

# Complément 3

## Méthode de Hartree-Fock

On considère un système atomique composé d'un noyau de charge  $Ze$  et de masse supposée infinie, et de  $N$  électrons, avec  $N > 1$  mais pas nécessairement égal à  $Z$ . L'hamiltonien non-relativiste de ce système s'écrit sous la forme

$$H = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{j<i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right] \quad (3.1)$$

où  $r_i$  est la distance de l'électron  $i$  au noyau et  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  est la distance entre les électrons  $i$  et  $j$ .

En unités atomiques ( $e=1$ ,  $m=1$ ,  $\hbar = 1$ ), cet hamiltonien s'écrit sous la forme plus commode

$$H = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + \sum_{j<i} \frac{1}{r_{ij}} \right]. \quad (3.2)$$

L'étude des états liés du système consiste à rechercher les solutions stationnaires de l'équation de Schrödinger

$$H\Psi = E\Psi \quad (3.3)$$

appartenant à  $L^2$ , c-à-d qui sont de carré intégrable.

### 3.1. Principe variationnel

Soit  $\Psi$  une fonction normalisable. On définit la fonctionnelle d'énergie

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}. \quad (3.4)$$

$\Psi$  est une fonction propre du spectre discret de  $H$  si et seulement si  $\delta E = 0$ .

*Démonstration* : dénotant simplement  $E[\Psi]$  par  $E$ , nous avons

$$\delta E \langle \Psi | \Psi \rangle + E \langle \delta \Psi | \Psi \rangle + E \langle \Psi | \delta \Psi \rangle = \langle \delta \Psi | H | \Psi \rangle + \langle \Psi | H | \delta \Psi \rangle \quad (3.5)$$

$$\Rightarrow \text{Si } \delta E = 0 : \langle \delta \Psi | H - E | \Psi \rangle + \langle \Psi | H - E | \delta \Psi \rangle = 0. \quad (3.6)$$

Cette relation doit être vraie  $\forall \delta\Psi$ , donc en particulier aussi en remplaçant  $\delta\Psi$  par  $i\delta\Psi$ , c-à-d

$$-i \langle \delta\Psi | H - E | \Psi \rangle + i \langle \Psi | H - E | \delta\Psi \rangle = 0. \quad (3.7)$$

$$3.6 + i \times 3.7 \Rightarrow \langle \delta\Psi | H - E | \Psi \rangle = 0 \quad (3.8)$$

$$i \times 3.6 + 3.7 \Rightarrow \langle \Psi | H - E | \delta\Psi \rangle = 0. \quad (3.9)$$

$H$  est un opérateur hermitique et les équations (3.8) et (3.9) doivent être satisfaites  $\forall \delta\Psi$ . Celles-ci sont donc équivalentes à l'équation de Schrödinger  $(H - E)\Psi = 0$ .

Il est évident que si  $\Psi$  est une solution particulière  $\Psi_n$  de l'équation de Schrödinger  $H\Psi_n = E_n\Psi_n$ ,  $E[\Psi] = E_n$ . Les équations (3.8) et (3.9) sont donc satisfaites et (3.5) implique  $\delta E = 0$ . ■

L'équation (3.6)

$$\langle \delta\Psi | H - E | \Psi \rangle + \langle \Psi | H - E | \delta\Psi \rangle = \delta [\langle \Psi | H | \Psi \rangle - E \langle \Psi | \Psi \rangle] = 0 \quad (3.10)$$

peut être reformulée comme

$$\delta \langle \Psi | H | \Psi \rangle = 0 \quad \text{avec la contrainte} \quad \langle \Psi | \Psi \rangle = 1 \quad (3.11)$$

si on interprète le facteur  $E$  dans l'équation (3.10) comme un multiplicateur de Lagrange.

## 3.2. Antisymétrisation et fonctions déterminantales

L'électron étant un fermion (particule de spin 1/2), la fonction d'onde  $\Psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N)$  d'un système atomique à  $N$  électrons, où  $\mathbf{q}_i$  dénote les coordonnées de position et de spin  $\mathbf{q}_i \equiv (\mathbf{r}_i, \boldsymbol{\sigma}_i)$ , doit être antisymétrique sous l'échange de n'importe quelle paire de coordonnées  $(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j)$

$$\Psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P u_1(\mathbf{q}_{p_1}) u_2(\mathbf{q}_{p_2}) \dots u_N(\mathbf{q}_{p_N}) \quad (3.12)$$

où les fonctions d'onde à un seul électron sont des spin-orbitales

$$u_{n\ell m_\ell m_s}(\mathbf{q}) = \frac{1}{r} P_{n\ell}(r) Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi) \chi_{\frac{1}{2}, m_s}(\boldsymbol{\sigma}). \quad (3.13)$$

et  $\{p_1, p_2, \dots, p_N\}$  désigne une permutation de la suite  $\{1, 2, \dots, N\}$ . Si  $P$  est une permutation paire,  $(-1)^P = 1$ , sinon  $(-1)^P = -1$ .

Une expression de  $\Psi$  équivalente à (3.12) est donnée par le **déterminant de Slater**

$$\Psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_1(\mathbf{q}_1) & u_2(\mathbf{q}_1) & \dots & u_N(\mathbf{q}_1) \\ u_1(\mathbf{q}_2) & u_2(\mathbf{q}_2) & \dots & u_N(\mathbf{q}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_1(\mathbf{q}_N) & u_2(\mathbf{q}_N) & \dots & u_N(\mathbf{q}_N) \end{vmatrix}. \quad (3.14)$$

## 3.3. Méthode de Hartree

Nous considérons d'abord la méthode de Hartree, qui consiste à supposer une fonction d'onde à électrons indépendants non antisymétrisée

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \varphi_1(\mathbf{r}_1) \varphi_2(\mathbf{r}_2) \dots \varphi_N(\mathbf{r}_N). \quad (3.15)$$

Considérons le cas particulier d'un système à deux électrons. L'objectif est d'optimiser deux orbitales,  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$ , de manière à ce que  $\Psi = \varphi_1\varphi_2$  minimise  $E[\Psi]$ . On considère d'abord une variation  $\delta\varphi_2$  de l'orbitale  $\varphi_2$  de sorte que  $\delta\Psi = \varphi_1\delta\varphi_2$ .

En substituant leurs expressions respectives à  $\Psi$  et  $\delta\Psi$  dans (3.8), on obtient

$$\langle \varphi_1\delta\varphi_2 | H - E | \varphi_1\varphi_2 \rangle = 0. \quad (3.16)$$

D'autre part, comme

$$H = h_1 + h_2 + \frac{1}{r_{12}}, \quad (3.17)$$

l'équation (3.16) s'écrit en détail

$$\int \delta\varphi_2^* \left[ \int \varphi_1^* \left( h_1 + h_2 + \frac{1}{r_{12}} - E \right) \varphi_1\varphi_2 \, d\mathbf{v}_1 \right] d\mathbf{v}_2 = 0. \quad (3.18)$$

Comme  $\delta\varphi_2$  est arbitraire, l'expression entre les crochets doit être nulle. En posant

$$e_1 = \int \varphi_1^* h_1 \varphi_1 \, d\mathbf{v}_1, \quad (3.19)$$

l'équation (3.18) s'écrit sous la forme

$$\left[ h_2 + \int |\varphi_1|^2 \frac{1}{r_{12}} \, d\mathbf{v}_1 \right] \varphi_2 = (E - e_1)\varphi_2 = \epsilon_2\varphi_2 \quad (3.20)$$

où on a introduit la notation  $\epsilon_2 = E - e_1$ .

En procédant de manière similaire pour une variation  $\delta\varphi_1$  de  $\varphi_1$ , on obtient une équation similaire pour  $\varphi_1$

$$\left[ h_1 + \int |\varphi_2|^2 \frac{1}{r_{12}} \, d\mathbf{v}_2 \right] \varphi_1 = \epsilon_1\varphi_1. \quad (3.21)$$

On appelle (3.20) et (3.21) les équations de Hartree. L'opérateur

$$h_1^{SCF} = h_1 + \int |\varphi_2|^2 \frac{1}{r_{12}} \, d\mathbf{v}_2 \quad (3.22)$$

est appelé **opérateur du champ auto-consistant (self-consistent field)**. Il contient un potentiel qui est l'interaction biélectronique de l'électron avec l'autre, moyennée sur toutes les positions possibles de celui-ci. Les équations (3.20) et (3.21) doivent être résolues simultanément à l'aide d'une procédure itérative. On choisit des fonctions  $\varphi_1^{(0)}$  et  $\varphi_2^{(0)}$  comme approximation d'ordre zéro. On peut prendre par exemple des orbitales atomiques hydrogénoïdes. A l'aide de ces fonctions, on calcule des opérateurs SCF approximatifs  $h_1^{SCF(0)}$  et  $h_2^{SCF(0)}$ . On résout le système d'équations différentielles

$$h_1^{SCF(0)}\varphi_1^{(1)} = \epsilon_1\varphi_1^{(1)} \quad (3.23)$$

$$h_2^{SCF(0)}\varphi_2^{(1)} = \epsilon_2\varphi_2^{(1)} \quad (3.24)$$

pour obtenir les fonctions approchées du premier ordre  $\varphi_1^{(1)}$  et  $\varphi_2^{(1)}$ . Celles-ci sont utilisées pour calculer de nouveaux opérateurs SCF. On continue ce processus jusqu'à ce que la différence entre  $\varphi^{(n)}$  et  $\varphi^{(n+1)}$  devienne suffisamment petite.

La méthode de Hartree se généralise aux systèmes à  $N$  électrons en supposant une fonction d'essai de la forme (3.15) dont les orbitales  $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$  sont solutions d'un système d'équations différentielles couplées

$$\left[ h_i + \sum_{j \neq i} \int |\varphi_j|^2 \frac{1}{r_{ij}} \, d\mathbf{v}_j \right] \varphi_i = \epsilon_i\varphi_i \quad (i = 1, 2, \dots, N). \quad (3.25)$$

Pour faciliter la résolution des équations, Hartree introduisit une approximation supplémentaire, en remplaçant le potentiel

$$V_i(\mathbf{r}_i) = \sum_{j \neq i} \int |\varphi_j|^2 \frac{1}{r_{ij}} d\mathbf{v}_j$$

par

$$V_i(r_i) = \int V_i(\mathbf{r}_i) d\Omega_i. \quad (3.26)$$

La nature sphérique du potentiel (3.26) implique que la partie angulaire des orbitales  $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$  est une harmonique sphérique. En substituant

$$\varphi_i(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{r_i} P_{n_i \ell_i}(r_i) Y_{\ell_i m_i}(\theta_i, \phi_i) \quad (3.27)$$

dans les équations (3.25), on voit que les fonctions radiales  $P_{n_i \ell_i}(r_i)$  doivent satisfaire des équations différentielles de la forme

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr_i^2} + \frac{\ell_i(\ell_i + 1)}{2r_i^2} - \frac{Z}{r_i} + V_i(r_i) \right] P_{n_i \ell_i}(r_i) = \epsilon_{n_i \ell_i} P_{n_i \ell_i}(r_i). \quad (3.28)$$

Comme le potentiel  $V_i(r_i)$  dépend des orbitales  $\varphi_j(\mathbf{r}_j)$ , les fonctions  $P_{n_i \ell_i}(r_i)$  ne satisfont généralement pas bien les conditions d'orthonormalité

$$\int_0^\infty P_{n\ell}(r) P_{n'\ell'}(r) dr = \delta_{nn'}. \quad (3.29)$$

D'autre part, la méthode de Hartree ne fournit en général pas de bons résultats car elle ne tient pas compte du principe de Pauli. Ce défaut est corrigé dans la méthode de Hartree-Fock.

## 3.4. Méthode de Hartree-Fock

La méthode de Hartree-Fock consiste à minimiser l'énergie du système pour une fonction d'essai  $\Psi$  de la forme (3.12) ou (3.14), en optimisant les spin-orbitales  $u_i(\mathbf{q}_i)$  sous les contraintes  $\langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij}$ . Il faut donc évaluer

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (3.30)$$

pour une fonction d'essai  $\Psi$  de la forme d'un déterminant de Slater (3.14) construit sur un ensemble de spin-orbitales  $\{u_1(\mathbf{q}), u_2(\mathbf{q}), \dots, u_N(\mathbf{q})\}$

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(u_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} |u_i|. \quad (3.31)$$

Pour alléger les notations, nous dénoterons  $u_i(\mathbf{q}_j)$  par  $u_i(j)$ . La symétrie d'échange ainsi que la symétrie de l'opérateur hamiltonien permet de simplifier l'expression de l'élément de matrice (3.30). En effet,

- soit  $F$  un opérateur symétrique sous l'échange de coordonnées  $\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j$ ,
- soient deux ensembles de spin-orbitales  $\{u_i\}$  et  $\{v_i\}$ , avec  $\langle u_i | v_j \rangle = 0$  si  $u_i \neq v_j$ .
- soient  $\Psi_1$  et  $\Psi_2$  les déterminants de Slater construits sur ces deux ensembles respectivement,

$$\text{alors} \quad \langle \Psi_1 | F | \Psi_2 \rangle = \sum_P (-1)^P \langle u_1(1) u_2(2) \dots u_N(N) | F | v_1(p_1) v_2(p_2) \dots v_N(p_N) \rangle. \quad (3.32)$$

*Démonstration :*

$$\langle \Psi_1 | F | \Psi_2 \rangle = \frac{1}{N!} \sum_P (-1)^P \langle u_1(p_1) u_2(p_2) \dots u_N(p_N) | F | \begin{vmatrix} v_1(1) & v_2(1) & \dots & v_N(1) \\ v_1(2) & v_2(2) & \dots & v_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ v_1(N) & v_2(N) & \dots & v_N(N) \end{vmatrix} \rangle.$$

Pour chaque permutation  $P$ , on peut permuter de la même manière les lignes de  $\det|v_i|$ , pourvu que l'on multiplie le résultat par  $(-1)^P$ . Si on renomme les variables correspondant à la suite  $\{p_1, p_2, \dots, p_N\}$  par  $\{1, 2, \dots, N\}$ , tous les termes de la somme deviennent identiques et il y en a  $N!$

$$\Rightarrow \langle \Psi_1 | F | \Psi_2 \rangle = \langle u_1(1)u_2(2) \dots u_N(N) | F | |v_i| \rangle.$$

En substituant la forme (3.12) à  $|v_i|$ , on obtient (3.32). ■

Par orthogonalité des spin-orbitales  $u_i$  et  $v_i$ , il est facile de montrer que

- Si  $F$  est constant, alors

$$\begin{aligned} \langle \Psi_1 | F | \Psi_2 \rangle &= F \quad \text{si } u_i = v_i \quad \forall i, \\ &= 0 \quad \text{dans le cas contraire.} \end{aligned}$$

- Si  $F =$  somme d'opérateurs monoélectroniques

$$F = \sum_{i=1}^N f_i,$$

$$\begin{aligned} \langle \Psi_1 | F | \Psi_2 \rangle &= 0 \quad \text{si } \{u_i\} \text{ et } \{v_i\} \text{ diffèrent par plus d'une fonction,} \\ &= \sum_{i=1}^N \langle u_i | f_i | v_i \rangle \quad \text{si } u_i = v_i \quad \forall i \text{ c-à-d si } \{u_i\} \text{ et } \{v_i\} \text{ ne diffèrent par aucune fonction,} \\ &\quad \text{seul } \{p_1, p_2, \dots, p_N\} = \{1, 2, \dots, N\} \text{ contribue,} \\ &= \langle u_j | f_j | v_j \rangle \quad \text{si } u_i = v_i \quad \forall i \neq j \text{ et } u_j \neq v_j \text{ pour } j \text{ seul} \\ &\quad \text{c-à-d si } \{u_i\} \text{ et } \{v_i\} \text{ diffèrent par une seule fonction } u_j \text{ et } v_j. \end{aligned}$$

- Si  $F$  est une somme d'opérateurs biélectroniques

$$F = \sum_{i=1}^N \sum_{j < i} g_{ij}$$

- (a) si  $u_k \neq v_k, u_\ell \neq v_\ell$  et  $u_i = v_i \quad \forall i \neq k, \ell$

$$\langle \Psi_1 | F | \Psi_2 \rangle = \langle u_k(k)u_\ell(\ell) | g_{k\ell} | v_k(k)v_\ell(\ell) \rangle - \langle u_k(k)u_\ell(\ell) | g_{k\ell} | v_k(\ell)v_\ell(k) \rangle$$

- (b) si  $\{u_i\}$  et  $\{v_i\}$  diffèrent par plus de deux fonctions

$$\langle \Psi_1 | F | \Psi_2 \rangle = 0$$

- (c) si  $u_k \neq v_k$  et  $u_i = v_i \quad \forall i \neq k$

$$\langle \Psi_1 | F | \Psi_2 \rangle = \sum_{i \neq k} \{ \langle u_i(i)u_k(k) | g_{ik} | v_i(i)v_k(k) \rangle - \langle u_i(i)u_k(k) | g_{ik} | v_i(k)v_k(i) \rangle \}$$

- (d) si  $u_i = v_i \quad \forall i$

$$\langle \Psi_1 | F | \Psi_2 \rangle = \sum_i \sum_{j < i} \{ \langle u_i(i)u_j(j) | g_{ij} | v_i(i)v_j(j) \rangle - \langle u_i(i)u_j(j) | g_{ij} | v_i(j)v_j(i) \rangle \}.$$

On obtient final

$$\begin{aligned} \langle \Psi | H | \Psi \rangle &= \sum_{i=1}^N \langle u_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} | u_i \rangle \\ &+ \sum_i \sum_{j < i} \left\{ \langle u_i u_j | \frac{1}{r_{ij}} | u_i u_j \rangle - \langle u_i u_j | \frac{1}{r_{ij}} | u_j u_i \rangle \right\}. \end{aligned} \quad (3.33)$$

Si on écrit

$$u_i = u_i(\mathbf{r}) \chi_{m_s}(\boldsymbol{\sigma}) \quad \text{avec} \quad \chi_{\frac{1}{2}} = \alpha, \quad \chi_{-\frac{1}{2}} = \beta,$$

l'équation (3.33) se simplifie en

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_i \langle u_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} | u_i \rangle + \sum_{i < j} \langle u_i u_j | \frac{1}{r_{ij}} | u_i u_j \rangle - \sum_{i < j} \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} \langle u_i u_j | \frac{1}{r_{ij}} | u_j u_i \rangle. \quad (3.34)$$

On applique à présent le principe variationnel (3.11) sous les conditions d'orthonormalité  $\langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij}$

$$\delta \left[ \langle \Psi | H | \Psi \rangle - \sum_{i=1}^N \varepsilon_{ii} \{ \langle u_i | u_i \rangle - 1 \} - \sum_{i=1}^N \sum_{j < i} \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} \{ \varepsilon_{ij} \langle u_i | u_j \rangle + \varepsilon_{ji} \langle u_j | u_i \rangle \} \right] = 0 \quad (3.35)$$

où les  $\varepsilon_{ii}$  et  $\varepsilon_{ij}$  sont des multiplicateurs de Lagrange. On suppose que  $\varepsilon_{ji} = \varepsilon_{ij}^*$ .

On considère

$$\sum_{i < j} \langle \delta(u_i u_j) | \frac{1}{r_{ij}} | u_i u_j \rangle = \sum_{i < j} \langle \delta u_i u_j | \frac{1}{r_{ij}} | u_i u_j \rangle + \sum_{i < j} \langle u_i \delta u_j | \frac{1}{r_{ij}} | u_i u_j \rangle.$$

En permutant les indices  $i$  et  $j$  ainsi que l'ordre des facteurs dans le bra et le ket de la dernière somme, on constate que celle-ci vaut

$$\sum_{j < i} \langle \delta u_i u_j | \frac{1}{r_{ij}} | u_i u_j \rangle.$$

On obtient donc

$$\sum_{i < j} \langle \delta(u_i u_j) | \frac{1}{r_{ij}} | u_i u_j \rangle = \sum_{i \neq j} \langle \delta u_i u_j | \frac{1}{r_{ij}} | u_i u_j \rangle.$$

De même, on montre que

$$\begin{aligned} & \sum_{i < j} \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} \{ \varepsilon_{ij} \langle \delta u_i | u_j \rangle + \varepsilon_{ij} \langle u_i | \delta u_j \rangle + \varepsilon_{ji} \langle \delta u_j | u_i \rangle + \varepsilon_{ji} \langle u_j | \delta u_i \rangle \} \\ &= \sum_{i \neq j} \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} \{ \varepsilon_{ij} \langle \delta u_i | u_j \rangle + \varepsilon_{ij} \langle u_i | \delta u_j \rangle \} \\ &= \sum_{i \neq j} \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} \{ \varepsilon_{ij} \langle \delta u_i | u_j \rangle + \varepsilon_{ji} \langle u_j | \delta u_i \rangle \} \\ &= \sum_{i \neq j} \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} \{ \varepsilon_{ij} \langle \delta u_i | u_j \rangle + \varepsilon_{ij}^* \langle \delta u_i | u_j \rangle^* \}. \end{aligned}$$

L'équation (3.35) s'écrit donc sous la forme

$$\begin{aligned} \sum_i \left[ \langle \delta u_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} | u_i \rangle + \sum_{j \neq i} \left\{ \langle \delta u_i u_j | \frac{1}{r_{ij}} | u_i u_j \rangle - \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} \langle \delta u_i u_j | \frac{1}{r_{ij}} | u_j u_i \rangle \right\} - \varepsilon_{ii} \langle \delta u_i | u_i \rangle \right. \\ \left. - \sum_{j \neq i} \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} \varepsilon_{ij} \langle \delta u_i | u_j \rangle + \text{complexe conjugué} \right] = 0. \end{aligned}$$

Cette équation est satisfaite si chaque terme dans  $\sum_i$  est nul. Comme  $\delta u_i \neq 0$ , les fonctions  $u_i$  doivent satisfaire les équations

$$\begin{aligned} \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) u_i(i) + \sum_{j \neq i} \left[ \int \frac{|u_j(j)|^2}{r_{ij}} d\tau_j \right] u_i(i) - \sum_{j \neq i} \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} \left[ \int \frac{u_j^*(j) u_i(j)}{r_{ij}} d\tau_j \right] u_j(i) \\ = \varepsilon_i u_i(i). \end{aligned}$$

où l'on également a effectué une transformation unitaire des  $\{u_i\}$  pour que la matrice des multiplicateurs de Lagrange soit diagonale, sans modifier les valeurs propres du problème. On obtient les équations de Hartree-Fock

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + \sum_{j \neq i} \int \frac{|u_j(j)|^2}{r_{ij}} d\tau_j - \epsilon_i \right] u_i(i) - \sum_{j \neq i} \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} \int \frac{u_j^*(j)u_i(j)}{r_{ij}} d\tau_j u_j(i) = 0$$

$$i, j = 1, \dots, N. \quad (3.36)$$

Ces équations font intervenir dans la *même* équation les valeurs des fonctions inconnues dans tout l'espace des configurations, via le potentiel **non-local**

$$\int \frac{u_j^*(j)u_i(j)}{r_{ij}} d\tau_j.$$

Celui-ci n'existe pas si on n'antisymétrise pas la fonction d'onde d'essai  $\Psi$  *a priori*. Les équations de Hartree-Fock sont des équations intégral-différentielles couplées, reflétant le caractère non-local de l'interaction biélectronique dû au principe de Pauli. Ce ne sont pas des équations aux valeurs propres puisque les potentiels dépendent des fonctions inconnues. Il faut les résoudre par une méthode itérative (champ auto-consistant) : on part d'une série d'orbitales  $u_i(i)$  approchées, satisfaisant les conditions limites  $u_i(r) \underset{r \rightarrow 0}{\sim} r^\ell$ ,  $u_i(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} 0$ . On évalue les termes de potentiel à l'aide de ces orbitales et on résout les équations de Hartree-Fock. On recommence cette procédure jusqu'à convergence, c-à-d jusqu'à ce que les solutions ne varient plus.

### Calcul des fonctions radiales

Pour résoudre en pratique les équations de Hartree-Fock (3.36), on choisit les spin-orbitales de la forme (3.13)

$$u_{n\ell m_\ell m_s}(\mathbf{q}) = \frac{1}{r} P_{n\ell}(r) Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi) \chi_{\frac{1}{2}, m_s}(\boldsymbol{\sigma}).$$

Considérons la configuration

$$(n_1 \ell_1)^{w_1} (n_2 \ell_2)^{w_2} \dots (n_q \ell_q)^{w_q} \quad \text{avec} \quad \sum_{j=1}^q w_j = N.$$

La fonction déterminantale correspondante contient  $q$  fonctions radiales différentes  $P_{n_j \ell_j}(r)$ , à déterminer sur le critère de minimisation de l'énergie du système et sous les conditions d'orthonormalité (3.29). En principe, il faudrait optimiser les fonctions radiales pour chaque niveau d'énergie, c-à-d pour chaque terme LS de la configuration. En pratique, on se contente de minimiser l'énergie moyenne de tous les états de la même configuration

$$E_{\text{moy}} = \frac{\sum_b H_{bb}}{\text{nombre d'états}}$$

où les  $H_{bb}$  sont les éléments diagonaux de la matrice de l'hamiltonien et où la somme porte sur toutes les fonctions de base  $b$  de la configuration. Cette somme est égale à la trace de la matrice de  $H$  et donc égale à la somme de ses valeurs propres, qui est invariante sous transformation orthogonale connectant une représentation à une autre. Si on utilise des fonctions de base découplées, l'évaluation de  $E_{\text{moy}}$  revient à moyenner sur tous les nombres quantiques magnétiques  $m_{\ell_i}$  et  $m_{s_i}$ . Ceci revient à évaluer la moyenne à symétrie sphérique de la distribution angulaire des électrons, et donc à déterminer un potentiel moyen conformément au modèle du champ central. La détermination des fonctions radiales  $P_{n_j \ell_j}(r)$  est ainsi consistante avec le choix de spin-orbitales de la forme (3.13). Cette procédure conduit à un système

d'équations intégrales-différentielles de Hartree-Fock moyennées sphériquement

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell_i(\ell_i + 1)}{r^2} - \frac{2Z}{r} + \sum_{j=1}^q (w_j - \delta_{ij}) \int_0^\infty \frac{2}{r_{>}} P_{n_j \ell_j}^2(r_2) dr_2 - (w_i - 1)A_i(r) \right] P_{n_i \ell_i}(r) \\ = \epsilon_i P_{n_i \ell_i}(r) + \sum_{j(\neq i)=1}^q w_j [\delta_{\ell_i \ell_j} \epsilon_{ij} + B_{ij}(r)] P_{n_j \ell_j}(r) \quad (3.37)$$

avec

$$A_i(r) = \frac{2\ell_i + 1}{4\ell_i + 1} \sum_{k>0} \begin{pmatrix} \ell_i & k & \ell_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \int_0^\infty \frac{2r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_{n_i \ell_i}^2(r_2) dr_2 \quad (3.38)$$

$$B_{ij}(r) = \frac{1}{2} \sum_k \begin{pmatrix} \ell_i & k & \ell_j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \int_0^\infty \frac{2r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_{n_j \ell_j}(r_2) P_{n_i \ell_i}(r_2) dr_2. \quad (3.39)$$

Les deux premiers termes dans (3.37) proviennent de la variation de l'énergie cinétique, le troisième terme de la variation de l'énergie potentielle nucléaire. Le terme suivant, qui inclut une sommation sur tous les électrons sauf l'électron  $i$ , provient de la partie directe de l'interaction électron-électron, pour les électrons équivalents et non-équivalents à  $i$ . Ce terme est le terme d'énergie potentielle présent dans les équations de Hartree.

Les termes incluant  $A_i$  et  $B_{ij}$  proviennent des parties d'échange des interactions biélectroniques, pour les électrons équivalents et non-équivalents à  $i$  respectivement. Le premier peut être considéré comme une correction d'échange à l'opérateur énergie potentielle de Hartree. Le second terme peut être interprété comme un potentiel radial supplémentaire de la forme

$$\frac{-\sum_{j \neq i} w_j B_{ij}(r) P_j(r)}{P_i(r)}$$

mais les noeuds de la fonction  $P_i(r)$  introduisant des singularités, cette interprétation n'est pas très utile.

Les termes incluant les multiplicateurs de Lagrange  $\epsilon_i$  et  $\epsilon_{ij}$  proviennent des conditions d'orthonormalité. Les  $\epsilon_{ij}$ , convenablement ajustés, garantissent que les fonctions radiales de même  $\ell$  mais de  $n$  différents, soient orthogonales. Les  $\epsilon_i$  ont été introduits pour normaliser les solutions. Ils ont cependant une signification physique, explicitée par le **théorème de Koopman**.

En projetant l'équation de Hartree-Fock (3.36) sur  $u_i$ , on obtient

$$\epsilon_i = \langle u_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} | u_i \rangle + \sum_{j \neq i} \langle u_i u_j | \frac{1}{r_{ij}} | u_i u_j \rangle - \sum_{j \neq i} \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} \langle u_i u_j | \frac{1}{r_{ij}} | u_j u_i \rangle \\ = I_i + \sum_{j \neq i} (K_{ij} - J_{ij})$$

- $\Rightarrow \epsilon_i \equiv$  tous les termes de  $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$  (3.34) impliquant un  $u_i$  particulier  
 $\equiv$  différence entre  $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$  pour le système à  $N$  électrons et  $\langle \Psi' | H | \Psi' \rangle$  pour le système à  $(N - 1)$  électrons, sans l'électron  $i$   
 $\approx$  énergie nécessaire pour éjecter l'électron  $i \equiv$  énergie d'ionisation de l'électron  $i$ , en présence de **tous** les autres électrons.

Il faut noter que l'identification de  $\epsilon_i$  avec l'énergie d'ionisation de l'électron  $i$  n'est vraie qu'approximativement puisqu'on n'a pas tenu compte du réajustement des  $(N - 1)$  électrons après ionisation.



**Conséquence importante** : l'énergie totale du système n'est pas égale à  $\sum_i \epsilon_i$ . Ceci est dû au fait que les  $\epsilon_i$  ne sont pas solutions d'un problème aux valeurs propres. La somme des  $\epsilon_i$  comprend bien l'énergie cinétique de chaque électron ainsi que son énergie d'interaction avec le noyau, mais l'interaction avec les autres électrons est prise en compte *deux fois*. L'énergie totale du système est donc égale a

$$\sum_i \epsilon_i - \langle \Psi | \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} | \Psi \rangle.$$

Les intégrales d'interaction biélectronique s'évaluent en utilisant le développement de  $1/r_{ij}$  en fonction des harmoniques sphériques

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \frac{1}{r_{>}} \sum_{n=0}^{\infty} \left( \frac{r_{<}}{r_{>}} \right)^n P_n(\cos \theta),$$

où  $r_{>}$  est le plus grand de  $r_i$  et  $r_j$ ,  $r_{<}$  est le plus petit de  $r_i$  et  $r_j$  et  $\theta$  est l'angle entre  $\mathbf{r}_i$  et  $\mathbf{r}_j$ . Les intégrales d'interaction biélectronique comprennent des termes directs et indirects.

- **Termes directs**

$$\begin{aligned} \langle u_i u_j | \frac{1}{r_{ij}} | u_i u_j \rangle &= \sum_{k=0}^{\infty} \mathcal{R}^k(i, j; i, j) \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{m=-k}^k \int d\Omega_i Y_{\ell_i m_i}^*(\theta_i, \phi_i) Y_{km}^*(\theta_i, \phi_i) Y_{\ell_i m_i}(\theta_i, \phi_i) \\ &\quad \times \int d\Omega_j Y_{\ell_j m_j}^*(\theta_j, \phi_j) Y_{km}(\theta_j, \phi_j) Y_{\ell_j m_j}(\theta_j, \phi_j) \\ &= \sum_k a_k \mathcal{R}^k(i, j; i, j) \end{aligned}$$

où les  $\mathcal{R}^k(i, j; i, j)$  sont des intégrales de Slater, définies de manière générale comme

$$\mathcal{R}^k(i, j; m, n) = \int \int \frac{r_{<}^k}{r_{>^{k+1}}} P_i(r_i) P_j(r_j) P_m(r_i) P_n(r_j) dr_i dr_j$$

Les intégrales radiales sont évaluées en séparant le domaine d'intégration selon la diagonale  $r_i = r_j$

$$\int \int \frac{r_{<}^k}{r_{>^{k+1}}} [\dots] dr_i dr_j = \int_0^{\infty} dr_i \left\{ \int_0^{r_i} dr_j \frac{r_j^k}{r_i^{k+1}} [\dots] + \int_{r_i}^{\infty} dr_j \frac{r_i^k}{r_j^{k+1}} [\dots] \right\}$$

En utilisant l'expression des intégrales de trois harmoniques sphériques (voir chapitre 6), on montre que les coefficients  $a_k$  valent

$$\begin{aligned} a_k &= \sum_{m=-k}^k (2\ell_i + 1)(2\ell_j + 1) \begin{pmatrix} \ell_i & k & \ell_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell_j & k & \ell_j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ &\quad \times (-1)^{m_i + m + m_j} \begin{pmatrix} \ell_i & k & \ell_i \\ -m_i & -m & m_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell_j & k & \ell_j \\ -m_j & m & m_j \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Selon les règles de sélection des symboles 3j de Wigner (voir chapitre 4), la sommation sur  $k$  est limitée aux valeurs

$$0 \leq k \leq 2\ell_j, \quad 0 \leq k \leq 2\ell_i, \quad k \text{ pair}$$

c-a-d  $k = 0, 2, \dots, 2 \times \min(\ell_i, \ell_j)$ .

- **Termes d'échange**

$$\langle u_i u_j | \frac{1}{r_{ij}} | u_j u_i \rangle = \sum_k b_k \mathcal{R}^k(i, j; j, i)$$

Cette fois-ci, les règles de sélection des symboles 3j de Wigner imposent que les  $k$  soient des entiers positifs ou nuls tels que  $|\ell_i - \ell_j| \leq k \leq \ell_i + \ell_j$ , la différence entre deux valeurs de  $k$  successifs étant de 2.

Les **intégrales directes**  $\mathcal{R}^k(i, j; i, j)$  sont notées  $F^k(i, j)$ , les **intégrales d'échange**  $\mathcal{R}^k(i, j; j, i)$  sont notées  $G^k(i, j)$ .

Les fonctions d'onde et énergies de Hartree-Fock ont été évaluées pour les états fondamentaux et certains états excités des atomes neutres et excités de  $Z \leq 54$  par Enrico Clementi et Carla Roetti (*Atomic Data and Nuclear Data Tables*, volume 14, 1974). Les spin-orbitales sont choisies de la forme (3.13)

$$u_{n\ell m_\ell m_s}(\mathbf{q}) = \frac{1}{r} P_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi) \chi_{\frac{1}{2}, m_s}(\boldsymbol{\sigma})$$

avec pour la fonction radiale une orbitale de type Slater (STO)

$$P_{n\ell}(r) = \sum_{j=1}^{\max j} C_{jn\ell} \mathcal{N}_{jn\ell} r^{I_{jn\ell}} e^{-\zeta_{jn\ell} r} \quad (3.40)$$

où  $I_{jn\ell}$  sont des entiers  $\geq \ell + 1$ . Les paramètres  $\zeta_{jn\ell}$  peuvent être interprétés comme des charges effectives. Ils doivent être choisis de manière à minimiser l'énergie de l'état considéré. Le coefficient de normalisation  $\mathcal{N}_{jn\ell}$  vaut

$$\mathcal{N}_{jn\ell} = \frac{1}{\sqrt{(2I_{jn\ell})!}} (2\zeta_{jn\ell})^{I_{jn\ell}+1/2}.$$

Ces orbitales satisfont les conditions frontières

$$r \rightarrow 0 : P_{n\ell}(r) \rightarrow r^{\ell+1} \quad (3.41)$$

$$r \rightarrow \infty : P_{n\ell}(r) \rightarrow 0. \quad (3.42)$$

La méthode de Hartree-Fock permet d'obtenir de relativement bonnes valeurs d'énergie atomique, du moins pour l'état fondamental. La différence entre l'énergie exacte et l'énergie de Hartree-Fock est appelée énergie de corrélation.