiciens du solide utilisent une autre méthode de perturbation autour de la solution de champ moyen consistant à réécrire la partie perturbative de l'Hamiltonien sous forme de fluctuations de la densité plus d'autres termes qui seront négligés. Pour cet Hamiltonien modifié, il est alors possible d'écrire une théorie des perturbations dont le deuxième ordre est convergent. Il s'agit de la Random Phase Approximation ou RPA.

III.2.2 Théorie des perturbations quasi-dégénérée

Nous venons de voir la théorie des perturbations non-dégénérée qui est applicable lorsqu'il existe une bonne fonction d'onde mono-déterminante pouvant servir de référence pour l'état recherché et à la condition que cette fonction n'appartienne pas à un sous-espace dégénéré de l'Hamiltonien non-perturbé $\hat{H}_0$. Lorsque la première condition n'est pas réalisée et que la fonction de référence Ψ_0 est une fonction multi-déterminante mais qu'il est tout de même possible de trouver un Hamiltonien H_0 que l'on sait diagonaliser et pour lequel Ψ_0 est fonction propre, alors il est encore possible d'utiliser la théorie des perturbations non-dégénérée et le développement de la série de perturbation reste formellement le même que celui présenté dans le sous chapitre précédent. Lorsque la fonction de référence de l'état recherché appartient à un sous-espace propre de $\hat{H}_0$ ou lorsqu'il est quasi-dégénéré avec un ou plusieurs autres états, alors il n'est plus possible d'utiliser la théorie des perturbations non-dégénérée, mais il faut utiliser la théorie des perturbations quasi-dégénérée.

Dans la théorie des perturbations quasi-dégénérée on ne recherche plus un seul état du système, mais on recherche simultanément un ensemble d'états Ψ_m , $m = 1 \dots M$ associés aux énergies E_m .

Définition III.5 On définit l'espace cible, $\mathcal{E}_c$, comme l'espace des états Ψ_m , $m = 1 \dots M$ recherchés.

Comme pour le cas non-dégénéré, l'Hamiltonien est séparé en

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \quad (\text{III.32})$$

où $\hat{H}_0$ est un Hamiltonien que l'on sait diagonaliser et pour lequel les fonctions de référence des états recherchés : $\Psi_m^{(0)}$, $m = 1 \dots M$, sont des fonctions propres. Notons que ces fonctions sont a priori multi-déterminantes.

Définition III.6 On définit l'espace modèle, $\mathcal{E}_M$, comme l'espace vectoriel des fonctions de références des états recherchés. L'espace modèle doit de plus être un sous-espace stable pour H_0 , c'est-à-dire inclure un espace propre de H_0 dans sa totalité ou pas du tout.

Il est possible (et c'est en général le cas) que pour remplir la condition de stabilité de $\mathcal{E}_M$ par rapport à H_0 , il soit nécessaire de rechercher plus d'états que ceux qui nous intéressent réellement.

Notons

$$\begin{aligned}\hat{P}_M &= \sum_{m=1}^M |\Psi_m^{(0)}\rangle\langle\Psi_m^{(0)}| && \text{le projecteur sur l'espace modèle et} \\ \hat{Q} &= \sum_{j=M+1}^{+\infty} |\Psi_j^{(0)}\rangle\langle\Psi_j^{(0)}| && \text{son complémentaire, nous avons} \\ \hat{P}_M + \hat{Q} &= \hat{1}\end{aligned}$$

Notons de plus $\Psi_j^{(0)}$ une base orthogonale de fonctions propres de $\hat{H}_0$ d'énergie propres associées ε_j . La base $\Psi_j^{(0)}$ est telle que

$$\begin{aligned}\forall m < M, \quad \Psi_m^{(0)} &\in \mathcal{E}_M \\ \forall j > M, \quad \Psi_j^{(0)} &\notin \mathcal{E}_M \\ \forall m < M, \forall j > M, \quad \varepsilon_j &\neq \varepsilon_m\end{aligned}$$

Nous imposerons de plus que les fonctions de références $\Psi_m^{(0)}$ des états recherchés Ψ_m soient les projections dans l'espace modèle des états recherchés :

$$\Psi_m^{(0)} = \frac{\hat{P}_M \Psi_m}{\sqrt{\langle \Psi_m | \hat{P}_M | \Psi_m \rangle}} \quad (\text{III.33})$$

Définition III.7 Définissons maintenant l'opérateur d'onde $\hat{\Omega}$ comme l'opérateur que va de l'espace modèle vers l'espace cible et qui est tel que

$$\forall m < M, \sqrt{\langle \Psi_m | \hat{P}_M | \Psi_m \rangle} \hat{\Omega} \Psi_m^{(0)} = \Psi_m \quad (\text{III.34})$$

Théorème III.4 L'opérateur d'onde possède par construction les propriétés suivantes

$$\hat{P}_M \hat{\Omega} \hat{P}_M = \hat{P}_M \quad (\text{III.35})$$

$$\hat{\Omega} \hat{P}_M = \hat{\Omega} \quad (\text{III.36})$$

$$\hat{\Omega} = \hat{P}_M + \hat{Q} \hat{\Omega} \hat{P}_M \quad (\text{III.37})$$

Equation de Bloch généralisée

Essayons maintenant de trouver une équation permettant de déterminer l'opérateur d'onde. Nous avons pour tout $m < M$

$$\begin{aligned}\hat{H} \Psi_m &= E_m \Psi_m \\ \Leftrightarrow (E_m - \hat{H}_0) \Psi_m &= \hat{V} \Psi_m \\ \Rightarrow (E_m - \hat{H}_0) \hat{P}_M \Psi_m &= \hat{P}_M \hat{V} \Psi_m \\ \Rightarrow \hat{\Omega} (E_m - \hat{H}_0) \hat{P}_M \Psi_m &= \hat{\Omega} \hat{P}_M \hat{V} \Psi_m \\ \Leftrightarrow E_m \Psi_m - \hat{\Omega} \hat{H}_0 \hat{P}_M \Psi_m &= \hat{\Omega} \hat{P}_M \hat{V} \hat{\Omega} \hat{P}_M \Psi_m \\ \Leftrightarrow (\hat{H}_0 + \hat{V}) \hat{\Omega} \hat{P}_M \Psi_m - \hat{\Omega} \hat{H}_0 \hat{P}_M \Psi_m &= \hat{\Omega} \hat{P}_M \hat{V} \hat{\Omega} \hat{P}_M \Psi_m\end{aligned}$$

Les projections étant idempotentes, nous avons donc l'équation suivante, dite équation de Bloch généralisée

$$[\hat{\Omega}, \hat{H}_0] \hat{P}_M = \hat{V} \hat{\Omega} \hat{P}_M - \hat{\Omega} \hat{P}_M \hat{V} \hat{\Omega} \hat{P}_M \quad (\text{III.38})$$

Perturbation de l'opérateur d'onde

La connaissance de $\hat{\Omega}$ est équivalente à la connaissance des fonctions d'onde des états recherchés Ψ_m . Nous allons donc maintenant développer l'opérateur d'onde en perturbation

$$\hat{\Omega} = \hat{P}_M + \sum_{n=1}^{+\infty} \lambda^n \hat{\Omega}^{(n)} \quad (\text{III.39})$$

Si nous introduisons cette expression de $\hat{\Omega}$ dans l'équation de Bloch généralisée ainsi que la séparation de l'Hamiltonien en $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}$ et que nous égalons ordre par ordre les termes en λ , nous trouvons

$$\begin{aligned} \left(\hat{P}_M + \sum_{n=1}^{+\infty} \lambda^n \hat{\Omega}^{(n)} \right) \hat{H}_0 - \hat{H}_0 \left(\hat{P}_M + \sum_{n=1}^{+\infty} \lambda^n \hat{\Omega}^{(n)} \right) &= \lambda \hat{V} \left(\hat{P}_M + \sum_{n=1}^{+\infty} \lambda^n \hat{\Omega}^{(n)} \right) \hat{P}_M \\ &\quad - \left(\hat{P}_M + \sum_{n=1}^{+\infty} \lambda^n \hat{\Omega}^{(n)} \right) \hat{P}_M \hat{V} \left(\hat{P}_M + \sum_{n=1}^{+\infty} \lambda^n \hat{\Omega}^{(n)} \right) \hat{P}_M \end{aligned}$$

Ordre zéro

$$\hat{P}_M \hat{H}_0 - \hat{H}_0 \hat{P}_M = 0$$

Ce qui n'apporte aucune information supplémentaire aux conditions imposées.

Ordre un

$$[\hat{\Omega}^{(1)}, \hat{H}_0] \hat{P}_M = \hat{V} \hat{P}_M - \hat{P}_M \hat{V} \hat{P}_M = \hat{Q} \hat{V} \hat{P}_M$$

Ordre deux

$$[\hat{\Omega}^{(2)}, \hat{H}_0] \hat{P}_M = \hat{Q} \hat{V} \hat{\Omega}^{(1)} \hat{P}_M - \hat{\Omega}^{(1)} \hat{P}_M \hat{V} \hat{P}_M$$

Ordre trois

$$[\hat{\Omega}^{(3)}, \hat{H}_0] \hat{P}_M = \hat{Q} \hat{V} \hat{\Omega}^{(2)} \hat{P}_M - \hat{\Omega}^{(1)} \hat{P}_M \hat{V} \hat{\Omega}^{(1)} \hat{P}_M - \hat{\Omega}^{(2)} \hat{P}_M \hat{V} \hat{P}_M$$

Ordre n

$$[\hat{\Omega}^{(n)}, \hat{H}_0] \hat{P}_M = \hat{Q} \hat{V} \hat{\Omega}^{(n-1)} \hat{P}_M - \sum_{p=1}^{n-1} \hat{\Omega}^{(n-p)} \hat{P}_M \hat{V} \hat{\Omega}^{(p-1)} \hat{P}_M$$

Ainsi cette série d'équations de récurrence nous donne l'expression de l'opérateur d'onde à l'ordre n en fonction des opérateurs d'onde d'ordre inférieurs.

Si maintenant nous traduisons cette série d'équations sur les opérateurs en des équations sur les fonctions, nous obtenons un développement en perturbation des états recherchés

$$\Psi_m = \hat{P}_M \Psi_m + \sum_{n=1}^{+\infty} \Psi_m^{(n)}$$

en prenant la valeur moyenne de l'équation de Bloch généralisée entre deux fonctions de base

$$\begin{aligned}\langle \Psi_j^{(0)} | \hat{\Omega} \hat{H}_0 - \hat{H}_0 \hat{\Omega} | \Psi_m^{(0)} \rangle &= (\varepsilon_m - \varepsilon_j) \langle \Psi_j^{(0)} | \hat{\Omega} | \Psi_m^{(0)} \rangle \\ &= \langle \Psi_j^{(0)} | \hat{V} \hat{\Omega} | \Psi_m^{(0)} \rangle - \langle \Psi_j^{(0)} | \hat{\Omega} \hat{P}_M \hat{V} \hat{\Omega} | \Psi_m^{(0)} \rangle\end{aligned}$$

avec $\Psi_m^{(0)} \in \mathcal{E}_M$.

Si de plus $\Psi_j^{(0)} \in \mathcal{E}_M$ nous avons l'équation à l'ordre zéro :

$$(\varepsilon_m - \varepsilon_j) \langle \Psi_j^{(0)} | \hat{P}_M | \Psi_m^{(0)} \rangle = (\varepsilon_m - \varepsilon_j) \langle \Psi_j^{(0)} | \Psi_m^{(0)} \rangle = 0$$

Si $\Psi_j^{(0)} \notin \mathcal{E}_M$ alors

Ordre un

$$\begin{aligned}\langle \Psi_j^{(0)} | \hat{\Omega}^{(1)} | \Psi_m^{(0)} \rangle &= \frac{\langle \Psi_j^{(0)} | \hat{V} | \Psi_m^{(0)} \rangle}{\varepsilon_m - \varepsilon_j} \\ \Leftrightarrow \Psi_m^{(1)} &= \sum_{j>M} |\Psi_j^{(0)}\rangle \frac{\langle \Psi_j^{(0)} | \hat{V} | \Psi_m^{(0)} \rangle}{\varepsilon_m - \varepsilon_j}\end{aligned}$$

Ordre deux

$$\begin{aligned}\langle \Psi_j^{(0)} | \hat{\Omega}^{(2)} | \Psi_m^{(0)} \rangle &= \sum_{i>M} \frac{\langle \Psi_j^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{V} | \Psi_m^{(0)} \rangle}{(\varepsilon_m - \varepsilon_j)(\varepsilon_m - \varepsilon_i)} - \sum_{n<M} \frac{\langle \Psi_j^{(0)} | \hat{V} | \Psi_n^{(0)} \rangle \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{V} | \Psi_m^{(0)} \rangle}{(\varepsilon_m - \varepsilon_j)(\varepsilon_n - \varepsilon_j)} \\ \Leftrightarrow \Psi_m^{(2)} &= \sum_{j>M} |\Psi_j^{(0)}\rangle \left(\sum_{i>M} \frac{\langle \Psi_j^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{V} | \Psi_m^{(0)} \rangle}{(\varepsilon_m - \varepsilon_j)(\varepsilon_m - \varepsilon_i)} - \sum_{n<M} \frac{\langle \Psi_j^{(0)} | \hat{V} | \Psi_n^{(0)} \rangle \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{V} | \Psi_m^{(0)} \rangle}{(\varepsilon_m - \varepsilon_j)(\varepsilon_n - \varepsilon_j)} \right)\end{aligned}$$

etc.

Hamiltonien effectif

Au point où nous en sommes nous disposons d'une manière de construire les états propres de $\hat{H}$ recherchés à partir de la connaissance de leur fonctions de référence c'est-à-dire de la connaissance de l'espace modèle et de leur projections dans celui-ci. S'il peut paraître possible à l'aide de calculs CASSCF par exemple de définir un espace modèle raisonnable, il est impossible en l'état actuel de définir précisément les états de référence $\Psi_m^{(0)}$. Il nous faut donc maintenant trouver une méthode pour définir les $\Psi_m^{(0)}$.

Partons de l'équation de Schrödinger sur les états recherchés, nous pouvons l'écrire de la manière suivante

$$\begin{aligned}\forall m < M \quad \hat{H} \hat{\Omega} \Psi_m^{(0)} &= E_m \Psi_m \\ \Rightarrow \forall m < M \quad \hat{P}_M \hat{H} \hat{\Omega} \Psi_m^{(0)} &= E_m \Psi_m^{(0)}\end{aligned}$$

Définition III.8 Nous pouvons donc définir l'Hamiltonien effectif suivant

$$\hat{H}_{\text{eff}} = \hat{P}_M \hat{H} \hat{\Omega} \hat{P}_M \quad (\text{III.40})$$

qui a pour vecteurs propres les états de référence et pour valeurs propres les valeurs propres exactes.

$$H_{\text{eff}} \Psi_m^{(0)} = E_m \Psi_m^{(0)}$$

Si nous supposons connu l'espace modèle. Comme mentionné précédemment on pourra par exemple le définir par l'espace vectoriel associé à l'ensemble des fonctions d'onde approchées des états recherchés telles que définies par une méthode CASSCF. $\mathcal{E}_M$ étant connu, nous pouvons en définir une base orthonormée $\{\Phi_m, m = 1 \dots M\}$. Lorsque c'est possible, on choisit en général une base de déterminants de Slater. L'Hamiltonien effectif peut être développé en perturbation à partir des équations de développement de l'opérateur d'onde.

Ordre zéro

$$\hat{H}_{\text{eff}}^{(0)} = \hat{P}_M \hat{H}_0 \hat{P}_M$$

Reste à ce niveau le problème de la définition de $\hat{H}_0$. La manière la plus usuelle est de choisir un Hamiltonien totalement dégénéré dans l'espace modèle $\hat{P}_M \hat{H}_0 \hat{P}_M = E_0 \hat{P}_M$ et pour l'espace complémentaire un Hamiltonien bien défini dans une base orthonormée. Par exemple si l'on a choisi l'espace modèle comme un espace CAS, on peut choisir comme base des espaces modèle et complémentaire les déterminants définis sur les orbitales CASSCF, déterminants que l'on supposera fonctions propres de $\hat{H}_0$ dans l'espace complémentaire avec pour valeurs propres la somme des énergies orbitales, l'espace modèle étant totalement dégénéré.

Ordre un

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{eff}}^{(1)} &= \hat{P}_M \hat{V} \hat{P}_M + \hat{P}_M \hat{H}_0 \hat{\Omega}^{(1)} \hat{P}_M = \hat{P}_M \hat{V} \hat{P}_M + \hat{P}_M \hat{H}_0 \overbrace{\hat{P}_M \hat{\Omega}^{(1)}}^{=0} \hat{P}_M + \overbrace{\hat{P}_M \hat{H}_0 \hat{Q}}^{=0} \hat{\Omega}^{(1)} \hat{P}_M \\ &= \hat{P}_M \hat{V} \hat{P}_M \end{aligned}$$

Ordre deux

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{eff}}^{(2)} &= \hat{P}_M \hat{V} \hat{\Omega}^{(1)} \hat{P}_M + \hat{P}_M \hat{H}_0 \overbrace{\hat{\Omega}^{(2)}}^{=0} \hat{P}_M \\ &= \hat{P}_M \hat{V} \hat{Q} \hat{\Omega}^{(1)} \hat{P}_M \end{aligned}$$

Ordre n

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{eff}}^{(n)} &= \hat{P}_M \hat{V} \hat{\Omega}^{(n-1)} \hat{P}_M + \hat{P}_M \hat{H}_0 \overbrace{\hat{\Omega}^{(n)}}^{=0} \hat{P}_M \\ &= \hat{P}_M \hat{V} \hat{Q} \hat{\Omega}^{(n-1)} \hat{P}_M \end{aligned}$$

Nous pouvons ainsi construire $\hat{H}_{\text{eff}}$ par perturbation puis le diagonaliser afin de trouver les états de référence et les énergies propres associées.

Exprimons maintenant les termes de $\hat{H}_{\text{eff}}$ à l'ordre deux de perturbation. Si $\{\Phi_m, m = 1 \dots M\}$ est une base orthonormée de $\mathcal{E}_M$ et $\{\Phi_n, n \in \mathbb{N}, m > M\}$ une base orthonormée de l'espace complémentaire. Si de plus nous choisissons $\hat{H}_0$ de telle sorte qu'il soit dégénéré avec l'énergie E_0 dans l'espace modèle et que les fonctions de base $\Phi_j, j > M$ soient ses fonctions propres dans l'espace complémentaire associées aux énergies ε_j alors

$$\begin{aligned} \langle \Phi_n | \hat{H}_{\text{eff}}^{(0+1+2)} | \Phi_m \rangle &= \langle \Phi_n | \hat{H} | \Phi_m \rangle + \sum_{j=M}^{+\infty} \langle \Phi_n | \hat{V} | \Phi_j \rangle \langle \Phi_j | \hat{\Omega}^{(1)} | \Phi_m \rangle \\ &= \langle \Phi_n | \hat{H} | \Phi_m \rangle + \sum_{j=M}^{+\infty} \frac{\langle \Phi_n | \hat{V} | \Phi_j \rangle \langle \Phi_j | \hat{V} | \Phi_m \rangle}{E_0 - \varepsilon_j} \end{aligned}$$

Nous voyons ainsi que nous corrigeons non seulement les termes diagonaux de l'Hamiltonien, mais aussi les termes extradiagonaux.

A ce point nous devons faire quelques remarques

- Les théories de perturbation fonctionnent bien lorsque les états recherchés sont bien séparés en énergie autres états du système. En effet, le but est d'obtenir une évaluation raisonnable des états propres et des énergies associées en se limitant à un ordre faible de perturbation (en général de deux à quatre pour l'énergie, c'est-à-dire de un à trois pour la fonction) et de pouvoir approcher la solution exacte en augmentant le niveau de la perturbation. Nous voyons que lorsque les états recherchés ne sont pas bien séparés des autres états, alors un ou plusieurs dénominateurs peuvent devenir très petits et la théorie des perturbation diverger. Bien sur, dans la théorie des perturbations quasi-dégénérée, il est toujours possible de choisir une énergie E_0 telle que ce ne soit pas le cas, mais alors si E_0 est choisi trop éloigné des valeurs propres des états recherchés, la théorie des perturbation converge très, très lentement et les bas ordres ne donnent qu'une approximation très mauvaise des états et des énergies. Nous avons donc souvent un problème dit "d'états intrus" c'est-à-dire que les états recherchés les plus hauts sont plus haut en énergie que les autres états. Il s'en suit des problèmes de convergence de la série de perturbation pour obtenir ces états correctement.
- Il arrive souvent que le choix de $\hat{H}_0$ est tel qu'il ne respecte pas la règle demandant que ses fonctions propres dans l'espace modèle soient la projection des fonctions exactes sur cet espace. Très souvent, on choisi plutôt un $\hat{H}_0$ ayant pour fonctions propres une approximation des fonctions d'onde des états obtenues par une autre méthode (CASSCF par exemple). Cela est d'autant plus vrai que si l'on prenait les projections des fonctions propres exactes alors celles-ci ne seraient pas orthogonales en général et donc $\hat{H}_0$ ne serait pas hermitien. Dans le cas général donc les $\Psi_m^{(0)}$ ne sont que des approximations de $P_M \Psi_m / \sqrt{\langle \Psi_m | \hat{P}_M | \Psi_m \rangle}$. Il en résulte que $P_M \Psi_m$ n'est plus une fonction propre de $\hat{H}_0$. Par contre si nous conservons la définition suivante de l'opérateur d'onde

$$\hat{\Omega} \hat{P}_M \Psi_m = \Psi_m \quad (\text{III.41})$$

alors le théorème III.4 reste vrai ainsi que l'équation de Bloch généralisée. La série de perturbation de l'opérateur d'onde reste par conséquent identique, mais la série de perturbation des fonctions d'onde est par conséquent modifiée par la transformation entre la base orthonormée $\Psi_m^{(0)}$ et la base ni orthogonale, ni normée $\hat{P}_M \Psi_m$. De la même manière la définition de l'Hamiltonien effectif reste inchangée, mais ses fonctions propres ne sont plus les $\Psi_m^{(0)}$ mais les $\hat{P}_M \Psi_m$. Il en résulte que celui-ci possède des états propres non orthogonaux et par conséquent qu'il n'est plus hermitien. De même que précédemment le développement en série de $\hat{H}_{\text{eff}}$ reste correct sous sa forme opératorielle. Il en résulte à l'ordre deux

$$\begin{aligned} \langle \Phi_n | \hat{H}_{\text{eff}}^{(0+1+2)} | \Phi_m \rangle &= \langle \Phi_n | \hat{H} | \Phi_m \rangle + \sum_{j=M}^{+\infty} \langle \Phi_n | \hat{V} | \Phi_j \rangle \langle \Phi_j | \hat{\Omega}^{(1)} | \Phi_m \rangle \\ &= \langle \Phi_n | \hat{H} | \Phi_m \rangle + \sum_{j=M}^{+\infty} \frac{\langle \Phi_n | \hat{V} | \Phi_j \rangle \langle \Phi_j | \hat{V} | \Phi_m \rangle}{\varepsilon_m - \varepsilon_j} \end{aligned}$$

Nous voyons immédiatement que dès ce deuxième ordre de perturbation

$$\langle \Phi_n | \hat{H}_{\text{eff}}^{(0+1+2)} | \Phi_m \rangle \neq \langle \Phi_m | \hat{H}_{\text{eff}}^{(0+1+2)} | \Phi_n \rangle$$

III.3 États excité en fonctionnelle de la densité

Revenons maintenant dans le cadre des théories de la fonctionnelle de la densité. Cette théorie est une théorie de l'état fondamental qui peut être étendu à une théorie de l'état fondamental de chaque représentation irréductible du système, les contraintes de symétrie permettant de transposer à la fois les théorèmes d'existence, les approximations de Kohn et Sham et les méthodes pratiques qui en découlent. Il semble par ailleurs assez difficile de voir comment étendre la théorie de la fonctionnelle de la densité aux états excités qui ne sont pas les plus bas de leur symétrie. L'approche des états excités se fait par conséquent d'une manière entièrement différente des approches vues ci-dessus (IC et perturbation) et l'on abandonne tout simplement la recherche du spectre des états proches pour aborder le problème sous forme de la recherche de fonctions de réponse à une perturbation extérieure. En effet, d'un point de vue expérimental, les états excités ne sont pas directement accessibles, seules sont accessibles les réponses à une perturbation extérieure — champ électrique ou magnétique, onde électromagnétique, pression, tenseur de contraintes, température, etc. Ces fonctions de réponse s'écrivent bien sûr à partir des états excités du système et de leurs énergies. La théorie de la fonctionnelle de la densité n'essaye donc pas de rechercher les états propres ou leur densité et leur énergie, mais uniquement les modifications apportées à la densité par une perturbation extérieure. A partir de la connaissance de celle-ci et de la théorie de la réponse linéaire qui suppose que la réponse d'un système à une perturbation est proportionnelle à cette dernière (développement limité au premier ordre) il sera alors possible d'obtenir la fonction de réponse de la densité et à partir de celle-ci, les différentes fonctions de réponse : polarisabilité, photo-absorption, tenseur diélectrique, conductivité, etc.

Théorie de la réponse linéaire

La fonction de réponse de la densité caractérise la modification de la densité du système sous l'action d'une petite perturbation. Dans toute la suite de ce cours nous nous limiterons aux perturbations représentées par un opérateur mono-électronique. D'un point de vue formel cette perturbation pourra être considérée comme une modification $d\hat{v}_{ext}(\vec{r})$ du potentiel extérieur $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$. Le problème peut donc être posé comme **quelle est la modification de la densité en un point $\vec{r}$ due à la modification du potentiel extérieur en un point $\vec{r}'$?** La réponse est donnée par la *fonction de réponse* linéaire (développement de Taylor au premier ordre de la densité, fonctionnelle du potentiel extérieur, $n[v](\vec{r})$)

$$\chi(\vec{r}, \vec{r}') = \left. \frac{dn[\hat{v}](\vec{r})}{d\hat{v}(\vec{r}')} \right|_{\hat{v}=\hat{v}_{ext}} \quad (\text{III.42})$$

c'est-à-dire la dérivée fonctionnelle (voir appendice) de la densité par rapport au potentiel extérieur. Nous avons donc

$$dn(\vec{r}) = \int \chi(\vec{r}, \vec{r}') d\hat{v}_{ext}(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (\text{III.43})$$

Théorie de la réponse linéaire à l'ordre deux de perturbation

Supposons que $\Psi_0(\vec{r}_1, \sigma_1, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N)$ soit la fonction d'onde de l'état fondamental d'un système à N particules, E_0 son énergie, et $\Psi_j(\vec{r}_1, \sigma_1, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N)$, E_j , $j > 1$ ses états excités et leurs énergies, ceux-ci rangés par ordre d'énergie croissante.

Définissons tout d'abord l'opérateur densité.

Définition III.9 La densité d'un état peut s'écrire comme s'écrire

$$\begin{aligned} n_j(\vec{r}) &= \langle \Psi_j | \hat{n}(\vec{r}) | \Psi_j \rangle \\ &= \int \cdots \int \Psi_j^\dagger(\vec{r}_1, \sigma_1, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N) \Psi_j(\vec{r}_1, \sigma_1, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N) \left(\sum_{i=1}^N \delta_{\vec{r}=\vec{r}_i} \right) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N d\sigma_1 \dots d\sigma_N \end{aligned}$$

et par conséquent l'opérateur densité peut être défini comme

$$\hat{n}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta_{\vec{r}=\vec{r}_i} \quad (\text{III.44})$$

En utilisant la théorie des perturbations au deuxième ordre il est possible d'obtenir une approximation de la variation de la densité de l'état fondamental $n(\vec{r})$ en présence d'une perturbation du potentiel extérieur

$$dn(\vec{r}) = \langle d\Psi_0 | \hat{n}(\vec{r}) | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{n}(\vec{r}) | d\Psi_0 \rangle$$

au 2^{ème} ordre de perturbation

$$d\Psi_0 = \sum_{j=1}^{+\infty} \Psi_j \frac{\langle \Psi_j | d\hat{v}_{ext} | \Psi_0 \rangle}{E_0 - E_j}$$

et

$$\begin{aligned} \langle \Psi_j | d\hat{v}_{ext} | \Psi_0 \rangle &= \int \cdots \int \Psi_j^\dagger(\vec{r}_1, \sigma_1, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N) d\hat{v}_{ext} \Psi_0(\vec{r}_1, \sigma_1, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N d\sigma_1 \dots d\sigma_N \\ &= \int \cdots \int \Psi_j^\dagger(\vec{r}_1, \sigma_1, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N) \int dv_{ext}(\vec{r}') \hat{n}(\vec{r}') \Psi_0(\vec{r}_1, \sigma_1, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N) d\vec{r}' d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N d\sigma_1 \dots d\sigma_N \\ &= \int \langle \Psi_j | \hat{n}(\vec{r}') | \Psi_0 \rangle dv_{ext}(\vec{r}') d\vec{r}' \end{aligned}$$

Nous en déduisons une expression de la fonction réponse de la densité au deuxième ordre de perturbation

$$\chi(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{j=1}^{+\infty} \frac{\langle \Psi_j | \hat{n}(\vec{r}) | \Psi_0 \rangle \langle \Psi_0 | \hat{n}(\vec{r}') | \Psi_j \rangle}{E_0 - E_j} + \frac{\langle \Psi_0 | \hat{n}(\vec{r}) | \Psi_j \rangle \langle \Psi_j | \hat{n}(\vec{r}') | \Psi_0 \rangle}{E_0 - E_j} \quad (\text{III.45})$$

Théorie de la réponse linéaire en fonctionnelle de la densité

Voyons maintenant comment calculer la fonction de réponse dans la théorie de la fonctionnelle de la densité.

De la même manière que la théorie de la fonctionnelle de la densité est censée donner la densité exacte de l'état fondamental, elle peut aussi être utilisée pour calculer les modifications de la densité par une perturbation extérieure.

Considérons la variation de densité résultant des équations de Kohn-Sham sous une perturbation arbitraire du potentiel de Kohn-Sham $d\hat{v}_{KS}$. Nous pouvons donc définir une fonction de réponse associée

$$\chi_{KS}(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{dn_{KS}[\hat{v}](\vec{r})}{d\hat{v}(\vec{r}')} \bigg|_{\hat{v}=\hat{v}_{KS}} \quad (\text{III.46})$$

où $n_{KS}[\hat{v}](\vec{r})$ signifie la densité obtenue par les équations de Kohn-Sham pour un potentiel $\hat{v} = \hat{v}_{KS}$.

Quelle est la différence entre χ_{KS} et χ ?

χ est la fonction réponse pour le système interagissant exact sous une modification du potentiel extérieur $\hat{v}_{ext}$, alors que χ_{KS} est la réponse pour le système à particules indépendantes sous une modification du potentiel de Kohn-Sham $\hat{v}_{KS}$. Bien sur les deux systèmes (système interagissant exact et système à particules indépendantes de Kohn-Sham) ont la même densité en l'absence de perturbation.

Imaginons maintenant un système d'électrons indépendants de Kohn-Sham ayant la même densité que le système exact d'électrons interagissants en présence d'une perturbation du potentiel extérieur. Le potentiel de Kohn-Sham associé à ce système est donné par

$$\hat{v}'_{KS}(\vec{r}, \sigma) = \hat{v}'_{ext}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \hat{\mathcal{V}}'_{Hartree}(\vec{r}) + \hat{\mathcal{V}}'_{xc}(\vec{r}, \sigma) \quad (\text{III.47})$$

or tant le potentiel de Hartree que celui d'échange-corrélation dépendent de la densité $n'(\vec{r})$ qui elle même dépend du potentiel extérieur perturbé $\hat{v}'_{ext}(\vec{r})$:

$$\hat{v}'_{KS}(\vec{r}, \sigma) = \hat{v}'_{ext}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int \hat{w}_{Hartree}(\vec{r}, \vec{r}') n'(\vec{r}') d\vec{r}' + \hat{\mathcal{V}}_{xc}[n'](\vec{r}, \sigma)$$

avec $w_{Hartree}(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$. La fonction de réponse exacte peut donc s'écrire comme

$$\begin{aligned} \chi(\vec{r}, \vec{r}') &= \frac{dn[\hat{v}](\vec{r})}{d\hat{v}(\vec{r}')} \bigg|_{\hat{v}=\hat{v}_{ext}} \\ &= \int \frac{dn_{KS}[\hat{v}](\vec{r})}{d\hat{v}(\vec{x})} \bigg|_{\hat{v}=\hat{v}_{KS}} \frac{d\hat{v}_{KS}[\hat{v}_{ext}](\vec{x})}{d\hat{v}_{ext}(\vec{r}')} d\vec{x} \end{aligned} \quad (\text{III.48})$$

Or en faisant la dérivée fonctionnelle de l'équation III.47 par rapport à la variation du potentiel extérieur, nous obtenons

$$\frac{dv_{KS}[\hat{v}_{ext}](\vec{x})}{dv_{ext}(\vec{r}')} = \delta_{\vec{r}'=\vec{x}} + \frac{1}{2} \int \hat{w}(\vec{x}, \vec{r}'') \frac{dn(\vec{r}'')}{d\hat{v}_{ext}(\vec{r}')} d\vec{r}'' + \int \frac{d\hat{\mathcal{V}}_{xc}[n](\vec{x}, \sigma)}{dn(\vec{r}'')} \frac{dn(\vec{r}'')}{d\hat{v}_{ext}(\vec{r}')} d\vec{r}'' \quad (\text{III.49})$$

et par conséquent

$$\chi(\vec{r}, \vec{r}') = \chi_{KS}(\vec{r}, \vec{r}') + \iint \chi_{KS}(\vec{r}, \vec{x}) \left[\frac{1}{2} \hat{w}(\vec{x}, \vec{r}'') + \frac{d\hat{\mathcal{V}}_{xc}[n](\vec{x}, \sigma)}{dn(\vec{r}'')} \right] \chi(\vec{r}'', \vec{r}') d\vec{x} d\vec{r}'' \quad (\text{III.50})$$

Nous avons donc obtenu une relation permettant de déterminer la fonction de réponse exacte en fonction de la fonction de réponse de Kohn et Sham. Cette relation est très importante puisque elle permet d'obtenir une approximation de la fonction de réponse du système à partir de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Bien sur si la preuve était faite de l'existence d'un système d'électrons non-interagissants de Kohn-Sham donnant la densité exacte et si la fonctionnelle d'échange-corrélation était connue, alors nous aurions une expression de la fonction de réponse exacte.

Théorie de la réponse linéaire en Hartree-Fock

IL est important de réaliser que nous avons pu déterminer une relation exacte entre la fonction de réponse exacte et la fonction de réponse de Kohn-Sham à cause du fait que la densité de Kohn-Sham est supposée être égale à la densité exacte. Cette relation n'est pas vrai pour la densité Hartree-Fock et il n'est par conséquent pas possible d'obtenir une relation équivalente à l'équation III.50 pour la fonction de réponse Hartree-Fock.

Expression de la réponse Kohn-Sham à l'ordre deux de perturbation

Dérivons maintenant une expression pour χ_{KS} . Dans un système de Kohn-Sham la densité s'exprime comme

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2$$

où $\phi_i(\vec{r})$ sont les parties d'espace des spin-orbitales du déterminant de Kohn-Sham. Nous pouvons donc obtenir une approximation de la variation de la densité par la théorie des perturbations au deuxième ordre

$$\begin{aligned} dn(\vec{r}) &= \sum_{i=1}^N d\phi_i^\dagger(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) + \phi_i^\dagger(\vec{r}) d\phi_i(\vec{r}) \\ \text{avec } d\phi_i(\vec{r}) &= \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{+\infty} \phi_j(\vec{r}) \frac{\langle \phi_j | d\hat{v}_{KS} | \phi_i \rangle}{\varepsilon_i - \varepsilon_j} \\ \text{par conséquent } dn(\vec{r}) &= \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{+\infty} \left(\frac{\phi_j^\dagger(\vec{r}) \phi_i(\vec{r})}{\varepsilon_i - \varepsilon_j} \int \phi_i^\dagger(\vec{r}') d\hat{v}_{KS} \phi_j(\vec{r}') d\vec{r}' + \frac{\phi_i^\dagger(\vec{r}) \phi_j(\vec{r})}{\varepsilon_i - \varepsilon_j} \int \phi_j^\dagger(\vec{r}') d\hat{v}_{KS} \phi_i(\vec{r}') d\vec{r}' \right) \end{aligned}$$

On en déduit immédiatement une expression de la fonction de réponse de Kohn-Sham au deuxième ordre de perturbation

$$\chi_{KS}(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{+\infty} \frac{\phi_j^\dagger(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) \phi_i^\dagger(\vec{r}') \phi_j(\vec{r}')}{\varepsilon_i - \varepsilon_j} + \frac{\phi_i^\dagger(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) \phi_j^\dagger(\vec{r}') \phi_i(\vec{r}')}{\varepsilon_i - \varepsilon_j} \quad (\text{III.51})$$

Time Dependent Density Functional Theory (TDDFT)

Une autre manière, théoriquement plus correcte d'obtenir une expression pour χ_{KS} est de résoudre le problème de Kohn-Sham pour un potentiel extérieur (et donc un potentiel de Kohn-Sham) perturbé. Dans le cas d'une perturbation statique (indépendante temps), la théorie de Kohn-Sham traditionnelle s'applique. Nous avons donc accès à la densité associée au potentiel perturbé et par conséquent à sa dérivée.

Beaucoup de perturbations sont par contre dépendantes du temps. C'est par exemple le cas d'une perturbation par une onde électromagnétique.

Soit donc $\hat{W}(\vec{r}, t)$ une perturbation mono-électronique au potentiel extérieur. La fonction d'onde exacte de l'état fondamental du système est donc maintenant dépendante du temps. Son comportement est régi par l'équation de Schrödinger dépendante du temps

$$i \frac{d\Psi(t)}{dt} = (\hat{H} + \hat{W}(\vec{r}, t)) \Psi(t) \quad (\text{III.52})$$

Si nous exprimons $\Psi(t)$ dans la base des fonctions propres (indépendantes du temps) de $\hat{H}$: Ψ_n d'énergie E_n , nous obtenons

$$\Psi(t) = \sum_n c_n(t) \Psi_n \quad (\text{III.53})$$

$$\text{et } i \frac{dc_n(t)}{dt} = E_n c_n(t) + \sum_{p \neq n} c_p(t) \langle \Psi_n | \hat{W}(t) | \Psi_p \rangle \quad (\text{III.54})$$

De la même manière que nous avons fait une théorie de la fonctionnelle de la densité indépendante du temps, nous pouvons mettre en place une théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps. En effet, les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn se démontrent de la même manière que pour la théorie indépendante du temps.

Théorème III.5 Théorème de Runge et Groß

Plus exactement il est possible de montrer qu'il y a une correspondance univoque entre le potentiel extérieur dépendant du temps $\hat{v}_{ext}(\vec{r}, t)$ et la densité à une constante dépendante du temps près.

$$n(\vec{r}, t) \longleftrightarrow \hat{v}_{ext}(\vec{r}, t) + c(t), \quad \forall c(t) \quad (\text{III.55})$$

La densité déterminant le potentiel à une constante $c(t)$ près, elle détermine donc la fonction d'onde de l'état fondamental à un facteur de phase dépendant du temps près

$$n(\vec{r}, t) \longleftrightarrow \Psi(t) e^{-i \int_{t_0}^t c(t') dt'} \quad (\text{III.56})$$

Notons que cette indétermination à une phase temporelle près n'influence pas la plupart des propriétés du système puisqu'elle disparaît lors du calcul des valeurs moyennes.

De la même manière que pour les systèmes indépendants du temps, il est possible d'introduire un système fictif d'électrons non interagissants et dont la densité sera égale à la densité exacte. Toutes les équations de l'approximation de Kohn et Sham peuvent ainsi être étendues à un potentiel dépendant du temps. Le déterminant de Kohn-Sham dépendant du temps pourra donc s'écrire sous la forme

$$\Psi(t) = \left| \prod_{i=1}^N \psi_{i,s_i}(\vec{r}_i, \sigma_i, t) \right\rangle$$

L'équation d'évolution des orbitales sera alors

$$i \frac{d\psi_{i,s_i}(\vec{r}, \sigma, t)}{dt} = \left(-\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 + \hat{v}_{ext}(\vec{r}) + \hat{w}(\vec{r}, t) + \frac{1}{2} \hat{\mathcal{V}}_{Hartree}(\vec{r}, t) + \hat{\mathcal{V}}_{xc}(\vec{r}, \sigma, t) \right) \psi_{i,s_i}(\vec{r}, \sigma, t) \quad (\text{III.57})$$

Bien entendu le potentiel d'échange-corrélation dépendant du temps $\hat{\mathcal{V}}_{xc}(\vec{r}, \sigma, t)$ est inconnu.

En pratique, il est en général utilisé pour $\hat{\mathcal{V}}_{xc}(\vec{r}, \sigma, t)$ l'approximation dite adiabatique c'est-à-dire que la dépendance en temps est supposée n'être qu'implicite au travers de la dépendance en la densité.

$$\hat{\mathcal{V}}_{xc}[n(\vec{r}, \sigma, t)](\vec{r}, \sigma, t) = \hat{\mathcal{V}}_{xc}[n(\vec{r}, \sigma, t)](\vec{r}, \sigma) \quad (\text{III.58})$$

Nous pouvons ainsi directement déduire des potentiels d'échange-corrélation dépendants du temps de ceux dérivés dans le cadre indépendant du temps.

Chapter IV

Appendice

IV.1 Dérivée fonctionnelle

Soit $F[\phi]$ une fonctionnelle, c'est-à-dire une application d'un espace de Banach dans le champ des nombres réels ou complexes.

Définition IV.1 L'objet $\frac{\delta F[\phi]}{\delta \phi(x)}$, appelé *dérivée fonctionnelle* ou *dérivée de Fréchet*, représente la variation $\delta F[\phi]$ de la fonctionnelle $F[\phi]$ rapportée à la variation de la fonction $\phi(x)$ au point x . Par conséquent, la dérivée fonctionnelle elle-même dépend de x . On peut adopter comme définition :

$$\delta F[\phi] = \int dx \frac{\delta F[\phi]}{\delta \phi(x)} \delta \phi(x) \quad (\text{IV.1})$$

ce qui implique que la variation totale de F sous l'effet de la variation de la fonction $\phi(x)$ est une superposition linéaire des changements locaux additionnés sur toute la plage de variation de x .

On peut aussi définir la dérivée fonctionnelle à la façon d'une dérivée classique, comme la limite d'un rapport entre deux variations. Pour montrer cela, on va imposer à la fonction $\phi(x)$ une variation de grandeur ϵ localisée au point y :

$$\delta \phi[x] = \epsilon \delta(x - y) \quad (\text{IV.2})$$

En insérant cela dans la première définition, on obtient :

$$\delta F[\phi] = F[\phi + \epsilon \delta(x - y)] - F[\phi] = \int dx \frac{\delta F[\phi]}{\delta \phi(x)} \epsilon \delta(x - y) = \epsilon \frac{\delta F[\phi]}{\delta \phi(y)} \quad (\text{IV.3})$$

En passant à la limite $\epsilon \rightarrow 0$, on a :

$$\frac{\delta F[\phi]}{\delta \phi(y)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{F[\phi + \epsilon \delta(x - y)] - F[\phi]}{\epsilon} \quad (\text{IV.4})$$

Règles de calcul

La dérivée fonctionnelle obéit à des règles semblables à celles du calcul différentiel ordinaire :

1. Elle est linéaire.
2. La dérivée fonctionnelle d'un produit de deux fonctionnelles

$$F[\phi] = G[\phi] H[\phi]$$

est donnée par :

$$\frac{\delta F[\phi]}{\delta \phi(x)} = \frac{\delta G[\phi]}{\delta \phi(x)} H[\phi] + G[\phi] \frac{\delta H[\phi]}{\delta \phi(x)} \quad (\text{IV.5})$$

3. La dérivée fonctionnelle d'une fonctionnelle de fonctionnelle est donnée par :

$$\frac{\delta}{\delta \phi(y)} F[G[\phi]] = \int dx \frac{\delta F[G]}{\delta G(x)} \frac{\delta G[\phi]}{\delta \phi(y)} \quad (\text{IV.6})$$