

Chapitre⁴ Méthodes de calcul quantique

SAMIR KENOUCHE - DÉPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIÈRE - UMKB

MÉTHODES MATHÉMATIQUES ET ALGORITHMES POUR LA PHYSIQUE

Résumé

L'objectif de ce chapitre est d'introduire les méthodes de calcul quantique usuelles afin de quantifier efficacement et précisément l'énergie des systèmes quantiques (atomes, solide, ... etc), car la résolution exacte de l'équation de Schrödinger électronique est impossible. Dans ce chapitre, nous détaillons au prix de quelques répétitions utiles pédagogiquement, le formalisme mathématique de deux méthodes quantiques les plus emblématiques du formalisme quantique, à savoir la théorie de *Hartree-Fock* et la *théorie de la densité de la fonctionnelle*. Ce sont des méthodes de résolution approchée de l'équation de Schrödinger stationnaire à plusieurs corps utilisant le principe variationnel pour approximer la fonction d'onde et l'énergie du niveau fondamental. Toutefois, ce chapitre débute par un bref rappel mathématique inhérent à la théorie quantique.

Table des matières

I	Introduction	111
I-A	Espace vectoriel des fonctions d'ondes	111
I-B	Rappels sur les bases orthonormées	115
I-C	Représentation matricielle d'un opérateur	116
II	Méthodes d'approximation	116
II-A	Méthode variationnelle	117
II-B	Méthode variationnelle linéaire	119
II-C	Méthode des perturbations	122
II-C1	Système quantique non-dégénéré	122
II-C2	Système quantique dégénéré	125
III	Méthode de Hartree-Fock	127
IV	Équation de Hartree-Fock	132
IV-A	Signification physique de ε_i	135
V	Formalisme de la DFT	136
V-A	Premier niveau d'approximation	137
V-B	Méthode de <i>Kohn-Sham</i>	139
V-C	Fonctionnelle échange-corrélation	142
VI	Annexe : Rappels mathématiques	144

S. Kenouche est docteur en Physique de l'Université de Montpellier et docteur en Chimie de l'Université de Béjaia.

Site web : voir <http://www.sites.univ-biskra.dz/kenouche>

Version corrigée, améliorée et actualisée le 10.10.2020.

I. Introduction

La théorie de *Hartree-Fock* a été développée pour résoudre l'équation de Schrödinger stationnaire. Cette théorie est fondamentale pour une grande partie de la théorie des structures électroniques. Elle constitue l'ossature de la *théorie des orbitales moléculaires*, qui postule que chaque électron peut être décrit comme une fonction à une seule particule (orbitale) qui ne dépend pas explicitement des mouvements instantanés des autres électrons. Pour des systèmes de grande dimension, on utilise la *DFT* (Density Functional Theory, en anglais) ou la *Théorie de la Densité de la Fonctionnelle*. Alors que la fonction d'onde $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ n'a de sens que par son carré exprimant une mesure directe de la densité électronique $\rho(r)$. L'intérêt de travailler avec la densité électronique, tient au fait que c'est une observable et nous pouvons donc la mesurer expérimentalement, par exemple, par la diffraction des rayons X donnant des cartographies de densité électronique. L'autre intérêt de la *DFT* est que $\rho(r)$ est une fonction de trois variables (x, y, z) calculable en tout point de l'espace. Alors que la fonction d'onde pour un système poly-électroniques dépend des coordonnées de tout les électrons, pour un système à N électrons il en résulte $3N$ variables. De ce point de vue, la *DFT* permet une très grande simplification. Le but ultime est une description mathématique de la distribution des électrons dans les systèmes quantiques permettant aux expérimentateurs (chimistes et physiciens) de développer une compréhension approfondie de la liaison et de la réactivité chimiques, de calculer les propriétés physico-chimiques et de faire des prédictions basées sur ces calculs. Par exemple, un domaine de recherche actif dans l'industrie pharmaceutique consiste à calculer les modifications des propriétés chimiques des médicaments à la suite de modifications de la structure chimique. Le choix du modèle de calcul théorique pour un système chimique implique presque toujours un compromis entre la précision et le coût calculatoire. Des méthodes plus précises et des bases plus larges permettent de prolonger la durée des calculs.

Avant d'aborder en détail ces méthodes de calcul quantique, il semble pertinent de rappeler d'abord quelques notions mathématiques fondamentales inhérentes à la physique quantique. Pour les étudiants (es) ayant déjà acquis ces connaissances élémentaires peuvent passer directement à la section (II).

A. Espace vectoriel des fonctions d'ondes

L'état spatial d'une particule est décrit par la fonction d'onde $\psi(r)$. Dans un espace à une dimension :

$$\begin{aligned}\psi &: \mathbb{R} \mapsto \mathbb{C} \\ x &\mapsto \psi(x)\end{aligned}$$

Ainsi $\psi(x)$ est une fonction à valeurs complexes. Formellement, l'ensemble des fonctions d'ondes forment un espace vectoriel normé sur le corps \mathbb{C} , c'est l'espace de Hilbert ($\mathcal{E}_{\mathcal{H}}$) :

$$\begin{aligned}\mathcal{E}_{\mathcal{H}} &\mapsto \mathcal{E}_{\mathcal{H}} \\ \psi_1, \psi_2 &\mapsto \psi_1 + \psi_2\end{aligned}$$

Et,

$$\begin{aligned}\mathbb{C} &\mapsto \mathcal{E}_{\mathcal{H}} \\ \forall \lambda &\mapsto \lambda \psi\end{aligned}$$

Important ! les détails mathématiques sur les espaces vectoriels sur les corps \mathbb{R} et \mathbb{C} sont donnés en annexe (VI). Par ailleurs, selon la *notation de Dirac*, la fonction d'onde $\psi(r)$ est symbolisée par $|\psi\rangle$, appelé *ket*. Nous écrirons :

$$|\psi\rangle = |\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle$$

$$|\varphi\rangle = \lambda |\psi_1\rangle$$

Dans cette notation, la fonction d'onde devient un point (l'extrémité du vecteur $|\psi\rangle$) de l'espace vectoriel \mathcal{E}_H . Le produit scalaire Hermitien de deux fonctions d'ondes $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$ est le nombre complexe $\langle\psi_1|\psi_2\rangle$ défini par :

$$\langle\psi_1|\psi_2\rangle = \int_{\mathbb{R}} \psi_1^* \psi_2 dx \quad (1)$$

Avec ψ_1^* est le nombre complexe conjugué de ψ_1 . Si $\langle\psi_1|\psi_2\rangle = 0$ alors $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$ sont orthogonales. En voici un exemple, soient les fonctions d'ondes $\psi_1(x) = e^{j\beta_1 x}$ et $\psi_2(x) = e^{j\beta_2 x}$ avec $\beta_1 = 2\pi/T$ et $\beta_2 = 8\pi/T$:

$$\langle\psi_1|\psi_2\rangle = \int_0^T e^{-j\beta_1 x} e^{j\beta_2 x} dx = \int_0^T e^{j(\beta_2 - \beta_1)x} dx = \underbrace{\int_0^T \cos((\beta_2 - \beta_1)x) dx}_{=0} + j \underbrace{\int_0^T \sin((\beta_2 - \beta_1)x) dx}_{=0} = 0 \quad (2)$$

L'intégration d'une fonction sinusoïdale sur sa période T donne systématiquement un résultat nul. Les surfaces sous la courbe des parties négative et positive sont égales en valeur absolue mais elles ont un signe différent. Les fonctions d'ondes $\psi_1(x)$ et $\psi_2(x)$ sont donc orthogonales. Par ailleurs, la norme au carré est définie par :

$$\|\psi\|^2 = \langle\psi|\psi\rangle = \int_{\mathbb{R}} |\psi(x)|^2 dx > 0 \quad (3)$$

Cette norme (ou distance) traduit la surface sous la courbe positive de $|\psi(x)|^2$. Dans le cas où $\|\psi\| = 1$ ($\langle\psi|\psi\rangle = 1$) on dit que le vecteur $|\psi\rangle$ est normalisé ou de façon équivalente :

$$\int_{\mathbb{R}} |\psi(x)|^2 dx = 1 \quad (4)$$

Cette normalisation est importante afin d'interpréter $|\psi(x)|^2$ comme une *densité de probabilité de présence*. Les fonctions d'ondes pour lesquelles l'intégrale (4) existe sont appelées des *fonctions de carré sommable* ou de carré intégrable et l'espace de Hilbert sera noté :

$$\mathcal{E}_H = \mathbb{L}^2(\mathbb{R})$$

En voici quelques propriétés du produit scalaire défini plus haut, $\forall \lambda \in \mathbb{C}$:

- $\langle\psi_1|\psi_2\rangle = \langle\psi_2|\psi_1\rangle^*$
- $\langle\lambda\psi_1|\psi_2\rangle = \lambda^* \langle\psi_2|\psi_1\rangle$
- $\langle\psi_1 + \psi_2|\psi_3\rangle = \langle\psi_1|\psi_3\rangle + \langle\psi_2|\psi_3\rangle$
- $\langle\psi|\lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2\rangle = \lambda_1 \langle\psi|\psi_1\rangle + \lambda_2 \langle\psi|\psi_2\rangle$

Notons que le *vecteur dual* $\langle\psi_1|$ est une application, au sens mathématique du terme, qui associe à un vecteur $|\psi_2\rangle$ un nombre complexe résultat de $\langle\psi_1|\psi_2\rangle$. Formellement nous écrivons :

$$\begin{aligned}\langle \psi_1 | &: \mathcal{E}_{\mathcal{H}} \longmapsto \mathbb{C} \\ |\psi_2\rangle &\longmapsto \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle\end{aligned}$$

Ainsi, $\langle \psi_1 |$ est une forme linéaire de l'espace vectoriel $\mathcal{E}_{\mathcal{H}}$. Le vecteur dual $\langle \psi_1 |$ est appelé *bra* dans la littérature. A partir d'un vecteur $|\psi\rangle \in \mathcal{E}_{\mathcal{H}}$ nous pouvons construire au moyen du produit scalaire, un vecteur dual $\langle \psi | \in \mathcal{E}_{\mathcal{H}}^*$ et inversement, nous avons donc un *isomorphisme*.

$$\forall (|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle) \in \mathcal{E}_{\mathcal{H}}^2, \quad \forall (\lambda_1, \lambda_2) \in \mathbb{C}^2$$

$$\text{Si } |\psi\rangle = \lambda_1 |\psi_1\rangle + \lambda_2 |\psi_2\rangle \quad \Rightarrow \quad \langle \psi | = \lambda_1^* \langle \psi_1 | + \lambda_2^* \langle \psi_2 |$$

Nous avons : $\psi(x) = |\psi\rangle$ (ket psi) et $\langle \psi_1 | = \psi(x)^*$ (bra psi). Dans l'espace vectoriel $\mathcal{E}_{\mathcal{H}}$, on représente les vecteurs d'état sous forme de vecteurs colonnes :

$$|\psi_1\rangle = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ \vdots \\ u_n \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad |\psi_2\rangle = \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \\ \vdots \\ v_n \end{pmatrix} \quad (5)$$

Les bra (vecteurs duals) associés sont des vecteurs lignes :

$$\langle \psi_1 | = (u_1^*, u_2^*, u_3^*, \dots, u_n^*) \quad \text{et} \quad \langle \psi_2 | = (v_1^*, v_2^*, v_3^*, \dots, v_n^*)$$

De sorte que le produit scalaire s'écrit :

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = (u_1^*, u_2^*, u_3^*, \dots, u_n^*) \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \\ \vdots \\ v_n \end{pmatrix} = \sum_{i=1}^n u_i^* v_i = \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle^*$$

Un système quantique peut se trouver dans une infinité d'états, en revanche chaque état est unique. L'ensemble des états possibles d'un système forment un espace des états (structure d'un espace vectoriel). Il est toujours possible de combiner ces états pour en former un état possible du système et inversement, il est possible de décomposer un état en combinaison linéaire des états possibles du système. Chaque combinaison est unique pour un état donné, il existe une infinité de combinaison. Ce qui nous amène à définir les bases algébriques :

Tout les espaces vectoriels peuvent être étudiés par des vecteurs numériques (les coordonnées). Une base $\{e_j\}_{j \in \mathcal{I}}$ de \mathcal{E} est une famille libre et génératrice si :

libre : \forall un sous-ensemble fini $\mathcal{F} \subset \mathcal{I}$, $\sum_{j \in \mathcal{F}} c_j e_j = 0_{\mathcal{E}}$ alors $\forall j \in \mathcal{F}, c_j = 0$. Cela signifie que nous obtenons un vecteur nul $0_{\mathcal{E}}$ uniquement si les coefficients de la combinaison c_j sont nuls.

génératrice : $\forall v \in \mathcal{E}, \exists \mathcal{H} \subset \mathcal{I}$ telle que $\exists!$ des scalaires $\{x_h\}_{h \in \mathcal{H}} \Rightarrow v = \sum_{h \in \mathcal{H}} x_h e_h$.

*Avec les x_h sont les coordonnées de $v \in \mathcal{E}$ dans la base $\{e_h\}_{h \in \mathcal{H}}$. Autrement dit, chaque élément de \mathcal{E} peut s'écrire comme une combinaison linéaire **unique** (ou mathématiquement $\exists!$) de la base $\{e_h\}_{h \in \mathcal{H}}$.*

Théorème : $\forall v \in \mathcal{E}$ est une combinaison **unique** des $\{e_h\}_{h \in \mathcal{H}}$ si et seulement si les $\{e_h\}_{h \in \mathcal{H}}$ forment une base dans \mathcal{E} . En d'autres mots, si $\{e_h\}_{h \in \mathcal{H}}$ forment une base dans \mathcal{E} , alors l'élément $v \in \mathcal{E}$ est identifié par ses coordonnées.

Exemple d'application 1

Nous souhaitons calculer la matrice canonique, notée $\mathcal{M}_{BC}(f)$ d'une application linéaire f :

$$\begin{aligned} f : \mathbb{R}^2 &\longmapsto \mathbb{R}^3 \\ (x, y) &\longmapsto (x + y, 2x, y - x) \end{aligned}$$

$$f(x, y) = f(1, 0) = (1, 2, -1) = 1(1, 0, 0) + 2(0, 1, 0) - 1(0, 0, 1)$$

$$f(x, y) = f(0, 1) = (1, 0, 1) = 1 \underbrace{(1, 0, 0)}_{e_1} + 0 \underbrace{(0, 1, 0)}_{e_2} + 1 \underbrace{(0, 0, 1)}_{e_3}$$

$$\Rightarrow \mathcal{M}_{BC}(f) = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 2 & 0 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$$

En effet, les vecteurs $\{e_i\}_{i=1,3}$ forment une base dans \mathbb{R}^3 . Autrement dit, chaque élément de \mathbb{R}^3 pouvant s'écrire comme une combinaison linéaire unique des vecteurs de la base $\{e_i\}_{i=1,3}$. Soulignons que les matrices \mathcal{M}_{BC} forment un espace vectoriel car elles vérifient ses propriétés.

Exemple d'application 2

Considérons le \mathbb{R}^3 -espace vectoriel, $v_1, v_2 \in \mathcal{E}^2$ telle que $v_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ -1 \end{pmatrix}$ et $v_2 = \begin{pmatrix} 6 \\ 4 \\ 2 \end{pmatrix}$

– Montrer que $v = \begin{pmatrix} 9 \\ 2 \\ 7 \end{pmatrix}$ est une combinaison linéaire de v_1 et v_2 .

Cherchons $c_1, c_2 \in \mathbb{R}$ tel que :

$$\begin{pmatrix} 9 \\ 2 \\ 7 \end{pmatrix} = c_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ -1 \end{pmatrix} + c_2 \begin{pmatrix} 6 \\ 4 \\ 2 \end{pmatrix} \quad (6)$$

$$\Rightarrow \begin{cases} 9 = c_1 + 6c_2 \\ 2 = 2c_1 + 4c_2 \\ 7 = -c_1 + 2c_2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} c_1 = -3 \\ c_2 = 2 \end{cases}$$

B. Rappels sur les bases orthonormées

Une base $\{e_1, e_2, e_3, \dots, e_n\}$ est orthonormée si et seulement si :

$$\begin{cases} e_j \cdot e_i = 1 & \text{si } j = i \\ e_j \cdot e_i = 0 & \text{si } j \neq i \end{cases} \quad (7)$$

C'est le cas par exemple de la base canonique de \mathbb{R}^n :

$$\mathbb{R}^n = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \dots \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 1 \end{pmatrix} \quad (8)$$

L'intérêt de ces bases orthonormées c'est qu'on peut calculer facilement un produit scalaire. Prenons deux éléments v_1 et v_2 d'un espace vectoriel, décomposons ces éléments respectivement dans les bases $\{e_i\}_{i=1,n}$ et $\{e_j\}_{j=1,n}$ soit :

$$v_1 \cdot v_2 = \left[\sum_{i=1}^n x_i \cdot e_i \right] \cdot \left[\sum_{j=1}^n y_j \cdot e_j \right]$$

En utilisant la bilinéarité (voir les détails en annexe) du produit scalaire on obtient :

$$\begin{aligned} v_1 \cdot v_2 &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n [x_i \cdot y_j] \cdot \underbrace{[e_i \cdot e_j]}_{=0 \text{ si } i \neq j \text{ et } =1 \text{ sinon}} \\ \Rightarrow v_1 \cdot v_2 &= \sum_{i=1}^n x_i \cdot y_i \end{aligned}$$

Ainsi le produit scalaire se résume à calculer le produit des coordonnées des deux vecteurs. Un autre avantage majeur des bases orthonormées, est la possibilité de déterminer la i ème coordonnée du vecteur v uniquement en connaissant les $\{e_i\}_{i=1,n}$ et $\{e_j\}_{j=1,n}$. Cela n'est pas faisable avec les bases qui ne sont pas orthogonales. En voici la démonstration :

$$\begin{aligned} v &= \sum_{i=1}^n [x_i \cdot e_i] \\ v \cdot e_j &= \left[\sum_{i=1}^n x_i \cdot e_i \right] \cdot e_j \\ \Rightarrow v \cdot e_j &= \sum_{i=1}^n x_i \underbrace{[e_i \cdot e_j]}_{=0 \text{ si } i \neq j \text{ et } =1 \text{ sinon}} \end{aligned}$$

Tout les termes de la somme s'annulent sauf pour $i = j$, cela donne :

$$v \cdot e_j = x_j$$

Cela signifie que pour connaître la coordonnée x_j il suffit de calculer $v \cdot e_j$. Ce calcul est indépendant des autres vecteurs de la base. Pour les bases non-orthonormées, chaque coordonnée dépend de tous les vecteurs formant la base. Il est donc impossible d'étudier le vecteur dans une direction donnée, le vecteur ne peut se projeter sur un axe donné.

C. Représentation matricielle d'un opérateur

Décomposons la fonction propre $\psi(x)$ sur la base de n fonctions propres $\{|\varphi_i\rangle\}_{i=1,n}$ orthonormées telle que :

$$\begin{cases} \langle \psi_j | \psi_i \rangle = 1 & \text{si } j = i \\ \langle \psi_j | \psi_i \rangle = 0 & \text{si } j \neq i \end{cases} \quad (9)$$

Ainsi,

$$\psi(x) = \sum_{i=1}^n c_i |\varphi_i\rangle \Rightarrow \hat{O}\psi(x) = \sum_{i=1}^n c_i \hat{O} |\varphi_i\rangle \quad (10)$$

Pour chaque i , on aura :

$$\hat{O} |\varphi_i\rangle = a_{i1} |\varphi_1\rangle + a_{i2} |\varphi_2\rangle + \dots + a_{ij} |\varphi_j\rangle + \dots + a_{im} |\varphi_m\rangle \quad (11)$$

Multiplions (11) par le bra $\langle \varphi_j |$ et intégrons :

$$\langle \varphi_j | \hat{O} |\varphi_i\rangle = \langle \varphi_j | a_{i1} |\varphi_1\rangle + \langle \varphi_j | a_{i2} |\varphi_2\rangle + \dots + \langle \varphi_j | a_{ij} |\varphi_j\rangle + \dots + \langle \varphi_j | a_{im} |\varphi_m\rangle \quad (12)$$

$$\langle \varphi_j | \hat{O} |\varphi_i\rangle = a_{i1} \langle \varphi_j | \varphi_1\rangle + a_{i2} \langle \varphi_j | \varphi_2\rangle + \dots + a_{ij} \langle \varphi_j | \varphi_j\rangle + \dots + a_{im} \langle \varphi_j | \varphi_m\rangle \quad (13)$$

Tenant compte de (9), il vient :

$$\begin{aligned} \langle \varphi_j | \hat{O} |\varphi_i\rangle &= a_{ij} \langle \varphi_j | \varphi_j\rangle \Rightarrow a_{ij} = \frac{\langle \varphi_j | \hat{O} |\varphi_i\rangle}{\underbrace{\langle \varphi_j | \varphi_j\rangle}_{=1}} \\ &\Rightarrow a_{ij} = \langle \varphi_j | \hat{O} |\varphi_i\rangle \end{aligned} \quad (14)$$

Si $\hat{O} \varphi_i = h_i \varphi_i$, pour les éléments diagonaux ($i = j$) $\Rightarrow a_{ij} = h_i \underbrace{\langle \varphi_j | \varphi_j\rangle}_{=1}$. Les éléments de la diagonale sont les valeurs propres de l'opérateur \hat{O} . D'un autre côté, pour les éléments hors de la diagonale ($i \neq j$), nous avons $a_{ij} = h_i \underbrace{\langle \varphi_j | \varphi_j\rangle}_{=0}$. Par voie de conséquence la matrice de terme a_{ij} est diagonale. Un exercice d'application sur la représentation matricielle d'un opérateur sera résolu pendant les séances de travaux dirigés.

II. Méthodes d'approximation

Il existe très peu de problèmes pour lesquels l'équation de Schrödinger peut être résolue avec exactitude. Cette équation ne peut être résolue exactement pour un atome ou une molécule plus complexe qu'un atome d'hydrogène, dit système à deux corps. Par exemple, il n'existe pas de solution analytique à l'équation de Schrödinger décrivant l'atome d'hélium ayant deux électrons seulement, dit système à trois corps. Pour cet atome, l'équation de Schrödinger est extrêmement compliquée du point de vue mathématique. Par conséquent, des méthodes d'approximation sont nécessaires pour résoudre ce type de problèmes, n'ayant pas de solutions explicites ou analytiques. Les deux méthodes d'approximation les plus couramment utilisées, sont les méthodes des variations et des perturbations. Ces deux méthodes d'approximation, sont des techniques de résolution très puissantes.

Selon la méthode variationnelle, des fonctions d'essai (*trial wavefunctions* en anglais) sont postulées afin d'estimer notamment l'énergie de l'état fondamental du système quantique étudié (atome, molécule, agrégat moléculaire ... etc). La fonction d'essai aura un ou plusieurs paramètres ajustables, qui seront utilisés pour l'optimisation. Cette théorie stipule que l'énergie calculée à partir d'une fonction d'essai est systématiquement supérieure ou égale à la véritable énergie fondamentale du système. En effet, l'égalité se produit uniquement lorsque la fonction d'essai est la véritable fonction d'onde de l'état fondamental. D'un autre côté, l'idée derrière la méthode des perturbations est que le système en question est perturbé ou légèrement modifié par rapport à un système de référence où la solution (fonctions et valeurs propres) est connue. Selon cette méthode, l'Hamiltonien du système quantique est décomposé en deux contributions. Pour la première contribution, la solution est connue, à partir par exemple de problèmes précédemment résolus. La deuxième contribution exprime la perturbation du système quantique par rapport au problème connu. Les fonctions d'onde du terme non perturbatif pour lequel la solution est connue, sont utilisées comme point de départ, puis modifiées pour approximer la vraie fonction d'onde de l'équation de Schrödinger. Dans ce qui suit, nous présenterons le cadre théorique et le formalisme mathématique de la méthode des variations ainsi que celle des perturbations. Des exercices d'application sont donnés à la fin de chaque section.

A. Méthode variationnelle

La valeur attendue de l'Hamiltonien, calculée par le biais d'une fonction d'essai ψ_α est toujours supérieure ou égale à l'énergie fondamentale. Mathématiquement cela se traduit par l'écriture :

$$\langle \psi_\alpha | \hat{\mathcal{H}} | \psi_\alpha \rangle \geq E_0 \quad \text{avec} \quad \hat{\mathcal{H}}\psi_\alpha = E_0\psi_\alpha \quad (15)$$

a) **Preuve:** développons la fonction d'essai ψ_α sur la base des fonctions propres $\{\varphi_j\}_{j=1,n}$ de l'opérateur Hamiltonien.

$$\hat{\mathcal{H}}\psi_\alpha = E_\alpha\psi_\alpha \quad \text{avec} \quad \psi_\alpha = \sum_j c_j \varphi_j \quad (16)$$

$$\langle a \rangle = \frac{\langle \psi_\alpha | \hat{\mathcal{H}} | \psi_\alpha \rangle}{\langle \psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle} = \frac{\left\langle \sum_{j=1}^n c_j \varphi_j \middle| \hat{\mathcal{H}} \middle| \sum_{j=1}^n c_j \varphi_j \right\rangle}{\left\langle \sum_{j=1}^n c_j \varphi_j \middle| \sum_{j=1}^n c_j \varphi_j \right\rangle}$$

φ_j étant une fonction propre de $\hat{\mathcal{H}}$, alors $\hat{\mathcal{H}}\varphi_j = E_j\varphi_j$ cela implique également :

$$E_\alpha = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i^* c_j E_j \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i^* c_j \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle}$$

Posons

$$\delta_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases} \quad (17)$$

Avec δ_{ij} est le symbole de Kronecker. Il en découle :

$$E_\alpha = \frac{\sum_{i=1} \sum_{j=1} c_i^* c_j E_j \delta_{ij}}{\sum_{i=1} \sum_{j=1} c_i^* c_j \delta_{ij}}$$

L'opérateur $\hat{\mathcal{H}}$ étant hermitien donc ses fonctions propres sont orthogonales. Les termes de la somme sont non nuls uniquement si $i = j \Rightarrow \delta_{ij} = 1$. Par conséquent :

$$E_\alpha = \frac{\sum_{j=1} c_j^* c_j E_j}{\sum_{j=1} c_j^* c_j} = \frac{\sum_{j=1} |c_j|^2 E_j}{\underbrace{\sum_{j=1} |c_j|^2}_{=1}}$$

Rappelons que $P_j = |c_j|^2$ étant la probabilité d'obtenir l'état quantique j . Ainsi la somme des probabilités de tout les états quantiques possibles vaut 1. Il en résulte :

$$E_\alpha = \sum_{j=1} |c_j|^2 E_j \quad (18)$$

Retranchons, pour les termes de cette dernière équation, l'énergie de l'état fondamental E_0 . Cela donne :

$$E_\alpha - E_0 = \left[\sum_{j=1} |c_j|^2 E_j \right] - E_0$$

Le deuxième terme de cette équation est systématiquement positif ou égale à zéro. Cela implique :

$$E_\alpha - E_0 \geq 0 \Rightarrow E_\alpha \geq E_0 \quad (19)$$

Exercice 1

Estimer l'énergie variationnelle de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène en utilisant la fonction d'essai gaussienne suivante :

$$\psi_\alpha = e^{-\alpha r^2} \quad (20)$$

Le calcul doit être mené avec le système des unités atomiques et en se servant de la partie radiale du Laplacien exprimé en coordonnées sphériques. On donne :

$$\Delta_r = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right] \quad (21)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^n e^{-\beta x^2} dx = \begin{cases} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} & \text{si } n = 0 \\ \frac{n-1}{\beta^{(n-1)/n}} & \text{si } n \text{ est pair} \end{cases} \quad (22)$$

et,

$$\int_0^{+\infty} x e^{-\beta x^2} dx = \frac{1}{2\beta} \quad (23)$$

Unité atomique,

$$1 Ry = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{m_e |e|^4}{2 \hbar^2} = 2 Har \rightarrow \text{unité de l'énergie}$$

$$\hbar = m_e = |e| = 1 \Rightarrow \frac{|e|^2}{4\pi\epsilon_0} = 1 \Rightarrow \frac{\hbar^2}{2 m_e} = 1/2$$

B. Méthode variationnelle linéaire

Cette méthode est plus générale, elle porte également le nom de "méthode de Ritz". Elle est basée sur un choix particulier de fonctions d'essai $\tilde{\psi}$, construites à partir d'un développement linéaire des fonctions propres $\{\varphi_j\}_{j=1,n}$ soit :

$$\tilde{\psi} = \sum_j c_j \varphi_j \quad (24)$$

Les coefficients de la combinaison linéaire c_j étant inconnus. Les coefficients variationnels $\{c_1, c_2, \dots, c_n\}$ sont ceux minimisant la valeur moyenne de l'Hamiltonien.

b) **Première approche:** Afin d'illustrer cette procédure, nous considérons le cas où :

$$\tilde{\psi} = c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 \quad (25)$$

Ensuite, nous effectuerons une généralisation pour une combinaison à n fonctions propres. Nous avons :

$$\tilde{E} = \frac{\langle \tilde{\psi} | \hat{H} | \tilde{\psi} \rangle}{\langle \tilde{\psi} | \tilde{\psi} \rangle}$$

$$\tilde{E} = \frac{\langle c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 | \hat{H} | c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 \rangle}{\langle c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 | c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 \rangle} = \frac{A(c_1, c_2)}{B(c_1, c_2)}$$

$$\begin{aligned} A(c_1, c_2) &= \langle c_1 \varphi_1 | \hat{H} | c_1 \varphi_1 \rangle + \langle c_1 \varphi_1 | \hat{H} | c_2 \varphi_2 \rangle + \langle c_2 \varphi_2 | \hat{H} | c_1 \varphi_1 \rangle + \langle c_2 \varphi_2 | \hat{H} | c_2 \varphi_2 \rangle \\ &= c_1^2 \langle \varphi_1 | \hat{H} | \varphi_1 \rangle + c_1 c_2 \langle \varphi_1 | \hat{H} | \varphi_2 \rangle + c_2 c_1 \langle \varphi_2 | \hat{H} | \varphi_1 \rangle + c_2^2 \langle \varphi_2 | \hat{H} | \varphi_2 \rangle \\ &\Rightarrow A(c_1, c_2) = c_1^2 \hat{H}_{11} + 2 c_1 c_2 \hat{H}_{12} + c_2^2 \hat{H}_{22} \end{aligned}$$

L'opérateur \hat{H} est hermétique alors $\hat{H}_{12} = \hat{H}_{21}$. Calculons désormais le dénominateur $B(c_1, c_2)$, de façon analogue nous obtenons :

$$\begin{aligned} B(c_1, c_2) &= c_1^2 \langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle + c_1 c_2 \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle + c_2 c_1 \langle \varphi_2 | \varphi_1 \rangle + c_2^2 \langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle \\ B(c_1, c_2) &= c_1^2 \hat{O}_{11} + 2 c_1 c_2 \hat{O}_{12} + c_2^2 \hat{O}_{22} \end{aligned}$$

Il en découle,

$$\tilde{E} = \frac{c_1^2 \hat{H}_{11} + 2 c_1 c_2 \hat{H}_{12} + c_2^2 \hat{H}_{22}}{c_1^2 \hat{O}_{11} + 2 c_1 c_2 \hat{O}_{12} + c_2^2 \hat{O}_{22}} \quad (26)$$

Qu'on écrira sous la forme :

$$\tilde{E} [c_1^2 \hat{O}_{11} + 2 c_1 c_2 \hat{O}_{12} + c_2^2 \hat{O}_{22}] = [c_1^2 \hat{H}_{11} + 2 c_1 c_2 \hat{H}_{12} + c_2^2 \hat{H}_{22}] \quad (27)$$

Minimisons cette dernière expression, soit $\frac{\partial \tilde{E}}{\partial c_j}(c_j = c_j^{(0)}) = 0$. Nous commencerons par dériver (27) par rapport au premier coefficient c_1 :

$$\begin{aligned} \underbrace{\frac{\partial \tilde{E}}{\partial c_1}}_{=0} [c_1^2 \hat{O}_{11} + 2 c_1 c_2 \hat{O}_{12} + c_2^2 \hat{O}_{22}] + \tilde{E} [2 c_1 \hat{O}_{11} + 2 c_2 \hat{O}_{12}] &= [2 c_1 \hat{H}_{11} + 2 c_2 \hat{H}_{12}] \\ \Rightarrow \tilde{E} [2 c_1 \hat{O}_{11} + 2 c_2 \hat{O}_{12}] &= [2 c_1 \hat{H}_{11} + 2 c_2 \hat{H}_{12}] \\ \Rightarrow 2 c_1 \hat{H}_{11} + 2 c_2 \hat{H}_{12} - \tilde{E} [2 c_1 \hat{O}_{11} + 2 c_2 \hat{O}_{12}] &= 0 \\ \Rightarrow c_1 [\hat{H}_{11} - \tilde{E} \hat{O}_{11}] + c_2 [\hat{H}_{12} - \tilde{E} \hat{O}_{12}] &= 0 \end{aligned} \quad (28)$$

De façon analogue avec le deuxième coefficient c_2 , on obtient :

$$c_1 [\hat{H}_{21} - \tilde{E} \hat{O}_{21}] + c_2 [\hat{H}_{22} - \tilde{E} \hat{O}_{22}] = 0 \quad (29)$$

A partir des équations algébriques (28) et (29), nous obtenons le système matriciel suivant :

$$\begin{pmatrix} \hat{H}_{11} - \tilde{E} \hat{O}_{11} & \hat{H}_{12} - \tilde{E} \hat{O}_{12} \\ \hat{H}_{21} - \tilde{E} \hat{O}_{21} & \hat{H}_{22} - \tilde{E} \hat{O}_{22} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (30)$$

La solution triviale est donnée par $c_1 = 0$ et $c_2 = 0$. Cette solution n'est pas intéressante physiquement. Ce système d'équations admet une solution, autre que la solution triviale, si et seulement si le déterminant :

$$\begin{vmatrix} \hat{H}_{11} - \tilde{E} \hat{O}_{11} & \hat{H}_{12} - \tilde{E} \hat{O}_{12} \\ \hat{H}_{21} - \tilde{E} \hat{O}_{21} & \hat{H}_{22} - \tilde{E} \hat{O}_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad (31)$$

Le calcul de ce déterminant donne :

$$(\hat{H}_{11} - \tilde{E} \hat{O}_{11}) \times (\hat{H}_{22} - \tilde{E} \hat{O}_{22}) - (\hat{H}_{12} - \tilde{E} \hat{O}_{12}) \times (\hat{H}_{21} - \tilde{E} \hat{O}_{21}) = 0 \quad (32)$$

La base $\{\varphi_1, \varphi_2\}$ étant orthonormée, ainsi $\hat{O}_{12} = \hat{O}_{21} = 0$ et $\hat{O}_{11} = \hat{O}_{22} = 1$. De plus l'opérateur Hamiltonien est hermétique $\Rightarrow \hat{H}_{12} = \hat{H}_{21}$ et après réarrangement nous obtenons :

$$\tilde{E}^2 + (\hat{H}_{11} - \hat{H}_{22})\tilde{E} + \hat{H}_{11} \hat{H}_{22} - \hat{H}_{12}^2 = 0 \quad (33)$$

Il en résulte un polynôme de second ordre en \tilde{E} . La résolution de cette équation donnera deux racines \tilde{E}_1 et \tilde{E}_2 conduisant à la détermination des coefficients de la combinaison c_1 et c_2 permettant la minimisation de l'énergie du système quantique. La généralisation du déterminant ci-dessus est immédiate :

$$|\hat{H}_{ij} - \tilde{E} \hat{O}_{ij}| = 0 \quad (34)$$

C'est le déterminant *séculaire*. C'est un système d'équations de degré n en \tilde{E} menant à n valeurs propres de l'énergie. Soulignons finalement que l'accroissement du nombre de paramètres ajustables améliore le résultat, mais risque d'accroître également la complexité du problème.

c) **Deuxième approche:** dans cette approche, la fonction d'essai est toujours une combinaison linéaire de fonctions connues (par exemple les orbitales atomiques). Ces fonctions sont normalisées.

$$\tilde{\psi} = \sum_{j=1}^n c_j \varphi_j$$

et,

$$\delta_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases} \quad (35)$$

La condition de normalisation $\langle \varphi_j | \varphi_j \rangle = 1$ impose que la modification d'un coefficient engendre simultanément une modification des $n - 1$ autres coefficients de la combinaison afin de maintenir la norme constante. En effet, pour $n = 2$ il vient :

$$|\tilde{\psi}|^2 = \langle \tilde{\psi} | \tilde{\psi} \rangle = \text{cst} \quad (36)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow |\tilde{\psi}|^2 &= \langle c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 | c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 \rangle = c_1^2 \langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle + c_1 c_2 \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle + c_2 c_1 \langle \varphi_2 | \varphi_1 \rangle + c_2^2 \langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle \\ &\Rightarrow |\tilde{\psi}|^2 = c_1^2 + c_2^2 + 2 c_1 c_2 \delta_{12} = \text{cst} \end{aligned}$$

Toute variation de c_1 entraîne mécaniquement celle de c_2 et inversement. Le Lagrangien du système, sous la contrainte de normalisation s'écrit :

$$\mathcal{L} = \langle \tilde{\psi} | \hat{\mathcal{H}} | \tilde{\psi} \rangle - \lambda \underbrace{[\langle \tilde{\psi} | \tilde{\psi} \rangle - 1]}_{\text{contrainte}} \quad (37)$$

Avec λ est le multiplicateur de Lagrange. Ce coefficient mesure le poids de la contrainte imposée.

$$\mathcal{L} = \underbrace{\langle \tilde{\psi} | \hat{\mathcal{H}} | \tilde{\psi} \rangle}_{\text{énergie}} - \lambda \langle \tilde{\psi} | \tilde{\psi} \rangle + \lambda$$

Ainsi, le multiplicateur λ doit avoir nécessairement les dimensions d'une énergie. Notons :

$$\lambda = \tilde{\varepsilon}$$

$$\mathcal{L} = \langle \tilde{\psi} | \hat{\mathcal{H}} | \tilde{\psi} \rangle - \tilde{\varepsilon} \langle \tilde{\psi} | \tilde{\psi} \rangle + \tilde{\varepsilon}$$

$$\Rightarrow \mathcal{L} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i c_j \hat{\mathcal{H}}_{ij} - \tilde{\varepsilon} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i c_j \hat{\mathcal{O}}_{ij} + \tilde{\varepsilon}$$

La minimisation du Lagrangien donne :

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{d\mathcal{L}}{dc_i} &= \sum_{j=1}^n c_j \hat{\mathcal{H}}_{ij} - \tilde{\varepsilon} \sum_{j=1}^n c_j \hat{\mathcal{O}}_{ij} = 0 \\ &\Rightarrow \sum_{j=1}^n c_j [\hat{\mathcal{H}}_{ij} - \tilde{\varepsilon} \hat{\mathcal{O}}_{ij}] = 0 \end{aligned}$$

Nous retrouvons ainsi le déterminant séculaire :

$$[\hat{\mathcal{H}}_{ij} - \tilde{\varepsilon} \hat{\mathcal{O}}_{ij}] = 0$$

Exercice 2 ☞ ③

Considérons un électron astreint à se mouvoir le long d'un segment (ou dans une boîte unidimensionnelle) de longueur a . Le comportement de cet électron est décrit par la fonction d'essai :

$$\varphi_n(x) = x^n (a - x)^n \quad (38)$$

Afin de simplifier le problème, on prendra a égale à l'unité de longueur et $\{\varphi_n(x)\}_{n=1,2}$. Ainsi, la fonction d'essai "globale" de ce système s'écrit :

$$\tilde{\psi}(x) = \sum_n c_n \varphi_n(x) = c_1 \underbrace{x(a-x)}_{\varphi_1} + c_2 \underbrace{x^2(a-x)^2}_{\varphi_2} \quad (39)$$

Nous souhaitons estimer l'énergie totale de l'électron par la méthode des variations linéaires (Méthode de Ritz).

- 1) Déterminer les coefficients de la combinaison linéaire c_1 et c_2 . Écrire l'expression de $\tilde{\psi}(x)$ conduisant à la meilleure combinaison linéaire possible (au sens de l'énergie minimale).
- 2) Estimer l'énergie variationnelle \tilde{E} . Comparer le résultat obtenu à l'énergie exacte $E_0 = \frac{h^2}{8ma^2}$. Commenter
- 3) Comparer le graphe de $\tilde{\psi}(x)$ à celui de la fonction d'onde exacte de la particule sur un segment dans son état fondamental, soit :

$$\psi_0(x, a = 1) = \sqrt{2} \sin(\pi x) \quad (40)$$

- 4) L'analogie avec la particule dans une boîte unidimensionnelle est-elle justifiée?

On donne :

$$\int_0^1 x^m (1-x)^n dx = \frac{m! n!}{(m+n+1)!} \quad (41)$$

et,

$$V = \varepsilon_0 x \quad (42)$$

C. Méthode des perturbations

1) **Système quantique non-dégénéré**: cette méthode est largement utilisée pour le traitement quantique de systèmes complexes de type polyélectroniques (atome, molécule, solide ... etc) afin de résoudre l'équation de Schrödinger. Le principe de base de cette méthode d'approximation repose sur la décomposition de l'Hamiltonien du système en deux contributions distinctes :

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}^{(0)} + \gamma \hat{\mathcal{H}}^{(1)} \quad (43)$$

Dans cette configuration les fonctions propres $\psi_k^{(0)}$ et les valeurs propres $E_k^{(0)}$ sont supposées connues avec exactitude, soit :

$$\hat{\mathcal{H}}^{(0)} \psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \psi_k^{(0)} \quad (44)$$

La deuxième contribution $\gamma \hat{\mathcal{H}}^{(1)}$ constitue la perturbation du système. Une correction de l'Hamiltonien sans perturbation $\hat{\mathcal{H}}^{(0)}$. Le paramètre $\gamma \ll 1$ est un facteur d'échelle. Lorsque $\gamma = 0$ cela signifie que le système n'est soumis à aucune perturbation. En revanche, lorsque $\gamma = 1$ cela signifie

que le système est totalement perturbé. Toute la problématique consiste à trouver les fonctions et les valeurs propres de l'Hamiltonien global $\hat{\mathcal{H}}$:

$$\hat{\mathcal{H}} \psi_k = E_k \psi_k \quad (45)$$

Un développement en série de ψ_k et E_k donne respectivement :

$$\psi_k = \psi_k^{(0)} + \gamma \psi_k^{(1)} + \gamma^2 \psi_k^{(2)} + O(\gamma^3) \quad (46)$$

et,

$$E_k = E_k^{(0)} + \gamma E_k^{(1)} + \gamma^2 E_k^{(2)} + O(\gamma^3) \quad (47)$$

La quantité $O(\gamma^3)$ exprime les termes d'ordre supérieur ou égale à trois. L'influence de ces termes n'est pas significative. Tenant compte des équations (43), (45), (46) et (47) il vient :

$$\begin{aligned} & [\hat{\mathcal{H}}^{(0)} + \gamma \hat{\mathcal{H}}^{(1)}] [\psi_k^{(0)} + \gamma \psi_k^{(1)} + \gamma^2 \psi_k^{(2)}] = [E_k^{(0)} + \gamma E_k^{(1)} + \gamma^2 E_k^{(2)}] [\psi_k^{(0)} + \gamma \psi_k^{(1)} + \gamma^2 \psi_k^{(2)}] \\ \Rightarrow & [\hat{\mathcal{H}}^{(0)} + \gamma \hat{\mathcal{H}}^{(1)}] [\psi_k^{(0)} + \gamma \psi_k^{(1)} + \gamma^2 \psi_k^{(2)}] - [E_k^{(0)} + \gamma E_k^{(1)} + \gamma^2 E_k^{(2)}] [\psi_k^{(0)} + \gamma \psi_k^{(1)} + \gamma^2 \psi_k^{(2)}] = 0 \end{aligned}$$

La distribution terme par terme et la factorisation de γ conduit à :

$$\gamma [\hat{\mathcal{H}}^{(0)} \psi_k^{(1)} + \hat{\mathcal{H}}^{(1)} \psi_k^{(0)} - E_k^{(0)} \psi_k^{(1)} - E_k^{(1)} \psi_k^{(0)}] + \gamma^2 [\hat{\mathcal{H}}^{(0)} \psi_k^{(2)} + \hat{\mathcal{H}}^{(1)} \psi_k^{(1)} - E_k^{(0)} \psi_k^{(2)} - E_k^{(1)} \psi_k^{(1)} - E_k^{(2)} \psi_k^{(0)}] = 0$$

$$\gamma [\psi_k^{(0)} (\hat{\mathcal{H}}^{(1)} - E_k^{(1)}) + \psi_k^{(2)} (\hat{\mathcal{H}}^{(0)} - E_k^{(0)})] + \gamma^2 [\psi_k^{(0)} E_k^{(2)} + \psi_k^{(1)} (\hat{\mathcal{H}}^{(1)} - E_k^{(1)}) + \psi_k^{(2)} (\hat{\mathcal{H}}^{(0)} - E_k^{(0)})] = 0$$

Les termes en $O(\gamma^3)$ n'interviennent pas dans les calculs. Commençons par le terme de premier ordre en γ :

$$\begin{aligned} & \gamma [\psi_k^{(0)} (\hat{\mathcal{H}}^{(1)} - E_k^{(1)}) + \psi_k^{(2)} (\hat{\mathcal{H}}^{(0)} - E_k^{(0)})] = 0 \\ \Rightarrow & [\psi_k^{(0)} (\hat{\mathcal{H}}^{(1)} - E_k^{(1)}) + \psi_k^{(1)} (\hat{\mathcal{H}}^{(0)} - E_k^{(0)})] = 0 \end{aligned}$$

Multiplions à gauche par le conjugué de $\psi_k^{(0)}$ soit $\psi_k^{(0)*}$ et intégrons :

$$\begin{aligned} & \langle \psi_k^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}^{(1)} | \psi_k^{(0)} \rangle - \langle \psi_k^{(0)} | E_k^{(1)} | \psi_k^{(0)} \rangle + \langle \psi_k^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}^{(0)} | \psi_k^{(1)} \rangle - \langle \psi_k^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}^{(0)} | \psi_k^{(1)} \rangle - E_k^{(1)} \langle \psi_k^{(0)} | \psi_k^{(1)} \rangle = 0 \\ \Rightarrow & E_k^{(1)} = \langle \psi_k^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}^{(1)} | \psi_k^{(0)} \rangle + \langle \psi_k^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}^{(0)} | \psi_k^{(1)} \rangle - E_k^{(0)} \langle \psi_k^{(0)} | \psi_k^{(1)} \rangle \end{aligned} \quad (48)$$

Avec $\hat{\mathcal{H}}^{(0)}$ étant un opérateur hermétique, nous pouvons écrire :

$$\langle \psi_k^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}^{(0)} | \psi_k^{(1)} \rangle = \langle \hat{\mathcal{H}}^{(0)} \psi_k^{(0)} | \psi_k^{(1)} \rangle = E_k^{(0)} \langle \psi_k^{(0)} | \psi_k^{(1)} \rangle \quad (49)$$

Injectons (49) dans (48) nous obtenons l'expression finale :

$$E_k^{(1)} = \langle \psi_k^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}^{(1)} | \psi_k^{(0)} \rangle \quad (50)$$

C'est l'énergie de la perturbation au premier ordre en γ . Calculer $E_k^{(1)}$ revient donc à déterminer la moyenne de l'opérateur perturbation dans l'état non perturbé $\psi_k^{(0)}$. Il en résulte que la méthode

des perturbations est conditionnée par la possibilité :

- 1) D'une décomposition de l'Hamiltonien global en deux contributions. Une première contribution prédominante $\hat{\mathcal{H}}^{(0)}$ décrivant le système en absence de toutes perturbations. Une deuxième contribution $\gamma \hat{\mathcal{H}}^{(1)}$ tenant compte uniquement de l'effet de la perturbation du système en question.
- 2) De connaître exactement les fonctions propres $\psi_k^{(0)}$ du terme non perturbatif.

Cherchons désormais la fonction d'onde "perturbée" $\psi_k^{(1)}$ au premier ordre. Cette fonction se développe linéairement sur la base orthogonale des fonctions propres de $\hat{\mathcal{H}}^{(0)}$, soit :

$$\psi_k^{(1)} = \sum_l c_{kl} \psi_l^{(0)} \quad (51)$$

D'un autre coté nous avons déjà écrit pour la perturbation de premier ordre :

$$\Rightarrow [\psi_k^{(0)}(\hat{\mathcal{H}}^{(1)} - E_k^{(1)}) + \psi_k^{(1)}(\hat{\mathcal{H}}^{(0)} - E_k^{(0)})] = 0 \quad (52)$$

En substituant (51) dans (52) il vient :

$$(\hat{\mathcal{H}}^{(1)} - E_k^{(1)}) \psi_k^{(0)} + \sum_l c_{kl} \psi_l^{(0)} (\hat{\mathcal{H}}^{(0)} - E_k^{(0)}) = 0 \quad (53)$$

$$\Rightarrow c_{kl} (\hat{\mathcal{H}}^{(0)} - E_k^{(0)}) \psi_l^{(0)} = -(\hat{\mathcal{H}}^{(1)} - E_k^{(1)}) \psi_k^{(0)} \quad (54)$$

Multiplions à gauche par $\psi_l^{(0)*}$ et intégrons :

$$\begin{aligned} c_{kl} \langle \psi_l^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}^{(0)} | \psi_l^{(0)} \rangle - E_k^{(0)} \underbrace{\langle \psi_l^{(0)} | \psi_l^{(0)} \rangle}_{=1} &= - \langle \psi_l^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}^{(1)} | \psi_k^{(0)} \rangle - E_k^{(1)} \underbrace{\langle \psi_l^{(0)} | \psi_k^{(0)} \rangle}_{=0} \\ c_{kl} \langle \psi_l^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}^{(0)} | \psi_l^{(0)} \rangle - E_k^{(0)} &= - \langle \psi_l^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}^{(1)} | \psi_k^{(0)} \rangle \\ c_{kl} [E_l^{(0)} - E_k^{(0)}] &= - \langle \psi_l^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}^{(1)} | \psi_k^{(0)} \rangle \\ c_{kl} &= - \frac{\langle \psi_l^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}^{(1)} | \psi_k^{(0)} \rangle}{E_l^{(0)} - E_k^{(0)}} \end{aligned} \quad (55)$$

Il en résulte que l'expression finale de la fonction d'onde globale du système s'écrit :

$$\begin{aligned} \psi_k &= \psi_k^{(0)} + \gamma \psi_k^{(1)} \\ \Rightarrow \psi_k &= \psi_k^{(0)} - \gamma \sum_{l \neq k} \frac{\langle \psi_l^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}^{(1)} | \psi_k^{(0)} \rangle}{E_l^{(0)} - E_k^{(0)}} \psi_k^{(0)} \end{aligned} \quad (56)$$

Avec un raisonnement similaire, il est possible d'atteindre la fonction d'onde perturbée d'ordre n .

2) **Système quantique dégénéré:** Dans ce cas de figure, qui très fréquent, nous tacherons de répondre à la question : parmi les fonctions propres de $\hat{\mathcal{H}}^{(0)}$, quelle est la fonction qui servira au calcul de la fonction d'onde perturbée ? Mathématiquement, la fonction d'onde d'un état n fois dégénérés est :

$$\psi_k^{(0)} = \sum_n c_n \psi_{k,n}^{(0)} \quad (57)$$

Pour la perturbation de premier ordre, nous avons déjà écrit :

$$\psi_k^{(0)} (\hat{\mathcal{H}}^{(1)} - E_k^{(1)}) + \psi_k^{(1)} (\hat{\mathcal{H}}^{(0)} - E_k^{(0)}) = 0 \quad (58)$$

Par substitution de (57) dans (58) nous obtenons :

$$\psi_k^{(1)} (\hat{\mathcal{H}}^{(0)} - E_k^{(0)}) = - \sum_n c_n (\hat{\mathcal{H}}^{(1)} - E_k^{(1)}) \psi_{k,n}^{(0)} \quad (59)$$

Multiplions à gauche par $\psi_{k,m}^{(0)*}$ (le conjugué complexe de l'une des fonctions de la base $\psi_{k,n}^{(0)}$) et intégrons :

$$\langle \psi_{k,m}^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}^{(0)} | \psi_k^{(1)} \rangle - E_k^{(0)} = - \sum_n c_n \left[\langle \psi_{k,m}^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}^{(1)} | \psi_{k,n}^{(0)} \rangle - E_k^{(1)} \langle \psi_{k,m}^{(0)} | \psi_{k,n}^{(0)} \rangle \right] \quad (60)$$

Avec $\hat{\mathcal{H}}^{(0)}$ étant un opérateur hermitique, nous pouvons écrire :

$$\langle \psi_{k,m}^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}^{(0)} | \psi_{k,n}^{(1)} \rangle = \langle \psi_{k,m}^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}^{(0)} \psi_{k,n}^{(1)} \rangle = \langle \hat{\mathcal{H}}^{(0)} \psi_{k,m}^{(0)} | \psi_{k,n}^{(1)} \rangle = E_k^{(0)}$$

Avec,

$$\hat{\mathcal{H}}^{(0)} \psi_{k,m}^{(0)} = E_k^{(0)} \psi_{k,m}^{(0)}$$

De (60) nous en déduisons :

$$\sum_n c_n \left[\hat{\mathcal{H}}_{m,n}^{(1)} - \delta_{m,n} E_k^{(1)} \right] = 0 \quad (61)$$

$$\Rightarrow \left[\hat{\mathcal{H}}_{m,n}^{(1)} - \delta_{m,n} E_k^{(1)} \right] = 0 \quad (62)$$

Écrivons ce déterminant séculaire pour $n = 2$ ($m = n$) :

$$\begin{pmatrix} \hat{\mathcal{H}}_{11}^{(1)} & \hat{\mathcal{H}}_{12}^{(1)} \\ \hat{\mathcal{H}}_{21}^{(1)} & \hat{\mathcal{H}}_{22}^{(1)} \end{pmatrix} - E_k^{(1)} \times \begin{pmatrix} \delta_{11} & \delta_{12} \\ \delta_{21} & \delta_{22} \end{pmatrix} = 0$$

La base $\psi_{k,n}^{(0)}$ étant orthogonale : $\delta_{21} = \delta_{12} = 0$ alors :

$$\begin{pmatrix} \hat{\mathcal{H}}_{11}^{(1)} - E_k^{(1)} \delta_{11} & \hat{\mathcal{H}}_{12}^{(1)} \\ \hat{\mathcal{H}}_{21}^{(1)} & \hat{\mathcal{H}}_{22}^{(1)} - E_k^{(1)} \delta_{22} \end{pmatrix} = 0$$

La résolution de ce déterminant donne un polynôme caractéristique d'ordre deux en $E_k^{(1)}$. Les racines de ce polynôme sont $E_{k,1}^{(1)}$ et $E_{k,2}^{(1)}$. Nous terminons cette section en disant que la théorie des perturbations consiste en une succession de corrections d'un problème non perturbé. Les méthodes de variation et de perturbation sont susceptibles d'obtenir de très bons résultats si elles sont appliquées de façon rigoureuse.

Exercice 3 ☞ Ⓢ

Identifier les termes $\hat{\mathcal{H}}^{(0)}$, $\hat{\mathcal{H}}^{(1)}$, $\psi^{(0)}$ et $E^{(0)}$ pour les problèmes suivants :

- 1) Un oscillateur gouverné par le potentiel :

$$V(x) = \frac{kx^2}{2} + \frac{\gamma x^3}{6} + \frac{\gamma x^4}{24} \quad (63)$$

- 2) Particule dans une boîte à une dimension.

$$V(x) = \begin{cases} 0 & 0 < x < a/2 \\ b & a/2 < x < a \end{cases} \quad (64)$$

- 3) Un atome d'hydrogène soumis à champ électrique d'intensité $|\vec{e}|$. L'Hamiltonien de système s'écrit :

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + e\epsilon \cos\theta \quad (65)$$

Exercice 4 ☞ Ⓢ

Un électron astreint à se mouvoir le long d'un segment de longueur a ($0 \leq x \leq a$). Sur la portion $x = a/4$ à $x = 3a/4$ la particule est régit par le potentiel $V(x) = \varepsilon$. En dehors de cette portion le potentiel est nul $V(x) = 0$.

- 1) Calculer l'énergie de la première correction $E^{(1)}$ pour :

- a- L'état fondamental $E_{n=1}^{(0)}$.
b- Le premier état excité $E_{n=2}^{(0)}$.

- 2) Déterminer la fonction d'onde normalisée de la correction de premier ordre en utilisant jusqu'à $n = 4$ des fonctions d'onde non perturbées.

Désormais la particule est régit par le potentiel $V(x) = \varepsilon_0 \sin\left(\frac{3\pi x}{a}\right)$ sur tout le segment.

- 1) Calculer la correction de second ordre de l'énergie de l'état fondamental du système perturbé en utilisant jusqu'à $n = 4$ fonctions d'onde non perturbées.

Exercice 5 ☞ Ⓢ

Le potentiel de Morse décrit l'énergie potentielle d'interaction d'une molécule diatomique. L'expression de ce potentiel est :

$$V(x) = D(1 - e^{-\beta x})^2 \quad (66)$$

Avec D et β sont des paramètres d'ajustement pour un système donné. Par exemple pour H_2 : $D = 7.61 \times 10^{-19}$ et $\beta = 0.019 \text{ pm}^{-1}$.

- 1) Montrer que le potentiel de Morse peut s'écrire :

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + ax^2 + bx^3 + cx^4 + \dots + O(x^n) \quad (67)$$

- 2) Exprimer les paramètres D et β en fonction des coefficients du développement en série ci-dessus.
3) Identifier les termes $\hat{\mathcal{H}}^{(0)}$, $\psi^{(0)}$ et $E^{(0)}$.

- 4) En utilisant la méthode des perturbations, calculer l'énergie de la première perturbation. La fonction d'onde est :

$$\psi_k^{(0)}(x) = \left[\frac{a}{\pi} \right]^{(1/4)} e^{-\alpha x^2} \quad (68)$$

III. Méthode de Hartree-Fock

Dans le modèle des électrons indépendants, la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit des spin-orbitales, c'est le produit de *Hartree* :

$$\Psi(r) = \prod_{i=1}^N \phi_i(r) \quad (69)$$

Toutefois, cette approximation s'est révélée rapidement incohérente ou incompatible avec le principe de *Pauli*, selon lequel une fonction d'onde doit être antisymétrique par rapport à l'échange de spin entre deux électrons. Cette incompatibilité est levée par l'écriture de la fonction d'onde totale du système étudié comme un déterminant de *Slater*. Selon ce dernier, la fonction d'onde¹ d'un système à deux électrons (1) et (2) $\uparrow\downarrow$ (ou $\downarrow\uparrow$) s'écrit selon le déterminant suivant :

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) \end{vmatrix} \Rightarrow \Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(1) \phi_2(2) - \phi_2(1) \phi_1(2)] \quad (70)$$

Avec ϕ_i est une spin-orbitale², c'est le produit d'une fonction spatiale (orbitale) par une fonction de spin :

$$\phi_i = \underbrace{\varphi_i}_{\text{fonction spatiale}} \times \underbrace{\sigma_i}_{\text{fonction de spin}} \quad \text{avec} \quad \sigma_1 = \alpha (\uparrow) \quad \sigma_2 = \beta (\downarrow) \quad (71)$$

Ce qui donne pour notre système à deux électrons, les deux spin-orbitales $\phi_1 = \varphi_1 \times \alpha$ et $\phi_2 = \varphi_1 \times \beta$. L'orbitale spatiale φ_1 est une orbitale atomique de type $|1s\rangle$, ou $|2s\rangle$, ou $|2p\rangle$... etc. Le déterminant de *Slater* est réécrit alors selon :

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) \alpha(1) & \varphi_1(2) \alpha(2) \\ \varphi_1(1) \beta(1) & \varphi_1(2) \beta(2) \end{vmatrix} \quad (72)$$

$$\Rightarrow \Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1) \alpha(1) \varphi_1(2) \beta(2) - \varphi_1(1) \beta(1) \varphi_1(2) \alpha(2)] \quad (73)$$

Réécrivons le même déterminant en permutant les deux électrons, nous obtenons :

$$\Psi(2, 1) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(2) \alpha(2) & \varphi_1(1) \alpha(1) \\ \varphi_1(2) \beta(2) & \varphi_1(1) \beta(1) \end{vmatrix} \quad (74)$$

$$\Rightarrow \Psi(2, 1) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(2) \alpha(2) \varphi_1(1) \beta(1) - \varphi_1(2) \beta(2) \varphi_1(1) \alpha(1)] \quad (75)$$

1. Selon la théorie quantique, on ne peut associer une trajectoire à un électron dans un atome. On définit plutôt une fonction d'onde qui est une fonction des coordonnées de la particule en question. Le carré de cette fonction d'onde représente la probabilité de présence de la particule en tout points de l'espace.

2. Une orbitale est une fonction d'onde mono-électronique, sa connaissance permet de déterminer l'énergie et la probabilité de présence de l'électron qui l'occupe. Une orbitale moléculaire est délocalisée spatialement sur l'ensemble de la molécule.

En comparant les équations (73) et (75) il vient :

$$\Psi(1, 2) = -\Psi(2, 1) \quad (76)$$

Nous remarquons qu'en permettant les deux électrons, la fonction d'onde totale change de signe, par conséquent la fonction d'onde Ψ est antisymétrique et donc le principe de *Pauli* est respecté. Regardons maintenant que se passera-t-il si deux spin-orbitales sont occupées avec deux électrons de même spin soit avec la configuration électronique $\uparrow\uparrow$ ou bien $\downarrow\downarrow$. La fonction d'onde du système s'écrit alors selon :

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) \alpha(1) & \varphi_1(2) \alpha(2) \\ \varphi_1(1) \alpha(1) & \varphi_1(2) \alpha(2) \end{vmatrix} \quad (77)$$

$$\Rightarrow \Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1) \alpha(1) \varphi_1(2) \alpha(2) - \varphi_1(1) \alpha(1) \varphi_1(2) \alpha(2)] = 0 \quad (78)$$

$$\Rightarrow \text{la densité de probabilité de présence} \int_v |\Psi(1, 2)|^2 dv = 0 \quad (79)$$

Cela signifie que les configurations électroniques $\uparrow\uparrow$ et $\downarrow\downarrow$ sont interdites. Autrement dit, les deux électrons (fermions) ne peuvent avoir le même état quantique, c'est-à-dire avoir les mêmes valeurs des quatre nombres quantiques. Ce principe impose par exemple que deux électrons de valence de deux atomes peuvent former une liaison chimique et limite aussi le nombre d'électron par couche électronique.

Par ailleurs, le système des unités atomiques simplifie grandement l'écriture mathématique des Hamiltoniens. Dans ce système, plusieurs grandeurs sont ramenées à l'unité. L'Hamiltonien électronique exacte d'une molécule s'écrit :

$$\hat{\mathcal{H}}_e = \sum_i^N \hat{h}^c(i) + \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{r_{ij}} = \sum_i^N \hat{h}^c(i) + \sum_{i \neq j}^N \hat{h}(i, j) \quad \text{avec} \quad \hat{h}_i^c = \sum_i^N \frac{-\nabla^2(i)}{2} - \sum_i^N \sum_k^M \frac{-Z_k}{r_{ik}} \quad (80)$$

Où le premier terme \hat{h}_i^c est appelé *l'Hamiltonien de cœur*. C'est l'expression mathématique de l'énergie d'un électron se baignant dans le champ électrostatique des noyaux en absence des $(N - 1)$ autres électrons. Le deuxième terme de l'hamiltonien électronique exacte exprime la répulsion électrostatique entre deux électrons i et j . Afin de simplifier la description, considérons un système à deux électrons notés (1) et (2) :

$$\hat{\mathcal{H}}_e = \hat{h}^c(1) + \hat{h}^c(2) + \frac{1}{r_{12}} \quad (81)$$

La fonction d'onde de ce système à deux électrons s'écrit selon le déterminant de *Slater* :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) \end{vmatrix} \Rightarrow \Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(1) \phi_2(2) - \phi_2(1) \phi_1(2)] \quad (82)$$

L'énergie moyenne associée à cette fonction d'onde s'écrit :

$$E = \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}}_e | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{h}^c(1) + \hat{h}^c(2) | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{h}(1, 2) | \Psi \rangle \quad (83)$$

$$\Rightarrow E = \underbrace{\langle \Psi | \hat{h}^c(1) | \Psi \rangle}_{T1} + \underbrace{\langle \Psi | \hat{h}^c(2) | \Psi \rangle}_{T2} + \underbrace{\langle \Psi | \hat{h}(1, 2) | \Psi \rangle}_{T3} \quad (84)$$

Commençons par développer le premier terme T1 de l'énergie électronique totale,

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{h}^c(1) | \Psi \rangle &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(1) \phi_2(2) - \phi_2(1) \phi_1(2)] | \hat{h}^c(1) | \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(1) \phi_2(2) - \phi_2(1) \phi_1(2)] \right\rangle \\ &= \frac{1}{2} \langle \phi_1(1) \phi_2(1) | \hat{h}^c(1) | \phi_1(1) \phi_2(1) \rangle + \frac{1}{2} \langle \phi_2(1) \phi_1(2) | \hat{h}^c(1) | \phi_2(1) \phi_1(2) \rangle \\ &\quad - \frac{1}{2} \langle \phi_1(1) \phi_2(1) | \hat{h}^c(1) | \phi_2(1) \phi_1(2) \rangle - \frac{1}{2} \langle \phi_2(1) \phi_1(2) | \hat{h}^c(1) | \phi_1(1) \phi_2(2) \rangle \end{aligned} \quad (85)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \langle \Psi | \hat{h}^c(1) | \Psi \rangle &= \frac{1}{2} \langle \phi_1(1) | \hat{h}^c(1) | \phi_1(1) \rangle \langle \phi_2(1) | \phi_2(1) \rangle + \frac{1}{2} \langle \phi_2(1) | \hat{h}^c(1) | \phi_2(1) \rangle \langle \phi_1(2) | \phi_1(2) \rangle \\ &\quad - \frac{1}{2} \langle \phi_1(1) | \hat{h}^c(1) | \phi_2(1) \rangle \langle \phi_2(1) | \phi_1(2) \rangle - \frac{1}{2} \langle \phi_2(1) | \hat{h}^c(1) | \phi_1(1) \rangle \langle \phi_1(2) | \phi_2(2) \rangle \end{aligned}$$

En raison de l'orthonormalisation des spin-orbitales $\langle \phi_1 | \phi_1 \rangle = 1$ ou ($\langle \phi_2 | \phi_2 \rangle = 1$) et $\langle \phi_1 | \phi_2 \rangle = 0$ ou ($\langle \phi_2 | \phi_1 \rangle = 0$) il en découle :

$$\Rightarrow \underbrace{\langle \Psi | \hat{h}^c(1) | \Psi \rangle}_{T1} = \frac{1}{2} \langle \phi_1(1) | \hat{h}^c(1) | \phi_1(1) \rangle + \frac{1}{2} \langle \phi_2(1) | \hat{h}^c(1) | \phi_2(1) \rangle \quad (86)$$

De manière analogue, le deuxième terme T2 s'obtient en remplaçant simplement l'électron (1) par l'électron (2) soit :

$$\Rightarrow \underbrace{\langle \Psi | \hat{h}^c(2) | \Psi \rangle}_{T2} = \frac{1}{2} \langle \phi_1(2) | \hat{h}^c(2) | \phi_1(2) \rangle + \frac{1}{2} \langle \phi_2(2) | \hat{h}^c(2) | \phi_2(2) \rangle \quad (87)$$

Ainsi pour l'opérateur mono-électronique nous écrirons :

$$\langle \Psi | \hat{h}^c(1) + \hat{h}^c(2) | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \left[\langle \phi_1(1) | \hat{h}^c(1) | \phi_1(1) \rangle + \langle \phi_2(1) | \hat{h}^c(1) | \phi_2(1) \rangle + \langle \phi_1(2) | \hat{h}^c(2) | \phi_1(2) \rangle + \langle \phi_2(2) | \hat{h}^c(2) | \phi_2(2) \rangle \right] \quad (88)$$

Les quatre intégrales de l'équation (88) dépendent de la nature mathématique des fonctions ϕ_1 et ϕ_2 indépendamment des électrons (1) et (2). Par conséquent :

$$\begin{aligned} \langle \phi_1(1) | \hat{h}^c(1) | \phi_1(1) \rangle &= \langle \phi_1(2) | \hat{h}^c(2) | \phi_1(2) \rangle = \hat{\mathcal{H}}_1 \\ \langle \phi_2(1) | \hat{h}^c(1) | \phi_2(1) \rangle &= \langle \phi_2(2) | \hat{h}^c(2) | \phi_2(2) \rangle = \hat{\mathcal{H}}_2 \end{aligned}$$

Nous remarquons que l'indice du nombre $\hat{\mathcal{H}}_i$ se réfère exclusivement à la spin-orbitale ϕ_i . Il en ressort :

$$\Rightarrow \langle \Psi | \hat{h}^c(1) + \hat{h}^c(2) | \Psi \rangle = \hat{\mathcal{H}}_1 + \hat{\mathcal{H}}_2 \quad (89)$$

Développons désormais le terme T3 de l'opérateur bi-électronique $\hat{h}(1, 2)$:

$$\begin{aligned}
\langle \Psi | \hat{h}(1, 2) | \Psi \rangle &= \frac{1}{2} \langle [\phi_1(1) \phi_2(2) - \phi_2(1) \phi_1(2)] | \hat{h}(1, 2) | [\phi_1(1) \phi_2(2) - \phi_2(1) \phi_1(2)] \rangle \quad \text{avec} \quad \hat{h}(1, 2) = \frac{1}{r_{12}} \\
&= \frac{1}{2} \underbrace{\langle \phi_1(1) \phi_2(2) | \hat{h}(1, 2) | \phi_1(1) \phi_2(2) \rangle}_{I_1} + \frac{1}{2} \underbrace{\langle \phi_2(1) \phi_1(2) | \hat{h}(1, 2) | \phi_2(1) \phi_1(2) \rangle}_{I_2} \\
&\quad - \frac{1}{2} \underbrace{\langle \phi_1(1) \phi_2(2) | \hat{h}(1, 2) | \phi_2(1) \phi_1(2) \rangle}_{I_3} - \frac{1}{2} \underbrace{\langle \phi_2(1) \phi_1(2) | \hat{h}(1, 2) | \phi_1(1) \phi_2(2) \rangle}_{I_4}
\end{aligned}$$

Nous remarquons que les couples d'intégrales I1 et I2 puis I3 et I4 sont identiques, nous avons juste permuté les électrons (1) et (2).

$$\Rightarrow \langle \Psi | \hat{h}(1, 2) | \Psi \rangle = \underbrace{\langle \phi_1(1) \phi_2(2) | \hat{h}(1, 2) | \phi_1(1) \phi_2(2) \rangle}_{I_5} - \underbrace{\langle \phi_1(1) \phi_2(2) | \hat{h}(1, 2) | \phi_2(1) \phi_1(2) \rangle}_{I_6}$$

Qui s'écrit facilement sous la forme simplifiée :

$$\Rightarrow \langle \Psi | \hat{h}(1, 2) | \Psi \rangle = \langle \phi_1 \phi_2 | \phi_1 \phi_2 \rangle - \langle \phi_1 \phi_2 | \phi_2 \phi_1 \rangle \quad (90)$$

Nous rappelons qu'une spin-orbitale ϕ_i s'écrit systématiquement sous forme d'un produit d'une fonction spatiale $\varphi(i)$ multipliée par une fonction de spin σ_i .

$$\begin{aligned}
\Rightarrow I_5 &= \langle \varphi_1(1) \sigma_1(1) \varphi_2(2) \sigma_2(2) | \hat{h}(1, 2) | \varphi_1(1) \sigma_1(1) \varphi_2(2) \sigma_2(2) \rangle \\
&= \langle \varphi_1(1) \varphi_2(2) | \hat{h}(1, 2) | \varphi_1(1) \varphi_2(2) \rangle \langle \sigma_1(1) \sigma_2(2) | \sigma_1(1) \sigma_2(2) \rangle \\
&= \underbrace{\langle \varphi_1(1) \varphi_2(2) | \hat{h}(1, 2) | \varphi_1(1) \varphi_2(2) \rangle}_{\mathcal{J}_{12}} \underbrace{\langle \sigma_1(1) | \sigma_1(1) \rangle}_{=1} \underbrace{\langle \sigma_2(2) | \sigma_2(2) \rangle}_{=1}
\end{aligned}$$

L'intégrale \mathcal{J}_{12} est appelée *intégrale Coulombienne*. Avec un raisonnement similaire, nous obtenons :

$$\begin{aligned}
\Rightarrow I_6 &= \langle \varphi_1(1) \sigma_1(1) \varphi_2(2) \sigma_2(2) | \hat{h}(1, 2) | \varphi_2(1) \sigma_2(1) \varphi_1(2) \sigma_1(2) \rangle \\
&= \langle \varphi_1(1) \varphi_2(2) | \hat{h}(1, 2) | \varphi_2(1) \varphi_1(2) \rangle \langle \sigma_1(1) \sigma_2(2) | \sigma_2(1) \sigma_1(2) \rangle \\
&= \underbrace{\langle \varphi_1(1) \varphi_2(2) | \hat{h}(1, 2) | \varphi_2(1) \varphi_1(2) \rangle}_{\mathcal{K}_{12}} \underbrace{\langle \sigma_1(1) | \sigma_2(1) \rangle}_{=1} \underbrace{\langle \sigma_2(2) | \sigma_1(2) \rangle}_{=1}
\end{aligned}$$

L'intégrale \mathcal{K}_{12} est appelée *intégrale d'échange*. Cette intégrale est une entité mathématique purement quantique découlant de la propriété d'antisymétrie que doivent vérifier les fonctions d'onde afin de ne pas violer le principe d'exclusion de *Pauli*. En termes plus précis, cette intégrale permet de tenir compte de l'état de spin (multiplicité) de l'atome ou de la molécule. A partir de l'équation (III), si les deux électrons se trouvant dans les orbitales φ_i et φ_j ont des spins différents ($\langle \sigma_1(1) | \sigma_2(1) \rangle = 0$, ie : si $\sigma_2 \neq \sigma_1$) alors le terme d'échange \mathcal{K}_{ij} est annihilé. Dans ce cas, la répulsion électrostatique moyenne prend en compte uniquement le terme *Coulombien*. Il en découle de cette analyse que la répulsion électrostatique moyenne entre deux électrons dans des orbitales φ_i et φ_j vaut :

$$\hat{h}(1, 2) = \frac{1}{r_{12}} = \mathcal{J}_{ij} \quad \text{si les électrons sont de spins différents}$$

$$\hat{h}(1, 2) = \frac{1}{r_{12}} = \mathcal{J}_{ij} - \mathcal{K}_{ij} \quad \text{si les électrons sont de mêmes spins}$$

Ainsi, l'énergie électronique totale du système à deux électrons s'écrit en définitive suivant :

$$E_e^T = \hat{h}^c(1) + \hat{h}^c(2) + \mathcal{J}_{12} - \mathcal{K}_{12} \quad (91)$$

Ce résultat se généralise immédiatement pour un système à N électrons selon la relation :

$$E_e^T = \sum_i^N \hat{h}^c(i) + \sum_{i \neq j}^N [\mathcal{J}_{ij} - \mathcal{K}_{ij}] \quad (92)$$

D'après l'équation (92), l'énergie totale d'un électron (i) est égale à l'énergie de son interaction avec le champ électrostatique des noyaux (premier terme) et la somme des répulsions électrostatiques entre l'électron en question occupant l'orbitale φ_i et les autres électrons (j) occupant les orbitales φ_j . Dans le cas d'un système à couche fermée (closed shell), les orbitales spatiales φ_i sont doublement occupées par deux électrons de spins différents α (spin up) et β (spin down) :

$$\underbrace{\{\phi_1 = \varphi_1 \times \alpha, \phi_2 = \varphi_1 \times \beta\}}_{\text{1ier doublet}} \quad \underbrace{\{\phi_3 = \varphi_2 \times \alpha, \phi_4 = \varphi_2 \times \beta\}}_{\text{2ème doublet}} \quad \cdots \quad \underbrace{\{\phi_{n-1} = \varphi_{n/2} \times \alpha, \phi_n = \varphi_{n/2} \times \beta\}}_{\text{nième doublet}}$$

Tenant compte de cette propriété, l'opérateur mono-électronique $\hat{h}^c(i)$ se répète deux fois selon :

$$\begin{aligned} \langle \varphi_1(1) \sigma_1(1) | \hat{h}^c(1) | \varphi_1(1) \sigma_1(1) \rangle &= \langle \varphi_2(2) \sigma_2(2) | \hat{h}^c(1) | \varphi_2(2) \sigma_2(2) \rangle \\ \Rightarrow \sum_{i=1}^N \hat{h}^c(i) &= 2 \sum_{i=1}^{N/2} \hat{h}^c(i) \end{aligned} \quad (93)$$

Avec un raisonnement similaire, l'intégrale *Coulombienne* \mathcal{J}_{ij} se répète quatre fois, ce qui donne :

$$\Rightarrow \sum_{i \neq j}^N \mathcal{J}_{ij} = 4 \sum_{i \neq j}^{N/2} \mathcal{J}_{ij} \quad (94)$$

D'un autre côté, l'intégrale *d'échange* \mathcal{K}_{ij} se répète deux fois, ce qui donne :

$$\Rightarrow \sum_{i \neq j}^N \mathcal{K}_{ij} = 2 \sum_{i \neq j}^{N/2} \mathcal{K}_{ij} \quad (95)$$

En substituant (93), (94) et (95) dans (92), nous obtenons finalement :

$$E_e^T = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \hat{h}^c(i) + \sum_{i \neq j}^{N/2} [2 \mathcal{J}_{ij} - \mathcal{K}_{ij}] \quad (96)$$

L'équation (96) est l'énergie électronique totale dans le cadre de la théorie de *Hartree-Fock Restreinte* (Restricted Hartree-Fock). Cette même équation peut s'écrire aussi en fonction des énergies des orbitales spatiales (φ_i) doublement occupées. Il en ressort que l'énergie électronique totale (E_e^T) est égale à la somme des énergies des orbitales occupées corrigée de la somme des énergies de répulsion électrostatique entre électrons :

$$E_e^T = \sum_i^{occ} E_i - \sum_{i \neq j}^{occ} [2 \hat{\mathcal{J}}_{ij} - \hat{\mathcal{K}}_{ij}] \quad (97)$$

Le premier terme exprime l'énergie cinétique de la paire d'électrons se trouvant dans l'orbitale spatiale φ_i et de son énergie d'interaction électrostatique avec les noyaux. Le deuxième terme exprime l'énergie de répulsion de la paire d'électrons dans l'orbitale spatiale φ_i avec toutes les autres paires d'électrons se trouvant dans les orbitales moléculaires φ_j . Par ailleurs, l'énergie totale de la molécule (E_m^T) est égale à l'énergie électronique totale à laquelle il faudra ajouter la répulsion électrostatique entre une paire de noyaux :

$$E_m^T = \sum_i^{occ} E_i - \sum_{i \neq j}^{occ} [2 \hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}] + \sum_{k \neq l}^M \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}} \quad (98)$$

C'est l'énergie totale de la molécule qui est minimisée lors d'une opération d'optimisation de la géométrie moléculaire. Nous cherchons sa conformation la plus stable et les valeurs optimales des ses paramètres géométriques. En outre, l'optimisation de la géométrie est la procédure qui consiste à trouver la configuration de l'énergie minimale de la molécule. Cette opération calcule la fonction d'onde et l'énergie de la géométrie initiale et procède ensuite à la recherche d'une nouvelle géométrie d'énergie plus faible. Cette opération est répétée jusqu'à ce que la géométrie d'énergie la plus faible soit trouvée. La force sur chaque atome est calculée en évaluant le gradient de l'énergie par rapport aux positions atomiques. Des algorithmes d'optimisation très sophistiqués sont ensuite utilisés à chaque étape pour sélectionner une nouvelle géométrie, visant une convergence rapide vers la géométrie de plus basse d'énergie. Dans la géométrie finale d'énergie minimale, la force sur chaque atome est nulle. Il est important de noter que cette opération d'optimisation ne convergera pas nécessairement vers un minimum global ayant la plus basse énergie moléculaire. L'optimisation s'arrête lorsqu'elle l'algorithme bute sur un point stationnaire (ou un point critique) pour lequel le gradient de la fonction énergie est nul. Ce point stationnaire, peut être un minimum global, un minimum local ou carrément un point selle (géométrie ou molécule de transition). Cela se produira en particulier si nous limitons la symétrie de la molécule de sorte que l'algorithme d'optimisation sera incapable d'explorer tout l'espace des configurations moléculaires. Il est donc fortement recommandé de commencer une opération d'optimisation de la géométrie moléculaire avec une petite base de fonctions avant de passer à une base plus étendue. Il est possible ensuite de lancer l'optimisation finale de la géométrie à partir de la géométrie obtenue avec la base réduite.

IV. Équation de Hartree-Fock

Dans ce calcul variationnel, nous utilisons la méthode de *Lagrange* à travers la fonctionnelle \mathcal{L} définie ci-dessous. Nous exigeons, par le biais des multiplicateurs de Lagrange, que l'ensemble des orbitales ϕ_i demeure orthogonal tout au long du processus de minimisation. La condition à remplir est alors :

$$\mathcal{L} = E - \sum_{i,j}^N \lambda_{ij} [\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}] \quad \Rightarrow \quad \mathcal{L} = E - \sum_{i,j}^N \lambda_{ij} \langle \phi_i | \phi_j \rangle = - \underbrace{\sum_{i,j}^N \lambda_{ij} \delta_{ij}}_{\text{cst}}$$

$$\delta \mathcal{L} = \delta E - \sum_{i,j}^N \lambda_{ij} [\langle \delta \phi_i | \phi_j \rangle + \langle \phi_i | \delta \phi_j \rangle] = 0 \quad (99)$$

D'un autre côté, nous avons l'énergie de *Hartree-Fock* :

$$E = \sum_i^N \langle \phi_i | \hat{h}_i | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N [\langle \phi_j | \hat{J}_i | \phi_j \rangle - \langle \phi_j | \hat{K}_i | \phi_j \rangle]$$

Nous devons ainsi minimiser l'expression de l'énergie de *Hartree-Fock* par rapport aux changements des orbitales $\phi_i \rightarrow \phi_i + \delta \phi_i$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \delta E &= \sum_i^N \langle \delta\phi_i | \hat{h}_i | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | \hat{h}_i | \delta\phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \left[\langle \delta\phi_j | \hat{\mathcal{J}}_i | \phi_j \rangle + \langle \phi_j | \hat{\mathcal{J}}_i | \delta\phi_j \rangle - \langle \delta\phi_j | \hat{\mathcal{K}}_i | \phi_j \rangle - \langle \phi_j | \hat{\mathcal{K}}_i | \delta\phi_j \rangle \right] \\ &\Rightarrow \delta E = \sum_i^N \langle \delta\phi_i | \hat{h}_i | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | \hat{h}_i | \delta\phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \left[\langle \delta\phi_j | \hat{\mathcal{J}}_i - \hat{\mathcal{K}}_i | \phi_j \rangle + \langle \phi_j | \hat{\mathcal{J}}_i - \hat{\mathcal{K}}_i | \delta\phi_j \rangle \right] \end{aligned}$$

L'opérateur de Fock s'écrit

$$\hat{\mathcal{F}}_i = \hat{h}_i + \underbrace{\sum_j^N [\hat{\mathcal{J}}_j - \hat{\mathcal{K}}_j]}_{V_{\text{HF}}(i)} \quad \text{ou avec la notation} \quad \hat{\mathcal{F}}(i) = \hat{h}(i) + \underbrace{\sum_j^N [\hat{\mathcal{J}}_j(i) - \hat{\mathcal{K}}_j(i)]}_{V_{\text{HF}}(i)} \quad (100)$$

Avec $V_{\text{HF}}(i)$ est le potentiel de Hartree-Fock. C'est le champ électrostatique moyen, créé par les électrons j ($N - 1$ électrons restants), ressenti par l'électron i . Par conséquent,

$$\Rightarrow \delta E = \sum_i^N \langle \delta\phi_i | \hat{\mathcal{F}}_i | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | \hat{\mathcal{F}}_i | \delta\phi_i \rangle \quad (101)$$

En substituant (99) dans (101) nous obtenons :

$$\Rightarrow \delta \mathcal{L} = \sum_i^N \langle \delta\phi_i | \hat{\mathcal{F}}_i | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | \hat{\mathcal{F}}_i | \delta\phi_i \rangle + \sum_{i,j}^N \lambda_{ij} [\langle \delta\phi_i | \phi_j \rangle + \langle \phi_i | \delta\phi_j \rangle] \quad (102)$$

$$\Rightarrow \delta \mathcal{L} = \sum_i^N \left[2 \langle \delta\phi_i | \hat{\mathcal{F}}_i | \phi_i \rangle + \sum_j^N \lambda_{ij} \langle \delta\phi_i | \phi_j \rangle \right] = 0 \quad (103)$$

L'équation (103) est vérifiée si :

$$2 \langle \delta\phi_i | \hat{\mathcal{F}}_i | \phi_i \rangle + \sum_j^N \lambda_{ij} \langle \delta\phi_i | \phi_j \rangle = 0 \quad \Rightarrow \langle \delta\phi_i | \hat{\mathcal{F}}_i | \phi_i \rangle = -\frac{1}{2} \sum_j^N \lambda_{ij} \langle \delta\phi_i | \phi_j \rangle \quad (104)$$

L'équation (104) est équivalente à l'équation aux valeurs propres ci-dessous :

$$\hat{\mathcal{F}}_i \phi_i = -\frac{1}{2} \sum_j^N \lambda_{ij} \phi_j = \epsilon_{ij} \phi_j \quad \text{avec} \quad \epsilon_{ij} = -\frac{1}{2} \sum_j^N \lambda_{ij} \quad (105)$$

L'Hamiltonien mono-électronique $\hat{\mathcal{F}}_i$ n'est pas exacte dans le sens où la *corrélacion électronique* n'est pas prise en compte dans l'interaction électron-électron. Autrement dit le terme,

$$\underbrace{\sum_{i \neq j}^N V_{ij}}_{\text{terme exacte}} \simeq \underbrace{\sum_j^N [\hat{\mathcal{J}}_j(i) - \hat{\mathcal{K}}_j(i)]}_{\text{terme approximatif}} \quad (106)$$

Dans le terme approximatif chaque électron i subit le champ moyen des autres électrons j . Ces derniers sont considérés comme une sorte de nuage électronique où chaque électron occupe une position r_j fixe. Or en réalité la dynamique de chaque électron j ($N - 1$ électrons restants) influence celle de son voisin. C'est la raison pour laquelle l'énergie électronique totale calculée par l'équation de *Hartree-Fock* est approximative (mais très proche de la valeur exacte). Cet écart énergétique entre les valeurs exacte et calculée est dû à la non prise en compte de la *corrélacion électronique* dans l'opérateur de *Fock*. Notons toutefois que la prise en compte de cette relation corrélative fait perdre

à l'opérateur de *Fock* son caractère mono-électronique.

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{F}}_1\phi_1(1) &= \epsilon_{11}\phi_1(1) + \epsilon_{12}\phi_2(1) + \cdots + \epsilon_{1n}\phi_n(1) & i = 1 \\ \hat{\mathcal{F}}_2\phi_2(1) &= \epsilon_{12}\phi_1(1) + \epsilon_{22}\phi_2(1) + \cdots + \epsilon_{2n}\phi_n(1) & i = 2 \\ &\vdots \\ \hat{\mathcal{F}}_n\phi_n(1) &= \epsilon_{n1}\phi_1(1) + \epsilon_{n2}\phi_2(1) + \cdots + \epsilon_{nn}\phi_n(1) & i = n\end{aligned}$$

Sous forme matricielle,

$$\hat{\mathcal{F}} \begin{pmatrix} \phi_1(1) \\ \phi_2(1) \\ \vdots \\ \phi_n(1) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \cdots & \epsilon_{1n} \\ \epsilon_{12} & \epsilon_{22} & \cdots & \epsilon_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \epsilon_{n1} & \epsilon_{n2} & \cdots & \epsilon_{nn} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \phi_1(1) \\ \phi_2(1) \\ \vdots \\ \phi_n(1) \end{pmatrix} \Leftrightarrow \hat{\mathcal{F}}\Phi = \varepsilon\Phi \quad (107)$$

Il nous reste maintenant l'opération de *diagonalisation* de la matrice des énergies propres des orbitales. Formellement la matrice ε est diagonalisable, s'il existe une matrice diagonale ε_i telle que :

$$\varepsilon = Q^{-1}\varepsilon_i Q \quad (108)$$

Ainsi,

$$\hat{\mathcal{F}}\Phi = Q^{-1}\varepsilon_i Q\Phi \quad (109)$$

$$\hat{\mathcal{F}} \underbrace{Q^{-1}\Phi Q}_{\psi} = \underbrace{Q^{-1}Q}_{\mathbf{1}} \varepsilon_i \underbrace{Q^{-1}\Phi Q}_{\psi} \Rightarrow \hat{\mathcal{F}}\psi = \varepsilon_i\psi \quad (110)$$

D'un point de vue pratique, nous choisissons un jeu de M orbitales $\{\chi_k\}_{k=1,M}$ qui constitueront la base dans laquelle les solutions ψ des équations seront exprimées, soit :

$$\psi_i = \sum_{k=1}^M c_{ik} \chi_k \quad (111)$$

$$\Rightarrow \sum_{k=1}^M c_{ik} \hat{\mathcal{F}}|\chi_k\rangle = \varepsilon_i \sum_{k=1}^M c_{ik} |\chi_k\rangle \quad (112)$$

En multipliant par le bras $\langle\chi_l|$ il vient,

$$\Rightarrow \sum_{k=1}^M c_{ik} \langle\chi_l|\hat{\mathcal{F}}|\chi_k\rangle = \varepsilon_i \sum_{k=1}^M c_{ik} \langle\chi_l|\chi_k\rangle \quad \forall l = 1, 2, 3, \dots, M \quad (113)$$

$$\Rightarrow \sum_{k=1}^M c_{ik} \left[\underbrace{\langle\chi_l|\hat{\mathcal{F}}|\chi_k\rangle}_{\mathbf{F}} - \varepsilon_i \underbrace{\langle\chi_l|\chi_k\rangle}_{\mathbf{S}} \right] = 0 \quad (114)$$

Ce système de M équations à M inconnues n'a de solutions non nulles que si le déterminant :

$$\det |\mathbf{F} - \varepsilon \mathbf{S}| = 0 \quad (115)$$

Nous avons M valeurs possibles pour ε qui sont les valeurs propres correspondant à l'énergie des orbitales ψ que nous cherchons. Les matrices \mathbf{F} , \mathbf{S} sont de taille $M \times M$ et ε est une matrice diagonale $M \times M$ dont les éléments de la diagonale principale $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_M$. Le calcul des intégrales de recouvrement $S_{lk} = \langle \chi_l | \chi_k \rangle$ est trivial alors que celui de $F_{lk} = \langle \chi_l | \hat{\mathcal{F}} | \chi_k \rangle$ suppose que l'on connaisse un jeu d'orbitales ψ_j pouvant former un déterminant de Slater qui soit fonction propre du système. Or c'est précisément c'est l'ensemble des orbitales ψ_j que nous cherchons en diagonalisant l'opérateur de Fock. Autrement dit, nous avons besoin de connaître à l'avance les orbitales ψ_j pour construire les équations permettant de calculer ψ_j !. Pour lever ce paradoxe, l'algorithme est initialisé en choisissant un jeu d'orbitales $\psi_j^{(0)}$ combinaisons linéaire des fonctions de base χ_k (orbitales atomiques) qui formeront un déterminant appelé "orbitales d'essai" ou "fonctions d'essai". On les utilise pour calculer les éléments de la matrice $F^{(0)}$ et résoudre les équations séculaires donnant $\psi_j^{(1)}$ et ainsi de suite de façon itérative jusqu'à ce que $\varepsilon^{(n+1)} = \varepsilon^{(n)}$ (il n'y a plus de différences entre deux jeux d'orbitales successives $\psi_j^{(n)} = \psi_j^{(n+1)}$). On dit que la cohérence entre les orbitales de départ $\psi_j^{(0)}$ et les orbitales permettant la convergence $\psi_j^{(n+1)}$. D'où le nom du champ auto-cohérent ou Self Consistent Field (SCF) en anglais.

A. Signification physique de ε_i

Le théorème de *Koopmans* fournit une interprétation physique à l'énergie des orbitales moléculaires ε_i . Elle est définie comme l'opposé de l'énergie d'ionisation associée à l'expulsion d'un électron de l'orbitale ϕ_p , soit :

$$\varepsilon_p = E_N - E_{N-1}^p \quad \text{ou} \quad E_{N-1}^p - E_N = -\varepsilon_p \quad (116)$$

Avec E_N et E_{N-1} sont respectivement les énergies des formes neutre et cationique de l'atome ou de la molécule en question. Ce théorème se démontre de la façon suivante : commençons par écrire l'énergie électronique totale calculée par la méthode de *Hartree-Fock* pour la forme neutre (atome ou molécule),

$$E_N = \sum_i^N \hat{h}_i + \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j}^N [\hat{\mathcal{J}}_{ij} - \hat{\mathcal{K}}_{ij}] \quad (117)$$

Isolons désormais un électron, noté p :

$$E_N = \sum_i^{N-1} \hat{h}_i + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{i \neq j}^{N-1} [\hat{\mathcal{J}}_{ij} - \hat{\mathcal{K}}_{ij}] + \hat{h}_p + \sum_i^{N-1} [\hat{\mathcal{J}}_{ip} - \hat{\mathcal{K}}_{ip}] \quad (118)$$

Écrivons l'énergie électronique totale calculée par la méthode de *Hartree-Fock* pour la forme cationique :

$$E_{N-1}^p = \sum_i^{N-1} \hat{h}_i + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{i \neq j}^{N-1} [\hat{\mathcal{J}}_{ij} - \hat{\mathcal{K}}_{ij}] \quad (119)$$

Par soustraction des équations (119) et (117), il vient :

$$E_{N-1}^p - E_N = - \underbrace{\left[\hat{h}_p + \sum_i^{N-1} [\hat{\mathcal{J}}_{ip} - \hat{\mathcal{K}}_{ip}] \right]}_{\varepsilon_p} \quad (120)$$

$$\Rightarrow E_{N-1}^p - E_N = -\varepsilon_p \quad (121)$$

Lors de l'expulsion d'un électron d'un atome ou d'une molécule pour former un cation, on augmente le potentiel attractif ressenti par les autres électrons. A l'inverse lors de l'addition d'un électron à une molécule pour former un anion, on augmente le potentiel répulsif ressenti par les autres électrons. Les niveaux d'énergie du cation seront plus bas que ceux de la molécule neutre correspondante. D'un autre côté, les niveaux d'énergie de l'anion seront plus élevés que ceux de la molécule neutre correspondante. En outre, la taille des orbitales diminuera dans l'ordre suivant : anion, neutre, cation.

V. Formalisme de la DFT

Le terme exacte $\sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}}$ traduit mathématiquement la répulsion électrostatique entre deux électrons (i) et (j) séparés par une distance r_{ij} . Il faut noter que la distance inter-électronique r_{ij} varie à chaque instant t car les électrons tendent à s'éviter au cours de leur processus dynamique, c'est la *corrélacion électronique*. La répulsion exacte n'est pas calculable car nous n'avons pas accès à la valeur de r_{ij} à chaque instant. Selon la théorie de *Hartree-Fock*, la répulsion électrostatique exacte entre deux électrons est approchée par un terme moyen :

$$\sum_i \sum_{i \neq j} [2 \mathcal{J}_{ij} - \mathcal{K}_{ij}] \quad (122)$$

Ce dernier terme est approximatif car l'énergie dûe à la corrélation électronique (E_c) n'est pas prise en compte. C'est pour cette raison que l'énergie totale d'une molécule (E_m^T) calculée par l'équation de Hartree-Fock est systématiquement supérieure à son énergie exacte (E_0) soit :

$$E_c = E_0 - E_m^T < 0 \quad (123)$$

Ainsi pour compléter la théorie de *Hartree-Fock*, plusieurs modèles ont été proposés afin de tenir compte de la *corrélacion électronique*. Dans cette section, nous aborderons l'une de ces méthodes emblématique qui est la théorie de la densité de la fonctionnelle ou DFT (Density Functional theory, en anglais).

a) **Théorème de Hohenberg-Kohn:** Ce théorème se démontre comme suit, considérons deux potentiels $\hat{U}_{eN}^A \neq \hat{U}_{eN}^B$. Les deux Hamiltoniens des deux systèmes s'écrivent :

$$\hat{\mathcal{H}}_1 = \hat{\mathcal{T}}_e + \hat{U}_{ee} + \hat{U}_{eN}^A \quad \text{tel que} \quad \hat{\mathcal{H}}_1 [\psi_1] = E_1 \psi_1 \quad (124)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_2 = \hat{\mathcal{T}}_e + \hat{U}_{ee} + \hat{U}_{eN}^B \quad \text{tel que} \quad \hat{\mathcal{H}}_2 [\psi_2] = E_2 \psi_2 \quad (125)$$

Où ψ_1 et ψ_2 sont respectivement les fonctions d'onde de l'état fondamental des systèmes (1) et (2). Soit $\rho(r)$ la densité électronique correspondant aux deux systèmes. Autrement dit, $|\psi_1|^2 = \rho(r)$ et $|\psi_2|^2 = \rho(r)$. Nous en déduisons ce qui suit :

$$\underbrace{\langle \psi_1 | \hat{\mathcal{H}}_1 | \psi_1 \rangle}_{E_1} < \langle \psi_2 | \hat{\mathcal{H}}_1 | \psi_2 \rangle$$

$$E_1 < \langle \psi_2 | \hat{\mathcal{H}}_2 + \hat{U}_{eN}^A - \hat{U}_{eN}^B | \psi_2 \rangle$$

$$E_1 < \underbrace{\langle \psi_2 | \hat{\mathcal{H}}_2 | \psi_2 \rangle}_{E_2} + \underbrace{\langle \psi_2 | \hat{U}_{eN}^A - \hat{U}_{eN}^B | \psi_2 \rangle}_{\int [\hat{U}_{eN}^A - \hat{U}_{eN}^B] \rho(r) dr}$$

$$\Rightarrow E_1 < E_2 + \int [\hat{U}_{eN}^A - \hat{U}_{eN}^B] \rho(r) dr \quad (126)$$

D'un autre côté nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned} \underbrace{\langle \psi_2 | \hat{\mathcal{H}}_2 | \psi_2 \rangle}_{E_2} &< \langle \psi_1 | \hat{\mathcal{H}}_2 | \psi_1 \rangle \\ E_2 &< \langle \psi_1 | \hat{\mathcal{H}}_1 + \hat{U}_{eN}^B - \hat{U}_{eN}^A | \psi_1 \rangle \\ E_2 &< \underbrace{\langle \psi_1 | \hat{\mathcal{H}}_1 | \psi_1 \rangle}_{E_1} + \underbrace{\langle \psi_1 | \hat{U}_{eN}^B - \hat{U}_{eN}^A | \psi_1 \rangle}_{\int [\hat{U}_{eN}^B - \hat{U}_{eN}^A] \rho(r) dr} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow E_2 < E_1 + \int [\hat{U}_{eN}^B - \hat{U}_{eN}^A] \rho(r) dr \quad (127)$$

Ou encore sous la forme équivalente :

$$\Rightarrow E_2 < E_1 - \int [\hat{U}_{eN}^A - \hat{U}_{eN}^B] \rho(r) dr \quad (128)$$

En additionnant les inéquations (126) et (128), nous obtenons,

$$\Rightarrow E_1 + E_2 < E_2 + E_1 \quad ! \quad (129)$$

La contradiction exprimée par l'inéquation (129) est levée en considérant que la densité électronique $\rho(r)$ est unique pour un potentiel externe donné.

A. Premier niveau d'approximation

L'Hamiltonien (énergie totale) global exacte d'un atome ou d'une molécule est exprimé sous la forme :

$$\hat{\mathcal{H}} = \underbrace{-\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e}}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\sum_{h=1}^M \frac{\hbar^2 \nabla_h^2}{2m_N}}_{\hat{T}_N} - \underbrace{\sum_{h=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_h e^2 \nabla_h^2}{4\pi \epsilon_0 r_{ih}}}_{\hat{U}_{eN}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i=j}^N \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{ij}}}_{\hat{U}_{ee}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{h=k}^M \frac{Z_h Z_k e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{hk}}}_{\hat{U}_{NN}} \quad (130)$$

Où les deux premiers termes (\hat{T}_e et \hat{T}_N) désignent respectivement les opérateurs associés aux énergies cinétiques des électrons et des noyaux. Les termes \hat{U}_{eN} , \hat{U}_{ee} et \hat{U}_{NN} désignent respectivement les opérateurs associés aux énergies potentielles d'interaction électron-noyau, électron-électron et noyau-noyau. Un tel système est impossible à résoudre compte tenu du nombre élevé de variables ($3N + 3M$) et d'interactions mises en jeu dans ce type de problèmes. Un premier niveau de simplification consiste à appliquer l'approximation de *Born-Oppenheimer*. Cette approximation est basée sur l'idée que la masse des noyaux est environ 1840 fois plus grande que celle des électrons, donc nous pouvons considérer que le mouvement relatif des noyaux est suffisamment long par rapport à celui des électrons ce qui justifie de figer la position des noyaux. Cette première approximation permet de ramener un système à plusieurs électrons et noyaux de départ à un système poly-électroniques

seulement. Comme conséquence de cette approximation le terme \hat{T}_N s'annule et le terme \hat{U}_{NN} est réduit à une constante. L'Hamiltonien (130) est ainsi réduit à la forme :

$$\hat{\mathcal{H}} = \underbrace{-\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e}}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\sum_{h=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_h e^2 \nabla_h^2}{4\pi \epsilon_0 r_{ih}}}_{\hat{U}_{eN} \equiv \hat{U}_{ext}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i=j}^N \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{ij}}}_{\hat{U}_{ee}} \quad (131)$$

L'Hamiltonien (131) décrit des systèmes à électrons seuls en interaction mutuelle et en déplacement dans le potentiel externe des noyaux \hat{U}_{ext} . En adoptant le système des unités atomiques³, l'expression de l'Hamiltonien (131) devient :

$$\hat{\mathcal{H}} = \underbrace{-\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2}}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\sum_{h=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_h \nabla_h^2}{r_{ih}}}_{\hat{U}_{eN} \equiv \hat{U}_{ext}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i=j}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{U}_{ee}} \quad (132)$$

Le terme \hat{U}_{ext} traduit le potentiel créé par l'ensemble des noyaux et ressenti par chaque électron du système quantique étudié. Afin de révéler cet aspect, récrivons (132) sous la forme développée :

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^N \underbrace{\left\{ -\frac{\nabla_i^2}{2} + \hat{u}_{ext}(r_i) \right\}}_{\hat{h}_i} + \hat{U}_{ee} \quad \text{avec} \quad \hat{U}_{ext} = \sum_{i=1}^N \hat{u}_{ext}(r_i) \quad (133)$$

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \hat{U}_{ee} \quad (134)$$

Le théorème de *Hohenberg-Kohn* démontré au début de la section, stipule que :

$$E[\hat{u}_{ext}(\rho)] \equiv E[\rho] \quad (135)$$

Selon le théorème de *Hohenberg-Kohn*, puisque la densité électronique $\rho(r)$, détermine le nombre d'électron total N et le potentiel externe \hat{U}_{ext} , elle devrait également déterminer toutes les propriétés de l'état fondamental y compris l'énergie cinétique des électrons \hat{T}_e et l'énergie de l'interaction entre les électrons \hat{U}_{ee} . Ainsi, l'énergie totale de l'état fondamental est une fonction de la densité avec les composantes suivantes :

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{\mathcal{H}} | \psi \rangle = \underbrace{\langle \psi | \hat{T}_e + \hat{U}_{ee} | \psi \rangle}_{F_{HK}[\rho]} + \langle \psi | \hat{U}_{ext} | \psi \rangle \quad (136)$$

$$= F_{HK}[\rho] + \underbrace{\int \hat{u}_{ext}[\rho] \rho(r) dr}_{\hat{U}_{ext}[\rho]} \quad (137)$$

$$= F_{HK}[\rho] + \hat{U}_{ext}[\rho] \quad (138)$$

L'expression résultante est celle d'un Hamiltonien décrivant un système polyélectroniques en interaction mutuelle et en déplacement dans la potentiel externe \hat{U}_{ext} généré par les noyaux. La fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ est *universelle* car dépendante exclusivement des électrons et totalement indépendante de la nature du système quantique (atomes, molécules, solide ... etc.) étudié. Cette information est

3. Le rayon de Bohr $a_0 = 5.2911 \text{ nm}$ est pris comme unité de base des longueurs et le *Rydberg* ou le *Hartree* comme celles des énergies sachant que $1 \text{ Ryd} = 13.60 \text{ eV}$ et $1 \text{ Ha} = 2 \text{ Ryd} = 27.21 \text{ eV}$.

contenue dans l'expression du potentiel externe.

Hohenberg-Kohn contournent le problème de la résolution de l'équation de *Schrödinger* à plusieurs électrons en formulant une fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ sous l'influence d'un potentiel externe donné. Désormais toute la problématique consiste à déterminer la formule de $F_{HK}[\rho]$. Il n'existe pas de formules analytiques pour les fonctionnelles de la densité relatives à l'énergie cinétique $T_e[\rho]$ et à l'interaction électron-électron $U_{ee}[\rho]$. Cette problématique a été résolue par *Kohn* et *Sham* dont le principe est donné dans la prochaine section.

B. Méthode de Kohn-Sham

Afin de contourner cette difficulté, *Kohn-Sham* ont imaginé un système fictif sans interaction ($T_f[\rho] \neq 0$ et $U_f[\rho] = 0$) ayant la même densité électronique que le système quantique étudié (ou système réel). A partir de cette idée, la fonctionnelle de *Hohenberg-Kohn* est réécrite sous la forme :

$$F_{HK}[\rho] = T_e[\rho] + U_{ee}[\rho] \quad (139)$$

$$= T_e[\rho] + U_{ee}[\rho] + \{T_f[\rho] - T_f[\rho]\} \quad (140)$$

$$= T_f[\rho] + U_{ee}[\rho] + \underbrace{T_e[\rho] - T_f[\rho]}_{E_c[\rho]} \quad (141)$$

$$= T_f[\rho] + U_{ee}[\rho] + E_c[\rho] + \{U_H[\rho] - U_H[\rho]\} \quad (142)$$

$$= T_f[\rho] + U_H[\rho] + E_c[\rho] + \underbrace{\{U_{ee}[\rho] - U_H[\rho]\}}_{E_x[\rho]} \quad (143)$$

$$= T_f[\rho] + U_H[\rho] + \underbrace{E_c[\rho] + E_x[\rho]}_{E_{xc}[\rho]} \quad (144)$$

$$= T_f[\rho] + U_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (145)$$

$$(146)$$

Où le terme $E_{xc}[\rho]$ est la fonctionnelle *d'échange-corrélation*. Cette fonctionnelle contient toutes les interactions électron-électron non classiques. Elle s'écrit comme la somme d'une fonctionnelle d'échange $E_x[\rho]$ (interactions de même spin) et d'une fonctionnelle de corrélation $E_c[\rho]$ (interactions entre spins différents). Le lien avec le système étudié (avec interaction) se fait en définissant une énergie d'échange-corrélation par :

$$E_{xc}[\rho] = \underbrace{\{T_e[\rho] - T_f[\rho]\}}_{E_c[\rho]} + \underbrace{\{U_{ee}[\rho] - U_H[\rho]\}}_{E_x[\rho]} \quad (147)$$

Le terme U_H est le potentiel électrostatique du système fictif qui considère le nuage électronique figé sur des positions fixes (ce qui néglige la corrélation électronique). L'étude de la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ sera détaillée dans les prochaines sections. La fonctionnelle de l'énergie totale correspondant à ce système fictif (sans interactions mutuelle) et en déplacement dans le potentiel externe des noyaux est égale au système réel (avec interaction) selon :

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \underbrace{\int \hat{u}_{ext}(r) \rho(r) dr}_{\hat{U}_{ext}[\rho]} \quad (148)$$

$$= T_f[\rho] + U_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \hat{U}_{ext}[\rho] \quad (149)$$

Parmi les nombreuses densités électroniques possibles, celle correspondant à l'état fondamental $\rho_0(r)$ est obtenue en appliquant le principe variationnel minimisant l'énergie totale $E[\rho]$ pour un potentiel externe bien défini :

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \min_{\rho} E_v[\rho] \quad (150)$$

L'indice v dans l'équation (150) souligne que le principe variationnel s'applique uniquement à des densités électroniques *v-représentables*. Cela signifie l'existence d'une correspondance entre densité électronique et le potentiel externe au travers du premier théorème de *Hohenberg-Kohn*. Néanmoins, les conditions pour qu'une densité électronique soit *v-représentable* sont inconnues. Par voie de conséquence, l'utilisation du principe variationnel (150) est impossible, puisqu'il peut conduire sans la contrainte de *v-représentable* à des densités dénouées de sens physique. Afin de surmonter cette impossibilité, nous imposons à la densité électronique d'être *n-représentable* seulement. Cela signifie qu'on impose à la densité électronique d'être positive ou nulle en tout point de l'espace.

Tenant compte de cette contrainte, parmi l'infinité de fonction d'onde ψ qui s'intègrent en $\rho_0(r)$, la fonction d'onde de l'état fondamental ψ_0 est celle minimisant la fonctionnelle de *Hohenberg-Kohn*. Il en résulte que le principe variationnel (150) peut être réécrit en substituant la contrainte de *v-représentabilité* par celle de la *n-représentabilité* selon :

$$\text{contrainte} \quad \longrightarrow \quad \int \rho(r) dr - N = 0 \quad (151)$$

Il s'agit d'un problème d'optimisation (minimisation de l'énergie totale) avec contrainte. Le *La-grangien* correspondant à ce système s'écrit :

$$E[\rho] - \lambda \left[\int \rho(r) dr - N \right] \quad (152)$$

Avec λ étant le *multiplieur de Lagrange*. Plus ce coefficient est grand plus le poids de la contrainte en question est important. La minimisation de (152) donne :

$$\delta \left\{ E[\rho] - \lambda \left[\int \rho(r) dr - N \right] \right\} = 0 \quad (153)$$

Où N étant le nombre total d'électrons, c'est un paramètre constant. Il en résulte :

$$\delta E[\rho] - \lambda \delta \left\{ \int \rho(r) dr \right\} = 0 \quad (154)$$

Rappelons que la différentielle d'une fonctionnelle s'écrit :

$$F[f + \delta f] - F[f] = \delta F = \int \frac{\delta F}{\delta f(x)} \delta f(x) dx \quad (155)$$

Tenant compte de (155), l'équation (154) s'écrira :

$$\int \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} \delta \rho dr - \lambda \int \delta \rho(r) dr = 0 \quad (156)$$

Les deux intégrales de (156) dépendent de la même variable et elles ont les mêmes bornes d'intégration. Nous pouvons les écrire sous forme d'une seule intégrale :

$$\int \left[\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} \delta \rho - \lambda \delta \rho(r) \right] dr = 0 \quad (157)$$

L'égalité exprimée par l'équation (157) est vérifiée si :

$$\lambda = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} \quad (158)$$

Tenant compte de l'équation (138), il vient :

$$\lambda = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = \hat{U}_{ext}(r) + \frac{\partial F_{HK}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (159)$$

Dans le cadre de la *DFT*, le *multiplicateur de Lagrange* est définie comme un *potentiel chimique*. Ce descripteur est très important car il est relié, entre autre, à la réactivité chimique. Ce descripteur est largement étudié dans le cadre de la *DFT* conceptuelle. Tenant compte de (146), il vient :

$$\Rightarrow \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\partial T_f[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} + \hat{U}_{ext}(r) + \hat{U}_H(r) + \underbrace{\frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)}}_{\hat{U}_{xc}(r)} \quad (160)$$

Ou de façon équivalente :

$$\Rightarrow \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\partial T_f[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} + \hat{U}_{eff}(r) \quad (161)$$

En combinant les équations (160) et (160) il vient :

$$\hat{U}_{eff}(r) = \hat{U}_{ext}(r) + \hat{U}_H(r) + \hat{U}_{xc}(r) \quad (162)$$

Chaque électron du système fictif⁴ (sans interaction mutuelle entre électrons) ressent individuellement un potentiel effectif de *Kohn-Sham* $\hat{u}_{eff}(r_i)$ qui est la somme des termes électrostatique (U_H), potentiel externe \hat{U}_{ext} et du potentiel d'échange-corrélation U_{xc} selon l'Hamiltonien mono-électronique suivant :

$$\hat{h}^{KS} = \frac{-\nabla_i^2}{2} + \hat{u}_{eff}(r_i) \quad \text{avec} \quad \hat{U}_{eff} \equiv \sum_i^N \hat{u}_{eff}(r_i) \quad (163)$$

C'est l'opérateur mono-électronique de *Kohn-Sham*. Nous obtenons les fameuses équations de *Kohn-Sham* :

$$\Rightarrow \left[\frac{-\nabla_i^2}{2} + \hat{u}_{eff}(r_i) \right] \theta_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS} \quad \text{avec} \quad \rho(r) = \sum_i^N |\theta_i^{KS}|^2 \quad (164)$$

Où θ_i^{KS} sont appelées les orbitales de *Kohn-Sham*. Cette équation mono-électronique s'écrit aussi sous la forme :

$$\hat{h}^{KS}(1)\theta^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(1) \quad (165)$$

Selon les calculs des propriétés électroniques reposant sur la DFT, la minimisation de l'énergie totale du système se fait donc en résolvant de manière itérative ou auto-cohérente (algorithme SCF) les équations de *Kohn-Sham* de la même manière que dans le cas de la méthode *Hartree-Fock* que nous avons déjà établi dans la section précédente Eq.(115). Ce sont des équations de type Schrödinger, dont les solutions sont des orbitales mono-électroniques. Dans cette configuration, $\hat{u}_{eff}(r_i)$ est ajusté afin que θ_i^{KS} minimise l'Hamiltonien du système réel. Les orbitales de *Kohn-Sham* doivent reproduire la densité électronique exacte de l'état fondamental du système étudié.

4. Le système fictif d'électrons sans interaction qui a la même densité électronique que le système réel avec interaction

C. Fonctionnelle échange-corrélation

Du fait du principe de *Pauli*, il faut tenir compte de l'anti-symétrisation de la fonction d'onde et donc du fait que les électrons de même spin se repoussent fortement. Le terme E_x doit contenir ce facteur, mais il est difficile d'expliciter une fonctionnelle en $\rho(r)$ ayant cette fonction. De même, il manque la corrélation électronique qui doit être contenue dans E_c qui va plutôt reproduire la répulsion entre électrons de spins différents. Ces deux derniers termes sont difficiles à obtenir et jusqu'à présent seules des expressions approchées existent. La première approximation est nommée LDA (Local Density Approximation). Cette approximation⁵ considère que pour les systèmes inhomogènes dont la densité varie lentement, le système semble localement avoir une densité constante. Par conséquent, le potentiel externe sera également constant et le système est similaire au gaz d'électrons homogène. Utilisons ce principe pour construire une approximation locale de $E_{xc}[\rho]$

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)] dr = \int \rho(r) \{ \epsilon_x[\rho(r)] + \epsilon_c[\rho(r)] \} dr \quad (166)$$

Où $\epsilon_{xc}[\rho(r)]$ désigne la densité d'énergie (c'est-à-dire une énergie par électron) au point r dans l'espace, qui ne dépend que de la densité en ce point. Cette énergie par particule est pondérée avec la probabilité $\rho(r)$ qu'il y ait un électron à cette position. En développant la dernière équation il vient :

$$\Rightarrow E_{xc}[\rho] = \underbrace{\int \rho(r) \epsilon_x[\rho(r)] dr}_{E_x} + \underbrace{\int \rho(r) \epsilon_c[\rho(r)] dr}_{E_c} \quad (167)$$

La contribution de l'échange pour gaz d'électrons homogène est connue de manière analytique :

$$E_x[\rho] = \int \rho(r) \frac{3}{4} \left[\frac{3}{\pi} \rho(r) \right]^{1/3} dr \quad (168)$$

$$\Rightarrow E_x[\rho] = \frac{3}{4} \left[\frac{3}{\pi} \right]^{1/3} \int \rho(r)^{4/3} dr \quad (169)$$

Cette dernière équation stipule qu'il suffit de connaître la densité électronique en un point donné de l'espace et l'énergie d'échange est alors simplement l'intégrale sur la densité à la puissance 4/3. La contribution d'échange au potentiel $\hat{U}_{xc}(r)$ peut être calculée directement suivant :

$$U_x(r) = \frac{\delta E_x[\rho]}{\delta \rho} = \epsilon_x[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\partial \epsilon_x[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (170)$$

$$\Rightarrow U_x(r) = \frac{3}{4} \left[\frac{3}{\pi} \right]^{1/3} \rho(r)^{1/3} + \rho(r) \frac{3}{4} \left[\frac{3}{\pi} \right]^{1/3} \frac{1}{\rho^{2/3}} \quad (171)$$

$$\Rightarrow U_x(r) = \left[\frac{3}{\pi} \right]^{1/3} \rho(r)^{1/3} \quad (172)$$

C'est la forme la plus simple de la contribution de l'échange. Il existe une multitude d'expressions analytiques, nous en donnerons uniquement deux expressions. Nous commençons par la fonctionnelle d'échange de *Dirac-Slater* qui est donnée par :

$$E_x^{LSD}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(r) \epsilon_x[\rho(r), \xi] dr \quad (173)$$

5. L'approximation LDA a été développée originalement pour les métaux en supposant que la densité est constante dans le solide. LDA tend à sous-estimer les énergies d'échange par près de 10%, et à sur-estimer la corrélation par plus de $\times 2$.

$$\epsilon_x[\rho(r), \xi] = \epsilon_x^0[\rho(r)] + \left\{ \epsilon_x^1[\rho(r)] - \epsilon_x^0[\rho(r)] \right\} f(\xi) \quad (174)$$

$$\epsilon_x^0[\rho(r)] = \epsilon_x[\rho(r), 0] = \frac{3}{4} \left[\frac{3}{\pi} \right]^{1/3} \rho^{1/3} \quad \text{et} \quad \epsilon_x^1[\rho(r)] = \epsilon_x[\rho(r), 1] = 2^{1/3} \frac{3}{4} \left[\frac{3}{\pi} \right]^{1/3} \rho^{1/3} \quad (175)$$

$$f(\xi) = \frac{(1 + \xi)^{4/3} + (1 - \xi)^{4/3} - 2}{2(2^{1/3} - 1)} \quad \text{et} \quad \xi = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta} \quad (176)$$

La deuxième fonctionnelle d'échange que nous donnons est celle de *Becke*, définie par :

$$E_x^{BEC}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = E_x^{LSD}[\rho_\alpha, \rho_\beta] - \sum_{\sigma}^{\alpha, \beta} \int \rho_\sigma(r) \epsilon_x[\rho_\sigma(r), \xi_\sigma] dr \quad (177)$$

$$\epsilon_x[\rho_\sigma(r), \xi_\sigma] = \rho_\sigma(r)^{1/3} \times \frac{0.0042 \xi_\sigma^2}{1 + 0.0252 \sinh^{-1}(\xi_\sigma)} \quad \text{avec} \quad \xi_\sigma = \frac{|\nabla \rho_\sigma(r)|}{\rho_\sigma^{4/3}} \quad (178)$$

Cette fonctionnelle constitue une correction de celle de *Dirac-Slater* par l'introduction du gradient de la densité électronique $\nabla \rho_\sigma(r)$. Ce gradient corrige les insuffisances de l'approximation de la densité locale (LDA). En effet, le gradient $\nabla \rho_\sigma(r)$ prend en compte les inhomogénéités locales de la densité électronique. Dans la littérature, cette correction porte le nom de *l'approximation du gradient généralisé ou GGA*. Dans le cadre de cette approximation, la fonctionnelle d'échange-corrélation est donnée par la forme générale :

$$E_x^{GGA}[\rho(r), \nabla \rho_\sigma(r)] = \int f(\rho(r), \nabla \rho_\sigma(r)) dr \quad (179)$$

En fonction de la formule de $f(\rho(r), \nabla \rho_\sigma(r))$, différentes expressions analytiques ont été développées. Nous donnons ci-dessous, une formule analytique décrivant la fonctionnelle de la corrélation E_c dans le cadre de l'approximation *GGA*. Nous donnerons la plus utilisée pour les molécules organiques qui celle de *Lee, Yang et Parr* :

$$E_c^{LYP}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = -a \int \frac{\gamma(r)}{1 + d \rho(r)^{-1/3}} \times \left\{ \rho(r) + 2 b \rho(r)^{-5/3} \left[c_x \rho_\beta(r)^{8/3} - t_w(r) + \frac{1}{9} \left(\rho_\alpha(r) t_w^a + \rho_\beta(r) t_w^b \right) + \frac{1}{18} \left(\rho_\alpha(r) \nabla^2 \rho_\alpha(r) \right) \right] e^{-c \rho(r)^{-1/3}} \right\} \quad (180)$$

Où

$$\gamma(r) = 2 \left[1 - \frac{\rho_\alpha^2(r) + \rho_\beta^2(r)}{\rho(r)^2} \right] \quad \text{et} \quad t_w(r) = \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho(r)|^2}{\rho(r)} - \frac{1}{8} \nabla^2 \rho(r)$$

Les constantes valent : $c_x = 2^{2/3} \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}$, $a = 0.049$, $b = 0.132$, $c = 0.253$ et $d = 0.349$. Avec un niveau de précision similaire, les exigences de calcul avec les méthodes *DFT* sont bien moindres qu'avec les méthodes *ab initio*. C'est pourquoi les méthodes *DFT* sont largement utilisées dans le calcul des propriétés électroniques des molécules organiques. Par ailleurs, comme nous l'avons mentionné précédemment, il existe de nombreuses approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Ces dernières sont désignées dans le logiciel *Gaussian* par les initiales des auteurs dont la première partie désigne la partie échange et la deuxième la celle de la corrélation.

VI. Annexe : Rappels mathématiques

La définition formelle d'un espace vectoriel sur un corps \mathbb{K} (ou un \mathbb{K} -espace vectoriel) est un ensemble non vide \mathcal{E} muni d'une loi de composition interne, notée $(+)$ qui est l'addition vectorielle :

$$\begin{aligned}\mathcal{E} \times \mathcal{E} &\longmapsto \mathcal{E} \\ (v_1, v_2) &\longmapsto v_1 + v_2\end{aligned}$$

La somme de deux éléments $(v_1, v_2 \in \mathcal{E}^2)$ de l'espace vectoriel \mathcal{E} est aussi un élément de l'espace vectoriel $(v_1 + v_2 \in \mathcal{E})$. Le mot *interne* signifie que l'addition vectorielle est réalisée uniquement sur les éléments appartenant à l'espace vectoriel lui-même. L'espace vectoriel \mathcal{E} est également muni d'une loi de composition externe, noté (\cdot) soit $\forall \lambda \in \mathbb{K}, \forall v \in \mathcal{E}$:

$$\begin{aligned}\mathbb{K} \times \mathcal{E} &\longmapsto \mathcal{E} \\ (\lambda, v) &\longmapsto \lambda \cdot v\end{aligned}$$

On appelle les éléments de \mathcal{E} des *vecteurs* et les éléments de \mathbb{K} des *scalaires*. La loi de composition *externe* sur l'espace vectoriel \mathcal{E} est la multiplication d'un vecteur par un scalaire λ .

i. Axiomes à la loi interne

- Commutativité : $\forall v_1, v_2 \in \mathcal{E}, v_1 + v_2 = v_2 + v_1$.
- Associativité : $\forall v_1, v_2 \in \mathcal{E}, v_1 + (v_2 + v_3) = (v_1 + v_2) + v_3$.
- Élément neutre : $\exists ! 0_{\mathcal{E}} \in \mathcal{E}, \forall v \in \mathcal{E}, v + 0_{\mathcal{E}} = v$. Avec $0_{\mathcal{E}}$ est le vecteur nul.
- Symétrie : $\exists ! v' \in \mathcal{E}, \forall v \in \mathcal{E}, v' + v = 0_{\mathcal{E}} \Rightarrow v' = -v$.

ii. Axiomes à la loi externe

- Élément neutre : $\exists ! \lambda \in \mathbb{K}, \forall v \in \mathcal{E}, \lambda \cdot v = v \Rightarrow \lambda = 1$.
- Distributivité par rapport à l'addition vectorielle : $\forall \lambda \in \mathbb{K}, \forall v_1, v_2 \in \mathcal{E}, \lambda (v_1 + v_2) = \lambda v_1 + \lambda v_2$.
- Distributivité par rapport à l'addition des scalaires : $\forall \lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{K}, \forall v \in \mathcal{E}, (\lambda_1 + \lambda_2) v = \lambda_1 v + \lambda_2 v$.

Le scalaire λ engendre un accroissement ou un rétrécissement d'un vecteur. La loi interne $(+)$ et la loi externe (\cdot) doivent satisfaire ces axiomes pour que $(\mathcal{E}, +, \cdot)$ soit un espace vectoriel sur le corps \mathbb{K} .

iii. Combinaison linéaire

$\forall n \in \mathbb{N}^*$, soit $\{v_n\}_{n \in \mathbb{N}^*}$ des vecteurs d'un espace vectoriel \mathcal{E} . Le vecteur :

$$v = \sum_{i=1}^n \lambda_i v_i \quad (181)$$

est appelé combinaison linéaire des vecteurs $\{v_n\}_{n \in \mathbb{N}^*}$. Les scalaires $\{\lambda_n\}_{n \in \mathbb{N}^*}$ sont les coefficients de la combinaison linéaire.

Exemple 1 : dans l'espace vectoriel sur le corps \mathbb{R}^3 ($\mathbb{K} = \mathbb{R}$), le vecteur $(3, 3, 1)$ est combinaison linéaire des vecteurs $(1, 1, 0)$ et $(1, 1, 1)$:

$$(3, 3, 1) = 2(1, 1, 0) + (1, 1, 1) \quad \text{avec} \quad \lambda_1 = 2, \lambda_2 = 1$$

Exemple 2 : considérons le \mathbb{R}^3 -espace vectoriel, $v_1, v_2 \in \mathcal{E}$ telle que $v_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ -1 \end{pmatrix}$ et $v_2 = \begin{pmatrix} 6 \\ 4 \\ 2 \end{pmatrix}$

– Montrer que $v = \begin{pmatrix} 9 \\ 2 \\ 7 \end{pmatrix}$ est une combinaison linéaire de v_1 et v_2 .

Cherchons $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{R}$ tel que :

$$\begin{pmatrix} 9 \\ 2 \\ 7 \end{pmatrix} = \lambda_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ -1 \end{pmatrix} + \lambda_2 \begin{pmatrix} 6 \\ 4 \\ 2 \end{pmatrix} \quad (182)$$

$$\Rightarrow \begin{cases} 9 = \lambda_1 + 6\lambda_2 \\ 2 = 2\lambda_1 + 4\lambda_2 \\ 7 = -\lambda_1 + 2\lambda_2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \lambda_1 = -3 \\ \lambda_2 = 2 \end{cases}$$

iv. Espace vectoriel Euclidien

Un espace vectoriel est *Euclidien* si en plus des axiomes définissant un espace vectoriel $(\mathcal{E}, +, \cdot)$ on lui associe un produit scalaire, c'est-à-dire une forme, bilinéaire, symétrique et définie positive. Un espace vectoriel seul n'a pas la notion de *distance* (ou de norme). Afin de donner une structure à cet espace, une sorte de maillage, on doit lui associer un produit scalaire pour calculer des angles et des longueurs. Parce que le produit scalaire est définie positif qu'on peut définir une norme. La norme Euclidienne est définie avec les propriétés suivantes :

- $\forall v \in \mathcal{E}, \|v\|_2 = \sqrt{v \cdot v}$ si $\|v\|_2 = 0 \Leftrightarrow v = 0$.
- $\forall v_1, v_2 \in \mathcal{E}, \|v_1 + v_2\|_2 \leq \|v_1\|_2 + \|v_2\|_2$ (inégalité triangulaire).
- Les inégalités de Cauchy-Schwartz montre que la norme Euclidienne est une vraie norme :

$$\forall v_1, v_2 \in \mathcal{E}, \|v_1 \cdot v_2\|_2 \leq \|v_1\|_2 \cdot \|v_2\|_2$$

Exemple 1 :

$$\sum_i (x_i y_i)^2 \leq \left(\sum_i x_i^2 \right) \cdot \left(\sum_i y_i^2 \right)$$

Exemple 2 :

$$[f(x) \cdot g(x)]^2 \leq [f(x)]^2 \cdot [g(x)]^2$$

Preuve : Soit la distance entre deux vecteurs :

$$\|v_1 - \lambda v_2\|_2^2 = \|v_1\|_2^2 - 2\lambda v_1 \cdot v_2 + \lambda^2 \|v_2\|_2^2 = f(\lambda) \geq 0 \quad (183)$$

Nous remarquons que $f(\lambda)$ a une forme parabolique donc elle admet un minimum pour λ^* :

$$f'(\lambda = \lambda^*) = 2 v_1 \cdot v_2 + 2 \lambda^* \|v_2\|_2^2 = 0 \Rightarrow \lambda^* = \frac{v_1 \cdot v_2}{\|v_2\|_2^2} \quad (184)$$

En substituant (184) dans (183), il vient :

$$\|v_1\|_2^2 - \frac{(v_1 \cdot v_2)^2}{\|v_2\|_2^2} \geq \Rightarrow \|v_1\|_2^2 \geq \frac{(v_1 \cdot v_2)^2}{\|v_2\|_2^2}$$

$$\Rightarrow (v_1 \cdot v_2)^2 \leq \|v_1\|_2^2 \cdot \|v_2\|_2^2 \Leftrightarrow \|v_1 \cdot v_2\|^2 \leq \|v_1\|_2^2 \cdot \|v_2\|_2^2$$

Exemples de normes :

- Norme 1 sur \mathbb{R}^n ou \mathbb{C}^n , $\|v\| = \sum_{i=1}^n x_i$. Avec x_i sont les coordonnées du vecteur v .
- Norme 2 sur \mathbb{R}^n ou \mathbb{C}^n , $\|v\|_2 = \sqrt{\sum_{i=1}^n x_i^2}$.
- Norme ∞ sur \mathbb{R}^n ou \mathbb{C}^n , $\|v\|_\infty = \max_{i=1,n} |x_i|$.

Théorème : $\forall v_1, v_2 \in \mathcal{E}$, la distance $d(v_1, v_2) = \|v_1 - v_2\|$ est alors une *métrie* sur l'espace vectoriel \mathcal{E}

v. Produit scalaire sur un \mathbb{R} -espace vectoriel

Le but est de donner une notion de continuité dans l'espace des états de façon à traduire la continuité des évolutions des systèmes dans l'espace physique. Afin de passer d'un état physique à un autre on doit définir la notion de distance dans l'espace mathématique (espace vectoriel). Autrement dit, la distance ou la norme dans cet espace abstrait traduira la continuité de l'évolution des états dans l'espace physique (ou espace des mesures). Comme nous l'avons mentionné précédemment, formellement le produit scalaire est définie comme une *forme, bilinéaire, symétrique et définie positive*. Nous allons expliquer chaque terme de cette définition.

une *forme* est une application :

$$f : \mathcal{E} \times \mathcal{E} \mapsto \mathcal{R}$$

$$\forall v_1, v_2 \in \mathcal{E} \mapsto f(v_1, v_2)$$

Nous formons, c'est le cas de le dire, un scalaire $f(v_1, v_2)$ à partir de deux vecteurs. Le terme *bilinéaire* signifie que cette application est linéaire à gauche (par rapport à v_1) et à droite (par rapport à v_2).

$$\forall v_1, v_2, v_3 \in \mathcal{E}, \forall \lambda \in \mathcal{R} :$$

$$f(v_1, v_2 + \lambda v_3) = f(v_1, v_2) + \lambda f(v_1, v_3)$$

$$f(v_1 + \lambda v_2, v_3) = f(v_1, v_3) + \lambda f(v_2, v_3)$$

Le terme *symétrique* signifie : $f(v_1, v_2) = f(v_2, v_1)$. Le terme *positive* signifie $\forall v \in \mathcal{E}, f(v, v) \geq 0$ un produit scalaire sur lui-même donne un scalaire positif ou nul. Finalement le terme *définie positive* signifie :

$$\forall v \in \mathcal{E}, f(v, v) = 0 \Rightarrow v = 0_{\mathcal{E}} \quad \text{si} \quad v \neq 0_{\mathcal{E}} \Rightarrow f(v, v) > 0$$

Ce sont les propriétés standards d'un produit scalaire typiquement Euclidien dans un \mathbb{R} -espace vectoriel. Par ailleurs, nous pouvons associer à n'importe quelle forme linéaire de ce type une norme $\forall v \in \mathcal{E}, \|v\|^2 = f(v, v)$. Les propriétés de cette norme ont été déjà définies dans la section précédente. L'*Orthogonalité* s'exprime par :

$$\forall v_1, v_2 \in \mathcal{E}, v_1 \perp v_2 \Rightarrow f(v_1, v_2) = 0$$

Une base est orthonormée si $\forall i \neq j \in \mathbb{N}^* \Rightarrow f(v_i, v_j) = 0$ et $f(v_i, v_i) = 1$. La norme des vecteurs constituant la base est égale à 1. On peut passer d'une base quelconque à une base orthonormée au moyen de l'algorithme de *Gram-Schmidt* :

$$u_k = v_k - \sum_{i=1}^{k-1} \frac{v_k \cdot u_i}{u_i \cdot u_i} u_i \quad (185)$$

Avec $\{v_k\}_{k \in \mathbb{N}^*}$ sont les vecteurs de la base quelconque et $\{u_i\}_{i \in \mathbb{N}^*}$ sont les vecteurs de la base orthogonale. La base orthonormée est obtenue en divisant chaque vecteur de la base orthogonale par sa norme.

$$\text{Base orthonormée} \Rightarrow \frac{u_k}{\|u_k\|}$$

vi. Espace hermitien : Pour les espaces vectoriels Euclidiens, nous avons

$$\forall v \in \mathcal{E} \Rightarrow v \cdot v = \sum_{i=1}^n x_i^2 > 0 \quad \text{seulement si } x_i \in \mathbb{R}$$

Dans un espace vectoriel hermitien ($\mathbb{K} = \mathbb{C}$), afin de disposer d'une norme $\|\cdot\| \in \mathbb{R}$ il faudra :

$$\forall z \in \mathcal{C} \Rightarrow z \cdot z = \sum_{i=1}^n |z_i|^2 = \sum_{i=1}^n z_i \cdot z_i^* > 0 \quad \text{produit scalaire hermitien}$$

Ainsi,

$$\forall x, z \in \mathcal{C}^2 : w \cdot z = \sum_{i=1}^n w_i z_i^* \neq z \cdot w \quad \text{avec } z \cdot w = \sum_{i=1}^n z_i w_i^*$$

En effet,

$$z \cdot w = \sum_{i=1}^n z_i w_i^* = \sum_{i=1}^n [z_i^*]^* w_i^* = \left[\sum_{i=1}^n z_i^* w_i^* \right]^* = [w \cdot z]^*$$

Définition : Un espace hermitien est un espace vectoriel sur le corps \mathbb{C} muni d'un produit scalaire hermitien : $\mathcal{E} \times \mathcal{E} \mapsto \mathbb{C}$ ayant les propriétés suivantes, $\forall \lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}^2, \forall z_1, z_2 \in \mathcal{E}^2$:

- Linéarité à gauche : $(\lambda_1 z_1 + \lambda_2 z_2) \cdot z_3 = \lambda_1 (z_1 \cdot z_3) + \lambda_2 (z_2 \cdot z_3)$.
- Sesquilinéaire à droite : $z_1 \cdot (\lambda_1 z_2 + \lambda_2 z_3) = \lambda_1^* z_1 \cdot z_2 + \lambda_2^* z_1 \cdot z_3$. En notation de Dirac $|\lambda \psi\rangle = \lambda |\psi\rangle$ (linéarité à droite) et $\langle \lambda \varphi| = \lambda^* \langle \varphi|$ (sesquilinéaire à gauche).
- $z_1 \cdot z_2 = (z_2 \cdot z_1)^*$.
- Défini positif : $z \cdot z > 0$ si $z \neq 0$.
- On définit la norme hermitienne : $\|z\| = \sqrt{z \cdot z}$.

Les autres propriétés d'un espace vectoriel Euclidien (inégalité triangulaire, inégalité de Cauchy-Schwartz, ...) restent valables pour le produit scalaire hermitien, même l'algorithme de Gram-Schmidt.

Références

- F. Filbet, *Analyse numérique : algorithme et étude mathématique*, Édition Dunod, **2013**.
- J. Ouin, *Algorithmique : calcul numérique*, Édition Ellipses, **2013**.
- C. Brezinski, M. Redivo-Zaglia, *Méthodes numériques itératives*, Édition Ellipses, **2006**.
- J.P. Grivet, *Méthodes numériques appliquées*, Édition EDP Sciences, **2013**.
- J. Chaskalovic, *Méthodes mathématiques et numériques pour les équations aux dérivées partielles*, Édition Lavoisier, **2013**.
- M. Bernadou, *Le calcul scientifique*, Édition PUF, **2001**.
- G. Marchouk, *Méthodes de calcul numérique*, Édition MIR, Moscou, **1980**.
- R. Richtmyer, K. Morton, *Difference methods for initial value problem*, Wiley, New York, **1967**.
- D. J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, **1995**.
- C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, *Quantum Mechanics*, John Wiley & Sons, New York, **1977**.
- R.G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, **1989**.
- W. Koch and M.C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, WILEYVCH, **2001**.
- W. Kohn and L.J. Sham, *Self Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, *Phys. Rev.* 140, A1133, **1965**.
- A. J. Austin, *Studies in Computational Quantum Chemistry*, MedCrave Group LLC, **2016**.
- K. I. Ramachandran, G. Deepa, K. Namboori, *Computational Chemistry and Molecular Modeling*, Springer **2008**.
- P. Hohenberg and W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*, *Phys. Rev.* 136, B864, **1964**.