

I. Orbitales virtuelles et corrélation électronique.

- La fonction d'onde décrivant l'état fondamental exact d'un système à deux électrons est notée $\Psi_0(x_1, x_2)$.

Elle vérifie l'équation de Schrödinger

$$(\hat{H}\Psi_0)(x_1, x_2) = E_0 \Psi_0(x_1, x_2)$$

↙ énergie exacte de l'état fondamental

où $\hat{H} = \hat{T} + \hat{W}_{ee} + \hat{V}_{ne}$

$\sum_{i=1}^2 \hat{t}(i)$

$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \begin{pmatrix} 1 \\ 2_{12} \end{pmatrix}$

$\sum_{i=1}^2 \hat{V}_{ne}(i)$

- D'après le principe variationnel

$$E_0 = \min_{\Psi} \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle}$$

- Approximation Hartree-Fock: la minimisation est restreinte à des fonctions d'onde écrites sous la forme de déterminants de Slater

soit $E_{HF} = \min_{\Phi_S} \frac{\langle \Phi_S | \hat{H} | \Phi_S \rangle}{\langle \Phi_S | \Phi_S \rangle} = \langle \Phi_{HF} | \hat{H} | \Phi_{HF} \rangle$

↙ déterminant de Slater. ↘ 1!

Le déterminant Hartree-Fock Φ_{HF} est une approximation de Ψ_0 .

- La différence entre l'énergie exacte E_0 et l'énergie HF est appelée énergie de corrélation

$$E_c = E_0 - E_{HF}$$

- Comment approcher E_0 et Ψ_0 à partir de E_{HF} et Φ_{HF} ?

Nous avons considéré précédemment le cas où le déterminant HF décrit deux électrons occupant la même orbitale φ_0 soit

$$\Phi_{HF}(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_0^\alpha(x_1)\varphi_0^\beta(x_2) - \varphi_0^\alpha(x_2)\varphi_0^\beta(x_1))$$



L'orbitale Hartree-Fock φ_0 satisfait l'équation de Hartree-Fock

$$(\hat{T} + \hat{V} + \hat{U}_{HF})\varphi_0 = \varepsilon_0 \varphi_0$$

$$\text{ou } (\hat{U}_{HF}\varphi_0)(\vec{r}) = \left[\int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}' \frac{\varphi_0^2(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right] \times \varphi_0(\vec{r}) \times \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}$$

↳ dépend de φ_0 !

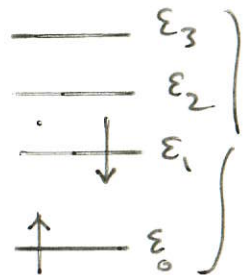
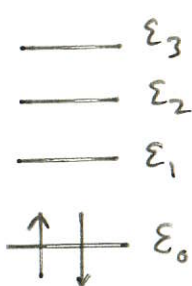
- Une fois que le calcul est convergé, φ_0 est connue et donc l'opérateur de Fock $\hat{f} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U}_{HF}$ est connu. Cet opérateur a une infinité de fonctions propres φ_i d'énergie ε_i

$$\hat{f}\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$$

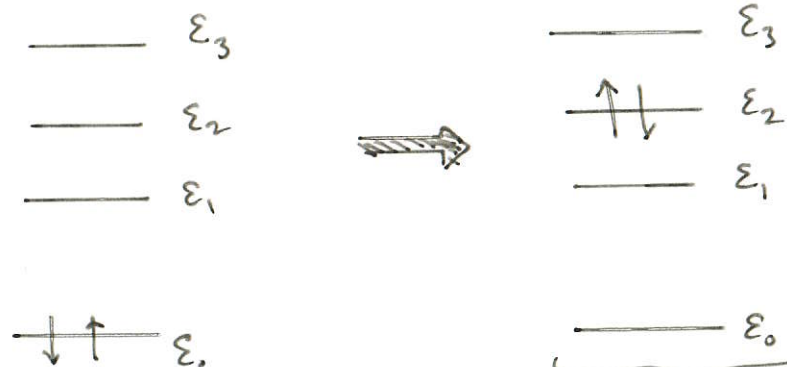
φ_0 est une orbitale occupée au niveau HF

$\{\varphi_i\}_{i>0}$ est l'ensemble des orbitales virtuelles (ou inoccupées)

- Ces orbitales virtuelles peuvent être utilisées pour construire des déterminants de Slater, par exemple



↳ correspond à $\frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_0^\alpha(x_1)\varphi_1^\beta(x_2) - \varphi_0^\alpha(x_2)\varphi_1^\beta(x_1))$
"configuration mono-excité"



↳ correspond à $\frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_2^\alpha(x_1)\varphi_2^\beta(x_2) - \varphi_2^\alpha(x_2)\varphi_2^\beta(x_1))$
"configuration di-excité"

on note $\{\Phi_i\}$ l'ensemble des déterminants mono- et di-excités.

- La fonction d'onde de l'état fondamental exact peut se décomposer dans la base de ces déterminants

$$\psi_0(x_1, x_2) = C_{HF} \Phi_{HF}(x_1, x_2) + \sum_i C_i \Phi_i(x_1, x_2)$$

Commentaire: en pratique, on utilisera toujours une base finie d'orbitales atomiques → on obtiendra donc un nombre fini d'orbitales virtuelles et donc un nombre fini de déterminants mono- et di-excités.

Appelons le N_v dans ce cas, on approche ψ_0 par la combinaison linéaire

$$\tilde{\Psi} = \tilde{c}_{\text{HF}} \Phi_{\text{HF}} + \sum_{i=1}^N \tilde{c}_i \Phi_i$$

On peut alors approcher l'énergie exacte E_0 en appliquant le principe variationnel. L'énergie obtenue est appelée énergie "Full Configuration Interaction" (FCI)

$$E_{\text{FCI}} = \min_{\tilde{c}} E(\tilde{c})$$

$$\tilde{c} = \begin{bmatrix} \tilde{c}_{\text{HF}} \\ \tilde{c}_1 \\ \vdots \\ \tilde{c}_N \end{bmatrix} \text{ et } E(\tilde{c}) = \frac{\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle}{\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle}$$

• L'énergie FCI tend vers l'énergie exacte E_0 lorsque la taille de la base d'orbitales atomiques augmente jusqu'à obtention d'une base complète de l'espace des états de la théorie de Schrödinger.

• Notez que tous les déterminants de Slater sont orthonormés.

Le calcul FCI revient donc à diagonaliser la matrice hamiltonienne dans la base des déterminants de Slater

$$[\hat{H}] = \begin{bmatrix} E_{\text{HF}} & \langle \Phi_{\text{HF}} | \hat{H} | \Phi_1 \rangle & \dots & \langle \Phi_{\text{HF}} | \hat{H} | \Phi_N \rangle \\ \vdots & & & \\ \langle \Phi_N | \hat{H} | \Phi_{\text{HF}} \rangle & \dots & \dots & \langle \Phi_N | \hat{H} | \Phi_N \rangle \end{bmatrix}$$

II - Introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

a - Problème à un électron: l'équation de Schrödinger

s'écrit $(\hat{T} + \hat{V}) \psi_0 = \epsilon_0 \psi_0$

où $(\hat{V} \psi_0)(\vec{r}) = v(\vec{r}) \psi_0(\vec{r})$

↓
 énergie potentielle d'interaction (potentiel local)

• Exemple: dans l'atome d'hydrogène $v(\vec{r}) = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}|}$

• $\epsilon_0 = \langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{V} | \psi_0 \rangle$ avec $\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle = 1$
 $= \langle \psi_0 | \hat{T} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle$

Comme $\hat{V} | \psi_0 \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r} \psi_0(\vec{r}) \underbrace{\hat{V} | \vec{r} \rangle}_{v(\vec{r}) | \vec{r} \rangle}$

$\langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r} v(\vec{r}) \psi_0(\vec{r}) \underbrace{\langle \psi_0 | \vec{r} \rangle}_{\psi_0^*(\vec{r}) = \psi_0(\vec{r})} \leftarrow$ algèbre réel

soit $\langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r} v(\vec{r}) n_0(\vec{r})$

Eq.1 $n_0(\vec{r}) = \psi_0^2(\vec{r})$ est la densité de l'état fondamental de l'électron

Ainsi $\epsilon_0 = \langle \psi_0 | \hat{T} | \psi_0 \rangle + \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r} v(\vec{r}) n_0(\vec{r})$

• De plus $\langle \psi_0 | \hat{T} | \psi_0 \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} (\hat{T} \psi_0)(\vec{r}) \underbrace{\langle \psi_0 | \vec{r} \rangle}_{\psi_0(\vec{r})} d\vec{r}$
 $= \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r} \psi_0(\vec{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \psi_0 \right](\vec{r})$

Comme, d'après l'Eq.1, $\psi_0(\vec{r}) = \sqrt{n_0(\vec{r})}$

il vient

$\epsilon_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r} n_0^{\frac{1}{2}}(\vec{r}) \nabla^2 (n_0^{\frac{1}{2}}(\vec{r})) + \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r} v(\vec{r}) n_0(\vec{r})$

ϵ_0 est une fonctionnelle de la densité n_0 .

$\left\{ n_0(\vec{r}) \right\}_{\vec{r} \in \mathbb{R}^3} \longrightarrow \epsilon_0 = \epsilon_0[n_0]$

b - Problème à deux électrons

• Soit l'équation de Schrödinger

$$(\hat{T} + \hat{W}_{ee} + \hat{V}) \psi_0(x_1, x_2) = E_0 \psi_0(x_1, x_2)$$

\downarrow état fondamental
 \swarrow énergie de l'état fondamental

On suppose que E_0 n'est pas dégénéré

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^2 \hat{T}(i), \quad \hat{W}_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \quad \text{et} \quad \hat{V} = \sum_{i=1}^2 \hat{V}(i)$$

• $E_0 = \langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{W}_{ee} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle$ avec $\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle = 1$

$$\int dx_1 \int dx_2 \psi_0(x_1, x_2) \underbrace{\langle \psi_0 | \hat{V} | 1: x_1, 2: x_2 \rangle}_{\downarrow}$$

$$(v(\vec{r}_1) + v(\vec{r}_2)) | 1: x_1, 2: x_2 \rangle$$

$$= \int dx_1 \int dx_2 (v(\vec{r}_1) + v(\vec{r}_2)) \psi_0(x_1, x_2) \underbrace{\langle \psi_0 | 1: x_1, 2: x_2 \rangle}_{\psi_0(x_1, x_2) \text{ (algèbre réel)}}$$

d'où $\langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle = \int dx_1 \int dx_2 (v(\vec{r}_1) + v(\vec{r}_2)) \psi_0^2(x_1, x_2)$

$$= \int dx_1 \int dx_2 v(\vec{r}_1) \psi_0^2(x_1, x_2) + \underbrace{\int dx_1 \int dx_2 v(\vec{r}_2) \psi_0^2(x_1, x_2)}_{x_1 \leftrightarrow x_2}$$

$$\text{soit } \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle = \int dx_1 \int dx_2 v(\vec{r}_1) \psi_0^2(x_1, x_2) + \int dx_1 \int dx_2 v(\vec{r}_2) \psi_0^2(x_2, x_1)$$

• Pour un déterminant de Slater

$$\Phi_S(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1^{\sigma_1}(x_1) \psi_2^{\sigma_2}(x_2) - \psi_1^{\sigma_1}(x_2) \psi_2^{\sigma_2}(x_1))$$

$$\Phi_S(x_2, x_1) = -\Phi_S(x_1, x_2)$$

ψ_0 étant une combinaison linéaire de déterminants de Slater, $-\psi_0(x_1, x_2) = \psi_0(x_2, x_1) \Rightarrow \psi_0^2(x_2, x_1) = \psi_0^2(x_1, x_2)$

Ainsi

$$\langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle = \int dx_1 \int dx_2 v(\vec{r}_1) [2 \psi_0^2(x_1, x_2)]$$

$$= \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_1 v(\vec{r}_1) \left[2 \sum_{\sigma_1 = \alpha, \beta} \int dx_2 \psi_0^2(\vec{r}_1, \sigma_1, x_2) \right]$$

$$= \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r} v(\vec{r}) n_0(\vec{r})$$

soit $n_0(\vec{r}) = 2 \sum_{\sigma_1 = \alpha, \beta} \int dx_2 \psi_0^2(\vec{r}, \sigma_1, x_2)$ ← densité de l'état fondamental

Commentaire: (1) Ψ_0 dépend de 6 variables d'espace $(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$

et de deux variables de spin $(\sigma_1 \text{ et } \sigma_2)$ alors que n_0 ne dépend que des 3 variables d'espace.

(2) On vérifie que

$$\int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r} n_0(\vec{r}) = 2 \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r} \sum_{\sigma_1 = \alpha, \beta} \int dx_2 \Psi_0^2(\vec{r}, \sigma_1, x_2) \\ = 2 \int dx_1 \int dx_2 \Psi_0^2(x_1, x_2) = 2 \frac{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle}{1}$$

Soit $\int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r} n_0(\vec{r}) = 2 \leftarrow$ nombre d'électrons!

(3) Dans le cas de deux électrons, la fonction d'onde de l'état fondamental Ψ_0 ne s'exprime plus simplement en fonction de la densité n_0 .

On peut malgré tout montrer que Ψ_0 est une fonctionnelle de n_0 . Il s'agit du théorème de Hohenberg-Kohn [Phys. Rev. 136, B864 (1964)].

Plus précisément, n_0 détermine le potentiel \hat{V} de manière unique (à une constante près)

$$n_0 \longrightarrow \hat{V} \longrightarrow \Psi_0 \longrightarrow E_0$$

L'énergie de l'état fondamental est donc une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental.

Conclusion importante: Il est donc possible d'utiliser

La densité électronique $n_0(\vec{r})$ au lieu de la fonction d'onde $\Psi_0(x_1, x_2)$ pour calculer l'énergie de l'état fondamental exacte. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) utilise la densité comme variable de base au lieu de la fonction d'onde.