

# Sommaire

<b>Introduction.....</b>	6
<b>Chapitre I : Généralités.....</b>	7
I-a) Position du problème .....	7
I-b) Approximation des orbitales électroniques, spin électronique.....	8
I-c) Déterminant de Slater.....	8
I-d) Energie associée à une fonction d'onde approchée.....	10
<b>Chapitre II :La méthode de Hartree-Fock et le champ auto-cohérent .....</b>	13
II-a) L'approximation du champ centrale : étude qualitative des atomes à plusieurs électrons.....	13
II-b) Les fondements de l'approximation d'Hartree-Fock .....	15
II-c) Equations de Hartree-Fock pour un système à deux électrons .....	19
II-d) Equations de Hartree-Fock pour un système à plusieurs électrons.....	21
<b>Chapitre III : Résolution des équations d'Hartree-Fock et Présentation des résultats...</b>	27
III-a) Résolution des équations d'Hartree-Fock.....	27
III-b) Présentation des résultats.....	28
<b>Conclusion.....</b>	31
Annexe 1 : calcul de l'énergie totale E associée à la fonction d'onde $\Psi$ écrite sous forme d'un déterminant de Slater.....	32
Annexe 2 : techniques standards utilisées pour l'obtention des équations de Hartree- Fock dans le système à deux électrons.....	35
Annexe 3 : procédure de l'obtention des équations d'Hartree-Fock dans les systèmes plus complexes.....	37
Annexe 4 : programme de FORTRAN utilisé.....	40
<b>Références bibliographiques.....</b>	58

## Introduction

Le présent travail est consacré aux calculs, par la méthode de Hartree-Fock des énergies de l'état fondamental dans les atomes et les ions de charges  $Z$  avec  $2 \leq Z \leq 9$ .

Il est important d'étudier les structures électroniques des atomes, afin de pouvoir expliquer et prédire leur comportement dans des liaisons chimiques, ou bien leurs propriétés magnétiques, leurs propriétés optiques etc... Cependant, à l'exception de l'atome d'hydrogène, nous avons à faire avec des systèmes à plus de deux corps en interaction Coulombienne (noyau et  $N$  électrons) où la résolution analytique de l'équation de Schrödinger est impossible. En effet comme l'hamiltonien du système comprend un terme d'interaction coulombienne entre les électrons, le potentiel dépend fortement de l'état des différents électrons. De plus ce terme n'est pas négligeable devant les autres termes de l'hamiltonien, ce qui ne permet pas d'utiliser la méthode de la théorie des perturbations pour les calculs des caractéristiques atomiques.

C'est ainsi que dans ce travail de mémoire, nous nous proposons de calculer les énergies de l'état fondamental dans les atomes et les ions de charges  $Z$  avec  $2 \leq Z \leq 9$  par l'utilisation d'une méthode plus appropriée, la méthode de Hartree-Fock.

Le point de départ de plusieurs méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger pour les atomes à plusieurs électrons est l'approximation du champ central. L'idée de base de cette approximation est que chacun des électrons se meut dans un potentiel sphérique qui prend en compte l'attraction du noyau et les contributions des autres électrons, et donc que le problème se réduit à un problème de  $N$  particules indépendantes dans un potentiel sphérique effectif. Nous allons tout d'abord nous intéresser aux diverses propriétés de ce potentiel et en déduire un certain nombre de résultats qualitatifs; puis nous nous intéressons à diverses méthodes qui permettent l'étude de ce potentiel, en particulier la méthode de Hartree [1], élaborée en 1928 et généralisée en 1930 par Slater et Fock en tenant compte du principe de Pauli [2].

Ainsi, le chapitre I, porte sur les généralités. Ensuite dans le chapitre II, nous abordons la méthode d'Hartree-Fock en l'appliquant à des systèmes à deux électrons ainsi qu'à l'étude de systèmes plus complexes après une étude qualitative des atomes polyélectroniques dans l'approximation du champ central. Et enfin, le chapitre III est consacré à la résolution des équations d'Hartree-Fock et la présentation des résultats que nous avons obtenus grâce à un programme de calcul en langage FORTRAN. Nous terminons par une conclusion portant sur les enseignements que nous tirons de cette étude.

# CHAPITRE I : GENERALITES

## I-a) Position du problème

Considérons un atome à N électrons. La masse du noyau étant supérieure à la masse des électrons, on peut tout de suite se placer dans un modèle où le noyau est fixe et où seuls les électrons sont mobiles [3]. En négligeant les effets relativistes et les effets de couplage avec les spins des noyaux et des électrons, l'hamiltonien décrivant le mouvement s'écrit :

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_e} - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{R_i} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|R_i - R_j|}, \quad (\text{I.1})$$

Les deux premiers termes correspondent respectivement à l'énergie cinétique des électrons (qui ont été numérotés arbitrairement de 1 à N) et à l'énergie potentielle d'interaction entre le noyau et chacun des électrons. Le troisième terme, quant à lui, correspond à l'énergie potentielle d'interaction electrostatique entre les divers électrons.

On remarque tout de suite que, si ce terme n'apparaissait pas dans l'hamiltonien, on pourrait aisément déterminer les fonctions d'ondes et les énergies par la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps [4]  $H\Psi=E\Psi$  (I.2)  
C'est bien donc le dernier terme qui est responsable de l'impossibilité à résoudre de manière analytique l'équation de Schrödinger (I.2).

## I-b) Approximation des orbitales électroniques, spin électronique

Si, en première approximation, les interactions entre électrons sont supposés nulles (hypothèse des particules indépendantes) [5], l'opérateur H peut alors se décomposer en une somme d'opérateurs monoélectroniques  $h_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i}$  :

$$h_i \varphi_i(r_i) = \epsilon_i \varphi_i(r_i) \quad (\text{I-3})$$

Et la fonction d'onde multiélectronique s'écrit alors :

$$\Psi = \varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2)\dots\varphi_n(r_n) \quad (\text{I-4})$$

C'est le produit de n fonctions monoélectroniques appelées orbitales (atomiques ou moléculaires). L'énergie électronique du système est alors égale à la somme des énergies associées à chaque orbitale :

$$E_K = \sum_{i=1}^n \epsilon_i \quad (\text{I-5})$$

Si les interactions entre les électrons sont prises en compte, cette description n'est plus appropriée. On a alors recourt à des approximations d'orbitales électroniques.

La forme de la fonction d'onde multiélectronique peut être déterminée à partir de considérations qui prennent en compte les propriétés de l'électron [6] :

- les électrons sont des particules indiscernables ;
- un électron n'est pas caractérisé uniquement par ses coordonnées, il possède aussi un moment angulaire intrinsèque : le spin.

L'hamiltonien n'agit que sur les variables de position, on peut donc les séparer des variables de spins (on dit également que l'hamiltonien commute avec les opérateurs de spin  $S^2$  et  $S_z$ ).

Dans le cadre de l'approximation des orbitales électroniques, un électron sera représenté par une fonction spin-orbitale produit d'une fonction orbitale  $\varphi$  et d'une fonction de spin  $\eta$  :

$$\psi_i(x_i) = \psi_i(r_i, s_i) = \varphi_i(r_i)\eta(s_i) \quad (\text{I-6})$$

Telle que :

$$S_z\psi_i(x_i) = \lambda_i\psi_i(x_i); \quad \lambda_i = \pm\frac{1}{2} \quad (\text{I-7})$$

$r_i$  désigne le vecteur position de l'électron i

$s_i$  désigne le spin de l'électron i

$x_i$  désigne le vecteur  $(r_i, s_i)$

$\psi_i$  désigne une spin-orbitale i

$\varphi_i$  désigne une orbitale i

$S_z$  : Opérateur de spin

La fonction de spin n'admet que deux formes, notées  $\alpha$  pour  $\lambda = \frac{1}{2}$  et  $\beta$  pour  $\lambda = -\frac{1}{2}$ .

Il sera donc possible d'écrire la fonction d'onde multiélectronique à partir des spin-orbitales. Cependant, les électrons étant des fermions, il est physiquement impossible que deux électrons soient dans le même état quantique : toutes les spin-orbitales qui décrivent les n électrons doivent être différentes. En conséquence, la fonction d'onde totale

$\Psi_K(x_1, x_2, \dots, x_n)$  décrivant n'importe quel état K doit être antisymétrique lors de n'importe quelle permutation de deux électrons :

$$\Psi_K(x_1, x_2, \dots, x_n) = -\Psi_K(x_2, x_1, \dots, x_n) \quad (\text{I-8})$$

Il s'agit de la traduction en « langage quantique» du principe de Pauli.

### I-c) Déterminant de Slater

Avant de présenter la forme retenue pour la fonction d'onde multiélectronique, il est temps d'introduire un outil mathématique utilisé dans de nombreux domaines scientifiques.

Il consiste à représenter une fonction mathématique dont la forme analytique est inconnue comme une combinaison linéaire de fonctions connues [7] :

$$f(x) \square f_n(x) = c_1\psi_1(x) + c_2\psi_2(x) + \dots + c_n\psi_n(x)$$

Les coefficients sont déterminés afin de minimiser la différence  $\int_a^b |f(x) - f_n(x)|^2 dx \rightarrow 0$

On peut toujours améliorer le modèle en ajoutant une nouvelle fonction  $\psi_{n+1}$  en la choisissant normée et orthogonale aux autres fonctions  $\psi_i$ . Dans la notation de Dirac :

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \int_a^b \psi_i^*(x) \psi_j(x) dx = \delta_{ij} \quad (\text{I-9})$$

Et les coefficients s'obtiennent en calculant l'intégrale:

$$c_i = \langle \psi_i | f \rangle = \int_a^b \psi_i^*(x) f(x) dx \quad (\text{I-10})$$

Plus on ajoute de fonctions  $\psi_i$  au modèle, plus la fonction  $f_n(x)$  ressemblera à la fonction  $f$ . Dans le cas d'un nombre infini de  $\psi_i$ , on dit alors que les fonctions  $\psi_i$  forment un jeu complet et la fonction inconnue se décompose exactement :

$$f = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \psi_i \quad (\text{I-11})$$

Maintenant, on peut appliquer le même raisonnement à la détermination d'une fonction d'onde multiélectronique approchée. Si on suppose que les  $\psi_i$  forment un jeu complet des fonctions spin-orbitales, une fonction d'onde multiélectronique  $\Psi_K$  peut s'écrire [8] :

$$\Psi_K(x_1, x_2, \dots, x_n) = \sum_{abc\dots x} c_{abc\dots x} \psi_a(x_1) \psi_b(x_2) \psi_c(x_3) \dots \psi_x(x_n) = \sum_K c_K \Phi_K(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (\text{I-12})$$

On appelle la fonction multiélectronique  $\Phi_K$  une configuration électronique.

De manière générale en chimie quantique, la fonction d'onde multiélectronique exacte  $\Psi_K$  est modélisée par une combinaison de configurations électroniques  $\Phi_K$ . Afin de respecter l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange de deux électrons, chaque configuration électronique doit être écrite comme un produit antisymétrisé de fonctions spin-orbitales, appelé déterminant de Slater :

$$\Phi_K(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \dots & \psi_n(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \dots & \psi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \psi_1(n) & \psi_2(n) & \dots & \psi_n(n) \end{vmatrix} \quad (\text{I-13})$$

### I-d) Energie associée à une fonction d'onde approchée

Avant de donner les règles qui permettent de calculer l'énergie électronique  $E_K$  associée à une fonction d'onde  $\Psi_K$ , il est nécessaire de rappeler (ou de présenter) les outils mathématiques relatifs aux espaces vectoriels et aux matrices.

Par analogie avec un espace vectoriel dans lequel un vecteur quelconque  $\vec{v}$  est représenté par ses composantes selon chacun des vecteurs de base  $\{\vec{u}_i\}$ , un coefficient  $c_i = \langle \psi_i | f \rangle$  optimisé pour décrire au mieux la fonction dans l'équation (I-11) peut être présenté comme la composante de  $f$  selon la fonction de base  $\psi_i$ .

Deux fonctions  $f$  et  $g$  exprimées dans la même base de fonctions  $\psi_i$  permettent de définir le produit scalaire :

$$\langle f | g \rangle = \int_a^b f^* g dx = \sum_{i,j} c_i^* d_j \int_a^b \psi_i^* \psi_j dx = c^\dagger S d \quad (\text{I-14})$$

Cette dernière notation est de forme matricielle.  $S$  est une matrice carrée dont les éléments

$$S_{ij} = \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \int_a^b \psi_i^* \psi_j dx.$$

On parle de matrice de recouvrement entre fonction de base. Si les fonctions de base forment un jeu complet de fonctions orthonormées alors  $S = II$  est la matrice unité. Les coefficients  $c_i$  et  $d_i$  sont regroupés sous forme de vecteurs colonne  $c$  et  $d$ . La notation  $\dagger$  signifie « transposé et conjugué complexe », c'est-à-dire  $M_{ij}^\dagger = M_{ji}^*$ . En conséquence,  $c^\dagger$  est représentée par un vecteur ligne. Le produit scalaire (I-14) se décompose ainsi :

$$\langle f | g \rangle = (c_1^* c_2^* \dots) \begin{pmatrix} \langle \psi_1 | \psi_1 \rangle & \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle & \dots \\ \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle & \langle \psi_2 | \psi_2 \rangle & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_1 \\ d_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (\text{I-15})$$

Si la matrice de recouvrement est hermétique :  $S^\dagger = S$ , l'ensemble des fonctions  $\{\psi_i\}$  appartenant à la matrice  $S$  définit un espace de Hilbert.

On veut maintenant résoudre l'équation de Schrödinger (I-2) en exprimant les fonctions d'onde dans la base complète des configurations électroniques (I-12). En exprimant l'hamiltonien dans la base des configurations électroniques,  $H_{K\lambda} = \langle \Phi_K | H | \Phi_\lambda \rangle$ , l'équation de Schrödinger peut se noter sous forme matricielle :

$$Hc = Ec \quad (\text{I-16})$$

L'hamiltonien étant un opérateur hermétique, la matrice  $H$  et sa matrice adjointe  $H^\dagger$  sont identique. Résoudre le système d'équations (I-16) revient à égualiser à 0 le déterminant séculaire :

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} & \cdots & H_{1m} \\ H_{21} & H_{22} - E & \cdots & H_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{m1} & H_{m2} & \cdots & H_{mm} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{I-17})$$

En agrandissant la base des configurations électroniques, on s'approche toujours plus des valeurs exactes. Remarquons quand même que toutes les configurations possibles ne sont pas d'égale importance : le choix a priori des configurations les plus importantes constitue un domaine de recherche intense en chimie théorique.

Dans ce qui suit, nous recherchons la meilleure configuration électronique qui minimise l'énergie de l'état fondamental du système, puisque le déterminant (I-17) se réduit à la matrice diagonale  $H_{11} - E$  et donc on aura :

$$E_0 = \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \geq E_0^{\text{exacte}} \quad (\text{I-18})$$

Une fois  $\Phi$  déterminée, il reste à calculer l'énergie électronique (I-18). Le déterminant de Slater étant écrit à partir de spin-orbitales mutuellement orthogonales, on montre facilement que  $\langle \Phi | \Phi \rangle = 1$ . L'évaluation de  $\langle \Phi | H | \Phi \rangle$  est un cas particulier des règles de Slater. Pour rappel :

$$\bullet \langle \Phi_K | H | \Phi_\lambda \rangle = 0 \quad (\text{I-19}) \quad \text{si } \Phi_K \text{ et } \Phi_\lambda \text{ diffèrent par plus de deux spinorbitales ;}$$

$$\bullet \langle \Phi_K | H | \Phi_\lambda \rangle = \left\langle \psi_i \psi_j \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_k \psi_l \right\rangle - \left\langle \psi_i \psi_j \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_l \psi_k \right\rangle \quad (\text{I-20}) \quad \text{si } \Phi_K \text{ et } \Phi_\lambda \text{ diffèrent par deux spinorbitales ;}$$

$$\bullet \langle \Phi_K | H | \Phi_\lambda \rangle = \langle \psi_i | h | \psi_k \rangle + \sum_{j \neq i, k} \left[ \left\langle \psi_i \psi_j \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_k \psi_j \right\rangle - \left\langle \psi_i \psi_j \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_j \psi_k \right\rangle \right] \quad (\text{I-21}) \quad \text{si } \Phi_K \text{ et } \Phi_\lambda \text{ diffèrent par une spinorbital ;}$$

$$\bullet \langle \Phi_K | H | \Phi_K \rangle = \sum_i \langle \psi_i | h | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left[ \left\langle \psi_i \psi_j \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_i \psi_j \right\rangle - \left\langle \psi_i \psi_j \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_j \psi_i \right\rangle \right] \quad (\text{I-22}) \quad \text{si } \Phi_K \text{ et } \Phi_\lambda \text{ ne diffèrent par aucune spinorbital.}$$

On appelle  $h$  l'opérateur monoélectronique, il inclut l'énergie cinétique de l'électron ainsi que le terme d'attraction par le noyau.

$$\left\langle \psi_i \psi_j \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_i \psi_j \right\rangle = \int \psi_i^*(x_1) \psi_j^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(x_1) \psi_j(x_2) dx_1 dx_2 \text{ est appelée intégrale de Coulomb.}$$

$$\left\langle \psi_i \psi_j \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_j \psi_i \right\rangle = \int \psi_i^*(x_1) \psi_j^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(x_1) \psi_i(x_2) dx_1 dx_2 \text{ est appelée intégrale d'échange.}$$

Si, enfin, nous faisons l'hypothèse que tous les électrons sont appariés (la même orbitale  $\varphi_i$  est utilisée pour décrire un électron de spin  $\alpha$  et un électron de spin  $\beta$  :  $\psi_i = \varphi_i; \psi_{i+1} = \overline{\varphi_i}$ , alors il est possible d'intégrer sur les variables de spin. L'énergie électronique s'écrit [ 9] :

$$E_0 = 2 \sum_i \langle \varphi_i | h | \varphi_i \rangle + \sum_{i,j} \left[ 2 \left\langle \varphi_i \varphi_j \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_i \varphi_j \right\rangle - \left\langle \varphi_i \varphi_j \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_j \varphi_i \right\rangle \right] \quad (\text{I-23})$$

$$r_{12} = \left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right| = \left( r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \theta_{12} \right)^{1/2} \quad (\text{I-24})$$

$$\cos \theta_{12} = \frac{4\pi}{3} \sum_{m=-l}^l (-1)^m Y_l^{-m} \left( \hat{r}_1 \right) \hat{Y}_l^m \left( \hat{r}_2 \right) \quad (\text{I-25})$$

Les intégrales de Coulomb et d'échange décrivent les interactions entre électrons. L'intégrale de Coulomb a un analogue classique alors que l'intégrale d'échange provient de la nécessité d'antisymétriser la fonction d'onde. On peut voir le couplage par le fait que les intégrales de Coulomb et d'échange sont définies en fonction des orbitales  $\varphi_i$  et  $\varphi_j$ .

Les différents facteurs des deux (2) ont été obtenus en faisant la sommation sur les deux projections de spin.

Le facteur  $\frac{1}{2}$  est là du fait que chaque électron interagit avec un autre et non pas avec "lui-même"

## **CHAPITRE II : LA METHODE DE HARTREE-FOCK ET LE CHAMP AUTO-COHERENT**

Le point de départ de cette méthode est de considérer que chaque électron est soumis à un potentiel qui prend en compte l'attraction du noyau écranté par la répulsion due aux autres électrons. Par conséquent, chaque électron du système polyélecttronique sera décrit par sa propre fonction d'onde et sera donc dans un état énergétique donné.

Cette méthode, proposée par Hartree, consiste en une méthode d'itération originale fondée sur l'auto-cohérence (self-consistance) du champ électronique.

Cependant, la méthode de Hartree ne satisfait pas au principe d'exclusion de Pauli, c'est-à-dire que la fonction d'onde totale des électrons devait être antisymétrique. La généralisation de cette méthode a été apportée par Slater et Fock en 1930 en tenant compte du fait que la fonction d'onde totale doit être antisymétrique.

La méthode du champ auto-cohérent (Hartree-Fock) est connue comme une description précise parmi plusieurs, pour les propriétés des atomes et ions à plusieurs électrons. Dans cette approximation, chaque électron est décrit par une fonction d'onde monoélectronique solution de l'équation de Schrödinger (I-2). Le potentiel apparaissant dans cette équation est engendré par le déplacement moyen de tous les autres électrons, et dépend donc de leurs fonctions d'onde monoélectroniques. Le résultat est un ensemble d'équations aux valeurs propres non linéaires, qui peuvent être résolues par plusieurs méthodes. Dans ce qui suit, nous allons résoudre les équations du champ auto-cohérent pour déterminer l'état de la structure atomique des systèmes à petites dimensions (c'est-à-dire les atomes et ions des éléments du tableau périodique de l'Hélium ( $He$   $Z = 2$ ) jusqu'au fluor ( $Z = 9$ )). Les énergies totales calculées pourront être comparées directement avec les valeurs expérimentales.

### **II- a) L'approximation du champ central : étude qualitative des atomes à plusieurs électrons**

Nous avons relaté au paragraphe I-a) les difficultés liées aux interactions entre électrons et la nécessité de trouver une approximation plus fine que le traitement par la méthode de la théorie des perturbations de l'interaction électron-électron.

Une étude qualitative du problème, connue sous le nom d'approximation du champ central, permet d'obtenir certains résultats, en particulier une idée, qualitative certes, mais assez exacte, du spectre énergétique des atomes.

Considérons un électron quelconque d'un atome polyélectronique. En première approximation, on peut supposer que cet électron "voit" le potentiel électrostatique du noyau dans le champ des autres électrons.

Dans le cadre cette approximation, on peut donc dire que l'électron n'est plus soumis à

un potentiel total  $V = \frac{Ze^2}{R_i} + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|R_i - R_j|}$ , mais à un potentiel effectif  $V_c(R_i)$  [10].

Ceci constitue bien entendu une approximation, étant donné que le mouvement de l'électron  $i$  influence le mouvement des autres électrons, et donc le potentiel  $V_c(R_i)$ , et que s'il se trouve au voisinage immédiat d'un autre électron, le potentiel auquel il est soumis ne peut plus être considéré comme central.

Ces considérations amènent donc naturellement à écrire l'hamiltonien sous la forme :

$$H = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{p_i^2}{2m_e} + V_c(R_i) \right] + W, \text{ où } W = -\sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{R_i} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|R_i - R_j|} - \sum_{i=1}^N V_c(R_i)$$

Si le potentiel central  $V_c(R_i)$  est bien choisi,  $W$  jouera le rôle d'une perturbation de  $H_0 = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{p_i^2}{2m_e} + V_c(R_i) \right]$ .

On voit tout de suite que la diagonalisation de  $H_0$  revient à un problème de  $Z$  électrons indépendants dans un potentiel central : c'est donc un problème de particules indépendantes.

Bien que la détermination du potentiel  $V_c(R_i)$  constitue un problème assez ardu, on peut tout de même se faire une idée de son comportement asymptotique.

En effet, en raison de la symétrie sphérique du problème dans le cadre de l'approximation du champ central, le théorème de Gauss nous permet d'affirmer que :

- pour  $r$  grand, l'électron est soumis à un potentiel  $V_c(r) \approx \frac{e^2}{r}$ .
- pour  $r$  petit, l'électron est soumis à un potentiel  $V_c \approx \frac{Ze^2}{r}$ .

De plus, ces considérations permettent de se faire une première idée du spectre d'énergie des atomes. En effet, les énergies dépendent non seulement de  $n$ , mais aussi de  $l$  et par contre ne dépendent toujours pas de  $m$  puisque  $V_c(r)$  est toujours un potentiel central.

On obtient donc des niveaux d'énergies  $E_{n,l}$  caractérisés par deux nombres quantiques et dont la dégénérescence s'écrit  $g_{n,l} = 2(2l+1)$  en tenant compte du spin de l'électron qui peut

toujours prendre deux valeurs  $\left(m_s = \pm \frac{1}{2}\right)$ .

## **II-b) Les fondements de l'approximation d'Hartree-Fock.**

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

$$H = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{4\pi \epsilon_0 r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{II-1})$$

Où  $r_i$  est la distance de l'électron  $i$  au noyau.

$r_{ij} = |r_i - r_j|$  : est la distance entre les électrons  $i$  et  $j$ .

$m$  et  $-e$  sont respectivement la masse et la charge de l'électron.

Le facteur  $\frac{1}{2}$  est là pour ne pas compter deux fois l'interaction au sein d'une même paire dont

on voit qu'il est de l'ordre de plusieurs eV et est loin d'être négligeable.

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

$$H = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II-2})$$

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

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{II-3})$$

c'est-à-dire qui est de carré sommable.

On peut remarquer que l'hamiltonien peut se mettre sous la forme :

$$H = H_1 + H_2$$

Où  $H_1 = \sum_{i=1}^N h_i$  ; avec  $h_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i}$

$$H_2 = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

Le premier terme représente une somme de  $N$  hamiltoniens à un corps identique, qui correspond à la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle de chaque électron.

Le second terme est la somme de  $\frac{N(N+1)}{2}$  hamiltoniens à deux corps identiques qui correspondent aux interactions électron-électron et constitue un terme essentiellement déstabilisant.

Nous avons négligé les termes qui sont associés à l'interaction spin-orbite, aux interactions hyperfines, au déplacement du noyau et à la relativité.

Une vraie description de la mécanique quantique exige que nous précisions l'état de spin de chaque électron dans leurs positions.

Nous allons utiliser la notation  $x_i = (r_i, \sigma_i)$  pour dénoter toutes les coordonnées de l'espace et de spin de l'électron i.

On va ici partir d'une méthode variationnelle, et donc nous allons pour cela prendre une fonction d'essai  $\Psi$ .

Nous pouvons d'ores et déjà dire que, en vertu de la nature de la méthode variationnelle, si l'on considère l'énergie fondamentale  $E_0$ , on aura  $E_0 < E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$ . C'est-à-dire que la théorie d'Hartree-Fock utilise le principe variationnel [11] et se base sur le fait que l'énergie calculée pour un état électronique donné d'un système décrit par une fonction d'onde  $\Psi$  de type variationnel est toujours supérieure à l'énergie qu'on obtiendrait pour cet état en utilisant une fonction d'onde exacte.

Les méthodes du champ self-consistant sont basées sur le principe variationnel de Rayleigh-Ritz, qui énonce que la fonction propre à l'état fondamental de l'hamiltonien,  $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ , est celle qui minimise la valeur moyenne de H.

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (\text{II-4})$$

Soumise aux contraintes que  $\Psi$  obéit au principe d'exclusion de Pauli (c'est-à-dire qu'elle est antisymétrique sous l'échange de deux lignes) et qu'elle est normalisée à l'unité :

$$\int |\Psi|^2 d^N x = 1 \quad (\text{II-5})$$

$d^N x$  : représente l'intégration sur toutes les coordonnées d'espace et la sommation sur toutes les variables de spin des N électrons).

Par ailleurs, cette valeur minimale de E est l'énergie à l'état fondamental  $E_0$ . Un calcul de l'énergie (II.4) pour n'importe quelle fonction d'essai normalisée et antisymétrique  $\Psi$  fournit donc une borne supérieure de l'énergie fondamentale  $E_0$ .

Compte tenu des nécessités imposées par le principe de Pauli, la fonction générique de l'approximation de Hartree-Fock est donc un déterminant de Slater, construit sur des spin-orbitales orthonormées [12,13].

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_\alpha(x_1) & \psi_\beta(x_1) & \dots & \psi_N(x_1) \\ \psi_\alpha(x_2) & \psi_\beta(x_2) & \dots & \psi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \psi_\alpha(x_N) & \psi_\beta(x_N) & \dots & \psi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.6})$$

Les  $\psi_\alpha(x)$  sont un ensemble de N fonctions d'onde monoélectroniques orthogonales. Elles contiennent uniquement les coordonnées de l'électron individuel.

Le déterminant est celui d'une matrice  $N \times N$  formée d'orbitales  $\alpha$  et de variables  $x_i$  chacun prenant N valeurs possibles.

Le facteur  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  assure que  $\Psi$  est normalisée conformément à l'équation (II.5).

L'interprétation physique de cette fonction d'onde est que chacun des électrons se déplace indépendamment sur une orbitale  $\psi_\alpha(x)$  sous l'influence moyenne de tous les autres électrons. Ceci se révèle être une bonne approximation de la vraie fonction d'onde de l'atome.

Utilisant les propriétés des déterminants, il est facile de voir que  $\Psi$  est antisymétrique sous l'échange de deux électrons. Et que  $\Psi$  est normalisée conformément à l'équation (II.5) si les fonctions d'onde monoélectroniques sont orthogonales :

$$\langle \psi_\alpha | \psi_{\alpha'} \rangle = \int \psi_\alpha^*(x) \psi_{\alpha'}(x) dx = \delta_{\alpha\alpha'} \quad (\text{II.7})$$

Puisque l'hamiltonien (II.1) ne tient pas compte des variables de spin de l'électron, il est utile d'écrire chaque fonction d'onde monoélectronique comme un produit des fonctions d'espace et de spin.

$$\psi_\alpha(x) = \chi_\alpha(r) |\sigma_\alpha\rangle \quad (\text{II.8})$$

où  $\sigma_\alpha = \pm \frac{1}{2}$  est la projection de spin de l'orbitale  $\alpha$ .

La condition d'orthonormalité (II.7) prend alors la forme

$$\langle \psi_\alpha | \psi_{\alpha'} \rangle = \delta_{\sigma_\alpha \sigma_{\alpha'}} \int \chi_\alpha^*(r) \chi_{\alpha'}(r) d^3r = \delta_{\alpha\alpha'} \quad (\text{II.9})$$

Ainsi les orbitales peuvent être orthogonales soit par leur spin ou par leur dépendance spatiale.

Le calcul de l'énergie (II.4) utilisant la fonction d'onde définie par les expressions (II.6-8) est très laborieux.

En remplaçant  $\Psi$  par sa valeur, et tenant compte de la condition d'orthonormalité (II.7) et de l'expression (II.8), nous obtenons après quelques calculs (voir les détails à l'annexe.1) l'expression suivante pour l'énergie :

$$E = \sum_{\alpha=1}^N \left\langle \alpha \left| \frac{P^2}{2m} \right| \alpha \right\rangle + \int \left[ -\frac{Ze^2}{r} + \frac{1}{2} \Phi(r) \right] \rho(r) d^3r - \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\alpha'=1}^N \delta_{\sigma_\alpha \sigma_{\alpha'}} \left\langle \alpha \alpha' \left| \frac{e^2}{r_{ij}} \right| \alpha' \alpha \right\rangle \quad (\text{II.10})$$

Dans cette expression, les éléments de matrice de l'énergie cinétique sont :

$$\left\langle \alpha \left| \frac{P^2}{2m} \right| \alpha \right\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \int \chi_\alpha^*(r) \nabla^2 \chi_\alpha(r) d^3r \quad (\text{II.11})$$

La densité électronique  $\rho(r)$  est la somme des densités monoélectroniques

$$\rho(r) = \sum_{\alpha=1}^N |\chi_\alpha(r)|^2 \quad (\text{II.12})$$

Le potentiel électronique  $\Phi(r)$  engendré par les électrons est :

$$\Phi(r) = e^2 \int \frac{1}{|r-r'|} \rho(r') d^3r' \quad (\text{II.13.a})$$

Et on a

$$\nabla^2 \Phi = -4\pi e^2 \rho(r) \quad (\text{II.13.b})$$

Les éléments de la matrice échange pour la répulsion inter-électron sont :

$$\left\langle \alpha \alpha' \left| \frac{e^2}{r_{ij}} \right| \alpha' \alpha \right\rangle = e^2 \int \chi_\alpha^* \chi_{\alpha'}^*(r') \frac{1}{|r-r'|} \chi_{\alpha'}(r) \chi_\alpha(r) d^3r d^3r' \quad (\text{II.14})$$

L'interprétation des divers termes dans l'énergie (II.10) est la suivante :

L'énergie cinétique est la somme des énergies cinétiques des orbitales monoélectroniques, tandis que l'attraction électron-noyau et la répulsion directe inter-électron sont juste les termes qui pouvaient être attendus à partir de la charge totale  $-Ne$  distribuée dans l'espace avec la densité  $\rho(r)$ .

Le terme final dans l'expression (II.10) est l'énergie d'échange, qui apparaît à cause de l'antisymétrie de la fonction d'onde d'essai (II.6). Il est la somme sur toutes les orbitales paires avec la même projection de spin. Les orbitales paires avec des projections de spin différentes sont distinguables et par conséquent ne contribuent pas à ce terme.

La stratégie du champ auto-cohérent peut être claire actuellement.

La fonction d'onde variationnelle (II.6) dépend d'un ensemble de paramètres : la valeur des fonctions d'onde monoélectroniques à chaque point de l'espace.

De la variation de ses paramètres pour minimiser l'énergie (II.10) tout en respectant les conditions d'orthonormalité (II.9), résulte un ensemble d'équations d'Euler-Lagrange (les équations de Hartree-Fock) qui définit la meilleure fonction déterminantale et donne la limite optimale sur l'énergie totale.

Parce que ces équations sont quelque peu compliquées, nous allons considérer en premier lieu le problème à deux électrons et ensuite l'élargir sur trois électrons et plus.

### **II-c) Equations de Hartree-Fock pour un système à deux électrons :**

Pour un système à deux électrons, l'état fondamental est défini par la configuration  $1s^2$ ; c'est-à-dire que tous les deux électrons sont sur la même couche, ont leur état spatial à symétrie sphérique, mais avec des projections de spin opposées.

Il est par conséquent naturel de prendre une fonction d'onde d'essai d'un système en interaction qui réalise cette même configuration.

La fonction d'onde correspondante d'une particule individuelle s'écrit sous la forme :

$$\psi(x) = \frac{1}{(4\pi)^{1/2} r} R(r) \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle \quad (\text{II.15})$$

Et la fonction d'onde multiélectronique (II.6) s'écrit pour  $N = 2$  :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{4\pi r_1 r_2} R_1(r_1) R_2(r_2) \left[ \left| +\frac{1}{2} \right\rangle \left| -\frac{1}{2} \right\rangle - \left| -\frac{1}{2} \right\rangle \left| +\frac{1}{2} \right\rangle \right] \quad (\text{II.16})$$

Cette fonction d'onde d'essai est antisymétrique sous l'échange des spins de l'électron mais symétrique sous l'échange de leurs coordonnées d'espace. Elle respecte le principe de Pauli puisqu'elle est antisymétrique sous l'échange de toutes les variables décrivant les deux électrons.

Après avoir remplacé  $\psi_\alpha(x)$  par sa valeur, la condition de normalisation (II.7) devient :

$$\int_0^\infty R^2(r) dr = 1 \quad (\text{II.17})$$

Tandis que l'expression de l'énergie (II.10) devient :

$$E = 2 \times \frac{\hbar^2}{2m} \int_0^\infty \left( \frac{dR}{dr} \right)^2 + \int_0^\infty \left[ -\frac{Ze^2}{r} + \frac{1}{4} \Phi(r) \right] \rho(r) 4\pi r^2 dr \quad (\text{II.18})$$

la densité électronique (II.12)  $\rho(r) = \sum_{\alpha=1}^N |\chi_\alpha(r)|^2$  devient :

$$\rho(r) = 2 \times \frac{1}{4\pi r^2} R^2(r); \quad \int_0^\infty \rho(r) 4\pi r^2 dr = 2 \quad (\text{II.19})$$

Et l'équation de Poisson (II.13.b)  $\nabla^2\Phi = -4\pi e^2 \rho(r)$  devient :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\Phi}{dr} \right) = -4\pi e^2 \rho \quad (\text{II.20})$$

On note que l'énergie d'échange correspond à la moitié de la répulsion direct inter-électrons [résultant d'un facteur net de  $\frac{1}{4}$  dans le terme final de l'énergie (II.18)] et que les divers facteurs des deux ont été obtenus à partir de la somme des deux projections de spin.

Pour un traitement variationnel du système à deux électrons, on prend R comme une orbitale 1s hydrogénée, paramétrisée par une charge effective  $Z^*$  :

$$R(r) = 2 \left( \frac{Z^*}{a} \right)^{1/2} \frac{Z^* r}{a} e^{-Z^* r/a} \quad (\text{II.21})$$

$$a = \frac{\hbar^2}{2me^2} : \text{rayon de Bohr}$$

L'énergie (II.18) est alors minimisée comme une fonction de  $Z^*$  pour voir une approximation de l'énergie et de la fonction d'onde.

La procédure détaillée [14] donne après calcul :

$$Z^* = Z - \frac{5}{16}; \quad \Rightarrow \quad E = -\frac{e^2}{a} \left[ Z^2 - \frac{5}{8}Z + \frac{25}{256} \right] \quad (\text{II.22})$$

En réalisant cette minimisation, il est facile de noter que l'énergie cinétique augmente comme  $Z^{*2}$  tandis que les énergies potentielles augmentent comme  $Z^*$ . Ainsi à  $Z^*$  optimal, l'énergie cinétique est  $-\frac{1}{2}$  du potentiel. Ceci est un cas spécifique pour le théorème du Viriel généralisé concernant l'approximation d'Hartree-Fock.

Dans l'approximation complète de Hartree-Fock pour le problème à deux électrons, la classe la plus générale des fonctions d'ondes monoélectroniques normalisées est considérée : c'est-à-dire, nous considérons que E dans l'expression (II.18) est une fonction de R et qu'elle est stationnaire.

Les équations de Hartree-Fock s'obtiennent en effectuant une petite variation  $\delta R(r)$  et en annulant la variation correspondante de l'énergie  $\delta E$ .

Maintenant que nous avons une expression de  $E(R)$ , nous devons utiliser le fait que cette énergie soit stationnaire, et donc qu'elle soit minimale par rapport aux variations des Orbitales Atomiques qui sont soumises aux conditions d'orthonormalisations (II.17).

Nous introduisons un facteur multiplicatif de Lagrange que nous noterons  $\epsilon$ .

Pour une variation arbitraire de  $\delta R(r)$ , l'équation de variation s'écrit alors :

$$\delta \left( E - 2 \epsilon \int_0^\infty R^2 dr \right) = 0 \quad (\text{II.23})$$

$\epsilon$  : multiplicateur de Lagrange qui peut être déterminé après variation pourvu que la solution soit convenablement normalisée.

Les techniques standards de calcul variationnel (voir annexe.2) conduisent alors à :

$$\int_0^\infty \delta R(r) \left[ -4 \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} - 4 \frac{Ze^2}{r} + 2\Phi(r) - 4\epsilon \right] R(r) dr = 0 \quad (\text{II.24})$$

Qui est satisfaite si  $R$  est une solution de l'équation homogène de Schrödinger

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{Ze^2}{r} + \frac{1}{2} \Phi(r) - \epsilon \right] R(r) = 0 \quad (\text{II.25})$$

En considérant que  $\epsilon$  (l'énergie monoélectronique) est une valeur propre de l'hamiltonien monoélectronique apparaissant dans le système d'équations de Hartree-Fock (II.25), on assure que  $R$  est normalisable.

Les équations (II.20, 25) sont les deux équations couplées non linéaires [15] et elles forment l'approximation de Hartree-Fock en partant de l'équation de Schrödinger. On note que seule la moitié du potentiel électronique engendré par les 2 électrons  $\Phi(r)$  apparaît dans les équations de Hartree-Fock (II.25) puisque chaque électron interagit seulement avec l'autre et non "avec lui-même".

#### **II-d) Equations de Hartree-Fock pour un système à plusieurs électrons :**

L'hypothèse de la symétrie sphérique est une énorme simplification dans le problème à deux électrons.

Elle nous permet aussi de réduire le problème des valeurs propres de la fonction d'onde monoélectronique et l'équation de Poisson pour le potentiel des équations différentielles partielles à trois dimensions à des équations différentielles ordinaires.

Pour le problème à deux électrons, il est vraisemblable et vrai que la solution symétrique sphérique correspond à l'énergie la plus basse.

Cependant, pour les atomes à plusieurs électrons, la symétrie de la densité et du potentiel n'est pas garantie.

En principe, les solutions non sphériques peuvent être considérées.

Pour comprendre le problème, nous supposons que le potentiel  $\Phi$  a une symétrie sphérique.

Les solutions de l'équation de Schrödinger dans un tel potentiel sont organisées dans des couches, chacune caractérisée par un moment angulaire orbital  $l$  et un nombre quantique radial  $n$ . A l'intérieur de chaque couche, toutes les  $2(2l+1)$  orbitales associées avec les diverses valeurs de  $\sigma_\alpha$  et la projection du moment angulaire magnétique  $m$  de l'orbital, sont dégénérées. Les orbitales s'écrivent sous la forme [16] :

$$\chi_\alpha = \frac{1}{r} R_{nl}(r) Y_{lm}\left(\hat{r}\right); \quad \hat{r} = (\theta, \varphi) \quad (\text{II.26})$$

Avec la condition d'orthonormalité  $\int_0^\infty R_{nl}^2(r) dr = 1$ .

$R_{nl}(r)$  : est la fonction d'onde radiale.

$$R_{nl}(r) = \left(\frac{2Z}{na_0}\right)^{3/2} \times \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3} \cdot 2n} \left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^l \times L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right)$$

$L_m^k(x) = \frac{d^k}{dx^k} L_m(x)$  : Polynômes associés de Laguerre.

$L_m(x) = e^x \frac{d^m}{dx^m} (x^m e^{-x})$  : Polynômes de Laguerre.

$Y_{lm}\left(\hat{r}\right)$  : Les harmoniques sphériques.

Tous les  $2(2l+1)$  sous états sont remplis pour une couche donnée.

La densité donnée par l'expression (II.12) ne peut pas avoir une symétrie sphérique.

Ceci conduit à un potentiel non symétrique et une plus grande difficulté pour la résolution de l'équation aux valeurs propres monoélectroniques.

Une légère modification de la méthode rigoureuse de Hartree-Fock (le remplissage ou l'approximation du champ central) est très utile en engendrant une approximation à symétrie sphérique jusqu'au système à couche ouverte. L'idée de base est d'étendre la valence des électrons uniformément sur la dernière couche occupée. Par exemple, dans la discussion de l'atome de carbone neutre, il y a deux électrons dans la couche 1s, deux électrons dans la couche 2s et deux électrons étalés dans la couche 2p parmi les six (Noter que nous ne pouvons pas mettre quatre (4) électrons dans la couche 2p et aucun dans la couche 2s puisque l'énergie monoélectronique de la dernière doit être plus négative).

Ainsi, nous introduisons le nombre d'électrons dans chaque couche,  $N_{nl}$ , qui peut prendre des valeurs entières comprises entre 0 et  $2(2l+1)$ , et en utilisant les fonctions d'ondes (II.26), la densité électronique (II.12) s'écrit de la manière suivante :

$$\rho(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \sum_{nl} N_{nl} R_{nl}^2(r); \quad \int_0^\infty \rho(r) 4\pi r^2 dr = \sum_{nl} N_{nl} = N \quad (\text{II.27})$$

En écrivant cette expression, nous avons utilisé l'identité

$$\sum_{m=-l}^l \left| Y_{lm} \left( \hat{r} \right) \right|^2 = \frac{2l+1}{4\pi}$$

avec cette même idée, l'énergie fonction de r (II.10) peut être généralisée aux situations à couche ouverte comme suit :

$$E = \sum_{nl} N_{nl} \frac{\hbar^2}{2m} \int_0^\infty \left[ \left( \frac{dR_{nl}}{dr} \right)^2 + \frac{l(l+1)}{r^2} R_{nl}^2 \right] dr + \int_0^\infty \left[ -\frac{Ze^2}{r} + \frac{1}{2} \Phi(r) \right] \rho(r) 4\pi r^2 dr + E_{ex} \quad (\text{II.28.a})$$

Avec l'énergie d'échange :

$$E_{ex} = -\frac{1}{4} \sum_{n \ln l'} N_{nl} N_{n'l'} \sum_{\lambda=|l-l'|}^{l+l'} \begin{pmatrix} l & l' & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} I_{nl,n'l'}^\lambda \quad (\text{II.28.b})$$

Dans cette expression, l'intégrale I est définie par :

$$I_{nl,n'l'}^\lambda = e^2 \int_0^\infty dr \int_0^\infty dr' R_{nl}(r) R_{n'l'}(r') \frac{r_\lambda^{\lambda}}{r_{>}^{\lambda+1}} R_{n'l'}(r) R_{nl}(r') \quad (\text{II.29})$$

Où  $r_<$  et  $r_>$  désignent le plus petit et le plus grand de r et r' et les symboles 3-j disparaissent quand  $l+l'+\lambda$  est impair et à part cela possèdent la valeur :

$$\begin{pmatrix} l & l' & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \frac{(-l+l'+\lambda)! (l-l'+\lambda)! (l+l'-\lambda)!}{(l+l'+\lambda+1)!} \times \left[ \frac{p!}{(p-l)! (p-l')! (p-\lambda)!} \right]^2$$

$$\text{où } p = \frac{1}{2}(l+l'+\lambda).$$

En dérivant ces expressions, nous avons utilisé la décomposition de l'interaction de Coulomb et les techniques standards de calcul du moment angulaire [17].

Les équations de Hartree-Fock définissant les fonctions d'ondes radiales optimales sont obtenues à partir des calculs de variations comme dans le cas des atomes à deux (2) électrons.

Les multiplicateurs de Lagrange  $\epsilon_{nl}$  sont introduits pour la normalisation de chaque fonction d'onde ; et, après certains calculs (voir les détails à l'annexe.3), en considérant que E est une fonction de R et qu'elle est stationnaire, on obtient un système d'équations intégro-différentielles de Hartree-Fock moyennées sphériquement:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{r} + \Phi(r) - \epsilon_{nl} \right] R_{nl}(r) = -F_{nl}(r) \quad (\text{II.30a})$$

$$F_{nl}(r) = -\frac{e^2}{2} \sum_{n'l'} N_{n'l'} R_{n'l'}(r) \sum_{\lambda=|l-l'|}^{l+l'} \begin{pmatrix} l & l' & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} J_{nl,n'l'}^\lambda \quad (\text{II.30b})$$

$$J_{nl,n'l'}^\lambda = \frac{1}{r^{\lambda+1}} \int_0^r R_{n'l'}(r') R_{nl}(r') r'^\lambda dr' + r^{\lambda} \int_r^\infty \frac{R_{n'l'}(r') R_{nl}(r')}{r'^{\lambda+1}} dr' \quad (\text{II.30c})$$

On pose  $V^{(n)}(r) = -\frac{Ze^2}{r} + \Phi(r) + F_{nl}(r)$  qui sera le potentiel global d'Hartree-Fock.

Les deux premiers termes dans le système d'équations de Hartree-Fock (II.30a) proviennent de la variation de l'énergie cinétique. Le troisième terme de la variation de l'énergie potentielle.

Le terme suivant, provient de la partie directe de l'interaction électron-électron. Ce terme est le terme d'énergie potentielle présent dans les équations du système à deux électrons.

Les deux termes dans l'expression  $F_{nl}(r)$  proviennent des parties d'échange des interactions biélectroniques. Le premier peut être considéré comme une correction d'échange à l'opérateur énergie potentielle du système à deux électrons.

Le second terme peut être interprété comme un potentiel radial supplémentaire.

L'équation aux valeurs propres (II.30a) peut être considérée comme analogue au système d'équations intégro-différentielles de Hartree-Fock (II.25) pour le problème à deux (2) électrons, excepté que l'énergie d'échange comporte un potentiel de Fock rédigé dans  $F_{nl}(r)$ . Il est facile de montrer que ces deux équations sont équivalentes quant il y a une orbitale unique ( $l = 0$ ).

Il est très utile de noter que les expressions (II.28b, 30b) impliquent que l'énergie d'échange peut être aussi écrite comme suit :

$$E_{ex} = \frac{1}{2} \sum_{nl} N_{nl} \int_0^\infty R_{nl}(r) F_{nl}(r) dr \quad (\text{II.31})$$

Les  $\epsilon_{nl}$ , convenablement ajustés, garantissent que les fonctions radiales de même  $l$  mais de  $n$  différents, sont orthogonales. Ils ont été introduits pour normaliser les solutions et ont cependant une signification physique explicitée par le théorème de Koopmans.

En multipliant les équations intégro-différentielles de Hartree-Fock (II.30a) par  $R_{nl}$  et en intégrant, nous pouvons exprimer la valeur propre monoélectronique comme suit :

$$\epsilon_{nl} = \frac{\hbar^2}{2m} \int_0^\infty \left[ \left( \frac{dR_{nl}}{dr} \right)^2 + \frac{l(l+1)}{r^2} R_{nl}^2 \right] dr + \int_0^\infty \left[ -\frac{Ze^2}{r} + \Phi(r) \right] R_{nl}^2(r) dr + \int_0^\infty R_{nl}(r) F_{nl}(r) dr \quad (\text{II.32})$$

En réarrangeant, on obtient :

$$\epsilon_{nl} = \left[ \frac{\hbar^2}{2m} \int_0^\infty \left( \frac{dR_{nl}}{dr} \right)^2 dr + \frac{l(l+1)}{r^2} \int_0^\infty \frac{Ze^2}{r} R_{nl}^2(r) dr + \int_0^\infty \Phi(r) R_{nl}^2(r) dr + \int_0^\infty R_{nl}(r) F_{nl}(r) dr \right] \quad (\text{II.33})$$

$\epsilon_{nl}$  ≈ énergie nécessaire pour éjecter l'électron  $i \equiv$  énergie de l'électron  $i$ , en présence de tous les autres électrons.

Il faut noter que l'identification de  $\epsilon_{nl}$  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 :**

On aperçoit comme conséquence que l'énergie totale n'est pas égale à  $\sum \epsilon_{nl}$ . Ceci est dû au fait que les  $\epsilon_{nl}$  ne sont pas solutions d'un problème aux valeurs propres.

La somme des  $\epsilon_{nl}$  comprend bien l'énergie cinétique de chaque électron ainsi que son énergie d'interaction avec le noyau. Mais pour ne pas tenir en compte deux fois de l'interaction avec les autres électrons, l'énergie totale est égale à :

$$\sum_i \epsilon_{nl} + \left\langle \Psi \left| \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \right| \Psi \right\rangle \quad (\text{II-34})$$

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

$$\frac{1}{|r_i - r_j|} = \frac{1}{r_>} \sum_0^\infty \left( \frac{r_<}{r_>} \right)^n R_n(\cos \theta), \quad (\text{II-35})$$

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  $r_i$  et  $r_j$ . Les intégrales d'interaction biélectronique comprennent des termes directs et indirects. [18].

• Termes directs

$$\begin{aligned} \left\langle \psi_i \psi_j \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \psi_i \psi_j \right\rangle &= \sum_{k=0}^{\infty} \Re^k(i, j; i, j) \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{m=-k}^k \int d\Omega_i Y_{l_i m_i}^*(\theta_i, \phi_i) Y_{km}^*(\theta_i, \phi_i) Y_{l_i m_i}(\theta_i, \phi_i) \\ &\quad \times \int d\Omega_j Y_{l_j m_j}^*(\theta_j, \phi_j) Y_{km}(\theta_j, \phi_j) Y_{l_j m_j}(\theta_j, \phi_j) \\ &= \sum_k a_k \Re^k(i, j; i, j) \end{aligned}$$

Où les  $\Re^k(i, j; i, j)$  sont des intégrales de Slater, définies de manière générale comme

$$\Re^k(i, j; m, n) = \int \int \frac{r_-^k}{r_>^{k+1}} R_i(r_i) R_j(r_j) R_m(r_i) R_n(r_j) dr_i dr_j$$

Les intégrales radiales sont évaluées en séparant le domaine d'intégration selon la diagonale  $r_1 = r_2$

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

En utilisant l'expression des intégrales de trois harmoniques sphériques [19], on montre que les coefficients  $a_k$  valent

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

Selon les règles de sélection des symboles 3j de Wigner [20], la sommation sur  $k$  est limitée aux valeurs  $0 \leq k \leq 2l_j$ ,  $0 \leq k \leq 2l_i$ ,  $k$  pair : c'est-à-dire  $k = 0, 2, \dots, 2 \times \min(l_i, l_j)$ .

• Termes d'échange

$$\left\langle \psi_i \psi_j \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \psi_j \psi_i \right\rangle = \sum_{k=0} b_k \Re^k(i, j; j, i)$$

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

## CHAPITRE III : RESOLUTION DES EQUATIONS DE HARTREE-FOCK ET PRESENTATION DES RESULTATS

### III-a) Résolution des équations de Hartree-Fock :

La résolution des équations de Hartree-Fock a été faite à l'aide d'un micro ordinateur COMPAQ en procédant par itération successive. On introduit des fonctions d'ondes monoélectroniques  $R_{nl}^{(1)}(r)$  approchées, satisfaisant les conditions limites  $R_{nl}(r) \xrightarrow[r \rightarrow 0]{} r^l$ ,  $R_{nl}(r) \xrightarrow[r \rightarrow \infty]{} 0$  et on calcule le potentiel d'Hartree-Fock  $V^{(1)}(r)$ .

On réinjecte cette expression dans le système que l'on résout, ce qui donne une autre série d'orbitales  $R_{nl}^{(2)}(r)$ , ce qui donne un autre potentiel  $V^{(2)}(r)$  et ainsi de suite.

On reprend la procédure jusqu'à obtenir un potentiel d'Hartree-Fock  $V^{(n)}(r)$  qui est identique au potentiel de l'étape précédente  $V^{(n-1)}(r)$ . Le potentiel obtenu est connu sous le nom de champ "Self-Consistent" [21] (ou auto-cohérent) car les itérations sont continuées jusqu'à ce que le champ électrostatique ressenti par un électron (champ provoqué par les autres électrons dans les autres orbitales) reste stationnaire. [22].

De ce fait, à chaque étape, les équations doivent être résolues numériquement et le résultat final n'est alors que l'ensemble des valeurs numériques de la partie radiale des orbitales de Hartree-Fock (les parties angulaires sont toujours les mêmes, à savoir les vecteurs propres des opérateurs  $L^2$  et  $L_z$ , les  $Y_l^m(\theta, \varphi)$ ).

Les calculs ont été faits ici grâce à un PROGRAMME DE FORTRAN (Voir. annexe.4) dont l'algorithme est décrit comme suit :

Ce programme initialement conçu par Steven E. Koonin et Dawn C. Meredith [23], résout les équations de Hartree-Fock dans son approximation pour les systèmes atomiques ayant des électrons dans les couches 1s, 2s, 2p.

Pour commencer la procédure itérative, les fonctions d'ondes hydrogénées normalisées (SUBROUTINE HYDRGN) et leurs énergies (SUBROUTINE ENERGY) sont calculées. Le théorème du Viriel est utilisé pour déterminer le paramètre variationnel ZSTAR, qui est à tour de rôle utilisé pour calculer les fonctions d'ondes hydrogénés optimales et leurs énergies. Ces fonctions d'ondes servent aussi notre choix initial.

Ensuite pour chaque itération sollicitée les équations aux valeurs propres monoélectroniques (II.30) sont résolues comme les problèmes de la valeur limite inhomogène (SUBROUTINE SNGWFN) en utilisant les énergies monoélectroniques, le potentiel électrostatique et les termes de Fock calculés à partir des fonctions d'ondes précédentes. Les solutions homogènes sont obtenues en utilisant la méthode de Numérov et ces solutions sont ensuite utilisées pour calculer les solutions inhomogènes en utilisant la méthode des fonctions de Green. Il faut s'assurer que les orbitales 2s et 1s sont orthogonales. Quand les itérations sollicitées sont complétées, on peut continuer la procédure ou terminer les calculs.

Le véritable effort est dans le calcul des énergies monoélectroniques (II.32) et l'énergie totale (II.28, 29) pour chaque ensemble des fonctions d'ondes monoélectroniques (SUBROUTINE ENERGY).

Dans le SUBROUTINE SOURCE la densité électronique totale et les termes de Fock (II.30.b, c) sont évalués en utilisant la règle trapézoïdale pour les intégrales ; et les symboles 3j à partir du SUBROUTINE SQR3J.

Le potentiel électrostatique dû aux électrons est calculé dans le SUBROUTINE POISSN où la méthode de Numérov est utilisée pour intégrer l'équation de Poisson (II.20) et le comportement linéaire non désiré est enlevé. Les intégrales d'énergies restantes sont calculées dans le SUBROUTINE ENERGY en utilisant la règle trapézoïdale.

Un ensemble commun des fonctions d'ondes initiales sont les orbitales hydrogénées, données par l'expression (II.21) pour l'état 1s et respectivement pour les états 2s et 2p par :

$$R_{2s}(r) = 2 \left( \frac{Z^*}{2a} \right)^{1/2} \left( 1 - \frac{Z^* r}{2a} \right) \frac{Z^* r}{2a} e^{-Z^* r/2a}, \quad (\text{III-1})$$

$$R_{2p}(r) = \left( \frac{2Z^*}{3a} \right)^{1/2} \left( \frac{Z^* r}{2a} \right)^2 e^{-Z^* r/2a}, \quad (\text{III-2})$$

$Z^*$  : est un paramètre variationnel

$a = \frac{\hbar^2}{2me^2}$  : rayon de Bohr

### **III-b) Présentation des résultats**

Il s'agit en fait maintenant de vérifier la concordance des résultats numériques obtenus par rapport à la réalité physique.

**Tableau 1** : énergies en (Hartree) de l'état fondamental dans les atomes et les ions de charges Z avec  $2 \leq Z \leq 9$  par la méthode de Hartree-Fock.

1Hartree = 27.211396 eV

Numéro Atomique Z	Nombre d'électrons, N					
	2	3	4	5	6	7
2	-2.8584 (a) -2.8988 (b)					
3	-7.2375 (a) -7.2779 (b)	-7.4319 (a) -7.4760 (b)				
4	-13.6107 (a) -13.6529 (c)	-14.2666 (a) -14.3218 (b)	-14.5760 (a) -14.6643 (b)			
5	-21.9848 (a) -22.0289 (c)	-23.3600 (a) -23.4225 (c)	-24.2545 (a) -24.3464 (c)	-24.5191 (a) -24.6514 (c)		
6	-32.3571 (a) -32.4071 (c)	-34.7084 (a) -34.7764 (c)	-36.4400 (a) -36.5356 (c)	-37.2956 (a) -37.4315 (c)	-37.6616 (a) -37.8453 (c)	
7	-44.7341 (a) -44.7892 (c)	-48.3121 (a) -48.3855 (c)	-51.1326 (a) -51.2318 (c)	-52.8289 (a) -52.9635 (c)	-53.8786 (a) -54.0623 (c)	-54.3537 (a) -54.5963 (c)
8	-59.1132 (a) -59.1757 (c)	-63.9891 (a) -64.0664 (c)	-68.3323 (a) -68.4352 (c)	-71.1414 (a) -71.2793 (c)	-73.1090 (a) -73.2965 (c)	-74.3405 (a) -74.5867 (c)
9	-75.4437 (a) -75.5136 (c)	-82.2325 (a) -82.3170 (c)	-87.9879 (a) -88.0912 (c)	-92.1506 (a) -92.2888 (c)	-95.3074 (a) -95.4912 (c)	-97.5451 (a) -97.7932 (c)

Numéro atomique Z	Nombre d'électrons, N	
	8	9
8	-74.7782 (a) -75.0869 (c)	
9	-98.7663 (a) -99.0787 (c)	-99.3514 (a) -99.7189 (c)

(a) > (b, c)

(a) Présents résultats.

(b, c) Valeurs expérimentales: (b) [24]

(c) [25, 26]

Au vu de ces résultats, on peut faire un certain nombre de commentaires :

- On retrouve bien le fait que l'énergie obtenue par la méthode de Hartree-Fock est supérieure à l'énergie expérimentale, du fait que la méthode est une méthode variationnelle.
- Etant donné que le potentiel de Hartree-Fock est un potentiel moyen sur tous les électrons, la méthode doit être d'autant plus valable que le nombre d'électrons est élevé, et c'est ce qui dessine dans le tableau 1.

- Ces résultats très proches des valeurs expérimentales, permettent de comprendre partiellement le spectre des atomes et nous renseignent sur les énergies et donc sur la manière dont ces atomes vont engager des liaisons chimiques entre eux pour constituer des molécules.

## **Conclusion**

Le présent travail est une étude qui a porté sur le calcul par la méthode d'Hartree-Fock des énergies des états fondamentaux et excités dans les systèmes atomiques de charges Z comprises entre 2 et 9 ( $2 \leq Z \leq 9$ ).

Cette étude donne, au vu des valeurs numériques données dans le paragraphe précédent, des résultats extrêmement satisfaisants quant à la position des niveaux d'énergie de l'atome et nous a permis d'obtenir:

- 1- les expressions sur les énergies totales.
- 2- De manipuler et d'utiliser un programme informatique FORTRAN pour le calcul des énergies de certains atomes polyélectroniques.
- 3- De démontrer la possibilité de faire des calculs complexes sur le l'état fondamental dans les atomes et les ions avec des moyens de calculs limités à des ordinateurs de bureaux.
- 4- De comprendre les similitudes des propriétés pour des atomes et ions à priori totalement différents mais situés dans la même colonne et donc ayant une structure électronique similaire.

Nous envisageons dans des travaux à venir, de considérer des fonctions d'ondes plus élaborées qui tiennent compte des effets de l'interaction des configurations dans le calcul des énergies.

## Annexe 1 : Calcul de l'énergie totale E associée à la fonction d'onde $\Psi$ écrite sous forme d'un déterminant de Slater.

La fonction générique de l'approximation de Hartree-Fock est définie comme un déterminant de Slater construit sur des spins orbitaux orthonormés :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_\alpha(x_1) & \psi_\beta(x_1) & \dots & \psi_N(x_1) \\ \psi_\alpha(x_2) & \psi_\beta(x_2) & \dots & \psi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \psi_\alpha(x_N) & \psi_\beta(x_N) & \dots & \psi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (1)$$

L'électron étant un fermion (particule de spin  $1/2$ ), la fonction d'onde  $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$  d'un système atomique à N électrons, où  $x_i \equiv (r_i, \sigma_i)$  dénotent les coordonnées de position et de spin, doit être antisymétrique sous l'échange de n'importe quelle paire de coordonnées  $(x_i, y_i)$ .

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p (-1)^p \psi_\alpha(x_{p_1}) \psi_\beta(x_{p_2}) \dots \psi_N(x_{p_N}) \quad (2)$$

Où les fonctions d'ondes monoélectroniques sont des spin-orbitales de la forme

$$\psi_{nlm_lm_s} = \frac{1}{r} P_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \phi) \chi_{1/2, m_s}(\sigma) \quad (3)$$

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  $(-1)^P = -1$ .

La symétrie d'échange ainsi que la symétrie de l'hamiltonien permet de simplifier l'expression de l'élément de matrice  $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$ . En effet,

- soit  $F$  un opérateur symétrique sous l'échange de coordonnées  $x_i, y_j$ .
- Soient deux ensembles de spin-orbitales  $\{\psi_i\}$  et  $\{\xi_i\}$ , avec  $\langle \psi_i | \xi_i \rangle = 0$  si  $\psi_i \neq \xi_i$ .
- Soient  $\Psi_1$  et  $\Psi_2$  les déterminants de Slater construits sur ces deux ensembles respectivement :

Alors

$$\langle \Psi_1 | F | \Psi_2 \rangle = \frac{1}{N!} \sum_p (-1)^p \left\langle \psi_1(p_1) \psi_2(p_2) \dots \psi_N(p_N) | F | \begin{vmatrix} \xi_1(1) & \xi_2(2) & \dots & \xi_1(N) \\ \xi_1(2) & \vdots & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \xi_1(N) & \xi_2(N) & \dots & \xi_N(N) \end{vmatrix} \right\rangle \quad (4)$$

Pour chaque permutation P, on peut permute de la même manière les lignes du  $\det|\xi_i|$ , pourvu que l'on multiplie le résultat par  $(-1)^P$ .

Si on renomme les variables correspondantes 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 !

$$\text{Ce qui implique que } \langle \Psi_1 | F | \Psi_2 \rangle = \langle \psi_1(1) \psi_2(2) \dots \psi_N(N) | F | \xi_1(p_1) \xi_2(p_2) \dots \xi_N(p_N) \rangle \quad (5)$$

En substituant la forme (2) à  $|\xi_i|$ , on obtient :

$$\langle \Psi_1 | F | \Psi_2 \rangle = \sum_p (-1)^p \langle \psi_1(1) \psi_2(2) \dots \psi_N(N) | F | \xi_1(p_1) \xi_2(p_2) \dots \xi_N(p_N) \rangle \quad (6)$$

Par orthogonalité des spin-orbitales  $\psi_i$  et  $\xi_i$ , il est facile de montrer que

- Si F est constant, alors  $\langle \Psi_1 | F | \Psi_2 \rangle = F$  si  $\psi_i = \xi_i \forall i$

$$\langle \Psi_1 | F | \Psi_2 \rangle = 0 \text{ si } \psi_i \neq \xi_i$$

- Si F représente la somme d'opérateurs monoélectroniques

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

$\langle \Psi_1 | F | \Psi_2 \rangle = 0$  si  $\{\psi_i\}$  et  $\{\xi_i\}$  diffèrent par plus d'une fonction, c'est-à-dire  $\{p_1, p_2, \dots, p_N\}$  ne contribue pas.

$\langle \Psi_1 | F | \Psi_2 \rangle = \langle \psi_j | f_j | \xi_j \rangle$  si  $\psi_i = \xi_i \forall i$  c'est-à-dire  $\{\psi_i\}$  et  $\{\xi_i\}$  ne diffèrent par aucune fonction, seul  $\{p_1, p_2, \dots, p_N\} = \{1, 2, \dots, N\}$  contribue.

$\langle \Psi_1 | F | \Psi_2 \rangle = \langle \psi_j | f_j | \xi_j \rangle$  si  $\psi_i = \xi_i \forall i \neq j$  et  $\psi_i \neq \xi_i$  pour j seul, c'est-à-dire si  $\{\psi_i\}$  et  $\{\xi_i\}$  diffèrent par une seule fonction  $u_j$  et  $\xi_j$

- Si F est une somme d'opérateurs biélectroniques

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

- (a) Si  $\psi_k \neq \xi_k$ ,  $\psi_l \neq \xi_l$  et  $\psi_i = \xi_i \forall i \neq k, l$

$$\langle \Psi_1 | F | \Psi_2 \rangle = \langle \psi_k(k) \psi_l(l) | g_{kl} | \xi_k(k) \xi_l(l) \rangle - \langle \psi_k(l) \psi_l(k) | g_{kl} | \xi_k(l) \xi_l(k) \rangle$$

- (b) Si  $\{\psi_i\}$  et  $\{\xi_i\}$  diffèrent par plus de deux fonctions

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

- (c) Si  $\psi_k \neq \xi_k$  et  $\psi_i = \xi_i \forall i \neq k$

$$\langle \Psi_1 | F | \Psi_2 \rangle = \sum_{i \neq k} \left\{ \langle \psi_i(i) \psi_k(k) | g_{ik} | \xi_i(i) \xi_k(k) \rangle - \langle \psi_i(i) \psi_k(k) | g_{ik} | \xi_i(k) \xi_k(i) \rangle \right\}$$

(d) Si  $\psi_i = \xi_i \forall i$

$$\langle \Psi_1 | F | \Psi_2 \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j < i} \left\{ \langle \psi_i(i) \psi_j(j) | g_{ij} | \xi_i(i) \xi_j(j) \rangle - \langle \psi_i(i) \psi_j(j) | g_{ij} | \xi_i(j) \xi_j(i) \rangle \right\}$$

On obtient finalement

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right| \psi_i \right\rangle + \sum_i \sum_{j < i} \left\{ \psi_i \psi_j \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \psi_i \psi_j \right\rangle - \left\langle \psi_i \psi_j \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \psi_j \psi_i \right\rangle \quad (7)$$

Si on écrit

$$\psi_i = \chi_i(r) |\sigma_i\rangle$$

L'équation se simplifie en

$$\begin{aligned} \langle \Psi | H | \Psi \rangle &= \sum_i \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right| \psi_i \right\rangle + \sum_{i < j} \left\langle \psi_i \psi_j \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \psi_i \psi_j \right\rangle - \sum_{i < j} \delta_{m_{s_i}, m_{s_j}} \left\langle \psi_i \psi_j \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \psi_j \psi_i \right\rangle \\ \langle \Psi | H | \Psi \rangle &= \sum_i \left\langle \chi_i \left| \frac{P^2}{2m} \right| \chi_i \right\rangle + \sum_i \left\langle \chi_i \left| \frac{Z}{r_i} \right| \chi_i \right\rangle + \sum_{i < j} \left\langle \chi_i \chi_j \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \chi_i \chi_j \right\rangle - \sum_{i < j} \delta_{m_{s_i}, m_{s_j}} \left\langle \chi_i \chi_j \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \chi_j \chi_i \right\rangle \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \int \chi_i^*(r_i) \nabla^2 \chi_i(r_i) d^3 r_i + \int -\frac{Z}{r} \sum_i |\chi_i(r_i)|^2 d^3 r_i + \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{|r_i - r_j|} \sum_i |\chi_i(r_i)|^2 |\chi_j(r_j)|^2 d^3 r_i d^3 r_j \\ &\quad - \frac{1}{2} \int \chi_i^*(r_i) \chi_j^*(r_j) \left| \frac{1}{r_i - r_j} \right| \chi_j(r_j) \chi_i(r_i) d^3 r_i d^3 r_j \\ \langle \Psi | H | \Psi \rangle &= -\frac{1}{2} \sum_i^N \int \chi_i^*(r_i) \nabla^2 \chi_i(r_i) d^3 r_i + \int \left[ -\frac{Z}{r} + \underbrace{\frac{1}{2} \int \frac{1}{|r_i - r_j|} |\chi_j(r_j)|^2 d^3 r_j}_{\Phi(r_i)} \right] \underbrace{\sum_i |\chi_i(r_i)|^2 d^3 r_i}_{\rho(r_i)} \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{i < j} \delta_{m_{s_i}, m_{s_j}} \int \chi_i^*(r_i) \chi_j^*(r_j) \left| \frac{1}{r_i - r_j} \right| \chi_j(r_j) \chi_i(r_i) d^3 r_i d^3 r_j \quad (8) \end{aligned}$$

Le facteur  $\frac{1}{2}$  est là pour ne pas compter 2 fois l'interaction au sein d'une même paire puisque chaque électron interagit avec un autre et non pas avec "lui-même".

## Annexe2 : Obtention des équations de Hartree-Fock dans le système à deux électrons.

Considérons le cas particulier d'un système à deux électrons. L'objectif est d'optimiser deux orbitales  $\psi_1$  et  $\psi_2$  de manière à ce que  $\Psi = \psi_1\psi_2$  minimise  $E[\Psi]$ .

On considère d'abord une variation  $\delta\psi_2$  de l'orbitale  $\psi_2$  de sorte que :

$$\delta\Psi = \psi_1\delta\psi_2 \quad (2-1)$$

Or d'après le principe de variation on sait que  $\Psi$  est une fonction propre du spectre discret de  $H$  si et seulement si  $\delta E = 0$  ; c'est-à-dire :

En dénotant  $E[\Psi]$  par  $E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$ , nous avons :

$$\delta E \langle \Psi | \Psi \rangle + E \langle \delta\Psi | \Psi \rangle + E \langle \Psi | \delta\Psi \rangle = \langle \delta\Psi | H | \Psi \rangle + \langle \Psi | H | \delta\Psi \rangle \quad (2-2)$$

$$\text{Si } \delta E = 0 \Rightarrow \langle \delta\Psi | H - E | \Psi \rangle + \langle \Psi | H - E | \delta\Psi \rangle = 0 \quad (2-3)$$

$$\begin{aligned} \text{Cette relation doit être vraie } \forall \delta\Psi, \text{ donc en particulier en remplaçant } \delta\Psi \text{ par } i\delta\Psi, \text{ c'est-à-dire} \\ -i\langle \delta\Psi | H - E | \Psi \rangle + i\langle \Psi | H - E | \delta\Psi \rangle = 0 \end{aligned} \quad (2-4)$$

$$(2-3) + i \times (2-4) \Rightarrow \langle \delta\Psi | H - E | \Psi \rangle = 0 \quad (2-5)$$

$$i \times (2-3) + (2-4) \Rightarrow \langle \Psi | H - E | \delta\Psi \rangle = 0 \quad (2-6)$$

Maintenant en substituant  $\Psi = \psi_1\psi_2$  et l'équation (2-1) dans (2-5) on obtient :

$$\langle \psi_1\delta\psi_2 | H - E | \psi_1\psi_2 \rangle = 0 \quad (2-7)$$

$$\text{D'autre part comme } H = h_1 + h_2 + \frac{1}{r_{12}} \quad (2-8)$$

L'équation (2-7) s'écrit en détail :

$$\int \delta\psi_2^* \left[ \int \psi_1^* \left( h_1 + h_2 + \frac{1}{r_{12}} - E \right) \psi_1 \psi_2 d\nu_1 \right] d\nu_2 = 0 \quad (2-9)$$

Comme  $\delta\psi_2$  est arbitraire, l'expression entre les crochets doit être nulle.

$$\text{En posant } e_1 = \int \psi_1^* h_1 \psi_1 d\nu_1 \quad (2-10)$$

L'équation (2-9) s'écrit sous la forme :

$$\left[ h_2 + \int |\psi_1|^2 \frac{1}{r_{12}} d\nu_1 \right] \psi_2 = (E - e_1) \psi_2 = \epsilon_2 \psi_2 \quad (2-11)$$

Où on a introduit  $\epsilon_2 = E - e_1$

En procédant de manière similaire pour une variation  $\delta\psi_1$  de  $\psi_1$ , on obtient une équation similaire pour  $\psi_1$  :

$$\left[ h_1 + \int |\psi_2|^2 \frac{1}{r_{12}} d\nu_2 \right] \psi_1 = (E - e_2) \psi_1 = \epsilon_1 \psi_1 \quad (2-12)$$

$$\text{L'opérateur } h_i^{SCF} = h_i + \int |\psi_2|^2 \frac{1}{r_{12}} d\nu_2 \quad (2-13)$$

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.

$$\text{En remplaçant le potentiel } V_i(r_i) = \sum_{j \neq i} \int |\psi_j|^2 \frac{1}{r_{ij}} d\nu_j \text{ par } V_i(r_i) = \int V_i(r_i) d\Omega_i = 2\Phi(r) \quad (2-14)$$

La nature sphérique du potentiel (2-14) implique que la partie angulaire des orbitales  $\psi_i(r_i)$  est une harmonique sphérique.

$$\text{En substituant } \psi_i(r_i) = \frac{1}{r_i} R_{n_i l_i}(r_i) Y_{l_i m_i}(\theta_i, \phi_i) \text{ dans } \left[ h_i + \sum_{j \neq i} \int |\psi_j|^2 \frac{1}{r_{ij}} d\nu_j \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (i=1,2)$$

On voit que les fonctions d'ondes radiales  $R_{n_i l_i}(r_i)$  doivent satisfaire des équations différentielles de la forme :

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr_i^2} + \frac{l(l+1)}{2r_i^2} - \frac{Z}{r_i} + V_i(r_i) \right] R_{n_i l_i}(r_i) = \epsilon_{n_i l_i} R_{n_i l_i}(r_i) \quad (2-15)$$

Ainsi pour la couche s  $\Rightarrow l=0$  l'équation (2-15) devient pour le système à deux électrons

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{Ze^2}{r} + \frac{1}{2} \Phi(r) - \epsilon \right] R(r) = 0 \quad (2-16)$$

### Annexe 3 : procédure de l'obtention des équations d'Hartree-Fock dans les systèmes plus complexes.

Pour une fonction d'onde  $\Psi$ , formées de  $N$  spinorbitales  $\psi_i$  et écrite sous forme d'un déterminant de Slater, on a :

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_i \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right| \psi_i \right\rangle + \sum_{i < j} \left\langle \psi_i \psi_j \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \psi_i \psi_j \right\rangle - \sum_{i < j} \delta m_{s_i} m_{s_j} \left\langle \psi_i \psi_j \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \psi_j \psi_i \right\rangle \quad (3-1)$$

On applique à présent le principe variationnel  $\delta \langle \Psi | H | \Psi \rangle = 0$  sous les contraintes d'orthonormalité  $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$

$$\left[ \langle \Psi | H | \Psi \rangle - \sum_{i=1}^N \epsilon_{ii} \{ \langle \psi_i | \psi_j \rangle - 1 \} - \sum_{i=1}^N \sum_{j < i} \delta m_{s_i} m_{s_j} \{ \epsilon_{ij} \langle \psi_i | \psi_j \rangle + \epsilon_{ji} \langle \psi_j | \psi_i \rangle \} \right] = 0 \quad (3-2)$$

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

On considère

$$\sum_{i < j} \left\langle \delta(\psi_i \psi_j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \psi_i \psi_j \right\rangle = \sum_{i < j} \left\langle \delta \psi_i \psi_j \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \psi_i \psi_j \right\rangle + \sum_{i < j} \left\langle \psi_i \delta \psi_j \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \psi_i \psi_j \right\rangle$$

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

$$\sum_{j < i} \left\langle \delta \psi_i \psi_j \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \psi_i \psi_j \right\rangle$$

On obtient donc :

$$\sum_{i < j} \left\langle \delta(\psi_i \psi_j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \psi_i \psi_j \right\rangle = \sum_{i \neq j} \left\langle \delta \psi_i \psi_j \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \psi_i \psi_j \right\rangle$$

De même, on montre que :

$$\begin{aligned} \sum_{i < j} \delta m_{s_i} m_{s_j} \{ \epsilon_{ij} \langle \delta \psi_i | \psi_j \rangle + \epsilon_{ij} \langle \psi_i | \delta \psi_j \rangle + \epsilon_{ji} \langle \delta \psi_j | \psi_i \rangle + \epsilon_{ji} \langle \psi_j | \delta \psi_i \rangle \} \\ = \sum_{i \neq j} \delta m_{s_i} m_{s_j} \{ \epsilon_{ij} \langle \delta \psi_i | \psi_j \rangle + \epsilon_{ij} \langle \psi_i | \delta \psi_j \rangle \} \\ = \sum_{i \neq j} \delta m_{s_i} m_{s_j} \{ \epsilon_{ij} \langle \delta \psi_i | \psi_j \rangle + \epsilon_{ji} \langle \psi_j | \delta \psi_i \rangle \} \\ = \sum_{i \neq j} \delta m_{s_i} m_{s_j} \{ \epsilon_{ij} \langle \delta \psi_i | \psi_j \rangle + \epsilon_{ij}^* \langle \delta \psi_i | \delta \psi_j \rangle^* \} \end{aligned}$$

L'équation (3-2) s'écrit donc sous la forme :

$$\sum_i \left[ \left\langle \delta\psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right| \psi_i \right\rangle + \sum_{j \neq i} \left\{ \left\langle \delta\psi_i \psi_j \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \psi_i \psi_j \right\rangle - \delta m_{s_i} m_{s_j} \left\langle \delta\psi_i \psi_j \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \psi_j \psi_i \right\rangle \right\} \right. \\ \left. - \epsilon_{ii} \langle \delta\psi_i | \psi_i \rangle - \sum_{j \neq i} \delta m_{s_i} m_{s_j} \epsilon_{ij} \langle \delta\psi_i | \psi_j \rangle + \text{complex conjugué} \right] = 0$$

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

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

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

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + \sum_{j \neq i} \int \frac{|\psi_j(j)|^2}{r_{ij}} d\tau_j - \epsilon_i \right] \psi_i(i) - \sum_{j \neq i} \delta m_{s_i} m_{s_j} \int \frac{\psi_j^*(j) \psi_i(j)}{r_{ij}} d\tau_j \psi_j(i) = 0 \quad (3-3)$$

$i, j = 1, 2, \dots, N$

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

$$\int \frac{\psi_j^*(j) \psi_i(j)}{r_{ij}} d\tau_j$$

Celui-ci n'existe pas si on antisymétrise pas la fonction d'onde d'essai  $\Psi$  à priori. Les équations de Hartree-Fock sont des équations intégro-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.

On choisit les spin-orbitales de la forme

$$\psi_{nlm_l m_s}(x) = \frac{1}{r} R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \varphi) \chi_{1/2, m_s}(\sigma) \quad (3-4)$$

Considérons la configuration  $(n_1 l_1)^{\omega_1} (n_2 l_2)^{\omega_2} \dots \dots (n_q l_q)^{\omega_q}$  avec  $\sum_{j=1}^q \omega_j = N$

La fonction déterminantale correspondante contient q fonctions radiales différentes  $R_{n_j l_j}(r)$ , à déterminer sur le critère de minimisation de l'énergie du système et sous les conditions

$$\text{d'orthonormalité } \int_0^\infty R_{nl}(r)R_{n'l'}(r)dr = \delta_{nn'}.$$

En principe, il faudrait optimiser les fonctions radiales pour chaque niveau d'énergie, c'est-à-dire pour chaque terme L.S de la configuration. En pratique, on se contente de minimiser l'énergie moyenne de tous les états de la même configuration

$$E_{moy} = \frac{\sum_b H_{bb}}{n}$$

n : nombre d'états

$H_{bb}$  : 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 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 découpées, l'évaluation de  $E_{moy}$  revient à moyenner sur tous les nombres quantiques magnétiques  $m_{l_i}$  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  $R_{n_j l_j}(r)$  est aussi consistante avec le choix des spin-orbitales (3-4).

Cette procédure conduit à un système d'équations intégro-différentielles de Hartree-Fock moyennées sphériquement

$$\begin{aligned} & \left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l_i(l_i+1)}{r^2} - \frac{2Z}{r} + \sum_{j=1}^q (\omega_j - \delta_{ij}) \int_0^\infty \frac{2}{r} R_{n_j l_j}(r_2) dr_2 - (\omega_i - 1) A_i(r) \right] R_{n_i l_i}(r) \\ & = \in_i R_{n_i l_i}(r) + \sum_{j(j \neq i)=1}^q \omega_j [\delta_{l_i l_j} \in_{ij} + B_{ij}(r)] R_{n_j l_j}(r) \end{aligned} \quad (3-5)$$

$$\text{Avec } A_i(r) = \frac{2l_i + 1}{4l_i + 1} \sum_{k>0} \begin{pmatrix} l_i & k & l_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \int_0^\infty \frac{2r_-^k}{r_-^{k+1}} R_{n_i l_i}^2(r_2) dr_2$$

$$B_{ij}(r) = \frac{1}{2} \sum_k \begin{pmatrix} l_i & k & l_j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \int_0^\infty \frac{2r_-^k}{r_-^{k+1}} R_{n_j l_j}(r_2) R_{n_i l_i}(r_2) dr_2$$





SUBROUTINE HYDRGN (ZSTAR, PSTOR)

c créer les fonctions d'onde hydrogénés pstor avec la charge nucléaire =ZSTAR  
cc

c variables globales:

INCLUDE'PARAM.P3'

c variables d'entrées:

REAL ZSTAR ! charge nucleaire effective

REAL PSTOR (0: MAXSTP, MAXSTT) !fonction radiale

c local variables:

INTEGER IR

REAL RSTAR !rayon à grande echelle

REAL ERSTAR !exponentiel utile

INTEGER STATE

REAL NORM !norme de fonction d'onde

cc

c conserve les parties radiales des fonctions d'ondes hydrogénées

DO 20 IR=0, NR

RSTAR=IR\*DR\*ZSTAR/ABOHR !rayon à grande échelle

ERSTAR=EXP (-RSTAR/2.) !exponentiel utile

IF (NOCC (1).NE.0) PSTOR (IR,1)=RSTAR\*ERSTAR\*\*2

IF (NOCC (2).NE.0) PSTOR (IR,2)=(2-RSTAR)\*RSTAR\*ERSTAR

IF (NOCC (3).NE.0) PSTOR (IR,3)=(RSTAR\*\*2)\*ERSTAR

20 CONTINUE

c normalise la function d'onde

DO 40 STATE=1, NSTATE

IF (NOCC (STATE).NE.0) THEN

NORM=0

DO 30 IR=0,NR

NORM=NORM+PSTOR (IR,STATE)\*\*2

30 CONTINUE

NORM=1./SQRT(NORM\*DR)

DO 35 IR=0,NR

PSTOR (IR, STATE)=PSTOR (IR,STATE)\*NORM

35 CONTINUE

END IF

40 CONTINUE

RETURN

END

cc

SUBROUTINE ENERGY (E, FOCK, RHO, PHI, PSTOR)

c subroutine pour calculer les énergies de l'ensemble des fonctions d'onde (pstor)

c normalisées et aussi calculer les termes de fock, la densité et le potentiel de l'électron  
cc

c variables globales:

INCLUDE'PARAM.P3'

c . variables passées:

REAL PSTOR (0: MAXSTP, MAXSTT) ! fonction d'onde radiale

REAL FOCK (0: MAXSTP, MAXSTT) ! termes de fock

REAL PHI (0: MAXSTP) ! potentiel de l'électron

REAL RHO (0: MAXSTP) !densité

```

      REAL E (MAXSTT+1,8)          !toutes les énergies de tous les états
c variables locales:
      INTEGER STATE
      INTEGER IR
      INTEGER IE          !energie index
      REAL R              !rayon en cours
      REAL LL1             !racine carrée du moment angulaire
      REAL PM, PZ, PZ2     !valeurs pour calculer d(rho)/dr
cccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccc
      CALL SOURCE (PSTOR, FOCK, RHO)   !calculer fock termes et densité
      CALL POISSN (PHI, RHO)         !calculer le potentiel dû charge de l'électron
c
      DO 20 IE=IKEN, ITOT          !zero énergies totales
         E (NSTATE+1, IE)=0
20    CONTINUE
      DO 38 STATE=1, NSTATE
         IF (NOCC (STATE).NE.0) THEN
c
         DO 10 IE=IKEN, ITOT          !zero énergie pour cet état
            E (STATE, IE) = 0
10    CONTINUE
c
      LL1=ANGMOM (STATE)*(ANGMOM (STATE)+1)
      PM=0
      DO 48 IR=1,NR               !integrez les densités d'énergies
         R=IR*DR
         PZ=PSTOR (IR, STATE)
         PZ2=PZ**2
c
         E(STATE,IKEN)=E(STATE,IKEN)+(PZ-PM)**2  !cinétique
         E(STATE,ICEN)=E(STATE,ICEN)+PZ2*LL1/R**2  !centrifuge
         E(STATE,IVEN)=E(STATE,IVEN)-PZ2/R           !electron-noyau
         E(STATE,IVEE)=E(STATE,IVEE)+PHI(IR)*PZ2      !electron-electron
         E(STATE,IVEX)=E(STATE,IVEX)+FOCK(IR,STATE)*PZ  !échange
c
         PM=PZ
48    CONTINUE
c
      mettre dans les facteurs constants
      E(STATE,IKEN)=E(STATE,IKEN)*HBARM/(2*DR)
      E(STATE,ICEN)=E(STATE,ICEN)*DR*HBARM/2
      E(STATE,IVEN)=E(STATE,IVEN)*ZCHARG*DR
      E (STATE, IVEE) = E (STATE, IVEE)*DR
      E (STATE, IVEX) = E (STATE, IVEX)*DR
c
      calculer les totaux pour cet état
      E(STATE,IKTOT)=E(STATE,IKEN)+E(STATE,ICEN)
      E(STATE,IVTOT)=E(STATE,IVEN)+E(STATE,IVEE)+E(STATE,IVEX)
      E(STATE,ITOT)=E(STATE,IVTOT)+E(STATE,IKTOT)
c
      ajout de la contribution de cet état à l'énergie totale
      DO 30 IE=IKEN,IVEX
         E(NSTATE+1,IE)=E(NSTATE+1,IE)+E(STATE,IE)*NOCC(STATE)

```





```

INCLUDE'PARAM.P3'
c variables passées:
  REAL PHI(0:MAXSTP)      !electron potentiel (output)
  REAL RHO(0:MAXSTP)       !densité (input)
c variables locales:
  REAL CON                 ! constante utile
  INTEGER IR
  REAL M                   !comportement linéaire à enlever
  REAL R                   !rayon
  REAL SM,SP,SZ            !source termes
  REAL SUM                 ! charge totale
cccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccc
  SUM=0                  ! la densité quadrature à avoir
  DO 19 IR=1, NR          !valeur initiale pour phi(1)
    SUM=SUM+RHO (IR)/REAL (IR)
19  CONTINUE
c
  CON=DR**2/12             ! valeurs initiales l'intégrale externe
  SUM=0
  SZ=-CHARGE*RHO (1)/DR
  PHI (0) = 0
  PHI (1) = SUM*CHARGE*DR
c
  DO 29 IR=1,NR-1          ! algorithme de numerov
    SP=-CHARGE*RHO(IR+1)/((IR+1)*DR)
    PHI(IR+1)=2*PHI(IR)-PHI(IR-1)+CON*(10*SZ+SP+SM)
    SM=SZ
    SZ=SP
29  CONTINUE
c
  M=(PHI(NR)-PHI(NR-10))/(10*DR)  !enlèvement du comportement linéaire
  DO 39 IR=1, NR
    R=IR*DR
    PHI (IR) =PHI (IR)/R-M        !facteur de 1/r pour un potentiel vrai
39  CONTINUE
c
  RETURN
  END
cccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccc
  SUBROUTINE SNGWFN (STATE, E, PSTOR, FOCK, PHI)
c subroutine pour résoudre la fonction d'onde individuelle comme un problème de la
c valeur limite inhomogène pour un état donné, énergie e, terme de fock et (phi)
cccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccc
c variables globales:
  INCLUDE'PARAM.P3'
c variables passées:
  INTEGER STATE              !qui est l'état singulier (input)
  REAL E                     !énergie singulière (input)
  REAL FOCK (0:MAXSTP,MAXSTT) !fock termes (input)
  REAL PHI(0:MAXSTP)          !electron potentiel (input)

```



```

TERM=-PSIOUT(IR)*FOCK(IR,STATE)/2
SUM=SUM+TERM
PSTOR(IR,STATE)=PSIIN(IR)*SUM*DR
SUM=SUM+TERM
69 CONTINUE
c
SUM=0          !intégrale interne solution la solution de green
DO 79 IR=NR,1,-1
TERM=-PSIIN(IR)*FOCK(IR,STATE)/2
SUM=SUM+TERM
PSTOR(IR,STATE)=(PSTOR(IR,STATE)+PSIOUT(IR)*SUM*DR)/WRON
SUM=SUM+TERM
79 CONTINUE
c
IF(STATE.EQ.2)THEN      !conserve 1s and 2s orthogonales
SUM=0
DO 89 IR=1,NR
SUM=SUM+PSTOR(IR,1)*PSTOR(IR,2)
89 CONTINUE
SUM=SUM*DR
DO 99 IR=1,NR
PSTOR(IR,2)=PSTOR(IR,2)-SUM*PSTOR(IR,1)
99 CONTINUE
END IF
c
NORM=0          !normalise la solution
DO 18 IR=1,NR
NORM=NORM+PSTOR(IR,STATE)**2
18 CONTINUE
NORM=1/SQRT(NORM*DR)
DO 28 IR=1,NR
PSTOR(IR,STATE)=PSTOR(IR,STATE)*NORM
28 CONTINUE
c
RETURN
END
cccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccc
SUBROUTINE SQR3J(L1,L2,LAM,THREEJ)
c subroutine pour calculer la racine carrée des coefficients 3-j dans l'énergie d'échange
cccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccc
c variables globales:
INCLUDE'PARAM.P3'
c variables passées:
INTEGER L1,L2,LAM      !moment angulaire
REAL THREEJ            !coefficient 3-j
c variables locales:
REAL DELTA             ! terme intermédiaire pour le calcul de 3j
INTEGER IMAX,P         !combinaison utile du moment angulaire
cccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccc
IMAX=L1+L2+LAM+1      !combinaison utile

```



```

ID(2)='2S'
ID(3)='2P'
ID(4)=TOTAL'

c
FACTRL(0)=1      !factoriels
DO 10 I=1,10
    FACTRL(I)=I*FACTRL(I-1)
10 CONTINUE
c setup tableaux menu
CALL MENU      !établir la partie constante menu
c
MTYPE(13)=FLOAT
MPRMPT(13)='ENTER NUCLEAR CHARGE'
MTAG(13)='NUCLEAR CHARGE'
MLOLIM(13)=1.
MHILIM(13)=20.
MREALS(13)=6.

c
MTYPE(14)=NUM
MPRMPT(14)='ENTER NUMBER OF ELECTRONS IN THE 1S STATE'
MTAG(14)='OCCUPATION OF 1S STATE'
MLOLIM(14)=0.
MHILIM(14)=2.
MINTS(14)=2.

c
MTYPE(15)=NUM
MPRMPT(15)='ENTER NUMBER OF ELECTRONS IN THE 2S STATE'
MTAG(15)='OCCUPATION OF 2S STATE'
MLOLIM(15)=0.
MHILIM(15)=2.
MINTS(15)=2.

c
MTYPE(16)=NUM
MPRMPT(16)='ENTER NUMBER OF ELECTRONS IN THE 2P STATE'
MTAG(16)='OCCUPATION OF 2P STATE'
MLOLIM(16)=0.
MHILIM(16)=6.
MINTS(16)=2.

c
MTYPE(17)=SKIP
MREALS(17)=35.

c
MTYPE(38)=FLOAT
MPRMPT(38)='ENTER RADIAL STEP SIZE(ANGSTROMS)'
MTAG(38)='RADIAL STEP SIZE (ANGSTROMS)'
MLOLIM(38)=.0001
MHILIM(38)=.5
MREALS(38)=.01

c
MTYPE(39)=FLOAT

```









35 FORMAT (2X, A5, 3X, I2, 1X, 6(1X,F9,.3))

c

```
IF (MUNIT.EQ.0UNIT) NLINES=NLINES+DELIN  
RETURN  
END
```

cc

cc

c param.p3

REAL MIX	!fraction de l'ancienne densité à combiner dedans	
INTEGER NSTATE	!nombre total des états dans le calcul	
REAL HBARM	!hbar**2/mass d'un electron	
REAL CHARGE	!racine carrée de la charge de l'électron	
REAL ABOHR	! rayon de bohr	
INTEGER FACTRL	!collection des factoriels	
INTEGER ANGMOM	!moment angulaire de chaque état	
CHARACTER*5 ID	!état d'identification	
REAL Z	!nombre de protons dans le noyau	
INTEGER NOCC	!occupation de chaque état	
REAL DR	!dimension du pas radial	
REAL RMAX	!rayon exterieur de la structure	
INTEGER NITER	!nombre d'itération	
REAL ZCHARG	! charge nucléaire	
INTEGER NR	!nombre de pas radial	
INTEGER MAXSTT	!nombre maximum des états permis	
INTEGER IKEN,ICEN,IVEN,IVEE,IVEX	!indice des types d'énergies	
INTEGER IKTOT,IVTOT,ITOT	!indice des énergies totales	
INTEGER MAXSTP	!taille maximale des données collectionnées	

c

```
PARAMETER (IKEN=1)  
PARAMETER (ICEN=2)  
PARAMETER (IVEN=3)  
PARAMETER (IVEE=4)  
PARAMETER (IVEX=5)  
PARAMETER (IKTOT=6)  
PARAMETER (IVTOT=7)  
PARAMETER (ITOT=8)  
PARAMETER (MAXSTT=3)  
PARAMETER (MAXSTP=1000)
```

c

DIMENSION FACTRL (0:10), ANGMOM (MAXSTT), NOCC(MAXSTT+1),  
ID(MAXSTT+1)

c

```
COMMON/CONST/MIX,NSTATE, HBARM,CHARGE,ABOHR, FACTRL, ANGMOM  
COMMON/PPARAM/Z, NOCC  
COMMON/NPARAM/DR, RMAX, NITER  
COMMON/PCALC/ZCHARG, NR  
COMMON/NAMES/ID
```

cc

cc



1 MREALS (100), MLOLIM (100), MHILIM (100)  
COMMON/CMVARS/MPRMPT (100), MTAG (100), MSTRNG (10)  
cc  
cc  
c **io.all**

c parametres dependant de l'environnement

INTEGER IUNIT	!nombre unite pour la donnée à partir de l'écran
INTEGER OUNIT	! nombre unite pour la sortie à l'écran
INTEGER TUNIT	! nombre unite de la restriction du texte
INTEGER DUNIT	! nombre unite de la donnée à partir du fichier
INTEGER TRMLIN	!nombre de lignes sur l'écran terminal
INTEGER TRMWID	!largeur de l'écran terminal

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] : Hartree, D. R. Proc. Cambridge Philos. 1928, 24, 89. (b) Hartree, D. R. Proc. Cambridge Philos. 1928, 24, 426.
- [2] : Pauli, W. Phys. Rev. 1940, 58, 719.
- [3] : D. A. McQuarrie, J. D. Simon, chimie physique Approche moléculaire, Dunod, France, 293- 311, (2000).
- [4] : Schrödinger, E. Ann. Phys. 1926, 79, 361. (b) Schrödinger, E. Ann. Phys. 1926, 79, 489.
- [5] : Méthods of molecular quantum mechanics, R. McWeeny et B. T. Sutcliffe, Academic Press, 1976.
- [6] : Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes, J.-L. Rivail, InterEditions / CNRS Editions, 1994.
- [7] : Modern quantum chemistry, A. Szabo et N. S. Ostlund, Dover, 1996.
- [8] : Introduction to computational chemistry, F. Jensen, John Wiley & Sons, 1999.
- [9] : Simple theorems, proofs, and derivations in quantum chemistry, I. Mayer, Kluver Academics / Plenum Publishers, 2003.
- [10] : "Mécanique Quantique II", Cohen-Tannoudji, Diu, Laloë, Herman éditeur, p 1404 à 1411.
- [11] : Hirst, D. M. A Computational Approach to Chemistry, Blackwell Scientific Publificateurs, John P. Simons Ed. 1990.
- [12] : J. C. Slater, Phys. Rev. 1929, 34, 1293.
- [13a] : Slater, J. C. Phys. Rev. 1930, 48, 35.
- [13b] : Slater, J. C. Adv. Quantum Chem. 1972, 6, 1.
- [14] : Albert Méssiah Mécanique quantique, 2 volumes, Dunod (1959). Réédité en 1995.
- [15] : Fock, V. Z. Phys. 1930, 61, 126.
- [16] : Slater, J. C. Phys. Rev. 1930, 36, 57.
- [17] : D. M Brink and G. R. Satchler, Angular Momentum, second Edition (Clarendon Press, Oxford, 1968).
- [18] : I. I. SOBELMAN " INTRODUCTION TO THE THEORY OF ATOMIC SPECTRA ". Vol. 40. (Academy of Sciences of the USSR, P. N. Lebedev Physical Institute Leninsky Propect 53, Moscou, USSR.
- [19] : L. LANDAU, E. LIFCHITZ, physique théorique tome 3, remaniée et complétée avec la participation de L. PITAYEVSKI, p 746 (1975).

- [20] : [http://perso.Univ-rennes1.fr/mariko.dunseath-terao/note\\_atoms.pdf](http://perso.Univ-rennes1.fr/mariko.dunseath-terao/note_atoms.pdf).
- [21] : J. A. Pople J. S. Binkley, J. Quant. Chem. Sump, 10, 1, (1976).
- [22] : A. Scemama, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, France, (2000).
- [23] : COMPUTATIONAL PHYSICS (FORTRAN VERSION), Addison-Wesley Publishing Company, Copyright 1989, p.435-453.
- [24]: Arnaud P Cours de chimie physique 3eme ED (Paris: Dunod, 1993) ch.11, p.88.
- [25] : M. Weissbluth, Atoms and Molecules (Academic Press, New York, 1971).
- [26] : Radzig A A and Smirnov M B Reference Data on Atoms, Molecules and Ions (Berlin : Springer) Moore E C 1971, Atomic Energy levels (Natl. Stand. Ref. Data Ser. Natl. Bur. Stand. No.35, U.S. GPO, Washington, DC, 1985)