

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Amar Telidji – Laghouat –



Faculté des sciences

Département des sciences de la matière

Présentée par :

Ben airecheNour el houda

Pour obtenir le diplôme de

Mastre

Option : Physique appliquée

THESE

***Extension du formalisme de Hartree Fock
a l'espace NC***

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr. Brahim LAGOUN

Président

Mr. Abderrahmane CHERIET

Examineur

Mr. Roukia HAMDI

Examinatrice

Mr. Salah KHANCHOULE

Rapporteur

Année universitaire : 2018/2019

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier notre dieu tout puissant qui m'a éclairé le bon chemin.

Je veux remercier, mon encadreur monsieur **Khanchoul Salah**, qui m'a proposé ce sujet, m'a dirigée pour sa bonne réalisation, je veux aussi lui exprimer ma sincère gratitude pour ses conseils, pour ses orientations et pour son aide dans la rédaction du mémoire.

J'exprime aussi toute ma gratitude et mon respect aux membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'accepter lire ce modeste travail.

Mes remerciements vont également à tous les enseignants du département de physique.

*Je dédie ce mémoire
A mon père et A ma mère
A mon fiancé
A mes frères et mes sœurs
A tous mes amis
A tous ceux et celles qui m'ont aidé et encouragé
de près comme de loin.*

Résumé :

Dans ce mémoire, nous avons étudié le formalisme Hartree-Fock dans la géométrie non commutative. Dans le cadre de la théorie des perturbations, nous avons évalué analytiquement la correction due à la non commutativité dans les intégrales d'attraction nucléaire et les intégrales d'interaction électronique sur la base de type Slater-Orbitals (STO). On montre qu'il n'y a pas de correction due à la non commutativité dans les intégrales d'interaction nucléaire et électronique pour les électrons à l'état ns . A partir de notre étude il est apparu que les corrections sont dégénérées $(2l_v + 1)(2l_\mu + 1)$ fois.

Mots-clés : Géométrie non commutative ; Hartree-Fock ; Slater-Orbitals.

المخلص :

في هذه المذكرة درسنا تقريب Hartree-Fock التقليدي في الهندسة غير التبادلية. ضمن نظرية الاضطراب ، قمنا بحساب التصحيح في الجذب النووي و تكاملات التجاذب الإلكتروني تحليليا بالاعتماد على قاعدة من نوع مدارات Slater (STO). لقد تبين أنه لا يوجد تصحيح الهندسة غير التبادلية في تكاملات التفاعل النووي والإلكتروني لكل من الحالات الكمية ns . من خلال دراستنا يتضح أن التصحيحات متوالدة $(2l_v + 1)(2l_\mu + 1)$ مرة.
الكلمات المفتاحية: الهندسة غير التبادلية ؛ Hartree-Fock ؛ مدارات Slater.

Abstract:

In this thesis we have studied the Hartree-Fock formalism in the non commutative geometry. Within the perturbation theory, we have evaluated analytically the correction due to non commutativity in nuclear attraction integrals and electronic interaction integrals over Slater-Orbitals type (STO). It is shown that there is no correction due to the noncommutativity in both nuclear and electronic interaction integrals for ns -state electrons. From our study it appeared that the corrections are degenerate $(2l_v + 1)(2l_\mu + 1)$ times.

Keywords: Non commutative geometry; Hartree-Fock; Slater-Orbitals.

Table des matières

Numéro	table des matières	Numéro de page
	Introduction générale	1
Chapitre1 : Mécanique quantique avec un principe de Heisenberg généralise		
1.1	Introduction	4
1.2	La mécanique quantique non commutative	4
1.2.1	Les espaces non commutatifs	4
1.2.2	L'équation de Schrödinger sur un espace –temps NC	5
1.2.3	Démonstration	5
1.2.4	Théorème	7
3	La quantification de Weyl – Le produit de Moyal	7
1.3.1	La quantification de Weyl	7
1.3.2	Le produit de Moyal (Produit star)	8
1.3.2.1	Notation	10
4	Atome d'hydrogène sur un espace-temps non commutatif	11
5	Spectre classique pour l'atome d'hydrogène dans la théorie NC.	13
5.1	Théorie des perturbations	13
5.2	Coefficient de Clebsch-Gordan	16
Chapitre2 : Aperçue Sur Formalisme de Hartree Foch		
2.1	Introduction	19
2.2	Equation de Schrödinger pour N corps	19
2.3	Approximation de Born-Oppenheimer	20
2.4	Approximation orbitalaire	20
2.5	Méthode Hartree-Fock (HF)	21
2.6	1a Equations de Hartree-Fock	22
2.7	Orbitales de type Slater (STO)	22
Chapitre 3 :Extension de formalisme de Hartree Foch a l 'espace NC		
2.1	Introduction	25
2.2	La formulation de l'approximation de Born-Oppenheimer dans l 'espace NC	25
2.3	Correction non commutative des intégrales centrées par rapport aux orbitaux Slater	26
2.3.1	Correction non commutative dans les intégrales bi-centriques de l'attraction nucléaire	26
2.3.2	correction non commutative en Coulomb bi-centrique et intégrales d'échange	27
2.4	correction non commutative de l'énergie d'un atome	29
	Conclusion générale	30
	Bibliographie	

Liste des symboles

symbole	symbole pour	prononciation de la lettre
α	particule (radioactivité) angle (en ° ou rad)	alpha
β	particule (radioactivité) angle (en ° ou rad)	béta
γ	grandissement (optique 1S) rayonnement (radioactivité)	gamma
δ	dioptrie, unité de vergence (optique 1S) charge électrique δ^+ ou δ^- (chimie 1S) déplacement chimique (spectro RMN en ppm - terminale)	delta
ε	coefficient d'extinction molaire (spectrophotométrie 1S & TS)	epsilon
ζ		dzéta
η	rendement (en %)	êta
θ	température en °C angle (en ° ou rad)	thêta
Σ		somme
λ	longueur d'onde (en mètre) conductivité molaire ionique (en $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$) constante radioactive (terminale)	lambda
μ	masse linéique (masse par unité de longueur en $kg \cdot m^{-1}$) parfois masse volumique (en $kg \cdot m^{-3}$ ou usuellement en $g \cdot cm^{-3}$)	mu
ν	fréquence (Hz) (ondes électromagnétiques)	nu
ξ		xsi
o		omicron
π	nombre, valeur d'angle en radian (=180°) poussée d'Archimède (en N) (mécanique)	pi
φ	phase – phase à l'origine φ_0 (rad) (oscillations)	phi
ψ		psi

Introduction générale

Au début du XX^{ème} siècle, la physique fondamentale a subi deux révolutions majeures qui ont changé les concepts et la vision de la mécanique classique ce sont : la théorie de la relativité générale et la théorie quantique. Si la première est l'œuvre d'Albert Einstein, la deuxième a connu son essor grâce aux travaux de Planck, Bohr, Schrödinger, Heisenberg et bon nombre d'autres. Ces deux théories ont profondément changé notre manière d'appréhender le monde qui nous entoure. La relativité générale est la théorie qui décrit l'infiniment grand (les planètes, les galaxies,.....). Elle a réussi à expliquer les phénomènes physiques gravitationnels en termes de notions purement géométriques. D'autre part la mécanique quantique est la théorie qui décrit les systèmes microscopiques, les constituants les plus infimes de la matière (les atomes, les électrons, les quarks,). Elle utilise la théorie des algèbres d'opérateurs agissant sur un espace de Hilbert (Les algèbres de Von Neumann) [1]. Les physiciens théoriciens aspirent vers une théorie unifiée, qui pourra traiter les systèmes physiques microscopiques et macroscopiques sur le même pied d'égalité. Certains d'entre eux pensent que la réconciliation de la relativité générale et la mécanique quantique demande un changement radical des concepts mathématiques de la relativité générale, et par suite changer les concepts habituels de la géométrie classique. En effet, la conclusion habituelle est que la structure de l'espace-temps est modifiée à très courte échelle. Et la combinaison de la relativité générale et la mécanique quantique suggère que l'espace à petite échelle perd sa continuité. Donc à l'échelle de Planck (très petites distances ou très hautes énergies), il faut abandonner la notion d'un espace-temps ayant une structure lisse, et de la remplacer par une notion plus générale et plus adéquate pour la description des phénomènes physiques aussi bien à l'échelle macroscopique qu'à l'échelle microscopique de Planck [2]. Cet argument est souvent utilisé pour justifier une éventuelle non-commutativité de l'espace-temps à courte échelle. Ceci se traduit par des relations d'incertitude sur les coordonnées de l'espace-temps. Les relations d'incertitude mentionnées peuvent se déduire d'une algèbre d'opérateurs non commutative qui remplacerait les opérateurs habituels.

Les méthodes ab initio sont des méthodes de chimie numérique basées sur la chimie quantique. La méthode ab initio la plus simple de calcul de structure électronique est le schéma Hartree-Fock (HF), dans laquelle la répulsion coulombienne électron-électron n'est pas spécifiquement prise en compte. Seul son effet moyen est inclus dans le calcul. Lorsque la taille de la base est augmentée, l'énergie et la fonction d'onde tendent vers une limite appelée

limite Hartree-Fock. La méthode de HF est une méthode de résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à plusieurs corps utilisant le principe variationnel pour approximer la fonction d'onde et l'énergie du niveau fondamental stationnaire. La méthode suppose habituellement que la fonction d'onde du système à plusieurs corps peut être approximativement écrite sous la forme d'un déterminant de Slater lorsque les particules sont des fermions, ou bien par un permanent pour le cas de bosons [3].

Dans ce mémoire nous avons étudié l'impacte de la géométrie non-commutatif sur le formalisme traditionnel du Hartree-Fock.

Le manuscrit est composé de trois chapitres, dont le premier à pour but de mettre en évidence les briques de base de la notion de la géométrie NC. Ainsi, nous avons présenté à titre d'application l'étude de l'atome d'hydrogène dans l'espace NC.

Le deuxième chapitre présente un survol de l'approximation de Born-Oppenheimer et de formalisme traditionnel de Hartree-Fock.

La troisième partie est consacrée à l'étude des corrigés énergétiques dus à la géométrie NC dans le cadre de la théorie des perturbations.

Chapitre 1 :

Mécanique quantique avec un

principe de Heisenberg

généralise

1.1. Introduction :

Les espaces non commutatifs, développée par Alain Connes, est un type de géométrie algébrique distincte de la géométrie algébrique telle qu'on l'entend habituellement (celle développée par Alexandre Grothendieck), car s'intéressant à des objets non commutatifs.

L'idée principale est qu'un espace au sens de la géométrie usuelle peut être décrit par l'ensemble des fonctions à valeurs réelles définies sur cet espace. Cet ensemble de fonctions forme une algèbre associative sur un corps, qui est aussi commutative : le produit de deux fonctions ne dépend pas du choix d'un ordre. On peut alors songer à voir les algèbres associatives non commutatives comme des « algèbres de fonctions » sur des « espaces non commutatifs », comme le tore non commutatif.

1.2. La mécanique quantique non commutative :

1.2.1. Les espaces non commutatifs :

Dans cette section, nous exposons la mécanique quantique sur un espace-temps non commutatif. La mécanique quantique ordinaire est formulée sur les espaces commutatifs satisfaisant les relations de commutation suivantes [4] :

$$\begin{aligned} [x_i; p_i] &= ih\delta_{ij} \\ [x_i; x_j] &= 0 \\ [p_i; p_j] &= 0 \end{aligned} \tag{1.1}$$

Afin de décrire un espace non commutatif, les relations de commutation ci-dessus devraient être changées comme :

$$\begin{aligned} [\hat{x}_i, \hat{x}_j] &= ih\delta_{ij} \\ [\hat{x}_i, \hat{p}_j] &= i\theta_{ij} \\ [\hat{p}_i, \hat{p}_j] &= 0 \end{aligned} \tag{1.2}$$

1.2.2. L'équation de Schrödinger sur un espace -temps NC

Il suffit de remplacer les produits de fonction d'onde (ou les champs) par le produit star où le produit de Moyal. L'équation de Schrödinger sur un espace-temps non commutatif aura la forme :

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}(\vec{x}, t) = \left[\frac{\vec{P}^2}{2m} + V(x) \right] * \psi(\vec{x}, t) \quad (1.3)$$

On aura alors la correspondance :

$$V(\vec{x})\psi(\vec{x}, t) = V(\vec{x}) * \psi(\vec{x}, t) \quad (1.4)$$

Mezincescu[5] a démontré la relation suivante :

$$V(\vec{x}) * \psi(\vec{x}, t) = \left(\vec{x} - \frac{\vec{P}^2}{2} \right) \psi(\vec{x}, t) \quad (1.5)$$

Avec :

$$p^i = \theta^{ij} p_j \quad (1.6)$$

1.2.3. Démonstration :

En utilisant le développement donnant le produit star :

$$V(x) * \psi(x) = V(x)\psi(x) + \sum_n \left(\frac{i}{2} \right)^n \frac{1}{n!} \theta^{\mu_1 \nu_1} \dots \theta^{\mu_n \nu_n} \partial_{\mu_n} V(x) \partial_{\nu_1} \dots \partial_{\nu_n} \psi(x) \quad (1.7)$$

D'après le principe de correspondance, on a

$$\partial_{\nu_i} = ip_{\nu_i} \quad (1.8)$$

D'autre part en posant

$$\theta^{\mu_i \nu_i} p_{\nu_i} = p^{\mu_i} \quad (1.9)$$

alors on obtient

$$V(x) * \psi(x) = V(x)\psi(x) + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{1}{2}\right)^n \frac{1}{n!} \partial_{\mu_1} \dots \partial_{\mu_n} V(x) p^{\mu_1} \dots p^{\mu_n} \psi(x) \quad (1.10)$$

$V(x)$ est relié à sa transformée de Fourier $V(k)$ par :

$$V(x) = \int dk e^{ikx} V(k) \quad (1.11)$$

D'où

$$V(x) * \psi(x) = V(x)\psi(x) + \int \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{2}\right)^n \frac{1}{n!} (k.p)^n e^{ikx} V(k) \psi(x) dk \quad (1.12)$$

D'autre part

$$\int dk \exp\left[-\frac{i}{2}k.p\right] \exp[ikx] V(k) = V\left(x - \frac{p}{2}\right) \quad (1.13)$$

D'où

$$V(\vec{x}) * \psi(\vec{x}) = V\left(\vec{x} - \frac{\vec{p}}{2}\right) \psi(\vec{x}) \quad (1.14)$$

avec

$$p^i = \theta^{ij} p_j \quad (1.15)$$

Remarque que si on effectue la transformation

$$\begin{aligned} \vec{x} &\rightarrow \vec{x}' = \vec{x} - \frac{\vec{p}}{2} \\ \Rightarrow x_i &\rightarrow x'_i = x_i - \frac{p_i}{2} \\ p_i &\rightarrow p'_i = p_i \end{aligned} \quad (1.16)$$

Calculons le commutateur x_j

$$\begin{aligned}
 [x_i, x_j] &= \left[x'_i + \frac{p_j}{2}, x'_j + \frac{p_j}{2} \right] \\
 &= [x'_i, x'_j] + \frac{1}{2} \theta_{jk} [x'_i, p^{jk}] - \frac{1}{2} \theta [p^{ik}, x'_j] + \frac{1}{4} \theta_{ik} \theta_{jl} [p^{ik}, p^{il}] \\
 &= 0
 \end{aligned} \tag{1.17}$$

Qu'est la loi de commutation entre les coordonnées d'un espace-temps commutatif

1.2.4. Théorème :

Sur un espace-temps non commutatif, on peut utiliser l'équation de Schrödinger avec des fonctions d'onde et une multiplication ordinaire entre potentiel à condition de décaler l'argument du potentiel d'un déplacement égal à $\frac{p}{2}$

avec :

$$p^i = \theta^{ij} p_j \tag{1.18}$$

où θ^{ij} est le paramètre de la commutativité.

1.3. La quantification de Weyl – Le produit de Moyal :

1.3.1. La quantification de Weyl :

La quantification de Weyl est une technique utilisée pour décrire la mécanique quantique à partir de l'espace de phase de la mécanique classique. C'est une prescription qui nous permet d'associer un opérateur quantique à une fonction classique qui dépend des variables de l'espace de phase (variables canoniques). Soit $f(x)$ une fonction quelconque définie sur un espace (vectoriel) euclidien à D dimensions $\hat{A}D$. On définit la transformée $\tilde{f}(k)$ de $f(x)$ par la relation

$$f(k) = \int d^D x e^{-ik_i x^i} f(x) \tag{1.19}$$

Remarque que si $f(x)$ est une fonction réelle alors

$$f^*(k) = f(-k) \tag{1.20}$$

Chapitre 1 : Mécanique quantique avec un principe de Heisenberg généralisé

On définit un espace-temps non commutatif en remplaçant les coordonnées locales x_i de \mathfrak{R}_D par des opérateurs hermétiques \hat{x}_i qui vérifient la relation de commutation :

$$[\hat{x}_i, \hat{x}_j] = i\theta_{ij} \quad (1.21)$$

La quantification de Weyl consiste à faire une correspondance biunivoque entre l'algèbre des fonctions $f(x)$ définies sur \mathfrak{R}_D et l'algèbre des opérateurs. On définit le symbole de Weyl par

$$\hat{W}[f] = \int \frac{d^D k}{(2\pi)^D} f(k) e^{ik_i \hat{x}^i} \quad (1.22)$$

où $\tilde{f}(k)$ est la transformée de Fourier de $f(x)$

Si $f(x)$ est fonction réelle alors l'opérateur de Weyl $\hat{W}[f]$ est hermitien

$$\hat{W}^+[f] = \hat{W}[f]$$

1.3.2. Le produit de Moyal (Produit star) :

Notre but est de trouver un produit (noté produit star $*$) pour des fonctions (ordinaires) définies sur un espace de Minkowski qui permet au symbole de Weyl d'être un homomorphisme pour la multiplication. En d'autres termes on veut trouver un produit star tel que : Le produit de deux opérateurs de Weyl de deux fonctions soit égal à l'opérateur de Weyl associé au produit star de deux fonctions :

$$\hat{W}[f] \hat{W}[g] = \hat{W}[f * g] \quad (1.23)$$

En d'autres termes on a

$$(A, *) \cong (\hat{A};) \quad (1.24)$$

L'information sur la non commutativité de l'espace – temps est codée dans le produit star.

En effet

$$\begin{aligned} \hat{W}[f] \hat{W}[g] &= \int \frac{d^D k}{(2\pi)^D} f(k) e^{ik_\mu \hat{x}^\mu} \int \frac{d^D l}{(2\pi)^D} g(l) e^{il_\mu \hat{x}^\mu} \\ &= \iint \frac{d^D k}{(2\pi)^D} \frac{d^D l}{(2\pi)^D} f(k) g(l) \exp[ik_\mu \hat{x}^\mu] \end{aligned} \quad (1.25)$$

En utilisant la formule de Baker – Campbell – Hausdorff

$$e^A e^B = e^{A+B} e^{\frac{1}{2}[A,B]} \quad (1.26)$$

Valable pour les opérateurs A et B tel que :

$$[A, [A, B]] = [B, [A, B]] = 0 \quad (1.27)$$

On trouve :

$$\hat{W}[f] \hat{W}[g] = \iint \frac{d^D k}{(2\pi)^D} \frac{d^D l}{(2\pi)^D} f(k) g(l) \exp[i(k_\mu + l_\mu)] \exp\left[-\frac{i}{2} \theta^{\mu\nu} k_\mu l_\nu\right] \quad (1.28)$$

En effectuant le changement de variable $l = q - k$ alors :

$$\hat{W}[f] \hat{W}[g] = \iint \frac{d^D k}{(2\pi)^D} \frac{d^D l}{(2\pi)^D} f(k) g(q-k) \exp[iq_\mu \hat{x}^\mu] \exp\left[-\frac{i}{2} \theta^{\mu\nu} k_\mu q_\nu\right] \quad (1.29)$$

Remarque que lors du changement de variable

$$\theta^{\mu\nu} k_\mu l_\nu = \theta^{\mu\nu} k_\mu q_\nu \quad (1.30)$$

puisque $\theta^{\mu\nu}$ est antisymétrique et $k_\mu l_\nu$ est symétrique en inter changeant u et v.

D'autre part on peut écrire le second membre de l'équation (1.23) comme suit :

$$\hat{W}[f * g] = \int \frac{d^D q}{(2\pi)^D} \overline{(f * g)}(q) \exp(iq_\mu \hat{x}^\mu) \quad (1.31)$$

Par identification on trouve que

$$\overline{(f * g)}(q) = \int \frac{d^D k}{(2\pi)^D} f(k) g(q-k) \exp\left[-\frac{i}{2} \theta^{\mu\nu} k_\mu q_\nu\right] \quad (1.32)$$

D'où le produit :

$$\exp\left[\frac{i}{2} \theta^{\mu\nu} k_\mu q_\nu\right] \quad (1.33)$$

On peut montrer que ce produit [6] peut s'écrire sous la forme

$$(f * g)(x) = \exp \left[\frac{i}{2} \theta_{\mu\nu} \partial_{\mu}^{\xi} \partial_{\nu}^{\eta} \right] f(x + \xi) g(x + \eta) \Big|_{\xi=\eta=0} \quad (1.34)$$

En effet

$$\begin{aligned} f(x) &= \int \frac{d^D k}{(2\pi)^D} f(k) \exp[ik_{\mu} x^{\mu}] \\ g(x) &= \int \frac{d^D p}{(2\pi)^D} g(p) \exp[ip_{\nu} x^{\nu}] \\ \Rightarrow \exp \left[\frac{i}{2} \theta^{\mu\nu} \partial_{\mu}^{\xi} \partial_{\nu}^{\eta} \right] f(x + \xi) g(x + \eta) \Big|_{\xi=\eta=0} \\ &= \exp \left[\frac{i}{2} \theta^{\mu\nu} \partial_{\mu}^{\xi} \partial_{\nu}^{\eta} \right] \iint \frac{d^D k}{(2\pi)^D} \frac{d^D p}{(2\pi)^D} f(k) g(p) \exp[ik(x + \xi)^{\mu}] \exp[ip_{\nu}(x + \eta)^{\nu}] \\ &= \iint \frac{d^D k}{(2\pi)^D} \frac{d^D p}{(2\pi)^D} \exp \left[\frac{i}{2} \theta^{\mu\nu} (ik_{\mu})(ip_{\nu}) \right] f(k) g(p) \exp[ik_{\mu} x^{\mu}] \exp[ip_{\nu} x^{\nu}] \end{aligned}$$

On pose : $p_m = q_m - k_m$

$$\begin{aligned} &= \iint \frac{d^D k}{(2\pi)^D} \frac{d^D q}{(2\pi)^D} \exp \left[-\frac{i}{2} \theta^{\mu\nu} k_{\mu} q_{\nu} \right] f(k) g(q - k) \exp[iq_{\mu} x^{\mu}] \\ &= (f * g)(x) \end{aligned}$$

Donc :

$$(f * g)(x) = \exp \left[\frac{i}{2} \theta^{\mu\nu} \partial_{\mu}^{\xi} \partial_{\nu}^{\eta} \right] f(x + \xi) g(x + \eta) \Big|_{\xi=\eta=0} \quad (1.35)$$

1.3.2.1. Notation :

La quantité : $\exp \left[\frac{i}{2} \theta^{\mu\nu} k_{\mu} q_{\nu} \right]$ est appelée le facteur de la phase non commutative

$$k \wedge q = \frac{1}{2} \theta^{\mu\nu} k_\mu q_\nu \quad (1.36)$$

Une autre écriture du produit star est la suivante :

$$f(x) * g(x) = f(x) \exp \left[\frac{i}{2} \bar{\partial}_\mu \theta^{\mu\nu} \bar{\partial}_\nu \right] g(x) \quad (1.37)$$

On peut développer le produit star comme suit

$$f * g = fg + \frac{i}{2} \theta^{\mu\nu} \partial_\mu f \partial_\nu + O(\theta^2)$$

$$f(x) * g(x) = f(x) g(x) + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{i}{2} \right)^n \frac{1}{n!} \theta^{\mu_1 \nu_1} \dots \theta^{\mu_n \nu_n} \partial_{\mu_1} \dots \partial_{\mu_n} f(x) \partial_{\nu_1} \dots \partial_{\nu_n} g(x) \quad (1.38)$$

1.4. Exemple : l'atome d'hydrogène sur un espace-temps non commutatif :

Comme exemple de la mécanique non relativiste non commutative on va traiter le problème de l'atome d'hydrogène et de voir les effets de la non commutativité sur les niveaux d'énergie de cette atome et l'étudier si une partie de la dégénérescence va être lever, ou non [7] :

L'équation de Schrödinger pour les états stationnaires est donnée par

$$H\psi = E\psi \Rightarrow$$

$$\left[\frac{\hat{P}}{2m} + V(\hat{x}) \right] \psi(\hat{x}) = E\psi(\hat{x}) \quad (1.39)$$

avec $V(\hat{x})$ le potentiel de Coulomb donnée par

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{\sqrt{\hat{x}\hat{x}}} \quad (1.40)$$

Utilisons maintenant le nouveau système des coordonnées : x_i, p_i avec :

$$x_i = \hat{x}_i + \frac{1}{2\hbar} \theta_{ij} \hat{p}_j \quad p_i = \hat{p}_i$$

Alors on peut montrer que les nouvelles variables vérifient les relations de commutation canoniques :

$$\begin{aligned} [x_i, x_j] &= 0 \\ [x_i, p_j] &= i\hbar \delta_{ij} \\ [p_i, p_j] &= 0 \end{aligned} \quad (1.41)$$

En effet

$$\begin{aligned}
 1. [x_i, x_j] &= \left[\hat{x}_i + \frac{1}{2\hbar} \theta_{ik} \hat{p}_k \hat{x}_j + \frac{1}{2\hbar} \theta_{jl} \hat{p}_l \right] \\
 &= i\theta_{ij} - \frac{i}{2} \theta_{ij} + \frac{i}{2} \theta_{ji} \\
 &= 0 \\
 2. [x_i, p_j] &= \left[\hat{x}_i + \frac{1}{2\hbar} \theta_{ik} \hat{p}_k, \hat{p}_j \right] \\
 &= i\hbar \delta_{ij} \\
 3. [p_i, p_j] &= [\hat{p}_i, \hat{p}_j] \\
 &= 0
 \end{aligned} \tag{1.42}$$

Dans le nouveau système de coordonnées $\frac{p^2}{2m}$ l'énergie cinétique reste invariant par contre le potentiel coulombien devient :

$$\begin{aligned}
 &= -\frac{Ze^2}{\sqrt{r^2 - \frac{x_i}{\hbar} \theta_{ij} p_j - O(\theta^2)}} \\
 &= \frac{Ze^2}{r \sqrt{1 - \frac{x_i}{\hbar r^2} \theta_{ij} p_j - O(\theta^2)}} \\
 &= \frac{Ze^2}{r} \left(1 + \frac{1}{2\hbar r^2} x_i \theta_{ij} p_j + O(\theta^2) \right)
 \end{aligned}$$

Puisque
$$\frac{1}{(1-x)} = 1 + \frac{x}{2} + O(x^2)$$

Donc:
$$V(x) = -\frac{Ze^2}{r} - \frac{Ze^2}{4\hbar r^3} x_i \xi_{ijk} \theta_k p_j + O(\theta^2)$$

$$\theta_{ij} = \frac{1}{2} \xi_{ijk} \theta_k$$

Puisque
$$\begin{aligned}
 V(r) &= -\frac{Ze^2}{r} - \frac{Ze^2}{4\hbar r^3} (r \times p)_k \theta_k + O(\theta^2) \\
 &= -\frac{Ze^2}{r} - \frac{Ze^2}{4\hbar r^3} (L \cdot \theta) + O(\theta^2)
 \end{aligned}$$

Sachant que $(\vec{r} \times \vec{p}) \cdot \vec{\theta} = -\vec{r} \cdot (\vec{\theta} \times \vec{p})$, on peut écrire le potentiel coulombien peut être également écrit comme :

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} - \frac{e}{4\hbar} (\vec{\theta} \times \vec{p}) \cdot \left(-\frac{Zer}{r^3} \right) + O(\theta^2) \quad (1.43)$$

On encore :

$$V(x) = -\frac{Ze^2}{r} - \frac{Ze^2}{4\hbar r^3} \vec{L} \cdot \vec{\theta} + O(\theta^2) \quad (1.44)$$

D'après cette équation on remarque que la non commutativité de l'espace-temps est introduite sous forme d'une perturbation. Pour cette raison on va appliquer la théorie de perturbation indépendante du temps pour trouver les corrections sur les niveaux d'énergies. Le paramètre de perturbation dans notre cas est le $\theta \ll 1$.

1.5. Spectre classique pour l'atome d'hydrogène dans la théorie NC :

1.5.1. Théorie des perturbations :

$$\begin{aligned} H &= \frac{p^2}{2m} + V(r) \\ &= \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} - \frac{Ze^2}{4\hbar} \frac{(\vec{L} \cdot \vec{\theta})}{r^2} \end{aligned} \quad (1.45)$$

Traitons la commutativité comme perturbation pour trouver les corrections sur les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène

C'est à dire :

$$H = H_0 + W \quad (1.46)$$

avec :

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} \quad (1.47)$$

$$W = -\frac{Ze^2}{4\hbar} \frac{(\vec{L} \cdot \vec{\theta})}{r^3} \quad (1.48)$$

•Rappel

$$H = H_0 + W \rightarrow H(\lambda) = H_0 + \lambda W \quad (1.49)$$

avec : $\lambda \ll 1$

L'équation des valeurs propres de $H(\lambda)$ [8]

$$H(\lambda) |\Psi(\lambda)\rangle = E(\lambda) |\Psi(\lambda)\rangle \quad (1.50)$$

Nous admettrons que $E(\lambda)$ et $\Psi(\lambda)$ peuvent être développés en puissance de λ sous la forme : $|nljj_z\rangle$

$$\begin{aligned} H(\lambda) &= \xi_0 + \lambda \xi_1 + \dots + \lambda^q \xi_q + \dots \\ |\Psi(\lambda)\rangle &= |0\rangle + \lambda |1\rangle + \dots + \lambda^q |q\rangle + \dots \end{aligned} \quad (1.51)$$

Donc

$$\begin{aligned} (H_0 + \lambda \hat{W}) \left[\sum_{q=0}^{\infty} \lambda^q |q\rangle \right] &= \left[\sum_{p=0}^{\infty} \lambda^p \xi_p \right] \left[\sum_{q=0}^{\infty} \lambda^q |q\rangle \right] \\ (H_0 + \lambda \hat{W}) (\xi_0 + \lambda \xi_1 + \dots + \lambda^q \xi_q + \dots) &= \\ (\xi_0 + \lambda \xi_1 + \dots + \lambda^p \xi_p + \dots) (|0\rangle + \lambda |1\rangle + \dots + \lambda^q |q\rangle + \dots) \end{aligned}$$

pour les termes d'ordre 0 :

$$H_0 |0\rangle = \xi_0 |0\rangle \quad (1.52)$$

pour les termes d'ordre 1 :

$$(H_0 - \xi_0) |1\rangle + (\hat{W} - \xi_1) |0\rangle = 0 \quad (1.53)$$

pour les termes d'ordre 2 :

$$(H_0 - \xi_0)|2\rangle + (\hat{W} - \xi_1)|1\rangle - \xi_2 = 0 \quad (1.54)$$

- pour les termes généraux d'ordre q :

$$(H_0 - \xi_0)|q\rangle + (\hat{W} - \xi_1)|q-1\rangle - \xi_2|q-2\rangle + \dots - \xi_q|0\rangle = 0 \quad (1.55)$$

Nous savons que l'équation aux valeurs propres (1.50) ne définit $|\Psi(\lambda)\rangle$ qu'à un facteur près. Nous pouvons donc choisir la norme de $|\Psi(\lambda)\rangle$ et sa phase : nous imposerons à $\Psi(\lambda)$ d'être norme et choisirons sa phase de façon que le produit scalaire $\langle 0|\Psi(\lambda)\rangle$ soit réel.

A l'ordre $|0\rangle$, ceci implique que le vecteur noté 0 soit normé :

$$\langle 0|0\rangle = 1 \quad (1.56)$$

Et le carré de la norme de $|\Psi(\lambda)\rangle$ s'écrit :

$$\begin{aligned} \langle \Psi(\lambda)|\Psi(\lambda)\rangle &= [\langle 0| + \lambda\langle 1|][\langle 0| + \lambda\langle 1|] + O(\lambda^2) \\ &= \langle 0|0\rangle + \lambda[\langle 1|0\rangle + \langle 0|1\rangle] + O(\lambda^2) \end{aligned} \quad (1.57)$$

Compte tenu de (1.56), cette expression est égale à 1 au premier ordre inclus si le terme en λ est nul ; mais le choix de phase indique que le produit scalaire $\langle 0|1\rangle$ est réel (puisque λ est réel) ; on obtient donc :

$$\langle 0|1\rangle = \langle 1|0\rangle = 0 \quad (1.58)$$

En projetant l'équation (1.53) sur le vecteur φ_n on obtient :

$$\langle \varphi_n|(H_0 - \xi_0)|1\rangle + \langle \varphi_n|(\hat{W} - \xi_1)|0\rangle = 0 \quad (1.59)$$

On prend :

$$\langle 0| = \langle \varphi_n| \quad (1.60)$$

Donc le premier terme est nul et les corrections du premier ordre de l'énergie s'écrivent :

$$\xi_1 = \langle \varphi_n | \hat{W} | 0 \rangle = \langle \varphi_n | \hat{W} | \varphi_n \rangle \quad (1.61)$$

Donc

$$E_n(\lambda) = E_n^0 + \langle \varphi_n | W | \varphi_n \rangle + O(\lambda^2) \quad (1.62)$$

Mais dans notre cas les vecteurs propres : $|nlj_z\rangle$

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^0 + \langle nl'j_z' | W | nlj_z \rangle \\ &= E_n^0 - \langle nl'j_z' | \frac{Ze^2}{4\hbar} \frac{(L \cdot \theta)}{r^2} | nlj_z \rangle \end{aligned} \quad (1.63)$$

Finalement se trouve

$$\Delta E_{NC}^{H-atom} = E_n - E_n^0 = - \langle nl'j_z' | \frac{Ze^2}{4\hbar} \frac{(L \cdot \theta)}{r^2} | nlj_z \rangle \quad (1.64)$$

Nous notons que l'expression ci-dessus est très semblable à celle couplage spin orbite, où le $\frac{\theta}{\lambda_e^2}$ remplace maintenant le spin, avec le λ_e étant la longueur d'onde de Compton de l'électron.

1.5.2. Coefficient de Clebsch-Gordan :

En physique, les **coefficients de Clebsch-Gordan** sont des nombres qui apparaissent lors de l'étude des couplages de moment angulaire soumis aux lois de la mécanique quantique. Ils portent le nom des mathématiciens allemands Alfred Clebsch (1833-1872) et Paul Gordan (1837-1912), qui rencontrèrent un problème similaire en théorie des invariants.

En théorie des représentations, notamment des groupes de Lie compacts, ces coefficients sont utilisés pour effectuer la décomposition en somme directe du produit tensoriel de deux représentations irréductibles.

On peut définir les coefficients de Clebsch-Gordan associés au groupe SO(3) d'une manière plus directe, comme produit d'harmoniques sphériques. L'addition de spins en mécanique

Chapitre1 : Mécanique quantique avec un principe de Heisenberg généralise

quantique se comprend par cette approche. Dans cet article, on utilisera la notation bra-ket de Dirac[8].

Chapitre2 :

Aperçue Sur Formalisme de

Hartree Foch

2.1.Introduction:

La description quantique d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte ("équation à plusieurs corps") qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce "problème à plusieurs corps" en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile.

2.2.Equation de Schrödinger

L'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système, à plusieurs noyaux (de masse M) et électrons (de masse m), est l'équation établie par Erwin Schrödinger en 1925. Appelée depuis équation de Schrödinger, elle s'écrit pour des états stationnaires [9] :

$$H\Psi = \left[-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I}^N \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i<I}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_I|} + \sum_{I<J}^N \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] = E\Psi \quad (2.1)$$

avec :

H : hamiltonien moléculaire. Il est l'opérateur associé à l'énergie E du système considéré,

Ψ : fonction d'onde qui dépend des coordonnées des noyaux et des électrons. Elle contient toute les informations du système moléculaire étudié.

Dans cette équation, les deux premiers termes de l'hamiltonien sont respectivement les opérateurs énergie cinétique des N électrons (indexés i) et des A noyaux atomiques (indexés I). Les trois autres termes sont des termes de corrélation. Ces derniers représentent les différents potentiels d'interaction électron-noyau (attraction coulombienne), électron-électron (répulsion électronique) et noyau-noyau (répulsion nucléaire) respectivement.

Parmi les propriétés moléculaires calculées par la résolution de l'équation de Schrödinger se trouve : la géométrie moléculaire, les stabilités relatives entre systèmes moléculaires, les spectres de vibrations, les moments dipolaires et multipolaires.

En général, pour les systèmes moléculaires, les spectres électroniques et aussi les fonctions descriptives de la réactivité telles que les charges atomiques ne peuvent être résolue

de manière exacte. En conséquence, un certains nombres d'approximations s'imposent pour remédier à cet obstacle.

2.3. Approximation de Born-Oppenheimer :

Etant donné que l'inertie de l'électron est plus petite par rapport à celle du noyau, selon l'approximation de Born-Oppenheimer, il est raisonnable de considérer la position des noyaux comme fixe, ce qui implique une énergie cinétique des noyaux nulle et un potentiel de répulsion inter-noyaux constant. L'hamiltonien du système se réduit à la formule suivante :

$$\hat{H}_{BO} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + C \quad (2.2)$$

En résolvant l'équation de Schrödinger dans l'approximation Born-Oppenheimer, on exprime l'énergie et la fonction d'onde pour une position donné des noyaux. L'équation de Schrödinger électronique s'écrit :

$$\hat{H}_{ele} \Psi_{ele} = E_{ele} \Psi_{ele} \quad (2.3)$$

avec

$$\hat{H}_{ele} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.4)$$

La fonction d'onde électronique dépend explicitement des coordonnées des électrons ($3N$ coordonnées spatiales) et les positions des noyaux devenant des paramètres de l'hamiltonien. L'énergie totale du système pour les noyaux fixe doit également inclure l'énergie de répulsion nucléaire[10].

$$E_{tot} = E_{ele} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2.5)$$

2.4. Approximation orbitalaire

L'approximation orbitalaire est valable pour un système de particules indépendantes. Elle consiste à écrire la fonction d'onde multiélectronique Ψ sous la forme d'un produit de fonctions d'ondes mono électroniques $\psi_i(i)$ (associées aux électrons i) dénommées orbitales moléculaires (OM).

$$\Psi = \psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3) \dots \dots \psi_n(n) \quad (2.46)$$

Cependant, pour décrire complètement la distribution des électrons, les coordonnées de spin doivent être introduites. Le produit d'une fonction d'onde spatiale (OM) et d'une fonction de spin $\eta(i)$ est appelé *spin-orbitale* :

$$\chi(i) = \psi(i)\eta(i) \quad (2.6)$$

Où

$\eta(i) = \alpha(i)$ ou $\beta(i)$ est l'une des deux fonctions de spin accessible à un électron.

Par conséquent, pour un système ayant n électrons, la fonction d'onde la plus simple sera sous la forme d'un produit des spin-orbitales:

$$\Psi = \chi_1(1)\chi_2(2)\chi_3(3) \dots \dots \chi_n(n) \quad (2.7)$$

Cette fonction d'onde ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons. Elle doit satisfaire *le principe de Pauli* [11] qui impose que si les coordonnées des électrons i et j sont inter-changées, la fonction d'onde doit changer de signe.

Pour prendre en compte cette indiscernabilité et assurer l'antisymétrie, la fonction d'onde est écrite sous la forme d'un *déterminant de Slater* [12] :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1)\chi_2(1) & \dots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2)\chi_2(2) & \dots & \chi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(n)\chi_2(n) & \dots & \chi_n(n) \end{vmatrix} \quad (2.8)$$

Où

$\frac{1}{\sqrt{n!}}$ est le facteur de normalisation.

2.5. Méthode Hartree-Fock (HF) :

Une caractéristique fondamentale de l'hamiltonien électronique est de contenir un terme bioélectronique (terme représentant l'interaction de chaque électron avec les autres électrons). La théorie HF utilise le principe variationnel. Elle stipule que :

L'énergie calculée pour un état électronique donné d'un système (décrit par une fonction d'onde Ψ quelconque) est toujours supérieure à l'énergie obtenue pour ce même état en utilisant une fonction d'onde solution de l'équation de Schrodinger.

2.6. Equations de Hartree-Fock:

Ayant une fonction d'onde Ψ sous la forme d'un déterminant de Slater, l'équation à résoudre pour calculer l'énergie électronique E correspondante est de la forme :

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^n \langle \chi_i(1) | H^c(1) | \chi_i(1) \rangle \quad (2.9)$$
$$+ \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{i-1} \left[\left\langle \chi_i(1) \chi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_i(1) \chi_j(2) \right\rangle - \left\langle \chi_i(1) \chi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_i(2) \chi_j(1) \right\rangle \right]$$

La résolution de cette équation s'appuie sur le principe variationnel ou il est question de trouver les meilleures spin-orbitales, et par conséquent les meilleures orbitales moléculaires qui rendant l'énergie électronique E la plus basse possible [13,14]. A savoir que, ces orbitales correspondant au minimum de l'énergie E doivent vérifier que toute modification apportée à une orbitale quelconque (modification ne touchant ni la norme ni l'orthogonalité aux autres orbitales) n'entraîne pas de variation de l'énergie E . Cette condition impose aux orbitales d'être fonctions propres d'un opérateur F appelé opérateur de Fock. Les équations de Hartree-Fock [13,14] correspondantes déterminent ces orbitales:

$$F(1)\psi_i(1) = \varepsilon_i\psi_i(1) \quad (2.10)$$

ε_i est l'énergie de l'orbitale ψ_i .

avec:

$$F(1) = H^c(1) + \sum_i J_i(1) - K_i(1) \quad (2.11)$$

J_i : opérateur coulombien

K_i : opérateur d'échange

2.7. Orbitales de type Slater (STO) :

Au tout début de la chimie quantique, Slater a proposé l'utilisation de fonctions de la forme :

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r,\theta,\varphi) = N Y_{l,m}(\theta,\varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (2.12)$$

où N est une constante de normalisation, et les fonctions $Y_{l,m}$ sont de type harmonique sphérique. La dépendance exponentielle de la distance entre le noyau et les électrons est celle des orbitales de l'atome d'hydrogène. Ainsi, une combinaison linéaire de plusieurs

STO permet de reproduire correctement les vraies orbitales. Même si la dépendance en r permet de décrire correctement le comportement des orbitales lorsque $r \rightarrow 0$, le calcul des intégrales à trois ou quatre centres (comme les intégrales bi-électroniques) n'est pas possible analytiquement. Ainsi, ces orbitales ne sont généralement utilisées que pour les systèmes atomiques et di-atomiques où une grande précision de calcul est exigée[15].

Chapitre 3 :

Extension de formalisme de

Hartree Foch à l 'espace NC

3.1.Introduction :

Au cours de ce chapitre, nous voudrions examiner l'influence de la non-comutativité sur le formalisme Hartree-Fock, qui traite du mouvement électronique dans un champ moyen. Cette méthode variationnelle a joué un rôle central dans la révolte des théories quantiques de la matière condensée. Cela consiste à limiter la fonction d'onde à un seul déterminant de Slater.

L'article est organisé comme suit: nous commençons par le produit Moyal pour terme potentiel dans l'équation de Schrödinger dans une géométrie non commutative et nous formulerons l'hamiltonien à plusieurs corps non commutatif. Après cela, nous calculons analytiquement la correction due à la non-comutativité dans les intégrales d'attraction nucléaire et les intégrales d'interaction électronique sur Slater-Orbitals (STO).

3.2. La formulation de l'approximation de Born-Oppenheimer dans l 'espace NC :

Sur cette base, l'équation de Schrödinger peut se diviser en deux équations. Ceci est reconnu comme approximation Born-Oppenheimer et l'équation électronique est résolue primaire pour un noyau fixe. L'Hamiltonien dans cette approximation est simplifiée à

$$\tilde{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{\mu=1}^N \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{i=1}^3 \frac{Z_i e^2}{\sqrt{\tilde{x}_{\mu i} \tilde{x}_{\mu i}}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{\mu \neq \nu} \frac{e^2}{\sqrt{(\tilde{x}_{\mu i} - \tilde{x}_{\nu i})(\tilde{x}_{\mu i} - \tilde{x}_{\nu i})}} + C. \quad (3.1)$$

Le formalisme Hartree-Fock est basé sur cette approximation. Si nous changeons les coordonnées de l'espace non commutatif \tilde{x}_i en coordonnées commutatives x_i , nous trouverons

$$\begin{aligned} \tilde{H} = & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{\mu=1}^N \nabla_{\mu}^2 - Z_i e^2 \sum_{\mu=1}^N \left(\frac{1}{|\vec{r}_{\mu}|} + \sum_{i=1}^3 \frac{x_{\mu i} \theta_{ij} p_{\mu j}}{|\vec{r}_{\mu}|^3} \right) + \\ & \frac{e^2}{2} \sum_{\mu \neq \nu} \left(\frac{1}{|\vec{r}_{\mu} - \vec{r}_{\nu}|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \frac{(x_{\mu i} - x_{\nu i}) \theta_{ij} (p_{\mu j} - p_{\nu j})}{|\vec{r}_{\mu} - \vec{r}_{\nu}|^3} \right) + O(\theta^2) + C. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Dans cette équation, nous avons négligé les termes d'ordre supérieur de θ , qui ont de très petits effets. Il est évident que la géométrie non commutative crée deux termes additifs, l'un étant considéré comme une correction au potentiel d'un seul électron, tandis que le second correspond aux interactions de corrélation. Selon la formule (3.2), l'hamiltonien non commutatif prend la forme

$$\begin{aligned} \tilde{H} = & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{\mu=1}^N \nabla_{\mu}^2 - Z_I e^2 \sum_{\mu=1}^N \left(\frac{1}{|\vec{r}_{\mu}|} + \frac{\theta L_{\mu 3}}{|\vec{r}_{\mu}|^3} \right) + \\ & \frac{e^2}{2} \sum_{\mu \neq \nu} \left(\frac{1}{|\vec{r}_{\mu} - \vec{r}_{\nu}|} + \frac{\theta (L_{\mu 3} + L_{\nu 3})}{2 |\vec{r}_{\mu} - \vec{r}_{\nu}|^3} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \frac{\theta_{ij} (x_{\mu i} p_{\nu j} + x_{\nu i} p_{\mu j})}{|\vec{r}_{\mu} - \vec{r}_{\nu}|^3} \right) + O(\theta^2) + C. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Où $\theta_{ij} = \varepsilon_{ijk} \theta_k$ et $\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p}$. Cette formule est analogue aux résultats obtenus en [11]. En outre, nous pouvons régénérer le modèle non commutatif de l'atome d'hydrogène proposé par [16].

3.3. Correction non commutative des intégrales centrées par rapport aux orbitaux Slater :

Au fil des ans, de nombreuses études ont été approuvées par des STO. Ce type offre une base bien connue pour les descriptions des états propres des électrons de valence, en particulier pour les molécules diatomiques[17]. Les STO $\chi_{nlm}^{\xi}(r, \theta, \varphi)$ sont définis dans le chapitre précédente .

3.3.1. Correction non commutative dans les intégrales bi-centriques de l'attraction nucléaire :

En utilisant la théorie habituelle de la perturbation, l'attraction nucléaire bi-centrique intégrale sur les OCT dans le système de coordonnées moléculaires peut être exprimée par

$$\Delta I_{\mu}^{NC} = -Z_I e^2 \sum_{\mu, \nu=1}^N \left\langle \chi_{n_{\nu} l_{\nu} m_{\nu}}^{\xi_{\nu}} \left| \frac{\theta L_{\mu 3}}{r_{\mu}^3} \right| \chi_{n_{\mu} l_{\mu} m_{\mu}}^{\xi_{\mu}} \right\rangle \quad (3.5)$$

Tenant compte du fait que $L_3 |nlm\rangle = \hbar m |nlm\rangle$, la relation donnée par (3.5) devient

$$\Delta I_{\mu}^{NC} = -Z_I e^2 \sum_{\mu, \nu=1}^N \frac{\theta \hbar m_{\mu}}{2} \frac{(2\xi_{\mu})^{n_{\mu}+1/2}}{\sqrt{(2n_{\mu})!}} \frac{(2\xi_{\nu})^{n_{\nu}+1/2}}{\sqrt{(2n_{\nu})!}} \frac{(n_{\mu} + n_{\nu} - 3)}{(\xi_{\mu} + \xi_{\nu})^{(n_{\mu} + n_{\nu} - 2)}} \delta_{m_{\nu} m_{\mu}} \delta_{l_{\nu} l_{\mu}} \quad (3.6)$$

De cette équation nous notons que, pour s'orbite ($l=0$) la correction dans les intégrales nucléaires $\Delta I_{\mu}^{NC} = 0$. Dans le cas de la molécule d'hydrogène, cette correction ne peut être applicable que pour les états excités.

3.3.2. correction non commutative en Coulomb bi-centrique et intégrales d'échange :

Le calcul de la correction dans ces intégrales est plus difficile que l'attraction nucléaire. La

correction dans les intégrales de Coulomb entre deux fonctions Slater peut également être écrite comme

$$\Delta F_{\mu\nu}^{NC} = \frac{e^2}{4} \sum_{\mu \neq \nu} \left\langle \xi_{\mu} n_{\mu} l_{\mu} m_{\mu}; \xi_{\nu} n_{\nu} l_{\nu} m_{\nu} \left| \frac{\theta(L_{\mu 3} + L_{\nu 3})}{|\vec{r}_{\mu} - \vec{r}_{\nu}|^3} \right| \xi_{\nu} n_{\nu} l_{\nu} m_{\nu}; \xi_{\mu} n_{\mu} l_{\mu} m_{\mu} \right\rangle \quad (3.7)$$

Pour résoudre ce problème, nous devons diviser la partie angulaire du radial dans la forme intégrale, qui a donné par

$$\Delta F_{\mu\nu}^{NC} = \frac{e^2}{4} \frac{(2\xi_{\mu})^{2n_{\mu}+1}}{(2n_{\mu})!} \frac{(2\xi_{\nu})^{2n_{\nu}+1}}{(2n_{\nu})!} \theta(m_{\mu} + m_{\nu}) \iint dr_{\mu} dr_{\nu} r_{\mu}^{2n_{\mu}} r_{\nu}^{2n_{\nu}} \exp(-2\xi_{\mu} r_{\mu}) \exp(-2\xi_{\nu} r_{\nu}) \cdot \iint d\Omega_{\mu} d\Omega_{\nu} Y_{l_{\mu}}^{*m_{\mu}}(\theta_{\mu}, \varphi_{\mu}) Y_{l_{\nu}}^{m_{\nu}}(\theta_{\nu}, \varphi_{\nu}) \left(\frac{1}{|\vec{r}_{\mu} - \vec{r}_{\nu}|^3} \right) Y_{l_{\nu}}^{*m_{\nu}}(\theta_{\nu}, \varphi_{\nu}) Y_{l_{\mu}}^{m_{\mu}}(\theta_{\mu}, \varphi_{\mu}). \quad (3.8)$$

Afin d'évaluer ces intégrales nous devrions utiliser l'expansion de Laplace du terme $\frac{1}{|\vec{r}_{\mu} - \vec{r}_{\nu}|}$

$$\sum_{\mu \neq \nu} \left(\frac{1}{|\vec{r}_{\mu} - \vec{r}_{\nu}|} \right) = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{\eta=-\lambda}^{\lambda} \frac{4\pi}{2\lambda+1} \frac{(\min\{r_{\mu}, r_{\nu}\})^{\lambda}}{(\max\{r_{\mu}, r_{\nu}\})^{\lambda+1}} Y_{\lambda}^{*\eta}(\theta_{\mu}, \varphi_{\mu}) Y_{\lambda}^{\eta}(\theta_{\nu}, \varphi_{\nu}) \quad (3.9)$$

Nous pouvons développer l'opérateur mentionné précédemment sur les harmoniques sphériques

$$\sum_{\mu \neq \nu} \left(\frac{1}{|\vec{r}_{\mu} - \vec{r}_{\nu}|^3} \right) = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{\eta=-\lambda}^{\lambda} \left(\frac{4\pi}{2\lambda+1} \right)^3 \frac{(\min\{r_{\mu}, r_{\nu}\})^{3\lambda}}{(\max\{r_{\mu}, r_{\nu}\})^{3(\lambda+1)}} (Y_{\lambda}^{*\eta}(\theta_{\mu}, \varphi_{\mu}) Y_{\lambda}^{\eta}(\theta_{\nu}, \varphi_{\nu}))^3. \quad (3.10)$$

Le produit de deux harmoniques sphériques peut-être exprimé en termes de coefficients Clebsch-Gordan $C_{l', m', l, m}^L$ comme suit [18]

$$Y_{l'}^{*m'}(\theta_{\mu}, \varphi_{\mu}) Y_l^m(\theta_{\nu}, \varphi_{\nu}) = (-1)^{m'} \sum_{L=|l'-l|}^{(l'+l)} \sqrt{\frac{(2l'+1)(2l+1)}{4\pi(2L+1)}} C_{l', -m', l, m}^L C_{l', 0, l, 0}^L Y_L^{-m'+m}(\theta_{\mu}, \varphi_{\mu}). \quad (3.11)$$

De la relation de l'harmonique sphérique avec Wigner D- Matrice [19], ces fonctions normalisées satisfont

$$Y_l^{*m}(\theta_{\mu}, \varphi_{\mu}) = (-1)^m Y_l^{-m}(\theta_{\mu}, \varphi_{\mu}) \quad (3.12)$$

Basé sur(3.11) et (3.12) nous pouvons écrire

$$\left(Y_{\lambda}^{*\eta}(\theta_{\mu}, \varphi_{\mu})Y_{\lambda}^{\eta}(\theta_{\nu}, \varphi_{\nu})\right)^3 = \Lambda Y_{L}^{*3\eta}(\theta_{\mu}, \varphi_{\mu})Y_{L}^{3\eta}(\theta_{\nu}, \varphi_{\nu}), \quad (3.13)$$

Où

$$\Lambda = \frac{1}{(4\pi)^2} \sum_{L=0}^{2\lambda} \sum_{L=|L-\lambda|}^{L+\lambda} \frac{[(2\lambda+1)]^3}{(2L+1)} (C_{\lambda,0,\lambda,0}^L)^2 (C_{\lambda,-\eta,\lambda,-\eta}^L C_{\lambda,-\eta,L,-2\eta}^L C_{\lambda,0,L,0}^L) (C_{\lambda,\eta,\lambda,\eta}^L C_{L,2\eta,\lambda,\eta}^L C_{L,0,\lambda,0}^L). \quad (3.14)$$

Donc, le résultat final des intégrales de Coulomb est

$$\Delta F_{\mu\nu}^{NC} = \frac{e^2}{4} \frac{\theta(m_{\mu} + m_{\nu})}{(2\zeta + 2\zeta')^{(2n_{\mu}+2n_{\nu}-1)}} \frac{(2\xi_{\mu})^{2n_{\mu}+1}}{(2n_{\mu})!} \frac{(2\xi_{\nu})^{2n_{\nu}+1}}{(2n_{\nu})!} \cdot \delta_{L,\mathfrak{S}} \delta_{-m_{\mu}+m_{\nu},-3\eta} \delta_{-m_{\nu}+m_{\mu},-3\eta} \\ (\Lambda \cdot \Theta_C) \left[\frac{\Gamma(2n_{\mu} + 2n_{\nu} - 1) \left({}_2F_1(1, 2n_{\mu} + 2n_{\nu} - 1, 2n_{\nu} + 3\lambda + 2, \zeta'/\zeta + \zeta') \right)}{(2n_{\nu} + 3\lambda + 1)} \right. \\ \left. + \frac{\Gamma(2n_{\mu} + 2n_{\nu} + 5) \left({}_2F_1(1, 2n_{\mu} + 2n_{\nu} + 5, 2n_{\nu} + 3\lambda + 5, \zeta'/\zeta + \zeta') \right)}{(2n_{\mu} + 3\lambda + 4)(2\zeta + 2\zeta')^6} \right], \quad (3.15)$$

avec le coefficient est Θ_C défini comme

$$\Theta_C = (-1)^{(m_{\mu}+m_{\nu})} \sum_{\mathfrak{S}=|l_{\mu}-l_{\nu}|}^{l_{\mu}+l_{\nu}} \frac{(2l_{\mu}+1)(2l_{\nu}+1)}{4\pi(2\mathfrak{S}+1)} (C_{l_{\mu},-m_{\mu},l_{\nu},m_{\nu}}^{\mathfrak{S}} C_{l_{\mu},0,l_{\nu},0}^{\mathfrak{S}} C_{l_{\nu},-m_{\nu},l_{\mu},m_{\mu}}^{\mathfrak{S}} C_{l_{\nu},0,l_{\mu},0}^{\mathfrak{S}}). \quad (3.16)$$

De la même manière, nous avons calculé la correction en intégra lesd'échange qui provient de l'antisymétrie de la fonction d'onde

$$\Delta G_{\mu\nu}^{NC} = \frac{e^2}{4} \frac{\theta(m_{\mu} + m_{\nu})}{(2\zeta + 2\zeta')^{(2n_{\mu}+2n_{\nu}-1)}} \frac{(2\xi_{\mu})^{2n_{\mu}+1}}{(2n_{\mu})!} \frac{(2\xi_{\nu})^{2n_{\nu}+1}}{(2n_{\nu})!} \cdot \delta_{L,\mathfrak{S}} \delta_{-m_{\mu}+m_{\nu},-3\eta} \delta_{-m_{\nu}+m_{\mu},-3\eta} \\ (\Lambda \cdot \Theta_{EX}) \left[\frac{\Gamma(2n_{\mu} + 2n_{\nu} - 1) \left({}_2F_1(1, 2n_{\mu} + 2n_{\nu} - 1, 2n_{\nu} + 3\lambda + 2, \zeta'/\zeta + \zeta') \right)}{(2n_{\nu} + 3\lambda + 1)} \right. \\ \left. + \frac{\Gamma(2n_{\mu} + 2n_{\nu} + 5) \left({}_2F_1(1, 2n_{\mu} + 2n_{\nu} + 5, 2n_{\nu} + 3\lambda + 5, \zeta'/\zeta + \zeta') \right)}{(2n_{\mu} + 3\lambda + 4)(2\zeta + 2\zeta')^6} \right], \quad (3.17)$$

Avec

$$\Theta_{EX} = (-1)^{(m_\mu+m_\nu)} \sum_{\mathfrak{S}=|l_\nu-l_\mu|}^{l_\mu+l_\nu} \frac{(2l_\nu+1)(2l_\mu+1)}{4\pi(2\mathfrak{S}+1)} \left(C_{l_\nu,-m_\nu,l_\mu,m_\mu}^{\mathfrak{S}} C_{l_\nu,0,l_\mu,0}^{\mathfrak{S}} C_{l_\mu,-m_\mu,l_\nu,m_\nu}^{\mathfrak{S}} C_{l_\mu,0,l_\nu,0}^{\mathfrak{S}} \right). \quad (3.18)$$

Pour la molécule d'hydrogène, la correction dans Coulomb et les intégrales d'échange sera égale à zéro dans l'état du sol. Ce résultat peut s'étendre à tous les électrons dans les états-S, ce qui signifie qu'il n'y a pas de correction en raison de la non-commutativité dans l'interaction entre les électrons de ns-orbitales. Pour le terme résultat à la noncommutativité dans l'interaction électrons-électrons donné comme matrice par

$$\Delta F_{\mu\nu}^{NC} = \frac{e^2}{8} \sum_{\mu \neq \nu} \left\langle \xi_\mu n_\mu l_\mu m_\mu; \xi_\nu n_\nu l_\nu m_\nu \left| \sum_{i=1}^3 \frac{\theta_{ij} (x_{\mu i} p_{\nu j} + x_{\nu i} p_{\mu j})}{|\vec{r}_\mu - \vec{r}_\nu|^3} \right| \xi_\nu n_\nu l_\nu m_\nu; \xi_\mu n_\mu l_\mu m_\mu \right\rangle, \quad (3.19)$$

n'a aucune contribution dans l'énergie parce que les coordonnées $x_{\mu i}$ satisfont les relations de commutation ordinaires

$$[x_{\mu i}, x_{\nu j}] = 0, \quad [p_{\mu i}, p_{\nu j}] = 0, \quad [x_{\mu i}, p_{\nu j}] = i \hbar \delta^{\mu\nu} \delta_{ij}. \quad (3.20)$$

Ceci dans une main, dans l'autre nous pouvons écrire p_i comme un x_j commutateur de

$$p_{\mu j} = \frac{m_e}{i \hbar} [x_{\mu i}, H], \quad (3.21)$$

Et

$$H |n_\mu l_\mu m_\mu, n_\nu l_\nu m_\nu\rangle = E |n_\mu l_\mu m_\mu, n_\nu l_\nu m_\nu\rangle. \quad (3.22)$$

3.4.correction non commutative de l'énergie d'un atome :

La correction en énergie d'un atome sera calculée par la formule Moffit modifiée [20]

$$\Delta E^{NC} = \sum_{\mu} \mathfrak{N}_\mu \Delta I_\mu^{NC} + \sum_{\mu} \frac{\mathfrak{N}_\mu (\mathfrak{N}_\mu - 1)}{2} \Delta F_{\mu\mu}^{NC} + \sum_{\mu\nu} \left[\mathfrak{N}_\mu \mathfrak{N}_\nu \Delta F_{\mu\nu}^{NC} - (\mathfrak{N}_\mu^\uparrow \mathfrak{N}_\nu^\uparrow + \mathfrak{N}_\mu^\downarrow \mathfrak{N}_\nu^\downarrow) \Delta G_{\mu\nu}^{NC} \right]. \quad (3.23)$$

Où est $\mathfrak{N}_{\mu(\nu)}$ la population $\mu(\nu)$ d'orbitaux et est $\mathfrak{N}_{\mu(\nu)}^{\uparrow(\downarrow)}$ le nombre d'électrons avec spin up (down) dans $\mu(\nu)$ l'orbital.

Conclusion générale

Dans ce mémoire, nous avons proposé de reformuler l'hamiltonien à nombreuses particules dans le cadre de l'algèbre de Heisenberg déformée.

Dans les deux premières parties nous avons présenté les notions de bases afin de faciliter la lecture et exhibé l'importance de la géométrie NC.

Nous avons calculé analytiquement, dans le cadre de la théorie des perturbations, la correction due à l'attraction nucléaire, au Coulomb et aux intégrales d'échange dans le formalisme traditionnel Hartree-Fock sur la base de type Slater-Orbitals.

- Nous avons constaté que, pour le développement de premier ordre de Θ_{ij} , les électrons occupés dans les états ns ne sont pas concernés par la correction des intégrales d'attraction des noyaux, ni par l'interaction entre tous les électrons qui occupent cet état quantique.
- A partir de notre étude il est apparu que les corrections sont dégénérées $(2l_\nu + 1)(2l_\mu + 1)$ fois.

Nous prospectons de perpétuer cette étude et de la projeter sur d'autres calcul ab-initio telle que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Bibliographie

1	E. Chpolski, Physique Atomique, Traduction Française Editions Mir, Moscou, (1978).
2	Emmanuel Sérié, Théories de jauge en géométrie non commutative et généralisation du modèle de Born-Infeld, Université Paris 6, (2005).
3	Charlotte Froese Fischer, « General Hartree-Fock program », Computer Physics Communications, vol. 43, no 3, (1987), p. 355–365.
4	I. F. Raid, M. M. Sheikh-Jabbari, Noncommutative QED and Anomalous Dipole Moments, JHEP 0008 (2000) 045, hep-th/0008132
5	L. Mezincescu , hep-th/0007046 .
6	A. Micu and M. M. Sheikh- Jabbari, Noncommutative Theory at Two Loops, JHEP 0101 (2001) 025, hep-th/ 0008057 .
7	M. Chaichian, M. M. Sheikh-Jabbari, A. Tureanu, Comments on the Hydrogen Atom Spectrum in the Noncommutative Space, Eur. Phys. J. C 36 (2002)251, hep-th/0212259 .
8	Mécanique Quantique, édité par C. Tannoudji, F. Laloë, université de paris 6. (1973).
9	Anthony P. Scott et Leo Radom. «Harmonic Vibrational Frequencies : An Evaluation of Hartree-Fock, Moller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors ». Dans : The Journal of Physical Chemistry 100.41 (1996), p. 16502–16513.
10	Charles W. Bauschlicher et Harry Partridge. « A modification of the Gaussian-2 approach using density functional theory ». Dans : The Journal of Chemical Physics 103.5 (1995), p. 1788–1791
11	Mattias P. Andersson et Per Uvdal. « New Scale Factors for Harmonic Vibrational Frequencies Using the B3LYP Density Functional Method with the Triple- ζ Basis Set 6-311+G(d,p) ». Dans : The Journal of Physical Chemistry A 109.12 (2005), p. 2937–2941.
12	Valérian Forquet, these de l'université de Lyon, 20123
13	Hartree, D. Proc. Cambridge Phil. Soc. 1928,24, 89-110. .
14	Fock, V. Z. Physik 1930,61, 126.
15	j.c.slater.Atomi shielding constant ,phys.Rev.vol.36,p 57(1930)
16	M. Chaichian, M. M. Sheikh-Jabbari, A. Tureanu, Phys. Rev. Lett. 86 (2001) 2716.
17	J. C. Slater, Phys.Rev . 36 (1930) 57
18	P.M.Morse, H.Feshbach, Method of theoretical physics. McGraw-Hill. (1953).
19	E. P. Wigner, Gruppentheorie und ihre Anwendungen auf die Quantenmechanik der Atomspektren, Vieweg Verlag, Braunschweig. (1931) .
20	A.Julg, Chemie Quantique, Dunod. (1967).