Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps avec correction d'auto-interaction.

Jérémie Messud

▶ **To cite this version:**

Jérémie Messud. Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps avec correction d'auto-interaction.. Physique mathématique [math-ph]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2009. Français. NNT : . tel-00559750

HAL Id: tel-00559750

https://theses.hal.science/tel-00559750

Submitted on 26 Jan 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Université Toulouse III - Paul Sabatier*
Discipline ou spécialité : *Physique Théorique*

Présentée et soutenue par *Jérémie MESSUD*
Le *28 septembre 2009*

Titre :
Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps avec correction d'auto-intéraction

---

JURY

M. Romuald Poteau	*Professeur, Université Toulouse III*	*PRESIDENT*
M. Jesùs NAVARRO	*Professeur, Universidad de Valencia*	*RAPPORTEUR*
M. Philippe QUENTIN	*Professeur, Université Bordeaux I*	*RAPPORTEUR*
M. Eric Suraud	*Professeur, Université Toulouse III*	*DIRECTEUR DE THESE*
M. Eberhard Gross	*Professeur, Freie Universität Berlin*	
M. Mark Casida	*Professeur, Université Grenoble I*	
Mme. Mai Seve-Dinh	*Maître de Conférences, Université Toulouse III*	

Ecole doctorale : *Sciences de la Matière*
Unité de recherche : *IRSAMC - LPT*
Directeur(s) de Thèse : *Eric SURAUD*
Rapporteurs : *Jesùs NAVARRO, Philippe QUENTIN*

Remerciements

Je remercie, dans l'ordre chronologique :

- ma femme, pour m'avoir soutenu dans ma reconversion en Physique, après que j'ai passé trois années de vie active confortable dans un domaine tout autre ;
- P. Quentin pour m'avoir laissé une chance dans cette reconversion en m'acceptant au Master 2 de physique théorique de Bordeaux et pour m'avoir mis en contact avec E. Suraud, qui deviendra mon directeur de thèse ;
- I.N. Mikhailov, le premier chercheur avec qui j'ai eu l'occasion de collaborer ; il devint un ami et est parti trop tôt ;
- E. Suraud, mon directeur de thèse, pour notre collaboration fructueuse, pour m'avoir laissé une grande liberté dans ma recherche et pour son soutien malgré ma situation atypique et mes doléances ;
- M. Dinh pour nos nombreuses discussions scientifiques et autres ;
- P.G. Reinhard pour notre collaboration fructueuse et pour m'avoir accueilli à l'Institut für Theoretische Physik d'Erlangen ;
- B. Haas pour avoir accepté de m'accueillir une grande partie du temps au CENBG ;
- J. Donohue et A. Bouzdine pour avoir accepté de donner les cours d'été Relativité Générale / Modèle de Weinberg-Salam / Supraconductivité-Superfluidité que j'ai organisé administrativement ;
- A. Savin, B. G. Giraud et S. Kümmel pour les discussions scientifiques que nous avons eu ;
- l'ensemble du groupe Théorie du CENBG et des doctorants du bâtiment du Solarium pour leur bonne humeur ;
- M. Bender pour avoir collaboré avec enthousiasme au développement du formalisme "Internal DFT" ;
- T. Duguet pour m'avoir invité au CEA de Saclay et pour les intéressantes discussions scientifiques que nous avons eu ;
- l'ensemble des chercheurs ayant accepté de faire partie de mon jury de thèse (E. K. U. Gross, A. Rubio, M. Casida, J. Navarro, P. Quentin, R. Poteau, E. Suraud, M. Dinh) et d'être rapporteurs (M. Casida, J. Navarro, P. Quentin).

Table des matières

Couverture 1

Remerciements 3

Table des matières 5

Introduction générale 9

Considérations formelles 15

Introduction 17

1 La théorie de la fonctionnelle de la densité et le problème d'auto-intéraction. 19
1.1 La théorie de la fonctionnelle de la densité. 19
1.2 L'approximation adiabatique de densité locale et le problème d'auto-intéraction. 29
1.3 Traitement actuel de la correction d'auto-intéraction et pathologies. 32

2 Généralisation du formalisme "2 sets SIC" au cas dépendant du temps. 47
2.1 Formalisme. 47
2.2 Lois de conservation. 52
2.3 Sur la localisation spatiale et ses conséquences. 55

3 Formalisme "Generalized OEP-SIC" et approximation "Generalized SIC-Slater" résultante. 65
3.1 Formalisme stationnaire. 66
3.2 Formalisme dépendant du temps. 72
3.3 Approximation "Generalized SIC-Slater" et lois de conservation. 75
3.4 Premières considérations sur l'intérêt de ce formalisme. 78

Conclusion 81

Résultats numériques 85

4 Le verdict de la nature. 87
4.1 Méthode numérique. 87
4.2 Polarisabilités et surfaces d'énergie potentielle. 93
4.3 Excitation dans le régime linéaire et lois de conservation. 102
4.4 Excitation dans le régime non-linéaire et ionisation. 107

Conclusion générale 111

Annexes 119

A Reformulation variationnelle directe de "2 sets SIC". 121

B Approximation Thomas-Fermi dépendant du temps. 125

C Energie d'échange LDA du modèle 1D. 129

Référence 131

Bibliographie 133

Liste des Figures 137

Liste des tableaux 139

Résumé - Abstract 140

"Le savant n'étudie pas la nature parce que cela est utile ; il l'étudie parce qu'il y prend plaisir et il y prend plaisir parce qu'elle est belle." - ***Henri Poincaré***.

Pragmatisme - *Attitude de celui qui a le souci d'être proche du concret, qui a le sens des implications pratiques, donc de l'utile.*

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Parmi tous les problèmes de la physique théorique dite fondamentale, il en est un que je qualifierais de "plus pragmatique", le problème à N fermions. Il est "plus pragmatique" car son objectif est de décrire à moindre frais le comportement de la matière qui nous entoure, constituée d'un grand nombre de fermions. Pour ce faire, il se base sur la célèbre équation de Schrödinger, que ce dernier a postulé en 1925. Une des caractéristiques de cette équation est que sa résolution nécessite la connaissance du potentiel d'interaction entre les différents fermions constituant le système étudié, mais n'en explique pas l'origine. Elle délègue cette tâche aux autres théories plus fondamentales mais "moins pragmatiques", telle la théorie des champs. "Moins pragmatiques" parce que leur complexité les rend extrêmement difficiles à manipuler dès lors que nous nous intéressons à des systèmes un tant soit peu réalistes. De plus, elles sont explicitement relativistes, ce dont nous pouvons nous passer pour une grande partie des systèmes sans pour autant fausser les prédictions physiques. L'équation de Schrödinger ne s'embarrasse pas de toutes ces "complications", et correspond, si j'ose dire, à un bon compromis entre qualité (des prédictions physiques) et prix (complexité de la théorie). En ce sens elle est, pour le physicien au moins, "plus pragmatique" - je doute fort que le non initié ne la voit lui aussi de cet œil. Mais même si elle correspond à un bon compromis qualité-prix, il est nécessaire de l'améliorer encore. En effet, au jour d'aujourd'hui nous ne sommes toujours pas capables de la résoudre exhaustivement sitôt que nous nous intéressons à des systèmes constitués de plus d'une poignée de particules. Comme l'a écrit P.A.M. Dirac en 1929 [1] : "Les lois physiques fondamentales nécessaires à la théorie mathématique d'une grande partie de la physique et de la totalité de la chimie sont ainsi complètement connues, et la difficulté est seulement que l'application exacte de ces lois mène à des équations beaucoup trop complexes pour être résolues". En pratique (ou pragmatiquement parlant), il faut avoir recours à des approximations solubles. Au plus loin que mes investigations m'ont mené, j'aurais tendance à les regrouper en quatre grandes voies. Leur origine réside dans quatre reformulations parfaitement équivalentes de l'équation de Schrödinger, mon critère de distinction étant qu'elles mènent à des approximations différentes et sont donc utiles pour des raisons différentes. Nous allons décrire ces quatre grandes voies, mais avant tout disons quelques mots de mon sujet de thèse.

Notre but était de comprendre les mécanismes de réaction dans des processus d'irradiation (par laser ou par collision avec des particules chargées) de molécules complexes, constituées d'un grand nombre d'électrons. Cela nécessite un formalisme dynamique (l'irradiation étant un processus dépendant du temps) permettant de suivre la trace de chaque électron (pour comprendre ce qu'il lui advient, les mécanismes) et prenant en compte le plus exhaustivement possible les facettes quantiques de l'intéraction électron-électron (échange et corrélations). D'autre part, nous voulions une grande précision à faible énergie d'irradiation afin d'analyser les seuils d'ionisation. Voyons quel formalisme (parmi les quatre qui sont selon moi principaux) semble le plus approprié pour atteindre notre objectif.

Il y a tout d'abord la voie "au delà du champ moyen", qui consiste développer la fonction d'onde à N fermions intervenant dans l'équation de Schrödinger sur une base infinie de déterminants de Slater (ce qui permet de tenir compte explicitement du postulat d'antisymé-

trisation) [2]. Cela est intéressant car une partie de la vision à 1 corps reste sauve, décrite en termes d'excitations particule-trou. Jusqu'ici nous restons parfaitement équivalents à l'équation de Schrödinger. Mais en pratique (numériquement parlant), il est impossible d'effectuer une somme infinie. Il nous faut donc tronquer notre base et n'effectuer une résolution que sur un nombre fini de déterminants de Slater. Le nombre nécessaire varie selon le système étudié, mais pour obtenir des prédictions physiques raisonnables, il est généralement de l'ordre de 3 millions pour des calculs stationnaires. Pour des calculs réellement dynamiques (au delà de la réponse linéaire), cette théorie est actuellement loin d'être gérable numériquement, car elle nécessite alors vraiment la prise en compte d'une base quasi-infinie (on ne peut pas prédire quelles excitations particule-trou seront pertinentes au bout d'un certain temps, donc il faut en prendre en compte un nombre extrêmement grand). Cela est discriminatoire pour notre propos (cela dit, peut-être disposerons-nous un jour de calculateurs à la puissance suffisante). Nous pouvons préciser que si nous faisons une approximation drastique supplémentaire, celle de ne nous limiter qu'à un seul déterminant de Slater, nous obtenons les équations de Hartree-Fock, dites du "champ moyen". Ces équations sont cette fois tout à fait solubles dans le cas dynamique, mais comme elles négligent une intéraction quantique importante, les corrélations (qui correspondent à environ $20-30\%$ de l'énergie de liaison dans les systèmes moléculaires), elles ne permettent pas une description physique très précise (même si elles donnent généralement un bon premier ordre) et sont relativement coûteuses numériquement (en raison de la non-localité du potentiel de Fock).

Une seconde voie, qui est selon moi à distinguer, consiste à reformuler l'équation de Schrödinger avec les fonctions de Green [2], dont l'interprétation physique est claire : elles décrivent la propagation d'une particule ou d'un trou. Jusqu'ici l'équivalence est parfaite et le problème n'est toujours pas soluble. Pour pallier à cela, il est dans ce formalisme possible de justifier, dans le cadre stationnaire, une approximation qui romp l'hermiticité du problème et ajoute une partie imaginaire aux valeurs propres. L'intérêt principal est que cela permet de décrire, en restant dans le cadre d'un formalisme stationnaire, un effet purement dynamique : la décroissance des excitations particule-trou. Il s'agit d'un formalisme très élégant mais qui ne permet pas de répondre directement à notre problématique.

Une troisième voie, qui se détache des précédentes, consiste à appliquer la hiérarchie BBGKY [3] (du nom de Bogolyubov-Born-Green-Kirkwood-Yvon qui la développèrent entre 1935 et 1949) à l'équation de Schrödinger écrite sous forme de commutateurs. Nous obtenons une infinité d'équations reliées hiérarchiquement et qui restent parfaitement équivalentes à l'équation de Schrödinger, non solubles. Il faut en pratique tronquer la hiérarchie. Pour ce faire, il possible de justifier une approximation qui brise la symétrie par renversement du sens du temps (basée sur l'approximation du chaos moléculaire de Boltzmann) et donc la conservation de l'énergie, ce qui permet de décrire des phénomènes dissipatifs menant au chauffage du système. Généralement, la transformation de Wigner avec passage à la limite semi-classique est appliquée aux équations résultantes, ce qui permet d'obtenir des équations dynamiques de type cinétique, où apparaît une sorte de densité de probabilité dans l'espace des phases tous électrons confondus ("une sorte de" car, pouvant être négative, son interprétation en terme de densité de probabilité est limitée - cela est dû à une réminiscence du principe d'incertitude). Malgré l'intérêt certain de ce formalisme, notre but n'est pas d'étudier des phénomènes dissipatifs à la limite semi-classique, ce qui est justifiable à énergie importante, mais plutôt de suivre la trace de chaque électron dans

des processus d'irradiation de relativement faible énergie (de l'ordre de grandeur de l'énergie d'ionisation).

La quatrième voie consiste en la théorie de la fonctionnelle de la densité [4, 5]. Elle est un petit peu à part des théories précédentes, car on ne peut pas l'obtenir par une reformulation directe de l'équation de Schrödinger, mais plutôt à partir de l'énergie qui lui est associée. Cette théorie nous dit que l'énergie d'un système composé de N fermions peut être exprimée comme une fonctionnelle de la densité fermionique à un corps totale, soit l'observable la plus simple qu'il soit possible de construire. Après variation, nous obtenons des équations de type "champ moyen" parfaitement équivalentes à l'équation de Schrödinger (à l'hypothèse de Kohn-Sham près), c'est-à-dire prenant en compte les corrélations, avec un hamiltonien lui aussi fonctionnelle de la densité fermionique totale. Mais bien que nous sachions que le hamiltonien puisse s'écrire comme une fonctionnelle de cet objet très simple, la théorie ne nous donne pas sa forme exacte et en pratique il faut, comme pour toute théorie que se respecte, avoir recours à des approximations. Toujours est-il que, comme les équations obtenues sont du type "champ moyen", c'est-à-dire permettent de garder la trace d'objets que nous pouvons interpréter au premier ordre (seulement) comme des fonctions d'onde à un fermion, tout en incluant les corrélations, ce formalisme est de choix pour ce qui est de comprendre les mécanismes d'irradiation. Au cours des dernières décennies, la théorie de la fonctionnelle de la densité a connu de nombreux succès conçernant l'étude des systèmes électroniques (comme les atomes, les molécules, les agrégats et les solides). Elle semble donc particulièrement pertinente pour traiter l'irradiation moléculaire et c'est sur elle que nous allons baser nos considérations suivantes.

Cela étant posé, décrivons dans un premier temps plus en détail la théorie sous-jacente et les approximations nécessaires (chapitre 1). Il s'agira d'un chapitre très général, qui explicitera la problématique précise qui a motivé mon travail de thèse : les approximations inhérentes à la théorie de la fonctionnelle de la densité n'éliminent pas un effet non physique appelé auto-intéraction, ce qui est particulièrement génant pour la description de l'irradiation, et les méthodes utilisées actuellement pour annuler cet effet ne sont pas satisfaisantes dans le cas dynamique. Dans le chapitre suivant, nous en viendrons au cœur de mon travail de thèse : tenter de résoudre ce problème. Pour cela nous proposerons un nouveau formalisme dynamique libre d'auto-intéraction, issu de la généralisation au cas dépendant du temps du schéma SIC "exact", et une méthode numérique de propagation (chapitre 2). Puis nous proposerons une approximation particulièrement intéressante issue de l'application du formalisme "Optimized Effective Potential" (chapitre 3). Enfin, nous présenterons un ensemble de résultats numériques afin de soumettre les formalismes présentés au verdict de la nature (chapitre 4). Le rapport est structuré en deux grandes parties : les considérations formelles (chapitres 1, 2 et 3) et les résultats numériques (chapitre 4).

Partie I

Considérations formelles

Introduction

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (noté DFT par la suite) [4, 6, 5, 7] est devenue, au fil des dernières décennies, un outil théorique largement utilisé pour la description et l'analyse des propriétés électroniques des systèmes physiques et chimiques, particulièrement pour les systèmes contenant un grand nombre d'électrons [6, 5]. L'extension au cas dépendant du temps (noté TD-DFT par la suite) a été formulée assez récemment [8, 9, 10] et est l'une des rares théories bien fondées permettant l'étude de scénarios dynamiques (tels l'irradiation) dans les systèmes électroniques complexes. La (TD-)DFT montre qu'il est possible de décrire toute la complexité de problème à N corps par l'intermédiaire d'un système non-interagissant "effectif" dont le hamiltonien peut s'écrire comme une fonctionnelle de la densité totale à un corps (à l'hypothèse de Kohn-Sham près). Seulement, la théorie ne nous donne pas la forme de cette fonctionnelle et en pratique nous devons avoir recours à des approximations.

L'approximation la plus simple et la plus répandue est l'Approximation de Densité Locale (noté LDA par la suite), complémentée d'une approximation adiabatique dans le cas dépendant du temps (mais pas limitée à l'étude de processus adiabatiques). Cette dernière s'est révélée très utile dans le cadre des calculs de structure et d'excitation de faible amplitude (réponse linéaire) [7], mais peut également être utilisée comme première approche pour l'étude de processus dynamiques plus violents menant à de l'émission électronique [11], comme par exemple les processus d'irradiation de molécules sous champs laser intenses, ou de collision avec des particules chargées. Toutefois, la LDA est victime d'une pathologie : elle n'est pas libre "d'auto-interaction", c'est-à-dire qu'en utilisant la fonctionnelle résultante, tout se passe comme si un fermion intéragissait avec lui-même, ce qui n'est absolument pas physique. La raison de cette pathologie est due à un traitement approximatif de l'échange et des corrélations, comme nous le détaillerons. En conséquence, le comportement asymptotique de l'interaction et les potentiels d'ionisation sont faussés. Cela a un effet sur la structure en bandes dans les solides [12, 13] et les polarisations des chaînes moléculaires [14, 15]. Dans les situations dynamiques, celles qui nous intéressent, l'effet est désastreux concernant la description de l'irradiation moléculaire à des énergies relativement proches du seuil d'émission, car la LDA surestime largement l'émission électronique (parfois d'environ 100%). Notre propos nécessite de résoudre cette pathologie.

La voie la plus prometteuse permettant de résoudre cette pathologie sans introduire aucun paramètre libre supplémentaire est d'ajouter à la LDA une correction d'auto-interaction ("Self-Interaction Correction", noté SIC par la suite). Le formalisme résultant, proposé par Perdew et Zunger en 1979 [16, 17], a été largement utilisé (à divers niveaux de raffinement) pour des calculs stationnaires de structure atomique, moléculaire, de physique du solide et des agrégats [18, 19, 20, 21]. Seulement, il nécessite l'introduction de fonctionnelles dépendant des orbitales,

menant basiquement à un hamiltonien non-hermitique, ce qui cause des difficultés à la fois formelles et techniques. Si cette violation de l'hermiticité n'a pas un effet important dans les calculs stationnaires, elle a un effet désastreux dans les calculs dépendant du temps. Donc, pour ces derniers, des précautions supplémentaires doivent être prises afin de restaurer l'hermiticité. En fait, la question, dans le cas dépendant du temps, d'un formalisme SIC exact (TDSIC) satisfaisant les lois de conservation et numériquement manipulable reste une question ouverte.

Nous proposons une nouvelle formulation purement variationnelle contraignant l'orthonormalisation et utilisant le degré de liberté de transformation unitaire, conduisant à l'introduction de deux jeux d'orbitales (l'un étant interprété au premier ordre comme des orbitales monoélectroniques, l'autre minimisant l'énergie). Cela permet d'écrire les équations TDSIC exactes sous une forme hermitique (dans le sous espace occupé), menant à un schéma numérique de propagation clair, satisfaisant toutes les lois de conservation et clarifiant le rôle de la localisation spatiale inhérente aux méthodes SIC. Le prix à payer est que le hamiltonien résultant de cette reformulation est explicitement non-local, ce qui est plus gourmand numériquement parlant. Cela nous a conduit à proposer, dans un deuxième temps, une approximation locale particulièrement intéressante, issue de l'application du formalisme "Optimized Effective Potential" (noté OEP par la suite) [22, 23, 24] au schéma TDSIC exact formulé avec deux jeux d'orbitales, appelée "Generalized OEP-SIC". Une approximation supplémentaire, beaucoup plus simple à propager numériquement, découle naturellement de la localisation spatiale de l'un des jeux d'orbitales. Nous avons baptisé le formalisme résultant "Generalized SIC-Slater" (il a la forme d'un SIC-Slater habituel mais le contenu est différent). Nous verrons qu'en dehors des problématiques strictement associées à l'irradiation, ce formalisme constitue une approximation du formalisme OEP qui conserve la caractéristique de localisation spatiale inhérente au formalisme SIC exact, ce qui était jusqu'ici également une question ouverte.

La présente partie "Considérations formelles" sera structurée comme suit : nous commencerons, dans le chapitre 1, par quelques rappels concernant la (TD-)DFT, en la formulant sous une forme qui nous sera utile par la suite, et présenterons les méthodes SIC actuelles. Cela permettra de poser la problématique précise qui a motivé mon sujet de thèse. Dans le chapitre 2, nous en viendrons au coeur de mon travail de thèse : tenter de résoudre le problème d'auto-interaction dans le cas dynamique. Pour cela nous proposerons un nouveau formalisme dynamique libre d'auto-intéraction, le formalisme TDSIC avec deux jeux d'orbitales, et une méthode numérique de propagation. Le chapitre 3 présentera le formalisme "Generalized OEP-SIC" et l'approximation résultante "Generalized SIC-Slater".

CHAPITRE 1

La théorie de la fonctionnelle de la densité et le problème d'auto-intéraction.

Plan

1.1 La théorie de la fonctionnelle de la densité.
- 1.1.1 Cas stationnaire.
- 1.1.2 Cas dépendant du temps.

1.2 L'approximation adiabatique de densité locale et le problème d'auto-intéraction.

1.3 Traitement actuel de la correction d'auto-intéraction et pathologies.
- 1.3.1 Cas stationnaire.
- 1.3.2 Cas dépendant du temps.
- 1.3.3 Récapitulatif - problématique.

1.1 La théorie de la fonctionnelle de la densité.

Bien que notre objectif essentiel concerne la dynamique, nous dirons quelques mots du formalisme stationnaire de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cela nécessite avant tout quelques rappels concernant l'équation de Schrödinger. Notons $|\psi)$ la fonction d'onde à N corps et $\hat{H}$ le hamiltonien à N corps du système étudié. L'équation de Schrödinger stationnaire se retrouve en minimisant l'énergie totale associée au système sous contrainte de préservation de la norme (c'est-à-dire que nous cherchons le minimum de l'énergie totale $E = (\psi|\hat{H}|\psi)$ dans le sous-espace des fonctions d'onde normées). Pour cela, nous utilisons la méthode des multiplicateurs de Lagrange :

$$\delta\Big(E - \epsilon(\psi|\psi)\Big) = 0 \quad \Rightarrow \quad \hat{H}|\psi) = \epsilon|\psi) \tag{1.1}$$

Le cas dépendant du temps se retrouve non plus par un principe de minimisation, mais de stationnarisation de l'action quantique (le résultat dépendant de la condition initiale)

$$A(t_0, t_1) = \int_{t_0}^{t_1} dt\Big(E - i\hbar(\psi(t)|\partial_t\psi(t))\Big) \tag{1.2}$$

$$\begin{aligned} \forall(t_0,t_1):\delta A(t_0,t_1)=0 \quad &\Rightarrow \quad \forall(t_0,t_1), \quad \forall|\psi(t_0)), \quad \forall t\in[t_0,t_1]: \quad \hat{H}|\psi(t))=i\hbar\partial_t|\psi(t)) \\ &\Rightarrow \quad \forall t\geq t_0, \quad \forall|\psi(t_0)): \quad \hat{H}|\psi(t))=i\hbar\partial_t|\psi(t)) \end{aligned} \tag{1.3}$$

La dépendance à la condition initiale $|\psi(t_0))$ sera implicite par la suite. Notons qu'il n'est pas nécessaire d'imposer la conservation de la norme, comme dans le cas stationnaire, car elle est déjà contenue dans la forme de l'intégrale d'action. En effet, comme l'énergie totale E est réelle et $(\psi(t)|i\hbar\partial_t\psi(t))$ est réel (car l'opérateur $i\hbar\partial_t$ est hermitique), $A(t_0,t_1)$ est réel $\Rightarrow \forall(t_0,t_1) : A(t_0,t_1)-A^*(t_0,t_1)=0 \Rightarrow \forall(t_0,t_1) : (\psi(t_0)|\psi(t_0))=(\psi(t_1)|\psi(t_1))$. Si nous imposions néanmoins la conservation de la norme en ajoutant le multiplicateur de Lagrange $\int_{t_0}^{t_1} dt\,\epsilon(t)(\psi(t)|\psi(t))$ dans le principe variationnel, le résultat final serait le même (à un facteur de phase non physique près).

Comme nous l'avons dit, nous ne savons pas comment résoudre l'équation de Schrödinger stationnaire (1.1) ou dépendant du temps (1.3) car $|\psi)$ est un objet extrêmement complexe : il est à N corps. La DFT permet de "découper" cette équation en N équations, mais cette fois à 1 corps, ce qui rend le problème soluble. Etudions cela de plus près.

1.1.1 Cas stationnaire.

Soit un système de N fermions soumis à l'influence d'un potentiel local et à un corps (appelé potentiel extérieur et noté $v_{ext}(\mathbf{r})$). Le hamiltonien associé est [1]

$$\hat{H}=\sum_{i=1}^{N}\frac{\hat{\mathbf{p}}_i^{\,2}}{2m}+\sum_{i>j=1}^{N}U(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)+\sum_{i=1}^{N}v_{ext}(\mathbf{r}_i) \tag{1.4}$$

Cette forme hamiltonienne est particulièrement justifiée pour la description des systèmes électroniques. En effet, comme l'interaction électron-électron (modélisée par U) est répulsive, la présence d'une interaction "extérieure" suffisamment attractive est nécessaire afin d'obtenir des états liés. Dans la nature, les systèmes électroniques se retrouvent toujours associés à un "fond nucléaire" attractif (que ce soit dans une molécule, un solide...). Le potentiel extérieur $v_{ext}(\mathbf{r})$ a la forme appropriée pour accueillir l'interaction des électrons avec le fond nucléaire, à l'approximation où les noyaux sont traités comme des particules classiques. Les électrons sont alors décrits dans le référentiel attaché au centre de masse nucléaire. La DFT traditionnelle se basant sur un hamiltonien de la forme (1.4), nous comprenons qu'elle s'applique essentiellement à la description des systèmes électroniques. La formulation d'une DFT pour des systèmes autres qu'électroniques, comme les systèmes auto-liés nucléaires ou les gouttelettes d'Hélium, est un sujet actuel de recherche. Dans ce but, nous avons proposé ce que nous avons appelé une DFT et un schéma Kohn-Sham "internes". Cela n'entrant pas dans le cadre du sujet de thèse, le lecteur souhaitant plus d'informations est invité à se reporter à la référence [25]. Dans la suite de ce rapport, nous nous référerons uniquement à la DFT traditionnelle (donc aux systèmes électroniques), dont nous allons maintenant dire quelques mots.

[1] Nous nous limitons ici à N fermions identiques sans spin interagissant par l'intermédiaire d'un potentiel à 2 corps $\hat{U}$; la généralisation au spin et à un potentiel d'interaction à 3, 4, ...corps est directe [5].

En 1964, Hohenberg et Kohn démontrèrent que la fonction d'onde de l'état fondamental non-dégénéré d'un système de N fermions décrit par le hamiltonien (1.4) peut s'écrire sous la forme d'une fonctionnelle unique de la densité fermionique à un corps totale totale $\rho(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, d\mathbf{r}_N)|^2$, ce que l'on note $\psi[\rho]$ [4, 6, 5, 7]. En conséquence, l'énergie exacte de l'état fondamental associé, $E = (\psi[\rho]|\hat{H}|\psi[\rho])$ peut s'écrire sous la forme d'une fonctionnelle de ρ et peut être développée selon ses différentes contributions, toutes fonctionnelles de ρ :

- l'énergie cinétique $E_{cin}[\rho] = (\psi[\rho]|\sum_{i=1}^{N} \frac{\hat{\mathbf{p}_i}^2}{2m}|\psi[\rho])$;
- l'énergie associée à la partie interaction électron-électron $(\psi[\rho]|\hat{U}|\psi[\rho])$ où $\hat{U}$ est l'interaction coulombienne, notée $\hat{U}_C$ par la suite. Une des forces de la DFT est d'avoir démontré que ce dernier terme extrêmement complexe, prenant en compte les effets quantiques non-locaux d'échange et de corrélation, peut s'écrire sous la forme d'une fonctionnelle universelle d'un objet observable très simple, la densité fermionique totale ρ ;
- l'énergie associée à la partie à un corps du hamiltonien $\hat{H}$, notée $E_{ext}[\rho] = \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})$, qui contient l'intéraction attractive des électrons avec le fond nucléaire, mais a également la forme appropriée pour contenir, dans le cas dépendant du temps, le potentiel d'irradiation, du moment que ce dernier est à un corps et local (un potentiel laser par exemple). Ce terme est trivialement une fonctionnelle de la densité pour v_{ext} donné.

L'énergie totale s'écrit donc

$$E[\rho] = (\psi[\rho]|\sum_{i=1}^{N} \frac{\hat{\mathbf{p}_i}^2}{2m}|\psi[\rho]) + E_{ext}[\rho] + (\psi[\rho]|\hat{U}_C|\psi[\rho]) \tag{1.5}$$

La partie $(\psi[\rho]|\sum_{i=1}^{N} \frac{\hat{\mathbf{p}_i}^2}{2m}|\psi[\rho]) + (\psi[\rho]|\hat{U}_C|\psi[\rho])$ de l'énergie totale est une fonctionnelle universelle de ρ dans le sens où la dépendance en ρ est la même pour tout v_{ext} [4, 5], à N donné [2].

Maintenant faisons l'hypothèse de Kohn-Sham, à savoir qu'il existe un système fermionique non-interagissant, c'est-à-dire décrit par un hamiltonien du type $\hat{H}_S = \sum_{i=1}^{N} \frac{\hat{\mathbf{p}_i}^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N} v_S(\mathbf{r}_i)$ avec v_S local et à un corps, qui reproduit la densité exacte du système interagissant [29, 5]. La fonction d'onde associée à un tel système est un déterminant de Slater, dont les orbitales mono-électroniques sont solutions de l'équation

$$\left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + v_S(\mathbf{r})\right)\varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\varphi_i(\mathbf{r}) \tag{1.6}$$

Si le système non-interagissant est non-dégénéré, la densité totale se développe de manière unique sous la forme (dans ce qui suit les sommes seront implicitement toutes effectuées de 1 à N)

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \tag{1.7}$$

Une application directe du théorème de Hohenberg-Kohn permet de déduire que les φ_i peuvent s'écrire sous la forme de fonctionnelles uniques de ρ (si l'énergie totale du système non-interagissant est non-dégénérée - pour le traitement de la dégénérescence voir [5]), ce dont nous

[2] La question de la dépendance de la fonctionnelle au nombre de particules N a initialement été discutée par Lieb [26, 27], puis par Perdew *et al* en rapport avec la "derivative discontinuity of the energy" [28, 5].

déduisons que l'énergie cinétique associée au système non-interagissant $T_S = \sum_{i=1}^{N}(\varphi_i|\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}|\varphi_i)$ peut s'écrire sous la forme d'une fonctionnelle unique de ρ [5]. Cela permet de ré-écrire l'énergie totale (1.5)

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^{N}(\varphi_i|\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}|\varphi_i) + E_{ext}[\rho] + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] \tag{1.8}$$

où nous avons ajouté et soustrait $T_S[\rho]$ et l'énergie de Hartree $E_H[\rho]$ associé à $\hat{U}_C$. Cette ré-écriture permet de séparer la contribution purement coulombienne de l'intéraction électron-électron (apparaissant également en mécanique classique et décrite par l'énergie de Hartree) des contributions purement quantiques d'échange (principe de Pauli) et de corrélations décrites dans leur ensemble par le terme $E_{XC}[\rho]$, défini comme suit

$$\begin{aligned} E_{XC}[\rho] &= (\psi[\rho]|\hat{U}_C|\psi[\rho]) - E_H[\rho] \\ &+ (\psi[\rho]|\sum_{i=1}^{N}\frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m}|\psi[\rho]) - \sum_{i=1}^{N}(\varphi_i[\rho]|\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}|\varphi_i[\rho]) \end{aligned} \tag{1.9}$$

Il comprend l'échange-corrélation associé à l'interaction électron-électron, mais aussi les corrélations contenues dans le terme d'énergie cinétique. Toute la force de la DFT est de permettre d'affirmer (à l'hypothèse de Kohn-Sham près [3]) que ce terme peut s'écrire sous la forme d'une fonctionnelle universelle de ρ.

Nous sommes maintenant en mesure de formuler le principe variationnel de Kohn-Sham. Pour cela, ré-écrivons tout d'abord l'énergie totale (1.8) en fonction d'un jeu d'orbitales à 1 corps quelconque que nous noterons $\{\psi_\alpha\}$ (la raison de ce simple changement de notation apparaîtra clairement dans les lignes qui suivent)

$$\begin{aligned} E[\rho] &= \sum_{\alpha}(\psi_\alpha|\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}|\psi_\alpha) + E_{ext}[\rho] + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] \\ \rho(\mathbf{r}) &= \sum_{\alpha}|\psi_\alpha(\mathbf{r})|^2 \end{aligned} \tag{1.10}$$

Maintenant, comme pour obtenir l'équation de Schrödinger stationnaire, nous devons minimiser l'énergie totale $E[\rho]$ (1.10), sous contrainte de conservation de l'orthonormalisation des $\{\psi_\alpha\}$ [4]

$$\delta_{\psi_\alpha^*(\mathrm{r})}\Big(E[\rho] - \sum_{\alpha,\beta}\lambda_{\alpha\beta}(\psi_\alpha|\psi_\beta)\Big) = 0 \tag{1.11}$$

[3] L'étude de la validité de l'hypothèse de Kohn-Sham reste une question ouverte et est connue sous le nom de problème de la "non-interacting v-representability" [5, 30, 31].

[4] A la différence du cas de l'équation de Schrödinger où seule la normalisation est importante, car cette équation ne concerne qu'une seule fonction d'onde (à N corps), nous nous retrouvons en DFT avec N objets mathématiques à 1 corps, les ψ_α, à partir desquels nous espérons retrouver au premier ordre (seulement) une interprétation en termes d'orbitales à 1 corps. Dans ce but, l'orthonormalisation, et pas seulement la normalisation, devient importante.

Nous obtenons [5] :

$$\hat{h}(\mathbf{r})\psi_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_\beta \lambda_{\alpha\beta}\psi_\beta(\mathbf{r}) \quad \& \quad \lambda_{\alpha\beta} = \lambda^*_{\beta\alpha} \tag{1.12}$$

où :

$$\begin{aligned} \hat{h}(\mathbf{r}) &= \Big(-\frac{\hbar^2\Delta}{2m} + v_{ext}(\mathbf{r}) + U_H[\rho](\mathbf{r}) + U_{XC}[\rho](\mathbf{r}) \Big) \\ U_H[\rho](\mathbf{r}) &= \frac{\delta E_H[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \quad \& \quad U_{XC}[\rho](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \end{aligned} \tag{1.13}$$

Nous voyons que nous obtenons deux équations (1.12), dont la forme n'est pas similaire à l'équation (unique) de Kohn-Sham (1.6). Les $\{\psi_\alpha\}$ ne peuvent donc être directement assimilées aux orbitales Kohn-Sham, d'où le changement de notation précédent. Pour retrouver l'équation de Kohn-Sham (1.6), introduisons le degré de liberté de transformation unitaire dans le sous-espace occupé, c'est-à-dire que partant du jeu d'orbitales orthonormées $\psi_\alpha(\mathbf{r})$ solution de (1.12), nous définissons un second jeu d'orbitales $\varphi_i(\mathbf{r})$ selon :

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_\alpha v^*_{i\alpha}\psi_\alpha(\mathbf{r}) \quad ; \quad \sum_\alpha v^*_{i\alpha}v_{j\alpha} = \delta_{ij} \tag{1.14}$$

Il est aisé de montrer que la transformation unitaire dans le sous-espace occupé préserve l'orthonormalisation des φ_i et la densité totale, c'est-à-dire

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 = \sum_\alpha |\psi_\alpha(\mathbf{r})|^2 \tag{1.15}$$

On peut voir la transformation unitaire comme une rotation dans le sous-espace orthonormé occupé défini par les $\psi_\alpha(\mathbf{r})$.

Comme la seconde relation de (1.12) nous indique que la matrice $\hat{\lambda}$ est hermitique, il existe une transformation unitaire $\hat{v}$ qui la diagonalise, et nous pouvons nous contenter de résoudre (obtenu en appliquant $\sum_\alpha v^*_{i\alpha}$ à la première équation de (1.12) avec $\epsilon_i = \sum_{\alpha,\beta} v^*_{i\alpha}v_{i\beta}\lambda_{\alpha\beta}$) :

$$\hat{h}(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\varphi_i(\mathbf{r}) \tag{1.16}$$

Nous voyons que l'équation obtenue est maintenant de forme tout à fait similaire à l'équation Kohn-Sham (1.6), avec $v_S(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + U_H[\rho](\mathbf{r}) + U_{XC}[\rho](\mathbf{r})$. Le jeu d'orbitales particulier φ_i, obtenu par transformation unitaire qui diagonalise $\hat{\lambda}$, est donc le jeu d'orbitales Kohn-Sham. D'autre part, comme $h(\mathbf{r})$ est fonctionnelle de ρ uniquement (cf. (1.13)), il est invariant unitaire, et comme il est réel, nous en déduisons son hermiticité. Cela indique que la seconde relation de (1.12) est triviale et que nous pouvons nous en passer. Comme l'énergie totale (1.10) est invariante unitaire (car $\sum_i(\varphi_i|\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}|\varphi_i) = \sum_\alpha(\psi_\alpha|\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}|\psi_\alpha)$ et cf. (1.15)), il est parfaitement équivalent de l'exprimer en fonction des orbitales $\{\varphi_i\}$, sous la forme (1.8). Evidemment, en remarquant

[5] La deuxième équation de (1.12) vient du fait que dans (1.11) nous pouvons varier séparément les parties réelle et imaginaire de $[E[\rho] - \sum_{\alpha,\beta}\lambda_{\alpha\beta}(\psi_\alpha|\psi_\beta)]$. Comme $E[\rho]$ est réel, la partie imaginaire est proportionnelle à $\sum_{\alpha,\beta}[\lambda_{\alpha\beta}(\psi_\alpha|\psi_\beta) - \lambda^*_{\alpha\beta}(\psi_\alpha|\psi_\beta)^*] = \sum_{\alpha,\beta}[\lambda_{\alpha\beta} - \lambda^*_{\beta\alpha}](\psi_\alpha|\psi_\beta)$, ce qui mène, après variation, à la relation $\lambda_{\alpha\beta} = \lambda^*_{\beta\alpha}$.

ce dernier point, dont découle la forme hermitique du hamiltonien, nous aurions pu nous passer d'introduire le jeu d'orbitales ψ_α et d'imposer son ortho-normalisation. Nous aurions pu varier l'énergie exprimée en fonction des φ_i en imposant seulement la conservation de la normalisation (l'orthogonalité étant déjà contenue dans la forme hermitique du hamiltonien résultant). Le résultat aurait été le même. Mais nous verrons que dans le cas qui nous intéressera par la suite, celui de l'inclusion de la correction d'auto-interaction, l'introduction des ψ_α et de la contrainte d'ORTHO-normalisation deviennent cruciaux.

Voici obtenues les équations de base de la DFT, appelées équations de Kohn et Sham, qui les dérivèrent en 1965 [29]. Jusqu'ici, nous sommes, à l'hypothèse de Kohn-Sham près, parfaitement équivalents à l'équation de Schrödinger stationnaire (1.1), mais cette reformulation présente de nombreux avantages. Tout d'abord, elle est soluble car nous sommes passés d'une équation à N corps à N équations à 1 corps. D'autre part, comme elle est de type "champ moyen", il est tentant d'interpréter $h(\mathbf{r})$ comme le hamiltonien associé à un système de N électrons qui serait décrit par N orbitales électroniques à 1 corps φ_i. Ceci n'est pas tout à fait exact, car dans le cadre de la DFT les φ_i apparaissent seulement comme une base mathématique commode sur laquelle on développe ρ. Mais l'expérience numérique montre que l'interprétation des φ_i en termes d'orbitales mono-électroniques est un bon premier ordre. Ainsi, par abus de langage, nous parlerons dans les lignes qui suivent de φ_i comme de l'orbitale à un corps associée à l'électron i. Les équations de Kohn-Sham permettent donc, au premier ordre, de "suivre la trace" de chaque électron constituant le système étudié. Voila qui est très intéressant pour notre propos, la compréhension des mécanismes d'irradiation. Un intérêt supplémentaire est que le potentiel $U_H[\rho](\mathbf{r}) + U_{XC}[\rho](\mathbf{r})$ peut non seulement s'écrire comme une fonctionnelle de cet objet très simple qu'est ρ, mais encore qu'il est local (car fonction de $\mathbf{r}$ uniquement) donc très avantageux numériquement : en DFT le temps de calcul augmente (avec un calcul sur base) en N et non en N^2 comme dans la théorie de Hartree-Fock par exemple (qui ne contient pas les corrélations). La DFT est en fait, des quatre voies citées en introduction, celle qui est la moins coûteuse numériquement (en dehors du semi-classique qui n'est pas approprié pour notre problématique). Cela fait de cette théorie un outil de choix pour l'étude des systèmes électroniques complexes. Seulement, même si le théorème de Hohenberg-Kohn nous permet d'affirmer que E_{XC} peut s'écrire comme une fonctionnelle de ρ, il ne nous donne pas la forme de cette fonctionnelle. Et comme cette dernière n'a pas encore été découverte, nous devons en pratique avoir recours à des approximations. Avant de venir à ces dernières, décrivons le formalisme de la DFT dépendant du temps qui est celui qui nous intéresse réellement pour notre propos.

1.1.2 Cas dépendant du temps.

La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (noté TD-DFT par la suite) se base sur la stationnarisation de l'intégrale d'action quantique (1.2). Runge et Gross [8] ont montré en 1983 que, pour tout potentiel $v_{ext}(\mathbf{r}, t)$ pouvant se développer en série de Taylor par rapport au temps autour du temps initial t_0 (hypothèse raisonnable physiquement parlant) et pour une condition initiale donnée, la fonction d'onde à N corps intervenant dans l'équation de Schrödinger peut s'écrire sous la forme d'une fonctionnelle unique de la densité $|\psi[\rho](t))$, à un facteur de phase dépendant du temps de type $e^{-i\alpha(t)/\hbar}$ près (associé au fait que la physique est invariante par addition au potentiel d'une fonction dépendant du temps uniquement

$v_{ext} \to v_{ext} + c(t)$ avec $\dot{\alpha}(t) = c(t)$) et pour une condition initiale donnée, ce qui sera implicite par la suite. Comme cette dépendance s'annule parfaitement dans l'intégrale d'action, nous en déduisons que cette dernière peut s'écrire sous la forme d'une fonctionnelle unique de la densité $A[\rho]$. Dans ce qui suit, nous ne considérons que les potentiels v_{ext} pour lesquels aucune fonction dépendant du temps ne peut être simplifiée, ce qui permet de s'affranchir du problème de la phase sans perdre la généralité du problème.

Comme dans le cas stationnaire, Runge et Gross ont fait une hypothèse de type Kohn-Sham, à savoir qu'il existe un système fermionique non-interagissant, c'est-à-dire décrit par un hamiltonien du type $\hat{H}_S = \sum_{i=1}^{N} \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N} v_S(\mathbf{r}_i, t)$ avec v_S local et à un corps, permettant de reproduire la densité exacte du système interagissant à tout temps t [8]. La fonction d'onde associée à un tel système est un déterminant de Slater, dont les orbitales mono-électroniques sont solutions de l'équation

$$\Big(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + v_S(\mathbf{r}, t)\Big)\varphi_i(\mathbf{r}, t) = i\hbar\partial_t\varphi_i(\mathbf{r}, t) \tag{1.17}$$

La densité totale se développe

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_i |\varphi_i(\mathbf{r}, t)|^2 \tag{1.18}$$

Une application directe du théorème de Runge-Gross permet de déduire que les $\varphi_i(t)$ peuvent s'écrire sous la forme de fonctionnelles uniques de ρ, ce dont nous déduisons que l'énergie cinétique associée au système non-interagissant $T_S(t) = \sum_i (\varphi_i(t)|\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}|\varphi_i(t))$ et le terme $R_S(t) = i\hbar\sum_i(\varphi_i(t)|\partial_t\varphi_i(t))$ peuvent s'écrire sous la forme de fonctionnelles uniques de ρ. Cela permet de ré-écrire l'intégrale d'action (1.2) [6] :

$$\begin{aligned} A[\rho] &= \int_{t_0}^{t_1} dt\Big(E[\rho](t) - i\hbar\sum_i(\varphi_i(t)|\partial_t\varphi_i(t))\Big) \\ E[\rho](t) &= \sum_i(\varphi_i(t)|\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}|\varphi_i(t)) + E_{ext}[\rho](t) + E_H[\rho](t) + E_{XC}[\rho](t) \end{aligned} \tag{1.19}$$

où nous avons ajouté et soustrait l'énergie de Hartree $E_H[\rho](t)$ associé à $\hat{U}_C$, $T_S[\rho](t)$ et $R_S[\rho](t)$. L'énergie de pure échange-corrélations est définie comme suit

$$\begin{aligned} E_{XC}[\rho](t) &= (\psi[\rho](t)|\hat{U}_C|\psi[\rho](t)) - E_H[\rho](t) \\ &+ (\psi[\rho](t)|\sum_i \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m}|\psi[\rho](t)) - \sum_i(\varphi_i[\rho](t)|\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}|\varphi_i[\rho](t)) \\ &- i\hbar(\psi[\rho](t)|\partial_t\psi[\rho](t)) + i\hbar\sum_i(\varphi_i[\rho](t)|\partial_t\varphi_i[\rho](t)) \end{aligned} \tag{1.20}$$

[6] Un problème de causalité a été mis à jour concernant la formulation (1.2), (1.19) de l'action quantique dans le cadre du formalisme TD-DFT [32], ainsi qu'un problème d'indépendance des conditions aux limites [33]. Ils ont été résolus par R. van Leeuwen en introduisant une nouvelle forme pour l'intégrale d'action [33], puis par G. Vignale [34], qui a conservé la forme traditionnelle de l'intégrale d'action, mais a montré que la formulation correcte du principe variationel n'est pas de stationariser l'action. Il faut effectuer $\delta A = i\big(\psi(t_1)\big|\delta\psi(t_1)\big)$. Comme la stationnarisation de l'action mène à des résultats équivalent en ce qui concerne les théorèmes dérivés des symétries de l'action (car des compensations se font [34]), nous nous contenterons ici de stationnariser la forme (1.2), (1.19). La généralisation à la formulation de Vignale est directe.

et comprend l'échange-corrélation provenant de la forme de l'interaction coulombienne $\hat{U}_C$, ainsi que les corrélations contenues dans le terme d'énergie cinétique, comme dans le cas stationnaire, mais aussi les corrélations contenues dans le terme $i\hbar(\psi[\rho](t)|\partial_t\psi[\rho](t))$, qui sont une spécificité du cas dépendant du temps (cette dernière contribution étant constante à la limite stationnaire, nous retrouvons bien, à un facteur de phase non physique près, la limite de la DFT stationnaire). Toute la force de la TD-DFT est d'affirmer (à l'hypothèse de type Kohn-Sham près) que ce terme peut s'écrire sous la forme d'une fonctionnelle unique de ρ. La partie $\sum_i(\varphi_i(t)|\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}|\varphi_i(t))+E_H[\rho](t)+E_{XC}[\rho](t)$ de $E[\rho](t)$, eq. (1.19), est une fonctionnelle universelle de ρ dans le sens où la dépendance en ρ est la même pour tout v_{ext} [8], à N donné [7].

Remarquons qu'à la différence de la DFT stationnaire, ce que nous appellerons énergie totale (1.19) ne correspond pas exactement à l'énergie totale du système interagissant. La différence est due au terme $i\hbar(\psi[\rho](t)|\partial_t\psi[\rho](t)) - i\hbar\sum_i(\varphi_i[\rho](t)|\partial_t\varphi_i[\rho](t))$ contenu dans l'énergie d'échange-corrélation "dynamique" (1.20) - comparer avec (1.9) pour le cas stationnaire [8]. Néanmoins, comme nous le verrons, nous utiliserons pour $E_{XC}[\rho]$ la même approximation dans le cas stationnaire que dans le cas dynamique (ce qui revient entre autres à négliger la différence $i\hbar(\psi[\rho](t)|\partial_t\psi[\rho](t)) - i\hbar\sum_i(\varphi_i[\rho](t)|\partial_t\varphi_i[\rho](t)))$. L'énergie (approximative) résultante sera alors interprétable comme l'énergie du système interagissant tant dans le cas stationnaire que dans le cas dynamique.

Tous les raisonnements précédents ne sont valides que pour une condition initiale donnée, c'est-à-dire une densité initiale donnée ou un jeu d'orbitales Kohn-Sham initial donné. En pratique, nous partirons toujours de l'état fondamental associé au système, c'est-à-dire que la condition initiale sera donnée par un calcul Kohn-Sham stationnaire, dont les orbitales sont des fonctionnelles uniques de ρ. Cela permet de reporter la dépendance à la condition initiale dans la forme fonctionnelle de ρ.

Pour les mêmes raisons que dans le cas stationnaire, ré-écrivons tout d'abord l'action (1.19) en fonction d'un jeu d'orbitales à 1 corps quelconque que nous noterons $\{\psi_\alpha(t)\}$

$$\begin{aligned} A[\rho] &= \int_{t_0}^{t_1} dt\Big(E[\rho] - i\hbar\sum_\alpha(\psi_\alpha(t)|\partial_t\psi_\alpha(t))\Big) \\ E[\rho](t) &= \sum_\alpha(\psi_\alpha(t)|\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}|\psi_\alpha(t)) + E_{ext}[\rho](t) + E_H[\rho](t) + E_{XC}[\rho](t) \\ \rho(\mathbf{r},t) &= \sum_\alpha|\psi_\alpha(\mathbf{r},t)|^2 \end{aligned} \tag{1.21}$$

Maintenant, comme pour obtenir l'équation de Schrödinger dépendant du temps, nous devons stationnariser l'action (1.21). Avant d'écrire les équations résultantes, notons que la contrainte de normalité des orbitales à un corps est contenue dans la forme de l'intégrale d'ac-

[7] La question de la dépendance de la fonctionnelle au nombre de particules N en rapport avec la "derivative discontinuity of the energy" a été discutée dans le cas dynamique par Mundt *et al* [35].

[8] Notons que, dans le cas où le potentiel v_{ext} ne dépend pas explicitement du temps, $i\hbar(\psi[\rho](t)|\partial_t\psi[\rho](t))$ et $i\hbar\sum_i(\varphi_i[\rho](t)|\partial_t\varphi_i[\rho](t))$ sont constants, et donc aussi la différence entre les deux. Comme l'énergie est définie à une constante près, si nous ne nous intéressons qu'à ses variations, nous pouvons assimiler $E[\rho](t)$ à l'énergie totale du système interagissant.

tion [9] et celle d'orthogonalité dans le fait (nous le verrons) que le hamiltonien résultant est hermitique. Il n'est donc en général pas nécessaire d'imposer l'orthonormalité dans la stationnarisation de l'action, sur laquelle se base le cas dépendant du temps (alors que cela est nécessaire dans la minimisation de l'énergie sur laquelle se base le cas stationnaire). C'est certainement pour cette raison qu'elle n'avait jusqu'ici jamais été imposée. Mais comme elle sera la pierre angulaire du formalisme que nous proposerons, nous allons, par souci pédagogique, dès à présent l'inclure dans le principe variationnel, par la méthode des multiplicateurs de Lagrange. Nous stationnarisons donc :

$$\delta_{\psi^*_\alpha(\mathrm{r},t)} \int_{t_0}^{t_1} dt \Big(E[\rho](t) - i\hbar \sum_\alpha (\psi_\alpha(t)|\partial_t \psi_\alpha(t)) - \sum_{\alpha,\beta} \lambda_{\alpha\beta}(t)(\psi_\alpha(t)|\psi_\beta(t)) \Big) = 0 \quad (1.22)$$

Nous obtenons (la dépendance à la condition initiale est implicite) [10] :

$$\hat{h}(\mathbf{r},t)\psi_\alpha(\mathbf{r},t) = i\hbar\partial_t\psi_\alpha(\mathbf{r},t) + \sum_\beta \lambda_{\alpha\beta}(t)\psi_\beta(\mathbf{r},t) \quad \& \quad \forall t \ : \ \lambda_{\alpha\beta}(t) = \lambda^*_{\beta\alpha}(t) \qquad (1.23)$$

où :

$$\begin{aligned} \hat{h}(\mathbf{r},t) &= \Big(-\frac{\hbar^2\Delta}{2m} + v_{ext}(\mathbf{r},t) + U_H[\rho](\mathbf{r},t) + U_{XC}[\rho](\mathbf{r},t) \Big) \qquad (1.24) \\ U_H[\rho](\mathbf{r},t) &= \frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r},t)} \int_{t_0}^{t_1} dt' E_H[\rho](t') \quad \& \quad U_{XC}[\rho](\mathbf{r},t) = \frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r},t)} \int_{t_0}^{t_1} dt' E_{XC}[\rho](t') \end{aligned}$$

Nous avons donc deux équations (1.23) à résoudre simultanément, dont la forme n'est pas similaire à l'équation (unique) de type Kohn-Sham (1.17). Pour retrouver cette équation, nous introduisons le degré de liberté de transformation unitaire dans le sous-espace occupé (1.14), qui laisse invariante la densité totale (1.15) à tout t. La seconde relation de (1.23), $\lambda_{\alpha\beta}(t) = \lambda^*_{\beta\alpha}(t)$, nous indique qu'à tout temps la matrice $\hat{\lambda}(t)$ est hermitique et nous pouvons choisir une transformation unitaire $\hat{v}(t)$ qui diagonalise cette dernière. En appliquant $\sum_\alpha v^*_{i\alpha}(t)$ à la première équation de (1.23), nous obtenons (avec $\epsilon_i(t) = \sum_{\alpha,\beta} v^*_{i\alpha}(t) v_{i\beta}(t) \lambda_{\alpha\beta}(t)$ et

[9] Nous avons donné au début du §1.1 un argument montrant que la conservation de la norme est contenue dans la forme de l'intégrale d'action (1.2) formulée avec la fonction d'onde à N corps. Une généralisation directe de cet argument à l'intégrale d'action (1.21) formulée avec N orbitales à 1 corps ne permet pas de déduire qu'elle contient la conservation de la norme de chacune des orbitales, mais seulement la conservation de la "norme totale", soit le nombre de particules : $\forall(t_0,t_1) : \sum_\alpha(\psi_\alpha(t_0)|\psi_\alpha(t_0)) = \sum_\alpha(\psi_\alpha(t_1)|\psi_\alpha(t_1)) \Rightarrow \forall(t_0,t_1) : \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r},t_0) = \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r},t_1)$. Néanmoins, il est facile de déduire, après variation de l'action, la relation $\partial_t(\psi_\alpha(t)|\psi_\alpha(t)) = \frac{i}{\hbar}\int d\mathbf{r}\big(\psi_\alpha(\mathbf{r},t)\frac{\delta}{\delta\psi_\alpha(\mathrm{r},t)}\int_{t_0}^{t_1} dt' E(t') - \int d\mathbf{r}\psi^*_\alpha(\mathbf{r},t)\frac{\delta}{\delta\psi^*_\alpha(\mathrm{r},t)}\int_{t_0}^{t_1} dt' E(t')\big) = \frac{1}{\hbar}\Im m \int d\mathbf{r}\psi^*_\alpha(\mathbf{r},t)\frac{\delta}{\delta\psi^*_\alpha(\mathrm{r},t)}\int_{t_0}^{t_1} dt' E(t')$. Or, lorsque E est fonctionnelle de la densité, $\int d\mathbf{r}\psi^*_\alpha(\mathbf{r},t)\frac{\delta}{\delta\psi^*_\alpha(\mathrm{r},t)}\int_{t_0}^{t_1} dt' E(t') = \int d\mathbf{r}|\psi_\alpha(\mathbf{r},t)|^2\frac{\delta}{\delta\rho(\mathrm{r},t)}\int_{t_0}^{t_1} dt' E(t') \in \Re e \Rightarrow \partial_t(\psi_\alpha(t)|\psi_\alpha(t)) = 0$. Donc la forme de l'intégrale d'action (1.21) contient bien la conservation de la norme de chacune des orbitales à 1 corps.

[10] La deuxième équation de (1.23) vient du fait que dans (1.22) nous pouvons varier séparément les parties réelle et imaginaire de $\Big(A[\rho] - \int_{t_0}^{t_1} dt \sum_{\alpha,\beta}\lambda_{\alpha\beta}(t)(\psi_\alpha(t)|\psi_\beta(t))\Big)$. Comme $A[\rho]$ est réel (cela a été discuté au début du présent chapitre), la partie imaginaire est proportionnelle à $\sum_{\alpha,\beta}\int_{t_0}^{t_1} dt\Big(\lambda_{\alpha\beta}(t)(\psi_\alpha(t)|\psi_\beta(t)) - \lambda^*_{\alpha\beta}(t)(\psi_\alpha(t)|\psi_\beta(t))^*\Big) = \sum_{\alpha,\beta}\int_{t_0}^{t_1} dt\Big(\lambda_{\alpha\beta}(t) - \lambda^*_{\beta\alpha}(t)\Big)(\psi_\alpha(t)|\psi_\beta(t))$, ce qui mène, après variation, à la relation $\lambda_{\alpha\beta}(t) = \lambda^*_{\beta\alpha}(t)$.

$A_{ij}(t) = \sum_\alpha v_{j\alpha}(t)\partial_t v^*_{i\alpha}(t))$

$$\hat{h}(\mathbf{r}, t)\varphi_i(\mathbf{r}, t) = i\hbar\partial_t\varphi_i(\mathbf{r}, t) - i\hbar\sum_j \varphi_j(\mathbf{r}, t)A_{ij}(t) + \epsilon_i(t)\varphi_i(\mathbf{r}, t) \tag{1.25}$$

Il est facile de montrer, en utilisant (1.14), que $A_{ij}(t)$ doit être anti-hermitique, c'est-à-dire doit vérifier $A_{ij}(t) = -A^*_{ji}(t)$. D'autre part, nous pouvons montrer, en utilisant (1.25), que $A_{ij}(t)$ doit aussi être hermitique. Le seul moyen de satisfaire ces deux conditions simultanément est d'avoir $A_{ij}(t) = 0$. Nous obtenons

$$\hat{h}(\mathbf{r}, t)\varphi_i(\mathbf{r}, t) = i\hbar\partial_t\varphi_i(\mathbf{r}, t) + \epsilon_i(t)\varphi_i(\mathbf{r}, t) \tag{1.26}$$

qui est équivalente (à un facteur de phase non physique près car $\epsilon_i(t) \in \Re e$) à l'équation

$$\hat{h}(\mathbf{r}, t)\varphi_i(\mathbf{r}, t) = i\hbar\partial_t\varphi_i(\mathbf{r}, t) \tag{1.27}$$

Nous avons ici repris la notation φ_i de l'équation de type Kohn-Sham (1.17) car nous voyons que l'équation obtenue est de forme tout à fait similaire. Les φ_i sont donc les orbitales de type Kohn-Sham avec $v_S(\mathbf{r}, t) = v_{ext}(\mathbf{r}, t) + U_H[\rho](\mathbf{r}, t) + U_{XC}[\rho](\mathbf{r}, t)$. D'autre part, comme $h(\mathbf{r}, t)$ est fonctionnelle de ρ uniquement (cf. (1.25)), il est invariant unitaire, et comme il est réel, nous en déduisons son hermiticité, ce qui indique que la seconde relation de (1.23) est triviale et nous pouvons donc nous en passer. Comme l'énergie totale (1.10) est invariante unitaire, il est parfaitement équivalent de l'exprimer en fonction des orbitales $\{\varphi_i(t)\}$, sous la forme (1.19). Evidemment, en remarquant ce point, qui mène à la forme hermitique du hamiltonien résultant, ainsi que le fait que l'action contient déjà implicitement la contrainte de normalisation des orbitales à un corps, nous aurions pu nous passer d'introduire le jeu d'orbitales ψ_α avec contrainte d'orthonormalité, et varier simplement l'action SIC exprimée en fonction des φ_i sans introduire aucune contrainte. Le résultat final aurait été le même. Mais nous verrons que pour le formalisme que nous proposerons, la démarche précédente devient cruciale.

Voici obtenues les équations de la TD-DFT, qui sont jusqu'à présent, à l'hypothèse de type Kohn-Sham près (ou hypothèse de "non-interacting v-representability"), parfaitement équivalentes à l'équation de Schrödinger dépendant du temps (1.3), et dont les vertus sont les mêmes que dans le cas stationnaire. Nous pouvons montrer que ce formalisme conserve évidemment l'orthonormalisation, mais aussi le Théorème de Force Nulle [36] et l'énergie totale (dans le cas où v_{ext} n'est pas explicitement dépendant du temps).

Notons que la solution des équations (1.27) s'écrit :

$$\varphi_i(\mathbf{r}, t) = exp\Big\{-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} dt'\hat{h}(\mathbf{r}, t')\Big\}\varphi_i(\mathbf{r}, t_0) \tag{1.28}$$

Cela permet de propager les φ_i selon un schéma numérique clair, basé sur un développement perturbatif de l'exponentielle [37], partant d'un jeu de conditions initiales $\{\varphi_i(\mathbf{r}, t_0)\}$ obtenues par un calcul Kohn-Sham stationnaire et enclenchant une perturbation explicitement dépendant du temps à partir de t_0. Un cas tout à fait intéressant où v_{ext} est explicitement dépendant du temps est celui où il contient un potentiel laser, simulant par exemple l'interaction d'une molécule avec des photons.

Remarquons que comme le potentiel $U_H[\rho](t) + U_{XC}[\rho](t)$ intervenant dans h selon (1.25) est local, le coût numérique de la propagation en temps augmente linéairement avec N (avec un calcul sur base), et non en N^2 comme avec la théorie de Hartree-Fock (ne contenant pas les corrélations). Ainsi la TD-DFT est relativement peu coûteuse numériquement et constitue un outil de choix pour l'étude de la dynamique d'irradiation des systèmes électroniques complexes. Tout le problème revient à connaître la forme fonctionnelle de $U_{XC}[\rho](t)$ qui n'est pas donnée par la théorie - les autres termes apparaissant dans le hamiltonien h étant connus. Pour cela nous devons avoir recours à des approximations, la plus répandue étant l'approximation adiabatique de densité locale.

1.2 L'approximation adiabatique de densité locale et le problème d'auto-intéraction.

Comme nous ne connaissons pas la forme exacte de $U_{XC}[\rho]$, nous devons en pratique avoir recours à des approximations. L'approximation de densité locale est l'approximation de base de la DFT. Raisonnons tout d'abord sur le cas stationnaire. Connaître le potentiel U_{XC} revient à connaître l'énergie associée E_{XC} selon (1.13) :

$$U_{XC}[\rho](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \tag{1.29}$$

Il nous faut donc évaluer $E_{XC}[\rho]$. E_{XC} représente, comme nous l'avons dit, l'énergie d'échange-corrélations, dont la forme est donnée par (1.9). Pour avoir une première idée de la forme de cette fonctionnelle, commençons par négliger les corrélations (c'est-à-dire prenons un déterminant de Slater ψ_{DS} comme fonction d'onde d'essai). Il reste à évaluer

$$E_X[\rho] = (\psi_{DS}|\hat{U}_C|\psi_{DS}) - E_H[\rho] = \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\Big(\Gamma_{DS}(\mathbf{r},\mathbf{r}') - \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')\Big)\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \tag{1.30}$$

où $\Gamma_{DS}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ est la partie locale de la matrice densité à 2 corps associée à ψ_{DS}. Maintenant supposons le système dégénéré en spin et remplaçons les orbitales à un corps intervenant dans le déterminant de Slater par les fonctions d'onde d'un gaz de Fermi, c'est-à-dire un gaz de fermions homogène, de densité constante ρ_0. Nous obtenons une expression analytique de $\Gamma_{DS}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ fonction de ρ_0 (il ne s'agit pas d'une fonctionnelle car ρ_0 est constant). Nous en venons maintenant au point crucial de la démarche : remplaçons dans l'expression obtenue ρ_0 par la densité réelle du système électronique $\rho(\mathbf{r})$. Nous obtenons une expression de $\Gamma_{DS}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ (donc E_X via (1.30)) fonctionnelle de $\rho(\mathbf{r})$ et donc une expression de $U_X[\rho] = \delta E_X[\rho]/\delta\rho(\mathbf{r})$ (γ est la dégénérescence, égale à 2 dans le cas électronique) :

$$U_X^{LDA}[\rho](\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{4}{\gamma^{1/3}2^{5/3}}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}\rho^{1/3}(\mathbf{r}) \tag{1.31}$$

Il s'agit du résultat de l'approximation adiabatique de densité locale (notée LDA par la suite) pour l'énergie d'échange pour un système coulombien dégénéré en spin, connue sous le nom

d'approximation de Slater [38]. Nous voyons dans la forme obtenue (1.31) que le résultat ne dépend que localement de la densité ρ, c'est-à-dire que nous avons $U_X^{LDA}[\rho](\mathbf{r}) = U_X^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$. Nous avons ainsi pu obtenir une forme fonctionnelle de ρ approximative pour le potentiel d'échange U_X, sans avoir introduit aucun paramètre libre. La généralisation de la DFT aux systèmes non-dégénérés en spin justifie l'introduction des densités dans chaque sous-espace de spin $\rho_\uparrow$ et $\rho_\downarrow$ [39, 5]. La généralisation de la LDA pour l'énergie d'échange (1.31) aux systèmes non-dégénérés en spin, avec introduction de $\rho_\uparrow$ et $\rho_\downarrow$, est par exemple décrite en [5]. Mais pour que la DFT soit vraiment avantageuse par rapport à la théorie de Hartree-Fock (où le potentiel d'échange est exact mais fonctionnelle de $\hat{\rho}$ et non de ρ seulement), il faut obtenir une forme pour $E_{XC}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]$, c'est-à-dire inclure également l'effet des corrélations. Comme cela n'est pas possible en suivant un développement purement formel, la manœuvre consiste généralement à s'inspirer de la forme obtenue pour l'échange et de construire des formes satisfaisant les bonnes limites et contenant un minimum de paramètres libres, ces derniers étant ajustés sur des calculs ab-initio stationnaires contenant les corrélations (Monte-Carlo) [5]. Il existe plusieurs propositions. Par exemple celle de Perdew et Wang [40], particulièrement utilisée actuellement, celle de Gunnarsson et Lundqvist [41]...Nous ne nous attarderons pas sur ces dernières. Retenons est que grâce à l'approximation LDA et à l'introduction d'un minimum de paramètres libres nous pouvons obtenir une forme pour $E_{XC}^{LDA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]$ (donc pour $U_{XC}^{LDA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]$). L'essence de la LDA est donc de partir de la forme d'un résultat exact pour un gaz d'électrons infini et homogène, pour décrire des systèmes à densité variable. Il semble donc qu'elle ne devrait être satisfaisante que pour les systèmes dont la densité varie lentement dans l'espace. Mais l'expérience numérique montre qu'elle donne des résultats satisfaisants pour un large panel de systèmes [5, 42].

Dans le cas dépendant du temps, le fait de rapporter le problème à N électrons à une équation de type Kohn-Sham impose à $U_{XC}[\rho]$ de contenir des effets de mémoire hautement non-triviaux [43] (afin de simplifier les notations suivantes nous ne prendrons pas en compte la dépendance en spin - la généralisation est directe). En pratique, on ajoute à l'approximation LDA, qui impose au potentiel de ne dépendre que localement de la densité ρ dans l'espace des positions, l'approximation d'adiabaticité, qui impose au potentiel de ne dépendre que localement de la densité ρ dans le temps [43], c'est-à-dire que nous imposons $U_{XC}^{LDA}[\rho](\mathbf{r}, t) = U_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r}, t)]$. Nous voyons que la forme du potentiel résultant sera la même que dans le cas stationnaire (l'adiabaticité devenant alors triviale), raison pour laquelle nous utiliserons le même sigle LDA. Les effets de mémoire (les éventuelles intégrales temporelles) apparaissant dans la forme fonctionnelle du potentiel sont donc négligés. Cependant, l'approximation LDA n'est en pas limitée à la description des phénomènes adiabatiques. Elle ne néglige pas tout effet de mémoire, mais seulement ceux apparaissant explicitement dans la forme fonctionnelle du potentiel. En pratique, il est possible de l'utiliser pour décrire une dynamique hautement non-linéaire. Qu'en sera-t-il alors de sa pertinence ? Par construction, la validité de cette approximation est a priori limitée aux processus dynamiques pour lesquels la densité ρ, donc le potentiel $U_{XC}^{LDA}[\rho]$, varie relativement lentement dans le temps. C'est le cas des processus d'irradiation moléculaire proches du régime linéaire, pour lesquels nous observons généralement une réorganisation du potentiel au bout d'un temps de l'ordre de la femto seconde, temps tout à fait suffisant pour étudier la physique (par exemple la réponse optique [44], les moments multipolaires...). Mais, de la même manière que dans le cas stationnaire l'expérience numérique montre que la validité de la LDA n'est pas limitée aux

systèmes dont la densité varie lentement dans l'espace, il est vraisemblable que, dans le cas dynamique, la LDA donne des résultats satisfaisants pour des processus dynamiques non-linéaires, tant que pas excessivement violents (tels ceux d'irradiation à des énergies proches du seuil d'émission électronique). L'étude des limites de la LDA dans le cas dynamique n'en est qu'à ses balbutiements. Mais la LDA s'est révélée très utile dans le cadre de calculs de réponse linéaire (excitation de faible amplitude) [7] et il a été montré qu'elle peut être utilisée comme première approche pour l'étude de processus dynamiques plus violents, comme par exemple les processus d'irradiation de molécules sous champs laser intenses, ou de collision avec des particules chargées, menant à de l'émission électronique [11].

Maintenant que nous avons à notre disposition une forme du potentiel d'échange-corrélations, nous pouvons résoudre les équations DFT stationnaires (1.16) ou dépendant du temps (1.27). Effectuons un bref récapitulatif du schéma TD-DFT avec approximation LDA (la limite stationnaire étant triviale) :

- Après stationnarisation de l'action dans laquelle nous avons introduit l'approximation LDA pour le terme d'échange-corrélations et choix d'une transformation unitaire pertinente, nous obtenons les équations de type Kohn-Sham :

$$\hat{h}^{LDA}\varphi_i(\mathbf{r},t) = i\hbar\partial_t\varphi_i(\mathbf{r},t) \tag{1.32}$$

avec :

$$\hat{h}^{LDA} = -\frac{\hbar^2\Delta}{2m} + v_{ext}(\mathbf{r},t) + U^{LDA}[\rho](\mathbf{r},t) \tag{1.33}$$

$$U^{LDA}[\rho](\mathbf{r},t) = U_H[\rho](\mathbf{r},t) + U_{XC}^{LDA}[\rho](\mathbf{r},t) \;\&\; U_{XC}^{LDA}[\rho](\mathbf{r},t) = \frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r},t)}\int_{t_0}^{t_1} dt E_{XC}^{LDA}[\rho](t)$$

- auxquelles est associée l'énergie totale :

$$E[\rho](t) = \sum_i (\varphi_i(t)|\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}|\varphi_i(t)) + E_{ext}[\rho](t) + E^{LDA}[\rho](t)$$

$$E^{LDA}[\rho](t) = E_H^{LDA}[\rho](t) + E_{XC}^{LDA}[\rho](t) \tag{1.34}$$

Précisons que dans les faits, les fonctionnelles de ρ étaient utilisées bien avant la démontration du théorème de Hohenberg et Kohn en 1964. La principale beauté des travaux de Hohenberg, Kohn et Sham est d'avoir apporté une justification profonde à leur usage et montré qu'il n'était pas déraisonnable de chercher à améliorer les choses en limitant les recherches uniquement du côté des fonctionnelles de cet objet observable très simple qu'est ρ. Les premières traces de l'approximation LDA datent des travaux de Fermi sur le gaz portant son nom [45, 46]. Elle est, si simple soit elle, très largement utilisée et a connu de nombreux succès, comme décrit précédemment. Mais, malgré ceux-ci, elle n'est pas suffisante pour notre propos, la description des mécanismes d'irradiation moléculaire, car elle n'est pas libre d'auto-intéraction. Autrement dit, dans cette approximation, l'électron i intéragit quelque peu avec lui-même. Tout se passe comme s'il ressentait, en plus de la répulsion coulombienne des autres électrons, un peu de sa propre répulsion coulombienne, ce qui n'est absolument pas physique. Pour mieux comprendre l'origine de cet effet, il nous faut remarquer que selon (1.33), dans le potentiel $U^{LDA}[\rho] = U_H[\rho] + U_{XC}^{LDA}[\rho]$ représentant l'intéraction électron-électron, la répulsion coulombienne classique,

qui est l'effet dominant, est décrite par le potentiel de Hartree $U_H[\rho]$. Comme il est fonctionnelle de la densité électronique totale $\rho = \sum_i |\varphi_i|^2$ calculée sur l'ensemble des électrons composant le système, lorsqu'il sera appliqué à l'électron i (c'est-à-dire à φ_i selon (1.32)), ce dernier ressentira aussi sa propre répulsion coulombienne. Si nous n'avions pas fait d'approximation sur le terme $U_{XC}[\rho]$, il viendrait éliminer parfaitement cette auto-intéraction [11] . Mais cela est impossible car nous ne connaissons pas la forme fonctionnelle exacte de $U_{XC}[\rho]$ et les approximations faites (comme la LDA) ne permettent pas une élimination parfaite de l'auto-intéraction. En conséquence, l'électron i ressentira un peu de sa propre répulsion coulombienne. Cet effet non physique, en plus d'affecter la structure en bandes dans les solides [12, 13], les polarisations des chaînes moléculaires [14, 15] et d'empêcher une description cohérente des ions négatifs stables, a des conséquences sévères sur les observables liées à l'irradiation.

Une idée de ces dernières conséquences est donnée par l'étude des énergies d'ionisation. Perdew *et al.* ont montré que, dans le cadre de la DFT stationnaire EXACTE, l'énergie d'ionisation (exacte) est donnée par la valeur absolue de l'énergie à un corps $|\epsilon_N|$ associée à l'orbitale Kohn-Sham la moins liée φ_N [28, 47]. Leur raisonnement ne tient pas pour des fonctionnelles énergie approximatives comme la LDA. La Fig. 1.1 représente néanmoins la valeur absolue de l'énergie à un corps associée à l'orbitale Kohn-Sham la moins liée obtenue en LDA, pour différents systèmes. Nous voyons que la LDA fausse complètement les énergies d'ionisation (comparé au résultat expérimental, "exact"), permettant aux électrons de se libérer et de s'éloigner plus facilement de la molécule. Elle devrait donc surestimer largement l'émission électronique, ce que nous confirmerons. Cela est essentiellement imputable au problème d'auto-interaction (nous voyons par exemple Fig. 1.1 qu'une méthode corrigée de l'auto-interaction que nous décrirons par la suite, AD-SIC, permet de rétablir les potentiels d'ionisation). En effet, la présence d'auto-interaction fausse le comportement asymptotique du potentiel LDA : au lieu de décroître en $-1/r$ comme il se doit pour un système neutre, il décroît exponentiellement, c'est-à-dire qu'il n'est pas assez attractif. Une description correcte de l'irradiation nécessite de résoudre le problème de l'auto-intéraction.

1.3 Traitement actuel de la correction d'auto-intéraction et pathologies.

L'intérêt majeur de l'approximation LDA est qu'elle permet d'obtenir une forme pour $U_{XC}[\rho]$ en introduisant un minimum de paramètres libres. Mais elle n'est pas libre d'auto-intéraction. Nous pourrions imaginer que des approximations moins simpliste, comme l'approximation de Gradient Généralisé (GGA) [49] [12] , résolvent ce problème. L'expérience numérique ainsi que des arguments formels du même genre que ceux concernant la LDA montrent qu'il n'en est généralement rien. Il existe néanmoins une voie prometteuse pour s'affranchir de l'auto-interaction,

[11] Le même problème est rencontré dans la théorie de Hartree-Fock. Mais comme le potentiel d'échange y est traité exactement, il élimine parfaitement l'auto-intéraction.

[12] Comme la LDA est évaluée sur un gaz de Fermi, de densité constante, elle néglige les effets des variations spatiales de la densité réelle $\rho(\mathbf{r}, t)$. Il est possible d'en tenir compte en introduisant des gradients de cette dernière dans notre fonctionnelle, ce qui est l'esprit de la GGA.

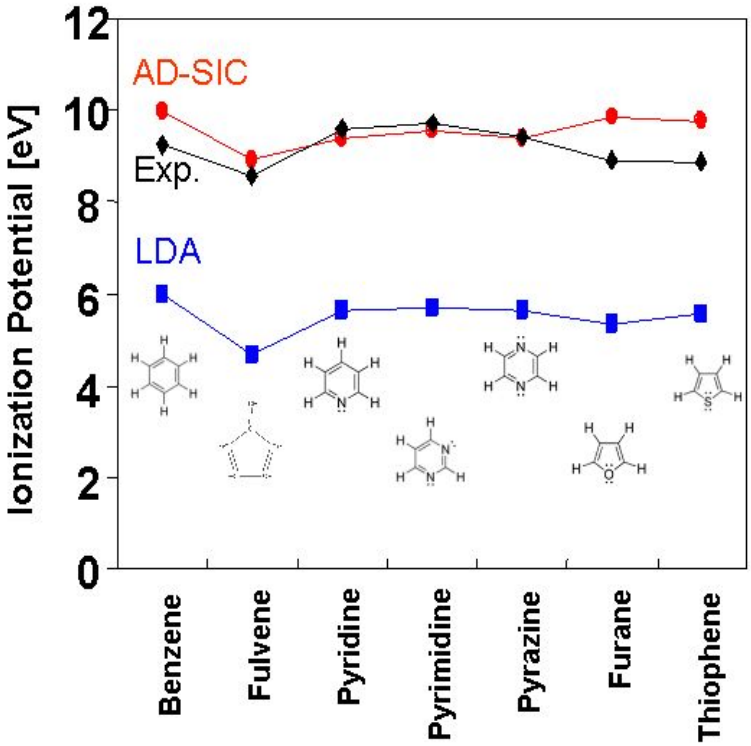

Figure 1.1 - *Comparaison des potentiels d'ionisation expérimentaux à ceux obtenus par un calcul LDA sur différentes molécules (adapté de [48]).*

celle des méthodes dites corrigées de l'auto-intéraction ("Self-Interaction Corrected", noté SIC par la suite). Il s'agit d'introduire une fonctionnelle non plus uniquement de la densité totale $\rho = \sum_i |\varphi_i|^2$, mais aussi des densités électroniques individuelles $|\varphi_i|^2$ prises séparément. Ces méthodes restent proches de l'esprit de la DFT (nous y reviendrons au §2.3.3) et permettent de rétablir les propriétés d'ionisation sans ajouter aucun paramètre libre et en conservant une physique claire. Les dépendances en $\mathbf{r}$, t seront dorénavant implicites lorsque cela ne prêtera pas à confusion.

Pour comprendre l'origine de l'introduction d'une fonctionnelle des densités électroniques individuelles, raisonnons sur l'origine principale du problème d'auto-intéraction, le potentiel de Hartree $U_H[\rho]$. Nous avons vu que, comme il est fonctionnelle de la densité électronique totale, lorsqu'il est appliqué à l'électron i, ce dernier ressent aussi sa propre répulsion coulombienne. Pour la supprimer, la solution la plus directe est de soustraire la contribution coulombienne de l'électron i, c'est-à-dire $U_H[|\varphi_i|^2]$. Nous appliquons donc maintenant $U_H[\rho] - U_H[|\varphi_i|^2]$ à φ_i. Cela tue parfaitement l'auto-interaction contenue dans le potentiel de Hartree et nous voyons l'intérêt de l'introduction d'une fonctionnelle dépendant des densités électroniques individuelles. Mais dans le cadre de la DFT n'apparaît pas seulement $U_H[\rho]$, mais $U^{LDA}[\rho] = U_H[\rho] + U_{XC}^{LDA}[\rho]$. Par analogie, pour soustraire l'auto-intéraction contenue dans ce terme, nous appliquerons $U^{LDA}[\rho] - U^{LDA}[|\varphi_i|^2]$ à φ_i, ou plus exactement $h^{LDA} - U^{LDA}[|\varphi_i|^2]$ en tenant compte de l'ensemble du

hamiltonien (1.33) [13]. Cela permet de rétablir le bon comportement asymptotique du potentiel, en $-1/r$ pour un système neutre.

Un intérêt majeur de cette formulation est qu'elle est variationnelle. En effet, l'énergie associée au hamiltonien $h^{LDA} - U^{LDA}[|\varphi_i|^2]$ est

$$E^{SIC}[\{|\varphi_i|^2\}] = \sum_i (\varphi_i|\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}|\varphi_i) + E_{ext}[\rho] + E^{LDA}[\rho] - \sum_\alpha E^{LDA}[|\varphi_i|^2] \tag{1.35}$$

car

$$\frac{\delta E^{SIC}[\{|\varphi_i|^2\}]}{\delta \varphi_i^*} = \Big(h^{LDA} - U^{LDA}[|\varphi_i|^2]\Big)\varphi_i \tag{1.36}$$

(il faut varier $\int_{t_0}^{t_1} dt E^{SIC}[\{|\varphi_i|^2\}](t)$ dans le cas dynamique pour obtenir une relation similaire). Physiquement, le terme $-\sum_i E^{LDA}[|\varphi_i|^2]$ traduit la soustraction de toutes les énergies d'auto-intéraction. Comme le hamiltonien $h^{LDA} - U^{LDA}[|\varphi_i|^2]$ dépend explicitement de l'état sur lequel il agit (il est différent pour chaque état i), il n'est pas hermitique et ne préservera pas trivialement l'orthonormalisation [50, 18, 51, 19] - nous avons quantifié cette violation sur un modèle simple que nous avons développé, voir [52]. Dans le cas dépendant du temps, cela est à l'origine de pathologies discriminatoires, ce qui a mené à mon travail de thèse : tenter de les résoudre. Faisons une brève revue des formalismes SIC existants ainsi de leurs pathologies, ce qui permettra de cibler les problématiques associées à ma thèse. Commençons par examiner les pathologies du cas stationnaire.

1.3.1 Cas stationnaire.

2 sets SIC.

La première version du formalisme SIC fut proposée par Perdew et Zunger en 1979 [16, 17]. Il s'agit de minimiser l'énergie (1.35) sous contrainte de conservation de la normalisation seulement (et non de l'orthonormalisation) : $\delta\Big(E^{SIC}[\{|\varphi_i|^2\}] - \sum_i \epsilon_i(\varphi_i|\varphi_i)\Big) = 0$. Le résultat est immédiat :

$$\Big(\hat{h}^{LDA} - U^{LDA}[|\varphi_i|^2]\Big)\varphi_i = \epsilon_i\varphi_i \tag{1.37}$$

Ce formalisme a été largement utilisé (à divers niveaux de raffinement) pour des calculs stationnaires de structure atomique, moléculaire, de physique du solide et des agrégats [16, 17, 19, 20, 21] et a rencontré de nombreux succès, tels le rétablissement des potentiels d'ionisation. Mais comme il est évident qu'il ne conserve pas l'orthonormalisation des $\{\varphi_i\}$ (même si dans le cas stationnaire cette violation reste généralement faible [17, 52]), Pederson, Heaton et Lin [18, 51] ont proposé en 1984 d'ajouter la contrainte d'orthonormalisation dans le principe variationnel et d'exploiter la propriété de non-invariance unitaire de l'énergie SIC (1.35). Pour cela, comme précédemment, nous ré-écrivons cette dernière à partir d'un jeu d'orbitales $\{\psi_\alpha\}$ quelconque

$$E^{SIC}[\{|\psi_\alpha|^2\}] = \sum_\alpha (\psi_\alpha|\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}|\psi_\alpha) + E_{ext}[\rho] + E^{LDA}[\rho] - \sum_\alpha E^{LDA}[|\psi_\alpha|^2] \tag{1.38}$$

[13] Comme $U_{XC}^{LDA}[\rho]$ n'est pas linéaire en ρ, voir (1.31), l'annulation de l'auto-intéraction n'est pas parfaite, mais reste excellente.

et la minimisons sous contrainte d'orthonormalisation des $\{\psi_\alpha\}$

$$\delta\Big(E^{SIC}[\{|\psi_\alpha|^2\}] - \sum_{\alpha,\beta}\lambda_{\alpha\beta}(\psi_\alpha|\psi_\beta)\Big) = 0 \tag{1.39}$$

Le résultat est immédiat et nous devons satisfaire simultanément deux équations [18, 19] :

$$\Big(\hat{h}^{LDA} - U^{LDA}[|\psi_\alpha|^2]\Big)\psi_\alpha = \sum_\beta \lambda_{\alpha\beta}\psi_\beta \tag{1.40}$$

$$\lambda_{\alpha\beta} = \lambda^*_{\beta\alpha} \quad \Rightarrow \quad (\psi_\alpha|\hat{U}^{LDA}[|\psi_\alpha|^2] - \hat{U}^{LDA}[|\psi_\beta|^2]|\psi_\beta) = 0 \tag{1.41}$$

Comme attendu, nous n'obtenons pas une équation aux valeurs propres de type Kohn-Sham, ce qui empêche les orbitales $\{\psi_\alpha\}$ d'être assimilées à des orbitales mono-électroniques de type Kohn-Sham. Pour se reporter à une équation aux valeurs propres, comme selon (1.41) la matrice $\hat{\lambda}$ est hermitique, Pederson, Heaton et Lin ont proposé d'introduire la transformation unitaire $\hat{v}$ (1.14) qui la diagonalise [18, 51]. Appliquons $\sum_\alpha v^*_{i\alpha}$ à (1.40). Nous obtenons :

$$\hat{h}^{LDA}\varphi_i - \sum_\alpha v^*_{i\alpha}U^{LDA}[|\psi_\alpha|^2]\psi_\alpha = \epsilon_i\varphi_i \tag{1.42}$$

La condition (1.41), que nous appellerons condition de symétrie, n'est maintenant plus triviale, conséquence du fait que le hamiltonien SIC n'est pas hermitique, et ne peut donc plus être omise. Les φ_i doivent satisfaire (1.42), $\hat{v}$ (donc les ψ_α) étant obtenu en calculant la transformation unitaire des φ_i satisfaisant la condition de symétrie (1.41). Tout cela est bien entendu hautement non-linéaire. Comme les orbitales φ_i satisfont une équation qui ressemble à une équation aux valeurs propres de type Kohn-Sham (même si le potentiel associé n'apparaît pas clairement, ce que nous clarifierons au §2.1), elles peuvent être interprétées, au premier ordre, comme des orbitales mono-électroniques. Elles sont généralement plutôt délocalisées et permettent la liaison moléculaire. Les orbitales ψ_α qui satisfont la condition de symétrie sont quant à elles spatialement beaucoup plus localisées. Elle sont appelées orbitales *localisées*. Ce comportement est "bien connu" car souvent remarqué numériquement. Perderson, Heaton et Lin [18, 51] lui ont apporté une justification formelle sur un système à deux niveaux (où seule une variable angulaire est suffisante pour décrire la transformation unitaire). La question d'une justification plus générale reste ouverte.

L'énergie SIC (1.38) associée à ce formalisme est définie à partir des orbitales localisées ψ_α. Comme elle n'est pas invariante unitaire (en raison de la correction SIC), on ne peut pas l'exprimer trivialement en fonction des φ_i sous la forme (1.35). En réalité, nous pouvons montrer que la condition de symétrie (1.41) définit la transformation unitaire, c'est-à-dire les orbitales ψ_α, qui minimisent l'énergie SIC. Il est donc normal que ce soit par leur intermédiaire que cette dernière doive être calculée. Pour être concis, les orbitales localisées ψ_α permettent de minimiser l'énergie et de calculer le "potentiel", alors que les orbitales φ_i permettent de retrouver une interprétation en termes d'orbitales mono-électroniques (de type Kohn-Sham). L'introduction de ces deux jeux est imposée par la non-invariance unitaire de l'énergie SIC (1.38), à la différence du formalisme LDA pur (l'énergie LDA (1.34) est invariante unitaire car fonctionnelle de ρ uniquement). Les équations (1.42) (ou de manière équivalente (1.40)) et (1.41) constituent les équations SIC stationnaires "exactes" dans le sens où elles satisfont la

conservation de l'orthonormalité et qu'aucune contrainte supplémentaire n'a été imposée pour les obtenir. Nous appelerons ce formalisme "2 sets SIC". Nous verrons que la caractéristique fondamentale de localisation spatiale des ψ_α qui lui est associée jouera un rôle crucial dans la suite.

OEP-SIC et produits dérivés.

Le formalisme "Optimized Effective Potential" (noté OEP par la suite) existe depuis 1953 [22] et a initialement été appliqué à l'énergie Hartree-Fock pour trouver l'approximation locale la plus pertinente du potentiel de Fock [22, 23, 53]. Il fut appliqué à l'énergie SIC par Krieger, Li et lafrate (noté KLI par la suite) en 1992 [54] et permet de retrouver l'orthonormalité grâce à l'introduction d'un potentiel indépendant de l'état sur lequel il agit [55]. Il s'agit de minimiser l'énergie SIC en imposant aux $\{\varphi_i\}$ de satisfaire une équation aux valeurs propres de type Kohn-Sham (où le potentiel est local et commun à tous les φ_i)

$$\left(\hat{h}^{LDA} - U^{SIC}_{approx}(\mathbf{r})\right)\varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\varphi_i(\mathbf{r}) \tag{1.43}$$

Comme cette équation impose implicitement l'orthonormalisation des $\{\varphi_i\}$, il ne sera pas nécessaire d'ajouter cette contrainte au principe variationnel. Mais cette équation impose également au potentiel U^{SIC}_{approx} d'être local (car il n'est fonction que de $\mathbf{r}$). Il s'agit donc d'un formalisme plus restrictif que le formalisme SIC présenté dans la section précédente et apparaît comme une approximation de ce dernier dans laquelle nous avons restreint l'espace variationnel (c'est-à-dire imposé la localité du potentiel). C'est pour cela que nous appelons le potentiel résultant U^{SIC}_{approx}. Nous cherchons maintenant à déterminer ce potentiel, ce qui se traduit variationnellement par :

$$\frac{\delta E^{SIC}}{\delta U^{SIC}_{approx}(\mathbf{r})} = 0 \tag{1.44}$$

supposant (1.43) vérifiée. Après quelques manipulations sur (1.44) (en utilisant entre autres la théorie des perturbations), nous obtenons

$$\sum_i \int d\mathbf{r}' \left(U^{SIC}_{approx}(\mathbf{r}') - v_i^*(\mathbf{r}')\right) G_i(\mathbf{r},\mathbf{r}')\varphi_i^*(\mathbf{r}')\varphi_i(\mathbf{r}) = 0 \tag{1.45}$$

où

$$G_i(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \sum_{j=1, j\neq i}^{+\infty} \frac{\varphi_j^*(\mathbf{r})\varphi_j(\mathbf{r}')}{\epsilon_j - \epsilon_i} \tag{1.46}$$

sont les fonctions de Green associées au système et où

$$v_i(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\varphi_i(\mathbf{r})}\frac{\delta E^{SIC}}{\delta\varphi_i^*(\mathbf{r})} + \frac{1}{\varphi_i(\mathbf{r})}(\mathbf{r}|\hat{h}^{LDA}|\varphi_i). \tag{1.47}$$

L'équation (1.45) permet de définir $U^{SIC}_{approx}(\mathbf{r})$. C'est l'équation OEP stationnaire. Elle peut se ré-écrire de manière parfaitement équivalente sous la forme (les dépendances en $\mathbf{r}$ sont implicites lorsque cela ne prête pas à confusion) :

$$U^{SIC}_{approx} = V_S + V_K + V_C \tag{1.48}$$

avec :

$$V_S = \sum_i \frac{|\varphi_i|^2}{\rho} v_i \tag{1.49}$$

$$V_K = \sum_i \frac{|\varphi_i|^2}{\rho} (\varphi_i | U^{SIC}_{approx} - v_i | \varphi_i) \tag{1.50}$$

$$V_C = \frac{1}{2} \sum_i \frac{\nabla.(p_i \nabla |\varphi_i|^2)}{\rho} \tag{1.51}$$

et :

$$p_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{\varphi_i^*(\mathbf{r})} \int d\mathbf{r}' \Big(U^{SIC}_{approx}(\mathbf{r}') - v_i^*(\mathbf{r}') \Big) \varphi_i^*(\mathbf{r}') G_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \tag{1.52}$$

Analysons la forme analytique obtenue pour U^{SIC}_{approx}. Nous voyons tout d'abord que les termes V_K et V_C dépendent de la solution U^{SIC}_{approx}, c'est-à-dire qu'ils sont difficiles à manier en pratique. Cette ré-écriture n'apporte donc pas d'avantage sur le plan numérique. Mais elle constitue une excellente base pour procéder à des approximations.

Une première approximation proposée par KLI [54] est de supposer $p_i \approx 0$, ce qui permet de négliger le terme V_C. On obtient alors

$$U^{SIC}_{approx} \approx \sum_i \frac{|\varphi_i|^2}{\rho} \Big(v_i + (\varphi_i | U^{SIC}_{approx} - v_i | \varphi_i) \Big) \tag{1.53}$$

Pour légitimer cela, KLI ont fait remarquer que le formalisme OEP impose $\forall i : (\varphi_i | p_i | \varphi_i) = 0$ [14] et ont supposé que les fluctuations de p_i autour de 0 ne sont pas trop importantes.

Une approximation supplémentaire, un peu plus forte, consiste à supposer $(\varphi_i | U^{SIC}_{approx} - v_i | \varphi_i) \approx 0$. Cela mène à l'approximation de Slater [22, 53, 54] (que ce dernier avait introduite "à la main" en 1951 [38] et à laquelle le formalisme OEP donne une assise formelle)

$$U^{SIC}_{approx} \approx \sum_i \frac{|\varphi_i|^2}{\rho} v_i \tag{1.54}$$

Il faut remarquer qu'il est très difficile d'avoir $(\varphi_i | U^{SIC}_{approx} - v_i | \varphi_i) \approx 0$ et $p_i \approx 0$, sans avoir $(U^{SIC}_{approx} - v_i)\varphi_i \approx 0$, voir (1.52). Ainsi, dans le cas général, l'approximation de Slater revient à supposer que $(U^{SIC}_{approx} - v_i)\varphi_i \approx 0$. D'autre part, elle n'est pas beaucoup plus forte que l'approximation KLI, car il reste difficile, dans le cas général, d'avoir $p_i \approx 0$ sans avoir $(U^{SIC}_{approx} - v_i)\varphi_i \approx 0$, voir (1.52).

Nous n'avons jusqu'ici pas précisé dans les équations la forme de l'énergie SIC que nous allons utiliser et qui permet, par l'intermédiaire de (1.47), de définir le potentiel v_i entrant en compte dans la définition de U^{SIC}_{approx} via (1.48)-(1.52). Les considérations précédentes nous ont appris que les orbitales qui minimisent l'énergie SIC, notées ψ_α, sont obtenues par transformation unitaire des orbitales φ_i de type Kohn-Sham, la transformation unitaire satisfaisant la condition

[14] Comme la base $\{\varphi_i\}$ est orthonormée, nous avons, utilisant (1.46), la relation $\forall i : \int d\mathbf{r} \varphi_i(\mathbf{r}) G_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}')=0$, qui permet d'obtenir la relation $\forall i : (\varphi_i | p_i | \varphi_i) = 0$ lorsqu'insérée dans (1.52).

de symétrie (1.41). Mais au lieu de partir de l'énergie SIC exprimée en fonction des ψ_α (1.38), KLI sont partis de l'énergie SIC exprimée en fonction des φ_i (1.35), qui ne la minimisent pas dans l'espace des transformations unitaires. Cela est la cause d'une pathologie du formalisme sur laquelle nous reviendrons [56]. L'énergie SIC exprimée en fonction des φ_i (1.35) insérée dans (1.47) donne

$$v_i = U^{LDA}[|\varphi_i|^2] \tag{1.55}$$

Cela mène aux approximations appelées SIC-KLI et SIC-Slater lorsqu'inséré dans (1.54) et (1.53) :

$$U^{SIC-KLI} = \sum_i \frac{|\varphi_i|^2}{\rho}\Big(U^{LDA}[|\varphi_i|^2] + (\varphi_i|U^{SIC-KLI} - U^{LDA}[|\varphi_i|^2]|\varphi_i)\Big) \tag{1.56}$$

$$U^{SIC-Slater} = \sum_i \frac{|\varphi_i|^2}{\rho} U^{LDA}[|\varphi_i|^2] \tag{1.57}$$

Nous avons remarqué précédemment que la justification de l'approximation KLI (et aussi de l'approximation Slater) suppose $p_i \approx 0$. Pour légitimer cela, KLI ont fait remarquer que le formalisme OEP impose $\forall i : (\varphi_i|p_i|\varphi_i) = 0$ et ont supposé que les fluctuations de p_i autour de 0 ne sont pas trop importantes. Mais cette supposition est-elle justifiée dans le cas général ?

Revenons sur le fait que dans le formalisme qu'ils proposent, KLI ne sont pas partis de l'énergie SIC (1.38) exprimée en fonction des orbitales ψ_α (obtenues par transformation unitaire minimisant l'énergie SIC), mais de l'énergie SIC exprimée en fonction des orbitales Kohn-Sham φ_i [53, 54], qui de manière générale ne minimisent pas l'énergie SIC dans l'espace des transformations unitaires. Cela est à l'origine d'une pathologie de ce formalisme. En effet, les orbitales minimisant l'énergie SIC sont généralement spatialement très localisées (nous discuterons plus précisément de ce point au §2.3) alors que les orbitales de type Kohn-Sham sont généralement spatialement plutôt délocalisées. Le fait de vouloir, dans ce formalisme, à la fois minimiser l'énergie SIC et satisfaire une équation de type Kohn-Sham avec le même jeu d'orbitales revient donc à rechercher un compromis entre localisation spatiale et délocalisation spatiale. Ce compromis est très sensible. Lorsque l'on effectue une résolution exhaustive de ce formalisme, c'est-à-dire si l'on résout (1.48) (avec (1.49)-(1.52)), on observe que les φ_i résultantes sont spatialement très localisées [56]. Mais Körzdörfer *et al* [56] ont montré numériquement (sur des chaînes d'hydrogène) que dès que l'on néglige, dans cette formulation, le terme V_C (1.51), comme c'est le cas dans les approximations SIC-KLI/Slater, on n'observe soudainement plus la localisation des φ_i. Cela montre que, même si $\forall i : (\varphi_i|p_i|\varphi_i) = 0$, nous n'avons pas $p_i \approx 0$ (les fluctuations de p_i autour de 0 peuvent être importantes) et par voie de conséquence le terme V_C n'est généralement pas négligeable. Pour mieux comprendre cette sensibilité, nous pouvons constater que V_C contient des termes en gradients des densités mono-électroniques, voir (1.51), très sensibles à la localisation de ces dernières (les gradients, donc V_C, sont maximaux lorsque les densités à un corps sont très localisées, donc l'énergie SIC minimale). Les autres termes (V_S et V_K) ne contenant pas de gradient des densités à un corps, leur seule prise en compte ne permet pas d'obtenir une localisation importante des φ_i dans le cas général.

Ainsi, les approximations SIC-Slater et SIC-KLI traditionnelles ne parviennent pas à reproduire une caractéristique fondamentale de SIC : la localisation spatiale ; seul l'OEP-SIC traditionnel

complet (c'est-à-dire prenant en compte V_C) y parvient dans la formulation précédente. Ces approximations ne sont en fait bonnes que dans le cas où les électrons constituant le système étudié sont très localisés ou très délocalisés, c'est-à-dire si les φ_i obtenues avec un calcul SIC-Slater ou SIC-KLI sont très localisées ou très délocalisées. Pour le comprendre, écrivons le p_i obtenu dans le cadre de l'approximation SIC-Slater (les conclusions sont les mêmes pour SIC-KLI), en effectuant $U^{SIC}_{approx} \to U^{SIC-Slater}$ dans (1.52) :

$$p_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{\varphi_i^*(\mathbf{r})} \int d\mathbf{r}' F_i^{S*}(\mathbf{r}') G_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$$

avec

$$F_i^S = \Big(\sum_j \frac{|\varphi_j|^2}{\rho} U^{LDA}[|\varphi_j|^2] - U^{LDA}[|\varphi_i|^2] \Big) \varphi_i. \tag{1.58}$$

Dans le cas où les φ_i sont très localisées ou très délocalisées, nous avons $U^{LDA}[|\varphi_i|^2]\varphi_i \approx \sum_j \frac{|\varphi_j|^2}{\rho} U^{LDA}[|\varphi_j|^2]\varphi_i \Rightarrow F_i^S \approx 0 \Rightarrow p_i \approx 0$ et $V_K \approx 0$, ce qui légitime l'approximation SIC-Slater. Mais dans toutes les situations intermédiaires, qui constituent la majorité de situations rencontrées en physique atomique et moléculaire, cette approximation est une mauvaise approximation du formalisme OEP-SIC traditionnel complet, car $F_i^S \not\approx 0 \Rightarrow p_i \not\approx 0$ et $V_K \not\approx 0$ en général. Le même type de conclusion tient pour le formalisme SIC-KLI, qui ne constitue qu'une correction au formalisme SIC-Slater. La mauvaise qualité des approximations SIC-KLI/Slater traditionnelles est visible sur des observables telles que les surfaces d'énergie potentielle et les polarisabilités, qu'elles ont du mal à reproduire. Le tableau n'est cependant pas si noir, car sur d'autres observables, telles les potentiels d'ionisation, ces approximations produisent une nette amélioration. Toujours est-il que la question d'une approximation du formalisme OEP qui conserve la caractéristique de localisation spatiale inhérente à SIC et qui soit soluble à faible coût numérique reste ouverte, en dehors de problématiques directement associées à l'irradiation. Nous verrons que notre travail, bien qu'intimement lié aux problématiques d'irradiation dans un premier temps, conduira naturellement dans un deuxième temps au formalisme "Generalized SIC-Slater", qui permet d'atteindre cet objectif.

1.3.2 Cas dépendant du temps.

2 sets SIC ?

La conservation de la normalisation des orbitales mono-électroniques est contenue dans la forme de l'intégrale d'action SIC. Pour le montrer, il suffit d'adapter l'argument donné dans la note 9 en bas de page 27 aux énergies dépendant des densités mono-électriques, ce qui est direct. Ce n'est pas le cas de la conservation de l'orthogonalité. La généralisation au cas dépendant du temps du formalisme initial proposé par Perdew et Zunger, eq. (1.37), c'est-à-dire une équation du type $\Big(h^{LDA} - U^{LDA}[|\varphi_i|^2] \Big) \varphi_i = i\hbar\partial_t \varphi_i$ qui provient de la stationnarisation de l'action (1.19) sans contrainte d'orthonormalisation, n'est absolument pas pertinente. En effet, autant le fait que ce formalisme ne conserve pas l'orthonormalisation n'est pas discriminatoire dans le cas stationnaire (la violation reste généralement faible), autant, dans le cas dépendant du temps, les faible violations vont très vite se cumuler et fausser totalement les prédictions physiques (ce que

nous avons vérifié numériquement) [52]. Ainsi, l'inclusion de la contrainte d'orthonormalisation, c'est-à-dire la généralisation du formalisme "2 sets SIC", eq. (1.42) et (1.41), au cas dépendant du temps apparaît comme cruciale. Cela n'avait jamais été fait jusqu'ici. Cette formulation est le point clé de mon travail de thèse. Avant d'y venir, voyons comment le problème de l'orthonormalisation a été contourné jusqu'alors dans le cas dynamique.

OEP-SIC et produits dérivés.

Ullrich, Grossmann et Gross ont formulé en 1993 la généralisation au cas dépendant du temps du formalisme OEP (noté TD-OEP par la suite) [24, 57]. Son application à SIC a été effectuée en 1996 à l'approximation KLI par Tong *et al* [58, 59, 60]. Le raisonnement est le même que dans le cas stationnaire, mais les calculs sont un peu plus compliqués car des effets de mémoire apparaissent.

Le point de départ de tout formalisme dynamique est l'intégrale d'action. Nous partons donc de l'intégrale d'action SIC totale obtenue par analogie avec (1.19)-(1.21)

$$A^{SIC} = \int_{-\infty}^{t_1} dt \Big(E^{SIC}(t) - i\hbar \sum_i (\varphi_i(t)|\partial_t \varphi_i(t)) \Big) \tag{1.59}$$

sans encore préciser en fonction de quelles orbitales nous calculons l'énergie SIC E^{SIC} y intervenant (le terme en "$i\hbar\partial_t$" étant invariant unitaire, il est parfaitement équivalent de l'exprimer en fonction des $\varphi_i(t)$ ou des $\psi_\alpha(t)$; seule l'énergie SIC est affectée par le problème de non invariance unitaire, donc par le jeu d'orbitales avec lequel on l'exprime). Précisons que pour le formalisme TD-OEP, les bornes temporelles de l'intégrale d'action doivent être $-\infty$ et t_1 quelconque (et non plus t_0 et t_1 quelconques comme dans le cas général). Cela est nécessaire pour pouvoir retrouver, à la limite stationnaire, l'équation OEP (1.45), comme le montre la note 16 en bas de page 41 ci-après. Nous supposons que pour $t \in]-\infty, t_0[$ le système se trouve dans l'état stationnaire et qu'à partir de t_0 quelconque un potentiel dépendant du temps vient perturber le système. Nous désirons propager le système jusqu'à un temps t_1 quelconque (devant évidemment être $> t_0$).

Nous imposons additionnellement aux orbitales diagonales $\varphi_i(\mathbf{r}, t)$ de satisfaire à une équation de type Kohn-Sham dépendant du temps dont le potentiel est hermitique et local dans l'espace $\mathbf{r}$ (donc réel et ne dépendant que de $\mathbf{r}, t$) :

$$\Big(\hat{h}^{LDA} - U^{TDSIC}_{approx}(\mathbf{r}, t) \Big) \varphi_i(\mathbf{r}, t) = i\hbar\partial_t \varphi_i(\mathbf{r}, t) \tag{1.60}$$

Comme cette équation impose implicitement l'orthonormalisation des $\{\varphi_i\}$, il ne sera pas nécessaire de d'ajouter cette contrainte au principe variationnel. Mais cette équation impose également au potentiel U^{SIC}_{approx} d'être réel et local. Il s'agit donc a priori d'un formalisme plus restrictif qu'un hypothétique formalisme SIC dépendant du temps où nous n'aurions imposé que l'orthonormalisation (que nous formulerons par la suite et que nous notons dès à présent TDSIC) et apparaît comme une approximation de ce dernier dans laquelle nous avons restreint l'espace variationnel. C'est pour cela que nous appelons le potentiel résultant U^{TDSIC}_{approx}. Nous cherchons maintenant à déterminer le potentiel U^{TDSIC}_{approx}. Il s'agit de celui qui stationnarise l'action, ce qui se traduit variationnellement par :

$$\frac{\delta A^{SIC}}{\delta U^{TDSIC}_{approx}(\mathbf{r}, t)} = 0 \tag{1.61}$$

Après quelques manipulations (entre autres en utilisant la méthode de Dirac de variation des constantes [15]), nous obtenons le résultat

$$\sum_i \int_{-\infty}^{t_1} dt' \int d\mathbf{r}' \Big(U_{approx}^{TDSIC}(\mathbf{r}', t') - v_i^*(\mathbf{r}', t') \Big) K_i(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') \varphi_i^*(\mathbf{r}', t') \varphi_i(\mathbf{r}, t) + c.c. = 0 \quad (1.62)$$

avec

$$K_i(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = -i \sum_{j=1, j\neq i}^{+\infty} \varphi_j^*(\mathbf{r}, t) \varphi_j(\mathbf{r}', t') \theta(t - t') \quad (1.63)$$

et v_i donné par

$$v_i(\mathbf{r}, t) = -\frac{1}{\varphi_i(\mathbf{r}, t)} \frac{\delta}{\delta \varphi_i^*(\mathbf{r}, t)} \int_{-\infty}^{t_1} dt E^{SIC}(t) + \frac{1}{\varphi_i(\mathbf{r}, t)} (\mathbf{r} | \hat{h}^{LDA}(t) | \varphi_i(t)). \quad (1.64)$$

L'équation (1.62) permet de définir U_{approx}^{TDSIC}. Il s'agit de l'équation OEP dépendant du temps. Quelques manipulations sur cette dernière permettent d'obtenir une forme analytique pour U_{approx}^{TDSIC} (les dépendances en $\mathbf{r}, t$ seront dorénavant implicites lorsque cela ne prêtera pas à confusion) :

$$U_{approx}^{TDSIC} = \Re e\{V_S + V_K + V_C\} - \Im m\{V_{TD1} + V_{TD2}\} \quad (1.65)$$

où V_S, V_K, V_C s'expriment comme en (1.49)-(1.51), c'est-à-dire ont la même forme qu'à la limite stationnaire [16] . La différence est que V_C est maintenant fonction de :

$$p_i(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\varphi_i^*(\mathbf{r}, t)} \int_{-\infty}^{t_1} dt' \int d\mathbf{r}' \Big(U_{approx}^{TDSIC}(\mathbf{r}', t') - v_i^*(\mathbf{r}', t') \Big) \varphi_i^*(\mathbf{r}', t') K_i(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t'). \quad (1.67)$$

[15] Cette méthode consiste en une généralisation de la théorie des perturbations dépendant du temps aux hamiltoniens non-perturbés dépendant du temps, donc aux bases constituées d'orbitales dépendant du temps [57].

[16] La limite stationnaire du formalisme TD-OEP est obtenue en posant $\varphi_i(\mathbf{r}, t) = e^{-i\epsilon_i t/\hbar} \varphi_i^0(\mathbf{r})$ et en reportant dans (1.62), où nous supposons que les dépendances en temps des potentiels y intervenant s'annulent à cette limite, ce qui est bien le cas comme le montrera la forme analytique que nous développerons pour U_{approx}^{TDSIC} et la forme (1.47) pour v_i. En utilisant la relation $\int_{-\infty}^{t_1} dt' f(t') \theta(t - t') = \int_{-\infty}^{t} dt' f(t')$ et le fait que les φ_i^0 sont réels, nous montrons que (1.62) se simplifie en [57] :

$$\sum_i \int d\mathbf{r}' \Big(U_{approx}^{SIC}(\mathbf{r}') - v_i^*(\mathbf{r}') \Big) \varphi_i^{0*}(\mathbf{r}') \varphi_i^0(\mathbf{r}) \sum_{j\neq i} \varphi_j^{0*}(\mathbf{r}) \varphi_j^0(\mathbf{r}') \times \Big(-i \int_{-\infty}^{t} dt' e^{i(\epsilon_i - \epsilon_j)(t' - t)/\hbar} + c.c. \Big) = 0 \quad (1.66)$$

Il reste à évaluer : $-i \int_{-\infty}^{t} dt' e^{i(\epsilon_i - \epsilon_j)(t' - t)/\hbar} + c.c. = \frac{\hbar}{\epsilon_j - \epsilon_i} \Big[e^{i(\epsilon_i - \epsilon_j)(t' - t)/\hbar} + c.c. \Big]_{t'=-\infty}^{t'=t} = \frac{1}{\epsilon_j - \epsilon_i} \Big[2\hbar \Big(1 - \cos(-\infty) \Big) \Big]$. Comme $2\hbar \Big(1 - \cos(-\infty) \Big)$ est une constante indépendante de i et j, nous pouvons le sortir des sommes sur i et j dans (1.66) et l'éliminer. Nous nous retrouvons alors avec l'équation OEP stationnaire (1.45) pour les $\varphi_i^0(\mathbf{r})$. Nous voyons que son recouvrement n'est possible que si la borne inférieure de l'intégration temporelle est $-\infty$. Cela est dû au fait que des effets de mémoire, soit des intégrales temporelles, apparaissent EXPLICITEMENT dans le potentiel TD-OEP. En conséquence, il est nécessaire d'intégrer sur TOUS les temps passés pour une prise en compte correcte des effets de mémoire et un résultat cohérent.

A ces potentiels il faut ajouter la contribution pûrement dynamique ($\mathbf{J}_i = \frac{1}{2i}(\varphi_i^* \nabla \varphi_i - \varphi_i \nabla \varphi_i^*)$ est la densité de courant) :

$$V_{TD1} = \frac{1}{\rho} \sum_i \frac{\nabla^2 |\varphi_i|^2}{4} \int_{-\infty}^{t} dt' (\varphi_i(t') | v_i(t') | \varphi_i(t')) \tag{1.68}$$

$$V_{TD2} = \frac{1}{\rho} \sum_i \left(|\varphi_i|^2 \frac{\partial p_i}{\partial t} + \mathbf{J}_i . \nabla p_i \right) \tag{1.69}$$

Notons que des intégrales temporelles, donc des effets de mémoire, apparaissent explicitement dans V_{TD1} et dans V_C, V_{TD2} (1.51), (1.69) par l'intermédiaire de p_i (1.67). L'apparition de ces effets de mémoire dans le potentiel U_{approx}^{TDSIC} est un prix à payer pour se ramener à un problème local dans l'espace.

La généralisation au cas dépendant du temps de l'approximation KLI revient tout d'abord à supposer $p_i \approx 0$, comme dans le cas stationnaire, ce qui permet de négliger les termes V_C et V_{TD2}, puis à supposer $\Im m\{V_{TD1}\} \approx 0$, ce qui est spécifique au cas dépendant du temps. Cela mène au potentiel (1.53). L'approximation de Slater consiste à supposer en plus (comme discuté dans la section précédente) $(U_{approx}^{TDSIC} - v_i)\varphi_i \approx 0$, ce qui permet de négliger également le terme V_K et mène au potentiel (1.54). Elle n'est pas beaucoup plus forte que l'approximation proposée par KLI, car il est très difficile d'avoir $p_i \approx 0$ sans avoir $(U_{approx}^{TDSIC} - v_i)\varphi_i \approx 0$, voir (1.67).

Nous n'avons jusqu'ici pas précisé dans les équations la forme de l'énergie SIC intervenant dans (1.59) que nous allons utiliser et qui permet, par l'intermédiaire de (1.64) de définir le potentiel v_i entrant en compte dans la définition de U_{approx}^{SIC} via (1.65)-(1.69). Tong *et al* [58, 59, 60] se sont basés sur l'idée de KLI, c'est-à-dire qu'ils ne sont pas partis de l'énergie SIC (1.38) exprimée en fonction des orbitales ψ_α (obtenues par la transformation unitaire minimisant l'énergie SIC), mais de l'énergie SIC exprimée en fonction des orbitales φ_i (1.35), qui de manière générale ne la minimisent pas dans l'espace des transformations unitaires. Insérée dans (1.64), cela donne (1.55) comme dans le cas stationnaire. D'autre part, ils ont travaillé à l'approximation SIC-KLI (1.56), ce qui est justifié si $\Im m\{V_{TD1}\} \approx 0$ et si $p_i \approx 0$ comme remarqué précédemment. Le premier point est pleinement justifié car, comme dans cette formulation v_i est réel, cf. (1.55), le potentiel V_{TD1} est réel, cf. (1.68). Mais, comme dans le cas stationnaire, le second point n'est pas justifié dans le cas général, car bien que nous ayons la relation $\forall i : (\varphi_i | p_i | \varphi_i) = 0$ [17], les fluctuations de p_i autour de 0 peuvent être importantes, ce qui est d'autant plus vrai dans le cas dynamique. Ces fluctuations ne sont négligeables que dans deux situations extrêmes : si les φ_i obtenues avec une résolution SIC-KLI/Slater restent soit très localisées, soit très délocalisées. Pour le comprendre, écrivons le p_i obtenu dans le cadre de l'approximation SIC-Slater (1.57) (les conclusions sont les mêmes pour SIC-KLI), en effectuant $U_{approx}^{SIC} \to U^{SIC-Slater}$ dans (1.67) :

$$p_i(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\varphi_i^*(\mathbf{r}, t)} \int_{-\infty}^{t_1} dt' \int d\mathbf{r}' F_i^{S*}(\mathbf{r}', t') K_i(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t')$$

avec F_i^S donné par (1.58). Dans le cas où les φ_i restent très localisées ou très délocalisées, nous avons $F_i^S \approx 0 \Rightarrow p_i \approx 0$, ce qui légitime l'approximation SIC-Slater. Mais dans le cas dépendant

[17] Comme la base $\{\varphi_i\}$ est orthonormée à tout t, nous avons, en utilisant (1.63), la relation $\forall i : \int d\mathbf{r} \varphi_i(\mathbf{r}, t) K_i(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t')$=0, qui permet d'obtenir la relation $\forall i : (\varphi_i | p_i | \varphi_i) = 0$ lorsqu'inséré dans (1.67).

du temps, en particulier lors d'une irradiation, les φ_i ne resterons jamais dans ces configurations extrêmes. Cela renforce la présence des pathologies déjà remarquées à la limite stationnaire : incapacité de l'approximation SIC-Slater à reproduire la localisation spatiale inhérente à SIC. La conclusion est la même pour SIC-KLI. Mais une pathlogie supplémentaire de taille est spécifique au cas dynamique. En effet, les approximations SIC-KLI/Slater ne peuvent pas être reformulées directement à l'aide d'un principe variationnel, ce qui fait qu'elles ne satisferont pas les lois de conservation, en particulier la conservation de l'énergie lorsque le potentiel v_{ext} ne dépend pas explicitement du temps ($\partial_t v_{ext} = 0$). Nous pouvons montrer que la violation de l'énergie SIC (1.35) dans le cadre d'une propagation SIC-Slater est donnée par (le développement formel sera détaillé au §3.3)

$$\begin{aligned} \partial_t E_{SIC}[\{|\varphi_i|^2\}] &= \int d\mathbf{r}\rho\partial_t v_{ext} - \frac{\hbar}{m}\Im m\{\Delta E^{Slater}\} \\ \Delta E^{Slater}(t) &= \sum_i \int d\mathbf{r} F_i^S(\mathbf{r},t)\Delta\varphi_i^*(\mathbf{r},t) \not\approx 0 \end{aligned} \tag{1.70}$$

La présence du terme $\Delta E^{Slater}(t) \not\approx 0$ fait que, même lorsque le potentiel v_{ext} ne dépend pas explicitement du temps ($\partial_t v_{ext} = 0$), nous avons $\partial_t E_{SIC}[\{|\varphi_i|^2\}](t) \not\approx 0$, ce qui est fortement indésirable.

Le théorème de force nulle ("Zero Force Theorem", noté ZFT par la suite) démontre qu'une variation temporelle de l'impulsion totale ne peut être provoquée que par la présence d'une force "extérieure" (découlant du potentiel extérieur) : $\partial_t < \mathbf{P} >= -\int \mathrm{d}\mathbf{r}\rho\nabla v_{ext}$ (des précisions concernant ce théorème seront apportées au §2.2.2 et §3.3.2). Nous pouvons montrer qu'une propagation SIC-Slater viole le ZFT (le développement formel sera détaillé au §3.3.2) :

$$\begin{aligned} \partial_t \sum_i (\varphi_i|\mathbf{p}|\varphi_i) &= -\int \mathrm{d}\mathbf{r}\rho\nabla v_{ext} - 2\Re e\{\Delta\mathbf{P}^{Slater}\} \\ \Delta\mathbf{P}^{Slater}(t) &= \sum_i \int d\mathbf{r} F_i^S(\mathbf{r},t)\nabla\varphi_i^*(\mathbf{r},t) \not\approx 0 \end{aligned} \tag{1.71}$$

Remarquons que ces lois de conservation peuvent être raisonnablement satisfaites si les φ_i restent, encore une fois, soit très localisées, soit très délocalisées, auquel cas nous avons $F_i^S \approx 0$ $\Rightarrow \Delta E^{Slater}(t) \approx 0$ et $\Delta\mathbf{P}^{Slater}(t) \approx 0$ lorsque reporté dans (1.70) et (1.71). Mais dans le cas dépendant du temps, en particulier lors d'une irradiation, les φ_i ne resteront jamais dans ces configurations extrêmes, et les lois de conservation pourront être très rapidement violées, ce que nous avons vérifié numériquement. De la même manière, l'approximation KLI viole ces lois de conservation. Comme Tong *et al* [58, 59, 60] se sont limités à l'étude de phénomènes dynamiques linéaires et à des temps courts, la violation des lois de conservation n'a a priori pas eu un effet dramatique. Mais pour la description de l'irradiation donnant lieu à de l'émission électronique, phénomène hautement non-linéaire, la violation des lois de conservation sera beaucoup plus rapide et aura un effet dramatique (instabilités de divers types, dont des moments multipolaires). D'autre part, un calcul TD-OEP complet appliqué à SIC, qui lui satisferait parfaitement les lois de conservation, est extrêmement lourd numériquement parlant et nous n'avons pas connaissance

de résultats à ce sujet [18] . Ainsi, en plus de la formulation du formalisme SIC exact "2 sets TD-SIC" et d'une approximation du formalisme OEP qui conserve la caractéristique de localisation spatiale inhérente à SIC, nous pouvons ajouter la question d'une approximation du formalisme TD-OEP qui satisfasse raisonnablement les lois de conservation.

Pour terminer cette partie, citons une autre méthode SIC, qui apparaîtra dans la partie résultats numériques, Average Density SIC (AD-SIC) [62]. Elle est obtenue en ajoutant une approximation supplémentaire à l'approximation SIC-Slater (1.57) : il s'agit de supposer que le système étudié est très délocalisé, proche d'un gaz de Fermi, c'est-à-dire que $|\varphi_i|^2 = \rho/N$. Introduisant cela dans (1.57), nous obtenons

$$U^{AD-SIC} = U^{LDA}[\rho/N] \tag{1.72}$$

Remarquons que, comme le montre la figure 1.1 page 33, bien qu'elle soit la plus simple des approximations, sa contrepartie stationnaire permet une nette amélioration de la LDA en ce qui concerne les potentiels d'ionisation. Evidemment, par construction, cette approximation ne pourra pas reproduire la caractéristique de localisation spatiale associée à SIC, et ne sera a priori de bonne qualité que si le système physique est très délocalisé (mais l'expérience numérique lui montre une plus grande flexibilité que celle attendue [48]). Nous l'avons mis un petit peu à part des approximations SIC-KLI/Slater car, à la différence de ces dernières, elle peut être reformulée directement à partir d'un principe variationnel et donc satisfera parfaitement les lois de conservation. D'un autre côté, du fait de sa trop grande simplicité, elle est incapable de décrire correctement la dissociation moléculaire (car on moyenne sur la densité totale ρ et non sur les densités individuelles φ_i), conséquence probable des processus d'irradiation.

1.3.3 Récapitulatif - problématique.

Effectuons un bref récapitulatif des formalismes SIC décrits précédemment et des problématiques associées. Nous avons vu que pour notre propos, à savoir l'étude des mécanismes d'irradiation, le formalisme de la TD-DFT est de choix car il est soluble numériquement même pour des systèmes composés d'un grand nombre d'électrons et qu'il permet de retrouver (au premier ordre) une interprétation mono-électronique. Il revient à résoudre une équation de type Kohn-Sham dépendant du temps (nous omettons les dépendances temporelles afin d'alléger la lecture) :

$$\hat{h}|\varphi_i) = i\hbar\partial_t|\varphi_i) \tag{1.73}$$

$\hat{h}$ pouvant s'écrire sous la forme d'une fonctionnelle de ρ, mais qui n'est pas connue de manière exacte. Nous devons donc procéder à des approximations. L'approximation la plus courante est la LDA, car elle peut être obtenue à partir de raisonnements physiques transparents et avec l'introduction d'un minimum de paramètres libres. Mais cette approximation n'étant pas libre d'auto-intéraction coulombienne, elle surestime largement l'ionisation et ne peut par conséquent généralement pas décrire correctement les processus d'irradiation Nous mentionnons que

[18] A notre connaissance, le seul calcul numérique TD-OEP complet, c'est-à-dire satisfaisant parfaitement les lois de conservation, a été effectué très récemment par Wijwardane et Ullrich [61], mais appliqué à l'énergie Hartree-Fock pour laquelle le problème de non-invariance unitaire ne se pose pas.

le problème d'auto-intéraction existe pour des fonctionnelles plus générales que celles issues de la LDA, comme celles issues de la "Generalized Gradient Approximation" [63] ; toutes les considérations suivantes s'appliquent également à ces fonctionnelles. Une manière de supprimer l'auto-intéraction est de se placer dans le cadre des méthodes SIC, qui ne nécessitent l'introduction d'aucun paramètre libre supplémentaire, dont la physique est claire et qui restent proches de l'esprit de la DFT. Il s'agit d'introduire des fonctionnelles dépendant des densités mono-électroniques, ce qui conduit à un hamiltonien non-hermitique si aucune précaution supplémentaire n'est prise. Cela se traduira par la non-conservation de l'orthonormalisation et faussera complètement les prévisions physiques. Il faut donc trouver des manières de restaurer l'orthonormalisation. Voici un récapitulatif des principales méthodes :

- La manière "exacte" serait de généraliser le formalisme "2 sets SIC" au cas dépendant du temps, ce qui n'avait jamais été fait jusqu'ici. La contrepartie stationnaire de ce formalisme (déjà formulée) permet de traiter proprement la localisation spatiale associée au schéma SIC et de retrouver une interprétation en termes d'orbitales mono-électroniques. L'introduction de deux jeux d'orbitales est rendue obligatoire par la non-invariance unitaire de l'énergie SIC.

- Une autre manière est d'utiliser le formalisme TD-OEP, qui apparaît comme une approximation du formalisme SIC "exact" avec la seule contrainte d'orthonormalisation, car une contrainte supplémentaire (la localité du potentiel) a été ajoutée dans le principe variationnel. Les applications actuelles se basent sur l'énergie SIC exprimée en fonction des orbitales de type Kohn-Sham φ_i (1.35), et non des ψ_α satisfaisant la condition de symétrie (1.41), qui pourtant minimisent cette énergie dans l'espace des transformations unitaires.

  Dans sa contrepartie stationnaire, le fait de vouloir à la fois minimiser l'énergie SIC et satisfaire une équation de type Kohn-Sham avec le même jeu d'orbitales revient à rechercher un compromis entre localisation spatiale et délocalisation spatiale. Ce compromis est très sensible. Lorsque l'on effectue une résolution exhaustive de ce formalisme, on retrouve la caractéristique de localisation spatiale associée à SIC. Mais dès que l'on néglige le terme V_C (1.51), comme dans les approximations SIC-KLI/Slater, on n'observe soudainement plus la localisation et certaines observables (surfaces d'énergie potentielle et polarisabilités) deviennent difficiles à décrire. La question d'une approximation du formalisme OEP stationnaire qui conserverait la caractéristique de localisation spatiale inhérente à SIC et décrirait correctement ces observables est donc ouverte.

  Dans le cas dépendant du temps, une résolution TD-OEP complète appliquée à SIC n'a à notre connaissance pas été effectuée jusqu'à présent et serait extrêmement coûteuse sur le plan numérique, entre autres en raison des effets de mémoire. Des résolutions approchées, à l'approximation SIC-KLI, ont été effectuées, mais peuvent violer fortement les lois de conservation, ce qui est discriminatoire pour la description des processus dynamiques au delà de la réponse linéaire (comme l'irradiation). Ainsi, la question d'une approximation du formalisme TD-OEP qui satisfasse raisonnablement les lois de conservation est posée.

Il existe d'autres méthodes SIC, présentant toutes des pathologies indésirables pour notre propos. Le tableau 1.1 reprend la forme du hamiltonien $\hat{h}$ apparaissant dans (1.73), pour les principales

méthodes SIC présentées ci-dessus, avec les pathologies correspondantes [19].

Méthode	$\hat{h} =$	Pathologies
LDA	$\hat{h}^{\mathrm{LDA}}$	Problème d'auto-interaction $\Rightarrow$ Ne décrit pas correctement l'ionisation
SIC basique	$\hat{h}^{\mathrm{LDA}} - \hat{U}^{\mathrm{LDA}}[\lvert\varphi_i\rvert^2]$	Ne conserve pas l'orthonormalisation
SIC Slater	$\hat{h}^{\mathrm{LDA}} - \sum_j \frac{\lvert\varphi_j\rvert^2}{\rho}\hat{U}^{\mathrm{LDA}}\left[\lvert\varphi_j\rvert^2\right]$	Ne satisfait pas les lois de conservation ; difficultés à décrire les PES et les polarisabilités
AD-SIC	$\hat{h}^{\mathrm{LDA}} - \hat{U}^{\mathrm{LDA}}\left[\frac{\rho}{N}\right]$	Ne décrit pas correctement la dissociation
2 sets SIC	???	???

Tableau 1.1 - *Expression de $\hat{h}$ dans $\hat{h}|\varphi_i) = i\hbar\partial_t|\varphi_i)$ selon la méthode utilisée. A la limite stationnaire, ces méthodes ne reproduisent pas la caractéristique de localisation spatiale observée avec "2 sets SIC" stationnaire.*

Voilà ce qui a motivé mon travail de thèse. Notre but était de développer un formalisme TD-SIC cohérent résolvant les pathologies précitées. Nous nous sommes dans un premier temps orientés vers la généralisation du formalisme "2 sets SIC" au cas dépendant du temps. Dans un deuxième temps, nous avons appliqué le formalisme (TD-)OEP au résultat obtenu, ce qui mène au formalisme "Generalized OEP-SIC" et à une approximation que nous avons baptisé "Generalized SIC-Slater", qui conserve la caractéristique de localisation spatiale et représente une nette amélioration aux approximations OEP présentées ci-dessus. C'est ce que dont nous allons discuter maintenant.

[19] Le formalisme SIC-KLI présentant des pathologies similaires à celles de SIC-Slater, et le formalisme TD-OEP-SIC complet n'ayant jamais été résolu numériquement, ces derniers n'apparaissent dans le tableau.

CHAPITRE 2

Généralisation du formalisme “2 sets SIC” au cas dépendant du temps.

Plan

2.1 Formalisme.

2.2 Lois de conservation.

2.2.1 Conservation de l'énergie.

2.2.2 Théorème de force nulle.

2.3 Sur la localisation spatiale et ses conséquences.

2.3.1 Observation numérique.

2.3.2 Un argument formel à l'approximation semi-classique.

2.3.3 Conséquences séduisantes.

Nous commençons par formuler le formalisme “2 sets SIC” dépendant du temps et montrons qu'il satisfait parfaitement toutes les lois de conservation. Nous discutons ensuite de la caractéristique de forte localisation spatiale des orbitales devant être utilisées pour calculer l'énergie SIC et apportons un nouvel argument formel permettant de comprendre cela, tant dans le cas stationnaire que dans le cas dynamique. Enfin, nous analysons les conséquences sur le hamiltonien “2 sets SIC” et sa cohérence avec l'hypothèse de Kohn-Sham.

2.1 Formalisme.

Pour obtenir le formalisme “2 sets SIC” stationnaire, Pederson, Heaton et Lin [18, 51] sont partis de l'énergie SIC (1.38) écrite en fonction d'un jeu d'orbitales $\{\psi_\alpha\}$ quelconque et l'ont minimisé sous contrainte d'orthonormalisation des ψ_α, cf. §1.3.1. Après introduction de la transformation unitaire $\hat{v}$ (1.14) qui diagonalise la matrice $\hat{\lambda}$, ils ont obtenu l'équation (1.42) où les φ_i peuvent être interprétées, au premier ordre, comme des orbitales mono-électroniques, car elles satisfont une équation qui ressemble à une équation de type Kohn-Sham. Cependant, le

potentiel associé n'apparaît pas clairement. La condition (1.41), que nous appellerons condition de symétrie, doit être satisfaite simultanément, et n'est pas triviale, conséquence du fait que le hamiltonien SIC n'est pas hermitique. Elle permet de définir les orbitales ψ_α et la transformation unitaire $\hat{v}$, à partir desquelles (1.42) permet de définir les orbitales φ_i. Les équations (1.42) et (1.41) constituent les équations SIC stationnaires "exactes" dans le sens où aucune autre contrainte que la conservation de l'orthonormalité n'a été imposée pour les obtenir. Nous avons appelé ce formalisme "2 sets SIC".

Généralisons-le au cas dépendant du temps. Nous partons de l'intégrale d'action SIC totale A^{SIC} ré-écrite en fonction d'un jeu d'orbitales $\{\psi_\alpha\}$ quelconque (A^{SIC} est obtenue par analogie avec (1.19), (1.21) et $E^{SIC}[\{|\psi_\alpha|^2\}]$ est donnée par (1.38)) :

$$A^{SIC} = \int_{t_0}^{t_1} dt \Big(E^{SIC}[\{|\psi_\alpha|^2\}](t) - i\hbar \sum_\alpha (\psi_\alpha(t)|\partial_t \psi_\alpha(t)) \Big) \tag{2.1}$$

$$E^{SIC}[\{|\psi_\alpha|^2\}](t) = \sum_\alpha (\psi_\alpha(t)|\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}|\psi_\alpha(t)) + E_{ext}[\rho](t) + E^{LDA}[\rho](t) - \sum_\alpha E^{LDA}[|\psi_\alpha|^2](t) \tag{2.2}$$

Nous stationnarisons (2.1) sous contrainte de conservation de l'orthonormalisation des $\{\psi_\alpha\}$

$$\delta_{\psi^*_\alpha(r,t)} \Big(A^{SIC}[\{|\psi_\alpha|^2\}] - \sum_{\alpha,\beta} \int_{t_0}^{t_1} dt\, \lambda_{\alpha\beta}(t)(\psi_\alpha(t)|\psi_\beta(t)) \Big) = 0 \tag{2.3}$$

Avec les mêmes raisonnements (et notations) qu'au §1.1, nous obtenons :

$$\Big(\hat{h}^{LDA}(t) - \hat{U}^{LDA}[|\psi_\alpha|^2](t) - i\hbar\partial_t \Big) |\psi_\alpha(t)) = \sum_\beta \lambda_{\alpha\beta}(t)|\psi_\beta(t)) \tag{2.4}$$

$$\forall t \ : \ \lambda_{\alpha\beta}(t) = \lambda^*_{\beta\alpha}(t) \tag{2.5}$$

Comme attendu, nous n'obtenons pas une équation de type Kohn-Sham dépendant du temps, ce qui empêche d'une part les orbitales $\{\psi_\alpha\}$ d'être assimilées à des orbitales mono-électroniques de type Kohn-Sham, mais aussi et surtout la mise en place d'un schéma numérique de propagation clair. En notant que $\lambda_{\alpha\beta}(t) = (\psi_\beta(t)|\hat{h}^{LDA}(t) - \hat{U}^{LDA}[|\psi_\alpha|^2](t) - i\hbar\partial_t|\psi_\alpha(t))$ (obtenu en projetant (2.4) sur $(\psi_\beta(t)|$), nous pouvons écrire la solution de (2.4) sous forme exponentielle :

$$|\psi_\alpha(t)) = exp\Big\{ -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t} dt' \Big(\hat{h}^{LDA}(t') - \hat{U}^{LDA}[|\psi_\alpha|^2](t') - \sum_\beta |\psi_\beta(t'))(\psi_\beta(t')|\hat{h}^{LDA}(t') - \hat{U}^{LDA}[|\psi_\alpha|^2](t') - i\hbar\partial_{t'} \Big) \Big\} |\psi_\alpha(t_0)) \tag{2.6}$$

Nous voyons qu'un schéma de propagation naïf du type

$$|\psi_\alpha(t)) = exp\Big\{ -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t} dt' \Big(\hat{h}^{LDA}(t') - \hat{U}^{LDA}[|\psi_\alpha|^2](t') \Big) \Big\} |\psi_\alpha(t_0))$$

n'est absolument pas justifié. Pour propager (2.6), nous pourrions imaginer une méthode numérique de propagation des ψ_α basée sur un développement perturbatif de l'exponentielle, comme

discuté au §1.1.2 pour les schémas DFT traditionnels. Mais la différence majeure avec ces schémas, décrits par une forme exponentielle de type (1.28), est que dans (2.6) apparaît un $\partial_{t'}$, qui empêche de déduire $|\psi_\alpha(t+\delta t))$ à partir de $|\psi_\alpha(t))$ seulement. Il existe des méthodes de propagation par "aller-retours" pour ce type de cas, mais nos tests ont montré une forte tendance à l'instabilité, en plus du coût numérique beaucoup plus important. Il faut donc trouver une autre méthode de propagation pour le schéma SIC "exact". Le mieux serait de se ramener à une équation de type Kohn-Sham dépendant du temps, car sa solution écrite sous forme exponentielle ne contenant pas de $\partial_{t'}$, la connaissance de la fonction d'onde au temps t suffit à déduire celle au temps $t+\delta t$.

Pour se ramener à une équation de type Kohn-Sham dépendant du temps, introduisons tout d'abord le potentiel (nous omettons les dépendances temporelles lorsque cela ne prête pas à confusion) :

$$\boxed{\hat{U}^{SIC} = \sum_\alpha \hat{U}^{LDA}[|\psi_\alpha|^2]|\psi_\alpha)(\psi_\alpha|} \tag{2.7}$$

Son avantage est qu'il permet de ré-écrire l'équation (2.4) en faisant intervenir un hamiltonien unique, commun à tous les ψ_α :

$$\left(\hat{h}^{LDA} - \hat{U}^{SIC} - i\hbar\partial_t\right)|\psi_\alpha) = \sum_\beta \lambda_{\alpha\beta}|\psi_\beta) \tag{2.8}$$

Comme selon (2.5) la matrice $\hat{\lambda}$ est hermitique à tout t, introduisons la transformation unitaire $\hat{v}$ (1.14) qui la diagonalise à tout t. Appliquons $\sum_\alpha v^*_{i\alpha}$ à (2.8). Nous obtenons (avec $\epsilon_i = \sum_{\alpha,\beta} v^*_{i\alpha} v_{i\beta} \lambda_{\alpha\beta}$)

$$\left(\hat{h}^{LDA} - \hat{U}^{SIC}\right)|\varphi_i) = i\hbar\partial_t|\varphi_i) + \epsilon_i|\varphi_i) \tag{2.9}$$

qui est équivalente (à un facteur de phase non physique près) à l'équation

$$\boxed{\left(\hat{h}^{LDA} - \hat{U}^{SIC}\right)|\varphi_i) = i\hbar\partial_t|\varphi_i)} \tag{2.10}$$

à laquelle il faut ajouter la condition (2.5) qui se simplifie en (obtenu en projetant (2.4) ou (2.8) sur $(\psi_\beta|$ et en remarquant que U^{LDA} est réel) :

$$\boxed{\forall t \ : \ (\psi_\alpha|\hat{U}^{LDA}[|\psi_\alpha|^2] - \hat{U}^{LDA}[|\psi_\beta|^2]|\psi_\beta) = 0} \tag{2.11}$$

Il s'agit de la "condition de symétrie" pour l'opérateur $\hat{U}^{LDA}[|\psi_\alpha|^2]$ [1] . Elle n'est pas triviale, conséquence du fait que le hamiltonien SIC n'est pas invariant unitaire, et doit être traîtée explicitement.

[1] Malgré une forme similaire, il ne s'agit pas d'une condition d'hermiticité pour l'opérateur $\hat{U}^{LDA}[|\psi_\alpha|^2]$, car ce dernier n'étant pas un opérateur linéaire (il dépend des densités individuelles $|\psi_\alpha|^2$), les conséquences de l'algèbre linéaire (comme l'hermiticité) ne peuvent s'appliquer à lui.

Voila le formalisme TDSIC "exact" [64, 65], dans le sens où aucune contrainte autre que la conservation de l'orthonormalité n'a été imposée pour l'obtenir. Il s'agit de la généralisation au cas dépendant du temps du formalisme "2 sets SIC" présenté au §1.3.1 (noté "2 sets TDSIC" par la suite). Cette formulation clarifie la forme du potentiel associé au schéma "2 sets SIC", lui imposant la forme non-triviale $\hat{h}^{LDA} - \sum_\alpha \hat{U}^{LDA}[|\psi_\alpha|^2]|\psi_\alpha)(\psi_\alpha|$, cf. (2.10) et (2.7) (nous sommes très éloignés de la forme des hamiltoniens SIC utilisés jusqu'ici et présentés au tableau 1.1 page 46). Ce potentiel doit être appliqué à un jeu d'orbitales φ_i, selon (2.10), que nous appellerons "orbitales diagonales", mais il doit être calculé à partir d'un autre jeu d'orbitales ψ_α, que nous appellerons "orbitales localisées", obtenues à partir des orbitales diagonales par la transformation unitaire $\hat{v}$ satisfaisant la condition de symétrie (2.11) (c'est-à-dire que partant des φ_i nous cherchons les $\psi_\alpha = \sum_i v_{i\alpha}\varphi_i$ satisfaisant cette condition). La condition de symétrie permet de définir le potentiel SIC via (2.7). Les orbitales ψ_α qui satisfont la condition de symétrie restent spatialement très localisées, ce que nous montrerons au §2.3, d'où leur dénomination. Remarquons que l'énergie totale $E^{SIC}[\{|\psi_\alpha|^2\}]$ (2.2) dont nous sommes partis pour formuler ces équations doit être exprimée en fonction des orbitales localisées ψ_α. Comme elle n'est pas invariante unitaire (en raison de la correction SIC), on ne peut pas l'exprimer trivialement en fonction des orbitales diagonales φ_i sous la forme (1.35). En réalité, nous pouvons montrer (cf. note 2 en bas de page 50) que la condition de symétrie (2.11) définit la transformation unitaire, c'est-à-dire les orbitales ψ_α, qui minimisent l'énergie SIC. Il est donc normal que ce soit par leur intermédiaire que cette dernière doive être calculée. Les orbitales diagonales φ_i, quant à elles, satisfont une équation qui ressemble à une équation de type Kohn-Sham dépendant du temps. Elles peuvent donc être interprétées, au premier ordre, comme des orbitales mono-électroniques (les limites de cohérence de ce formalisme avec la DFT / le schéma Kohn-Sham seront discutées au §2.3.3). Ainsi, pour être concis, les orbitales localisées ψ_α permettent de minimiser l'énergie et de calculer le potentiel, alors que les orbitales diagonales φ_i permettent de retrouver une interprétation en termes d'orbitales mono-électroniques (de type Kohn-Sham). L'introduction de ces deux jeux est imposée par la non-invariance unitaire du formalisme SIC. Elle permet de comprendre précisément où intervient le rôle de la localisation spatiale dans les méthodes SIC.

Mais bien que nous ayons imposé l'orthonormalisation dans le principe variationnel, s'agit-il d'une condition qu'il est possible de satisfaire à tout t dans le cadre de ce formalisme ? Car (2.7) montre clairement que la forme de la correction SIC résultante (donc du potentiel résultant) n'est pas hermitique dans tout l'espace de Hilbert ($\hat{U}^{SIC} \neq \hat{U}^{SIC\dagger}$). En réalité, la condition de symétrie (2.11) permet de restaurer l'hermiticité dans le sous-espace occupé (seulement), c'est-à-dire d'avoir $(\tilde{\varphi}_i|\hat{U}^{SIC}|\tilde{\varphi}_j) = (\tilde{\varphi}_j|\hat{U}^{SIC\dagger}|\tilde{\varphi}_i)^*$ pour toute base orthonormée $\{\tilde{\varphi}_i\}$ du sous-espace occupé. La condition de symétrie, qui n'est pas une condition d'hermiticité pour l'opérateur $\hat{U}^{LDA}[|\psi_\alpha|^2]$ (cf. note 1 en bas de page 49), devient une condition d'hermiticité dans le sous-espace occupé pour l'opérateur $\hat{U}^{SIC}$ (2.7). L'orthonormalisation sera donc préservée durant la propagation en temps des états occupés si la condition de symétrie peut être vérifiée à tout t. Cette condition étant hautement non triviale, tout revient à savoir s'il sera toujours possible de la satisfaire. La réponse est affirmative. Nous pouvons montrer que cette dernière découle d'un principe de minimisation de l'énergie SIC totale E^{SIC} dans l'espace des transformations unitaires [2] . Comme

[2] Nous partons d'un jeu d'orbitales φ_i et cherchons la transformation unitaire $\psi_\alpha = \sum_i v_{i\alpha}\varphi_i$ qui minimise l'énergie SIC (2.2) ($\hat{v}$ doit vérifier $\sum_i v_{i\alpha}v^*_{i\beta} = \delta_{\alpha\beta}$). Cela s'exprime variationnellement par

l'énergie totale est bornée, nous en déduisons qu'un minimum existe toujours, et par conséquent qu'il existera toujours une transformation unitaire qui vérifiera la condition de symétrie. Pour être plus précis, partant d'un jeu quelconque d'orbitales orthonormées φ_i, il sera toujours possible de construire par transformation unitaire un jeu d'orbitales orthonormées ψ_α satisfaisant la condition de symétrie. Cette condition permet donc de minimiser l'énergie SIC, de calculer le potentiel SIC mais aussi de s'assurer que ce dernier préservera bien l'orthonormalisation. Nous verrons dans la section suivante qu'elle permet également de vérifier les lois de conservation. Cela conforte son rôle crucial dans le cadre du présent formalisme.

Voyons maintenant comment, en pratique, propager numériquement "2 sets TDSIC". La solution des équations (2.10) s'écrit :

$$|\varphi_i(t)) = exp\Big\{ -\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} dt' \hat{h}^{SIC}(t') \Big\} |\varphi_i(t_0)) \tag{2.12}$$

$$\hat{h}^{SIC}(t') = \hat{h}^{LDA}(t') - \hat{U}^{SIC}(t') \tag{2.13}$$

où nous avons introduit (2.13) afin de simplifier les notations. Cela permet de propager les φ_i (et les ψ_α) selon un schéma numérique clair, basé sur un développement perturbatif de l'exponentielle [37] :

- Nous partons d'un jeu d'orbitales diagonales $\{\varphi_i(t)\}$ et cherchons la transformation unitaire $\hat{v}(t)$ qui satisfait la condition de symétrie (2.11). Nous en déduisons, selon (1.14), le jeu d'orbitales localisées associé $\{\psi_\alpha(t)\}$ et, selon (2.7), le potentiel associé $\hat{h}^{SIC}(t)$.
- Nous pouvons alors calculer $|\varphi_i(t+\delta t/2)) = exp\Big\{ -\frac{i}{\hbar}\frac{\delta t}{2}\hat{h}^{SIC}(t)\Big\}|\varphi_i(t))$ et nous réappliquons l'étape précédente pour en déduire $\{\psi_\alpha(t+\delta t/2)\}$ et le hamiltonien $\hat{h}^{SIC}(t+\delta t/2)$.
- Nous pouvons maintenant calculer $|\varphi_i(t+\delta t)) = exp\Big\{ -\frac{i}{\hbar}\,\delta t\,\hat{h}^{SIC}(t+\delta t/2)\Big\}|\varphi_i(t))$.

Voici en substance le schéma numérique qui permet de passer des $\{\varphi_i(t)\}$ aux $\{\varphi_i(t+\delta t)\}$ et par itérations successives aux $\{\varphi_i(t+k\times\delta t)\}$. Nous avons codé ce formalisme en 3D, afin d'effectuer des tests réalistes, et sur un modèle 1D que nous avons développé. Avant d'en venir aux résultats numériques, il reste de nombreux aspects formels à examiner.

Nous avons proposé différentes manières de retrouver les équations "2 sets TDSIC" [65], dont un principe variationnel direct reporté en annexe A. D'autre part, nous retrouvons naturellement la formulation de Pederson, Heaton et Lin (1.42) à la limite stationnaire de l'équation TD-SIC (2.10) :

$$\Big(\hat{h}^{LDA} - \hat{U}^{SIC}\Big)|\varphi_i) = \epsilon_i|\varphi_i)$$

$$\hat{U}^{SIC} = \sum_\alpha \hat{U}^{LDA}[|\psi_\alpha|^2]|\psi_\alpha)(\psi_\alpha| \tag{2.14}$$

$\frac{\delta}{\delta v_{i\alpha}}\big(E^{SIC}[\{|\psi_\alpha|^2\}] - \sum_{\alpha,\beta}\Lambda_{\alpha\beta}\sum_i v_{i\alpha}v^*_{i\beta}\big) = 0$ et donne comme résultat
$-(\psi_\alpha|\hat{U}^{LDA}[|\psi_\alpha|^2]|\varphi_i) = \sum_{\beta,i} v^*_{i\beta}\Lambda_{\alpha\beta} \;\Rightarrow\; \Lambda_{\alpha\beta} = -(\psi_\alpha|\hat{U}^{LDA}[|\psi_\alpha|^2]|\psi_\alpha)$
$\Lambda_{\alpha\beta} = \Lambda^*_{\beta\alpha}$
ce qui mène directement à la condition de symétrie (2.11).

en remarquant que $v^*_{i\alpha} = (\psi_\alpha|\varphi_i)$. Pederson, Heaton et Lin n'ont pas écrit leur équation sous la forme générale (2.14), peut-être parce qu'à part une clarification de la forme du potentiel sous-jacent, cela n'apporte en pratique pas grand chose au cas stationnaire. Dans le cas dépendant du temps, l'introduction de $\hat{U}^{SIC}$ est cruciale afin de pouvoir écrire la solution sous la forme (2.12) et en déduire un schéma numérique de propagation.

Le fait d'avoir clarifié le potentiel sous-jacent montre clairement qu'il est non-local en raison de la partie associée à la correction SIC $\hat{U}^{SIC}$ (2.7), c'est-à-dire

$$(\mathbf{r}|\hat{U}^{SIC}|\mathbf{r}') \neq (\mathbf{r}|\hat{U}^{SIC}|\mathbf{r})\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'). \tag{2.15}$$

Ainsi, le prix à payer pour supprimer de manière cohérente l'auto-intéraction présente dans l'approximation LDA, c'est-à-dire en conservant l'orthonormalisation, est la nécessaire introduction d'un hamiltonien non-local. L'inconvénient est que cela est plus gourmand numériquement. Il faut ajouter au coût numérique la nécessité de trouver la transformation unitaire qui satisfasse la condition de symétrie à chaque pas de temps. Mais ce coût reste acceptable (le potentiel $\hat{U}^{SIC}$ est moins coûteux à évaluer que le potentiel de Fock par exemple) et la méthode numérique de propagation présentée permet la description de phénomènes dynamiques hautement non-linéaires, ce que ne permettent actuellement pas les calculs "au-delà du champ moyen". Nous analyserons au chapitre 4 si l'amélioration résultante dans la description de la nature est conséquente. Nous verrons également au chapitre 3 que la caractéristique de localisation spatiale des orbitales ψ_α a un effet tout à fait intéressant sur la non-localité de $\hat{U}^{SIC}$. Mais avant tout, vérifions si le formalisme "2 sets TDSIC" que nous proposons satisfait bien la conservation de l'énergie SIC totale et le théorème de force nulle, afin d'achever de démontrer sa cohérence.

2.2 Lois de conservation.

2.2.1 Conservation de l'énergie.

Comme seul v_{ext} peut contenir une dépendance explicite en temps, la variation temporelle de l'énergie SIC (2.2) peut se développer en (nous utilisons la notation (2.13)) :

$$\begin{aligned}
&\partial_t E^{\mathrm{SIC}}[\{|\psi_\alpha|^2\}](t) \\
&= \sum_i \int \mathrm{d}t' \int \mathrm{d}\mathbf{r}\partial_t\varphi_i^*(\mathbf{r},t')\frac{\delta}{\delta\varphi_i^*(\mathbf{r},t')}E^{\mathrm{SIC}}[\{|\psi_\alpha|^2\}](t) + \mathrm{c.c.} \quad + \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r},t)\partial_t v_{ext}(\mathbf{r},t) \\
&= \sum_i \int \mathrm{d}t' \left(\partial_t\varphi_i(t')\middle|\hat{h}^{\mathrm{SIC}}(t')\varphi_i(t')\right) \times \delta(t-t') + \mathrm{c.c.} \quad + \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r},t)\partial_t v_{ext}(\mathbf{r},t) \\
&= \sum_i \left(\partial_t\varphi_i(t)\middle|\hat{h}^{\mathrm{SIC}}(t)\varphi_i(t)\right) + \mathrm{c.c.} \quad + \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r},t)\partial_t v_{ext}(\mathbf{r},t) \\
&= \sum_i \left(\partial_t\varphi_i(t)\middle|\hat{h}^{\mathrm{SIC}}(t)\varphi_i(t)\right) + \sum_i \left(\hat{h}^{\mathrm{SIC}}(t)\varphi_i\middle|\partial_t\varphi_i(t)\right) \quad + \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r},t)\partial_t v_{ext}(\mathbf{r},t) \\
&= \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\sum_i \left(\hat{h}^{\mathrm{SIC}}(t)\varphi_i(t)\middle|\hat{h}^{\mathrm{SIC}}(t)\varphi_i(t)\right) - \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\sum_i \left(\hat{h}^{\mathrm{SIC}}(t)\varphi_i(t)\middle|\hat{h}^{\mathrm{SIC}}(t)\varphi_i(t)\right) + \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r},t)\partial_t v_{ext}(\mathbf{r},t)
\end{aligned}$$

$$= \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r},t)\partial_t v_{ext}(\mathbf{r},t) \quad .$$

Nous voyons que si v_{ext} n'est pas explicitement dépendant du temps ($\Rightarrow \partial_t v_{ext}(\mathbf{r},t)=0$), le formalisme "2 sets TDSIC" conserve l'énergie totale ($\partial_t E^{\mathrm{SIC}}[\{|\psi_\alpha|^2\}](t)=0 \Rightarrow E^{\mathrm{SIC}}[\{|\psi_\alpha|^2\}]$ indépendant du temps). Cela est pleinement satisfaisant et traduit le fait qu'il est variationnel.

2.2.2 Théorème de force nulle.

Une autre loi de conservation découle du "Zero Force Theorem" (ZFT) [66, 67, 36]. Il démontre qu'une variation temporelle de l'impulsion totale ne peut être provoquée que par la présence d'un potentiel extérieur : $\partial_t < \mathbf{P} >= -\int \mathrm{d}\mathbf{r}\rho\nabla v_{ext}$. Cela se comprend car, comme l'interaction électron-électron est "interne", elle ne peut pas produire de force "nette" sur le système et donc changer son impulsion totale (d'où la dénomination théorème de force nulle), en accord avec la troisième loi de Newton. Nous pouvons montrer que cela provient fondamentalement du caractère invariant par translation de l'interaction électron-électron. Seul le potentiel v_{ext} brise l'invariance par translation et peut ainsi produire une force "nette" sur le système, menant à un changement de l'impulsion totale. Il a été démontré que le ZFT est vérifié par l'approximation LDA. Voyons si c'est également le cas pour le formalisme "2 sets TDSIC" que nous proposons. Par commodité pour la suite, ré-écrivons l'équation "2 sets TDSIC" (2.10)

$$\left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m}+\hat{U}_{mf}^{\mathrm{SIC}}\right)|\varphi_i) = \mathrm{i}\hbar\partial_t|\varphi_i) \tag{2.16}$$

$$\hat{U}_{mf}^{SIC} = \hat{v}_{ext}+\hat{U}^{LDA}-\hat{U}^{SIC} \tag{2.17}$$

où $\hat{U}_{mf}^{\mathrm{SIC}}$ est le potentiel SIC total, $\hat{U}^{LDA}$ le potentiel LDA pour l'intéraction électron-électron et $\hat{U}^{SIC}$ la correction SIC (2.7). La variation temporelle de l'impulsion totale s'écrit [3] :

$$\begin{aligned}
\partial_t \sum_i (\varphi_i|\mathbf{p}|\varphi_i) &= \sum_i \Big((\partial_t\varphi_i|\mathbf{p}\varphi_i) + (\mathbf{p}\varphi_i|\partial_t\varphi_i) \Big) \\
&= \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\sum_i \Big(-(\hat{U}_{mf}^{\mathrm{SIC}}\varphi_i|\mathbf{p}\varphi_i) + (\mathbf{p}\varphi_i|\hat{U}_{mf}^{\mathrm{SIC}}\varphi_i) \Big) \\
&= \sum_i \int \mathrm{d}\mathbf{r}\Big((\mathbf{r}|\hat{U}_{mf}^{\mathrm{SIC}}|\varphi_i)^*\nabla\varphi_i(\mathbf{r}) + (\mathbf{r}|\hat{U}_{mf}^{\mathrm{SIC}}|\varphi_i)\nabla\varphi_i^*(\mathbf{r}) \Big) \\
&= \int \mathrm{d}\mathbf{r} v_{ext}\nabla\rho + \int \mathrm{d}\mathbf{r} U^{LDA}[\rho]\nabla\rho - \sum_\alpha \int \mathrm{d}\mathbf{r} U^{\mathrm{LDA}}[|\psi_\alpha|^2]\nabla|\psi_\alpha|^2
\end{aligned} \tag{2.18}$$

[3] Pour obtenir la dernière ligne, nous avons inséré la forme du potentiel $\hat{U}_{mf}^{\mathrm{SIC}}$ (2.17), (2.7) obtenue pour "2 sets TDSIC". En utilisant entre autres $v_{i\alpha}^* = (\psi_\alpha|\varphi_i)$, cf. (1.14), nous avons $(\mathbf{r}|\hat{U}_{mf}^{\mathrm{SIC}}|\varphi_i) = (v_{ext}+U^{LDA}[\rho])\varphi_i - \sum_\alpha v_{i\alpha}^*\psi_\alpha U^{\mathrm{LDA}}[|\psi_\alpha|^2]$.

D'autre part, nous pouvons démontrer la relation [67] [4]

$$\forall \tilde{\rho} \ : \ \int d\mathbf{r}\tilde{\rho}(\mathbf{r},t)\nabla U^{\mathrm{LDA}}[\tilde{\rho}](\mathbf{r},t) = 0 \tag{2.20}$$

Cette relation traduit que la force "nette" exercée par le potentiel U^{LDA} sur le système ($< -\nabla U^{\mathrm{LDA}} >$ par analogie avec la mécanique classique) est nulle. Une telle relation n'existe pas pour v_{ext} car, bien qu'il découle d'un principe variationnel, il n'est ni invariant par translation ni fonctionnelle de ρ ($\Rightarrow A_{ext}[\rho'] \neq A_{ext}[\rho]$ selon les notations de la note 4 en bas de page 54).

Insérons (2.20) dans (2.18), ce dont nous déduisons (après une intégration par parties triviale)

$$\partial_t \sum_i (\varphi_i|\mathbf{p}|\varphi_i) = -\int \mathrm{d}\mathbf{r}\rho\nabla v_{ext} \tag{2.21}$$

Cela achève de démontrer le ZFT pour le formalisme "2 sets TDSIC" : une évolution temporelle de l'impulsion totale ne peut être provoquée que par la présence d'un potentiel extérieur, mais pas par l'interaction électron-électron, car elle est invariante par translation. Notons qu'en plus des considérations sur la translation, nous avons utilisé le caractère variationnel de "2 sets TDSIC" pour arriver au résultat (2.21), cf. note 4 en bas de page 54. Cela montre que les approximations non-variationnelles ne peuvent pas vérifier le ZFT et cela aura une importance par la suite.

Pour conclure, précisons que nous avons testé numériquement le fait que le formalisme "2 sets TDSIC" satisfasse les conservations de l'orthonormalisation, de l'énergie totale et le ZFT (en 3D, mais aussi sur le modèle 1D que nous avons développé, l'avantage étant une plus grande sensibilité aux effets d'orthonormalisation, origine des pathologies des autres schémas TDSIC - voir §4.1.1). Le résultat a été pleinement satisfaisant, prouvant la cohérence du schéma numérique proposé précédemment.

[4] Nous notons $\rho'(\mathbf{r},t) = \rho(\mathbf{r}+\mathbf{f}(t),t)$ où $\mathbf{f}(t)$ est une fonction vectorielle quelconque ne dépendant que du temps et $A^{\mathrm{LDA}}[\rho'] = \int_{t_0}^{t_1} dt E^{\mathrm{LDA}}[\rho'](t)$. Nous avons [67] :

$$\begin{aligned}\frac{\delta}{\delta\mathbf{f}(t)}A^{\mathrm{LDA}}[\rho'] &= \int d\mathbf{r}dt' \frac{\delta A^{\mathrm{LDA}}[\rho']}{\delta\rho'(\mathbf{r},t')}\frac{\delta\rho'(\mathbf{r},t')}{\delta\mathbf{f}(t)} \\ &= \int d\mathbf{r}U^{\mathrm{LDA}}[\rho'](\mathbf{r},t)\frac{\partial\rho'(\mathbf{r},t)}{\partial\mathbf{r}} = \int d\mathbf{r}U^{\mathrm{LDA}}[\rho](\mathbf{r},t)\frac{\partial\rho(\mathbf{r},t)}{\partial\mathbf{r}}\end{aligned} \tag{2.19}$$

La deuxième égalité est obtenue à l'aide de $\frac{\delta\rho'(\mathrm{r},t)}{\delta\mathrm{f}}\Big|_{\mathrm{f}\to\mathrm{f}(t)} = \frac{\delta\rho(\mathrm{r}+\mathrm{f},t)}{\delta\mathrm{f}}\Big|_{\mathrm{f}\to\mathrm{f}(t)} = \frac{\partial\rho(\mathrm{r}+\mathrm{f},t)}{\partial\mathrm{r}} = \frac{\partial\rho'(\mathrm{r},t)}{\partial\mathrm{r}}$.
La forme du potentiel de Hartree et le fait que par construction $U_{XC}^{\mathrm{LDA}}[\rho](\mathbf{r},t) = U_{XC}^{\mathrm{LDA}}[\rho(\mathbf{r},t)]$ permettent d'obtenir la troisième égalité de (2.19), ainsi que la relation $A^{\mathrm{LDA}}[\rho'] = A^{\mathrm{LDA}}[\rho]$. Nous déduisons de cette dernière $\frac{\delta}{\delta\mathrm{f}(t)}A^{\mathrm{LDA}}[\rho'] = \frac{\delta}{\delta\mathrm{f}(t)}A^{\mathrm{LDA}}[\rho] = 0$, ce qui, avec (2.19) et une intégration par parties triviale, nous donne la relation (2.20).

2.3 Sur la localisation spatiale et ses conséquences.

Nous avons de nombreuses fois affirmé que les orbitales ψ_α qui satisfont la condition de symétrie (2.11) sont spatialement très localisées (généralement beaucoup plus que les orbitales diagonales φ_i). Il s'agit d'un comportement "bien connu" de SIC "exact" car souvent remarqué numériquement dans des calculs stationnaires. Une manière de comprendre cela "à la main" est de raisonner sur le fait qu'elles minimisent l'énergie SIC (1.38). Partons d'une densité ρ donnée et construisons un jeu de N orbitales maximallement localisées de la manière suivante

$$\begin{aligned}
&\mathcal{R}_1 \cup ... \cup \mathcal{R}_N = \text{espace entier} \quad , \\
&\tilde{\psi}_\alpha(\mathbf{r}) = \sqrt{\rho(\mathbf{r})}\theta(\mathbf{r} \in \mathcal{R}_\alpha) \quad , \quad \theta(\mathbf{r} \in \mathcal{R}_\alpha) = \left\{ \begin{array}{lll} 1 & \text{for} & \mathbf{r} \in \mathcal{R}_\alpha \\ 0 & \text{for} & \mathbf{r} \notin \mathcal{R}_\alpha \end{array} \right. \quad , \\
&\int d\mathbf{r} |\tilde{\psi}_\alpha(\mathbf{r})|^2 = 1 \quad .
\end{aligned} \tag{2.22}$$

ce qui revient à "découper ρ en N morceaux" ne se recouvrant pas. Bien entendu, cette solution est non-physique car elle est discontinue et non-dérivable. Toujours est-il qu'elle satisfait trivialement la condition de symétrie (2.11) et d'orthonormalité. Comme à chaque point de l'espace il existe un seul $\tilde{\psi}_\alpha$ tel que $|\tilde{\psi}_\alpha|^2 = \rho$, nous obtenons $E^{\text{LDA}}[\rho] - \sum_\alpha E^{\text{LDA}}[|\tilde{\psi}_\alpha|^2] = 0$. Ainsi, cette solution (non-physique) annule complètement l'énergie d'interaction électron-électron. Cette interaction étant répulsive, nous en déduisons que cette solution minimise maximalement l'énergie SIC (pour ρ donné). Bien entendu, dans un cas physique (densités continues et dérivables) l'énergie d'interaction électron-électron ne pourra pas être minimisée autant, mais ce modèle permet de comprendre pourquoi la localisation tend à minimiser l'énergie SIC.

Nous n'avons trouvé dans la littérature aucun développement formel justifiant plus profondémment ce point, mis à part celui de Perderson, Heaton et Lin [18] qui se sont limités à un système à deux niveaux, où une seule variable (angulaire) est suffisante pour décrire la transformation unitaire. Comme la localisation spatiale des ψ_α sera cruciale dans les raisonnements qui vont suivre, nous proposons un argument formel permettant de la justifier à l'approximation semi-classique, pour un système dont le nombre de particules est quelconque. Avant tout, la localisation n'ayant encore jamais été observée dans le cas dynamique (le formalisme "2 sets TD-SIC" n'ayant pas été formulé jusqu'alors), nous donnons quelques résultats numériques montrant qu'elle persiste.

2.3.1 Observation numérique.

Nous proposons quelques résultats numériques sur le modèle 1D que nous avons développé et qui sera décrit au §4.1.1. Un de ses intérêts est qu'il permet de visualiser les choses, entre autres la localisation. Nous étudierons un système composé de deux électrons sans prise en compte du spin, plongé dans un fond ionique asymétrique ($a = 0.8\,\text{a}_0$, $b = 0.5\,\text{a}_0$, $R = 1.5\,\text{a}_0$ et $z = 0.4$ avec les notations du §4.1.1). La figure 2.1 montre le potentiel $v_{ext} + U^{\text{LDA}}[\rho]$ résultant d'une résolution "2 sets SIC" stationnaire (la correction SIC n'apparaît pas car sa non-localité la rend difficile à représenter).

La Fig. 2.2 compare, pour ce calcul "2 sets SIC" stationnaire, les densités localisées $|\psi_\alpha|^2$ aux densités diagonales $|\varphi_i|^2$. Il est évident que les $|\psi_\alpha|^2$ sont bien plus localisées que les $|\varphi_i|^2$. La

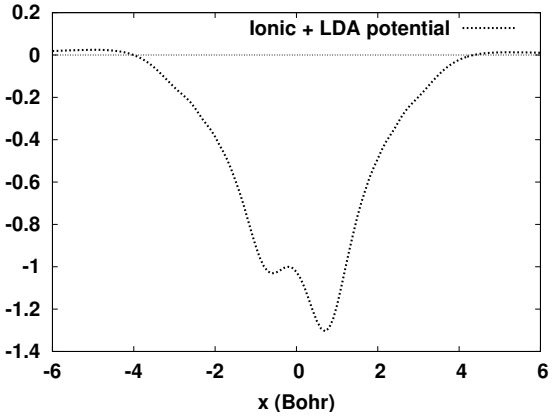

Figure 2.1 - *Potentiel $v_{ext} + U^{\mathrm{LDA}}[\rho]$ résultant d'une résolution "2 sets SIC" sur le modèle 1D avec 2 électrons sans spin (la correction SIC n'est pas représentée).*

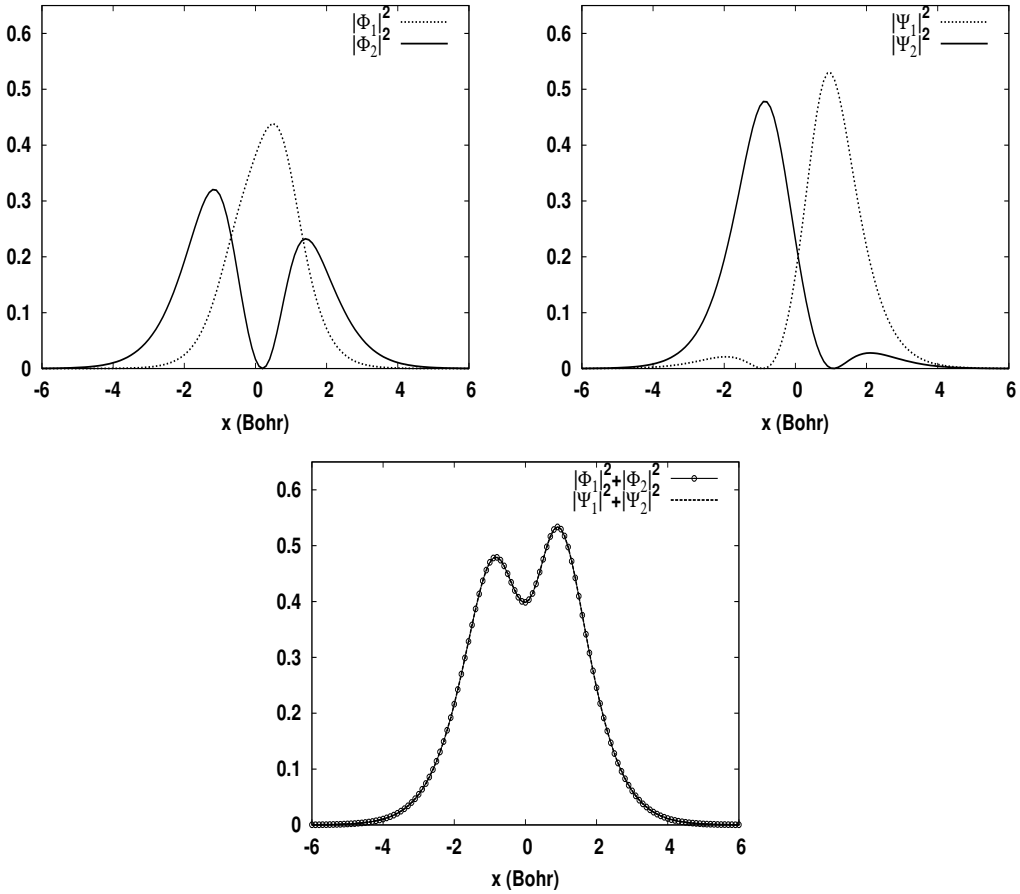

Figure 2.2 - *Résultat d'un calcul SIC stationnaire réalisé sur le modèle 1D, pour un système composé de deux électrons sans spin, plongé dans un fond ionique asymétrique. En haut : les densités diagonales $|\varphi_i|^2$ (gauche) et localisées $|\psi_\alpha|^2$ (droite) obtenues par transformation unitaire. En bas : la densité totale calculée avec chacun des deux jeux d'orbitales.*

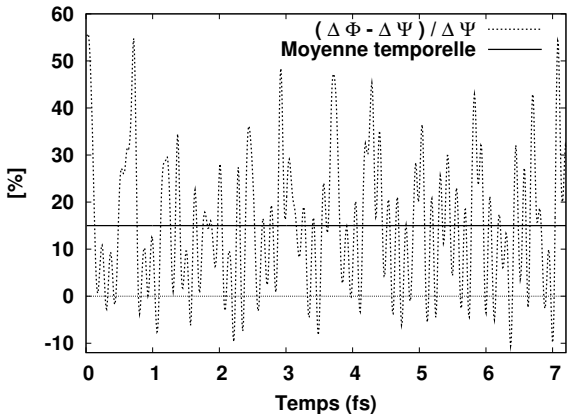

Figure 2.3 - *Résultat d'un calcul SIC dépendant du temps réalisé sur le modèle 1D, pour un système composé de deux électrons sans spin, plongé dans un fond ionique asymétrique, auquel un boost est appliqué à l'instant initial. Evolution de la valeur relative de Δ_φ (variance spatiale des orbitales diagonales) par-rapport à Δ_ψ (variance spatiale des orbitales localisées), en fonction du temps.*

densité totale ρ ($= \sum_i |\varphi_i|^2 = \sum_\alpha |\psi_\alpha|^2$) demeure inchangée car il s'agit d'un invariant unitaire. En 3D, la localisation n'est plus aussi facilement visualisable, mais l'étude d'indicateurs comme les variances spatiales :

$$\begin{aligned} \Delta_\varphi &= \sum_i \Big((\varphi_i|\mathbf{R}^2|\varphi_i) - (\varphi_i|\mathbf{R}|\varphi_i)^2 \Big) \\ \Delta_\psi &= \sum_\alpha \Big((\psi_\alpha|\mathbf{R}^2|\psi_\alpha) - (\psi_\alpha|\mathbf{R}|\psi_\alpha)^2 \Big) \end{aligned} \tag{2.23}$$

nous a permis de montrer que Δ_ψ reste plus petit que Δ_φ sur l'ensemble de nos calculs stationnaires (réalisés sur des atomes/molécules/petits agrégats/"quantum dots", cf. §4), confirmant que les $|\psi_\alpha|^2$ restent plus localisées que les $|\varphi_i|^2$. Nous retrouvons le fait que ce sont les orbitales φ_i qui, étant plutôt délocalisées (sur les deux atomes par exemple dans la Fig. 2.2), permettent la liaison moléculaire. Les orbitales ψ_α, étant essentiellement localisées autour de chaque atome, pourraient difficilement assurer la liaison moléculaire, mais permettent la minimisation de l'énergie. Cela illustre la complémentarité de ces deux jeux d'orbitales et confirme que ce sont bien les orbitales φ_i qui doivent être interprétées, au premier ordre, comme des orbitales mono-électroniques.

Jusqu'à présent la localisation n'avait été observée que dans le cas stationnaire (le formalisme "2 sets TDSIC" n'ayant pas été formulé). La Fig. 2.3 montre l'évolution de la valeur relative de Δ_φ par-rapport à Δ_ψ, $L = \frac{\Delta_\varphi - \Delta_\psi}{\Delta_\psi}$, lorsque l'on propage en temps notre système 1D précédent, lui appliquant un "boost" à l'instant initial, simulant une impulsion laser ultra-courte [44]. Lorsque $L > 0$ cela indique que les ψ_α sont plus localisées que les φ_i ($\Delta_\psi < \Delta_\varphi$). Comme dans le cas dynamique les φ_i oscillent entre des configurations délocalisées et localisées, il est possible d'avoir très ponctuellement $L < 0$. Mais de manière largement majoritaire $L > 0$ ($< L >_t = 15$ %), indiquant que les ψ_α restent en moyenne bien plus localisées que les φ_i.

2.3.2 Un argument formel à l'approximation semi-classique.

Il n'est pas évident, lorsque l'on observe la forme de la condition de symétrie (2.11), que la transformation unitaire la satisfaisant produise nécessairement des orbitales spatialement très localisées. Le but de cette section est d'apporter une justification formelle aussi générale que possible à ce point. Notre démarche est de comparer la condition de symétrie à une condition de localisation spatiale dont le sens est clair.

Condition de recouvrement minimum.

Il n'existe pas de définition universelle d'un critère de localisation maximum. Néanmoins, il existe de nombreux critères menant à une localisation importante et dont le sens est clair [68, 69]. C'est par exemple le cas du critère de minimisation des variances spatiales associées à chaque orbitale : $\delta \sum_\alpha \Big((\psi_\alpha|\mathbf{R}^2|\psi_\alpha) - (\psi_\alpha|\mathbf{R}|\psi_\alpha)^2 \Big)$=0. C'est aussi le cas du critère de minimisation du recouvrement entre chaque densité mono-électronique (nous notons $\rho_\alpha = |\psi_\alpha|^2$ pour simplifier) :

$$\delta K_{\text{ovlap}} = 0 \qquad \text{avec} \qquad K_{\text{ovlap}} = \sum_\alpha \sum_{\beta\neq\alpha} \int d\mathbf{r} \rho_\alpha \rho_\beta \tag{2.24}$$

En remplaçant $\sum_{\beta\neq\alpha} \rho_\beta$ par $\rho - \rho_\alpha$, nous pouvons ré-écrire $K_{\text{ovlap}} = \int d\mathbf{r}\rho^2 - \sum_\alpha \int d\mathbf{r}\rho_\alpha^2$. Comme nous nous limiterons à une variation sur la transformation unitaire et que ρ est invariant unitaire, (2.24) revient à maximiser $\sum_\alpha \int d\mathbf{r}\rho_\alpha^2$:

$$\delta \sum_\alpha \int d\mathbf{r} \rho_\alpha^2 = 0 \tag{2.25}$$

Nous retrouvons le fameux critère de Boys [68], souvent utilisé en chimie quantique. Les considérations précédentes nous permettent d'affirmer qu'il s'agit d'un critère de localisation.

Nous inspirant de la forme (2.25), nous définissons un critère de localisation plus général

$$\delta \sum_\alpha \int d\mathbf{r} \rho_\alpha^n(\mathbf{r}) = 0 \qquad \forall n > 1. \tag{2.26}$$

La maximisation de $\sum_\alpha \int d\mathbf{r}\rho_\alpha^n(\mathbf{r})$ mène nécessairement à des orbitales fortement localisées. En effet, dès que $n > 1$, le poids est mis sur les plus grandes valeurs de $\rho_\alpha(\mathbf{r})$. Or des orbitales plus localisées produisent nécessairement des densités mono-électroniques dont les valeurs maximales sont plus grandes, en raison de la contrainte de normalisation ($max\{\rho_\alpha^{loc}(\mathbf{r})\} > max\{\rho_\alpha^{deloc}(\mathbf{r})\}$).

Nous considérons une transformation unitaire infinitésimale $\delta\hat{v}$:

$$\psi_\beta + \delta\psi_\beta = \sum_\gamma \delta v_{\gamma\beta}\psi_\gamma \qquad \sum_\gamma \delta v_{\kappa\gamma}\delta v^*_{\tau\gamma} = \delta_{\kappa\tau} \tag{2.27}$$

Comme la transformation unitaire est infinitésimale, nous posons $\delta v_{\gamma\beta} = \delta_{\gamma\beta} + \delta t_{\gamma\beta}$ qui implique, lorsqu'inséré dans (2.27), $\delta t_{\gamma\beta} = -\delta t^*_{\beta\gamma}$ et $\delta\psi_\beta = \sum_\gamma \delta t_{\gamma\beta}\psi_\gamma$. Calculons maintenant (2.26) :

$$\begin{aligned} \delta\Big(\sum_\beta \int d\mathbf{r}\rho_\beta^n(\mathbf{r})\Big) &= n\sum_\beta \int d\mathbf{r}\rho_\beta^{n-1}(\mathbf{r})(\psi^*_\beta\delta\psi_\beta + \psi_\beta\delta\psi^*_\beta) \\ &= n\sum_{\beta,\gamma} \int d\mathbf{r}\rho_\beta^{n-1}(\mathbf{r})(\psi^*_\beta\psi_\gamma\delta t_{\gamma\beta} - \psi^*_\gamma\psi_\beta\delta t_{\beta\gamma}) \end{aligned} \tag{2.28}$$

Enfin, nous varions l'expression obtenue par $\delta t_{\alpha\beta}$ et égalons le résultat à 0, ce qui nous donne une condition de localisation de la forme

$$\int d\mathbf{r}\Big(\rho_\alpha^n(\mathbf{r}) - \rho_\beta^n(\mathbf{r})\Big)\psi_\beta^*(\mathbf{r})\psi_\alpha(\mathbf{r}) = 0 \qquad \forall n > 0. \tag{2.29}$$

Les orbitales ψ_α satisfaisant cette condition sont nécessairement très localisées.

Comparaison avec la condition de symétrie.

Nous remarquons que la structure du résultat (2.29) est proche de celle de la condition de symétrie (2.11) que nous ré-écrivons en représentation $\{|\mathbf{r})\}$:

$$\int d\mathbf{r}\Big(U^{LDA}[\rho_\alpha](\mathbf{r}) - U^{LDA}[\rho_\beta](\mathbf{r})\Big)\psi_\beta^*(\mathbf{r})\psi_\alpha(\mathbf{r}) = 0 \tag{2.30}$$

mais pas équivalente, ce qui veut dire que la condition de symétrie n'est pas équivalente à la condition de localisation particulière que nous avons définie. Mais le contenu est-il proche ? Si oui, cela apporterait un argument formel clair permettant d'affirmer que la condition de symétrie produit des orbitales localisées. Pour déterminer cela, c'est-à-dire si $\exists n > 0$ tel que $U^{LDA}[\rho_\alpha] - U^{LDA}[\rho_\beta] \approx \rho_\alpha^n - \rho_\beta^n$, nous pourrions tenter d'utiliser la forme fonctionnelle exacte de U^{LDA}, dont la contribution dominante est le potentiel de Hartree. Mais sa forme intégrale ne permet pas de conclure. Nous allons plutôt nous orienter vers la recherche d'une forme fonctionnelle approximative pertinente.

Nous partons de l'énergie LDA totale (1.34) (nous ne prenons pas ici en compte la correction SIC car nous ne cherchons qu'à obtenir une forme fonctionnelle pour U^{LDA}) :

$$\begin{aligned} E &= T_S[\{\varphi_i\}] + E_{\text{ext}}[\rho] + E^{LDA}[\rho] \\ T_S[\{\varphi_i\}] &= -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i (\varphi_i|\Delta|\varphi_i) \end{aligned} \tag{2.31}$$

Nous savons qu'en DFT exacte T_S peut s'écrire sous la forme d'une fonctionnelle de ρ (car l'hypothèse de Kohn-Sham implique $\varphi_i[\rho]$ - cf. §1.1). Une manière d'obtenir une forme fonctionnelle de ρ approximative pour ce terme est de lui appliquer l'approximation Thomas-Fermi, c'est-à-dire remplacer dans T_S les φ_i par les fonctions d'onde d'un gaz de Fermi (un gaz d'électrons de densité constante ρ_0), ce qui permet d'obtenir une expression de T_S fonction de ρ_0, puis de remplacer dans l'expression obtenue ρ_0 par la densité réelle du système électronique $\rho(\mathbf{r})$ (ou $\rho(\mathbf{r}, t)$ dans le cas dynamique). Nous obtenons (γ est la dégénérescence) :

$$T_S[\{\varphi_i\}] \to T_{\text{TF}}[\rho] = \frac{3}{5}C\int d\mathbf{r}\rho^{5/3}(\mathbf{r}) \quad ; \quad C = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{6\pi^2}{2\gamma}\right)^{2/3} \tag{2.32}$$

Il s'agit de l'approximation semi-classique de Thomas-Fermi pour le terme d'énergie cinétique. C'est une approximation semi-classique car elle peut être obtenue à l'ordre le plus bas en $\hbar$ d'un développement de Wigner-Kirkwood (en négligeant les gradients de la densité), ce qui revient à moyenner sur les fluctuations quantiques tout en conservant l'information sur le caractère fermionique du système (l'énergie de Fermi).

Raisonnons tout d'abord sur le **cas stationnaire**, obtenu en insérant le résultat (2.32) dans l'énergie LDA (2.31) et en minimisant cette dernière sous contrainte de conservation du nombre de particules :

$$\delta_{\rho(\mathrm{r})}\Big(E[\rho] - \mu \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})\Big) = 0 \tag{2.33}$$

Quelques manipulations nous permettent de déduire :

$$U^{\mathrm{LDA}}[\rho] = \mu - v_{ext} - C\rho^{2/3} \tag{2.34}$$

Nous voici donc avec une forme fonctionnelle simple pour $U^{LDA}[\rho]$. En utilisant l'argument d'universalité, nous en déduisons la forme fonctionnelle de $U^{LDA}[\rho_\alpha]$ tout simplement en remplaçant ρ par ρ_α dans (2.34) $\Rightarrow U^{LDA}[\rho_\alpha] - U^{LDA}[\rho_\beta] \propto \rho_\alpha^{2/3} - \rho_\beta^{2/3}$. Au final, la condition de symétrie (2.30) se simplifie en :

$$\int d\mathbf{r}\Big(\rho_\alpha^{2/3}(\mathbf{r}) - \rho_\beta^{2/3}(\mathbf{r})\Big)\psi_\beta^*(\mathbf{r})\psi_\alpha(\mathbf{r}) = 0 \tag{2.35}$$

En comparant avec la condition de localisation (2.29) définie ci-dessus, nous notons immédiatement la parfaite similitude pour le choix $n = 2/3$. Evidemment, la forme fonctionnelle (2.34) n'est valide que dans le cadre de l'approximation Thomas-Fermi pour l'énergie cinétique non-interagissante $T_S[\{\varphi_i\}] \to T_{\mathrm{TF}}[\rho]$, dont le résultat diffère d'une résolution où T_S ne serait pas approximée. Cependant, comme cette approximation est généralement un bon premier ordre, le jeu d'orbitales satisfaisant la condition de symétrie devrait aussi satisfaire approximativement (2.34). Cela permet de déduire que dans un calcul stationnaire, les orbitales ψ_α satisfaisant la condition de symétrie doivent toujours rester très localisées. Nous symbolisons cela par :

$$\begin{aligned}
&(\psi_\beta|U^{LDA}[\rho_\alpha] - U^{LDA}[\rho_\beta]|\psi_\alpha) = 0 \quad \Rightarrow \quad (\psi_\beta|\rho_\alpha^{2/3} - \rho_\beta^{2/3}|\psi_\alpha) \approx 0 \\
&\quad \Rightarrow \quad \{\psi_\alpha\} \text{ proches de satisfaire la condition de localisation (2.29)} \\
&\quad \Rightarrow \quad \{\psi_\alpha\} \text{ très localisées}
\end{aligned} \tag{2.36}$$

La généralisation au **cas dépendant du temps** du formalisme Thomas-Fermi est décrite en Annexe B. Elle a été proposée par Giannoni *et al* en 1976 [70] dans le cadre du formalisme Hartree-Fock [71] et dans l'esprit de son approximation adiabatique, et par Domps *et al* en 1998 [72] dans le cadre de la DFT. Mais une erreur s'est glissée dans ces dérivations, interdisant de retrouver la bonne limite stationnaire. Cela est résolu dans la dérivation proposée dans l'Annexe B. Nous nous contentons d'en donner les principales étapes. Il s'agit de stationnariser l'intégrale d'action

$$A = \int_{t_0}^{t_1} dt'\Big(E - i\hbar\sum_i(\varphi_i|\partial_t\varphi_i)\Big) \tag{2.37}$$

avec E donnée par (2.31). Il y a maintenant deux termes qu'il faut approximer comme fonctionnelles de ρ : $T_S[\{\varphi_i\}]$ et $\sum_i(\varphi_i|\partial_t\varphi_i)$. Une première difficulté se pose : comme les fonctions d'onde du gaz de Fermi ne contiennent aucune dépendance temporelle, l'application directe de

l'approximation Thomas-Fermi au terme $\sum_i(\varphi_i|\partial_t\varphi_i)$ ne peut donner que 0 et n'est donc absolument pas pertinente. Pour surmonter cela, nous utilisons dans un premier temps l'idée de Giannoni *et al* [70] qui est d'imposer à tous les φ_i une même vitesse collective irrotationnelle et de faire l'approximation LDA sur les orbitales φ_i^0 résultantes après "soustraction" de cette vitesse. Il s'agit d'une approximation qui revient à négliger les fluctuations autour de la vitesse collective. Le fait d'introduire les φ_i^0 n'affectera pas la forme fonctionnelle résultante de $U^{\text{LDA}}[\rho]$ car nous pouvons montrer que $|\varphi_i|^2 = |\varphi_i^0|^2 \Rightarrow \rho = \sum_i |\varphi_i|^2 = \sum_i |\varphi_i^0|^2$, cf. Annexe B. L'application de la LDA au terme résultant $T_S[\{\varphi_i^0\}]$ est pleinement satisfaisante. Mais son application au terme résultant $\sum_i(\varphi_i^0|\partial_t\varphi_i^0)$ donne toujours 0, ce qui empêche de retrouver le terme en μ à la limite stationnaire (2.34). Il faut donc trouver une approximation moins simpliste, ce que nous proposons dans l'annexe B. Au final nous obtenons

$$U^{\text{LDA}}[\rho] = \mu - v_{ext} - C\rho^{2/3} - \frac{m}{2}(\nabla\chi)^2 - m\frac{\partial\chi}{\partial t} \tag{2.38}$$

où χ est associé à la vitesse collective ($\mathbf{u} = \nabla\chi$). A la limite stationnaire $\chi = 0$ (pas de vitesse collective), nous retrouvons bien (2.34). En utilisant l'argument d'universalité, nous en déduisons la forme fonctionnelle de $U^{LDA}[\rho_\alpha]$ tout simplement en remplaçant ρ par ρ_α dans (2.38). Comme χ est indépendant de ρ, nous obtenons $U^{LDA}[\rho_\alpha] - U^{LDA}[\rho_\beta] \propto \rho_\alpha^{2/3} - \rho_\beta^{2/3}$ et pouvons conclure de la même manière que dans le cas stationnaire.

En conclusion, nous avons présenté un argument permettant de justifier que les orbitales ψ_α satisfaisant la condition de symétrie doivent toujours rester très localisées, tant dans le cas stationnaire que dépendant du temps. Il repose sur l'approximation semi-classique de Thomas-Fermi. La question d'une justification dans le cas le plus général (sans utiliser l'approximation semi-classique) est encore ouverte. Remarquons que, bien que la condition de symétrie donne un résultat proche des autres critères de localisation (comme celui de Boys (2.25)), elle ne donne pas un résultat équivalent. Cela est particulièrement preignant dans le cas dépendant du temps, où seule la condition de symétrie permet de satisfaire les lois de conservation, comme montré au §2.2. Nous avons confirmé numériquement que l'usage d'une autre condition de localisation mène rapidement à la violation des lois de conservation. Etudions maintenant quelques conséquences tout à fait intéressantes de la localisation.

2.3.3 Conséquences séduisantes.

Lien avec les orbitales localisées utilisées en chimie.

Nous sommes maintenant convaincus que les orbitales ψ_α satisfaisant la condition de symétrie (2.11) doivent rester spatialement très localisées. Il est intéressant de remarquer que les chimistes utilisent depuis longtemps des orbitales localisées dans le cadre de calculs au-delà du champ moyen [68, 69, 73]. Ces dernières ne sont pas imposées par le formalisme, mais apparaissent comme pratiques. Il s'agit d'exploiter le degré de liberté d'invariance unitaire (dans le sous espace occupé) des déterminants de Slater afin de choisir les orbitales à un corps obtenues par transformation unitaire les plus pratiques à manier numériquement parlant. Ce sont des orbitales localisées car elles permettent de minimiser les recouvrements entre orbitales à un corps

et ainsi un gain de temps numérique. Le critère de localisation utilisé est généralement celui de Boys (2.25) (et non pas la condition de symétrie car rien ne l'impose). Dans le cadre de "2 sets SIC", la localisation n'apparaît pas comme pratique (même si nous verrons par la suite qu'elle l'est), mais est imposée par la non-invariance unitaire du formalisme SIC. Nous n'avons pas le choix du critère de localisation : ce doit être la condition de symétrie (malgré son coût numérique plus important que les autres critères de localisation). Elle est cruciale pour permettre la satisfaction des lois de conservation. Foster et Boys ont fait remarquer que les positions moyennes des orbitales localisées montrent une correspondance avec l'image de la structure de valence utilisée par les chimistes [68].

Faible non-localité du hamiltonien "2 sets SIC".

Les orbitales localisées ψ_α servent de base au calcul de l'énergie SIC (2.2) et du hamiltonien SIC (2.13), (2.7). Les conséquences sur l'énergie SIC ayant déjà été discutées, étudions les conséquences sur le hamiltonien SIC. Nous avons vu que la forme de projecteur de la correction SIC (2.7) impose sa non-localité, c'est-à-dire

$$\begin{aligned}(\mathbf{r}|\hat{U}^{SIC}|\mathbf{r}') &= \sum_\alpha \hat{U}^{LDA}[|\psi_\alpha|^2](\mathbf{r})\psi_\alpha^*(\mathbf{r})\psi_\alpha(\mathbf{r}') \\ &\neq (\mathbf{r}|\hat{U}^{SIC}|\mathbf{r})\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \end{aligned} \tag{2.39}$$

Ceci est quelque peu ennuyeux numériquement parlant car, comparé au cas local, nous devons évaluer des intégrales spatiales supplémentaires. Mais la forte localisation spatiale des orbitales ψ_α permet de déduire que $\psi_\alpha^*(\mathbf{r})\psi_\alpha(\mathbf{r}')$ doit rester relativement proche de $|\psi_\alpha(\mathbf{r})|^2\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ (à une dimension près), ce dont nous déduisons que $\hat{U}^{SIC}$ est seulement faiblement non-local. Cela laisse à penser qu'une approximation locale de bonne qualité devrait exister, permettant de réduire le coût numérique. C'est à sa poursuite que nous allons nous lancer dans le chapitre suivant. Avant cela, discutons d'une autre conséquence intéressante de la faible non-localité du hamiltonien "2 sets SIC".

Cohérence du formalisme SIC avec la DFT.

Le formalisme SIC nécessite l'introduction d'une fonctionnelle d'énergie dépendant des densités mono-électroniques. Outre leur intérêt concernant les questions liées à l'auto-intéraction, on justifie souvent leur introduction en disant qu'elles restent dans l'esprit de la DFT. Mais les limites de cette affirmation ne sont pas très claires. Nous tentons ici d'apporter quelques lumières sur ce point. Les théorèmes de base de la DFT justifient l'usage de fonctionnelles de la densité électronique totale ρ et non des densités mono-électroniques. D'un autre côté, l'hypothèse de Kohn-Sham implique $\varphi_i[\rho]$, cf. §1.1, ce qui implique que les densités mono-électroniques associées aux φ_i peuvent s'écrire sous la forme de fonctionnelles de ρ. Dans l'énergie associée au formalisme SIC "exact", ce sont les densités associées aux ψ_α qui apparaissent. Peuvent-elles s'écrire elles aussi sous la forme de fonctionnelles de ρ ?

Pour poser les fondements de la DFT, Hohenberg-Kohn ont initialement supposé que l'énergie totale est non-dégénérée et Kohn-Sham que le système non-interagissant est non-dégénéré (contraintes levées plus tard [5]). Dans le cadre des méthodes SIC, nous supposons encore que l'énergie totale (2.2) est non-dégénérée dans l'espace des transformations unitaires, c'est-à-dire que, partant d'un jeu $\varphi_i[\rho]$, il n'existe qu'une seule transformation unitaire $\hat{v}$ satisfaisant la

condition de symétrie, donc minimisant l'énergie totale. Dans ce cas, $\hat{v}$ est défini de manière unique par les φ_i, qui sont définis de manière unique par ρ. En conséquence, les ψ_α, et donc les densités mono-électroniques associées, peuvent s'écrire sous la forme de fonctionnelles uniques de ρ. Cela semble justifier fondamentalement l'introduction de fonctionnelles des densités mono-électroniques $|\psi_\alpha|^2$ dans le cadre de la DFT. Mais rappelons nous que cette conclusion n'est valide que si l'hypothèse de Kohn-Sham est elle-même valide.

Un premier pas vers l'étude de cette validité est de vérifier qu'après variation de l'énergie SIC totale (2.2), les équations à un corps résultantes ont bien la forme de celles postulées par Kohn-Sham (1.6) et (1.17), c'est-à-dire sont associées à un hamiltonien à un corps LOCAL [5]. Si tel n'est pas le cas, le raisonnement précédent s'effondre (nous ne pouvons plus affirmer $\varphi_i[\rho]$) et une justification fondamentale de l'introduction d'une fonctionnelle énergie dépendant des densités mono-électroniques avec. Et c'est là que le bât blesse : le hamiltonien "2 sets SIC" (2.13), (2.7) résultant d'une variation de l'énergie SIC totale avec contrainte d'orthonormalité est non-local. Cependant, nous venons de montrer que ce hamiltonien est seulement faiblement non-local. Donc, même si nous ne pouvons pas conclure que l'introduction d'une fonctionnelle énergie dépendant des densités mono-électroniques se justifie fondamentalement dans le cadre de la DFT, nous comprenons que "2 sets SIC" reste dans l'esprit de la DFT, à la faible non-localité près.

Cela constitue un argument supplémentaire justifiant la recherche d'une approximation locale pertinente du hamiltonien "2 sets SIC". Pour ce faire, nous allons nous orienter vers le formalisme OEP présenté au §1.3.1, 1.3.2, qui impose une équation (locale) de type Kohn-Sham (1.43), (1.60) dans le principe variationnel. Ce formalisme est tout à fait cohérent avec l'idée de base de la DFT, dans le sens où il permet de déduire que l'énergie SIC résultante pourra s'écrire sous la forme d'une fonctionnelle (implicite) de ρ. Mais les fonctionnelles utilisées n'en restant pas moins approximatives, cela ne veut pas nécessairement dire qu'il reproduira mieux la nature que "2 sets SIC". La manière de voire les choses que nous adopterons par la suite est la suivante : comme nous observerons au §4 que "2 sets SIC" permet généralement de résoudre les pathologies de la LDA et des méthodes SIC actuelles, et qu'il est obtenu sans ajout d'aucune autre contrainte que l'orthonormalisation dans le principe variationnel, nous le considérerons comme le calcul de référence. Le formalisme que nous allons présenter maintenant sera considéré comme une approximation de "2 sets SIC", obtenue en ayant ajouté une contrainte supplémentaire dans le principe variationnel : la localité du hamiltonien. Il s'agit de la deuxième partie de mon travail de thèse.

[5] Nous nous laissons ici de côté les questions profondes et ouvertes associées à la "non-interacting v-representability" [5, 30, 31].

CHAPITRE 3

Formalisme "Generalized OEP-SIC" et approximation "Generalized SIC-Slater" résultante.

Plan

3.1 Formalisme stationnaire.

3.2 Formalisme dépendant du temps.

3.3 Approximation "Generalized SIC-Slater" et lois de conservation.

3.3.1 Conservation de l'énergie.

3.3.2 Théorème de force nulle.

3.4 Premières considérations sur l'intérêt de ce formalisme.

Au chapitre précédent, nous avons dérivé le formalisme SIC "exact". Le point de départ est l'énergie SIC totale (2.2) exprimée comme fonctionnelle des orbitales localisées ψ_α (satisfaisant la condition de symétrie (2.11)). Après variation de cette énergie dans le cas stationnaire / de l'action associée dans le cas dynamique, en imposant seulement la contrainte d'orthonormalisation, et usage du degré de liberté de transformation unitaire, nous obtenons une équation de type Kohn-Sham (2.14) / (2.10). Le potentiel sous jacent est appliqué au jeu d'orbitales diagonales φ_i, mais doit être calculé à partir du jeu d'orbitales localisées ψ_α. Sa forme est clairement non-locale. Au §2.3, nous avons montré que cette non-localité est faible, laissant présager qu'une approximation locale de bonne qualité doit exister.

Le formalisme "Optimized Effective Potential" (OEP) est un outil permettant de déterminer l'approximation locale la plus pertinente d'un potentiel non-local. Il s'agit de minimiser l'énergie / stationnariser l'action en imposant aux φ_i de satisfaire une équation de type Kohn-Sham dans laquelle le potentiel est local. Il fut initialement appliqué dans le cadre du formalisme Hartree-Fock [53] pour trouver l'approximation locale la plus pertinente du potentiel de Fock, puis dans le cadre du formalisme SIC par Krieger, Li et Iafrate (noté KLI), comme décrit au §1.3 [22, 23, 54]. Mais au lieu d'y injecter l'énergie SIC (2.2) exprimée en fonction des orbitales localisées ψ_α, qui la minimisent dans l'espace des transformations unitaires, ces derniers y ont injecté l'énergie SIC (1.35) exprimée en fonction des φ_i. Puis, comme $\forall i : (\varphi_i|p_i|\varphi_i) = 0$, ils ont supposé que les fluctuations de p_i autour de 0 sont faibles, c'est-à-dire $p_i \approx 0$, ce qui permet d'introduire

les approximations SIC-KLI/Slater traditionnelles. Mais nous avons vu que ces fluctuations ne sont négligeables que dans un cas extrême, si les φ_i obtenus avec un calcul SIC-KLI/Slater sont très localisées ou très délocalisées. Par exemple, pour légitimer l'approximation SIC-Slater, nous avons montré que nous devions avoir $U^{LDA}[|\varphi_i|^2]\varphi_i \approx \sum_j \frac{|\varphi_j|^2}{\rho} U^{LDA}[|\varphi_j|^2]\varphi_i$, ou $F_i^S \approx 0$ avec la notation (1.58), ce qui revient bien à supposer que les φ_i sont très localisées ou très délocalisées. Dans toutes les situations intermédiaires, qui constituent la majorité des cas rencontrés en physique atomique et moléculaire, ces fluctuations ne sont pas négligeables ($p_i \not\approx 0$) et les approximations SIC-KLI/Slater sont mauvaises (par rapport au formalisme OEP-SIC traditionnel complet) [56]. Cela est la cause de pathologies de ces approximations, comme le fait qu'elles ne reproduisent pas la caractéristique de localisation spatiale inhérente à SIC et rencontrent des difficultés à décrire correctement certaines observables telles les polarisabilités et les surfaces d'énergie potentielle. Dans le cas dépendant du temps, elles peuvent violer fortement la conservation de l'énergie. Ainsi, la question d'une approximation du formalisme OEP qui conserverait la caractéristique de localisation spatiale inhérente à SIC et satisferait raisonnablement les lois de conservation est en suspens. Nous allons voir que notre quête d'une approximation locale pertinente du hamiltonien "2 sets SIC" permet d'y répondre.

Dans ce chapitre nous proposons d'appliquer le formalisme OEP au formalisme "2 sets SIC", c'est-à-dire à l'énergie SIC (2.2) exprimée en fonction de orbitales localisées ψ_α, imposant dans la variation que les φ_i satisfassent une équation de type Kohn-Sham où le potentiel est local. Cela revient à chercher l'approximation locale la plus pertinente du potentiel faiblement non-local $\hat{U}^{SIC}$ (2.7). Nous verrons que la localisation spatiale des ψ_α permet de justifier une approximation tout à fait intéressante des équations résultantes, qui ne présente plus les pathologies des approximations OEP-SIC décrites précédemment. Le résultat étant nouveau tant dans le cas stationnaire que dans le cas dépendant du temps, commençons par présenter le cas stationnaire.

3.1 Formalisme stationnaire.

Nous donnons avant tout un bref récapitulatif du formalisme OEP stationnaire présenté au §1.3.1. Il s'agit de minimiser l'énergie SIC en imposant aux $\{\varphi_i\}$ de satisfaire une équation aux valeurs propres de type Kohn-Sham (où le potentiel est local)

$$\left(\hat{h}^{LDA} - U^{SIC}_{approx}(\mathbf{r})\right)\varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \tag{3.1}$$

L'équation OEP stationnaire permettant de définir U^{SIC}_{approx} s'écrit

$$\sum_i \int d\mathbf{r}' \left(U^{SIC}_{approx}(\mathbf{r}') - v_i^*(\mathbf{r}')\right) G_i(\mathbf{r},\mathbf{r}')\varphi_i^*(\mathbf{r}')\varphi_i(\mathbf{r}) = 0 \tag{3.2}$$

où $G_i(\mathbf{r},\mathbf{r}')$, eq. (1.46), sont les fonctions de Green associées au système et où :

$$v_i(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\varphi_i(\mathbf{r})}\frac{\delta E^{SIC}}{\delta \varphi_i^*(\mathbf{r})} + \frac{1}{\varphi_i(\mathbf{r})}(\mathbf{r}|\hat{h}^{LDA}|\varphi_i). \tag{3.3}$$

est la seule quantité dépendant explicitement de la forme choisie pour l'énergie SIC. L'équation (3.2) peut se ré-écrire de manière parfaitement équivalente sous la forme (les dépendances en **r** sont implicites lorsque cela ne prête pas à confusion) :

$$U^{SIC}_{approx} = V_S + V_K + V_C \tag{3.4}$$

avec :

$$V_S = \sum_i \frac{|\varphi_i|^2}{\rho} v_i \tag{3.5}$$

$$V_K = \sum_i \frac{|\varphi_i|^2}{\rho} (\varphi_i | U^{SIC}_{approx} - v_i | \varphi_i) \tag{3.6}$$

$$V_C = \frac{1}{2} \sum_i \frac{\nabla.(p_i \nabla |\varphi_i|^2)}{\rho} \tag{3.7}$$

$$p_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{\varphi_i^*(\mathbf{r})} \int d\mathbf{r}' \Big(U^{SIC}_{approx}(\mathbf{r}') - v_i^*(\mathbf{r}') \Big) \varphi_i^*(\mathbf{r}') G_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \tag{3.8}$$

"Generalized OEP-SIC".

Nous proposons donc d'introduire dans les équations précédentes l'énergie SIC exprimée à partir des ψ_α (2.2) obtenues par la transformation unitaire particulière des φ_i qui satisfait la condition de symétrie (2.11), c'est-à-dire qui minimise l'énergie SIC (cette condition sera implicite dans la suite afin d'alléger les notations). Cela revient simplement à remplacer E^{SIC} par $E^{SIC}[\{|\psi_\alpha|^2\}]$ (2.2) dans les équations OEP générales (3.1)-(3.8) récapitulées ci-dessus. v_i (3.3) étant la seule quantité dépendant explicitement de la forme utilisée pour l'énergie SIC, il suffit de calculer :

$$\begin{aligned} v_i(\mathbf{r}) &= -\frac{1}{\varphi_i(\mathbf{r})} \frac{\delta E^{SIC}[\{|\psi_\alpha|^2\}]}{\delta \varphi_i^*(\mathbf{r})} + \frac{1}{\varphi_i(\mathbf{r})} (\mathbf{r}|\hat{h}^{LDA}|\varphi_i) = \frac{1}{\varphi_i(\mathbf{r})} \frac{\delta \Big(\sum_\alpha E^{LDA}[|\psi_\alpha|^2] \Big)}{\delta \varphi_i^*(\mathbf{r})} \\ &= \frac{1}{\varphi_i(\mathbf{r})} \sum_\alpha v^*_{i\alpha} U^{LDA}[|\psi_\alpha|^2](\mathbf{r}) \psi_\alpha(\mathbf{r}) \qquad \Big(= \frac{1}{\varphi_i(\mathbf{r})} (\mathbf{r}|\hat{U}^{SIC}|\varphi_i) \Big). \end{aligned} \tag{3.9}$$

Notons que comme, selon (1.14), $E^{SIC}[\{|\psi_\alpha|^2\}] = E^{SIC}[\{\varphi_i\}, \hat{v}]$, il a fallu, pour effectuer la variation (3.9), répondre à la question : qu'en est-il de $\delta\hat{v}/\delta\varphi_i^*(\mathbf{r})$? Si nous imposions, DANS le principe variationnel, une condition particulière sur la transformation unitaire, nous aurions $\hat{v}[\{\varphi_i\}]$. Mais, comme nous l'avons vu, nous n'avons jamais imposé de condition particulière sur $\hat{v}$ dans le principe variationnel ; par contre, APRES variation, nous en avons obtenu une, la condition de symétrie. Cela montre que dans la variation de $E^{SIC}[\{\varphi_i\}, \hat{v}]$, il faut considérer les $\{\varphi_i\}$ et $\hat{v}$ comme indépendants, et donc $\delta\hat{v}/\delta\varphi_i^*(\mathbf{r}) = 0$ (il est facile de montrer que sinon le résultat est totalement incohérent - la dérivation proposée en Appendice A confirme ce point). Voila comment nous obtenons le résultat (3.9).

Nous constatons la différence importante avec le v_i (1.55) résultant de la formulation proposée par KLI. La forme (3.9) pour v_i doit maintenant être reportée dans (3.2) pour obtenir

l'équation de base du formalisme OEP stationnaire appliqué à "2 sets SIC". Celle-ci peut être réécrite de manière parfaitement équivalente, en reportant la forme (3.9) pour v_i dans (3.5)-(3.8) et (3.4). Nous obtenons :

$$U_{approx}^{SIC} = V_S + V_K + V_C \tag{3.10}$$

Quelques manipulations avec les transformations unitaires (1.14) permettent d'écrire :

$$\begin{aligned} V_S &= \sum_\alpha \frac{|\psi_\alpha|^2}{\rho} U^{LDA}[|\psi_\alpha|^2] \\ V_K &= \frac{1}{\rho} \sum_{\alpha,\beta} \Big(\sum_i |\varphi_i|^2 v_{i\alpha}^* v_{i\beta} \Big) (\psi_\beta | U_{approx}^{SIC} - U^{LDA}[|\psi_\alpha|^2] | \psi_\alpha) \end{aligned} \tag{3.11}$$

$$p_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{\varphi_i^*(\mathbf{r})} \sum_\alpha v_{i\alpha} \int d\mathbf{r}' \Big(U_{approx}^{SIC}(\mathbf{r}') - U^{LDA}[|\psi_\alpha|^2](\mathbf{r}') \Big) \psi_\alpha^*(\mathbf{r}') G_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \tag{3.12}$$

Nous voyons que U_{approx}^{SIC} est bien évidemment local, car il ne dépend que de $\mathbf{r}$. Cela constitue le formalisme appelé "Generalized OEP-SIC" (le fait que les ψ_α sont obtenus par la transformation unitaire des φ_i satisfaisant la condition de symétrie est implicite). Répétons qu'il revient à appliquer le formalisme OEP au formalisme "2 sets SIC", donc à chercher la meilleure approximation locale du potentiel non-local $\hat{U}^{SIC}$ (2.7). Comme ce potentiel n'est que faiblement non-local (en raison de la forte localisation spatiale des ψ_α - cf. §2.3.3), nous en déduisons que le potentiel U_{approx}^{SIC} doit être une très bonne approximation locale de $\hat{U}^{SIC}$.

Nous avons développé ce formalisme parallèlement à Körzdörfer, Kümmel et Mundt [74, 56]. Ils n'ont pas exploité la caractéristique de localisation spatiale des ψ_α et ont introduit l'approximation "Generalized SIC-KLI" sans vraiment la justifier de manière fondamentale. Nous allons voir que nous pouvons aller plus loin. Il faut avant tout remarquer que d'autres tentatives visant à introduire des orbitales localisées dans OEP-SIC ont été effectuées, voir [75, 76, 77]. Dans ces travaux, un potentiel de type SIC-KLI calculé à partir d'un deuxième jeu d'orbitales auquel une condition de localisation est imposée, est introduit. Cette introduction est *ad-hoc* et nous verrons que le potentiel utilisé n'a pas exactement la forme émergeant de calculs plus fondamentaux. De plus, dans ces travaux, la condition de symétrie n'a pas été introduite.

Approximation "Generalized SIC-Slater" résultante.

Revenons maintenant au formalisme "Generalized OEP-SIC" et montrons que la caractéristique de localisation spatiale des ψ_α permet de justifier une approximation très intéressante. Le terme V_S est dominant comparé aux termes V_K, V_C. Cela n'implique généralement pas que ces derniers sont négligeables. Mais dans le cadre du formalisme "Generalized OEP-SIC", si nous posons :

$$U_{approx}^{SIC} \approx V_S = \sum_\alpha \frac{|\psi_\alpha|^2}{\rho} U^{LDA}[|\psi_\alpha|^2] \tag{3.13}$$

et que nous reportons dans (3.11) et (3.12), nous obtenons :

$$V_{\mathrm{K}} = -\frac{1}{\rho}\sum_{\alpha,\beta}\Big(\sum_{i}|\varphi_i|^2 v^*_{i\alpha}v_{i\beta}\Big)\int d\mathbf{r}F^{GS}_{\alpha}(\mathbf{r})\psi^*_{\beta}(\mathbf{r})$$
$$p_i(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\varphi^*_i(\mathbf{r})}\sum_{\alpha}v_{i\alpha}\int \mathrm{d}\mathbf{r}' F^{GS*}_{\alpha}(\mathbf{r}')G_i(\mathbf{r},\mathbf{r}') \tag{3.14}$$

où nous avons introduit la notation

$$F^{GS}_{\alpha} = \Big(U_{LDA}[|\psi_\alpha|^2] - \sum_{\beta}\frac{|\psi_\beta|^2}{\rho}U_{LDA}[|\psi_\beta|^2]\Big)\psi_\alpha. \tag{3.15}$$

Le fait que les ψ_α soient TOUJOURS spatialement localisées traduit qu'en chaque point $\mathbf{r}$ de l'espace essentiellement une seule orbitale ψ_α domine, donc que les recouvrements entre ψ_α et $\psi_{\beta\neq\alpha}$ sont faibles et que $F^{GS}_{\alpha}\approx 0$. En insérant ce résultat dans (3.14), nous obtenons :

$$V_K \approx 0$$
$$p_i \approx 0 \Rightarrow V_C \approx 0 \tag{3.16}$$

Ainsi (3.13) est parfaitement cohérent [74]. La localisation des ψ_α impose que les potentiels V_K et V_C sont négligeables. Par conséquent (3.13) est a priori une excellente approximation du potentiel "Generalized OEP-SIC". "Excellente" car pour l'obtenir nous n'avons utilisé que la localisation spatiale des ψ_α, qui est toujours vérifiée, comme nous l'avons développé à la section §2.3. Nous n'avons fait aucune hypothèse sur les orbitales diagonales φ_i, qui décrivent les électrons, et dont le degré de localisation peut varier très fortement selon le système étudié (les φ_i seront très délocalisées dans un solide, alors qu'elles seront plutôt localisées dans une molécule). Il s'agit d'une différence majeure avec l'approximation SIC-Slater/KLI traditionnelle, qui se justifie si les φ_i sont très localisées ou très délocalisées, c'est-à-dire, avec la notation (1.58), $F^S_i \approx 0$ / $p_i \approx 0$. Comme cela n'est généralement pas le cas (bien que $(\varphi_i|p_i|\varphi_i) = 0$) et dépend fortement du système étudié, cette approximation est généralement une mauvaise approximation du formalisme OEP-SIC traditionnel complet présenté au §1.3, menant aux pathologies discutées. Cette sensibilité n'a plus lieu d'être dans le cadre du formalisme "Generalized OEP-SIC" et l'approximation (3.13) en découle naturellement.

La forme (3.13) ressemble à première vue au potentiel SIC-Slater traditionnel (1.57), mais la différence fondamentale est que dans notre cas ce potentiel doit être calculé à partir des ψ_α et non des φ_i comme cela était fait jusqu'à présent. C'est pour cette raison que nous avons baptisé le potentiel résultant "Generalized SIC-Slater" (noté GS par la suite) [74]. Notons-le $\hat{U}^{GS}$. Au final, nous devons donc résoudre :

$$\boxed{\Big(\hat{h}^{LDA} - \hat{U}^{GS}\Big)|\varphi_i) = \epsilon_i|\varphi_i)} \tag{3.17}$$

avec le potentiel GS :

$$\boxed{\hat{U}^{GS} = \sum_{\alpha}\frac{|\psi_\alpha|^2}{\rho}\hat{U}^{LDA}[|\psi_\alpha|^2]} \tag{3.18}$$

les ψ_α étant obtenues par la transformation unitaire des φ_i satisfaisant la condition de symétrie (ce qui était implicite dans les raisonnements précédents) :

$$\boxed{(\psi_\alpha|\hat{U}^{LDA}[|\psi_\alpha|^2] - \hat{U}^{LDA}[|\psi_\beta|^2]|\psi_\beta) = 0} \tag{3.19}$$

Nous voyons que $\hat{U}^{GS}$ est local, comme attendu (il ne dépend que de $\mathbf{r}$). La condition de symétrie permet de minimiser l'énergie associée dans l'espace des transformations unitaires. Cependant, comme $\hat{U}^{GS}$ est hermitique dans tout l'espace de Hilbert, il conservera naturellement l'orthonormalisation, et en conséquence la condition de symétrie n'est plus cruciale sous ce rapport. Cela constitue une différence majeure avec "2 sets SIC" où cette condition est nécessaire pour assurer l'hermiticité dans le sous-espace occupé (seulement).

Comme, en raison de la forte localisation spatiale des ψ_α, "Generalized OEP-SIC" est une excellente approximation locale du potentiel non-local $\hat{U}^{SIC}$ (2.7), et que $\hat{U}^{GS}$ est une très bonne approximation de "Generalized OEP-SIC", nous concluons qu'il doit également être une très bonne approximation locale de $\hat{U}^{SIC}$ - nous vérifierons cela numériquement dans le chapitre 4. Pour appuyer ce point, nous pouvons raisonner directement sur $\hat{U}^{SIC}$, en partant de sa forme en représentation $\{\mathbf{r}\}$:

$$(\mathbf{r}|\hat{U}^{SIC}|\mathbf{r}') = \sum_\alpha \hat{U}^{LDA}[|\psi_\alpha|^2](\mathbf{r})\psi_\alpha^*(\mathbf{r})\psi_\alpha(\mathbf{r}') \tag{3.20}$$

La forte localisation spatiale des orbitales ψ_α permet de déduire que $\psi_\alpha^*(\mathbf{r})\psi_\alpha(\mathbf{r}')$ doit rester relativement proche de $|\psi_\alpha(\mathbf{r})|^2\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$, à la dimension d'une densité près (car $\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ a la dimension d'une densité), comme déjà remarqué au §2.3.3. L'hypothèse la plus simple est de supposer $\psi_\alpha^*(\mathbf{r})\psi_\alpha(\mathbf{r}') \approx |\psi_\alpha(\mathbf{r})|^2\frac{\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}{\rho(\mathbf{r})}$. En reportant dans (3.20), nous obtenons $(\mathbf{r}|\hat{U}^{SIC}|\mathbf{r}') \approx (\mathbf{r}|\hat{U}^{GS}|\mathbf{r}')\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ et donc $(\mathbf{r}|\hat{U}^{SIC}|\varphi_i) \approx (\mathbf{r}|\hat{U}^{GS}|\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r})$. Voici une manière de retrouver "à la main" l'approximation GS et de mieux comprendre son origine.

Quelques mots sur l'approximation "Generalized SIC-KLI".

En raison de la forte localisation spatiale des ψ_α, V_K doit généralement rester très faible, donc négligeable pour le calcul de la majorité des observables. Mais pour cette observable très sensible qu'est la polarisation, le terme KLI peut prendre de l'importance [14, 15, 75] - nous le constaterons numériquement au §4.2. Discutons donc quelques instants de l'approximation KLI découlant de "Generalized OEP-SIC", que nous appellerons "Generalized SIC-KLI". Cela est utile car, bien que l'approximation GS devrait, dans la majorité des cas, être très satisfaisante, nous verrons au chapitre 4 que pour une observable particulièrement sensible, la polarisabilité, il faut parfois aller au-delà. Nous avons vu précédemment que la forme de la correction KLI émergeant des équations "Generalized OEP-SIC" est donnée par (3.11). L'usage de la localisation des ψ_α permet dans un premier temps de la simplifier en

$$V_\mathrm{K}^{approx} = \frac{1}{\rho}\sum_\alpha \left(\sum_i |v_{i\alpha}^*\varphi_i|^2\right)(\psi_\alpha|U_{approx}^{SIC} - U^{LDA}[|\psi_\alpha|^2]|\psi_\alpha). \tag{3.21}$$

car les recouvrements entre ψ_α et $\psi_{\beta\neq\alpha}$ doivent rester très faibles. Nous ne négligeons plus les fluctuations de $U^{SIC}_{approx}|\psi_\alpha)$ autour de $U^{LDA}[|\psi_\alpha|^2]|\psi_\alpha)$, comme précédemment pour l'approximation GS, même si ces dernières doivent rester petites. Nous gardons donc le terme $(\psi_\alpha|U^{SIC}_{approx} - U^{LDA}[|\psi_\alpha|^2]|\psi_\alpha)$. En remarquant que

$$\begin{aligned}\sum_i |v^*_{i\alpha}\varphi_i|^2 &= |\sum_i v^*_{i\alpha}\varphi_i|^2 - \sum_{i\neq j}(v^*_{i\alpha}\varphi_i)(v^*_{j\alpha}\varphi_j)^* \\ &= |\psi_\alpha|^2 - \sum_{i\neq j} v^*_{i\alpha}v_{j\alpha}\varphi_i\varphi^*_j \end{aligned} \tag{3.22}$$

et en reportant dans (3.21), nous obtenons

$$\frac{1}{\rho}\Big(\sum_i A_{ii} + \sum_{\substack{i,j\\ i\neq j}} A_{ij}\Big) = \frac{1}{\rho}\sum_\alpha |\psi_\alpha|^2(\psi_\alpha|U^{SIC}_{approx} - U^{LDA}[|\psi_\alpha|^2]|\psi_\alpha)$$

où

$$A_{ij} = \varphi_i\varphi^*_j\sum_\alpha v^*_{i\alpha}v_{j\alpha}(\psi_\alpha|U^{SIC}_{approx} - U^{LDA}[|\psi_\alpha|^2]|\psi_\alpha) \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{\rho}\sum_i A_{ii} = V_{\mathrm{K}}^{approx} \tag{3.23}$$

Nous en déduisons que

$$V_{\mathrm{K}}^{approx} \approx \frac{1}{\rho}\sum_\alpha |\psi_\alpha|^2(\psi_\alpha|U^{SIC}_{approx} - U^{LDA}[|\psi_\alpha|^2]|\psi_\alpha) \tag{3.24}$$

si pour $i \neq j$, $|A_{ij}| \ll |A_{ii}|$. En ajoutant le potentiel GS $(U^{GS} + V_{\mathrm{K}}^{approx})$, nous retrouvons la forme introduite *ad-hoc* dans [75, 76, 77] (le rôle de la condition de symétrie n'ayant pas été compris dans ces papiers).

Le domaine de validité de l'hypothèse $i \neq j : |A_{ij}| \ll |A_{ii}|$ est flou, même si l'on peut imaginer qu'il concerne plutôt des systèmes spatialement très symétriques [1]. Il n'est donc pas clair que l'approximation (3.24) produise une amélioration systématique (pour des systèmes spatialement très asymétriques par exemple). Néanmoins, Körzdörfer *et al* [56] ont montré numériquement sur divers systèmes que la forme (3.24) donnait des résultats tout à fait convenables concernant les énergies. Mais cette observable n'est que très peu sensible à la correction KLI dans le cadre du formalisme "Generalized OEP-SIC". Concernant les polarisabilités, observable beaucoup plus sensible, Pemmaraju *et al* [75] ont montré numériquement que la forme (3.24) donnait des résultats tout à fait convenables sur les chaînes d'Hydrogène, systèmes spatialement très symétriques. Il reste à étudier si les polarisabilités demeurent bien décrites pour des systèmes moins symétriques. Sinon, il sera nécessaire de se rabattre sur les forme (3.21) ou (3.11) qui sont mieux fondées.

[1] Nous pouvons remarquer que si $(\psi_\alpha|U^{SIC}_{approx} - U^{LDA}[|\psi_\alpha|^2]|\psi_\alpha) \approx (\psi_{\beta\neq\alpha}|U^{SIC}_{approx} - U^{LDA}[|\psi_{\beta\neq\alpha}|^2]|\psi_{\beta\neq\alpha})$, comme $\sum_\alpha v^*_{i\alpha}v_{j\alpha} = \delta_{ij}$ (car $\hat{v}$ est une transformation unitaire (1.14)), nous avons pour $i \neq j : A_{ij} \approx 0$. Là encore, le domaine de validité de cette hypothèse est flou mais semble plus raisonnable pour des systèmes spatialement très symétriques.

Voila comment la recherche d'un formalisme SIC dépendant du temps cohérent nous a mené au formalisme "Generalized OEP-SIC" stationnaire et à ses approximations, qui conservent la caractéristique de localisation spatiale associée à SIC via le double jeu d'orbitales, répondant ainsi à une question jusqu'ici ouverte. Généralisons ces considérations au cas dépendant du temps, qui est celui qui nous intéresse vraiment. Le raisonnement est le même, mais l'apparition d'effets de mémoire ne garantit pas une similitude avec le résultat stationnaire.

3.2 Formalisme dépendant du temps.

Nous donnons tout d'abord un bref récapitulatif du formalisme TD-OEP présenté au §1.3.2. Il s'agit de stationnariser l'action SIC en imposant aux $\{\varphi_i\}$ de satisfaire une équation de type Kohn-Sham dépendant du temps (où le potentiel est local)

$$\left(\hat{h}^{LDA} - U^{TDSIC}_{approx}(\mathbf{r}, t)\right)\varphi_i(\mathbf{r}, t) = i\hbar\partial_t\varphi_i(\mathbf{r}, t) \tag{3.25}$$

L'équation TD-OEP permettant de définir U^{TDSIC}_{approx} s'écrit

$$\sum_i \int_{-\infty}^{t_1} dt' \int d\mathbf{r}' \left(U^{TDSIC}_{approx}(\mathbf{r}', t') - v_i^*(\mathbf{r}', t')\right) K_i(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t')\varphi_i^*(\mathbf{r}', t')\varphi_i(\mathbf{r}, t) + c.c. = 0 \tag{3.26}$$

où $K_i(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t')$ est donné par (1.63) et où :

$$v_i(\mathbf{r}, t) = -\frac{1}{\varphi_i(\mathbf{r}, t)}\frac{\delta}{\delta\varphi_i^*(\mathbf{r}, t)}\int_{-\infty}^{t_1} dt E^{SIC}(t) + \frac{1}{\varphi_i(\mathbf{r}, t)}(\mathbf{r}|\hat{h}^{LDA}(t)|\varphi_i(t)). \tag{3.27}$$

est la seule quantité dépendant explicitement de la forme choisie pour l'énergie SIC. L'équation (3.26) peut se ré-écrire de manière parfaitement équivalente sous la forme (les dépendances en $\mathbf{r}, t$ sont implicites lorsque cela ne prête pas à confusion) :

$$U^{TDSIC}_{approx} = \Re e\{V_S + V_K + V_C\} - \Im m\{V_{TD1} + V_{TD2}\} \tag{3.28}$$

où V_S, V_K, V_C s'expriment comme en (3.5)-(3.7) et :

$$V_{TD1} = \frac{1}{\rho}\sum_i \frac{\nabla^2|\varphi_i|^2}{4}\int_{-\infty}^{t} dt'(\varphi_i(t')|v_i(t')|\varphi_i(t')) \tag{3.29}$$

$$V_{TD2} = \frac{1}{\rho}\sum_i \left(|\varphi_i|^2\frac{\partial p_i}{\partial t} + \mathbf{J}_i.\nabla p_i\right) \tag{3.30}$$

$$p_i(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\varphi_i^*(\mathbf{r}, t)}\int_{-\infty}^{t_1} dt' \int d\mathbf{r}' \left(U^{TDSIC}_{approx}(\mathbf{r}', t') - v_i^*(\mathbf{r}', t')\right)\varphi_i^*(\mathbf{r}', t')K_i(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') \tag{3.31}$$

"Generalized OEP-SIC".

Nous proposons donc d'introduire dans les équations précédentes l'énergie SIC exprimée à partir des ψ_α (2.2) obtenues par la transformation unitaire particulière des φ_i qui satisfait la condition de symétrie (2.11). Cela revient simplement à remplacer $E^{SIC}(t)$ par $E^{SIC}[\{|\psi_\alpha|^2\}](t)$ (2.2) dans les équations TDOEP générales présentées au §1.3.2. v_i étant la seule quantité dépendant explicitement de la forme utilisée pour l'énergie SIC, il suffit de calculer (3.27). Nous obtenons le même résultat que (3.9), à la dépendance en temps près. La forme (3.9) pour v_i doit maintenant être reportée dans (3.26) pour obtenir l'équation de base du formalisme OEP dynamique appliqué à "2 sets SIC". Cette équation peut être ré-écrite de manière parfaitement équivalente en reportant (3.9) dans (3.5)-(3.7), (3.31)-(3.30) et (3.28). Nous obtenons :

$$U_{approx}^{TDSIC} = \Re e\{V_S + V_K + V_C\} - \Im m\{V_{TD1} + V_{TD2}\} \tag{3.32}$$

Nous appellerons ce formalisme "Generalized TDOEP-SIC" par la suite. Pour les mêmes raisons que dans le cas stationnaire, il s'agit a priori d'une bonne approximation locale du potentiel "2 sets TDSIC" (2.7). Quelques manipulations avec les transformations unitaires (1.14) nous permettent d'écrire :

$$V_S = \sum_\alpha \frac{|\psi_\alpha|^2}{\rho} U^{LDA}[|\psi_\alpha|^2] \quad \in \Re e \tag{3.33}$$

$$V_K = \frac{1}{\rho}\sum_{\alpha,\beta}\Big(\sum_i |\varphi_i|^2 v_{i\alpha}^* v_{i\beta}\Big)(\psi_\beta|U_{approx}^{TDSIC} - U^{LDA}[|\psi_\alpha|^2]|\psi_\alpha) \tag{3.34}$$

$$p_i(\mathbf{r}t) = \frac{1}{\varphi_i^*(\mathbf{r}t)}\sum_\alpha v_{i\alpha}(t)\int_{-\infty}^{t_1} dt' \int d\mathbf{r}'\Big(U_{approx}^{TDSIC}(\mathbf{r}'t') - U^{LDA}[|\psi_\alpha|^2](\mathbf{r}'t')\Big)\psi_\alpha^*(\mathbf{r}'t')K_i(\mathbf{r}t;\mathbf{r}'t') \tag{3.35}$$

$$\begin{aligned}(\varphi_i|v_i|\varphi_i) &= \sum_{\alpha,\beta} v_{i\beta}v_{i\alpha}^*(\psi_\beta|U^{LDA}[|\psi_\alpha|^2]|\psi_\alpha) = \sum_{\alpha,\beta} v_{i\alpha}v_{i\beta}^*(\psi_\alpha|U^{LDA}[|\psi_\alpha|^2]|\psi_\beta) \\ &= (\varphi_i|v_i|\varphi_i)^*\end{aligned} \tag{3.36}$$

La relation (3.36) implique $\Im m\{(\varphi_i|v_i|\varphi_i)\} = 0 \Rightarrow \Im m\{V_{TD1}\} = 0$ selon (3.29), ce qui permet de supprimer ce terme dans l'équation "Generalized TDOEP-SIC" (3.32).

Approximation "Generalized SIC-Slater" résultante.

Voyons maintenant si, comme dans le cas stationnaire, l'exploitation de la localisation spatiale des ψ_α permet de simplifier encore les choses. Le fait que les ψ_α restent toujours spatialement localisées traduit qu'à tout t, en chaque point $\mathbf{r}$ de l'espace essentiellement une seule orbitale ψ_α domine, donc que les recouvrements entre ψ_α et $\psi_{\beta\neq\alpha}$ sont faibles et que $F_\alpha^{GS} \approx 0$, où nous avons introduit la notation (3.15). Prenant cela en compte, si nous posons :

$$U_{approx}^{TDSIC} \approx V_S = \sum_\alpha \frac{|\psi_\alpha|^2}{\rho} U^{LDA}[|\psi_\alpha|^2] \tag{3.37}$$

et que nous reportons dans (3.34) et (3.35), la localisation spatiale ($F_\alpha^{GS} \approx 0$) impose :

$$V_K = -\frac{1}{\rho}\sum_{\alpha,\beta}\left(\sum_i |\varphi_i|^2 v_{i\alpha}^* v_{i\beta}\right)\int d\mathbf{r} F_\alpha^{GS}(\mathbf{r},t)\psi_\beta^*(\mathbf{r},t)$$
$$\Rightarrow V_K \approx 0$$
$$p_i(\mathbf{r}t) = -\frac{1}{\varphi_i^*(\mathbf{r}t)}\sum_\alpha v_{i\alpha}\int_{-\infty}^{t_1} dt' \int d\mathbf{r}' F_\alpha^{GS*}(\mathbf{r}'t')K_i(\mathbf{r}t;\mathbf{r}'t')$$
$$\Rightarrow p_i \approx 0 \Rightarrow V_C \approx 0 \ \ \& \ \ V_{TD2} \approx 0$$

ce qui est parfaitement cohérent. Ainsi, le potentiel (3.37) est a priori une très bonne approximation du potentiel "Generalized TDOEP-SIC". Nous voyons qu'il a la même forme que le potentiel GS obtenu dans le cas stationnaire et qu'il ne contient pas explicitement des effets de mémoire (pas d'intégrale temporelle). C'est encore une fois la localisation spatiale qui permet cela, car elle implique $p_i \approx 0$ et $V_{TD2} \approx 0$ (en plus de $V_K \approx 0$), qui sont les seules quantités apparaissant dans l'équation "Generalized TDOEP-SIC" contenant explicitement des effets de mémoire. Au final, nous devons donc résoudre :

$$\boxed{\left(\hat{h}^{LDA} - \hat{U}^{GS}\right)|\varphi_i) = i\hbar\partial_t|\varphi_i)} \tag{3.38}$$

avec le potentiel GS :

$$\boxed{\hat{U}^{GS} = \sum_\alpha \frac{|\psi_\alpha|^2}{\rho}\hat{U}^{LDA}[|\psi_\alpha|^2]} \tag{3.39}$$

les ψ_α étant obtenues à tout t par la transformation unitaire des φ_i qui satisfait à la condition de symétrie :

$$\boxed{\forall t : (\psi_\alpha|\hat{U}^{LDA}[|\psi_\alpha|^2] - \hat{U}^{LDA}[|\psi_\beta|^2]|\psi_\beta) = 0} \tag{3.40}$$

La propagation de ce formalisme ne pose pas de problème numériquement parlant. Nous utilisons la méthode exposée page 51 ($\hat{h}^{SIC}$ y étant remplacé par $\hat{h}^{GS} = \hat{h}^{LDA} - \hat{U}^{GS}$).

Pour les mêmes raisons que dans le cas stationnaire, il s'agit a priori d'une approximation locale pertinente du potentiel "2 sets TDSIC" (2.7). Elle conserve la caractéristique de localisation spatiale associée à SIC via le double jeu d'orbitales. D'autre part, comme $\hat{U}^{GS}$ est hermitique dans tout l'espace de Hilbert, il conservera naturellement l'orthonormalisation, et en conséquence la condition de symétrie n'est plus cruciale sous ce rapport. Cela constitue une différence majeure avec "2 sets TDSIC" où cette condition est nécessaire pour assurer l'hermiticité dans le sous-espace occupé (seulement). Cela laisse présager qu'il sera peut-être possible, dans le cadre du formalisme GS, de faire une approximation supplémentaire qui consisterait à affaiblir la condition de symétrie en la remplaçant par une autre condition de localisation qui serait plus avantageuse numériquement, sans détruire la conservation de l'orthonormalisation, ce qui n'est pas possible dans le cadre du formalisme "2 sets SIC".

Maintenant, ce nouveau formalisme est-il cohérent pour l'étude de processus dynamiques comme l'irradiation ? Car même si l'approximation TDGS est de bonne qualité en raison de

la localisation spatiale des ψ_α et conserve l'orthonormalisation, elle ne peut pas être obtenue directement à partir d'un principe variationnel. L'effet est que l'énergie totale (2.2) ne sera pas parfaitement conservée (dans le cas où v_{ext} n'est pas explicitement dépendant du temps) et le théorème de force nulle pas parfaitement vérifié. Nous avons montré au §1.3.2 que les approximations SIC-KLI/Slater traditionnelles peuvent violer fortement ces lois de conservation, ce qui peut fausser dramatiquement la qualité des prédictions physiques. Voyons si le comportement de GS est plus raisonnable à ce propos. Il est important d'étudier ce point, car bien que nous disposions du formalisme SIC "exact" et que nous sachions le propager, il reste très coûteux numériquement dès lors que nous l'appliquons à des systèmes électroniques complexes, tels que les molécules organiques. Son approximation locale la plus pertinente, "Generalized OEP-SIC" ne résout pas ce problème ; elle est même certainement plus coûteuse car elle demande de résoudre à tout temps une équation intégrale (en temps et dans l'espace). L'intérêt pratique de ce formalisme résulte donc essentiellement dans les approximations beaucoup moins coûteuses qui peuvent en découler, telles que GS, qui émerge naturellement. Leur pertinence doit être étudiée à la lumière des lois de conservation.

3.3 Approximation "Generalized SIC-Slater" et lois de conservation.

3.3.1 Conservation de l'énergie.

Dans le cadre de l'approximation TDGS, les orbitales sont propagées selon ($\hat{U}^{GS}$ étant défini par (3.39))

$$\begin{aligned} &i\hbar\partial_t|\varphi_i(t)) = \hat{h}^{GS}|\varphi_i(t)) \\ &\hat{h}^{GS}(t) = \hat{h}^{LDA}(t) - \hat{U}^{GS}(t) \end{aligned} \tag{3.41}$$

et l'énergie associée est l'énergie SIC $E_{SIC}[\{|\psi_\alpha|^2\}]$ (2.2), pour laquelle nous avons la relation ($\hat{U}^{SIC}$ étant défini par (2.7))

$$\begin{aligned} &\frac{\delta}{\delta\varphi_i^*(\mathbf{r},t')}E_{SIC}[\{|\psi_\alpha|^2\}](t) = (\mathbf{r}|\hat{h}^{SIC}(t')|\varphi_i(t')) \times \delta(t-t') \\ &\hat{h}^{SIC}(t) = \hat{h}^{LDA}(t) - \hat{U}^{SIC}(t) \end{aligned} \tag{3.42}$$

Comme seul v_{ext} peut contenir une dépendance explicite en temps, nous avons :

$$\begin{aligned} &\partial_t E_{SIC}[\{|\psi_\alpha|^2\}](t) - \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r},t)\partial_t v_{ext}(\mathbf{r},t) \\ &= \sum_i \int \mathrm{d}t' \int \mathrm{d}\mathbf{r}\partial_t\varphi_i^*(\mathbf{r},t')\frac{\delta}{\delta\varphi_i^*(\mathbf{r},t')}E^{\mathrm{SIC}}[\{|\psi_\alpha|^2\}](t) + \mathrm{c.c.} \\ &= \sum_i \int \mathrm{d}t' \big(\partial_t\varphi_i(t')\big|\hat{h}^{\mathrm{SIC}}(t')\varphi_i(t')\big) \times \delta(t-t') + \mathrm{c.c.} \\ &= \frac{i}{\hbar}\sum_i \big(\hat{h}^{\mathrm{GS}}(t)\varphi_i(t)\big|\hat{h}^{\mathrm{SIC}}(t)\varphi_i(t)\big) - \frac{i}{\hbar}\sum_i \big(\hat{h}^{\mathrm{SIC}}(t)\varphi_i(t)\big|\hat{h}^{\mathrm{GS}}(t)\varphi_i(t)\big) \end{aligned}$$

$$= \frac{2}{\hbar}\Im m\Big\{ \sum_i (\frac{\mathbf{p}^2}{2m}\varphi_i | \hat{U}^{\mathrm{SIC}}\varphi_i) - \sum_i (\frac{\mathbf{p}^2}{2m}\varphi_i | \hat{U}^{\mathrm{GS}}\varphi_i) \Big\}$$
$$= \frac{2}{\hbar}\Im m\Big\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\int d\mathbf{r} \sum_\alpha U^{LDA}[|\psi_\alpha|^2]\psi_\alpha \Delta\psi_\alpha^* + \frac{\hbar^2}{2m}\int d\mathbf{r} \sum_\beta \frac{|\psi_\beta|^2}{\rho} U^{LDA}[|\psi_\beta|^2] \sum_i \varphi_i \Delta\varphi_i^* \Big\}$$
$$= \frac{\hbar}{m}\Im m\Big\{ -\int d\mathbf{r} \sum_\alpha U^{LDA}[|\psi_\alpha|^2]\psi_\alpha \Delta\psi_\alpha^* + \int d\mathbf{r} \sum_\beta \frac{|\psi_\beta|^2}{\rho} U^{LDA}[|\psi_\beta|^2] \sum_\alpha \psi_\alpha \Delta\psi_\alpha^* \Big\}$$

Nous obtenons au final la variation temporelle de l'énergie SIC (2.2) dans le cadre d'une propagation GS :

$$\partial_t E_{SIC}[\{|\psi_\alpha|^2\}] = \int d\mathbf{r}\rho\partial_t v_{ext} - \frac{\hbar}{m}\Im m\{\Delta E^{GS}\}$$
$$\Delta E^{GS}(t) = \sum_\alpha \int d\mathbf{r} F_\alpha^{GS}(\mathbf{r}, t)\Delta\psi_\alpha^*(\mathbf{r}, t) \tag{3.43}$$

où nous avons introduit la notation (3.15). Comme la localisation spatiale des ψ_α impose $\forall t$: $F_\alpha^{GS}(\mathbf{r}, t) \approx 0$, nous voyons que nous avons $\Delta E^{GS}(t) \approx 0$ et donc, dans le cas où v_{ext} ne dépend pas explicitement du temps ($\partial_t v_{ext} = 0$), $\partial_t E_{SIC}[\{|\psi_\alpha|^2\}] \approx 0$, c'est-à-dire que la conservation de l'énergie est approximativement vérifiée.

Comparons à une propagation SIC-Slater traditionnelle. Nous pouvons montrer de la même manière que la violation de l'énergie totale $E_{SIC}[\{|\varphi_i|^2\}]$ associée (1.35) est donnée par une formule similaire à (3.43), mais avec :

$$\Delta E^{Slater}(t) = \sum_i \int d\mathbf{r} F_i^S(\mathbf{r}, t)\Delta\varphi_i^*(\mathbf{r}, t). \tag{3.44}$$

où nous avons introduit la notation (1.58). Nous voyons que, même dans le cas où v_{ext} ne dépend pas explicitement du temps, la variation $\Delta E^{Slater}(t)$ ne pourra être faible que si $F_i^S \approx 0$, c'est-à-dire si les φ_i restent très délocalisées ou très localisées. Mais ces orbitales étant celles associées aux électrons du système, elles n'ont dans le cas général, et d'autant plus dans les processus dynamiques, aucune raison de rester très délocalisées ou très localisées. Ainsi, l'approximation SIC-Slater traditionnelle peut violer fortement la conservation de l'énergie et il en est de même pour l'approximation SIC-KLI traditionnelle.

Nous concluons que TDGS violera beaucoup moins la conservation de l'énergie que SIC-Slater/KLI (toujours en raison de la forte localisation spatiale des orbitales ψ_α).

3.3.2 Théorème de force nulle.

Rappelons que le théorème de force nulle (ZFT) démontre qu'une variation temporelle de l'impulsion totale ne peut être provoquée que par la présence d'un potentiel extérieur [66, 67, 36] : $\partial_t < \mathbf{P} >= -\int \mathrm{d}\mathbf{r}\rho\nabla v_{ext}$. Cela traduit le fait que l'interaction électron-électron est invariante par translation et ne peut en conséquence pas produire de force "nette" sur le système, en accord avec la troisième loi de Newton, comme discuté au §2.2.2. Seul le potentiel v_{ext} brise l'invariance par translation et peut provoquer un changement de l'impulsion totale. Notons qu'en plus des

considérations sur la translation, le caractère variationnel d'un formalisme approximatif intervient dans la démonstration du ZFT, cf. note 4 en bas de page 54.

Par commodité pour la suite, ré-écrivons l'équation de propagation TDGS (3.38)

$$\left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \hat{U}_{mf}^{\mathrm{GS}}\right)|\varphi_i) = \mathrm{i}\hbar\partial_t|\varphi_i) \tag{3.45}$$

$$\hat{U}_{mf}^{GS} = \hat{v}_{ext} + \hat{U}^{LDA} - \hat{U}^{GS} \tag{3.46}$$

où $\hat{U}_{mf}^{\mathrm{GS}}$ est le potentiel GS total. De la même manière qu'au §2.2.2, nous montrons que la variation temporelle de l'impulsion totale s'écrit

$$\begin{aligned}\partial_t \sum_i (\varphi_i|\mathbf{p}|\varphi_i) &= \sum_i \int \mathrm{d}\mathbf{r}\Big((\mathbf{r}|\hat{U}_{mf}^{\mathrm{GS}}|\varphi_i)^*\nabla\varphi_i(\mathbf{r}) + (\mathbf{r}|\hat{U}_{mf}^{\mathrm{GS}}|\varphi_i)\nabla\varphi_i^*(\mathbf{r})\Big) \\ &= \int \mathrm{d}\mathbf{r} v_{ext}\nabla\rho + \int \mathrm{d}\mathbf{r} U^{LDA}[\rho]\nabla\rho - \int \mathrm{d}\mathbf{r}\sum_\alpha \frac{|\psi_\alpha|^2}{\rho} U^{\mathrm{LDA}}[|\psi_\alpha|^2]\nabla\rho\end{aligned} \tag{3.47}$$

En ajoutant $\sum_\alpha \int d\mathbf{r} U_{LDA}[|\psi_\alpha|^2]\nabla|\psi_\alpha|^2$ (qui est nul d'après (2.20)), nous obtenons (après une intégration par parties triviale)

$$\begin{aligned}\partial_t \sum_i (\varphi_i|\mathbf{p}|\varphi_i) &= -\int \mathrm{d}\mathbf{r}\rho\nabla v_{ext} - 2\Re e\{\Delta\mathbf{P}^{GS}\} \\ \Delta\mathbf{P}^{GS}(t) &= \sum_\alpha \int d\mathbf{r} F_\alpha^{GS}(\mathbf{r},t)\nabla\psi_\alpha^*(\mathbf{r},t)\end{aligned} \tag{3.48}$$

où nous avons introduit la notation (3.15). Notons que c'est le caractère non-variationnel de TDGS qui lui interdit de satisfaire parfaitement le ZFT. Mais comme la localisation spatiale des ψ_α impose $\forall t$: $F_\alpha^{GS}(\mathbf{r},t) \approx 0$, nous voyons que nous avons $\Delta\mathbf{P}^{GS}(t) \approx 0$, c'est-à-dire que le ZFT est approximativement vérifié.

Comparons à une propagation SIC-Slater traditionnelle. Nous pouvons montrer de la même manière que la violation du ZFT associée est donnée par une équation du type (3.48), mais avec :

$$\Delta\mathbf{P}^{Slater}(t) = \sum_i \int d\mathbf{r} F_i^S(\mathbf{r},t)\nabla\varphi_i^*(\mathbf{r},t) \tag{3.49}$$

Nous avons souligné que $\Delta\mathbf{P}^{Slater}(t) \approx 0$ seulement si les orbitales mono-électroniques φ_i restent soit très localisées, soit très délocalisées (car alors $F_i^S \approx 0$). Mais dans le cas dépendant du temps, en particulier lors d'une irradiation, les électrons (les φ_i) ne resteront jamais dans ces configurations extrêmes, et en conséquence une propagation SIC-Slater pourra fortement violer le ZFT ; il en est de même pour une propagation SIC-KLI.

Nous déduisons qu'une propagation GS violera beaucoup moins le ZFT que SIC-Slater/KLI, conséquence de la forte localisation spatiale des orbitales ψ_α.

En conclusion, GS devrait représenter une nette amélioration aux approximations du formalisme TD-OEP utilisées jusqu'ici (SIC-KLI/Slater). Il permet une bien meilleure vérification

des lois de conservation (conservation de l'énergie et ZFT). Néanmoins, toutes les variations d'énergie, aussi infimes soient-elles, se cumulent. La violation des lois de conservation finira donc toujours par apparaître au bout d'un temps plus ou moins long (en général bien plus long pour GS que pour SIC-KLI/Slater). L'étude de la pertinence de GS revient donc à une question d'échelle de temps : GS satisfera-t-il les lois de conservation sur une échelle de temps suffisante pour étudier la physique ? Nous répondrons à cette question dans la partie résultats numériques (chapitre 4).

3.4 Premières considérations sur l'intérêt de ce formalisme.

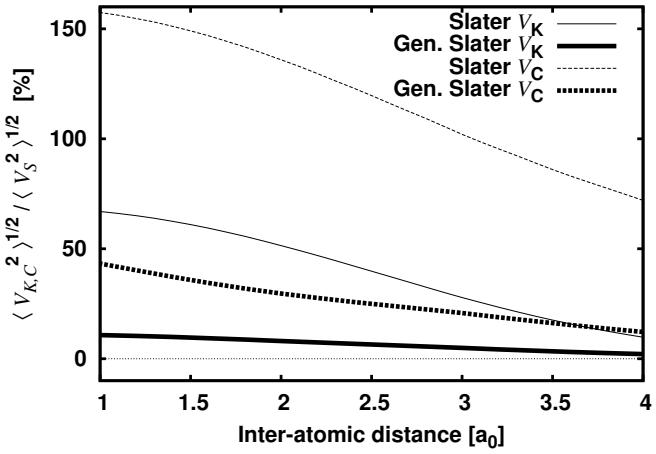

Figure 3.1 - *Résultat de calculs stationnaires effectués sur le modèle 1D, pour une molécule diatomique composée de deux électrons sans spin. Valeurs relatives des variances des potentiels V_C et V_K par rapport à celle du potentiel Slater V_S, dans l'approximation SIC-Slater traditionnelle et dans l'approximation Generalized SIC-Slater.*

Nous avons vu que l'approximation SIC-Slater/KLI traditionnelle suppose que les orbitales diagonales φ_i sont très localisées ou très délocalisées. Comme cela n'est généralement pas le cas, le potentiel V_C correspondant n'est pas négligeable, et ces approximations ne sont généralement pas de bonnes approximations du formalisme OEP-SIC traditionnel complet présenté au §1.3, incapables de reproduire la localisation spatiale associée à SIC. Cette sensibilité au potentiel V_C n'a plus lieu d'être dans le cadre du formalisme "Generalized OEP-SIC" et l'approximation GS en découle naturellement. Il s'agit a priori d'une excellente approximation du potentiel "Generalized OEP-SIC", car pour l'obtenir nous n'avons utilisé que la localisation spatiale des ψ_α, qui est toujours vérifiée, et qui impose que les potentiels V_K et V_C correspondant sont négligeables. C'est ce que représente la figure 3.1, obtenue avec notre modèle 1D (décrit au §4.1.1) appliqué à une molécule diatomique, dans le cas stationnaire. Sont représentées les variances des potentiels V_C et V_K par rapport à celle du potentiel Slater V_S pour les formalismes "Generalized OEP-SIC" et OEP-SIC traditionnel (et non les valeurs moyennes car elles sont extrêmement faibles en raison du comportement oscillatoire de p_i : $(\varphi_i|p_i|\varphi_i) = 0$). Nous voyons les limites de l'approximation SIC-KLI(/Slater) traditionnelle, qui néglige les potentiels V_C (et V_K) alors que leurs variances

peuvent prendre des valeurs très importantes (d'autant plus que la distance inter-atomique est petite). Par contre, dans l'approximation GS, ces variances gardent des valeurs très faibles, montrant que ces potentiels sont négligeables.

Remarquons encore que, d'après la figure 3.1, V_C a toujours une contribution bien plus importante que V_K, c'est-à-dire que V_C est moins négligeable que V_K. Cela se comprend car c'est ce dernier potentiel qui permet de simuler la non-localité par ses termes en gradients. Ainsi, si l'approximation de Slater ne parvient pas à décrire correctement une observable, il y a peu de chances que l'ajout du terme KLI y parvienne. Cela est d'autant plus vrai dans le cadre du formalisme "Generalized OEP-SIC", car le V_K correspondant est quasi-nul.

La qualité de l'approximation GS stationnaire sera testée dans le chapitre suivant sur des observables que les approximations SIC-Slater/KLI traditionnelles ne parviennent généralement pas à décrire correctement : les surfaces d'énergie potentielle et les polarisabilités. Nous pourrons ainsi constater le gain produit.

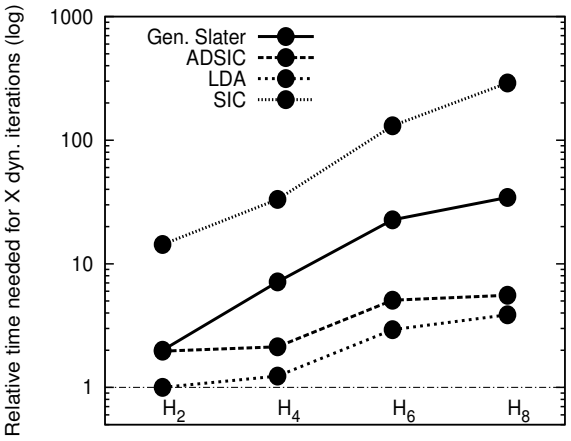

Figure 3.2 - *Gain de temps d'une propagation GS par-rapport à une propagation "2 sets SIC"; calculs réalisés sur des chaînes d'hydrogène.*

La violation des lois de conservation de SIC-KLI/Slater traditionnels n'a pas vraiment été discutée dans la littérature, peut-être parce que leur application aux processus dynamiques n'a été faite que dans le régime linéaire et pour des temps courts, atténuant les effets de la violation des lois de conservation. Pour la description de l'irradiation donnant lieu à de l'émission électronique, phénomène hautement non-linéaire, la violation des lois de conservation sera beaucoup plus rapide et aura des effets dramatiques. Nous avons justifié formellement que GS devrait représenter une nette amélioration aux approximations SIC-KLI/Slater traditionnelles. Il vérifiera en général les lois de conservation sur des échelles de temps bien plus longues. Néanmoins, toutes les variations d'énergie, aussi infimes soient-elles, vont se cumuler. La non-conservation de l'énergie et la violation du ZFT finiront donc toujours par apparaître, et ce d'autant plus vite que nous étudierons des phénomènes hautement non-linéaires. A partir d'un certain degré de non-linéarité ou d'un certain temps au-delà duquel nous désirons propager, il sera nécessaire de se rabattre sur le formalisme TDSIC "exact". Ce dernier sera parfaitement cohérent, mais au prix de la coûteuse non-localité. La figure 3.2 montre que le gain de temps produit par une

propagation GS par-rapport à une propagation "2 sets TDSIC" est tout à fait conséquent. Toute la question est donc de savoir jusqu'où l'approximation GS sera cohérente pour la description de phénomènes non-linéaires. Nous analyserons cela sur des données numériques au chapitre suivant.

Conclusion

Dans cette première partie sur les considérations formelles, nous avons vu que, pour l'étude des mécanismes d'irradiation, le formalisme de la TD-DFT est de choix car il est soluble numériquement pour des systèmes composés d'un grand nombre d'électrons et qu'il permet de retrouver (au premier ordre) une interprétation à un électron. Il revient à résoudre une équation de type Kohn-Sham dépendant du temps :

$$\hat{h}|\varphi_i) = i\hbar\partial_t|\varphi_i) \tag{3.50}$$

$\hat{h}$ pouvant s'écrire sous la forme d'une fonctionnelle de ρ, mais qui n'est pas connue de manière exacte. Nous devons donc procéder à des approximations. L'approximation la plus courante est la LDA, car elle peut être obtenue à partir de raisonnements physiques transparents et avec l'introduction d'un minimum de paramètres libres. Mais cette approximation n'étant pas libre d'auto-intéraction coulombienne, elle surestime largement l'émission électronique et ne peut par conséquent généralement pas décrire correctement les processus d'irradiation. Une manière de supprimer l'auto-intéraction est de se placer dans le cadre des méthodes SIC, qui ne nécessitent l'introduction d'aucun paramètre libre supplémentaire, dont la physique est claire, et qui restent proches de l'esprit de la DFT. Il s'agit d'introduire des fonctionnelles dépendant des densités mono-électroniques, ce qui conduit à un hamiltonien non-hermitique si aucune précaution supplémentaire n'est prise. Cela se traduira par la non-conservation de l'orthonormalisation et faussera complètement les prévisions physiques. Il faut donc trouver des manières de restaurer l'orthonormalisation.

- Une manière est d'utiliser le formalisme TD-OEP, qui apparaît comme une approximation du formalisme SIC avec seule contrainte d'orthonormalisation, car une contrainte supplémentaire (la localité du potentiel) a été ajoutée dans le principe variationnel. Les applications actuelles se basent sur l'énergie SIC exprimée en fonction des orbitales de type Kohn-Sham φ_i (1.35), et non des ψ_α (obtenues par transformation unitaire satisfaisant la condition de symétrie (1.41)), qui pourtant minimisent cette énergie dans l'espace des transformations unitaires.

  Dans sa contrepartie stationnaire, le fait de vouloir à la fois minimiser l'énergie SIC et satisfaire une équation de type Kohn-Sham avec le même jeu d'orbitales revient à rechercher un compromis entre localisation spatiale et délocalisation spatiale. Ce compromis est très sensible. Lorsque l'on effectue une résolution exhaustive de ce formalisme, on retrouve la caractéristique de localisation spatiale associée à SIC. Mais dès que l'on néglige le terme V_C (1.51), comme dans les approximations SIC-KLI/Slater, on n'observe soudainement

plus la localisation et certaines observables (surfaces d'énergie potentielle et polarisations) deviennent difficiles à reproduire. Ainsi, la question d'une approximation du formalisme OEP stationnaire qui conserverait la caractéristique de localisation spatiale inhérente à SIC et décrirait correctement ces observables est posée.

Dans le cas dépendant du temps, une résolution TD-OEP complète appliquée à SIC n'a à notre connaissance pas été effectuée jusqu'à présent et serait extrêmement coûteuse sur le plan numérique, entre autres en raison des effets de mémoire. Des résolutions approchées, aux approximations SIC-KLI/Slater traditionnelles, ont été effectuées, mais peuvent violer fortement les lois de conservation, ce qui est discriminatoire pour la description des processus d'irradiation (au delà de la réponse linéaire). Ainsi, la question d'une approximation du formalisme TD-OEP qui satisfasse raisonnablement les lois de conservation est posée.

– Voila ce qui a motivé mon travail de thèse. Le but était de développer un formalisme TD-SIC cohérent résolvant les pathologies précitées. Nous nous sommes orientés vers la généralisation du formalisme "2 sets SIC" au cas dépendant du temps, ce qui n'avait jamais été fait jusqu'ici, et constitue le formalisme SIC "exact" dans le sens où aucune contrainte autre que l'orthonormalisation n'a été imposée pour l'obtenir. Après utilisation du degré de liberté de transformation unitaire, nous avons pu réécrire le résultat sous la forme (3.50). Le potentiel est appliqué à un jeu d'orbitales φ_i, interprétées (au premier ordre) comme des orbitales mono-électroniques, mais doit être calculé à partir d'un second jeu d'orbitales notées ψ_α (obtenues par la transformation unitaire des φ_i satisfaisant la condition de symétrie) et est non-local. Nous avons montré que ce formalisme satisfaisait toutes les lois de conservation et menait à un schéma numérique de propagation clair. Il est donc parfaitement cohérent pour notre propos : la description de l'irradiation. Il s'agit de la première partie de mon travail de thèse.

  Nous avons justifié à l'approximation semi-classique la caractéristique de localisation spatiale des ψ_α et discuté des conséquences séduisantes en résultant, entre autres la faible non-localité du potentiel "2 sets SIC". Cela laisse présager l'existence d'une approximation locale pertinente de ce formalisme, permettant de réduire grandement le coût numérique.

– Pour trouver cette approximation, nous avons appliqué le formalisme (TD-)OEP au résultat obtenu, ce qui mène dans un premier temps au formalime "Generalized OEP-SIC" et à une approximation qui en émerge naturellement, que nous avons baptisé "Generalized SIC-Slater". Elle représente une nette amélioration aux approximations (TD-)OEP présentées ci-dessus (SIC-Slater/KLI), entre autres concernant la satisfaction des lois de conservation et le fait que les approximations faites sont toujours justifiées, car basées sur la localisation spatiale des ψ_α. GS préserve la caractéristique de localisation spatiale inhérente à SIC de par l'introduction du jeu d'orbitales localisées. Le développement de ce formalisme constitue la deuxième partie de mon travail de thèse.

Le tableau 3.1 reprend la forme du hamiltonien $\hat{h}$ apparaissant dans (3.50), pour les méthodes SIC présentées ci-dessus (la condition de symétrie est implicite pour les deux dernières lignes) [2]. La différence de forme des hamiltoniens des formalismes que nous proposons avec les

[2] Nous rappelons que l'approximation AD-SIC peut-être obtenue à partir de l'approximation SIC-Slater en supposant que le système étudié est proche d'un gaz de Fermi. Son avantage est qu'elle peut être directement

Méthode	$\hat{h} =$	Pathologies
LDA	$\hat{h}^{\mathrm{LDA}}[\rho]$	Problème d'auto-intéraction $\Rightarrow$ Ne décrit pas correctement l'ionisation
SIC basique	$\hat{h}^{\mathrm{LDA}}[\rho] - \hat{U}^{\mathrm{LDA}}[\lvert\varphi_i\rvert^2]$	Ne conserve pas l'orthonormalisation
SIC-Slater	$\hat{h}^{\mathrm{LDA}}[\rho] - \sum_j \frac{\lvert\varphi_j\rvert^2}{\rho} \hat{U}^{\mathrm{LDA}}\left[\lvert\varphi_j\rvert^2\right]$	Ne satisfait pas les lois de conservation ; difficultés à décrire les PES et les polarisations
AD-SIC	$\hat{h}^{\mathrm{LDA}}[\rho] - \hat{U}^{\mathrm{LDA}}\left[\frac{\rho}{N}\right]$	Ne décrit pas correctement la dissociation
2 sets SIC	$\hat{h}^{\mathrm{LDA}} - \sum_\alpha \hat{U}^{\mathrm{LDA}}[\lvert\psi_\alpha\rvert^2]\lvert\psi_\alpha)(\psi_\alpha\rvert$	Satisfait toutes les lois de conservation - Formalisme exact (de référence)
Generalized SIC-Slater	$\hat{h}^{\mathrm{LDA}} - \sum_\alpha \frac{\lvert\psi_\alpha\rvert^2}{\rho} \hat{U}^{\mathrm{LDA}}\left[\lvert\psi_\alpha\rvert^2\right]$	Approximation locale la plus pertinente de "2 sets SIC". Comportement ???

Tableau 3.1 - *Expression de $\hat{h}$ dans $\hat{h}\lvert\varphi_i) = i\hbar\partial_t\lvert\varphi_i)$ selon la méthode utilisée - inclusion de "Generalized SIC-Slater" et de "2 sets SIC".*

hamiltoniens utilisés jusqu'ici est évidente. Précisons que les considérations formelles présentées dans cette partie vont au-delà de la correction d'auto-intéraction, et doivent être appliquées à tout formalisme invariant unitaire.

Nous allons maintenant confronter ces formalismes au verdict de la nature par le biais de calculs numériques. Nous les comparerons aux résultats des méthodes LDA ou SIC actuelles présentées au tableau 3.1, pour montrer si amélioration il y a. Cela sera effectué sur des systèmes variés, aux comportements physiques différents, tels des molécules organiques, des agrégats métalliques, des "quantum dots" et des chaînes d'Hydrogène. Nous étudierons dans le cas stationnaire l'amélioration produite par GS et "2 sets SIC" sur des observables difficiles à décrire avec les approximations SIC-Slater/KLI traditionnelles : les surfaces d'énergie potentielle et les polarisations. Puis, dans le cas dépendant du temps, nous testerons les lois de conservation et la description de l'ionisation. Ces calculs numériques constituent la troisième partie de mon travail de thèse.

reformulée à partir d'un principe variationnel et donc satisfera toutes les lois de conservation. D'un autre côté, elle est incapable de décrire correctement la dissociation moléculaire, conséquence des processus d'irradiation.

PARTIE II

RÉSULTATS NUMÉRIQUES

CHAPITRE 4

Le verdict de la nature.

Plan

4.1 Méthode numérique.
- 4.1.1 Modèles.
- 4.1.2 Itérations stationnaires.
- 4.1.3 Propagation dans le temps.

4.2 Polarisabilités et surfaces d'énergie potentielle.
- 4.2.1 Molécule 1D.
- 4.2.2 Chaînes d'Hydrogène.
- 4.2.3 Molécules organiques (chaînes de Carbone).
- 4.2.4 Agrégat métallique.

4.3 Excitation dans le régime linéaire et lois de conservation.
- 4.3.1 Quantum dots.
- 4.3.2 Atome de Carbone (organique).
- 4.3.3 Agrégat metallique.

4.4 Excitation dans le régime non-linéaire et ionisation.
- 4.4.1 Résultats 1D.
- 4.4.2 Agrégat metallique.

Nous commençons par préciser les méthodes numériques que nous utilisons, puis présentons et commentons les résultats obtenus avec les formalismes que nous proposons.

4.1 Méthode numérique.

4.1.1 Modèles.

Nos calculs se basent sur des techniques standard utilisées depuis longtemps [11, 78]. Nous discrétisons l'espace et représentons les orbitales et les champs sur une grille cartésienne. Les dérivées spatiales sont évaluées avec une méthode de "transformation de Fourier rapide".

Modèlisation 3D réaliste.

La fonctionnelle énergie $E_{XC}^{LDA}[\rho]$ que nous employons (dont nous déduisons $U_{XC}^{LDA}[\rho]$) est celle proposée par Perdew et Wang [40]. Le spin est pris en compte (l'inclusion du spin dans les formalismes précédents est directe). Nous utilisons également des pseudo-potentiels afin de réduire le coût numérique en ne traîtant explicitement que les électrons dits de "valence". Disons-en quelques mots.

L'usage de pseudo-potentiels est justifié lorsque, dans un système électronique, certains électrons sont beaucoup plus liés que d'autres. Ces électrons sont appelés électrons de cœur, les électrons restants étant ceux de valence. Les électrons de cœur sont beaucoup moins sensibles à l'environnement moléculaire, sont spatialement beaucoup plus localisés et ne contribuent quasiment pas à l'ionisation dans des processus d'irradiation à énergie relativement faible, ceux qui nous intéressent. Cela permet de les considérer comme "gelés" et de justifier une description conjointe de leur effet sur les électrons de valence avec celui des noyaux atomiques, par l'intermédiaire de potentiels à un corps locaux ou non-locaux [79, 80, 81]. Nous appelons ces potentiels des pseudo-potentiels. Ils simulent donc l'effet des noyaux atomiques et des électrons de cœur, l'ensemble étant appelé les ions, sur les électrons de valence. Leur usage permet de réduire drastiquement le coût numérique du problème à N corps en ne traîtant explicitement plus que les électrons de valence.

Dans le cadre de la DFT, une question se pose : est-il possible de justifier l'introduction de pseudo-potentiels tout en conservant l'usage d'un potentiel fonctionnelle de la densité associée aux électrons de valence seulement (pour la description de l'interaction entre ces électrons seulement) ? U. von Barth *et al* [82] ont pointé les approximations nécessaires et démontré leur cohérence. Il faut remarquer que, dans le cas d'un pseudo-potentiel local (à un corps), il est possible de justifier une DFT pour les électrons de valence par application directe du théorème de Hohenberg-Kohn, car v_{ext} a la forme appropriée pour accueillir ce type de pseudo-potentiel.

Les calculs 3D réalistes présentés ci-après utilisent les pseudo-potentiels suivants :

- Goedecker pour le Carbone (C) [83] ;
- constitués de deux fonctions *erf* [84] pour le Sodium (Na) ;
- Giannozzi pour l'Hydrogène (H) - pour cet élément, le pseudo-potentiel sert simplement à lisser la singularité [85].

L'unité d'énergie utilisée sera essentiellement le Rydberg, noté Ry. 1 Ry d'énergie = 13.6 eV, soit l'énergie d'ionisation de l'atome d'Hydrogène.

Modèle 1D.

Nous avons développé un modèle 1D, son avantage étant non seulement une plus grande sensibilité aux effets d'orthonormalisation, origine des difficultés inhérentes aux méthodes SIC, mais également un coût numérique réduit pour tester les formalismes que nous proposons, tout en conservant raisonnablement les caractéristiques atomiques et moléculaires [86]. S'inspirant de [87], nous supposons que tous les électrons ont le même spin afin de maximiser les effets d'échange et négligeons les corrélations, c'est-à-dire que le résultat Hartree-Fock (où le potentiel d'échange est exact mais non-local) devient le calcul de référence. Comme il existe une DFT dans le sous-ensemble des déterminants de Slater, nous savons qu'il existe un potentiel d'échange

local (à un corps) permettant de reproduire la densité Hartree-Fock, mais nous ne connaissons pas sa forme. Nous appliquons la LDA afin de déduire une forme approximative. Comme dans le cas 3D, cette approximation souffre du problème d'auto-interaction. Nous pourrons donc tester nos formalismes en utilisant le résultat Hartree-Fock comme référence. Il ne s'agit que d'un test préliminaire, car rien n'impose, s'il s'avère satisfaisant, que les tests 3D le seront également (et vice versa). Il devrait néanmoins être un bon indicateur.

Pour l'interaction élémentaire électron-électron, nous utilisons un potentiel coulombien lissé

$$U_C^{smooth}(x,x') = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{\sqrt{(x-x')^2+a}} \quad . \tag{4.1}$$

puis nous construisons la fonctionnelle énergie à l'approximation LDA pour l'échange seulement. Les calculs détaillés sont présentés dans l'Appendice C. Le potentiel d'échange LDA résultant est :

$$U_X^{\mathrm{LDA}}[\rho] = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}y\,\frac{\sin(\frac{2\pi\rho(x)}{\gamma}y)}{y\sqrt{y^2+a}} \quad . \tag{4.2}$$

où γ est la possible dégénérescence du système ; elle est égale à 1 dans les résultats suivants car nous supposons que tous les électrons sont dans le même sous-espace de spin.

Pour l'interaction électron-ion (c'est-à-dire le pseudo-potentiel), nous utilisons également un potentiel coulombien lissé

$$v_{\mathrm{ext}}(x) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{Nz}{\sqrt{(x-R/2)^2+b}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{N(1-z)}{\sqrt{(x+R/2)^2+b}} \quad , \tag{4.3}$$

où R est la distance inter-atomique, N le nombre d'électrons et $z \in [0,1]$ un paramètre d'asymétrie. Nous nous limitons donc dans ce qui suit à la description d'atomes ou de molécules bi-atomiques. Si $z = 0.5$ et R=0, nous retrouvons le cas atomique. Si z=0.5 et $R \neq 0$, nous retrouvons le cas diatomique symétrique. Si $z \neq 0.5$ et $R \neq 0$, nous retrouvons le cas diatomique asymétrique, qui constitue un test critique du rôle de l'orthonormalisation. Les paramètres a et b sont ajustés afin de retrouver la valeur expérimentale de la distance inter-atomique d'équilibre de H_2 (1.4 a_0) son potentiel d'ionisation (1.14 Ry). Avec a=0.8 a_0^2 et b=0.5 a_0^2, nous obtenons une distance inter-atomique d'équilibre de 1.6 a_0 et un potentiel d'ionisation de 1 Ry. Selon les cas, nous avons utilisé des valeurs sensiblement différentes pour a et b, ce qui sera précisé.

4.1.2 Itérations stationnaires.

Pour la résolution de l'équation stationnaire $\hat{h}\varphi_i = \epsilon_i\varphi_i$, nous utilisons une itération de type "gradient amorti" ($\hat{T}$ est l'opérateur énergie cinétique et δ_{step}, E_{damp} sont des paramètres) [88] :

$$\begin{aligned} \varphi_i^{(\mathrm{new})} &= \mathcal{O}\left\{\varphi_i - \frac{\delta_{\mathrm{step}}}{\hat{T}+E_{\mathrm{damp}}}\left[\hat{h}\varphi_i - \epsilon_i\varphi_i\right]\right\} \\ \epsilon_i &= (\varphi_i|\hat{h}|\varphi_i) \end{aligned} \tag{4.4}$$

où $\hat{h}$ est défini dans le tableau 3.1 pour les différentes méthodes que nous implémenterons numériquement : LDA, SIC-Slater, ADSIC, GS et "2 sets SIC". Pour les deux dernières, comme le $\hat{h}$ correspondant ne se calcule pas à partir des φ_i, mais d'un second jeu d'orbitales ψ_α obtenu par la transformation unitaire (dans le sous espace occupé) satisfaisant la condition de symétrie, il faut, à chaque itération, déterminer cette transformation. Nous utilisons également une méthode de gradient :

$$v_{i\gamma}^{(\text{new})} = \mathcal{O}\left\{v_{i\gamma} - \eta D_{i\gamma}\right\} \quad , \tag{4.5}$$

où $D_{i\gamma}$ est obtenu par variation de l'énergie SIC par $v_{i\gamma}^*$ (car nous avons vu que satisfaire la condition de symétrie est équivalent à minimiser l'énergie SIC dans l'espace des transformations unitaires) :

$$\begin{aligned} D_{i\gamma} &= \partial_{v_{i\gamma}^*}\left[E^{SIC}[\{|\psi_\alpha|^2\}] - \sum_{j,\alpha,\beta} v_{j\alpha}^* v_{j\beta}\Lambda_{\beta\alpha}\right] \\ &= -(\varphi_i|U^{LDA}[|\psi_\gamma|^2]|\psi_\gamma) - \sum_\beta v_{i\beta}\Lambda_{\beta\gamma} \quad . \end{aligned} \tag{4.6}$$

Nous entrelaçons donc les itérations (4.4) et (4.5) pour les schémas GS et "2 sets SIC". Cette méthode numérique est stable et converge tout à fait correctement. Mais il est encore possible d'accélérer grandement les choses.

Un schéma différent pour "2 sets SIC".

Pour ce qui est de "2 sets SIC", nous avons vu que que l'équation $\hat{h}^{\text{SIC}}|\varphi_i) = \epsilon_i|\varphi_i)$ avec $\hat{h}^{\text{SIC}} = \hat{h}^{\text{LDA}} - \sum_\alpha \hat{U}^{\text{LDA}}[|\psi_\alpha|^2]|\psi_\alpha)(\psi_\alpha|$ est parfaitement équivalente à l'équation $\left(\hat{h}^{\text{LDA}} - \hat{U}^{\text{LDA}}[|\psi_\alpha|^2]\right)|\psi_\alpha) = \sum_\beta \lambda_{\alpha\beta}|\psi_\beta)$ (la condition de symétrie étant implicite). Cela suggère, pour "2 sets SIC" seulement, un possible schéma d'itération différent de (4.4), sur les ψ_α (au lieu des φ_i comme en (4.4)) :

$$\psi_\alpha^{(\text{new})} = \mathcal{O}\left\{\psi_\alpha - \frac{\delta_{\text{step}}}{\hat{T} + E_{\text{damp}}}\left[\left(\hat{h}^{\text{LDA}} - \hat{U}^{\text{LDA}}[|\psi_\alpha|^2]\right)\psi_\alpha - \sum_\beta \lambda_{\alpha\beta}\psi_\beta\right]\right\} \quad , \tag{4.7}$$

$$\lambda_{\alpha\beta} = \lambda_{\beta\alpha}^* \quad \Rightarrow \quad \lambda_{\alpha\beta} = \frac{\lambda_{\alpha\beta} + \lambda_{\beta\alpha}^*}{2} \quad ,$$

Cela permet de ramener les itérations à un seul jeu d'orbitales, les orbitales localisées ψ_α. Une fois le calcul convergé, les φ_i et ϵ_i sont obtenus par la transformation unitaire qui diagonalise la matrice $\hat{\lambda}$ (comme nous l'avons justifié dans les considérations formelles). Pour obtenir une convergence correcte, ces itérations doivent toujours être interlacées avec l'itération sur la transformation unitaire (4.5), (4.6) afin de contraindre les ψ_α à satisfaire la condition de symétrie. Mais cette itération est, dans le cadre de ce schéma, moins cruciale que dans le précédent (4.4), et nous avons vérifié qu'il est suffisant de l'imposer toutes les 5 à 10 itérations principales (4.7) seulement. Cela permet de réduire grandement le coût numérique.

Nous voyons que la reformulation des équations SIC stationnaires sous leur forme "2 sets", c'est-à-dire sous la forme d'une équation de type Kohn-Sham, n'est en pratique pas cruciale dans le cas stationnaire. Il est même numériquement plus avantageux de se baser sur la formulation

"one set" où le jeu complet de multiplicateurs apparaît. Dans le cas dépendant du temps, il en est tout autrement et la formulation "2 sets" prendra toute sa valeur. Par la suite, nous utiliserons le même sigle SIC "exact" pour parler de "2 sets SIC" (crucial en dynamique) ou de sa formulation équivalente "one set" où le jeu complet de multiplicateurs apparaît (plus avantageuse pour les itérations stationnaires).

Utilisation d'un autre critère de localisation.

Il est possible d'accélérer encore la convergence en utilisant un autre critère de localisation spatiale que la condition de symétrie dans l'itération (4.5). Il pourrait être judicieux de l'altérer en la remplaçant par une autre condition de localisation, moins coûteuse numériquement. Il existe plusieurs conditions de localisation [68, 69]. Après de nombreux tests, nous avons choisi d'utiliser la minimisation de la somme des variances spatiales des orbitales ψ_α :

$$\Delta\psi = \sum_\alpha \left[(\psi_\alpha|\mathbf{r}^2|\psi_\alpha) - (\psi_\alpha|\mathbf{r}|\psi_\alpha)^2\right] \tag{4.8}$$

qui revient à utiliser $D_{i\gamma} = \partial_{v^*_{i\gamma}}[\Delta\psi - \sum_{j,\alpha,\beta} v^*_{j\alpha} v_{j\beta}\Lambda_{\beta\alpha}]$ dans (4.5). Cette condition est peu coûteuse et est particulièrement stable numériquement. Cependant, pour le formalisme SIC "exact", la satisfaction de la condition de symétrie est cruciale pour assurer l'hermiticité du hamiltonien (dans le sous-espace occupé) et donc l'orthonormalité. Ainsi, même si une itération entrelacée avec la condition de localisation (4.8) peut être utilisée dans les premières itérations, il sera nécessaire à partir d'un certain moment de revenir à la condition de symétrie (4.6) pour atteindre une convergence satisfaisante. L'usage de la condition de localisation (4.8) lors des premières itérations permet néanmoins d'accélérer grandement les choses et permet au final d'obtenir un temps de convergence tout à fait raisonnable.

Pour la résolution GS, nous devons rester sur une itération principale du type (4.4), interlacée avec (4.5). Mais comme le hamiltonien associé est hermitique dans tout l'espace de Hilbert, il conserve naturellement l'orthonormalisation, et en conséquence la condition de symétrie (4.6) n'est plus cruciale sous ce rapport. Cela permet de l'altérer et de la remplacer complètement par (4.8) tout en obtenant une convergence parfaite (à la différence du schéma SIC "exact"). Cela permet d'accélérer grandement les itérations GS et de les rendre compétitives. Néanmoins, dans ce qui suit, afin de ne pas alourdir les figures, nous ne présenterons que les résultats GS avec condition de symétrie, qui servent de référence pour les approximations supplémentaires, comme l'usage d'un autre critère de localisation. Nous discuterons dans la conclusion générale des résultats obtenus avec (4.8).

4.1.3 Propagation dans le temps.

La propagation temporelle d'une équation de type Kohn-Sham $\hat{h}\varphi_i = i\hbar\partial_t\varphi_i$ se base sur sa ré-écriture sous la forme $|\varphi_i(t)) = exp\Big\{-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} dt'\hat{h}(t')\Big\}|\varphi_i(t_0))$ ($\hat{h}$ est défini dans le tableau 3.1 pour les différentes méthodes LDA, SIC-Slater, ADSIC, GS, SIC "exact"), que l'on peut approcher par

$$|\varphi_i(t+\delta t)) = exp\Big\{-\frac{i}{\hbar}\,\delta t\;\hat{h}(t+\delta t/2)\Big\}|\varphi_i(t)) \tag{4.9}$$

si δt est suffisamment petit et qui, moyennant un développement en séries de l'exponentielle, permet de propager les φ_i. Ce développement ne préservera pas parfaitement l'unitarité, d'où l'importance d'un pas de temps suffisamment faible.

En pratique, pour les schémas autres que SIC "exact" et GS, nous procédons ainsi :

- Soit un jeu d'orbitales diagonales $\{\varphi_i(t)\}$ donné au temps t. Nous pouvons alors calculer $|\varphi_i(t+\delta t/2)) = exp\Big\{ -\frac{i}{\hbar}\frac{\delta t}{2}\hat{h}(t)\Big\}|\varphi_i(t))$ et en déduisons $\hat{h}(t+\delta t/2)$.
- Nous calculons $|\varphi_i(t+\delta t)) = exp\Big\{ -\frac{i}{\hbar}\,\delta t\,\hat{h}(t+\delta t/2)\Big\}|\varphi_i(t))$.

Voici en substance le schéma numérique qui permet de passer des $\{\varphi_i(t)\}$ aux $\{\varphi_i(t+\delta t)\}$ et par itérations successives aux $\{\varphi_i(t+k\times\delta t)\}$ pour les formalismes autres que SIC "exact" et GS ($\hat{h}\rightarrow\hat{h}^{\mathrm{LDA}}, \hat{h}^{\mathrm{Slater}}, \hat{h}^{\mathrm{KLI}}, \hat{h}^{\mathrm{ADSIC}}\ldots$).

Pour SIC "exact" et GS, comme le $\hat{h}$ correspondant ne se calcule pas à partir des φ_i, mais d'un second jeu d'orbitales, les ψ_α, obtenu par la transformation unitaire (dans le sous espace occupé) des φ_i satisfaisant la condition de symétrie à tout temps, il faut, à chaque itération temporelle, déterminer cette transformation (dont on déduit les ψ_α et $\hat{h}^{\mathrm{SIC}}$ ou $\hat{h}^{GS}$ au temps correspondant). Il s'agit de la méthode exposée page 51, récapitulée ici ($\hat{h}\rightarrow\hat{h}^{\mathrm{SIC}}, \hat{h}^{\mathrm{GS}}$) :

- Nous partons d'un jeu d'orbitales diagonales $\{\varphi_i(t)\}$ et cherchons la transformation unitaire $\hat{v}(t)$ qui satisfait la condition de symétrie (2.11). Nous en déduisons, selon (1.14), le jeu d'orbitales localisées associé $\{\psi_\alpha(t)\}$ et, selon (2.7), le potentiel associé $\hat{h}(t)$.
- Nous pouvons alors calculer $|\varphi_i(t+\delta t/2)) = exp\Big\{-\frac{i}{\hbar}\frac{\delta t}{2}\hat{h}(t)\Big\}|\varphi_i(t))$ et nous ré-appliquons l'étape précédente pour en déduire $\{\psi_\alpha(t+\delta t/2)\}$ et le hamiltonien $\hat{h}(t+\delta t/2)$.
- Nous pouvons maintenant calculer $|\varphi_i(t+\delta t)) = exp\Big\{ -\frac{i}{\hbar}\,\delta t\,\hat{h}(t+\delta t/2)\Big\}|\varphi_i(t))$.

La transformation unitaire est toujours déterminée par la méthode de gradient (4.5), (4.6). Nous voyons que la formulation "2 sets SIC" est maintenant cruciale afin de pouvoir écrire le résultat sous la forme d'une équation de type Kohn-Sham, dont la solution s'écrit sous forme exponentielle, et en déduire un schéma numérique de propagation clair. Comme déjà précisé, nous avons testé la stabilité numérique de ce schéma, qui s'est avérée tout à fait satisfaisante.

Dans le cas SIC "exact" dépendant du temps, la vérification de la condition de symétrie est cruciale pour assurer l'hermiticité du hamiltonien (dans le sous-espace occupé seulement) et donc la conservation de l'orthonormalisation. Cela bannit, pour ce formalisme, une itération entrelacée avec la condition de localisation (4.8) à la place de la condition de symétrie. Par contre, pour une propagation GS, cela est possible, car le hamiltonien associé conservera naturellement l'orthonormalisation (il est hermitique dans tout l'espace de Hilbert). Cela permet d'accélérer grandement les calculs. Mais la dégradation de la condition de symétrie pourrait dégrader la vérification approximative des lois de conservation. Dans ce qui suit, afin de ne pas alourdir les figures, nous ne présenterons que les résultats GS dépendant du temps avec condition de symétrie, qui servent de référence aux approximations supplémentaires, comme l'usage d'un autre critère de localisation. Nous discuterons dans la conclusion générale les résultats obtenus avec (4.8) et l'effet sur les lois de conservation.

Enfin, précisons que pour les formalisme avec potentiel local, c'est-à-dire tout ceux présentés dans le tableau 3.1 sauf SIC "exact", il est possible d'accélérer grandement la propagation en utilisant la méthode "time-splitting" [89] au lieu du développement en série de l'exponentielle. Cette méthode permet de passer directement de $\varphi_i(t)$ à $\varphi_i(t+\delta t/2)$ sans avoir à évaluer $\varphi_i(t+\delta t)$ ($\hat{T}$ est l'opérateur énergie cinétique et $\hat{U}$ le potentiel) :

$$|\varphi_i(t+\delta t)) = exp\Big\{-\frac{i}{\hbar}\delta t\frac{\hat{U}(t+\delta t)}{2}\Big\}exp\Big\{-\frac{i}{\hbar}\delta t\hat{T}\Big\}exp\Big\{-\frac{i}{\hbar}\delta t\frac{\hat{U}(t)}{2}\Big\}|\varphi_i(t)) \quad (4.10)$$

Elle revient à supposer que le pas de temps δt est suffisamment petit afin que nous puissions négliger les relations de commutation entre $\hat{T}$ et $\hat{U}$ [90] que nous ayons $\hat{U}(t+\delta t/2) \approx \frac{\hat{U}(t+\delta t)+\hat{U}(t)}{2}$. En reportant dans (4.9) nous obtenons (4.10). Un des intérêts d'un tel schéma de propagation est qu'il reste parfaitement unitaire. Nous voyons que le seul terme devant être évalué à $t+\delta t$, $exp\{-\frac{i}{\hbar}\delta t\frac{\hat{U}(t+\delta t)}{2}\}$, n'affecte pas les densités mono-fermioniques si $\hat{U}$ est local. On peut donc, pour les formalisme dont le potentiel est local (c'est-à-dire tous ceux présentés précédemment sauf SIC "exact" et Hartree-Fock), l'évaluer directement à partir des densités mono-fermioniques obtenues après application de $exp\{-\frac{i}{\hbar}\delta t\hat{T}\}exp\{-\frac{i}{\hbar}\delta t\frac{\hat{U}(t)}{2}\}$. Bien entendu, pour la propagation GS, il faut à chaque pas de temps calculer la transformation unitaire satisfaisant la condition de symétrie, afin d'en déduire $\hat{U}^{GS}(t)$ (il n'y a besoin de la calculer qu'une fois à chaque pas de temps car l'étape $exp\{-\frac{i}{\hbar}\delta t\frac{\hat{U}^{GS}(t+\delta t)}{2}\}$ n'affecte pas la condition de symétrie). Pour SIC "exact", ce schéma ne peut être utilisé, car le potentiel associé n'est pas local. Il faut rester sur le développement en série de l'exponentielle, plus coûteux.

Enfin, pour provoquer une évolution temporelle, nous pouvons partir d'un jeu d'orbitales initiales $\{\varphi_i(\mathbf{r}, t_0)\}$ obtenues avec un calcul Kohn-Sham stationnaire et enclencher une perturbation explicitement dépendante du temps à partir de t_0, par l'intermédiaire du potentiel v_{ext}. Nous pouvons également partir d'orbitales initiales $\{\varphi_i(\mathbf{r}, t_0)\}$ non-stationnaires et laisser le système relaxer, sans enclencher de perturbation explicitement dépendante du temps.

4.2 Polarisabilités et surfaces d'énergie potentielle.

Soit un système électronique auquel on applique un champ électrique extérieur $\mathbf{E}^{ext}$. Comme le potentiel associé est scalaire et à un corps, il peut être inclus dans v_{ext} et les conclusions de la DFT sont conservées. La polarisabilité le long de l'axe i est définie par $\alpha_i = \partial(\mu_i^{E^{ext}} - \mu_i^{E^{ext}=0})/\partial E_i^{ext}$ où $\mu_i = \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})r_i$ est le moment dipolaire le long de l'axe i. Elle caractérise le déplacement du nuage électronique provoqué par un champ électrique extérieur. Il est possible d'évaluer facilement la polarisabilité dans le cadre d'un calcul stationnaire en se plaçant dans le régime linéaire. Si nous imposons $E_i = -kr_i^2$, soit un potentiel scalaire de la forme kr_i, nous avons
$\alpha_i = \lim_{k\to 0}(\mu_i^k - \mu_i^{k=0})/k \approx (\mu_i^k - \mu_i^{k=0})/k$ si k est très petit. Il s'agit de la définition de la polarisabilité statique.

La surface d'énergie potentielle (notée PES) est obtenue en calculant, pour chaque configuration ionique, l'énergie totale d'un système moléculaire dans l'état stationnaire (incluant

la répulsion coulombienne entre ions). Le minimum définit la configuration ionique de l'état fondamental.

Ces deux observables sont particulièrement intéressantes pour tester les formalismes que nous proposons, car elles sont difficiles à reproduire avec les approximations traditionnelles de la DFT et du formalisme OEP-SIC [91, 92]. Nous testerons les formalismes que nous proposons sur des systèmes physiques variés, tels les chaînes de Carbone (organiques), les chaînes d'Hydrogène (qui simulent les propriétés du poly-acétylène) et un agrégat de Sodium (métallique) [93]. Très peu de données expérimentales existent sur les polarisabilités des systèmes que nous allons étudier. Nous comparerons nos résultats 3D réalistes à ceux de calculs plus précis lorsque cela sera possible, tels les calculs au-delà du champ moyen. Dans tous les cas, nous pourrons au moins constater que les résultats SIC "exacts" vont "dans le bon sens", et étudier la validité de l'approximation "Generalized SIC-Slater" en la comparant aux résultats SIC "exact". Pour les calculs 1D avec échange seulement, le calcul de référence sera Hartree-Fock. Nous noterons dans les figures présentées ci-après *SIC* pour les résultats SIC "exacts", *HF* pour Hartree-Fock, *Slater* pour SIC-Slater traditionnel, *GSlat* pour "Generalized SIC-Slater", *ADSIC* pour Average-Density-SIC et présentons bien entendu la *LDA*.

4.2.1 Molécule 1D.

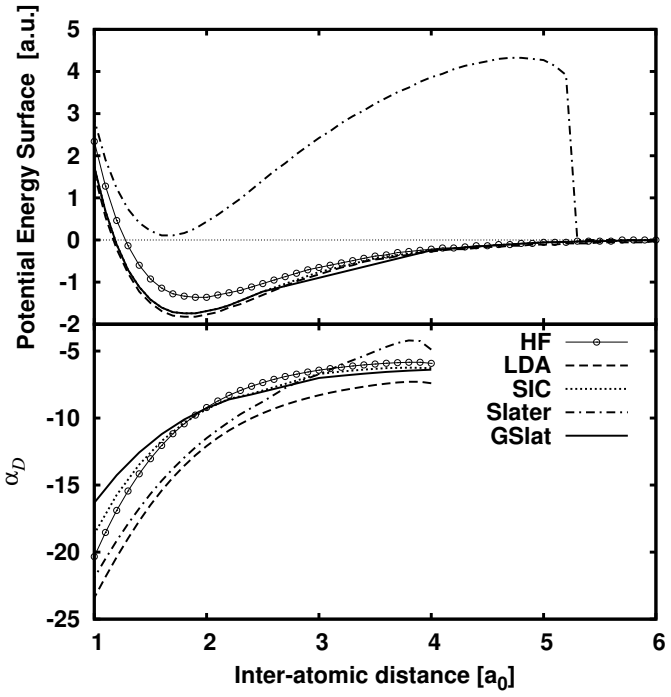

Figure 4.1 - *En haut : PES pour une molécule diatomique 1D avec 2 électrons sans spin (énergie asymptotique soustraite). En bas : polarisabilité en fonction de la distance inter-atomique.*

La Fig. 4.1 montre un résultat obtenu avec notre modèle 1D, pour une molécule diatomique symétrique avec 2 électrons sans spin. On y trouve en haut la PES et en bas la polarisabilité en

fonction de la distance inter-atomique (les paramètres du modèle sont $a = 0.5\,a_0^2$, $b = 0.5\,a_0^2$, $z = 0.5$ et R variable). Nous voyons que l'approximation SIC-Slater produit une bosse dans la PES, avec un maximum à la distance de 5 a_0, ce que nous pouvons qualifier de non-physique car les données expérimentales ne montrent jamais de telles bosses. L'approximation SIC-KLI (non présentée ici) ne corrige pas cette pathologie. Nous avons pu observer (dans le cadre du modèle 1D) que ce comportement est causé par une forte sur-délocalisation des φ_i produite par les calculs SIC-Slater/KLI, à des distances inter-atomiques critiques, par rapport aux φ_i obtenues avec des calculs qui ne produisent pas cette bosse. Il semble que la forme de la correction SIC-Slater/KLI ne permette pas une séparation suffisante des puits de potentiels associés à chaque atome (ces puits ne sont pas suffisamment profonds) ce qui conduit à la pathologie précitée à distance inter-atomique intermédiaire. Par contre, le résultat GS est quasiment superposé au résultat SIC "exact" et ne produit pas cette bosse. Les deux sont très proches du résultat HF de référence, ce qui est très satisfaisant. Cela semble être dû au fait que la localisation spatiale des orbitales ψ_α servant au calcul du potentiel permet de mieux séparer les puits de potentiels associés à chaque atome (ils sont plus profonds), donc de mieux forcer la localisation des φ_i autour de chaque atome au fur et à mesure que la distance inter-atomique augmente. Il faut remarquer que la plus simple des approximations, la LDA, reproduit très bien la PES *lorsque l'énergie asymptotique est soustraite* (courbe superposée à SIC "exact" et GS) - sinon on observe un décalage global. Dans le cas général, la LDA ne reproduit pas la courbure de la PES au voisinage de l'équilibre, ce qui mène à de mauvaises fréquences de vibration atomique.

Un point de vue différent est fourni par les calculs de polarisabilité. La LDA la surestime largement (en valeur absolue), par rapport au calcul de référence HF. Cela se comprend car elle produit des états moins liés, plus libres de se déplacer sous l'action d'un champ extérieur. Le résultat SIC-Slater ne reproduit pas du tout la tendance HF. SIC "exact" est quant à lui tout à fait satisfaisant ; GS également pour des distances inter-atomiques pas trop faibles (les distances trop faibles ne sont de toute manière pas pertinentes sur le plan expérimental). Examinons maintenant des résultats 3D réalistes.

4.2.2 Chaînes d'Hydrogène.

Les chaînes linéaires d'atomes d'Hydrogène constituent un modèle (très) simplifié des systèmes constitués de chaînes moléculaires, comme par exemple le poly-acétylène avec ses propriétés remarquables [96, 97]. Ces modèles sont d'un grand intérêt pour tester la DFT [95, 15] car ils sont particulièrement difficiles à décrire correctement en LDA [77]. Ils constituent donc un test critique. Nous considérons des chaînes linéaires constituées de plusieurs H_2.

Nous utilisons tout d'abord une distance inter-atomique d'équilibre de 2 a_0 pour chaque H_2, et étudions une configuration linéaire où la distance entre les centres de masse de deux H_2 adjacents est de 5 a_0. Cela permet de comparer nos calculs à ceux de [95, 94, 15, 75] et aux calculs MP4 de [98], avec un bémol. Nous avons remarqué que la polarization est sensible à l'usage de différents pseudo-potentiels, comme le montre la Fig. 4.2. Comme nous avons utilisé le même pseudo-potentiel que [95, 94, 15, 75], les résultats DFT-SIC présentés Fig. 4.3 sont comparables (nous avons comparé nos résultats SIC "exact" et LDA avec ceux de [94] et trouvé un accord parfait). Par contre, il faut être prudent dans la comparaison avec les résultats MP4 de [98], qui ne sont pas obtenus avec le même pseudo-potentiel. Nous présentons dans

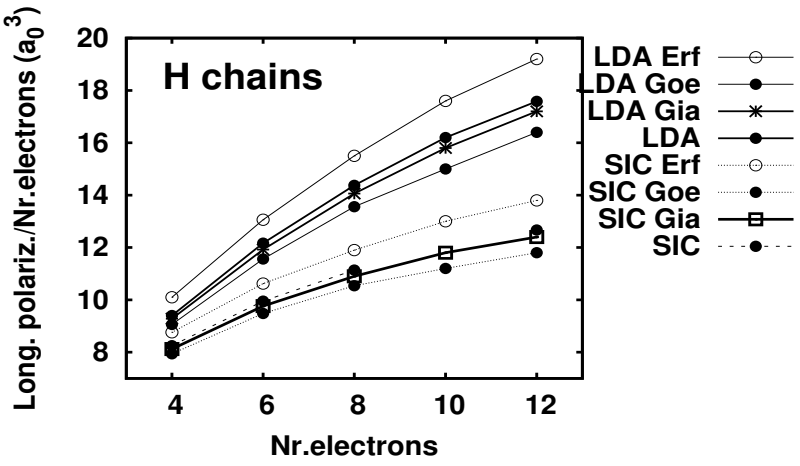

Figure 4.2 - *Variation de la polarisabilité longitudinale selon le pseudo-potentiel, pour diverses chaînes d'Hydrogène (H_4, H_6, H_8, H_{10}, H_{12}). Les résultats notés LDA et SIC sont repris de [94]; les autres résultats sont issus de nos calculs avec différents pseudo-potentiels (Erf, Giannozzi et Goedecker).*

la Fig. 4.3 les valeurs de la polarisabilité longitudinale, transverse et de l'énergie totale pour diverses chaînes d'Hydrogène (H_4, H_6, H_8, H_{10}, H_{12}). La tendance de la LDA est systématique : elle surestime largement les polarisabilités et l'énergie totale, comme attendu. SIC "exact" reste suffisamment proche des résultats MP4 pour que la différence soit essentiellement imputable au pseudo-potentiel. Les approximation SIC-Slater/KLI sont de qualité très variable en ce qui concerne la polarisabilité longitudinale et sont de très mauvaise qualité en ce qui concerne la polarisabilité transverse et l'énergie totale, les surestimant fortement (pour ces deux dernières observables, SIC-KLI n'est pas représenté, mais nous avons pu vérifier que la tendance n'était très différente de SIC-Slater).

GS est parfaitement superposé à SIC "exact" en ce qui concerne la polarisabilité transverse et l'énergie totale. Il a une tendance beaucoup plus régulière que SIC-Slater/KLI concernant la polarisabilité longitudinale et est meilleur que la LDA. L'explication de ce meilleur comportement est reliée à l'utilisation d'orbitales localisées dans le calcul du potentiel Slater, qui permet d'obtenir des "barrières", ou "pics", plus prononcées dans le potentiel d'échange-corrélation (dans le jargon de [15]), donc un déplacement électronique plus difficile. Cela permet de stabiliser et réduire la polarisabilité longitudinale [75]. Néanmoins, nous voyons que pour cette observable GS n'est pas pleinement satisfaisant. En valeurs relatives par rapport à SIC "exact", nous passons de +8% pour H_4 à +25% pour H_{12}. Il serait donc intéressant d'étudier si des approximations moins drastiques du formalisme "Generalized OEP-SIC" permettent d'améliorer la polarisabilité longitudinale. Nous avons ajouté dans la Fig. 4.3 le résultat "Generalized OEP-KLI" approximatif $U^{GS} + \frac{1}{\rho}\sum_\alpha |\psi_\alpha|^2 (\psi_\alpha | U^{SIC}_{approx} - U^{LDA}[|\psi_\alpha|^2]|\psi_\alpha)$ de Pemmaraju *et al* [75], qui ont introduit cette forme *ad-hoc* et dont nous avons discuté au §3.1. Il s'agit du résultat appelé *Loc. KLI* (ils ont utilisé un autre critère de localisation que la condition de symétrie), dont le domaine de validité n'est pas clair (cf. §3.1). Nous voyons qu'il se superpose parfaitement au résultat SIC "exact", ce qui valide d'une part, pour ce système spatialement particulièrement symétrique, les arguments formels développés au §3.1 (c'est-à-dire que les $|A_{i,j\neq i}|$ sont négligeables devant les $|A_{ii}|$)

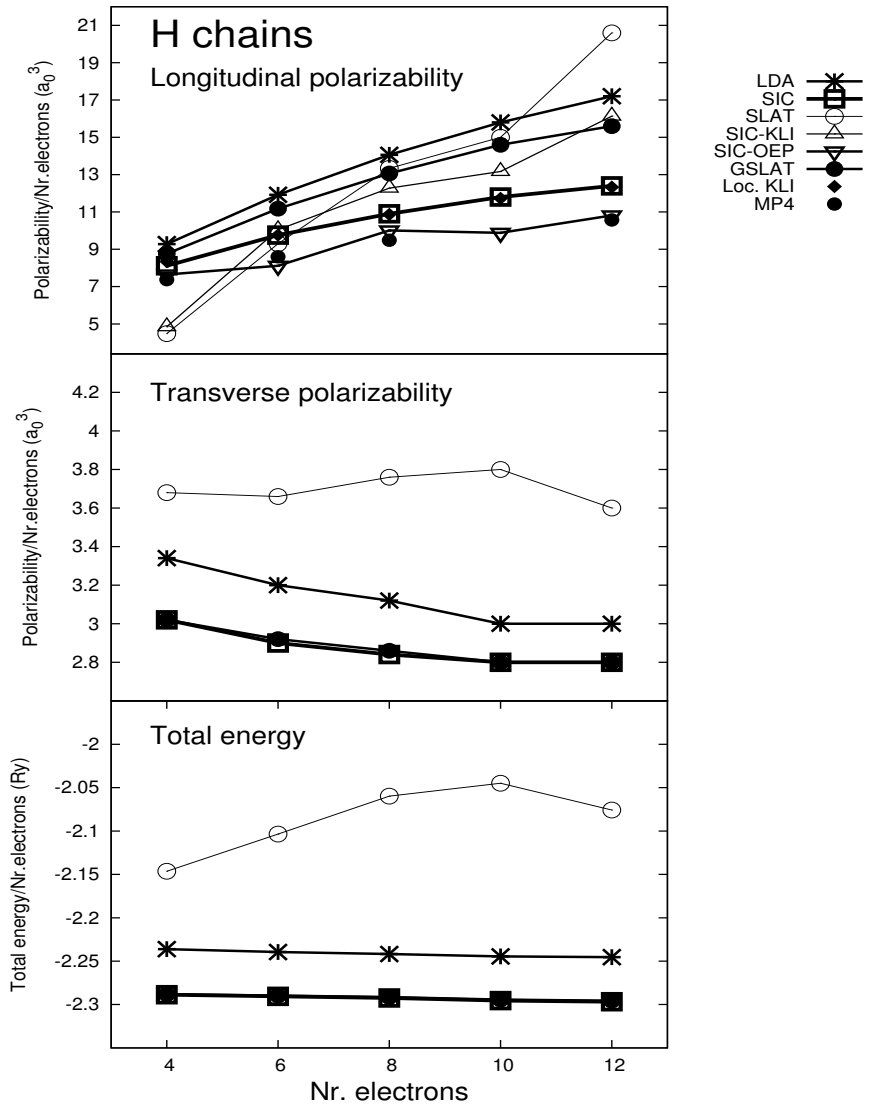

Figure 4.3 - *Polarisabilité longitudinale (haut), transverse (milieu) et énergie totale (bas) de diverses chaînes d'Hydrogène (H_4, H_6, H_8, H_{10}, H_{12}). Pour la polarisabilité longitudinale, les résultats SIC-OEP, SIC-KLI et OEP-SIC complet (traditionnel) sont repris de [95] et le résultat Loc. KLI de [75].*

et d'autre part, l'utilisation d'une autre condition de localisation que la condition de symétrie (nous avons remarqué ce point sur nombre de nos calculs - cela sera discuté en conclusion). La question reste ouverte pour les systèmes moins symétriques.

Ainsi, pour cette observable particulièrement sensible qu'est la polarisabilité longitudinale de longues chaînes moléculaires, la correction KLI, c'est-à-dire les termes moyennés sur les orbitales, n'est pas négligeable. Cela fut remarqué remarqué par Van Gisbergen *et al* [14] et Kümmel *et al* [15] dans le cadre d'OEP avec échange exact (seulement), puis par Pemmaraju *et al* [75] dans le cadre du formalisme "Generalized SIC-KLI" approximatif présenté ci-dessus. Le mécanisme expliquant que l'approximation KLI permette une meilleure description des polarisabilités

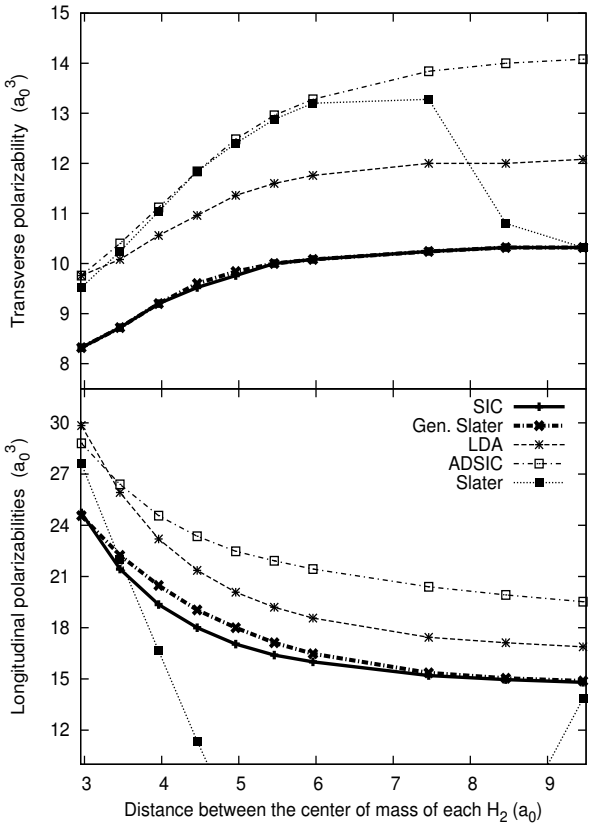

Figure 4.4 - *Polarisabilité longitudinale (haut) et tranverse (bas) de la chaîne H_4 (H_2-H_2), selon la distance entre les centres de masse des deux H_2.*

que l'approximation Slater est le "counter-field effect" discuté dans [14, 15, 75] : si l'on représente la différence entre les potentiels d'échange-corrélations obtenus avec et sans l'application d'un champ électrique, on remarque que le potentiel KLI s'oppose au champ électrique, ce que ne reproduit pas le potentiel Slater seul. Voila pourquoi le résultat "Generalized SIC-KLI" approximatif (*Loc. KLI*) permet de réduire les polarisabilités par rapport à l'approximation GS. Concernant les autres observables que nous avons étudié, l'approximation GS s'est révélée tout à fait suffisante.

Le cas du résultat OEP-SIC complet (traditionnel) de [95], pour la polarisabilité longitudinale, mérite un commentaire spécial. Ils sont extrêmement proches des résultats MP4 de [98], mais nous avons vu que cette comparaison est biaisée par l'effet du pseudo-potentiel. Si nous les comparons plutôt à SIC "exact", ils passent de -6% pour H_4 à -13% pour H_{12} (en valeurs relatives), ce qui constitue un meilleur accord que GS, mais n'est malgré tout pas parfait. L'avantage de GS ou de "Generalized SIC-KLI" approximatif (*Loc. KLI*) est qu'ils constituent des schémas moins coûteux numériquement, facilement appliquables à des systèmes bien plus complexes que les chaînes d'Hydrogène.

Maintenant que nous avons étudié les performances de GS sur différentes chaînes d'Hydrogène pour une configuration donnée (à distance entre les centres de masse de deux H_2 adjacents donnée), étudions maintenant plus en profondeur ses performances sur de petites chaînes, en

variant leurs configurations, c'est-à-dire la distance entre les centres de masse de deux H_2 adjacents. Dans les figures 4.4 et 4.5, nous avons utilisé la distance inter-atomique d'équilibre pour chaque H_2 (1.46 a_0). Nous présentons dans la Fig. 4.4 les polarisabilités longitudinales et transverses de la chaîne H_4 (constituée de deux H_2 : H_2-H_2), selon la distance entre les centres de masse des deux H_2. Nous considérons SIC "exact" comme le calcul de référence. Nous voyons que la LDA, comme attendu, surestime la polarisabilité. ADSIC [62] n'est pas très bon. Bien qu'il permette une bonne reproduction des propriétés de liaison dans le poly-acétylène [48], il ne parvient pas à reproduire la polarisabilité, plus sensible. SIC-Slater est complètement faux pour des distances inter-moléculaires intérmédiaires. Ceci est a priori à mettre en relation avec la bosse qu'il produit à ces mêmes distances dans les surfaces d'énergie potentielle, due à une tendance à la délocalisation (discutée précédemment). GS, quant à lui, reproduit très bien la tendance de SIC "exact". Pour les grandes distances inter-moléculaires, GS et SIC-Slater donnent des résultats proches car il reste alors deux molécules H_2 séparées, qui ont chacune un seul électron dans chaque sous-espace de spin.

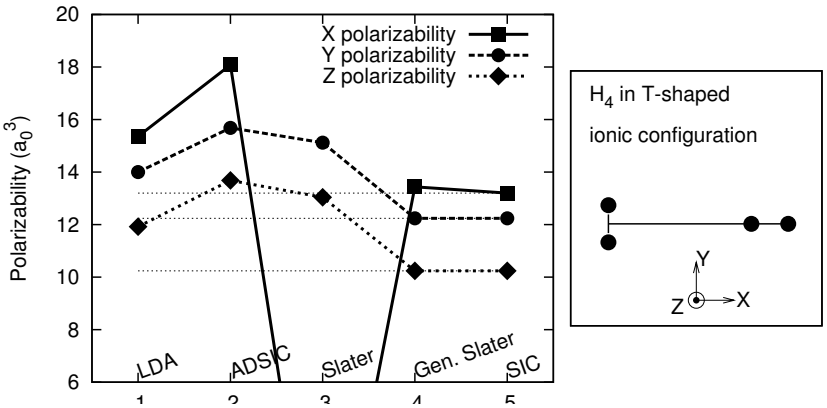

Figure 4.5 - *Polarisabilité de l'état fondamental de H_4 (configuration "T-shaped").*

La configuration de l'état fondamental de H_4 n'est pas une chaîne linéaire, mais est "T-shaped" [99] (voir encadré de droite de la Fig. 4.5 - la chaîne linéaire H_4 apparait comme un état excité de H_4 "T-shaped"). Les résultats de polarisabilité sont présentés dans la Fig. 4.5. Encore une fois, nous voyons que GS reste très proche du calcul SIC "exact" (la référence), tandis que la LDA et ADSIC surestiment la polarisabilité et SIC-Slater est complètement faux. Cela est compréhensible car la configuration de l'état fondamental de H_4 se trouve à une distance entre les centres de masse des deux H_2 de 6.425 a_0, qui correspond à une distance intermédiaire où SIC-Slater a tendance à délocaliser les orbitales mono-électroniques.

4.2.3 Molécules organiques (chaînes de Carbone).

Nous considérons de petites chaînes de Carbone dont les propriétés électriques sont bien connues [100, 101, 102]. Comme, à notre connaissance, il n'existe pas de résultats expérimentaux pour la polarisabilité de ces systèmes, notre but est de comparer les diverses approches théoriques. Les calculs de [100, 103] donnent des résultats comparables à ceux présentés ci-après, mais pas identiques. Cela peut être dû à l'effet des fonctionnelles et pseudo-potentiels

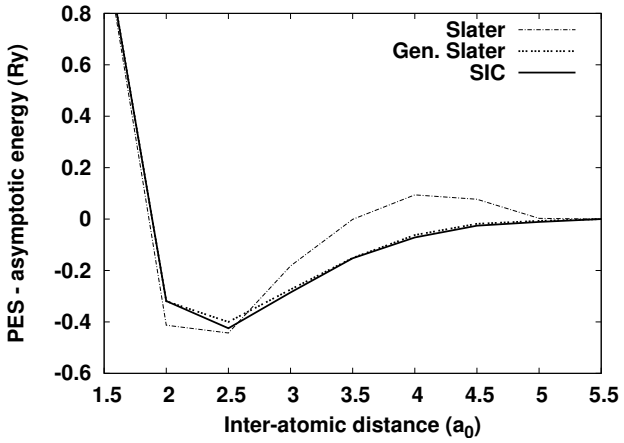

Figure 4.6 - *PES de la molécule C_2 (énergie asymptotique soustraite).*

utilisés (nous avons vu précédemment que l'effet des pseudo-potentiels n'est pas négligeable sur une observable aussi sensible que la polarisabilité). Ainsi, même si la comparaison dans son ensemble est satisfaisante, une comparaison directe n'est pas pertinente. Nous considérons dans la suite le calcul SIC "exact" comme référence à laquelle les autres formalismes sont comparés, à fonctionnelle et pseudo-potentiel donnés.

La PES de la molécule C_2 est représentée en Fig. 4.6. Nous retrouvons le même comportement de SIC-Slater que dans le modèle 1D : une bosse non-physique apparaît. Les calculs SIC "exact" et GS sont très proches et permettent de résoudre la pathologie de SIC-Slater, grace à la localisation spatiale des orbitales ψ_α servant au calcul du potentiel.

Dans la Fig. 4.7, nous présentons les polarisabilités longitudinales et transverses pour C, C_2 et C_4. Concernant C, comme le nuage électronique est axialement déformé en raison de l'inoccupation de l'orbitale 2pz, alors que les orbitales 2px et 2py sont occupées, nous obtenons deux polarisabilités différentes : une suivant les axes X,Y et une autre suivant l'axe Z. Nous voyons que la LDA surestime largement les polarisabilités. GS est quant à lui une excellente approximation de SIC "exact", globalement bien meilleure que toutes les autres.

4.2.4 Agrégat métallique.

Nous considérons un petit agrégat de Sodium, représentatif des systèmes métalliques simples, le Na_5. Son nuage électronique est particulièrement "mou", ce qui en fait un bon cas test [104]. Sa configuration est plane (voir l'encadré à droite de la Fig. 4.8). La Fig. 4.8 représente sa polarisabilité relative, par rapport au résultat SIC "exact" (nous obtenons des polarisabilités bien plus grandes que dans le cas des systèmes étudiés précédemment, qui étaient beaucoup plus liés, ce qui rend la polarisabilité relative plus lisible). Sans surprise, le résultat LDA est plutôt bon (car nous sommes plus proches d'un gaz de Fermi dans un métallique que dans un organique par exemple). SIC-Slater et ADSIC sont moins bons, mais l'écart reste de moins de 9 % pour chaque direction spatiale. Ainsi, même si GS reste le plus proche de SIC et si l'écart avec les autres formalismes n'est pas totalement négligeable, il reste petit.

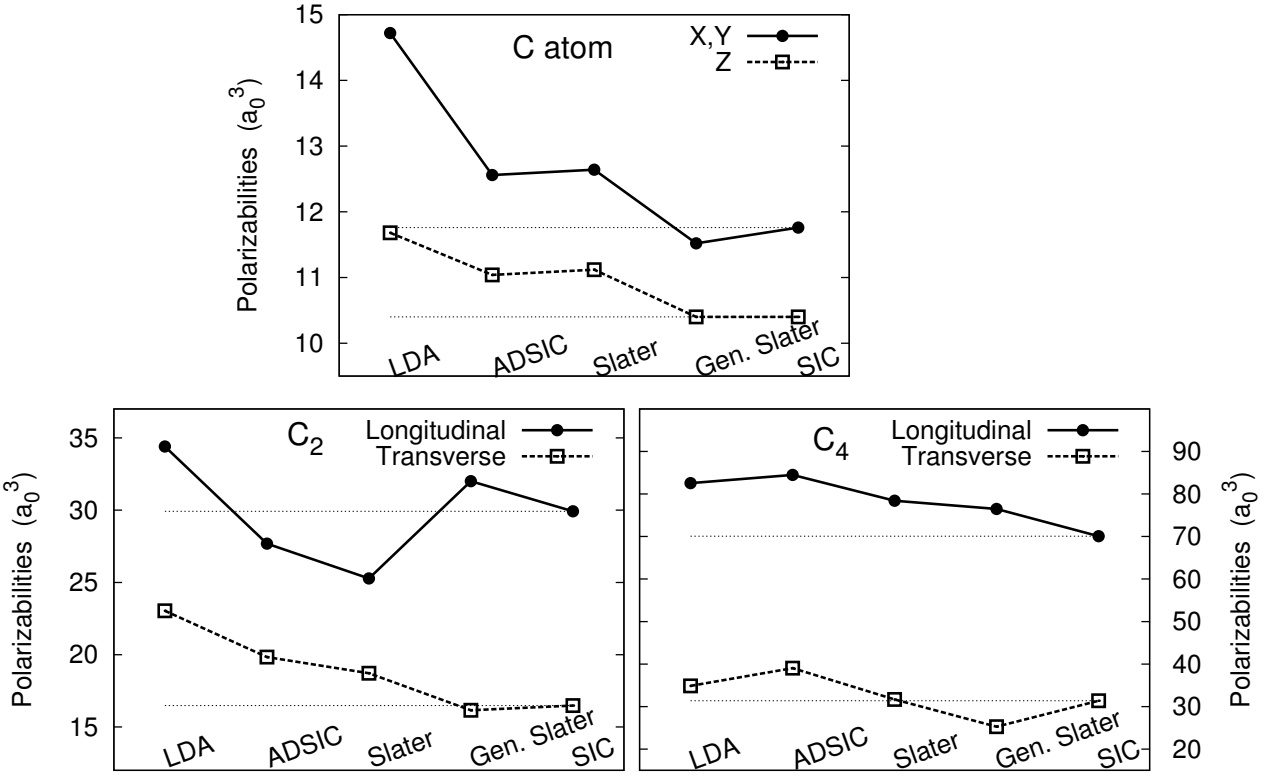

Figure 4.7 - *Polarisabilité longitudinale et transverse de l'atome de Carbone (haut), et des molécules linéaires C_2 (gauche) et C_4 (droite). Les lignes horizontales mettent en exergue la valeur SIC "exacte", considérée comme référence.*

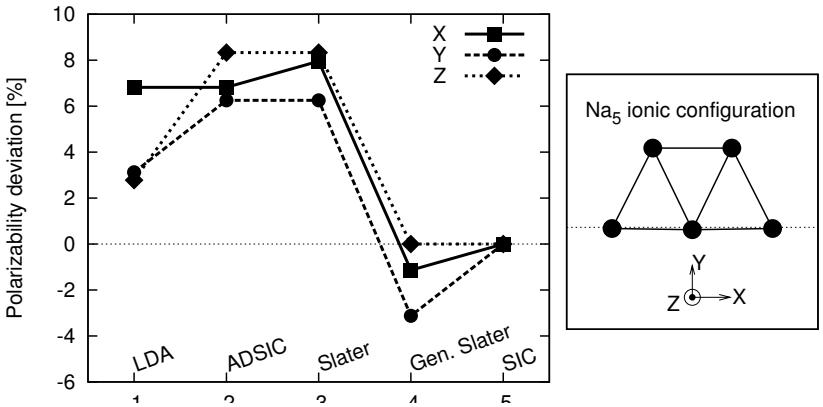

Figure 4.8 - *Polarisabilité de l'agrégat métallique Na_5.*

La conclusion que nous pouvons retirer de l'ensemble de ces résultats stationnaires et que le formalisme SIC "exact" permet systématiquement d'améliorer les polarisabilités obtenues avec la LDA en les abaissant, et que dans l'ensemble, GS reproduit bien les tendances de SIC "exact", mieux que les formalismes SIC-Slater/KLI et ADSIC, sauf pour les longues chaînes d'Hydrogène. Concernant ces dernières, la tendance GS est meilleure que celle des formalismes SIC-Slater/KLI et ADSIC, mais n'est pas parfaitement satisfaisante. Cela peut être compris en étudiant le "counter-field effect" associé à GS (plus important que SIC-Slater/KLI et ADSIC mais pas aussi important qu'une résolution "Generalized OEP-SIC" complète). Concernant la PES, qui est une observable moins sensible, nous avons pu constater que GS reproduit systématiquement quasi-parfaitement la tendance de SIC "exact". Nous avons également effectué d'autres tests et remarqué l'excellent accord de GS avec SIC "exact" concernant les énergies mono-électroniques et l'énergie totale, ainsi que le fait que l'énergie SIC "exact" totale est, comme attendu, systématiquement la plus liée, en comparaison avec tous les schémas présentés précédemment.

4.3 Excitation dans le régime linéaire et lois de conservation.

Les approximations non-variationnelles du formalisme OEP-SIC, telles SIC-Slater/KLI et GS, violent la conservation de l'énergie et le Zero Force Theorem (ZFT). Néanmoins, nous avons montré que la violation associée à GS devrait être beaucoup moins forte que celle associée à SIC-Slater/KLI. Comme le formalisme SIC "exact" et son approximation locale "Generalized OEP-SIC", qui satisfont parfaitement les lois de conservation, sont coûteux numériquement, il est important d'analyser les performances de GS et la mesure dans laquelle il satisfait les lois de conservation et décrit une physique pertinente.

L'énergie doit être conservée lorsque le potentiel extérieur v_{ext} ne dépend pas explicitement du temps, comme nous l'avons démontré précédemment. Par exemple, v_{ext} peut, comme dans le cas stationnaire, représenter le fond ionique (nucléaire + électrons de cœur), supposé fixe (cette hypothèse est tout à fait raisonnable aux temps qui nous intéressent en raison de la masse beaucoup plus élevée des ions). Il ne dépend alors pas du temps. Pour provoquer une évolution temporelle non-triviale du nuage électronique, nous partons d'une condition initiale différente de l'état stationnaire, et laissons évoluer le système. Comme condition initiale, nous choisissons d'appliquer un "boost" à l'état stationnaire [44], c'est-à-dire de lui donner une impulsion initiale non-nulle quelconque $\mathbf{p}_{init}$ (nous partons de la condition initiale $\varphi_i^{init}(\mathbf{r}) = \exp\{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}_{init}.\mathbf{r}\}\varphi_i^{stat}(\mathbf{r})$). L'intérêt du "boost" est qu'il simule une impulsion laser ultra-courte. L'énergie totale du système doit alors être conservée (si nous avions introduit un véritable potentiel laser dans v_{ext}, il serait alors devenu explicitement dépendant du temps et n'autoriserait plus la conservation de l'énergie).

La conservation du ZFT se voit entre autres sur la stabilité de l'évolution temporelle du

moment dipolaire [104]. Ainsi, dans les résultats suivants, en plus de représenter l'évolution temporelle de l'énergie totale afin d'étudier sa conservation, nous réprésenterons l'évolution temporelle du moment dipolaire afin d'étudier sa stabilité.

Nous réprésenterons également, selon les cas, la réponse optique $\tilde{D}_i(\omega)$, ou spectre d'absorption optique [44], suivant un axe i arbitraire, est obtenue par transformtion de Fourier du moment dipolaire dans le domaine des fréquences :

$$\tilde{D}(\omega) = \int dt\, e^{i\omega t} \sum_i (\varphi_i(t)|\mathbf{R}_i|\varphi_i(t)) \tag{4.11}$$

Elle caractérise la fréquence de vibration du nuage électronique autour des ions. Elle est dominée par une interaction classique : l'interaction électron-ions.

Nous proposons d'observer cela sur des systèmes différents : "quantum dots", système organique et système métallique.

4.3.1 Quantum dots.

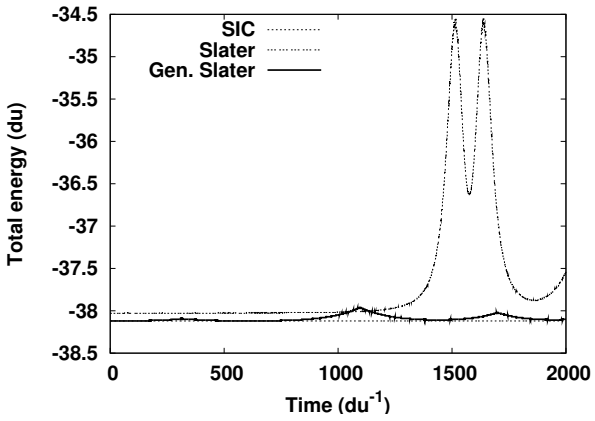

Figure 4.9 - *Evolution temporelle de l'énergie totale d'un "quantum dot" 1 D dans le régime linéaire, avec un boost initial de 0.1 du (l'énergie qu'il dépose correspond à 1.4-1.5% de la différence d'énergie entre niveaux électroniques).*

Nous considérons les électrons de conduction dans des "quantum dots", qui sont des systèmes électroniques dilués à l'échelle nanométrique. Nous nous plaçons à l'habituelle approximation de masse effective [105, 106, 107]. Les unités utilisées pour décrire ce genre de système sont les "dots units", notées du, avec lesquelles nous avons $\hbar = m^* = e^* = 1$ ($m^* = 0.067 m_e$ étant la masse effective et $e^* = 0.284e$ la charge effective). 1 du de distance = 7.794 nm ; 1 du d'énergie = 11.86 meV ; 1 du^{-1} de temps = 55, 5 fs.

Le résultat présenté Fig. 4.9 concerne un "quantum dot" 1 D dans l'esprit de [61]. Il est composé de deux électrons de conduction, sans spin, dans un puits de potentiel carré (de profondeur 50.9 du = 225 meV et de largeur 1.225 du = 12 nm). Un boost initial de 0.1 du est appliqué ; l'énergie qu'il dépose correspond à 1.4-1.5% de la différence d'énergie entre niveaux électroniques (selon la méthode utilisée). La période d'oscillation du moment dipolaire est d'environ

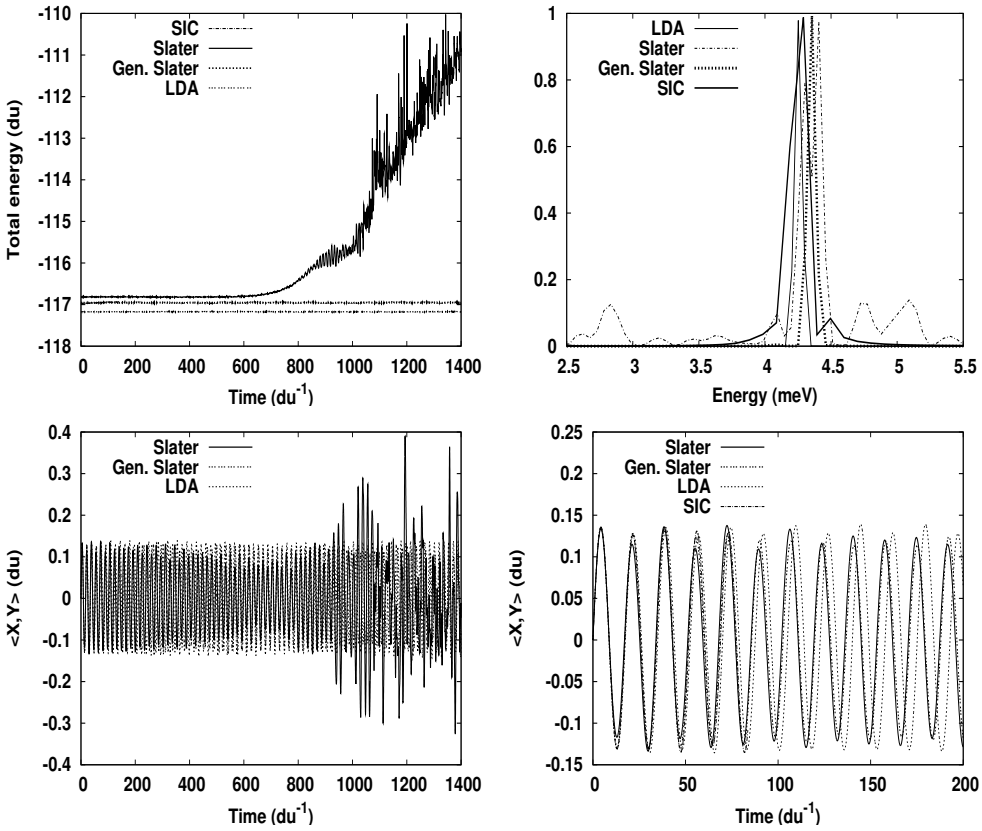

Figure 4.10 - *Evolution temporelle d'un "quantum dot" 3 D, dans le régime linéaire, avec un boost initial de 0.05 du (l'énergie qu'il dépose correspond à 6.5-7.3% de la différence d'énergie maximum entre niveaux électroniques). En haut à gauche : énergie totale ; en haut à droite : réponse optique ; en bas : moment dipolaire.*

5 du^{-1}. La Fig. 4.9 montre que l'énergie totale est parfaitement conservée pour SIC "exact", fortement violée à partir de 1400 du^{-1} pour une propagation SIC-Slater, et très raisonnablement conservée jusqu'à au moins 2000 du^{-1} pour une propagation GS (à une petite oscillation près).

Le résultat présenté Fig. 4.10 concerne un "quantum dot" 3 D dans l'esprit de [108]. Il est composé de six électrons de conduction (avec spin), dans un puits de potentiel parabolique $\frac{1}{2}m[\omega_x^2x^2 + \omega_y^2y^2 + \omega_z^2z^2]$. Nous avons utilisé $\omega_x = \omega_y = 0.373$ du $= 4.42$ meV et $\omega_z = 1.518$ du $= 18$ meV, comme justifié par [108]. Un boost initial de 0.05 du est appliqué ; l'énergie qu'il dépose correspond à 6.5-7.3% de la différence d'énergie maximum entre niveaux électroniques (selon la méthode utilisée). La période d'oscillation du moment dipolaire est d'environ 17 du^{-1}. Le panneau en haut à gauche de la Fig. 4.10 montre que l'énergie totale est parfaitement conservée pour SIC "exact" et la LDA, fortement violée à partir de 800 du^{-1} pour une propagation SIC-Slater, et parfaitement conservée pour une propagation GS jusqu'à au moins 1400 du^{-1}. Le panneau en bas à gauche de la Fig. 4.10 montre que le moment dipolaire est parfaitement stable pour SIC "exact" et la LDA, devient instable à partir de 400 du^{-1} pour une propagation SIC-Slater, et est parfaitement stable pour une propagation GS jusqu'à au moins 1400 du^{-1}. Cela indique que GS satisfait beaucoup mieux le ZFT que SIC-Slater traditionnel. Le panneau en bas à droite de la Fig. 4.10 fait un zoom sur le moment dipolaire, sur une tranche de temps où le

résultat SIC-Slater est stable. Nous voyons que la LDA a une fréquence d'oscillation légèrement plus faible que celle des schémas SIC présentés, car les électrons sont moins liés. Cependant cette différence reste très faible en raison du confinement parabolique. Le panneau en haut à droite de la Fig. 4.10 montre la réponse optique résultante, ou spectre d'absorption optique [44], et confirme la faible différence entre les schémas pour le pic principal. En raison de l'instabilité de son moment dipolaire, la réponse optique de SIC-Slater a plusieurs pics supplémentaires, non-physiques.

En résumé, jusqu'à au moins 1400 $du^{-1} \approx 78$ ps, soit un temps sur lequel nous pouvons vraiment étudier la physique des quantum dots, GS donne un résultat tout à fait satisfaisant. SIC-Slater traditionnel devient difficilement utilisable après 400 du^{-1}, temps à partir duquel les instabilités du moment dipolaire se font sentir, suivies à partir de 800 du^{-1}, d'une violation de la conservation de l'énergie totale. Notons que, dans ce système, la violation du ZFT se fait sentir bien avant la violation de la conservation de l'énergie dans la propagation SIC-Slater.

4.3.2 Atome de Carbone (organique).

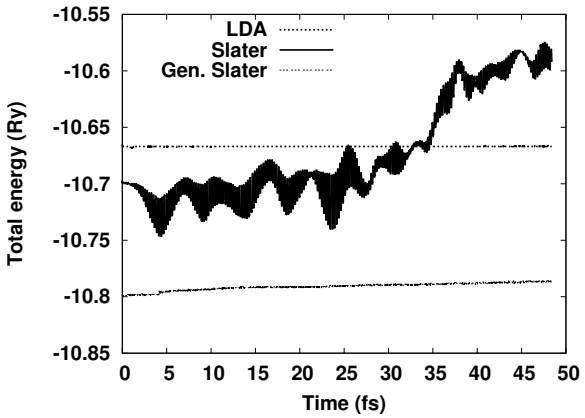

Figure 4.11 - *Evolution temporelle de l'énergie totale de l'atome de Carbone dans le régime linéaire, avec un boost initial de 0.05 Ry (l'énergie qu'il dépose correspond à 1.0-2.2% de l'énergie d'ionisation).*

Le système organique le plus simple, l'atome de Carbone, constitue un cas test intéressant, car il est relativement sensible à la méthode numérique utilisée (convergence parfois difficile dans le cas stationnaire, propagation en temps parfois instable dans le cas dynamique). La Fig. 4.11 représente l'évolution temporelle de l'énergie totale de l'atome de Carbone, avec un boost initial de 0.05 Ry, dont l'énergie déposée correspond à 1.0-2.2% de l'énergie d'ionisation (selon la méthode utilisée). Nous sommes dans le régime linéaire. La période d'oscillation du moment dipolaire est d'environ 0.3 fs. Les schémas variationnels tels la LDA ou SIC "exact" (non-représenté ici) satisfont parfaitement la conservation de l'énergie. La propagation SIC-Slater mène, dès le début de la propagation, à des oscillations marquées de l'énergie totale, et, à partir de 30 fs, à une dérive importante. La propagation GS est beaucoup plus stable, bien qu'elle présente une légère dérive. L'amplitude de cette dérive reste tout à fait acceptable.

4.3.3 Agrégat metallique.

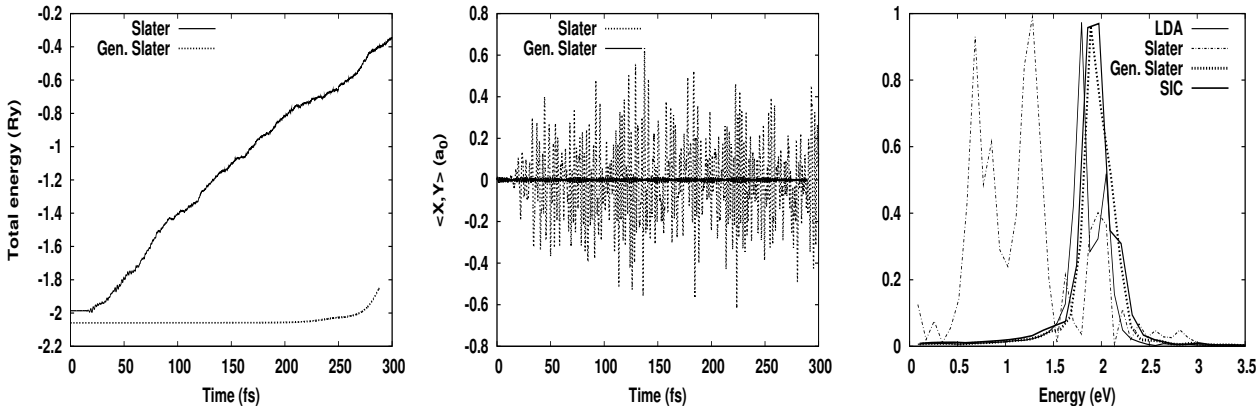

Figure 4.12 - *Evolution temporelle de l'agrégat métallique Na_5 dans le régime linéaire, avec un boost extrêmement faible. A gauche : énergie totale ; au milieu : moment dipolaire ; à droite : réponse optique.*

Nous nous intéressons maintenant à l'agrégat métallique Na_5, qui, comme son nuage électronique est très "mou" [104], devrait être plus sensible aux lois de conservation que les systèmes étudiés précédemment (beaucoup plus liés). Cela devrait nous permettre de tester plus facilement les limites de GS. La Fig. 4.12 montre le résultat de la propagation dynamique de l'agrégat métallique Na_5 auquel un boost extrêmement faible est appliqué à l'instant initial, soit une très petite perturbation. Cela permet de pointer de manière évidente les éventuelles instabilités. La période d'oscillation du moment dipolaire est d'environ 2 fs. Nous voyons que la violation de la conservation de l'énergie totale et l'instabilité du moment dipolaire apparaissent très vite dans le cadre d'une propagation SIC-Slater traditionnelle, dès 20 fs, soit seulement 10 fois la période d'oscillation. Pour ce système, SIC-Slater n'est absolument pas suffisant pour étudier la physique. GS est quant à lui correct jusqu'à environ 260 fs, soit un temps 13 fois plus long ! (Après quoi il commence à violer la conservation de l'énergie.) Ce temps est tout à fait raisonnable physiquement parlant, car suffisant pour étudier les moments multipolaires, en déduire la réponse optique. . .La réponse optique est donnée sur le panneau de droite de la Fig. 4.12. L'instabilité du moment dipolaire associée à SIC-Slater fait que sa réponse optique est complètement fausse. Nous voyons que les résultats SIC "exact" et GS sont très proches. Le résultat LDA n'est pas éloigné, en raison du caractère métallique de cet agrégat, mais présente 2 pics. Ainsi, même pour un système métallique, l'effet de la correction d'auto-interaction se fait sentir dans les scénarios dynamiques.

Nous avons confirmé numériquement, sur des systèmes variés, qu'une propagation GS viole beaucoup moins les lois de conservation qu'une propagation SIC-Slater et est tout à fait utilisable pour étudier la physique dans le régime linéaire, car elle satisfait ces lois sur des temps très raisonnables. Voyons maintenant ce qu'il en est du régime non-linéaire, menant à de l'ionisation, qui est celui nous intéresse vraiment.

4.4 Excitation dans le régime non-linéaire et ionisation.

Nous appliquons toujours un boost à l'état stationnaire afin d'amorcer une évolution dynamique, ce qui simule une impulsion laser ultra-courte. Mais nous nous plaçons maintenant dans le régime non-linéaire, c'est-à-dire que nous appliquons un boost plus important, déposant une énergie de l'ordre de grandeur de l'énergie d'ionisation, menant à de l'émission électronique. Une description numérique correcte de l'ionisation nécessite d'utiliser des boîtes suffisamment grandes, afin que seuls les électrons étant passés dans le continuum en atteignent les bords, et d'empêcher la réflexion des "bouts" de fonctions d'onde électroniques associées sur les bords de la boîte. Pour cela, nous utilisons des conditions aux limites absorbantes, c'est-à-dire qu'une zone d'absorption est définie sur les points de la grille les plus proches des bords de la boîte. A chaque pas de temps, les "bouts" de fonctions d'onde électroniques qui ont pénétré dans cette zone sont éliminés (par une fonction masque). Pour plus de détails, voir [11, 78]. Voilà comment, numériquement, le nombre d'électrons émis est décrit. Bien entendu, nous n'obtenons pas de cette manière un nombre entier d'électrons émis. Nous pouvons interpréter le résultat comme une probabilité d'ionisation.

Il faut remarquer que nous ne pouvons pas justifier fondamentalement de DFT pour les "bouts" de densités qui restent, car la DFT (comme toute la mécanique quantique) n'est formulée que pour des systèmes électroniques isolés, ce qui n'est plus le cas ici [1]. D'autre part, cette méthode n'assure pas l'orthonormalisation des "bouts" de fonctions d'onde qui restent. Néanmoins, l'expérience numérique montre qu'elle donne des résultats tout à fait satisfaisants. Mais un autre problème profond se pose concernant les formalismes que nous avons développé, qui nécessitent la vérification de la condition de symétrie à tout temps : cela est-il toujours possible pour des "bouts" de fonctions d'onde non orthonormés ? Nous pouvons répondre par l'affirmative. En effet, l'argument formel présenté dans la note 2 en bas de page 50, montrant que la condition de symétrie provient de la minimisation de l'énergie SIC dans l'espace des transformations unitaires, ne fait aucune hypothèse sur l'orthonormalisation des φ_i. Seul le fait que la matrice $\hat{v}$ soit une transformation unitaire est imposé dans le principe variationnel. Il est donc valable pour un jeu d'orbitales φ_i quelconque, non-orthonormé (le fait d'interpréter $\hat{v}$ comme une transformation unitaire n'est alors plus parfaitement justifié). Nous en déduisons qu'il sera toujours possible de satisfaire la condition de symétrie. Nous avons confirmé cela numériquement : nous avons toujours obtenu, dans des calculs avec conditions aux limites absorbantes, une convergence parfaite de la condition de symétrie, à tout temps.

Nous avons testé GS dans le régime hautement non-linéaire, utilisant SIC "exact" comme calcul de référence, et trouvé que, bien qu'il donne un résultat bien meilleur que SIC-Slater, il n'est pas suffisant pour décrire correctement l'ionisation. Cela est dû au fait que, dans ce régime, les instabilités se développent beaucoup plus vite et faussent beaucoup plus rapidement la physique. GS est donc tout à fait pertinent pour l'étude des phénomènes dynamiques linéaires (ou faiblement non-linéaires), mais son caractère non-variationnel fait qu'il atteint ses limites pour l'étude des phénomènes hautement non-linéaires, comme l'ionisation. Ces derniers nécessitent d'utiliser le formalisme SIC "exact". Même s'il représente une nette amélioration à la LDA et

[1] Une autre manière couramment utilisée pour simuler des échanges avec l'extérieur, mais non fondamentalement justifiée, est l'introduction d'un potentiel non-hermitique.

que nous avons démontré qu'il était propagable numériquement en 3D, son coût reste élevé en raison de la non-localité de son potentiel, d'autant plus en ce qui concerne l'étude des processus d'ionisation, car ils nécessitent des boîtes plus grandes. Ainsi, dans ce régime, nous avons essentiellement effectué des tests 1D avec échange seul, pour lesquels nous rappelons que le résultat Hartree-Fock (HF) dépendant du temps est le calcul de référence. Nous présenterons également un résultat 3D, sur l'agrégat métallique Na_5.

4.4.1 Résultats 1D.

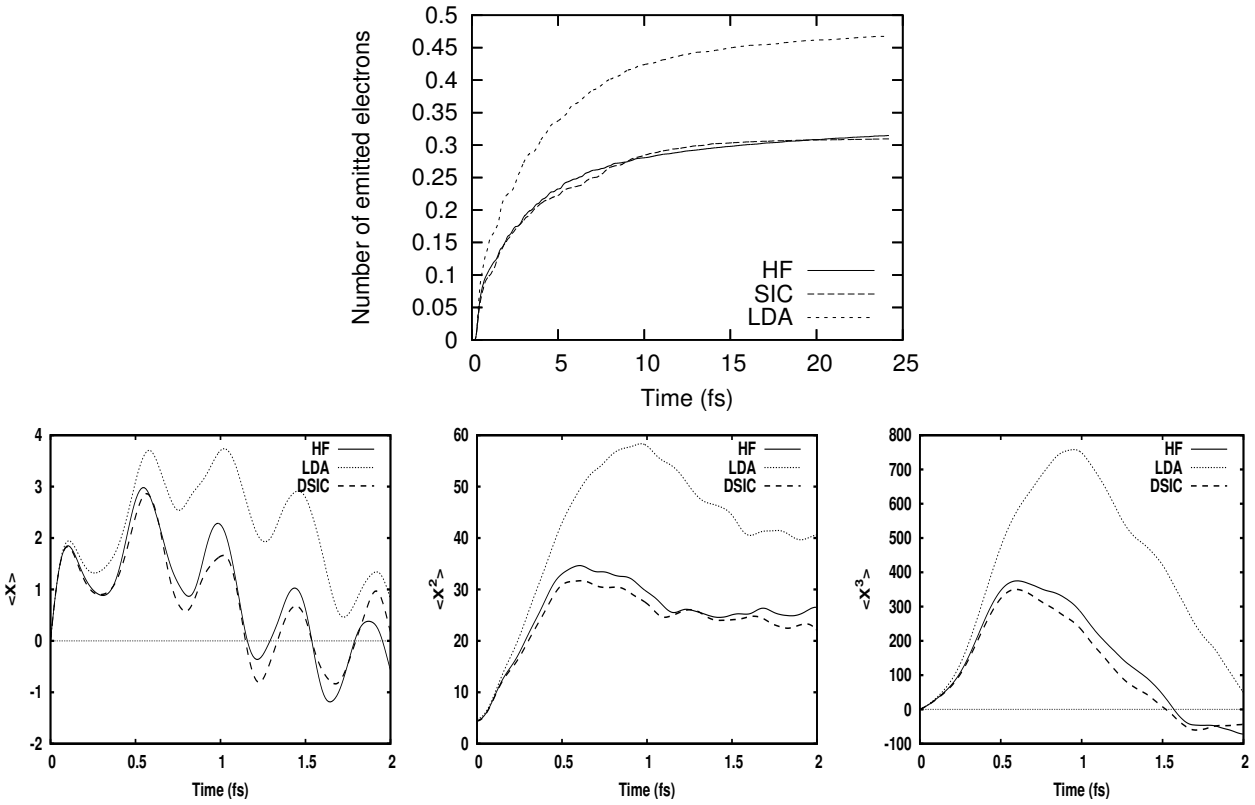

Figure 4.13 - *Evolution du nombre d'électrons émis (haut) et des trois premiers moments multipolaires (bas) pour une molécule diatomique 1D contenant deux électrons (sans spin), avec un boost initial de 1 Ry. Les paramètres du modèle sont* $a = 0.2\,a_0^2$, $b = 0.7\,a_0^2$, $R = 1.7\,a_0$ *et* $z = 0.5$.

Nous étudions tout d'abord une molécule diatomique 1D contenant deux électrons (sans spin). Les paramètres utilisés, définis au §4.1.1, sont : $a = 0.2\,a_0^2$, $b = 0.7\,a_0^2$, $R = 1.7\,a_0$ et $z = 0.5$. Nous appliquons un boost de 1 Ry, qui représente une énergie déposée de 53 % de l'énergie d'ionisation HF, 48 % de l'énergie d'ionisation SIC "exact" et 112 % de l'énergie d'ionisation LDA. La période d'oscillation du moment dipolaire est d'environ 0.6 fs. Nous retrouvons le fait que la LDA sous estime très largement l'énergie d'ionisation. Cela se traduit, dans l'évolution temporelle, par une large sur estimation du nombre d'électrons émis, comme le montre le panneau en haut de la Fig. 4.13. Par contre, SIC "exact" reproduit parfaitement la tendance HF, ce qui est pleinement satisfaisant. Les panneaux du bas de la Fig. 4.13 montrent l'évolution temporelle des trois premiers moments multipolaires $\langle X \rangle$, $\langle X^2 \rangle$ et $\langle X^3 \rangle$. Encore une

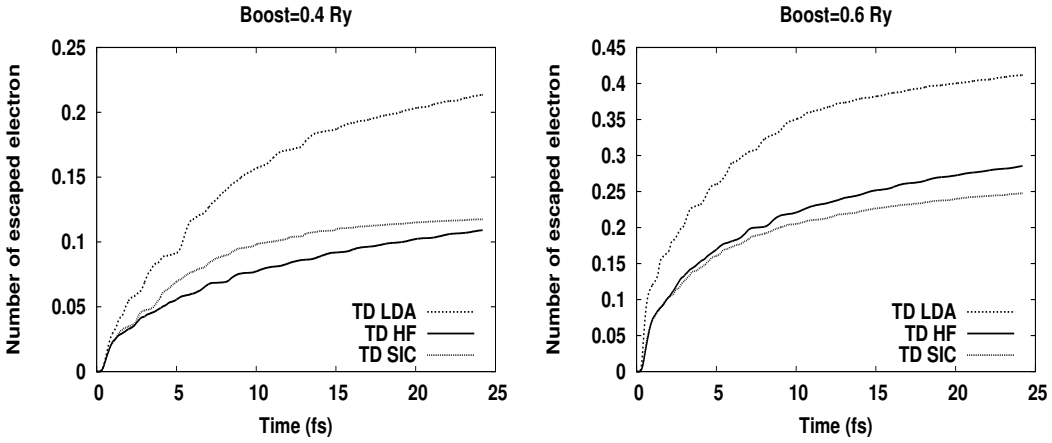

Figure 4.14 - *Evolution du nombre d'électrons émis pour un atome 1D contenant trois électrons (sans spin), pour différents boosts. Les paramètres du modèle sont* $a = 0.5\,a_0^2$, $b = 0.5\,a_0^2$, $R = 0$ *et* $z = 0.5$.

fois, SIC "exact" est extrêmement proche du calcul de référence HF, alors que la LDA produit des oscillations de plus grande amplitude. Cela est normal car le nuage électronique est moins lié et explique pourquoi une fraction plus importante atteint les bords de la boîte et est absorbée dans le cadre de ce formalisme.

Nous étudions maintenant un atome 1D contenant trois électrons (sans spin). Les paramètres utilisés, définis au §4.1.1, sont : $a = 0.5\,a_0^2$, $b = 0.5\,a_0^2$, $R = 0$ et $z = 0.5$. La Fig. 4.14 montre l'évolution du nombre d'électrons émis pour un boost de 0.4 Ry (gauche) / 0.6 Ry (droite), qui correspondent à 21 % / 47 % de l'énergie d'ionisation SIC "exact" et 60 % / 134 % de l'énergie d'ionisation LDA. La période d'oscillation du moment dipolaire est d'environ 0.25-0.3 fs. Nous voyons que cela conduit à une large sur estimation du nombre d'électrons émis dans le cadre d'un calcul LDA. Le résultat SIC "exact" reste très proche du calcul de référence HF.

4.4.2 Agrégat metallique.

Pour étudier l'effet de la correction d'auto-interaction avec un calcul 3D réaliste, nous proposons l'agrégat métallique Na_5. Nous lui appliquons un boost de 0.25 Ry, dont l'énergie déposée correspond à 90 % de l'énergie d'ionisation SIC "exact" et 149 % de l'énergie d'ionisation LDA. La période d'oscillation du moment dipolaire est d'environ 2 fs. Le panneau en bas à gauche de la figure 4.15 montre l'évolution temporelle du moment dipolaire dans la direction X. Nous voyons que, comme attendu, le résultat LDA reste proche du résultat SIC "exact". Un petit écart se développe au fur et à mesure de la propagation, qui provient des interférences avec les états particule-trou. Cela laisse à penser que la position du plasmon de Mie ne doit pas être très différente entre la LDA et SIC "exact", ce qui se retrouve dans la réponse optique, ou spectre d'absorption optique (panneau en bas à droite de la figure 4.15). L'évolution temporelle du nombre d'électrons émis est beaucoup plus sensible à la correction d'auto-interaction, comme le montre le panneau en haut de la Fig. 4.15. Nous constatons que le résultat SIC "exact" permet de réduire assez fortement l'ionisation par rapport au résultat LDA, ce qui va "dans le bon sens". Ces deux résultats, large réduction de l'ionisation et faible influence sur la position

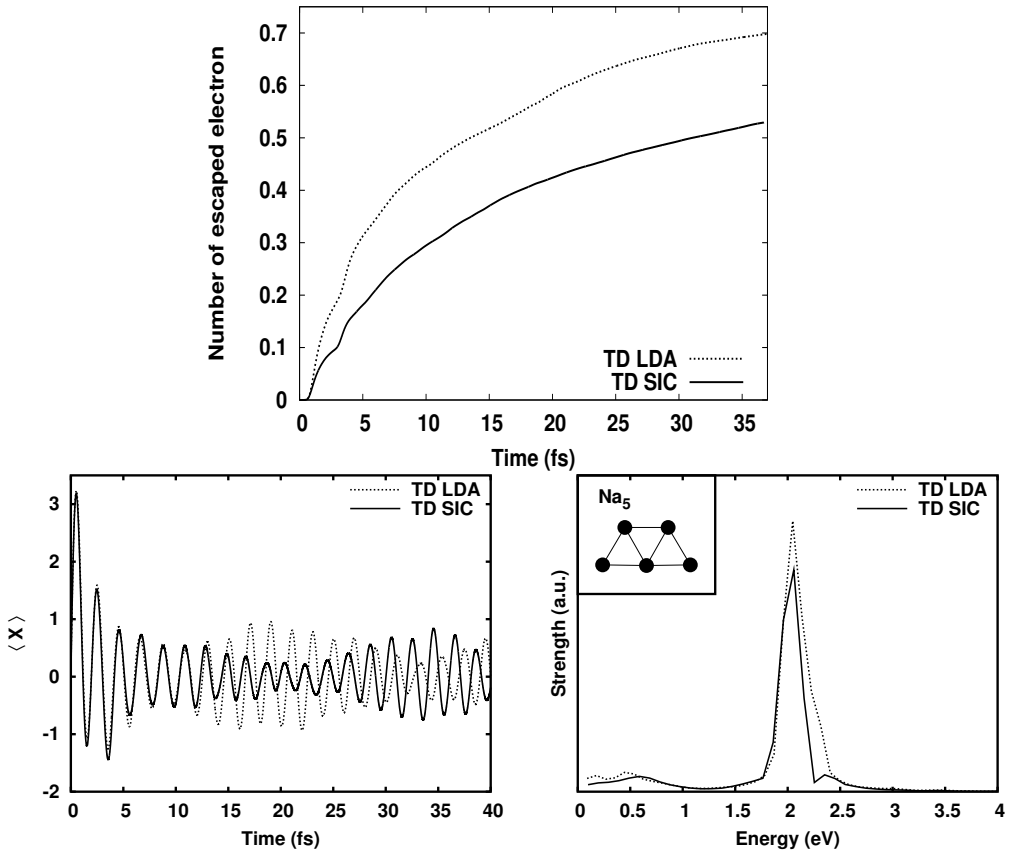

Figure 4.15 - *Evolution temporelle du nombre d'électrons émis (haut) et du moment dipolaire dans la direction X (en bas à gauche) pour l'agrégat métallique Na_5, avec un boost initial de 0.25 Ry. En bas à droite : réponse optique.*

du plasmon de Mie, ont été constatés dans des études antérieures utilisant le schéma simplifié AD-SIC [62, 109].

En conclusion, la description dynamique de phénomènes hautement non-linéaires peut être effectuée de manière tout à fait cohérente avec le schéma SIC "exact" que nous avons développé. Dans le cas 1D avec échange seulement, nous avons constaté que le résultat obtenu était très proche de celui obtenu avec le calcul de référence HF et permettait de réduire largement l'ionisation par rapport au résultat LDA. Dans le cas 3D, nous avons présenté un seul résultat, qui va "dans le bon sens". Bien entendu, une étude approfondie de l'intérêt de SIC "exact" demande de l'appliquer à des systèmes plus complexes et à terme des systèmes pour lesquels il existe des résultats expérimentaux. Cela constitue la prochaine étape de ce travail.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Notre but premier était de comprendre les mécanismes de réaction dans des processus d'irradiation, par laser ou par collision avec des particules chargées, de grosses molécules. L'étude de ces phénomènes hautement non linéaires nécessite un formalisme dynamique permettant de suivre la trace de chaque électron (pour comprendre ce qu'il en advient) et prenant en compte le plus exhaustivement possible les facettes quantiques de l'intéraction électron-électron (échange et corrélations). Nous avons vu que le formalisme de la TD-DFT est le plus pertinent pour atteindre ce but. Il nécessite d'approximer la fonctionnelle d'échange corrélations. L'approximation la plus simple et la plus répandue est l'Approximation Adiabatique de Densité Locale, qui n'est pas limitée à l'étude de processus adiabatiques. Cette dernière s'est révélée très utile dans le cadre des calculs de structure et d'excitation de faible amplitude (réponse linéaire) [7], mais peut également être utilisée comme première approche pour l'étude de processus dynamiques plus violents, menant à de l'émission électronique [11]. Toutefois, la LDA est victime d'une pathologie : elle n'est pas libre "d'auto-interaction", c'est-à-dire qu'en utilisant cette fonctionnelle, tout se passe comme si un fermion intéragissait avec lui-même, ce qui n'est absolument pas physique. En conséquence, le comportement asymptotique de l'intéraction et les potentiels d'ionisation sont faussés. Dans des situations dynamiques, l'erreur d'auto-interaction peut avoir un effet désastreux sur la description de l'irradiation moléculaire à des énergies relativement proches du seuil d'émission électronique, en particulier concernant l'émission électronique qu'elle surestime largement. La voie la plus prometteuse permettant de résoudre cette pathologie sans introduire aucun paramètre libre supplémentaire est d'ajouter à la LDA une correction d'auto-intéraction ("Self-Interaction Correction", noté SIC par la suite). Cela nécessite l'introduction de fonctionnelles "orbitales dépendantes", menant basiquement à un hamiltonien non-hermitique, cause de difficultés à la fois formelles et techniques. Si cette non-hermiticité n'a généralement pas un effet important sur les calculs stationnaires, elle a un effet désastreux sur les calculs dépendant du temps : la violation de l'orthonormalisation. Il faut donc trouver des manières de restaurer cette dernière.

La manière courante est d'appliquer le formalisme TD-OEP à l'énergie SIC. Le résultat apparait comme une approximation du formalisme SIC avec seule contrainte d'orthonormalisation, car une contrainte supplémentaire (la localité du potentiel) a été ajoutée dans le principe variationnel. La question, dans le cas dépendant du temps, d'un formalisme SIC "exact" (sans approximation), satisfaisant les lois de conservation, dont celle de la conservation de l'orthonormalisation, et numériquement manipulable reste une question ouverte. D'autre part, les applications actuelles du formalisme TD-OEP à SIC se basent sur l'énergie SIC exprimée en fonction des orbitales de type Kohn-Sham φ_i (1.35), et non des ψ_α (obtenues par la transformation unitaire satisfaisant la condition de symétrie (1.41)), qui pourtant minimisent cette énergie dans l'espace des transformations unitaires. Dans sa contrepartie stationnaire, le fait de vouloir à la fois minimiser l'énergie SIC et satisfaire une équation de type Kohn-Sham avec le même jeu d'orbitales revient à rechercher un compromis entre localisation spatiale et délocalisation spatiale. Ce compromis est très sensible : dès que l'on néglige le terme V_C (1.51), comme dans les approximations SIC-KLI/Slater traditionnelles, on n'observe soudainement plus la localisation. Certaines obser-

vables (surfaces d'énergie potentielle et polarisations) deviennent alors difficiles à décrire. Ainsi, la question d'une approximation du formalisme OEP stationnaire qui conserverait la caractéristique de localisation spatiale inhérente à SIC et décrirait correctement ces observables était posée. Dans le cas dépendant du temps, une résolution TD-OEP complète appliquée à SIC n'a à notre connaissance pas été effectuée jusqu'à présent et serait extrêmement coûteuse sur le plan numérique, entre autres en raison des effets de mémoire. Des résolutions approchées, aux approximations SIC-KLI/Slater traditionnelles, ont été effectuées, mais peuvent violer fortement les lois de conservation, ce qui est discriminatoire pour la description des processus d'irradiation (au delà de la réponse linéaire). Ainsi, la question d'une approximation du formalisme TDOEP qui satisfasse raisonnablement les lois de conservation était posée.

Voila brièvement récapitulée la problématique qui a motivé mon travail de thèse. Le but était tout d'abord de développer le formalisme TD-SIC "exact". Dans un deuxième temps, cela nous a conduit à développer une approximation du formalisme OEP stationnaire qui conserve la caractéristique de localisation spatiale inhérente à SIC et dont la contrepartie dynamique satisfait raisonnablement les lois de conservation.

Pour développer le formalisme TD-SIC "exact", nous nous sommes orientés vers la généralisation du formalisme "2 sets SIC" au cas dépendant du temps, ce qui n'avait jamais été fait jusqu'ici. Nous avons proposé une formulation purement variationnelle, contraignant l'orthonormalisation dans la variation de l'intégrale d'action. Après utilisation du degré de liberté de transformation unitaire, nous avons pu réécrire le résultat sous la forme (3.50). Le potentiel résultant est appliqué à un jeu d'orbitales diagonales φ_i, interprétées (au premier ordre) comme des orbitales mono-électroniques, mais doit être calculé à partir d'un second jeu d'orbitales localisées ψ_α (obtenues par la transformation unitaire des φ_i satisfaisant la condition de symétrie). Il est hermitique dans le sous espace occupé (seulement) et non-local. L'introduction de deux jeux d'orbitales est rendue nécessaire par la non-invariance unitaire de l'énergie SIC. Nous avons montré que ce formalisme satisfait toutes les lois de conservation et mène à un schéma numérique de propagation clair. Il s'agit de la première partie de mon travail de thèse.

Le prix à payer est que le potentiel résultant est non-local, ce qui est plus gourmand numériquement parlant. Mais il n'est que faiblement non-local, conséquence de la caractéristique de localisation spatiale des ψ_α, que nous avons justifié à l'approximation semi-classique. Cela laisse présager l'existence d'une approximation locale pertinente de ce formalisme, permettant de réduire drastiquement le coût numérique, et nous a conduit au formalisme "Generalized OEP-SIC", issu de l'application du formalisme OEP au schéma "2 sets SIC". Seulement, l'équation résultante est très difficile à propager numériquement, certainement même plus que le formalisme SIC "exact", en raison des effets de mémoire qui y apparaissent explicitement. Mais grâce à la propriété de localisation spatiale des ψ_α, une approximation supplémentaire beaucoup plus simple à propager émerge naturellement. Nous l'avons baptisée "Generalized SIC-Slater" (elle a la forme d'un SIC-Slater habituel, mais calculé sur les orbitales localisées ψ_α). Les approximations faites pour l'obtenir sont toujours justifiées, car basées uniquement sur la localisation spatiale des ψ_α, qui est toujours vérifiée. (TD-)GS représente une nette amélioration aux approximations (TD-)OEP traditionnelles, entre autres concernant la vérification des lois de conservation. D'autre part, GS préserve la caractéristique de localisation spatiale inhérente à SIC de par l'introduction du jeu d'orbitales localisées. Le développement de ce formalisme constitue la deuxième partie

de mon travail de thèse. Le tableau 3.1 page 82 reprend la forme des hamiltoniens pour les formalismes SIC dont nous avons discuté. La différence de forme des hamiltoniens des formalismes que nous avons développé est évidente. Précisons que les considérations formelles présentées dans ce travail vont au-delà de la correction d'auto-intéraction, et doivent être appliquées à tout formalisme invariant unitaire.

Pour les formalismes que nous proposons, comme le potentiel ne se calcule pas à partir des φ_i, mais d'un second jeu d'orbitales ψ_α obtenu par la transformation unitaire (dans le sous espace occupé) satisfaisant la condition de symétrie, il faut, à chaque itération temporelle, déterminer cette transformation (dont on déduit les ψ_α et $\hat{h}^{\mathrm{SIC}}$ ou $\hat{h}^{GS}$ au temps correspondant). Il s'agit de la méthode exposée page 51 ($\hat{h}^{SIC}$ y étant remplacé par $\hat{h}^{GS}$ pour la propagation GS). La transformation unitaire est déterminée par une méthode de gradient (4.5), (4.6). La formulation "2 sets SIC" est cruciale dans le cas dynamique afin de pouvoir écrire le résultat sous la forme d'une équation de type Kohn-Sham, dont la solution s'écrit sous forme exponentielle, et en déduire un schéma numérique de propagation clair. Nous avons testé la stabilité numérique de ces schémas, qui s'est avéré tout à fait satisfaisante, ainsi que le fait que "2 sets SIC" satisfait parfaitement les lois de conservation, ce qui n'est pas le cas de GS. Mais comme GS permet de réduire drastiquement le coût numérique, comme le montre la figure 3.2, il est important d'étudier ses performances et les limites dans lesquelles il est utilisable.

Nous avons effectué des calculs numériques 3D réalistes sur des systèmes variés, aux comportements physiques différents, tels des molécules organiques (atome de Carbone, C_2, C_4), des chaînes d'Hydrogène (qui simulent les propriétés du poly-acétylène), un agrégat métallique (Na_5) et des "quantum dots" (système électronique dilué nanoscopique). Nous avons également développé un modèle 1D avec échange seulement, qui simule les propriétés de chaînes moléculaires. Le premier avantage est une plus grande sensibilité aux effets d'ortho-normalisation, origine des pathologies associées à SIC. Le deuxième avantage est que le calcul Hartree-Fock, où l'échange est exact, est le calcul de référence. Le troisième avantage est que les calculs numériques sont moins coûteux. Cela permet d'effectuer des tests préliminaires des formalismes que nous proposons. Ces calculs numériques et leur étude constituent la troisième partie de mon travail de thèse.

Nous avons tout d'abord étudié, dans le cas stationnaire, l'amélioration produite par GS et SIC "exact" sur des observables difficiles à décrire avec les approximations SIC-Slater/KLI traditionnelles [91, 92] : les surfaces d'énergie potentielle et les polarisabilités. Concernant les PES, nous avons pu constater que GS reproduit systématiquement quasi-parfaitement SIC "exact". Concernant les polarisabilités, observable particulièrement sensible, nous avons observé que le formalisme SIC "exact" permet systématiquement de les améliorer par-rapport au résultat LDA en les abaissant, et que, dans l'ensemble, GS reproduit très bien les tendances de SIC "exact", sauf pour les longues chaînes d'Hydrogène. Concernant ces dernières, la tendance GS est meilleure que celle des formalismes SIC-Slater/KLI et ADSIC, mais n'est pas parfaitement satisfaisante. Cela peut être compris en étudiant le "counter-field effect" associé à GS (plus important que SIC-Slater/KLI et ADSIC mais pas aussi important qu'une résulution "Generalized OEP-SIC" complète). Nous avons également effectué d'autres tests et remarqué l'excellent accord de GS avec SIC "exact" concernant les énergies mono-électroniques et l'énergie totale, ainsi que le fait que l'énergie SIC "exact" totale est, comme attendu, systématiquement la plus liée, en

comparaison avec tous les schémas présentés précédemment.

Ensuite, nous avons effectué des calculs dynamiques. Nous avons commencé par tester la qualité de GS concernant la vérification des lois de conservation, dans le régime linéaire. Pour cela, nous avons appliqué un "boost" à l'état stationnaire [44], qui simule l'effet d'une impulsion laser ultra-courte. Le fond ionique est supposé fixe, ce qui est tout à fait raisonnable aux temps qui nous intéressent en raison de la masse beaucoup plus élevée des ions. L'énergie totale du système électronique doit alors être conservée (ce qui n'est pas possible avec un véritable potentiel laser). Nous avons confirmé numériquement, sur des systèmes variés, qu'une propagation GS viole beaucoup moins les lois de conservation qu'une propagation SIC-Slater et est tout à fait utilisable pour étudier la physique dans le régime linéaire.

Puis nous avons étudié le régime non-linéaire, menant à de l'ionisation, qui est celui nous intéresse vraiment. Nous appliquons toujours un boost à l'état stationnaire afin d'amorcer une évolution dynamique, mais plus important, afin de déposer une énergie de l'ordre de grandeur de l'énergie d'ionisation, donc menant à de l'émission électronique. Une description numérique correcte de l'ionisation nécessite d'utiliser des boîtes suffisamment grandes, afin que seuls les électrons étant passés dans le continuum en atteignent les bords, et d'empêcher la réflexion des "bouts" de fonctions d'onde électroniques associées sur les bords de la boîte. Pour cela, nous utilisons des conditions aux limites absorbantes. Nous avons testé GS dans ce régime, utilisant SIC "exact" comme calcul de référence, et trouvé que, bien qu'il donne un résultat bien meilleur que SIC-Slater, il n'est pas suffisant pour décrire correctement l'ionisation. Cela est dû au fait que, dans ce régime hautement non-linéaire, les instabilités se développent beaucoup plus vite et faussent beaucoup plus rapidement la physique. GS est donc tout à fait pertinent pour l'étude des phénomènes dynamiques linéaires (ou faiblement non-linéaires), mais son caractère non-variationnel fait qu'il atteint ses limites pour l'étude des phénomènes hautement non-linéaires, comme l'ionisation. Ces derniers nécessitent d'utiliser le formalisme SIC "exact". Même s'il représente une nette amélioration à la LDA et que nous avons démontré qu'il était propagable numériquement en 3D, son coût reste élevé en raison de la non-localité de son potentiel, d'autant plus en ce qui concerne l'étude des processus d'ionisation, car ils nécessitent des boîtes plus grandes. Ainsi, dans ce régime, nous avons essentiellement effectué des tests 1D avec échange seul. Nous avons constaté que le résultat obtenu était très proche de celui obtenu avec le calcul de référence HF et permettait de réduire largement l'ionisation par-rapport au résultat LDA. Puis nous avons présenté un résultat 3D réaliste sur l'agrégat métallique Na_5. Malgré l'abscence de calcul de référence, le résultat est tout à fait cohérent et mène à une réduction conséquente de l'émission électronique par rapport à la LDA.

Perspectives :

Nous présentons les prochaines étapes de ce travail.

- La localisation spatiale des orbitales localisées ψ_α a de nombreuses conséquences intéressantes, notamment de mener naturellement à l'approximation GS. Au §2.3.2, nous avons présenté un argument permettant de justifier que les orbitales ψ_α satisfaisant la condition de symétrie doivent toujours rester très localisées, tant dans le cas stationnaire que

dépendant du temps. Il repose sur l'approximation semi-classique de Thomas-Fermi. La question d'une justification plus générale reste ouverte.

- Nous avons vu que, dans le cas SIC "exact" dépendant du temps, la vérification de la condition de symétrie est cruciale pour assurer l'hermiticité du hamiltonien (dans le sous-espace occupé seulement) et donc la conservation de l'orthonormalisation. Cela bannit, pour ce formalisme, une itération entrelacée avec une condition de localisation autre que la condition de symétrie. Par contre, pour une propagation GS, cela est possible, car le hamiltonien associé conservera naturellement l'orthonormalisation (il est hermitique dans tout l'espace de Hilbert). L'utilisation d'une condition de localisation beaucoup moins coûteuse numériquement est donc à priori possible. Par contre, la dégradation de la condition de symétrie pourrait également dégrader la vérification approximative des lois de conservation. Nous avons étudié cela et trouvé que la condition de localisation (4.8) consistant à minimiser la somme des variances spatiales des ψ_α donnait des résultats très proches de GS avec condition de symétrie, tant dans le cas stationnaire que dans le cas dépendant du temps. Le gain de temps produit est très intéressant. GS devient alors compétitif avec SIC-Slater, nécessitant un temps numérique environ 1,5 fois plus important.
- Peut-être que la localisation spatiale des ψ_α pourrait être utilisée d'une manière différente dans le cadre du formalisme SIC "exact" afin de réduire son coût numérique. Elle implique que les zones spatiales sur lesquelles les ψ_α se recouvrent sont restreintes. Nous pourrions donc imaginer restreindre les intégrales spatiales imposées par la non-localité du potentiel SIC "exact" à ces zones, c'est-à-dire restreindre le nombre de points de la grille que nous utilisons pour calculer ces intégrales. La mise en place pratique cette idée et sa validité sont à étudier.
- La question du comportement de SIC "exact" et de GS pour la description des états excités est également une question d'intérêt. Il est par exemple connu que l'application de OEP à l'énergie HF permet d'améliorer la description des états excités par-rapport au calcul HF. Il serait intéressant d'étudier comment GS, résultant de l'application d'OEP à SIC "exact", se comporte par rapport à SIC "exact" pour la description de ces états.
- Une étude approfondie de l'intérêt de SIC "exact" demande de l'appliquer à la dynamique de systèmes plus complexes (organiques, agrégats), et à terme à des systèmes pour lesquels il existe des résultats expérimentaux.

Pour terminer, je ne peux m'empêcher une petite digression sur l'épigraphe, soit la citation du physicien et mathématématicien Poincaré : "Le savant n'étudie pas la nature parce que cela est utile ; il l'étudie parce qu'il y prend plaisir et il y prend plaisir parce qu'elle est belle. Si la nature n'était pas belle, elle ne vaudrait pas la peine d'être connue, la vie ne vaudrait pas la peine d'être vécue". De manière générale, il existe une ambivalence entre recherche scientifique et pragmatisme, ou sens de l'utile. D'un côté ils s'opposent farouchement, comme insinué par Poincaré, et de l'autre ils sont complémentaires, permettant parfois de grandes avancées. Je

trouve que le problème à N fermions, que je qualifie de problème le plus pragmatique de la physique théorique fondamentale, illustre à merveille ce point. Quoi qu'il en soit, "si la nature n'était pas belle, elle ne vaudrait pas la peine d'être connue, la vie ne vaudrait pas la peine d'être vécue". Il existe une multitude de manières d'apprendre à connaître la beauté de la nature et la physique en est une particulièrement captivante. Gageons qu'elle nous réservera encore de nombreuses révolutions esthétiques.

ANNEXES

Annexe A

Reformulation variationnelle directe de “2 sets SIC”.

Nous avons proposé plusieurs manières de retrouver variationellement les équations “2 sets SIC” dépendant du temps, voir [65]. Ici, nous en décrivons une particulièrement intéressante, directe et utile. Nous partons d'un jeu d'orbitales $\tilde{\varphi}_i$ et d'une transformation $\hat{v}$ quelconques et posons

$$\psi_\alpha(\mathbf{r}, t) = \sum_i v_{i\alpha}(t)\tilde{\varphi}_i(\mathbf{r}, t). \tag{A.1}$$

Ainsi $E^{SIC}[\{|\psi_\alpha|^2\}] = E^{SIC}[\{\tilde{\varphi}_i\}, \hat{v}]$. Nous supposons que les $\{\tilde{\varphi}_i\}$ et $\hat{v}$ sont *indépendants* et varions l'action (2.1) par rapport aux $\{\tilde{\varphi}_i\}$ et aux $\hat{v}$ séparémment, imposant l'orthonormalité des $\{\tilde{\varphi}_i\}$ et le fait que $\hat{v}$ soit une transformation unitaire. La justification de cette hypothèse d'indépendance dans le principe variationnel sera discutée ci-après. Nous stationnarisons donc :

$$\begin{aligned} F^{SIC} &= A^{SIC} - \sum_{i,j}\int_{t_0}^{t_1} dt\theta_{ji}(t)(\tilde{\varphi}_i(t)|\tilde{\varphi}_j(t)) - \sum_{\alpha,\beta}\int_{t_0}^{t_1} dt\Lambda_{\beta\alpha}(t)\Big(\sum_i v^*_{i\alpha}(t)v_{i\beta}(t)\Big) \\ &= \int_{t_0}^{t_1} dt\Big(E^{SIC}[\{\tilde{\varphi}_i\}, \hat{v}](t) - i\hbar\sum_{\alpha,i,j} v^*_{i\alpha}(t)v_{j\alpha}(t)(\tilde{\varphi}_i(t)|\partial_t\tilde{\varphi}_j(t))\Big) \\ &\quad - \sum_{i,j}\int_{t_0}^{t_1} dt(\tilde{\varphi}_i(t)|\tilde{\varphi}_j(t))\theta_{ji}(t) - \sum_{\alpha,\beta}\int_{t_0}^{t_1} dt\Big(\sum_i v^*_{i\alpha}(t)v_{i\beta}(t)\Big)\Lambda_{\beta\alpha}(t) \end{aligned} \quad .\tag{A.2}$$

Tout d'abord, nous effectuons la variation de (A.2) par-rapport aux coefficients $\hat{v}$ (l'indé-

pendance de $\hat{\upsilon}$ et des $\tilde{\varphi}_i$ impose $\partial\tilde{\varphi}_i/\partial\upsilon^*_{i\alpha} = 0$) :

$$\begin{aligned}
\delta_{\upsilon^*_{i\alpha}(t)}F^{SIC} &= \delta_{\upsilon^*_{i\alpha}(t)}\int_{t_0}^{t_1} dt E^{SIC}[\{\tilde{\varphi}_i\},\hat{\upsilon}](t) - i\hbar\sum_j \upsilon_{j\alpha}(t)(\tilde{\varphi}_i(t)|\partial_t\tilde{\varphi}_j(t)) - \sum_\beta \upsilon_{i\beta}(t)\Lambda_{\beta\alpha}(t) \\
&= \int \mathrm{d}\mathbf{r}\int dt'\Big(\underbrace{\frac{\partial\psi^*_\alpha(\mathbf{r},t')}{\partial\upsilon^*_{\alpha i}(t)}}_{\tilde{\varphi}^*_i(\mathrm{r},t)\delta(t-t')}\underbrace{\frac{\partial}{\partial\psi^*_\alpha(\mathbf{r},t')}\int_{t_0}^{t_1} dt E^{SIC}[\{|\psi_\alpha|^2\}](t)}_{(\mathrm{r}|\hat{h}_{\mathrm{SIC}}(t')|\psi_\alpha(t'))}\Big) \\
&\quad -i\hbar\sum_j \upsilon_{j\alpha}(t)(\tilde{\varphi}_i(t)|\partial_t\tilde{\varphi}_j(t)) - \sum_\beta \upsilon_{i\beta}(t)\Lambda_{\beta\alpha}(t) \\
&= (\tilde{\varphi}_i(t)|\hat{h}_{\mathrm{SIC}}(t) - i\hbar\partial_t|\psi_\alpha(t)) - \sum_\beta \upsilon_{i\beta}(t)\Lambda_{\beta\alpha}(t) \\
&= 0
\end{aligned}$$

où $\hat{h}_{\mathrm{SIC}}$ est défini en (2.13). Nous pouvons ré-écrire cette expression, en utilisant (A.1) :

$$(\psi_\beta(t)|\hat{h}_{\mathrm{SIC}}(t) - i\hbar\partial_t|\psi_\alpha(t)) = \Lambda_{\beta\alpha}(t) \quad . \tag{A.3}$$

Avec les mêmes arguments que ceux de la note 10 en bas de page 27, nous pouvons démontrer que la matrice $\hat{\Lambda}$ doit être hermitique. L'équation (A.3) mène alors à la condition de symétrie :

$$\begin{aligned}
\forall t : \quad & \Lambda_{\beta\alpha}(t) = \Lambda^*_{\alpha\beta}(t) \quad \Rightarrow \quad (\psi_\beta(t)|\hat{h}_{\mathrm{SIC}}(t) - i\hbar\partial_t|\psi_\alpha(t)) = (\psi_\alpha(t)|\hat{h}_{\mathrm{SIC}}(t) - i\hbar\partial_t|\psi_\beta(t))^* \\
\Rightarrow \quad & (\psi_\beta(t)|\hat{U}^{LDA}[|\psi_\alpha|^2]|\psi_\alpha(t)) = (\psi_\alpha(t)|\hat{U}^{LDA}[|\psi_\beta|^2]|\psi_\beta(t))^* \\
\Rightarrow \quad & (\psi_\beta(t)|\hat{U}^{LDA}[|\psi_\alpha|^2] - \hat{U}^{LDA}[|\psi_\beta|^2]|\psi_\alpha(t)) = 0 \quad ,
\end{aligned} \tag{A.4}$$

qui permet de définir la transformation unitaire $\hat{\upsilon}$ à $\{\tilde{\varphi}_i\}$ donné.

Il nous reste maintenant à effectuer la variation de (A.2) par-rapport aux $\{\tilde{\varphi}_i\}$ (l'indépendance de $\hat{\upsilon}$ et des $\tilde{\varphi}_i$ impose $\partial\upsilon_{i\alpha}/\partial\tilde{\varphi}^*_i = 0$) :

$$\begin{aligned}
\delta_{\tilde{\varphi}^*_i(\mathrm{r},t)}F^{SIC} &= \delta_{\tilde{\varphi}^*_i(\mathrm{r},t)}\int_{t_0}^{t_1} dt E^{SIC}[\{\tilde{\varphi}_i\},\hat{\upsilon}](t) - i\hbar\partial_t\tilde{\varphi}_i(\mathbf{r},t) - \sum_j \tilde{\varphi}_j(\mathbf{r},t)\theta_{ji}(t) \\
&= \int \mathrm{d}\mathbf{r}\mathrm{d}\mathbf{r}'\int \mathrm{d}t'\Big(\underbrace{\frac{\partial\psi^*_\alpha(\mathbf{r}',t')}{\partial\tilde{\varphi}^*_i(\mathbf{r},t)}}_{\upsilon^*_{i\alpha}(t)\delta(t-t')\delta(\mathrm{r}-\mathrm{r}')}\underbrace{\frac{\partial}{\partial\psi^*_\alpha(\mathbf{r}',t')}\int_{t_0}^{t_1} dt' E^{SIC}[\{|\psi_\alpha|^2\}](t')}_{(\mathrm{r}'|\hat{h}_{\mathrm{SIC}}(t')|\psi_\alpha(t'))}\Big) \\
&\quad -i\hbar\partial_t\tilde{\varphi}_i(\mathbf{r},t) - \sum_j \tilde{\varphi}_j(\mathbf{r},t)\theta_{ji}(t) \\
&= (\mathbf{r}|\hat{h}_{\mathrm{SIC}}(t)|\tilde{\varphi}_i(t)) - i\hbar\partial_t(\mathbf{r}|\tilde{\varphi}_i(t)) - \sum_j \theta_{ji}(t)(\mathbf{r}|\tilde{\varphi}_j(t)) \\
&= 0
\end{aligned}$$

Nous obtenons au final l'équation permettant de définir les $\{\varphi_i\}$ à $\upsilon_{i\alpha}$ donné :

$$\hat{h}_{\mathrm{SIC}}(t)|\tilde{\varphi}_i(t)) = i\hbar\partial_t|\tilde{\varphi}_i(t)) + \sum_j \theta_{ji}(t)|\tilde{\varphi}_j(t)) \tag{A.5}$$

Avec les mêmes arguments que ceux de la note 10 en bas de page 27, nous pouvons démontrer que la matrice $\hat{\theta}$ doit être hermitique. Nous pouvons donc choisir une transformation unitaire des $\{\tilde{\varphi}_i\}$ (donnant un jeu d'orbitales noté $\{\varphi_i\}$) qui la diagonalise et nous contenter de résoudre $\hat{h}_{\text{SIC}}(t)|\varphi_i(t)) = i\hbar\partial_t|\varphi_i(t)) + \epsilon_i(t)|\varphi_i(t))$, qui est équivalente, à un facteur de phase non-physique près, à l'équation :

$$\hat{h}_{\text{SIC}}(t)|\varphi_i(t)) = i\hbar\partial_t|\varphi_i(t)) \quad . \tag{A.6}$$

Nous avons obtenu les équations "2 sets SIC", c'est-à-dire l'équation de propagation (A.6) et la condition de symétrie (A.4). Nous voyons qu'elles découlent directement de la variation de l'action, supposant que les $\{\tilde{\varphi}_i\}$ et $\hat{v}$ sont *indépendants*. La justification de cette hypothèse d'indépendance dans le principe variationnel vient du fait que la condition de symétrie, qui fixe la transformation unitaire, découle du principe variationnel. Nous n'avons pas à l'imposer dans le principe variationnel, c'est-à-dire que nous devons, dans le principe variationnel, considérer la transformation unitaire comme quelconque, donc indépendante des $\{\tilde{\varphi}_i\}$. Par contre, APRES variation, la minimisation de l'énergie impose un lien entre les $\{\varphi_i\}$ et $\hat{v}$, la condition de symétrie, et nous avons alors $\hat{v}[\{\varphi_i\}]$. Mais AVANT variation, nous ne pouvons pas supposer $\hat{v}[\{\varphi_i\}]$ (il est d'ailleurs facile de montrer que sinon le résultat est totalement incohérent).

Annexe B

Approximation Thomas-Fermi dépendant du temps.

Nous avons détaillé au §2.3.2 la manière d'obtenir l'approximation de Thomas-Fermi (noté TF dans la suite) dans le cas stationnaire. Nous partons de l'énergie totale d'un système électronique dans sa formulation DFT-Kohn-Sham :

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T_S[\{\varphi_i\}] + E_{\text{ext}}[\rho] + E_{\text{H}}[\rho] + E_{\text{XC}}[\rho] \\ T_S[\{\varphi_i\}] &= -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i (\varphi_i|\Delta|\varphi_i) \end{aligned} \tag{B.1}$$

où les $\{\varphi_i\}$ sont les orbitales associées au système non-intéragissant, supposé reproduire la densité du système intéragissant à tout temps. Nous faisons l'approximation de TF sur les termes qui ne sont pas des fonctionnelles explicites de ρ (c'est-à-dire l'énergie cinétique non-intéragissante $T_S[\{\varphi_i\}]$) et ceux dont la forme fonctionnelle n'est pas connue exactement (c'est-à-dire $E_{\text{XC}}[\rho]$), afin d'en déduire une forme fonctionnelle de ρ approximative mais explicite. Cela revient à remplacer les orbitales $\{\varphi_i\}$ du système non-intéragissant par celles d'un gaz de Fermi dans chacun de ces termes, ce qui permet de les écrire comme fonctions de la densité (constante) du gaz de Fermi ρ_{TF}, que nous remplaçons dans le résultat final par $\rho(\mathbf{r})$. Il s'agit de l'approximation LDA pour $E_{\text{XC}}[\rho]$, que l'on note $E_{XC}^{\text{LDA}}[\rho]$. Pour l'énergie cinétique non-intéragissante, le résultat est donné par :

$$T_{\text{TF}}[\rho] = \frac{3}{5}C\int d\mathbf{r}\rho^{5/3}(\mathbf{r}) \tag{B.2}$$

avec $C = \frac{\hbar^2}{2m}(\frac{6\pi^2}{2\gamma})^{2/3}$, où γ est la dégénérescence. Après insertion de ces résultats dans l'énergie totale (B.1) et minimisation sous contrainte de conservation du nombre de particules, $\delta_{\rho(\text{r})}\big(E[\rho] - \mu\int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})\big) = 0$, nous obtenons l'équation TF stationnaire :

$$C\rho^{2/3} + v_{ext} + U_{\text{H}}[\rho] + U_{XC}^{\text{LDA}}[\rho] = \mu \tag{B.3}$$

La généralisation au cas dépendant du temps a été proposée par Giannoni *et al* en 1976 [70] dans le cadre du formalisme Hartree-Fock [71] et dans l'esprit de son approximation adiabatique, et par Domps *et al* en 1998 [72] dans le cadre du formalisme de la DFT. Mais une erreur s'est

glissée dans ces dérivations, interdisant de retrouver exactement la limite stationnaire (B.3). Cela est résolu dans la dérivation proposée ci-après. Nous partons de l'intégrale d'action d'un système électronique dans sa formulation DFT :

$$A[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} \mathrm{d}t \Big(E[\rho] - \sum_i (\varphi_i(t)|\mathrm{i}\hbar\partial_t\varphi_i(t)) \Big) \tag{B.4}$$

où $E[\rho]$ est donné par (B.1) et où les $\{\varphi_i\}$ sont les orbitales associées au système non-intéragissant, supposé reproduire la densité du système intéragissant. Nous voulons approximer les termes qui ne sont pas des fonctionnelles explicites de ρ (c'est-à-dire l'énergie cinétique non-intéragissante $T_S[\{\varphi_i\}]$ et $\sum_i(\varphi_i(t)|\mathrm{i}\hbar\partial_t\varphi_i(t))$) et ceux dont la forme fonctionnelle n'est pas connue exactement (c'est-à-dire $E_{\mathrm{XC}}[\rho]$) à l'aide de l'approximation Thomas-Fermi. Seulement, faire directement cette approximation sur les orbitales $\{\varphi_i\}$ reviendrait à négliger toute dépendance temporelle en dehors de celle, triviale, d'un état stationnaire (car les fonctions d'onde TF sont stationnaires), ce qui n'est absolument pas légitime. Pour surmonter cela, nous utilisons dans un premier temps l'idée de Giannoni *et al* [70] qui est d'imposer à toutes les orbitales $\{\varphi_i\}$ d'avoir une même vitesse collective irrotationnelle. Voici comment le justifier. Brink *et al* ont montré que la matrice densité associée à un système non-intéragissant "pair-pair" peut se développer de la manière suivante [110] :

$$\hat{\rho}(t) = e^{i\hat{\chi}(t)m/\hbar}\hat{\rho}_{sym}(t)e^{-i\hat{\chi}(t)m/\hbar} \tag{B.5}$$

où $\hat{\rho}_{sym}(t)$ et $\hat{\chi}(t)$ sont des opérateurs à un corps non-locaux et pairs par renversement du sens du temps. Dans ce qui suit, nous considérons donc des systèmes électroniques dégénérés en spin, contenant un nombre pair d'électrons dans chaque sous-espace de spin. On démontre que, en dehors de sa partie associée au spin, $\hat{\rho}_{sym}(t)$ peut toujours être construit à partir d'un déterminant de Slater pair par renversement du sens du temps, ce dont nous déduisons qu'il existe toujours un jeu d'orbitales $\{|\varphi_i^0(t))\}$ paires par renversement du sens du temps, c'est-à-dire vérifiant (nous rappelons que nous ne considérons pas le ket associé au spin) :

$$\varphi_i^0(\mathbf{r}, t) = \varphi_i^{0*}(\mathbf{r}, -t) \quad , \tag{B.6}$$

tel que $|\varphi_i(t)) = e^{i\hat{\chi}(t)m/\hbar}|\varphi_i^0(t))$.

Nous faisons maintenant l'approximation que toutes les orbitales $\{\varphi_i\}$ ont une même vitesse collective irrotationnelle (bien évidemment identique à celle du système intéragissant). Cela revient à imposer à $\hat{\chi}$ d'être local, c'est-à-dire $(\mathbf{r}|\hat{\chi}|\mathbf{r}') = \hat{\chi}(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$, et d'être indépendant du spin. La vitesse collective est alors donnée par $\mathbf{u} = \nabla\chi$ [70]. Nous obtenons :

$$\varphi_i(\mathbf{r}, t) = \varphi_i^0(\mathbf{r}, t)e^{i\chi(\mathrm{r},t)m/\hbar} \tag{B.7}$$

Comme la vitesse collective ne vient que de χ, les φ_i^0 peuvent être interprétés comme des orbitales "internes", obtenues après "soustraction" de la vitesse collective des φ_i. Sur ces dernières, l'approximation de Thomas-Fermi est beaucoup plus justifiée, car elles sont généralement beaucoup plus "proches" d'un état stationnaire. Remarquons que l'Eq. (B.7) impose $|\varphi_i(\mathbf{r}, t)|^2 = |\varphi_i^0(\mathbf{r}, t)|^2$, ce qui implique :

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_i |\varphi_i(\mathbf{r}, t)|^2 = \sum_i |\varphi_i^0(\mathbf{r}, t)|^2 = \rho_{sym}(\mathbf{r}, t) \tag{B.8}$$

(mais $\rho(\mathbf{r},\mathbf{r}';t) \neq \rho_{sym}(\mathbf{r},\mathbf{r}';t)$ si $\mathbf{r} \neq \mathbf{r}'$). En insérant (B.7) dans (B.1), nous obtenons, pour le terme d'énergie cinétique non-intéragissante :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i(\varphi_i|\Delta|\varphi_i) = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i(\varphi_i^0|\Delta|\varphi_i^0) + \frac{m}{2}\int d\mathbf{r}(\nabla\chi)^2\rho \tag{B.9}$$

Nous pouvons maintenant faire l'approximation TF sur les φ_i^0 dans $-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i(\varphi_i^0(t)|\Delta|\varphi_i^0(t))$, qui donne (B.2), et sur $E_{XC}[\rho]$, qui donne $E_{\mathrm{XC}}^{LDA}[\rho]$. Notons, concernant ce dernier point, que le fait d'introduire les φ_i^0 n'affectera pas la forme fonctionnelle résultante de $E_{\mathrm{XC}}^{LDA}[\rho]$ car $\rho = \sum_i|\varphi_i|^2 = \sum_i|\varphi_i^0|^2$ selon (B.8). Il reste à évaluer le second terme de l'intégrale d'action (B.4) :

$$-\int_{t_0}^{t_1}\mathrm{d}t\sum_i(\varphi_i|\mathrm{i}\hbar\partial_t\varphi_i) = -\int_{t_0}^{t_1}\mathrm{d}t\sum_i(\varphi_i^0|\mathrm{i}\hbar\partial_t\varphi_i^0) + m\int_{t_0}^{t_1}\mathrm{d}t\int d\mathbf{r}\rho\frac{\partial\chi}{\partial t}$$

Venons-en à l'erreur faite dans [110, 70, 72]. Bien que les φ_i^0 soient pairs par renversement du sens du temps, $\sum_{i=1}^N(\varphi_i^0(t)|\mathrm{i}\hbar\partial_t\varphi_i^0(t)) \neq 0$. Cela est très facile à montrer avec la fonction d'onde paire par renversement du sens du temps la plus triviale, celle de l'état stationnaire $\varphi_i^0(\mathbf{r},t) \to \psi_i(\mathbf{r})e^{-i\epsilon_i t/\hbar}$, pour laquelle nous avons $\sum_{i=1}^N(\varphi_i^0|\mathrm{i}\hbar\partial_t\varphi_i^0) \to \sum_{i=1}^N\epsilon_i\int d\mathbf{r}|\psi_i(\mathbf{r})|^2 \neq 0$. Même dans le cas d'un système stationnaire pair-pair en spin (contenant $N/2$ électrons dans chaque sous-espace de spin), pour lequel la dégénérescence de Kramers [111] impose que chaque ϵ_i est 2 fois dégénéré avec pour vecteurs propres $\psi_i(\mathbf{r})$ et $\psi_i^*(\mathbf{r})$, nous avons $\sum_{i=1}^N(\varphi_i^0(t)|\mathrm{i}\hbar\partial_t\varphi_i^0(t)) \to \mathrm{i}\hbar\sum_{i=1}^{N/2}\left((\psi_i e^{-i\epsilon_i t/\hbar}|\partial_t\psi_i e^{-i\epsilon_i t/\hbar})+(\psi_i^* e^{-i\epsilon_i t/\hbar}|\partial_t\psi_i^* e^{-i\epsilon_i t/\hbar})\right) = \mathrm{i}\hbar\sum_{i=1}^{N/2}\left((\psi_i e^{-i\epsilon_i t/\hbar}|\partial_t\psi_i e^{-i\epsilon_i t/\hbar})+(\psi_i e^{i\epsilon_i t/\hbar}|\partial_t\psi_i e^{i\epsilon_i t/\hbar})^*\right) = \sum_{i=1}^{N/2}2\epsilon_i\int d\mathbf{r}|\psi_i(\mathbf{r})|^2 \neq 0$. Dans le cas dépendant du temps, le terme correspondant n'a pas non plus de raison d'être négligé. Pourtant, il l'a été dans [110, 70, 72]. C'est pour cette raison que les résultats en découlant ne permettent pas de retrouver la limite TF stationnaire (B.3) - plus exactement le terme μ est manquant. Rappelons que ce terme provient de la contrainte de normalisation imposée dans la minimisation de l'énergie. Dans le cas dépendant du temps, nous avons maintes fois discuté du fait qu'il n'était pas nécessaire de l'imposer dans la stationnarisation de l'action, car elle était déjà contenue dans la forme de cette dernière (voir discussion du début du §1.1). C'est justement du terme jusqu'ici négligé dans l'approximation TF dépendant du temps que devrait émerger le terme μ.

Il nous reste donc à approximer $-\int_{t_0}^{t_1}\mathrm{d}t\sum_i(\varphi_i^0(t)|\mathrm{i}\hbar\partial_t\varphi_i^0(t))$ comme fonctionnelle de ρ en faisant une approximation de type TF sur les orbitales φ_i^0. Mais l'approximation TF traditionnelle n'est pas suffisante (en raison du ∂_t) car elle néglige toute dépendance temporelle. Nous proposons une approximation TF plus évoluée, "locale" dans le temps et l'espace, du type :

$$\varphi_i^0(\mathbf{r},t) \to \sqrt{\frac{\rho(\mathbf{r},t)}{N}}e^{-i\epsilon_i t/\hbar} \tag{B.10}$$

qui exprime que localement dans l'espace le système est homogène et que localement dans le temps il est stationnaire (seulement localement dans le temps car la norme $\rho(\mathbf{r},t)/N$ dépend du temps, ce qui n'est pas le cas d'un état stationnaire). Un point très important est que cette

forme est bien paire par renversement du temps, comme doivent l'être les φ_i^0. Nous obtenons :

$$\begin{aligned}\int_{t_0}^{t_1} dt \sum_i (\varphi_i^0 | i\hbar\partial_t \varphi_i^0) &= i\hbar \int_{t_0}^{t_1} dt \partial_t \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r},t) + (\frac{1}{N}\sum_i \epsilon_i) \times \int_{t_0}^{t_1} dt \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r},t) \\ &= i\hbar \int d\mathbf{r}\Big(\rho(\mathbf{r},t_1) - \rho(\mathbf{r},t_0)\Big) + (\frac{1}{N}\sum_i \epsilon_i) \times \int_{t_0}^{t_1} dt \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r},t)\end{aligned}$$

Reportant tous les résultats précédents dans l'action (B.4), nous obtenons (nous notons $\mu = \frac{1}{N}\sum_i \epsilon_i$) :

$$\begin{aligned}A = \int_{t_0}^{t_1} dt \Big[&\frac{3}{5}C\int d\mathbf{r}\rho^{5/3} + E_{ext}[\rho] + E_H[\rho] + E_{XC}^{LDA}[\rho] \\ &+\frac{m}{2}\int d\mathbf{r}(\nabla\chi)^2\rho + m\int d\mathbf{r}\rho\frac{\partial\chi}{\partial t} - \mu\int d\mathbf{r}\rho\Big] \\ &-i\hbar\int d\mathbf{r}\Big(\rho(\mathbf{r},t_1) - \rho(\mathbf{r},t_0)\Big)\end{aligned} \tag{B.11}$$

La stationnarisation est directe et donne [1] :

$$C\rho^{2/3} + v_{ext} + U_H[\rho] + U_{XC}^{\mathrm{LDA}}[\rho] + \frac{m}{2}(\nabla\chi)^2 + m\frac{\partial\chi}{\partial t} = \mu \tag{B.12}$$

Il s'agit de la généralisation au cas dépendant du temps de l'équation TF stationnaire (B.3). Nous voyons que nous retrouvons cette dernière en posant $\chi = 0$, c'est-à-dire en supposant que la vitesse collective est nulle, ce qui est pleinement satisfaisant.

[1] Le terme $\int d\mathbf{r}\big(\rho(\mathbf{r},t_1) - \rho(\mathbf{r},t_0)\big)$ s'annule après variation car la forme de l'intégrale d'action impose la conservation du nombre de particules, c'est-à-dire $\int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r},t_1) = \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r},t_0)$, $\forall(t_0,t_1)$.

ANNEXE C

Energie d'échange LDA du modèle 1D.

Comme décrit au §1.2, la première étape de l'approximation LDA est d'évaluer l'énergie d'échange comme fonctionnelle de la densité à 1 corps ρ :

$$E_X[\rho] = (\psi_{DS}|\hat{U}_C|\psi_{DS}) - E_H[\rho] = \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\Big(\Gamma_{DS}(\mathbf{r},\mathbf{r}') - \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')\Big)(\mathbf{r}|\hat{U}|\mathbf{r}') \tag{C.1}$$

où $\Gamma_{DS}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = (\psi_{DS}|\hat{\Gamma}(\mathbf{r},\mathbf{r}')|\psi_{DS})$, ψ_{DS} étant un déterminant de Slater et $\hat{\Gamma}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \sum_{i>j}\{\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)\delta(\mathbf{r}'-\mathbf{r}_j)+\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j)\delta(\mathbf{r}'-\mathbf{r}_i)\}$ étant la partie locale de la matrice densité à 2 corps. Nous ré-écrivons $\Gamma_{DS}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ en faisant intervenir les orbitales à un corps composant ψ_{DS} :

$$\Gamma(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \frac{1}{2}\sum_{i,j}(ij|\hat{\Gamma}(\mathbf{r},\mathbf{r}')|\widetilde{ij}) \tag{C.2}$$

Nous évaluons cette expression sur un gaz de Fermi 1D, pour lequel $\sum_i$ devient $\int_0^{k_F}\mathrm{d}k_i\frac{\gamma L}{2\pi}$ (où L est la taille de la boîte et γ la dégénérescence) et $(ij|\hat{\Gamma}(x,x')|\widetilde{ij}) = \frac{2}{L^2}\big\{1-\frac{1}{\gamma}\cos\left[(k_i-k_j)(x-x')\right]\big\}$. Introduisant ce résultat dans la version 1D de (C.2), nous obtenons :

$$\Gamma(x,x') = \left(\frac{\gamma}{2\pi}\right)^2\int_0^{k_F}\mathrm{d}k_i\,\mathrm{d}k_j\left[1-\frac{1}{\gamma}\Re e\left(e^{\mathrm{i}(k_i-k_j)(x-x')}\right)\right] \tag{C.3}$$

La première partie de cette intégrale est proportionnelle à ${k_F}^2$; l'autre partie est proportionnelle à :

$$\int_0^{k_F}\mathrm{d}k_i e^{\mathrm{i}k_i(x-x')}\int_0^{k_F}\mathrm{d}k_j e^{-\mathrm{i}k_j(x-x')} = \frac{e^{\mathrm{i}k_F(x-x')}-1}{i(x-x')}\times\frac{e^{-\mathrm{i}k_F(x-x')}-1}{-\mathrm{i}(x-x')} = 2\,\frac{1-\cos\left[k_F(x-x')\right]}{(x-x')^2} \tag{C.4}$$

Nous obtenons au final :

$$\Gamma(x,x') = \rho_0^2\left\{1-\frac{2}{\gamma}D\left[k_F(x-x')\right]\right\} \tag{C.5}$$

où $\rho_0 = \frac{\gamma k_F}{2\pi}$ est la densité (constante) associée à un gaz de Fermi 1D et $D(x) = \frac{1-\cos x}{x^2}$.

Nous insérons maintenant (C.5) dans la version 1D de (C.1) avec $(\mathbf{r}|\hat{U}|\mathbf{r}') = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{\sqrt{(x-x')^2+a}}$, qui est le potentiel coulombien lissé utilisé dans notre modèle 1D. Un changement de variable trivial donne au final :

$$\rho\,\varepsilon_X(\rho) = -\frac{\rho_0^2}{\gamma}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \frac{D(k_F x)}{\sqrt{x^2+a}} = -\frac{\gamma}{(2\pi)^2}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \frac{1-\cos(\frac{2\pi\rho_0}{\gamma}x)}{x^2\sqrt{x^2+a}}. \tag{C.6}$$

Nous en déduisons la forme du potentiel d'échange associé :

$$U_X^{\mathrm{LDA}}[\varrho] = \frac{\delta}{\delta\rho}(\rho\,\varepsilon_X(\rho))|_{\rho=\varrho} = -\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \frac{\sin(\frac{2\pi\varrho}{\gamma}x)}{x\sqrt{x^2+a}}. \tag{C.7}$$

Il s'agit du résultat de l'approximation LDA sur un potentiel coulombien lissé 1D.

RÉFÉRENCE

Bibliographie

[1] P. Dirac, Proceedings of the Royal Society of London, Series A 123 (1929) 714.

[2] P. Ring, P. Schuck, The Nuclear Many-Body Problem, Springer, Berlin, 1980.

[3] B. Dui, D. Lederer, B. Roulet, Elements de Physique statistique, Hermann, France, 1996.

[4] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) 864.

[5] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, Density Functional Theory : An Approach to the Quantum Many-Body Problem, Springer-Verlag, Berlin, 1990.

[6] R. G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, Oxford, 1989.

[7] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. 71 (1999) 1253–1266.

[8] E. Runge, E. K. U. Gross, Phys. Rev. Lett. 52 (1984) 997.

[9] E. K. U. Gross, W. Kohn, Adv. Quant. Chem. 21 (1990) 255.

[10] M. Marques, E. Gross, Ann. Rev. Phys. Chem. 55 (2004) 427–455.

[11] P.-G. Reinhard, E. Suraud, Introduction to Cluster Dynamics, Wiley, New York, 2003.

[12] M. S. Hybertsen, S. G. Louie, Phys. Rev. B 34 (1986) 5390.

[13] R. M. Nieminen, Current Opinion in Solid State and Materials Science 4 (1999) 493.

[14] S. J. A. van Gisbergen, P. R. T. Schipper, O. V. Gritsenko, E. J. Baerends, J. G. Snijders, B. Champagne, B. Kirtman, Phys. Rev. Lett. 83 (1999) 694.

[15] S. Kümmel, L. Kronik, J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett. 93 (2004) 213002.

[16] J. P. Perdew, Chem. Phys. Lett. 64 (1979) 127.

[17] J. P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B 23 (1981) 5048.

[18] M. R. Pederson, R. A. Heaton, C. C. Lin, J. Chem. Phys. 80 (1984) 1972–1975.

[19] S. Goedecker, C. J. Umrigar, Phys. Rev. A 55 (1997) 1765.

[20] V. Polo, E. Kraka, D. Cremer, Mol. Phys. 100 (2002) 1771.

[21] O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, J. Chem. Phys. 121 (2004) 8187.

[22] R. T. Sharp, G. K. Horton, Phys. Rev. 30 (1953) 317.

[23] J. D. Talman, W. F. Shadwick, Phys. Rev. A 14 (1976) 36.

[24] C. A. Ullrich, U. J. Gossmann, E. K. U. Gross, Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 872.

[25] J. Messud, M. Bender, E. Suraud, arXiv :0904.0162.

[26] E. Lieb, Physics as natural philosophy, MIT Press, Cambridge, 1992.

[27] E. Lieb, Int. J. Quan. Chem. 24 (1983) 243.

[28] J. Perdew, R. Parr, M. Levy, J. Balduz, Phys. Rev. Lett.

[29] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) 1133.

[30] H. English, R. English, Phys. Stat. Sol. B 123 (1984) 711.

[31] H. English, R. English, Phys. Stat. Sol. B 124 (1984) 373.

[32] E. K. U. Gross, C. A. Ullrich, U. J. Gossmann, Vol. 337 of NATO ASI Series B, Plenum Press, New York, 1995, p. 149.

[33] R. van Leeuwen, Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 1280.

[34] G. Vignale, Phys. Rev. A 77 (2008) 062511.

[35] M. Mundt, S. Kümmel, Phys. Rev. Lett. 95 (20) (2005) 203004.

[36] U. von Barth, N. Dahlen, R. van Leeuween, G. Stefanucci, Phys. Rev. B 72 (2005) 235109.

[37] F. Calvayrac, Ann. Phys. (Paris) 23 (3) (1998) 1.

[38] J. C. Slater, Phys. Rev. 81 (1951) 385.

[39] U. von Barth, L. Hedin, J. Phys. C : Solid State Phys. 5 (1972) 1629.

[40] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244.

[41] O. Gunnarsson, B. I. Lundqvist, Phys. Rev. B 13 (1976) 4274.

[42] R. O. Jones, O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. 61 (1989) 689.

[43] E. K. U. Gross, J. F. Dobson, M. Petersilka, Top. Curr. Chem. 181 (1996) 81.

[44] F. Calvayrac, P.-G. Reinhard, E. Suraud, Ann. Phys. (NY) 255 (1997) 125.

[45] E. Fermi, Z. f. Physik 48 (1928) 73.

[46] E. Fermi, E. Amaldi, Accad. Ital. Rome 6 (1934) 117.

[47] J. Perdew, , M. Levy, Phys. Rev. B 56 (1997) 16021.

[48] I. Ciofini, C. Adamo, H. Chermette, Chem. Phys. 309 (2005) 67.

[49] D. Langreth, J. Perdew, Phys. Rev. B 21 (1980) 5469.

[50] J. G. Harrison, C. C. L. R. A. Heaton, J. Phys. B 16 (1983) 2079.

[51] M. R. Pederson, R. A. Heaton, C. C. Lin, J. Chem. Phys. 82 (1985) 2688.

[52] P. M. Dinh, J. Messud, P.-G. Reinhard, E. Suraud, Phys. Lett. A 372 (2008) 5598.

[53] J. B. Krieger, Y. Li, G. J. Iafrate, Phys. Rev. A 45 (1992) 101.

[54] J. B. Krieger, Y. Li, G. J. Iafrate, Phys. Rev. A 46 (1992) 5453.

[55] K. S., K. L., Rev. Mod. Phys. 80 (2008) 3.

[56] T. Korzdorfer, S. Kummel, M. Mundt, J. Chem. Phys. 129 (2008) 014110.

[57] E. Gross, C. Ullrich, U. Grossmann, Density Functional Theory, Plenum Press, New York, 1994.

[58] X.-M. Tong, S.-I. Chu, Phys. Rev. A 55 (1997) 3406–3416.

[59] X. M. Tong, S. I. Chu, Phys. Rev. A 57 (1998) 452.

[60] X.-M. Tong, S.-I. Chu, Phys. Rev. A 64 (2001) 013417.

[61] H. O. Wijewardane, C. A. Ullrich, Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 056404.

[62] C. Legrand, E. Suraud, P.-G. Reinhard, J. Phys. B 35 (2002) 1115.

[63] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.

[64] J. Messud, P. M. Dinh, P.-G. Reinhard, E. Suraud, Phys. Rev. Lett. 101 (2008) 096404.

[65] J. Messud, P. M. Dinh, P.-G. Reinhard, E. Suraud, Ann. Phys. (N.Y.) 324 (2009) 955.

[66] M. Levy, J. P. Perdew, Phys. Rev. A 32 (1985) 2010.

[67] G. Vignale, Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 3233.

[68] J. M. Foster, S. F. Boys, Rev. Mod. Phys. 32 (1960) 300.

[69] C. Edmiston, K. Ruedenberg, Rev. Mod. Phys. 35 (1963) 457.

[70] M. J. Giannoni, D. Vautherin, M. Veneroni, D. Brink, Phys. Lett. B 63 (1976) 8.

[71] A. K. Kerman, S. E. Koonin, Phys. Rev. B 100 (1976) 332.

[72] A. Domps, P.-G. Reinharg, E. Suraud, Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 5520.

[73] E. Davidson, Rev. Mod. Phys. 44 (1972) 451.

[74] J. Messud, P. M. Dinh, P.-G. Reinhard, E. Suraud, Chem. Phys. Lett. 461 (2008) 316.

[75] C. D. Pemmaraju, S. Sanvito, K. Burke, Phys. Rev. B. 77 (2008) 121204.

[76] J. Garza, J. Nichols, D. Nixon, J. Chem. Phys. 112 (2000) 7880.

[77] S. Patchkovskii, J. Autschbach, T. Ziegler, J. Chem. Phys. 115 (2001) 26.

[78] F. Calvayrac, P.-G. Reinhard, E. Suraud, C. A. Ullrich, Phys. Rep. 337 (2000) 493.

[79] P. Szepfalusy, Acta Phys. Hung. 5 (1955) 325.

[80] J. C. Phillips, L. Kleinmann, Phys. Rev. 116 (1959) 287.

[81] J. C. Phillips, L. Kleinmann, Phys. Rev. 118 (1960) 1153.

[82] U. von Barth, C. D. Gelatt, Phys. Rev. B 21 (1980) 2222.

[83] S. Goedecker, M. Teter, J. Hutter, Phys. Rev. B 54 (1996) 1703.

[84] S. Kummel, M. Brack, P.-G. Reinhard, Euro. Phys. J. D 9 (1999) 149.

[85] L. Pavesi, P. Giannozzi, F. Reinhart, Phys. Rev. B 42 (1990) 1864.

[86] M. Mundt, S. Kümmel, Phys. Rev. A 74 (2) (2006) 022511.

[87] Y. H. Yu, T. Zuo, A. D. Bandrauk, J. Phys. B 31 (1998) 1533.

[88] V. Blum, G. Lauritsch, J. A. Maruhn, P.-G. Reinhard, J. Comp. Phys 100 (1992) 364.

[89] M. D. Feit, J. A. Fleck, A. Steiger, J. Comp. Phys. 47 (1982) 412.

[90] H. Appel, E. Gross, Quantum Simulations of Complex Many-Body Systems : From Theory to Algorithms, Lecture Notes 10 (2002) 255.

[91] O. V. Gritsenko, E. J. Baerends, Phys. Rev. A 64 (2001) 042506.

[92] M. Gruning, O. V. Gritsenko, E. J. Baerends, J. Chem. Phys. 116 (2002) 6435.

[93] J. Messud, Z. Wang, P. Dinh, P.-G. Reinhard, E. Suraud, arXiv :0901.2011.

[94] A. Ruzsinszky, J. P. Perdew, G. I. Csonka, G. E. Scuseria, O. A. Vydrov, Phys. Rev. A 77 (2008) 060502.

[95] T. Korzdorfer, M. Mundt, S. Kummel, Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 133004.

[96] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, W.-P. Su, Rev. Mod. Phys. 60 (1988) 781.

[97] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. M. Diarmid, Phys. Rev. Lett. 39 (1977) 1098.

[98] B. Champagne, D. H. Mosley, M. Vrako, J.-M. André, Phys. Rev. A 52 (1995) 178.

[99] P. Diep, J. K. Johnson, J. Chem. Phys. 112 (2000) 4465.

[100] M. Bianchetti, P. F. Buosante, F. Ginelli, H. E. Roman, R. A. Broglia, F. Alasia, Phys. Rep. 357 (2002) 459.

[101] A. V. Orden, R. J. Saykally, Chem. Rev. 98 (1998) 2313.

[102] J. D. Watts, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 97 (1992) 3445.

[103] A. Abdurahman, A. Shukla, G. Seifert, Phys. Rev. B 66 (2002) 155423.

[104] M. Mundt, S. Kümmel, R. van Leeuwen, P.-G. Reinhard, Phys. Rev. A 75 (2007) 050501.

[105] S. M. Reimann, M. Manninen, Rev. Mod. Phys. 74.

[106] H. O. Wijewardane, C. A. Ullrich, Phys. Rev. Lett. 95 (2005) 086401.

[107] C. A. Ullrich, C. Vignale, Phys. Rev. Lett. 87 (2001) 037402.

[108] M. Pi, F. Ancilotto, E. Lipparini, R. Mayol, Physica E 24 (2004) 297.

[109] K. Andrae, A. Pohl, P.-G. Reinhard, C. Legrand, M. Ma, E. Suraud, World Scientific, Singapore, 2003, p. 28.

[110] D. M. Brink, M. J. Giannoni, M. Veneroni, Nucl. Phys. A 258 (1976) 237.

[111] A. Messiah, Quantum Mechanics Vol. I, Wiley, New York, 1970.

Liste des Figures

1.1 Potentiels d'ionisation 33

2.1 Mean-field potential obtained in the 1D model with 2 electrons 56
2.2 Densités des orbitales diagonales et symétriques pour un système 1D composé de deux électrons 56
2.3 Evolution temporelle de la localisation des orbitales symétriques (système 1D composé de deux électrons) 57

3.1 Qualité de l'approximation Generalized Slater par rapport au Slater traditionnel. 78
3.2 Gain de temps d'une propagation GS par-rapport à une propagation "2 sets SIC" 79

4.1 PES et polarisabilité pour une molécule diatomique 1D avec 2 électrons . . 94
4.2 Variation de la polarisabilité longitudinale selon le pseudo-potentiel, pour diverses chaînes d'Hydrogène (H_4, H_6, H_8, H_{10}, H_{12}) 96
4.3 Polarisabilité longitudinale, transverse et énergie totale de diverses chaînes d'Hydrogène (H_4, H_6, H_8, H_{10}, H_{12}) 97
4.4 Polarisabilité longitudinale et tranverse de la chaîne H_4, selon la distance entre les centres de masse des deux H_2 98
4.5 polarisabilité de l'état fondamental de H_4 (configuration "T-shaped") . . . 99
4.6 PES de C_2 100
4.7 polarisabilité longitudinale et transverse de C, C_2 et C_4 101
4.8 polarisabilité de l'agrégat métallique Na_5 101
4.9 Evolution temporelle de l'énergie totale d'une "quantum dot" 1 D dans le régime linéaire 103
4.10 Evolution temporelle d'une "quantum dot" 3 D dans le régime linéaire (énergie totale, moment dipolaire) et réponse optique 104
4.11 Evolution temporelle de l'énergie totale de l'atome de Carbone dans le régime linéaire 105
4.12 Evolution temporelle de l'agrégat métallique Na_5 dans le régime linéaire (énergie totale, moment dipolaire, réponse optique) 106
4.13 Evolution du nombre d'électrons émis et des trois premiers moments multipolaires pour une molécule diatomique 1D contenant deux électrons (sans spin) 108
4.14 Evolution du nombre d'électrons émis pour un atome 1D contenant trois électrons (sans spin), pour différents boosts 109

4.15 Evolution temporelle du nombre d'électrons émis et du moment dipolaire pour l'agrégat métallique Na_5, et réponse optique 110

Liste des tableaux

1.1 Expression de $\hat{h}$ dans $\hat{h}|\varphi_i) = i\hbar\partial_t|\varphi_i)$ selon la méthode utilisée 46

3.1 Expression de $\hat{h}$ dans $\hat{h}|\varphi_i) = i\hbar\partial_t|\varphi_i)$ selon la méthode utilisée - inclusion de "Generalized SIC-Slater" et de "2 sets SIC". 83

Résumé : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité dépendant du temps constitue un outil de choix pour l'étude des mécanismes élémentaires d'irradiation moléculaire. Mais les approximations qui lui sont inhérentes n'éliminent pas un effet non physique appelé auto-intéraction, ce qui fausse complètement les propriétés d'irradiation. La voie la plus prometteuse permettant de supprimer l'auto-intéraction sans introduire aucun paramètre libre supplémentaire est d'utiliser des fonctionnelles "orbitales dépendantes" (méthodes SIC). Seulement, le formalisme usuel qui en découle n'est pas hermitique, faussant dramatiquement les prédictions physiques dans le cas dynamique, et les tentatives visant à rétablir l'hermiticité connaissent toutes des pathologies indésirables. Ainsi, la question, dans le cas dépendent du temps, d'un formalisme SIC exact (TDSIC), satisfaisant les lois de conservation et numériquement manipulable reste une question ouverte. Nous proposons une nouvelle formulation purement variationnelle, contraignant l'orthonormalité et utilisant le degré de liberté de transformation unitaire. Cela permet d'écrire les équations TDSIC exactes sous une forme hermitique (dans le sous espace occupé), satisfaisant toutes les lois de conservation et menant à un schéma numérique de propagation clair. Le prix à payer est que le hamiltonien résultant est explicitement non local, ce qui est plus gourmand numériquement parlant. Cela nous a conduit à proposer, dans un deuxième temps, une approximation locale particulièrement intéressante, que nous avons baptisée "Generalized SIC-Slater. Enfin, nous proposons un ensemble de résultats numériques sur des systèmes moléculaires variés afin de soumettre les formalismes développés au verdict de la nature et les comparer aux formalismes SIC usuels.

Mots-clés : *Théorie de la Fonctionnelle de la Densité dépendant du temps, correction d'auto interaction, irradiation moléculaire.*

Abstract : Time dependent Density Functional Theory is a tool of choice to study elementary molecular irradiation processes. But the approximations that are inherent do not eliminate an unphysical effect called self-interaction, which completely distorts the irradiation properties. The most promising way to remove the self-interaction without introducing any additional free parameter is to use orbital dependent functionals (SIC methods). But the usual formalism that follows is not hermitian, which dramatically distorts the physical predictions in the dynamical case, and attempts to restore hermiticity know all undesirable pathologies. So the question, in the time dependent case, of an exact SIC formalism (TDSIC) which would satisfy all the conservation laws and would be numerically manageable remains an open question. We propose a new purely variational formulation, enforcing the orthonormality and using the unitary transformation degree of freedom. This allows to write the exact TDSIC equations in an hermitian form (in the occupied subspace), which satisfies all the conservation laws and leads to a clear numerical scheme for propagation. The price to pay is that the resulting hamiltonian is explicitly non-local, which is more costly numerically speaking. This led us to propose, in a second step, a particularly interesting local approximation, which we called "Generalized SIC-Slater". Finally, we propose a set of numerical results on various molecular systems in order to submit the developed formalisms to the verdict of nature and to compare them with the usual SIC formalism.

Keywords : *Time dependent Density Functional Theory, self-interaction correction, molecular irradiation.*