

République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed El Bachir Elibrahimi – Bordj Bou Arreridj
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département Sciences de la Matière

جامعة محمد البشير الإبراهيمي « برج بوعرييرج »
كلية العلوم والتكنولوجيا
قسم علوم المادة



Mémoire de fin d'études

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME DE : Master II

Filière : Physique
Option : Physique des Matériaux

THÈME :

**Solutions des équations Hartree-Fock sur
une base gaussienne pour la molécule
d'hydrogène**

Préparé par : AYAD Moufida

Devant le jury :

Président :	Benchiheb	Nadjet	MCB	Université de BBA
Co-encadreur :	GRAR	Nabila	MCA	Université de BBA
Examineur :	Benthabet	Abdelwahab	Pr	Université de BBA
Examineur :	Lebga	Noudjoud	MCB	Université de BBA

Année Universitaire 2018-2019

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Remerciements

Je tiens à remercier mon encadreur M. GRAR Nbila, Maître de conférences à l'université de Bordj Bou Arréridj, de m'avoir proposé le sujet de ce mémoire. Je le remercie aussi pour ses précieux conseils à propos mon travail.

Mes remerciements vont également à Monsieur Kahoul Abd El Halim, Professeur à l'université de Bordj Bou Arréridj, pour ses orientations .

Mes remerciements sont adressés également à tous les enseignants du département des Sciences de la matière (SM).

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à mes chers parents, mes frères et mes sœurs ainsi que mon mari qui m'a toujours encouragé.

Je ne pourrais aussi oublier mes amies et mes collègues et toute la famille, ainsi que tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Ayad Moufida

Sommaire

Introduction générale

Chapitre I : Les systèmes à plusieurs particules : fondements théoriques

I.1. Introduction

I.2. Propriétés des systèmes à plusieurs particules Erreur ! Signet non défini.

I.2.1.-Systèmes de particules identiques et notion d'indiscernabilité : Erreur ! Signet non défini.

I.2.2. L'Equation de Schrödinger..... Erreur ! Signet non défini.

I.2.3.L'Hamiltonien Erreur ! Signet non défini.

I.3. La Fonction d'Onde..... Erreur ! Signet non défini.

I.3.1. Le Principe d'Exclusion de Pauli : Erreur ! Signet non défini.

I.3.2. Symétrie de la fonction d'onde Erreur ! Signet non défini.

I.3.3. Le déterminant de Slater : Erreur ! Signet non défini.

I.4. Seconde quantification Erreur ! Signet non défini.

I.4.1. Expression des opérateurs à un corps en 2nd quantification Erreur ! Signet non défini.

I.4.2. Expression des opérateurs à deux corps en 2nd quantification..... Erreur ! Signet non défini.

I.5. L'approximation Hartree-Fock Erreur ! Signet non défini.

I.5.1.L'approximation de Hartree : Erreur ! Signet non défini.

I.5.2. Méthode de Hartree-Fock : Erreur ! Signet non défini.

I.5.3. Principe variationnel..... Erreur ! Signet non défini.

I.5.4. Procédé de minimisation..... Erreur ! Signet non défini.

I.5.5. Méthode d'auto – cohérence Erreur ! Signet non défini.

I.6 . Notions de base pour la résolution hartree- fock : Erreur ! Signet non défini.

I.6.1-Orbitale de type Slater (STO) Erreur ! Signet non défini.

I.6.2-Orbitale de type Gaussienne (GTO)..... Erreur ! Signet non défini.

I.7. Au de là de l'approche Hartree-Fock : Erreur ! Signet non défini.

I.7.1. Formulation de la Corrélation Electronique..... Erreur ! Signet non défini.

I.7. 2. Les méthodes post Hartree-Fock Erreur ! Signet non défini.

I.7.2.1. Approche Perturbative de Moller – Plesset..... Erreur ! Signet non défini.

I.7.2.3.Les Méthodes multi-Configurationnelles..... Erreur ! Signet non défini.

REFERENCE CHAPITRE I Erreur ! Signet non défini.

Chapitre II : les systèmes atomique et moléculaire

II.1- Introduction..... Erreur ! Signet non défini.

II .2. L'atome d'hydrogène : Erreur ! Signet non défini.

Sommaire

II.2.1. Solution analytique de l'équation de Schrödinger:	Erreur ! Signet non défini.
II.2.3. Formulation numérique	Erreur ! Signet non défini.
II.2-l'atome d'hélium	Erreur ! Signet non défini.
II.2.1-Modélisation de l'équation Hartree-Fock pour l'atome d'hélium.....	Erreur ! Signet non défini.
II.2.2 . Résolution du cas de l'hélium en utilisant la méthode des perturbations	Erreur ! Signet non défini.
II.3. La molécule d'hydrogène :.....	Erreur ! Signet non défini.
REFERENCE CHAPITRE II :	30

Chapitre III : Etude pratique par la méthode Hartree-fock de la molécule d'hydrogène

III.1. Introduction.....	Erreur ! Signet non défini.
III.2.Approximation adiabatique de Born – Oppenheimer.....	Erreur ! Signet non défini.
III.3. Traitement par HF du cas de molécule d'hydrogène (cas de H2)	Erreur ! Signet non défini.
III.3.1. Calcul des intégrales :	Erreur ! Signet non défini.
III.3.2.Implémentation du programme	Erreur ! Signet non défini.
III.3.3.caractéristique du programme établi	Erreur ! Signet non défini.
III.3.4.Performances du programme.....	Erreur ! Signet non défini.
REFERENCE CHAPITRE III :	41
Conclusion Générale :	43

ANNEXES

Résumé

Introduction générale

Introduction générale

L'étude et la caractérisation de la matière dans sa globalité et les matériaux tout particulièrement ont occupé et occupent toujours une place très importante dans les études qui sont entreprises en physique. Ceci a été d'autant plus simplifié par l'évènement de techniques de calcul et d'approximation qui ont permis de surmonter beaucoup d'obstacles dans ce domaine là. En effet des approximations dites champs moyen restent toujours d'actualité. La méthode Hartree Fock qui est une approximation basée sur la technique d'auto-cohérence a permis d'étudier beaucoup de système physique. Malgré l'introduction de techniques plus robustes telle que la DFT (density functionell theory), l'approche Hartree-Fock reste toujours utilisée.

Ce travail s'inscrit dans un projet assez général pour l'implémentation numérique de la méthode Hartree-fock pour un nombre de systèmes physiques simples. En effet l'atome d'hélium à été déjà étudié dans le cadre d'un projet de master ultérieur, où un programme écrit en fortran à été mis en place et dont les performances ont été évaluées.

On se propose dans le cadre de ce mémoire d'établir un travail similaire pour le cas de la molécule d'hydrogène. L'accent sera mis sur l'utilisation de l'approximation Born Oppenheimer pour la séparation des mouvements nucléaire du mouvement électronique ainsi que le choix d'une base gaussienne adéquate.

Ce mémoire sera organisé en trois chapitres.

-Un premier chapitre où on rappellera l'essentiel des fondements théorique pour traiter les systèmes à plusieurs particules. Une attention particulière sera accordée à la méthode HF.

-Un deuxième chapitre portera sur la résolution de l'équation de Schrödinger pour les cas de l'atome d'hydrogène, l'atome d'hélium et la molécule d'hydrogène. On montera que la complexité sera d'autant plus grande en passant d'un système à un autre.

- Un troisième chapitre où les détails numériques pour l'implémentation du programme de calcul pour le cas de H_2 seront présentés. On terminera ce chapitre par donner une évaluation du programme établi.

Chapitre I :
**Les systèmes à plusieurs
particules : fondements
théoriques**

I.1. Introduction

Les fondements de la mécanique quantique sont apparus et se sont beaucoup développés dans les années vingt grâce à des scientifiques comme Bohr, Schrödinger, Born, Oppenheimer, Hartree ou encore Slater. En 1930, Hartree et Fock développèrent la méthode du champ auto cohérent qui permit d'effectuer les premiers calculs ab initio sur des systèmes diatomiques. [1,2]. Ces progrès ont été à la base de plusieurs approches de modélisation telles que la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) ainsi qu'un ensemble plus élaborées de méthodes. Les aspects numériques et calculatoires ont aussi connu un progrès potentiel et cela fut possible grâce à l'évolution informatique.

I.2. Propriétés des systèmes à plusieurs particules

I.2.1.-Systèmes de particules identiques et notion d'indiscernabilité :

En mécanique quantique les systèmes sont décrits en utilisant l'équation de Schrödinger. Pour le cas dépendant du temps cette équation est donnée par :

$$H|\psi\rangle = \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle \quad (I.1)$$

Pour le cas stationnaire cette équation devient :

$$|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (I.2)$$

Cette équation est résolue simplement dans le cas où le système est formé par une seule particule c.à.d que la fonction d'onde ne dépend que des coordonnées espace et du spin d'une seule particule. Dans le cas où le système est formé de plusieurs particules, on a la fonction d'onde totale du système qui sera donnée par :

$$\psi(x_1, x_2, x_3 \dots) \quad (I.3)$$

Où les x_i représentent les coordonnées espace et spin de l'ensemble des particules formant le système. S'il existe un moyen quelconque de différencier les particules alors le problème se réduit à la résolution de l'équation de Schrödinger pour chaque particule. Seulement les problèmes d'intérêt en physique sont ceux où les particules sont complètement identiques. Sachant qu'en mécanique quantique deux particules identiques sont indiscernables : il n'y a aucun moyen de repérer la trajectoire de chaque particule vu que la notion de trajectoire n'existe qu'en mécanique classique. Cela induit qu'inter changer la position de deux particules ne change en rien la mesure qu'on peut faire sur le système [1].

I.2.2. L'Equation de Schrödinger

Dans cette section nous considérerons l'équation de Schrödinger indépendante du temps. L'équation de Schrödinger a été formulée au début du XXe siècle alors que De Broglie proposait d'appliquer la dualité onde – particule à toutes les particules y compris les électrons. Ainsi, à toute particule d'énergie E et ayant pour moment P , est associé une fréquence ν et une longueur d'onde λ suivant la relation :

$$E = h \nu \quad (\text{I.4})$$

$$P = h / \lambda$$

Dans les deux expressions ci-dessus, la lettre h désigne la constante de Planck. L'équation de Schrödinger établie en 1925, est une équation fonctionnelle dont l'inconnue est une fonction, La fonction d'onde peut être divisée en deux termes liés au temps et à la position :

$$U(x, t) = \psi(x) f(t) \quad (\text{I.5})$$

$\psi(x)$ désignant la fonction d'onde dépendant uniquement de la position. En introduisant $u(x, t)$ dans l'équation d'onde classique :

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \quad (\text{I.6})$$

v étant la vitesse de propagation de l'onde

Et en considérant $f(t)$ simplement comme une solution standard ($e^{i\omega t}$) on obtient :

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = -\frac{\omega^2}{v^2} \psi(x) \quad (\text{I.7})$$

Nous avons une équation différentielle ordinaire décrivant l'amplitude spatiale de la matière comme une onde en fonction de la position de la particule. L'énergie de cette particule est simplement la somme des termes cinétique et potentiel :

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x) \quad (\text{I.8})$$

Chapitre I Les systèmes à plusieurs particules : fondements théoriques

En utilisant l'expression de P de l'équation. (1) dans (5), avec $w = 2\pi\nu$ et $v\lambda = v$ puis en réintroduisant dans (4) on potentiel :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + v(x) \psi(x) = E \psi(x) \quad (I.9)$$

Cette équation connue comme l'équation de Schrödinger indépendante du temps donne une description complète du système. C'est l'équation d'onde de l'électron. E décrivant l'énergie totale des électrons, les deux premiers termes sont les opérateurs cinétiques et potentiels que l'on inclus dans l'opérateur Hamiltonien : H, agissant sur la fonction d'onde ψ . Et on écrit :

$$H \psi(x) = E \psi(x) \quad (I.10)$$

L'équation de Schrödinger donne, comme pour un photon, les énergies quantifiées de l'électron dans un system donné et donc la forme de l'équation d'onde et son évolution dans l'espace tel que d'autres propriétés puissent être calculées. Ainsi pour obtenir l'information sur un système on définit l'opérateur Hamiltonien et on résous l'équation de Schrödinger pour connaitre en détails la fonction d'onde et l'énergie correspondante (fig I.1).

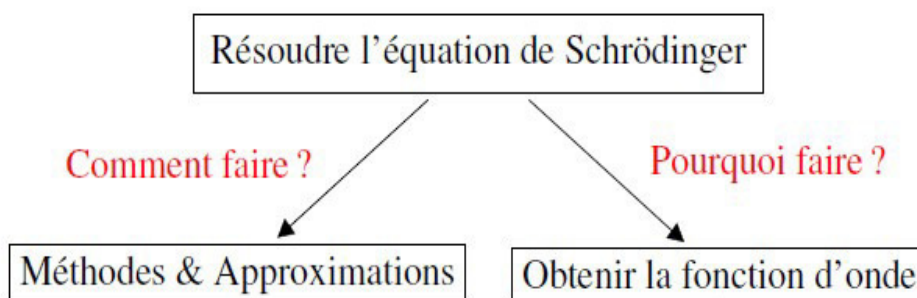


Figure 1 : Voies de la résolution de l'équation de Schrödinger

I.2.3.L'Hamiltonien

Un opérateur est défini comme une action qui transforme une fonction en une autre. L'opérateur Hamiltonien pour un système à trois dimensions prend la forme :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(x) \quad (I.11)$$

L'Hamiltonien est un opérateur Hermitien associant des valeurs propres réelles à l'énergie. Pour un système moléculaire le Hamiltonien prend en compte l'ensemble des composantes du système. Considérons par exemple une molécule à N noyaux de masse M_A , de charge $+Z_A .e$ et de position R_A ;

Chapitre I Les systèmes à plusieurs particules : fondements théoriques

et à n électrons de masse m_e , charge $-e$ et de position r_i . Séparons l'Hamiltonien en ses contributions cinétique et potentielle :

$$\hat{H} = \check{T}_N + V_{NN} + T_e + V_{ee} + V_{Ne} \quad (\text{I.12})$$

Avec :

\hat{H} : Hamiltonien totale d'une molécule comportant N noyaux et n électrons. Il est défini par la somme de cinq termes (terme cinétique des électrons, terme cinétique des noyaux, terme de répulsion entre électrons, terme de répulsion entre noyaux, et le terme d'attraction électrons -noyaux).

- \check{T}_N énergie cinétique des noyaux
- T_e énergie cinétique des électrons
- V_{NN} interaction noyaux – noyaux
- V_{Ne} interaction noyaux –électrons
- V_{ee} interaction électrons –électrons

I.3. La Fonction d'Onde

La résolution de l'équation de Schrödinger pour l'atome de hydrogène montre qu'il existe une infinité de solutions, la symétrie sphérique du potentiel permet à chacune des solutions $\psi(r, \theta, \varphi)$ soit factorisable en un produit d'une fonction ne dépendant que de r et d'une fonction dépendant de θ et de φ :

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi) \quad (\text{I.13})$$

La fonction $R(r)$ est qualifiée de fonction partie radiale, $Y(\theta, \varphi)$ est appelée fonction partie angulaire [5]. Lors de la résolution de l'équation apparaissent trois nombres entiers (notés n, l, m) qui caractérisent la solution envisagée, il s'agit de nombres quantiques. La fonction Y appelée harmonique sphérique est une fonction caractérisée par la donnée des deux nombres m et l sous la forme :

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} p_{l,m}(\cos\theta) \quad (\text{I.14})$$

Où $p_{l,m}(\cos\theta)$ sont les fonctions associées de Legendre.

Tandis que la fonction R est caractérisée par la donnée du nombre l et du nombre n , sous la forme :

$$R_{n,l}(r) = P_{n,l}^{n-1}(r) e^{\frac{-r}{na_0}} \quad (\text{I.15})$$

Où $p(r)$ est un polynôme de Laguerre de degré $n-l$.

Chapitre I Les systèmes à plusieurs particules : fondements théoriques

D'où la fonction d'onde $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = Y_{l,m}(\theta, \varphi) \cdot R_{n,l}(r)$ décrivant le comportement de l'électron.

I.3.1. Le Principe d'Exclusion de Pauli :

En 1925, Wolfgang Pauli [2] a proposé un principe dérivé directement du principe d'antisymétrie, selon lequel une conséquence importante est que deux électrons de spin parallèle ne peuvent pas occuper la même position.

La fonction d'onde ne dépend pas seulement des coordonnées d'espace des électrons mais aussi de leur spin. Pour un système à N électrons la fonction d'onde s'écrit $\psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$. La fonction d'onde doit respecter une condition particulière due au principe de Pauli spécifiant que "deux électrons de même spin ne peuvent pas occuper la même position", c-à-d que si les nombres quantiques n, l, m sont les mêmes, le spin doit être différent. Ainsi les électrons étant des particules identiques l'échange de la position de deux électrons (de $\psi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N)$ à $\psi(x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_N)$) ne doit pas changer l'état du système. Donc la densité de probabilité exprimée par la norme de la fonction au carré, reste la même :

$$\psi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N) \psi^*(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N) = \psi(x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_N) \psi^*(x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_N)$$

ψ est donc défini au signe près. $\psi = \pm \psi$. De part les propriétés des électrons, la fonction d'onde est anti-symétrique par rapport à l'échange de deux électrons.

I.3.2. Symétrie de la fonction d'onde

La propriété de symétrie ou d'antisymétrie des fonctions d'onde se généralise à tous les systèmes formés d'un nombre arbitraire de particules identiques. Des particules pour lesquelles les vecteurs d'état sont complètement symétriques sont appelées des « bosons » et elles obéissent à la statistique de Bose-Einstein. Lorsque les vecteurs d'état sont complètement antisymétriques, les particules sont appelées des « fermions » et elles obéissent à la statistique de Fermi-Dirac.

Toutes les particules quantiques actuellement connues se classent dans l'une de ces deux catégories et elles vérifient la propriété expérimentale suivante: les bosons sont des particules de spin entier alors que les fermions ont un spin demi-entier.

De manière générale, dans le cas de N particules identiques, tous les systèmes de particules indiscernables ont une fonction d'onde qui doit être soit complètement symétrique, soit complètement antisymétrique :

- Pour des fermions : $\psi(x_1, x_2, x_3, \dots) = -\psi(x_1, x_2, x_3, \dots)$
- Pour des bosons : $\psi(x_1, x_2, x_3, \dots) = \psi(x_1, x_2, x_3, \dots)$

Pour les fermions, une manière pratique de tenir compte de cette symétrie est de mettre la fonction sous la forme d'un déterminant de Slater[3].

I.3.3. Le déterminant de Slater :

Les fonctions de type Hartree ne sont pas physiquement acceptables pour approcher les solutions de l'équation de Schrödinger d'un système à plusieurs électrons. En effet ce type de fonctions est symétrique par rapport à la permutation des deux électrons.

En 1928 J.C.Slater [4] a postulé qu'une fonction répondant au principe de Pauli est constituée par une combinaison linéaire de produits de Hartree. Les spin-orbitales sont les mêmes mais les produit différents par l'occupation des électrons. Considérons un système à plusieurs électrons dans lequel les électrons n'interagissent pas entre eux. L'Hamiltonien dans ce cas est donc la somme des Hamiltoniens mono-électroniques qui nous permet d'écrire :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i \tag{I.16}$$

La fonction d'onde totale dans ce cas est le produit des spins orbitaux :

$$\Psi(x_1, x_2, x_3 \dots) = \varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2)\varphi_3(x_3)\dots$$

Ce produit est connu comme le produit de Hartree. L'inconvénient du produit d'Hartree est que dans l'expression de la fonction d'onde le principe d'antisymétrie n'est pas respecté. En effet les électrons doivent être échangeables et leur échange entraîne un changement de signe de la fonction d'onde. Pour deux électrons par exemple, il est possible d'avoir :

$$\psi_1(x_1, x_2) = \varphi_1(x_1) \varphi_2(x_2) \tag{I.17}$$

$$\psi_2(x_1, x_2) = \varphi_1(x_2) \varphi_2(x_1) \tag{I.18}$$

Où ψ_1 et ψ_2 doivent respecter : $\psi_{1,2} = -\psi_{1,2}$. Les φ_i étant les spins orbitales. Pour imposer cette contrainte, on peut combiner les spins orbitales (on fait leur produit) de la façon suivante :

$$\psi_1(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1(x_2) \varphi_2(x_2)] - \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1(x_2) \varphi_2(x_1)] \tag{I.19}$$

De part sa structure mathématique ψ , peut être écrite comme un déterminant et on parle du déterminant de Slater :

$$\psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_2(x_1) \\ \psi_1(x_2) & \psi_2(x_2) \end{vmatrix} \tag{I.20}$$

Cette fonction est donc normée par le facteur $\frac{1}{\sqrt{2}}$, les électrons sont indiscernables et ψ est antisymétrique. De même la fonction d'onde est nulle si deux électrons occupent la même spin-orbitale. Le principe de Pauli est ainsi respecté et en généralisant à un système à N électrons on a :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \varphi_2(x_1) & \dots & \varphi_N(x_1) \\ \varphi_1(x_2) & \varphi_2(x_2) & \dots & \varphi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(x_N) & \varphi_2(x_N) & \dots & \varphi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (I.21)$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$:est le facteur de normalisation

Une remarque importante est que le principe de Pauli, excluant le fait que deux électrons de mêmes pin puissent se trouver dans la même orbitale met en corrélation donc les électrons de même spin. La corrélation d'échange est donc prise en compte pour les électrons de même spin. Ainsi par l'expression du déterminant de Slater, le mouvement des électrons de même spin est corrélé mais pas le mouvement des électrons de spin différent.

La fonction de spin n'admet que deux formes , notée α pour $m_s = \frac{1}{2}$ et β pour $m_s = -\frac{1}{2}$ cette forme déterminantale de la fonction d'onde respecte le principe de Pauli : l'inversion de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes (ou de deux colonnes) , ce qui a pour effet de changer le signe du déterminant. Les spin-orbitale φ_i doivent , d'autre part , être différentes les unes des autres , car dans le cas contraire , le déterminant s'annule[5].

I.4. Seconde quantification

La formulation d'un problème à N corps en utilisant la notation conventionnelle de la mécanique quantique ou ce qui est connu par la première quantification présente une complexité croissante avec le nombre de particule. Le calcul d'intégrales ou tout autre calcul devient très ardue .C'est pour cette raison qu'une formulation qui parait abstraite mais qui a prouvé être très pratique a été mise au point : C'est ce qu'on appelle la seconde quantification. Deux operateurs d'une grande importance pour cette formulation sont les opérateurs de création et d'annihilation qui agissent sur un état de Fock en ajoutant et retirant respectivement une particule à l'état quantique décrit. Ils sont notés respectivement a_i^\dagger et a_i , où est i représente l'état quantique $|\varphi_i\rangle$ dans lequel la particule est ajoutées ou enlevée .Il est souvent utile de travailler avec la base des états propres du Hamiltonien H , ainsi ces opérateurs ajoutent et enlèvent exactement une particule dans l'état donné . Ces opérateurs servent aussi de base pour des opérateurs plus généraux agissant sur l'espace de Fock. En pratique, on dispose généralement des opérateurs de création et d'annihilation et l'on cherche à construire l'espace de fock . On définit l'état du vide $|0\rangle$ comme l'état qui est annulé par tous les opérateurs d'annihilation

$$a_i|0\rangle = 0 \text{ pour tout } i$$

Chapitre I Les systèmes à plusieurs particules : fondements théoriques

On peut ensuite construire les états à une particule en faisant agir l'opérateur de création sur du vide :

$$|\varphi_i\rangle = a_i^+ |0\rangle$$

On procède de même pour les états à deux, trois particules... Ensuite, en utilisant la procédure mathématique standard de superposition linéaire et de complétude, on construit l'espace complet. L'espace résultant est l'espace de Fock recherché. Les opérateurs de création et destruction sont tels que :

$$\{a_i, a_j\} = \{a_i^+, a_j^+\} = 0$$

$$\text{Et } \{a_i, a_j^+\} = \delta_{ij}$$

Les états fermioniques se retrouvent en appliquant $a_i^+ a_j^+ \dots |0\rangle$

En tenant compte du principe de Pauli pour lequel si $i=j$ on a :

$$a_i^+ a_i^+ \dots |0\rangle = 0$$

On peut généraliser cette description pour une représentation dans une base quelconque. Un cas particulier est la base « x ». Dans ce cas on considère plutôt les opérateurs champ de création et d'annihilation. Si on introduit $\varphi_n(x)$ comme une base complète de fonction d'onde pour une particule, l'opérateur champ d'annihilation est donné par :

$$\Psi(x) = \sum_n \varphi_n(x) a_n \quad (\text{I.22})$$

Et son hermitien conjugué qui est l'opérateur champ de création est donné par :

$$\Psi^+(x) = \sum_n \varphi_n^*(x) a_n^+ \quad (\text{I.23})$$

Ces opérateurs champs satisfont les relations suivantes :

$$\{\psi(x), \psi(x')\} = \{\psi^+(x), \psi^+(x')\} = 0 \quad \text{et} \quad \{\psi(x), \psi^+(x')\} = \delta(x - x') \quad (\text{I.24.25})$$

Ces opérateurs sont utilisés dans le cas où la création d'une particule à la position x est considérée et non pas l'état de la particule[6].

I.4.1. Expression des opérateurs à un corps en 2nd quantification

Les opérateurs à 1 corps peuvent être écrits comme :

$$F = \sum_{i=1}^N F(i) \quad (I.26)$$

Ou $f(i)$ agit uniquement sur la particule "i"

Pour l'énergie cinétique par exemple on a :

$$T = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial^2 x_1} + \frac{\partial^2}{\partial^2 y_1} + \frac{\partial^2}{\partial^2 z_1} \right) + \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial^2 x_2} + \frac{\partial^2}{\partial^2 y_2} + \frac{\partial^2}{\partial^2 z_2} \right) \dots \quad (I.27)$$

En seconde quantification l'opérateur à 1 corps devient.

$$H = \sum_{i=1}^N h(i) = \sum_i^\infty \sum_j^\infty \langle i|h|j \rangle a_i^\dagger a_j \quad (I.28)$$

I.4.2. Expression des opérateurs à deux corps en 2nd quantification

L'opérateur d'interaction donné par un potentiel à deux corps peut s'écrire :

$$F = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v(i,j) \quad (I.29)$$

En seconde quantification ces opérateurs sont donnés par [7]:

$$F = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v(i,j) = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij|v|kl \rangle c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k \quad (I.30)$$

I.5. L'approximation Hartree-Fock

I.5.1. L'approximation de Hartree :

En 1927, D.R. Hartree proposa une méthode approchée de résolution de l'équation de Schrödinger pour les atomes poly électroniques. C'est la méthode du champ auto-cohérent, qu'on nomme le plus souvent par l'expression anglaise Self-Consistent Field (SCF).

Le point de départ de cette approximation est de considérer en effet que chaque électron est soumis à un potentiel qui prend en compte l'attraction du noyau écranté par la répulsion due aux autres électrons, désigné par $V_c(r_i)$ l'énergie potentielle de l'électron dans ce champ. Par conséquent, chaque électron du système poly électronique sera décrit par sa propre fonction d'onde et sera donc dans un état énergétique donné [8].

I.5.2. Méthode de Hartree-Fock :

La méthode de Hartree-Fock permet une résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à N noyaux dans laquelle la fonction d'onde poly-électronique ψ_{HF} . Fock eut l'idée de corriger la méthode de Hartree en utilisant le principe variationnel dans laquelle la fonction d'onde approchée est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater[9].

A partir d'expressions mathématiques générales de la fonction d'onde et en celle du Hamiltonien on passe à la prochaine étape qui est la résolution de l'équation de Schrödinger pour déterminer l'énergie du système ainsi que sa fonction d'onde. La fonction contient toute l'information sur la distribution électronique du système, mais elle est initialement inconnue, c.-à-d. les coefficients "a_i" des orbitales moléculaires développées sur la base d'orbitales atomiques. La question est donc de déterminer ces coefficients de même que l'énergie du système qui est elle aussi inconnue[9].

I.5.3. Principe variationnel

Soit ψ une fonction d'onde normalisable. On définit la fonctionnelle d'énergie :

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (I.31)$$

L'énergie de l'état fondamental d'un système quantique E_0 est une borne inférieure à la valeur moyenne de l'énergie calculée pour toute fonction d'onde approchée normée ψ

$$\langle \psi | H | \psi \rangle \geq E_0$$

E_0 représente la plus basse valeur propre associée à la fonction propre exacte. La question d'obtenir à la fois la fonction d'onde et l'énergie se résout en déclarant que l'énergie de notre système dans son état fondamental est l'énergie la plus basse possible, en fonction des orbitales.

Soit ψ_0 la fonction d'onde de l'état fondamental et E_0 son énergie associée. Le principe variationnel nous dit que pour n'importe quelle fonction d'onde ψ satisfaisant $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ différente de ψ_0 , on a :

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = E \geq E_0 \quad (I.32)$$

En d'autres mots, l'énergie de n'importe quelle fonction d'onde approximée sera toujours supérieure à celle de l'état fondamental. Il en résulte que plus basse sera l'énergie de la fonction, meilleure en sera son estimation. On cherche donc la fonction d'onde donnant le minimum d'énergie en utilisant la méthode des « multiplicateurs de Lagrange »[10,11].

I.5.4. Procédé de minimisation

Le calcul de la quantité $\langle \psi | H | \psi \rangle$ est obtenu en utilisant les formulations en seconde quantification. La minimisation de cette par rapport à l'orbitale $\varphi_a(x)$ et en tenant compte de la normalisation de ces orbitales comme contrainte dans cette dérivation (méthode de Lagrange), nous donne au final l'équation suivante :

$$h_i \varphi_a(x) + \int \rho(y) v(y, x) dy \varphi_a(x) + \int \rho(x, y) v(x, y) \varphi_a(y) dy = \varepsilon_a \varphi_a(x) \tag{I.33}$$

Dans cette expression :

h_i est le hamiltonien monoélectronique

$\rho(y) = \varphi_a(x) \varphi_a^*(x)$ et $\rho(x, y) = \varphi_a(x) \varphi_a^*(y)$ étant la densité et la matrice densité respectivement.

la première intégrale est connue par le terme direct et la deuxième est appelée intégrale ou terme d'échange.

Le résultat du calcul variationnel est une équation aux valeurs propres qu'on peut mettre sous la forme :

$$F \varphi_a(x) = \varepsilon_a \varphi_a(x) \tag{I.34}$$

Ou F est l'opérateur mono électronique de Fock donné par :

$$F \varphi_a(x) = h \varphi_a(x) + \int \rho(x) v(x, y) dy \varphi_a(x) + \int \rho(x, y) v(x, y) \varphi_a(y) dy \tag{I.35}$$

$$J_{ij} = \int \rho(y) v(y, x) dy \varphi_a(x)$$

$$K_{ij} = \int \rho(x, y) v(x, y) \varphi_a(y) dy$$

J_{ij} intégral coulombien et K_{ij} l'intégral d'échange.

L'opérateur de Fock est invariant par rapport à une transformation unitaire appliqué aux orbitales constitutives d'un déterminant de Slater. Il est construit à partir des orbitales φ_i qu'on recherche on se trouve donc en présence d'un ensemble de n équation mono électronique non linéaire qu'il faudra résoudre par un processus itératif [12].

I.5.5. Méthode d'auto – cohérence

Les équations de Hatrie fock apparaissent comme des équations aux valeurs propres mono électroniques. Cependant, compte tenu de ce qui vient d'être dit il faut connaitre les opérateurs J_{ij} et K_{ij} , qui nécessitent eux même, la connaissance de φ_i . La réciproque est tout aussi vrai concernant φ_j qui impose la connaissance de φ_i . La procédure de résolution des équations de Hartree fock Slater est de type itératif.

L'itération est le nom général des algorithmes qui commencent par un point initial (qui n'est pas la solution) et à chaque étape on apporte certaines corrections au point de départ. Si les corrections sont bonnes, alors à chaque étape on se trouve plus proches de la solution correcte.

On part des φ_i^0 , dites « d'essai », que l'on choisit à partir d'une molécule connue, proche de celle étudiée, et dont les orbitales sont déterminées. Si tel n'est pas le cas, il faut procéder pas à pas, étudier une molécule simple et la compliquer pas à pas, en ajoutant à chaque étape un radical dont les orbitales sont-elles mêmes identifiées. De la base d'essai constituées des $\varphi_i^{(0)}$ on détermine les intégrales de coulomb J_{ij} et d'échange K_{ij} . Une première résolution des équations de HFS conduit à un nouveau jeu d'orbitale $\varphi_i^{(1)}$, qui servent ensuite comme nouvelle base d'essai pour calculer les $\varphi_i^{(2)}$. Le cycle se poursuit jusqu'à l'ordre n pour lequel les solutions sont équivalentes à celles de l'ordre $(n + 1)$, au degré de précision souhaité. De cette manière on aboutit à la détermination de façon auto-cohérente au potentiel V_i HF, dit pour cette raison, self consistant Field ou champs auto-cohérent.

La résolution de l'équation HF nous donne les états occupés par les particules ainsi qu'un nombre d'états non occupés ou excités [13]. On doit remarquer aussi que le test de convergence peut se faire sur un nombre de paramètres définissant la fonctions ou sur la valeur de l'énergie HF donnée par :

$$E_{HF} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{ij} [\langle ij|v|ji \rangle] - \langle ij|v|ji \rangle \quad (I.36)$$

1.6 . Notions de base pour la résolution hartree- fock :

Il y a deux sortes de fonctions de bases qui sont d'un usage commun :

1.6.1-Orbitale de type Slater (STO)

Le premier type de bases est formé d'orbitales de type Slater (STO) [14]

$$\chi_{\xi,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}\exp(-\xi r) \quad (I.37)$$

Où n , l et m qui sont des nombres quantiques principale effectif, secondaire et magnétique r , θ et φ sont les coordonnées sphériques définissant la position des l'électrons, $Y(\theta, \varphi)$ sont les fonctions Harmoniques sphériques et ξ est l'exposant des Slater, N facteur de normalisation. Il est noter qu'une STO ne possède pas de nœuds radiaux comme on pourrait s'y attendre pour la description d'une Orbitale atomique. Ces nœuds seront donc introduits par le biais de combinaisons linéaire de STO. Ces fonctions présentent une décroissance correcte. De types exponentielle avec r et ont un bon comportement près du noyau : elles présentent des effets pointe traduisant une annulation de leur dérivée à l'origine.

I.6.2-Orbitale de type Gaussienne (GTO)

Le second type les orbitale de type Gaussienne peuvent être formulées dans le cas générale comme suit :

$$\chi_{\mu}(r-R_A)=p(r-R_A)\sum_p d_{p\mu}g_p(\alpha_{p\mu},|r-R_A|) \quad (\text{I.38})$$

Ou g_p et $p(r)$ sont définies par :

$$g_p(\alpha, r) = \exp(-\alpha \cdot r^2) \quad (\text{I.39})$$

$$P(r) = C \cdot x^n \cdot y^m \cdot z^l \quad (\text{I.40})$$

Chaque fonction est centrée sur un atome défini par sa position R_A . Elle possède une certaine ressemblance avec les orbitale atomiques correspondantes aux solutions des équations HF pour les atomes isolés. La partie angulaire $p(r)$ de la fonction est constituée d'un polynôme de degré variable en fonction du degré de ce polynôme (0,1, 2, etc.) il sera possible de définir des gaussiennes de type s, p, d, etc. la partie radiale de la fonction est définie, pour sa par l'expression des GTO (les coefficients et exposants du polynôme, sont fixés et définissent la base de travail [5].

I.7. Au de là de l'approche Hartree-Fock :

I.7.1. Formulation de la Corrélation Electronique

Dans la théorie Hartree-Fock, valable uniquement pour l'état fondamental (ou l'état de plus basse énergie pour une symétrie donnée) à cause de son caractère variationnel, l'énergie la plus basse pouvant être obtenue est l'énergie Hartree-Fock, notée E_{HF} . Or, cette théorie est approximative; elle prend en compte de façon moyenne la répulsion électronique. Les électrons de spin opposés (particulièrement ceux situés dans des orbitales ayant des parties spatiales similaires) exercent, en effet, les uns sur les autres des forces répulsives dépendant de leur positions instantanées. Or dans le modèle de Hartree-Fock, cet effet est en partie négligé puisque l'on suppose que chaque électron se trouve dans le champ moyen créé par tous les autres. La contribution à l'énergie totale de cette interaction électronique d'origine quantique est faible, mais elle devient importante lorsque de petites différences d'énergie sont en jeu. Elle est, en particulier, souvent capitale pour la formation d'une liaison chimique. La prise en compte des effets de corrélation peut se révéler essentielle pour l'obtention de certaines propriétés atomiques ou moléculaires Lowdin [6], a défini l'énergie de corrélation d'un système comme étant la différence entre l'énergie Hartree-Fock et l'énergie «exacte» non-relativiste du système :

$$E_{corr} = E_0 - E_{HF} \quad (\text{I.41})$$

E_{corr} est une mesure de l'erreur introduite par l'approximation HF et elle est principalement due à la répulsion quasi instantanée des électrons dont ne tient pas compte le potentiel effectif HF. v_{eff} . Dans un schéma de ce type, on peut considérer que les électrons sont souvent proches les uns des autres car l'interaction électronique n'est traitée que par des termes moyennés. Le terme de répulsion inter électronique est donc trop grand et l'énergie E_{HF} est plus grande que l'énergie exacte E_0 . Cet écart pouvant être d'une grande importance, il est primordial d'essayer de le réduire au minimum. C'est pour cette que des méthodes partant de la philosophie Hartree-Fock mais plus élaborées sont souvent appliquées. C'est ce que est communément connu par les méthodes post Hartree-Fock.

1.7.2. Les méthodes post Hartree-Fock

1.7.2.1. Approche Perturbative de Moller - Plesset

Cette approche est basée sur la théorie des perturbations et est généralement notée MPn, "n" étant un entier représentant l'ordre de perturbation considéré qui varie généralement de 2 à 6. Cette méthode est une adaptation aux systèmes poly électronique de la théorie, plus générale, développée par Rayleigh et Schrödinger et connue sous le nom de théorie des perturbations à plusieurs corps (MBPT- many body perturbation theory). Cette méthode consiste à écrire l'hamiltonien, la fonction d'onde et l'énergie du système étudié sous la forme d'une somme d'un terme d'ordre zéro et de termes de perturbation de différents ordres. L'opérateur hamiltonien d'ordre zéro considéré est la somme des opérateurs mono électronique de Fock, soit :

$$H^0 = \sum_{i=1}^N F(i) \quad (I.42)$$

H étant l'hamiltonien du système à N électrons, l'opérateur de perturbation V s'écrit :

$$V = V = H - H^0 \quad (I.43)$$

En mécanique quantique, les méthodes perturbatives peuvent être utilisées dans le but d'ajouter des corrections à des solutions à des solutions utilisant l'approximation des particules indépendantes nous avons ainsi :

$$H = H_0 + \lambda v$$

$$H_0 \psi_i = E_i^0 \psi_i \quad i = 1, 2, \dots, \infty \quad (I.44)$$

1.7.2.2- La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi qui dit que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique, en appliquant localement des relations appropriées à un système électronique homogène (Thomas, 1927). Thomas et Fermi ont utilisé leur théorie pour la description d'atomes, mais le manque

Chapitre I Les systèmes à plusieurs particules : fondements théoriques

de précision, ainsi que l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires en ont fait un modèle trop simpliste lorsqu'il a été proposé.

Hohenberg et Kohn, en 1964 (Hohenberg et al. 1964), ont repris la théorie de Thomas-Fermi et ont montré qu'il existe une fonctionnelle de l'énergie E associée à un principe variationnel, ce qui a permis de jeter les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Des applications pratiques ont ensuite été possibles grâce aux travaux de Kohn et Sham (KS) (Sham, 1965) qui ont proposé, en 1965, un ensemble d'équations monoélectroniques analogues aux équations de Hartree-Fock à partir desquelles il est en principe possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale.

Fonctionnelle et dérivée fonctionnelle sont des entités mathématiques de première importance dans la théorie DFT. Mathématiquement, on désigne par « fonctionnelle » une entité qui fait correspondre un nombre à chaque fonction provenant d'une classe définie.

I.7.2.3. Les Méthodes multi-Configurationnelles

La méthode Hartree-Fock détermine, pour une base donnée, une fonction d'onde monodéterminantale. Pour améliorer le résultat HF, il est possible d'utiliser une fonction d'onde contenant plusieurs déterminants. Les méthodes multi-configurationnelles utilisent donc la fonction d'onde HF comme point de départ. La forme générale de la fonction d'onde multi-configurationnelle est :

$$\psi = \psi_0 + \sum_{i \neq 0} a_i \psi_i \quad (\text{I.45})$$

Où a_i sont en générale proche de 1.

Ces méthodes diffèrent dans leur manière de calculer les coefficients a_i qui pondèrent les kets ψ_i , a_0 étant déterminé par les conditions de normalisation.

REFERENCES CHAPITRE I

- [1].E. Schrödinger, ann. Physik 84, 361(1926).
- [2].S.T.Thornton,A.Rex, physiques modern . De boeck supérieur Edition, Paris
- [3].Construction de l'opérateur Hamiltonien siloi 2005-03-16-2009
- [4].Slater,J,c ; phys, Rev. ;1930 ;48 ;35 ; Adv.quantun chem ;1972 ;6 ;1
- [5].P.Kireev, la physique des semi -conducteurs, 2e édition, édition Mir. Moscou,(1975)
- [6].cours de J.Dalibard, Fetter et Walecka (introduction),Mahan, Negele et Orland.
- [7].].cours de J.Dalibard, Fetter et Walecka (introduction),Mahan, Negele et Orland
- [8].J.Hladik, M.Chrysos, pierre Emmanuel Hladik,L,ugo Ancarani mécanique quantique atomes et noyaux applications technologiques, Dunad.Edition
- [9].V.A. Fock.phys .15,126 ,(1930)
- [10.11]A. SzaboetN.S.Ostulund. Modern quantumChmistr y .McGraw-Hill,New York (1982).
- .M.Dunseath terao-Master1de physique Ur1 2006-2007
- [12].Notes de cour « problème à N corps » pour master 2 par N.Grar (non publié)
- [13].liaison chimique 07,Slater j.C phys, Rre,1930 ;48 ; 35 ;Slater J.C.Adv Quantun chem ;1972 ;6 ;1
- [14].lea Thogeren Département of chemistry universty of Aarhus 2005
- [15].J.A pople ,R. Ditchfield, et W.J .Chem .phys.54,724(1971),56 ,2257(1972).

Chapitre II :

**Les systèmes atomique
et moléculaire**

II.1- Introduction

On s'intéresse dans ce chapitre à illustrer les particularités que présentent des systèmes atomiques et moléculaires en ce qui concerne la résolution de l'équation de Schrödinger. Trois cas seront présentés:

-Le cas simple de l'atome d'hydrogène où une solution exacte de l'équation de Schrödinger est possible. L'aspect numérique pour pouvoir implémenter une solution pour ce cas est aussi rappelé.

-Le cas de l'atome d'hélium où une solution exacte n'est plus possible et il faut recourir à des approximations. Nous présenterons pour ce cas la méthode approximative HF en utilisant une base gaussienne (travail qui est présenté en détail dans []) ainsi que l'approximation en utilisant la méthode des perturbations

- Le cas de la molécule d'hydrogène où on se contentera de donner les particularité de ce cas comparé au deux autres cas. Les détails de la résolution d'un tel cas sera le sujet du troisième chapitre.

II .2. L'atome d'hydrogène :

II.2.1. Solution analytique de l'équation de Schrödinger:

L'obtention des fonctions d'onde de l'électron interprété en termes de densité de probabilité de présence résulte de la résolution de l'équation de Schrödinger. Ceci est analytiquement possible pour l'atome d'hydrogène. Les solutions proposées sont les solutions exactes de l'équation de Schrödinger. L'atome d'hydrogène est formé d'un proton portant une charge positive ($+e$) et d'un électron chargé négativement ($-e$) se déplaçant autour du noyau [1]. Notons m_p la masse du proton et m_e celle de l'électron ; on a $m_p \approx 1836 m_e$. Le problème du mouvement des deux particules en interaction peut se ramener à celui d'une particule fictive autour du centre de masse, tant en mécanique classique que quantique. Appelons μ la masse réduite du système formé par l'électron et le proton, soit :

$$\mu = \frac{m_e \cdot m_p}{m_e + m_p} \quad (\text{II.1})$$

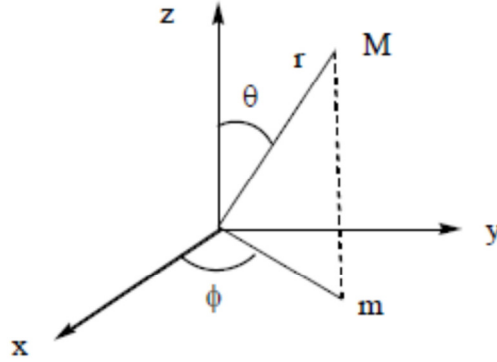
Cependant, dans le cas de l'atome d'hydrogène μ est très voisin de m_e , ceci est encore plus vrai dans le cas où les noyaux sont plus lourds .

Choisissons un référentiel $Oxyz$ ayant pour origine le centre de masse; notons r la distance de l'électron au proton, distance égale par construction à celle de la particule fictive au centre de masse. Soit $V(r)$ l'énergie potentielle électrostatique de l'électron dans le champ du proton, ayant évidemment pour origine une force centrale à symétrie sphérique. L'équation de Schrödinger des états stationnaires s'écrit :

$$H\psi = E\psi \quad (\text{II.2})$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta\psi + V(r)\psi = E\psi \quad (\text{II.3})$$

Avec : $V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$



$$r \geq 0$$

$$0 \leq \theta \leq \pi$$

$$0 \leq \phi < 2\pi$$

$$x = r \sin \theta \cos \phi$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi$$

$$z = r \cos \theta$$

fig.II.1. Représentation du système de coordonnées sphériques

Cette équation ne peut être résolue que par passage aux coordonnées sphériques (fig.II.1) adaptées à la symétrie du système. Donc, la transformation du Laplacien en coordonnées sphériques permet d'écrire l'équation sous la forme :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] + V(r)\psi = E\psi \quad (\text{II.4})$$

Puis

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2} \right] + V(r) \right\} \psi(r, \theta, \phi) = E\psi(r, \theta, \phi)$$

(II.5)

Où L^2 est l'opérateur du moment cinétique orbital au carré [4]. avec

$$L^2 = \hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (\text{II.6})$$

la détermination des états quantiques d'une particule de masse μ en mouvement dans un potentiel V se réduit à la résolution de l'équation de Schrödinger : On détermine ainsi les fonctions propres de $H \rightarrow \psi$ et l'ensemble des énergies propres qui constituent le spectre de H . Si le potentiel $V(r)$ est centrale : ne

dépend que de r alors on peut séparer cette équations en trois équations l'une ne dépendant que de r , l'autre que de φ et l'autre que de θ .

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) y(\theta, \varphi) \quad (\text{II.7})$$

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) y_l^m(\theta, \varphi) \quad (\text{II.8})$$

où $y_l^m(\theta, \varphi)$ sont les harmoniques sphérique

l'équation devient alors:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{l^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] R(r) y_l^m(\theta, \varphi) = E R(r) y_l^m(\theta, \varphi) \quad (\text{II.9})$$

La résolution de l'équation de Schrödinger nous donne les valeurs propres E qui constituent les niveaux énergétiques du système.

On cherche le cas des états liés où $E < 0$, on pose $\alpha = \frac{2\mu Ze^2}{\hbar^2}$ et $\rho = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2\mu E}}$

on pose $R(r) = \frac{\xi(r)}{r}$ avec les conditions $R(r) = 0$ pour $r \rightarrow \infty$ et $R(r)$ est finie en tout point :

$$\frac{d^2 \xi}{dr^2} + \left[-\frac{1}{\rho^2} + \frac{\alpha}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \xi = 0 \quad (\text{II.10})$$

Pour $r \rightarrow \infty$ on doit avoir $\frac{\xi(r)}{r} \rightarrow 0$ et donc $\xi(r)$ doit décroître plus rapidement que $\frac{1}{r}$ et l'équation devient pour $r \rightarrow \infty$:

$$\frac{d^2 \xi}{dr^2} - \frac{1}{\rho^2} \xi = 0 \quad (\text{II.11})$$

Les solutions sont $\xi(r) = Ae^{\pm r/\rho}$ et on ne considère que la solution $\xi(r) = Ae^{-r/\rho}$

On cherche la solution de l'équation sous la forme $\xi(r) = e^{-r/\rho} K(r)$

En remplaçant dans l'équation originale on a :

$$K'' - \frac{2}{\rho} K' + \left[\frac{\alpha}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] K = 0 \quad (\text{II.12})$$

Les conditions pour cette fonction : $K(r)$ est nulle à l'origine et $K(r)$ est fini en tout points . Il convient de chercher $K(r)$ sous forme d'une série multipliée par les puissance de r :

$$K(r) = r^x \sum_k a_k r^k = \sum a_k r^{k+x}$$

On prend le termes $a_0 \neq 0$

Pour que cette série soit nulle à l'origine, elle ne doit contenir que des puissances positives et pas de constante et x doit être positive on a:

$$K = \sum_k a_k r^{x+k} \quad K' = \sum_k (x+k) a_k r^{x+k+1}$$

$$K'' = \sum_k (x+k)(x+k-1) a_k r^{x+k-2}$$

$$\sum_k [(x+k)(x+k-1) - l(l+1)] a_k r^{x+k-2} + \left[\alpha - \frac{1}{\rho}(x+k)\right] a_k r^{x+k-1} = 0 \quad (\text{II.13})$$

La série dans l'équation doit être nulle pour tout r . On arrange les mêmes puissances de r et on pose les coefficients correspondants comme étant égaux à zéro:

-pour $k=0$ on a pour les puissances $(x-2)$ de r :

$$[x(x-1) - l(l+1)] a_0 = 0 \quad (\text{II.14})$$

avec donc $x=l+1$ comme solution acceptable

-pour $k=0$ et $k=1$ on a pour les coefficient $(x-1)$ de r :

$$[x(x+1) - l(l+1)] a_1 + \left[\alpha - \frac{2}{\rho}x\right] a_0 = 0 \quad (\text{II.15})$$

On aboutit ainsi à la relation de récurrence suivante entre coefficients:

$$[(x+k)(x+k+1) - l(l+1)] a_k + \left[\alpha - \frac{2}{\rho}(x+k-1)\right] a_{k-1} = 0 \quad (\text{II.16})$$

On peut prouver que cette série diverge en la comparant à un développement d'un exponentiel. Ainsi $K(r)$ ne satisfait pas aux conditions initiales. Pour palier ce problème la série doit être tronquée donc convertie en polynômes. On exige que la série soit nulle au delà d'un certain indice n_r :

$$a_{nr+1} = \frac{\alpha - \frac{2}{\rho}(l+n_r+1)}{(l+n_r+1)(l+n_r+2) - l(l+1)} a_{nr} = 0 \quad (\text{II.17})$$

avec $a_{nr} \neq 0$ on a alors :

$$\frac{\alpha - \frac{2}{\rho}(l+n_r+1)}{(l+n_r+1)(l+n_r+2) - l(l+1)} = 0 \quad (\text{II.18})$$

Ceci conduit à une condition sur l'énergie :

$$E = -\frac{\hbar^2 \alpha^2}{8\mu(l+n_r+1)^2} \quad (\text{II.19})$$

Avec n_r un nouveaux nombre quantique . Ceci rappelle la relation de Bohr avec:

$$n = l + n_r + 1$$

La fonction d'onde totale est donnée dans cas par:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = y_l^m(\theta, \varphi) e^{-r/\rho} r^l \sum_{k=0}^{n-l-1} a_k r^k \quad (\text{II.20})$$

Où le polynôme est nommé polynôme de Laguerre et la fonction totale doit être normalisée. Les figure 2 et 3 illustrent des exemples de fonctions radiales obtenues analytiquement ainsi que des densités de probabilités [2]

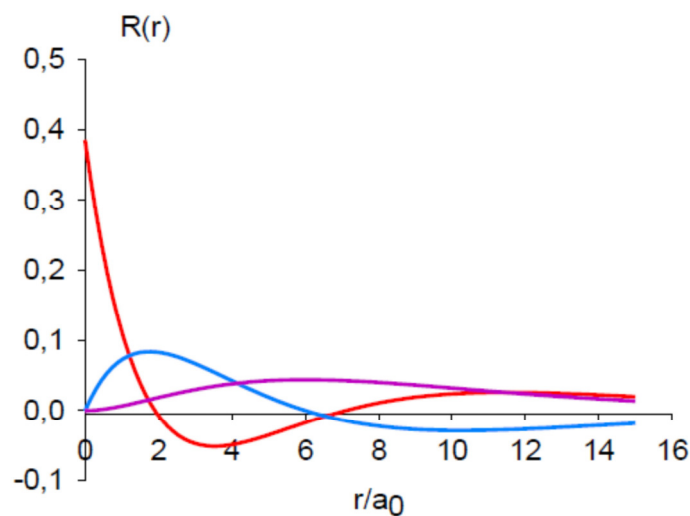


Fig.II. 2 Variation de la partie radiale $R(r)$ des fonctions 3s (en rouge) et 3p (en bleu) et 3d (en violet)
(r est en unités atomiques)

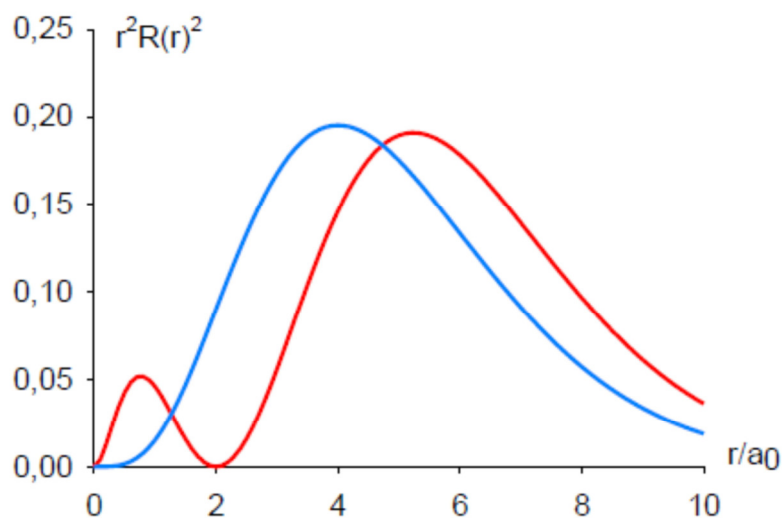


Fig.II.3. Densités radiales des fonctions 2s (en rouge) et 2p (en bleu)

II.2.3. Formulation numérique

D'autres approches numériques sont proposées pour résoudre le cas de l'atome d'hydrogène. Parmi ces méthodes la méthode Numerov présente beaucoup d'avantages et de facilité. Cette méthode stipule que pour toute équation différentielle quelconque de la forme:

$$\frac{d^2y}{dx^2} = -g(x)y(x) + s(x) \quad (\text{II.21})$$

qu'il est possible de discrétiser cette équation et de manipuler les développements limité de la fonction y pour aboutir à la relation suivante:

$$y_{n+1} \left(1 + \frac{g_{n+1}}{12} \Delta x^2\right) = 2y_n \left(1 - 5g_n \frac{\Delta x^2}{12}\right) - y_{n-1} \left(1 + g_{n-1} \frac{\Delta x^2}{12}\right) + (s_{n+1} + s_{n-1} + 10s_n) \frac{\Delta x^2}{12} + \dots \quad (\text{II.22})$$

Δx étant le pas selon x

Cette formule permet de retrouver tout les points d'une manière récursive à partir de la connaissance des deux premiers points. Pour la fonction radiale de l'atome d'hydrogène et pour pouvoir utiliser la formulation de Numerov, il est nécessaire d'opérer le changement des variable suivants:

-pour résoudre le problème d'indétermination au point $r=0$ pour l'équation radiale on utilise une variable qui va devenir de plus en plus dense au point $r=0$. pour cela on choisit le mapping suivant:

$$x = x(r)$$

$$\Delta x = x'(r)\Delta r$$

on impose la relation suivante: $x(r) = \ln\left(\frac{Zr}{a_0}\right)$

Z étant la charge et a_0 le rayon de Bohr

et donc $\Delta x = \frac{\Delta r}{r}$ qui est un pas constant.

On a alors :

$$y(x) = \frac{1}{\sqrt{r}} \xi(r(x))$$

L'équation de Schrödinger devient alors :

$$\frac{d^2y}{dx^2} + \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} r^2 \left(E - V(r) - \left(l + \frac{1}{2}\right)^2\right)\right) y(x) = 0 \quad (\text{II.22})$$

On peut alors appliquer la méthode Numerov en identifiant:

$$g(x) = \frac{2m_e}{\hbar^2} r^2(x) \left(E - V(r(x)) - \left(l + \frac{1}{2} \right)^2 \right) \quad (\text{II.23})$$

$$s(x) = 0$$

L'accord est presque parfait entre calcul numérique et solution analytique pour des pas de discrétisation très fin. Remarquons finalement que les deux approche restent inchangées pour le cas des atomes hydrogénéoïdes où seule la valeur de la charge de noyaux va être adaptée [3].

II.2-l'atome d'hélium

Passant maintenant à un cas un plus compliqué celui de l'atome d'hélium qui comporte deux électrons se déplaçant autour du noyau. La considération de l'interaction entre électrons introduit une difficulté supplémentaire qui rend une solution analytique de l'équation de Schrödinger impossible. Pour palier ce problème, des approximations sont inévitables. On va considérer au début la résolution de ce cas dans le cadre d'un calcul variationnel autocohérent par la méthode Hartree-Fock. Ce cas est résolu en suite par un calcul en perturbation.

II.2.1-Modélisation de l'équation Hartree-Fock pour l'atome d'hélium

Rappelant l'équation aux valeurs propres de Hartree-Fock :

$$h_i \varphi_a(x) + \int \rho(y) v(y, x) dy \varphi_a(x) + \int \rho(x, y) v(x, y) \varphi_a(y) dy = \varepsilon_a \varphi_a(x) \quad (\text{II.24})$$

Dans cette expression :

$$h_i \text{ est le hamiltonien monoélectronique : } -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Zq_e^2}{r_i}$$

et $\rho(y) = \sum_i \varphi_i(x) \varphi_i^*(x)$ et $\rho(x, y) = \sum_i \varphi_i(x) \varphi_i^*(y)$ étant la densité et la matrice densité respectivement. L'équation Hartree-Fock pour l'atome d'hélium établie pour une fonction comportant une partie radiale et une partie angulaire est donnée par :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 \varphi_1(1) - \frac{Zq_e^2}{r_1} \varphi_1(1) + \int \varphi_1^*(2) \frac{q_e^2}{r_{12}} [\varphi_1(2) \varphi_1(1) - \varphi_1(2) \varphi_1(1)] dv_2 + \int \varphi_2^*(2) \frac{q_e^2}{r_{12}} [\varphi_2(2) \varphi_1(1) - \delta(\sigma_1, \sigma_2) \varphi_1(2) \varphi_2(1)] dv_2 = \varepsilon_1 \varphi_1(1) \quad (\text{II.25})$$

Où la somme dans le cas général a été simplement explicitée pour le cas de deux électrons. La partie Spin $\delta(\sigma_1, \sigma_2)$ a été exprimée en dehors de la fonction d'onde et elle est directement égale à un pour la première intégrale. φ_1 étant la partie radiale et la partie angulaire a été simplifiée des deux cotés. La première intégrale étant égale à zéro, l'équation est réduite à :

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 \varphi_1(1) - \frac{Zq_e^2}{r_1} \varphi_1(1) + \int \varphi_2^*(2) \frac{q_e^2}{r_{12}} [\varphi_2(2) \varphi_1(1) - \delta(\sigma_1, \sigma_2) \varphi_1(2) \varphi_2(1)] dv_2 = \varepsilon_1 \varphi_1(1) \quad (\text{II.26})$$

On développe la solution recherchée sur une base de gaussienne qu'on notera $b_i(r)$:

$$\varphi_k(r) = \sum_1^m c_i^{(k)} b_i(r) \quad (\text{II.27})$$

Ces gaussiennes possèdent toutes le même centre qui est l'origine du repère. On obtient alors l'équation Hartree-fock Roothan comme :

$$F c^k = \varepsilon_k S C^k \quad (\text{II.26})$$

où $c^{(k)} = (c_1^{(k)}, c_2^{(k)}, \dots, c_m^{(k)})$, vecteur de coefficients du développement sur la base, F est la matrice de fock donnée par :

$$F_{ij} = \langle b_i | F | b_j \rangle \quad (\text{II.27})$$

Et le recouvrement est donné par :

$$S_{ij} = \langle b_i | b_j \rangle$$

La matrice de Fock peut être mise sous la forme suivante

$$F_{ij} = f_{ij} + \sum_l \sum_m (2 \sum_{K-1}^{N/2} (2 C_l^{(k)*} c_m^{(k)}) (g_{iljm} - \frac{1}{2} g_{lijm})) \quad (\text{II.28})$$

Avec :

$$f_{ij} = \int b_i^*(r_1) f_1 b_j(r_1) d^3 r_1$$

$$g_{iljm} = \int b_i^*(r_1) b_j(r_1) g_{12} b_l^*(r_2) b_m(r_2) d^3 r_1 d^3 r_2$$

g_{12} étant l'interaction à deux corps générale qui est l'interaction coulombienne pour le cas de l'hélium. Le problème n'est pas un simple problème de diagonalisation de matrice car l'opérateur de Fock est un opérateur non local qui dépend des solutions recherchées. Donc on fait recours à une procédure interactive pour établir la meilleure solution possible. L'utilisation de la base gaussienne permet de réduire l'effort de programmation puisqu'il est possible d'établir des résultats analytiques pour l'ensemble des intégrales présentes dans l'équation. En effet il est possible d'établir que l'intégrale de recouvrement est donnée simplement par :

$$S_{ij} = \int e^{-(a_i+a_j)r^2} d^3 r = \left(\frac{\pi}{a_i+a_j}\right)^{3/2} \quad (\text{II.29})$$

Concernant le calcul du terme à un corps (f_{ij}) il sera donné par :

$$F_{ij}^K = \int e^{-\alpha_i r^2} \left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_e}\right] e^{-\alpha_j r^2} d^3 r = \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{6\alpha_i \alpha_j}{\alpha_i + \alpha_j} \left(\frac{\pi}{\alpha_i + \alpha_j}\right)^{3/2} \quad (\text{II.30})$$

$$F_{ij}^V = \int e^{-\alpha_i r^2} \left[-\frac{Z q_e^2}{r}\right] e^{-\alpha_j r^2} d^3 r = -\frac{2\pi Z q_e^2}{\alpha_i + \alpha_j} \quad (\text{II.31})$$

Avec :

F_{ij}^k : Partie cinétique

F_{ij}^V : Partie potentielle

Pour ce qui est de l'évaluation du terme g_{iljm} la tâche est un peu plus difficile mais peut être résumé par Les étapes suivantes :

$$I = \int e^{-\alpha r_1^2} e^{-\beta r_2^2} \frac{1}{r_{12}} d^3 r_1 d^3 r_2 \quad (\text{II.32})$$

On peut mettre

$$\begin{aligned} \alpha r_1^2 + \beta r_2^2 &= \gamma [(r_1 - r_2)^2 + (\alpha r_1 - \beta r_2)^2] \\ &= \frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta} [(r_1 - r_2)^2 + (\sqrt{\frac{\alpha}{\beta}} r_1 + \sqrt{\frac{\beta}{\alpha}} r_2)^2] \end{aligned}$$

On effectue le changement de variables (r_1, r_2) vers (r, s) avec :

$$r = r_1 - r_2 \quad s = \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}} r_1 + \sqrt{\frac{\beta}{\alpha}} r_2$$

On peut finalement mettre l'intégrale sous la forme suivante :

$$I = \int e^{\frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta} r^2} \frac{1}{r} e^{\frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta} s^2} \left| \frac{\delta(r_1, r_2)}{\delta(r, s)} \right| d^3 r d^3 s \quad (\text{II.33})$$

Où le jacobien de la transformation est donné par :

$$\left| \frac{\delta(r_1, r_2)}{\delta(r, s)} \right| = \left(\frac{\sqrt{\alpha\beta}}{\alpha+\beta} \right)^3$$

Le résultat analytique final est donné par :

$$g_{iljm} = \frac{2\pi^{5/2} q_e^2}{\alpha\beta(\alpha+\beta)^{1/2}} \quad (\text{II.34})$$

Avec :

$$\alpha = \alpha_i + \alpha_j, \beta = \alpha_l + \alpha_m$$

Ces différentes formules peuvent être codées pour calculer l'ensemble des matrices qui doivent être diagonalisées à chaque itération. Pour la diagonalisation proprement dite il s'agit de diagonaliser la forme matricielle suivante :

$$\sum_i (F_{ij} - \varepsilon S_{ij}) c_j = 0 \quad (\text{II.35})$$

Pour établir les valeurs propres et vecteurs propres d'un tel problème on a besoin d'une transformation unitaire pour ramener le problème à la forme suivante :

$$A^+F AV = \varepsilon A^+SAV = \varepsilon V \quad (\text{II.36})$$

Pour atteindre ce résultat, des formulations de l'algèbre linéaire qu'on ne va pas détailler ici sont utilisées [4].

II.2.2 . Résolution du cas de l'hélium en utilisant la méthode des perturbations

Une autre manière d'établir l'état fondamental et les états excités ainsi que les énergies qui lui sont associées est un traitement en perturbation. Il s'agit d'établir l'ampleur de la perturbation qui sera utilisée dans la formulation bien connue du calcul en perturbation.

On utilise la théorie de perturbation pour approcher analytiquement l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hélium en se concentrant sur le terme d'interaction coulombienne. Ce terme est considéré comme une correction ou une perturbation à l'hamiltonien qui peut être résolu de manière exacte. Le hamiltonien total du système peut être exprimé comme :

$$H = H_0 + H_1 \quad (\text{II.37})$$

où :

$$H_0 = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{2}{r_2}$$

et

$$H_1 = \frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{|r_1 - r_2|}$$

Les hamiltoniens sont exprimés en unité atomique.

La correction de l'énergie au premier ordre est donnée par la théorie de perturbation comme :

$$E_1 = \langle \psi_0 | H_1 | \psi_0 \rangle = \int \psi_0^* H_1 \psi_0 d\tau \quad (\text{II.38})$$

ψ_0 étant propre pour H_0 avec :

$$|\psi_0\rangle = |\varphi_{1s}(r_1)\varphi_{1s}(r_2)\rangle$$

$\varphi_{1s}(r_1)$ et $\varphi_{1s}(r_2)$ étant la solution pour chaque électron séparément se déplaçant dans le potentiel du noyau.

et l'intégrale devient :

$$E_1 = \iint \varphi_{1s}(r_1)\varphi_{1s}(r_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_{1s}(r_1)\varphi_{1s}(r_2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (\text{II.39})$$

où $d\tau_1$ et $d\tau_2$ symbolise l'ensemble des coordonnées sphériques pour chaque électron.

L'évaluation de cette intégrale est possible analytiquement et donne $E_1 = +34.0 \text{ eV}$ conduisant à : $E = E_0 + E_1 = -74.8 \text{ eV}$. Ceci représente une amélioration de $\sim 30\%$ par rapport à l'état sans interaction mutuelle entre électrons E_0 . La référence étant la valeur expérimentale. Les ordres supérieurs de correction vont rapprocher la valeur calculée de plus en plus de la valeur expérimentale. Ces corrections d'ordre supérieur n'apportent cependant pas d'information notable sur la fonction d'onde associée. La correction à apporter à l'état fondamental du système corrigé au premier ordre sera donnée par [5]:

$$|\psi_1\rangle = \sum_{m \neq 0} \frac{\langle m | H_1 | 0 \rangle}{E_m - E_0} |\varphi_m\rangle \quad (\text{II.40})$$

II.3. La molécule d'hydrogène :

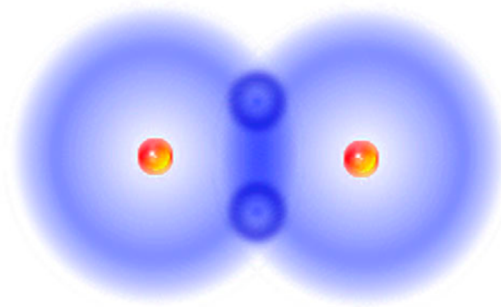


Fig.II.1 Illustration d'une molécule d'hydrogène

Le troisième cas abordé brièvement dans cette partie est celui de la molécule d'hydrogène. Dans ce cas nous avons deux électrons tel que c'est le cas de l'atome d'hélium mais cette fois le mouvement de chaque électrons est centré sur un noyau différent Fig II.1. Dans ce cas aussi une solution analytique de l'équation de Schrödinger est impossible. L'approximation qu'on peut utiliser dans ce cas est un calcul variationnel autocohérent d'Hartree Fock. Un calcul similaire à celui de l'atome d'hélium peut être élaboré à la différence près que dans ce cas les gaussiennes utilisées possèdent deux centres distincts. Cette différence essentielle entre les deux cas va compliquer relativement l'évaluation des intégrales mises en jeu dans les équations Hartree-fock sans pour autant changer catégoriquement la méthode de résolution. Les détails des calculs pour la molécule d'hydrogène va être développé dans le chapitre 3 [6].

REFERENCES CHAPITRE II

- [1].Mémoire de master en chimie ,chimie physique et analytique , sujet : les radations naturelles des matériaux de construction
- [2].Mr.Touadjine Mohamed abdelhak , Methodes de chimie quantique avantage et inconvenients.
- [3]. Noter de cour physique atomique pour 3 eme année physique par N.Grar (non publié)
- [4] .D.R Hartree, the calculion atomique structures (John wileyand sons ,Int ... , new york (1957) .
- [5].Mémoire de master en physique , sujet Résolution de l'équation Hartree-fock , une approche numérique parH. Ziad
- [6].[https://fr. wikipedia . orga /wiki la molécule d'hydrogène](https://fr.wikipedia.org/wiki/la_mol%C3%A9cule_d'hydrog%C3%A8ne)

Chapitre III :

**Etude pratique par la
méthode Hartree-fock de
la molécule d'hydrogène**

III.1. Introduction

Ce chapitre sera consacré à l'étude pratique de La molécule d'hydrogène. Comme cette molécule comporte deux électrons appartenant à deux noyaux différents, il est important de les localiser par deux centres. On va considérer que les deux électrons sont situés sur des couches « s » et ont des spins opposés. La résolution de l'équation HF dans ce cas est similaire à celle de l'atome d'hélium à la différence que les bases de gaussiennes qui sont utilisées, sont centrées sur deux point différents. Le travail pratique consiste à coder les formules établies en utilisant le langage Fortran. Les performances du programme établi seront par la suite étudiées.

III.2.Approximation adiabatique de Born – Oppenheimer

Pour un système de N noyaux de charge Z_μ repérés par les coordonnées R_μ et n électrons repérés les coordonnées r_i , l'équation de Schrödinger à résoudre est de la forme:

$$(T_I + V_{II} + V_{eI} + T_e + V_{ee})\psi(R_\mu, r_i) = E \psi(R_\mu, r_i) \quad (\text{III.1})$$

avec:

$$T_I = -\sum_{\mu=1,N} \frac{\hbar^2}{M_\mu} \nabla_\mu^2 \quad T_e = -\sum_{i=1,n} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2$$

$$V_{II} = \frac{q_e^2}{2} \sum_{\nu \neq \mu} \frac{Z_\mu Z_\nu}{|R_\mu - R_\nu|} \quad V_{ee} = \frac{q_e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|}$$

$$V_{eI} = -q_e^2 \sum_{\mu=1,N} \sum_{i=1,n} \frac{Z_\mu}{|R_\mu - r_i|}$$

Il est plus facile de résoudre ce problème en considérant les mouvement des électrons avec des noyaux fixes et ensuite celui des noyaux sous l'effet du potentiel effectif généré par les électrons. cela étant justifié par le fait que les forces agissantes sur les noyaux et les électrons sont de même ordre de grandeur mais que la masse des électrons est 2000 fois plus légère que n'importe quel noyaux. Pratiquement cela conduit à la séparation de la fonction d'onde totale sous la forme suivante:

$$\psi(R_\mu, r_i) = \varphi(R_\mu) \psi_R^l(r_i) \quad (\text{III.2})$$

où :

$$(V_{eI} + T_e + V_{ee})\psi_R^l(r_i) = E_R^l \psi_R^l(r_i) \quad (\text{III.3})$$

Chapitre III : Etude pratique par la méthode Hartree-fock de la molécule d'hydrogène

L'indice R indique que la fonction d'onde ainsi que l'énergie dépendent de R via le potentiel V_{eI} et l'indice l classe les états électroniques.

T_e n'agissant pas sur les variables nucléaires, l'équation globale sera:

$$(T_I + V_{II} + E_R^l)\varphi(R_\mu)\psi_R^l(r_i) = E\varphi(R_\mu)\psi_R^l(r_i) \quad (\text{III.4})$$

Si on considère que :

$$T_I(\varphi(R_\mu)\psi_R^l(r_i)) = \psi_R^l(r_i) T_I \varphi(R_\mu) \quad (\text{III.5})$$

On obtient l'équation de Schrödinger qui dépend uniquement des coordonnées nucléaires:

$$(T_I + V_{II} + E_R^l) \varphi(R_\mu) = E \varphi(R_\mu) \quad (\text{III.6})$$

Cette équation concerne uniquement les noyaux, les électrons disparaissent dans le terme E_R^l . Le terme $V_{II} + E_R^l$ joue le rôle d'une énergie de potentiel de surface (PES) qui dépend des états et valeurs propres du problème électronique (un état électronique particulier).

L'approximation Born Oppenheimer est bien vérifiée pour plusieurs problèmes dits adiabatiques. Les termes qu'on a du négligé sont :

$$2\nabla_\mu\phi\nabla_\mu\psi \text{ et } \nabla_\mu^2(\psi) \cdot \phi \quad (\text{III.7})$$

à cause du fait que:

$$\nabla_\mu^2(\phi) = \nabla_\mu^2(\phi)\psi + 2\nabla_\mu\phi\nabla_\mu\psi + \nabla_\mu^2(\psi) \cdot \phi \quad (\text{III.8})$$

$\nabla_\mu^2(\phi)\psi$: terme qui a été déjà pris en considération dans les équations précédentes

$2\nabla_\mu\phi\nabla_\mu\psi$: terme au premier ordre négligé

$\nabla_\mu^2\psi \cdot \phi$: terme au deuxième ordre négligé

Le terme au premier ordre possède la plus grande contribution et peut être traité comme perturbation.

L'approximation Born- Oppenheimer nous permet donc de résoudre séparément l'équation de Schrödinger pour les électrons comme fonctions des coordonnées atomique et une autre équation qui est un problème où les noyaux interagissent via un potentiel enter-atomique effectif

$$V(R_\mu) = V_{II} + E^l. \quad (\text{III.9})$$

Ce potentiel est fonction des positions atomique R_μ et l'état électronique E^l . Ceci est connu comme l'énergie potentiel de surface PES. Il est clair que le mouvement nucléaire est complètement

Chapitre III : Etude pratique par la méthode Hartree-fock de la molécule d'hydrogène

déterminé par la connaissance de PES en assumant que l'état électronique ne change pas durant le temps.

Comme la force agissant sur les noyaux est donné par :

$$F_{\mu} = -\nabla_{\mu} (PES) = -\nabla_{\mu} (V(R_{\mu})) \quad (\text{III.10})$$

La position d'équilibre R_{μ} est caractérisée par :

$$F = -\nabla_{\mu} (V(R_{\mu})) = 0 \quad (\text{III.11})$$

L'équilibre du système peut être stable ou instable :

- ✓ Stable si tout déplacement du point d'équilibre produit une force opposée au déplacement et la dérivée seconde est positive partout.
- ✓ Instable s'il y a un maximum ou un point selle pour certaines directions où il existe des forces dans le sens du déplacement et donc la dérivée seconde est négative pour ces directions là.

Parmi les minimums (stables) il y a un minimum global avec l'énergie la plus basse correspondant à l'état fondamental du système nucléaire pour un état électronique donné, si c'est l'état fondamental électronique cela correspond à l'état fondamental du système atomique. Les autres minimums seront des minimums locaux (instables) que le système peut quitter en surmontant la barrière de potentiel (pour le système nucléaire).

III.3. Traitement par HF du cas de molécule d'hydrogène (cas de H_2)

D'un point de vue théorique une molécule est un système d'électron et de noyaux en interaction. Pour traiter ce genre de système l'approximation Born Oppenheimer est incontournable. Elle commence par diviser le problème en un problème des électrons sous l'effet du champ des noyaux et un autre problème des noyaux sous l'effet du PES. Le cas électronique peut être résolu en utilisant la méthode HF avec une base gaussienne.

Pour traiter la molécule H_2 on a besoin en principe de 6 coordonnées : 3 pour le centre de masse et 3 coordonnées relative par rapport au centre de masse, mais en pratique on a besoin d'uniquement de la distance entre les deux noyaux, cela suffit à déterminer $V(R)$ car le PES est invariant pour translation et par rotation autour de l'axe de la molécule. Etant donné une distance R on peut résoudre l'équation électronique et déduire :

$$E_R^l \rightarrow V(R) = V_{II}(R) + E^l(R) \quad (\text{III.12})$$

Avec :

$$V_{II} = \frac{q_e^2 Z_1 Z_2}{R}$$

Chapitre III : Etude pratique par la méthode Hartree-fock de la molécule d'hydrogène

Considérons l'état électronique fondamental pour H_2 , pour de petit R la répulsion est dominante :

$V(R)$ diverge comme $\frac{q_e^2}{R}$ pour $R \rightarrow 0$

Pour de large R l'état fondamental est celui des atomes d'hydrogène neutres

$V(R) \cong 2Ry$ (en rydberg)

Pour des R intermédiaire

$R_0 \cong 0.74A$ avec $V(R_0) = V(\infty) - 4.5 \text{ eV}$

La différence entre le potentielle à large distance et celui au minimum donne l'énergie de cohésion (ou liaison).

On peut avoir une idée de l'état fondamental pour $R = R_0$ en utilisant la méthode des orbitales moléculaires. C'est une solution approximée où des états d'électron sont formés comme une combinaison linéaire des états atomiques centrés autour des deux noyaux. Une combinaison avec la même phase sont appelées liante. Cette combinaison a tendance à cumuler la charge dans la zone espace entre les deux noyaux. Une combinaison avec des phases opposées sont appelées antillanités car elles ont tendance à réduire la charge entre les deux noyaux.

La théorie des orbitales moléculaire peut expliquer quantitativement les caractéristique de l'état fondamental (ainsi que les états excités pour la série de dimer mononucléaire (formé de deux noyau égal) elle n'est cependant que semi quantitative. Pour de meilleurs résultats il est plus judicieux de recourir à la méthode variationnelle complétement par le procédé HF. Les orbitales sont développées sur une base de gaussiennes centrées sur des atomes. Ces orbitales atomique sont utilisées pour la construction des déterminants de Slater. En commençant par les orbitales moléculaire ou peut construire le déterminant de Slater dans état liant de spin opposé. Cela donne la superposition des état "1s" centrés sur les deux noyaux (orbitale σ)

III.3.1. Calcul des intégrales :

Calcul de l'intégrale de recouvrement

la gaussienne pour le cas de la molécule de hydrogène est repérée par son coefficient α_i et l'indice du centre de l'un des atomes R_i :

$$b_i(r) = \exp(-\alpha_i(r-R_i)^2) \quad (\text{III.13})$$

Le produit de deux gaussiennes dans ce cas là est donné par :

$$\exp(-\alpha_i(r-R_i)^2) \exp(-\alpha_j(r-R_j)^2) = K_{ij} \exp[-(\alpha_i + \alpha_j)(r-R_{ij})^2] \quad (\text{III.14})$$

Chapitre III : Etude pratique par la méthode Hartree-fock de la molécule d'hydrogène

$$\text{Où } K_{ij} = \exp\left[-\frac{\alpha_i\alpha_j}{\alpha_i+\alpha_j} |R_i + R_j|^2\right] \quad \text{et } R_{ij} = \frac{\alpha_i R_i + \alpha_j R_j}{\alpha_i + \alpha_j} \quad (\text{III.15})$$

Ceci nous permet d'avoir l'intégrale de recouvrement comme :

$$S_{ij} = \int b_i(\mathbf{r}) b_j(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \left(\frac{\pi}{\alpha_i + \alpha_j}\right)^{3/2} K_{ij} \quad (\text{III.16})$$

Calcul de l'intégrale de l'énergie cinétique

En utilisant la théorie de Green :

$$T_{ij} = - \int b_i(\mathbf{r}) \nabla^2 b_j(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \int \nabla b_i(\mathbf{r}) \nabla b_j(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (\text{III.17})$$

On peut calculer la contribution de l'énergie cinétique :

$$T_{ij} = \frac{\alpha_i\alpha_j}{\alpha_i+\alpha_j} \left[6 - \frac{4\alpha_i\alpha_j}{\alpha_i+\alpha_j} |R_i - R_j|^2\right] S_{ij} \quad (\text{III.18})$$

Calcul de l'intégrale de l'énergie coulombienne

L'évaluation de la contribution coulombienne est plus compliquée et nécessite l'utilisation de la transformée de Laplace ce qui donne :

$$V_{ij} = - \int b_i(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|} b_j(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = -S_{ij} \frac{1}{|R_{ij}-R|} \operatorname{erf}(\sqrt{\alpha_i + \alpha_j} |R_{ij} - R|) \quad (\text{III.19})$$

Dans le cas où $R_{ij} - R=0$ on utilise la limite $\operatorname{erf}(x) \rightarrow 2x/\sqrt{\pi}$ ce qui donne $V_{ij} = \frac{2\pi}{\alpha_i + \alpha_j} K_{ij}$

$\operatorname{erf}(x)$ est la fonction erreur.

Calcul de l'intégrale bioélectroniques

L'intégrale bioélectronique nécessaire à l'évaluation de l'équation de Hartree-Fock sera donnée par :

$$g_{iljm} = \int b_i(\mathbf{r}) b_j(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} b_l(\mathbf{r}') b_m(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' = S_{ij} S_{lm} \frac{1}{|R_{ij}-R_{lm}|} \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{(\alpha_i+\alpha_j)(\alpha_l+\alpha_m)}{\alpha_i+\alpha_j+\alpha_l+\alpha_m}}\right) |R_{ij} - R_{lm}|$$

(III.20)

III.3.2. Implémentation du programme

Les formules analytiques déjà établies vont être codées en utilisant le langage Fortran [1]. On a opté pour ce langage à cause de deux raisons.

1. à la différence des autres langages, Fortran n'est pas un langage hautement modulaire, ce qui permet une programmation orientée objet très proche de la machine. Si cela n'a pas d'impact direct pour le travail de ce mémoire il pourra s'avérer critique dans certains développements des calculs HF.
2. pour le problème de la diagonalisation on a besoin de bibliothèques déjà établies. Ces bibliothèques sont établies en Fortran tel que c'est le cas pour les bibliothèques [2] Lapack (pour linéaire Algebra Package) et BLAS (Basic linear Algebra Subprograms).

L'utilisation de ces bibliothèques représente un gain de temps important et leur utilisation est un atout incontournable. Il existe des versions de bibliothèques en 'C' mais ne sont pas au même niveau d'opérationnalité que ceux conçues en Fortran.

Ces choix ont imposé en contrepartie d'autres contraintes. En effet ces bibliothèques sont plutôt fonctionnelles sur le système d'exploitation Linux. Il existe des programmes pré-compilés pour Windows mais aussi leurs performances sont très limitées. Pour optimiser notre choix tout en restant sous Windows, on a opté pour l'utilisation de l'émulateur Linux qui est Cygwin[3].

III.3.3. caractéristique du programme établi

Le programme élaboré comporte une partie interface avec l'utilisateur pour avoir le nombre de gaussiennes et les facteurs correspondants à ces gaussiennes ainsi que la plage de distance et le pas sur la distance. Les matrices utilisées dans ce programme sont déclarées sans dimension prédéfinie ce qui permet une allocation dynamique.

L'ensemble des formules déjà explicitées pour le cas de l'hydrogène sont réécrites en Fortran dans le corps du programme.

L'itération zéro est initialisée pour une valeur $C[1] = 1$ et les autres coefficients étant nuls. La diagonalisation proprement dite est établie en utilisant les deux programmes des bibliothèques :

- Dgemm : pour la manipulation des matrices
- Dsyev : pour la diagonalisation généralisée

En sortie du programme les énergies des différents niveaux ainsi que l'énergie HF sont données à chaque interaction. On peut aussi imprimer les vecteurs propres à chaque itération ce qui permet de construire la fonction d'onde et la densité de probabilité.

III.3.4. Performances du programme

On procède à un calcul avec un nombre de gaussienne croissant et un autre calcul avec des choix aléatoire de la base. Ceci nous permet d'établir l'effet de la base et le choix de l'itération initiale sur la convergence du calcul. Ensuite les résultats trouvés pour l'énergie de cohésion pour la molécule d'hydrogène est comparé au données expérimentales. Une évaluation similaire est établie pour la molécule d'hydrogène ionisée. L'ensemble des calculs sont faits avec une tolérance numérique de 10^{-8} .

a. Calcul avec un nombre croissant de gaussiennes

Pour cette évaluation nous allons utiliser un nombre croissant de gaussiennes dans la base utilisée pour le développement de la fonction d'onde et étudier la convergence de l'énergie totale de la molécule (III. 12). Les résultats sont illustrés dans la figure III.1.

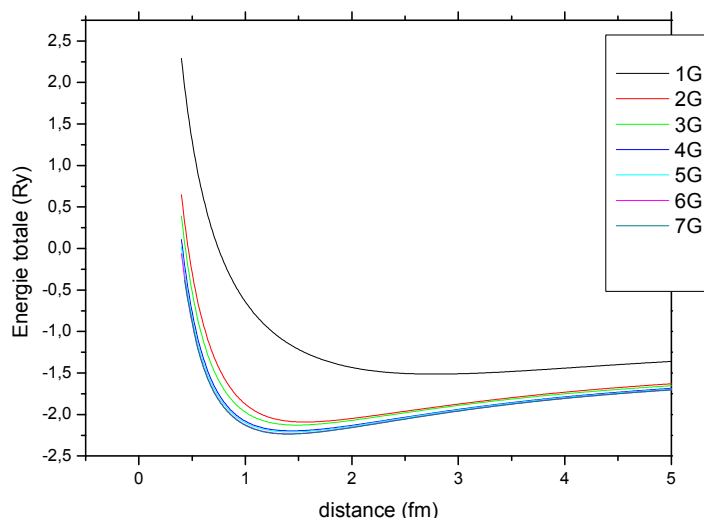


Fig. III.1. Energie totale de la molécule H₂ en fonction de la distance séparant les deux atomes d'hydrogène pour un nombre croissant de gaussiennes formant la base.

Les résultats de cette évaluation montrent la convergence de l'énergie totale à partir de 3 gaussiennes et donc la coupure de base à 7 gaussiennes n'aura pas d'effet sur la précision des résultats obtenus pour d'autres calculs.

b .Calcul avec un choix aléatoire de coefficient de gaussienne

On s'intéresse dans cette deuxième évaluation à l'effet du point d'injection (c.à.d les données pour la première itération) sur les résultats finaux. Pour cela on va utiliser des jeux de paramètres aléatoires α_i et établir pour une base de 6 gaussiennes la convergence finale de l'énergie totale[4]. Les résultats sont illustrés dans la figure III.2.

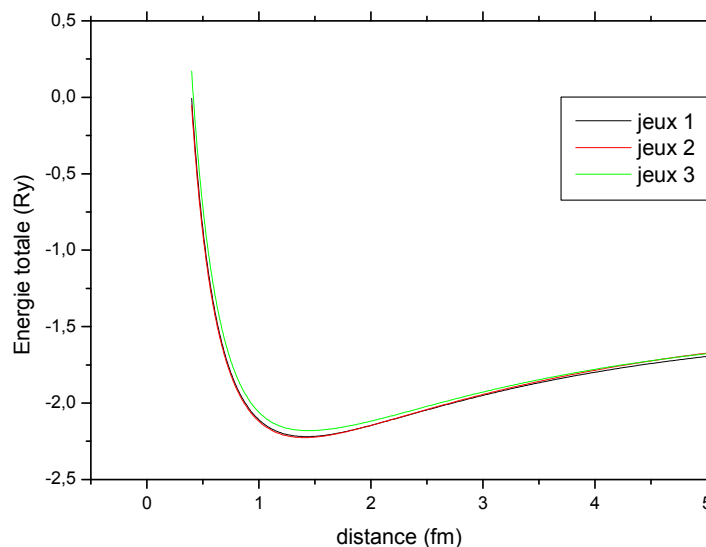


Fig.III.2. Effet du point d'injection sur la convergence de l'énergie totale

Nous remarquons que le point d'injection n'a pas d'effet notable sur la convergence des résultats puisque les trois jeux de paramètres choisis d'une manière complètement aléatoire mènent presque aux mêmes résultats. Il est à noter cependant que le temps d'exécution sur la machine est légèrement différent et sera d'autant plus important que le processus itératif se trouve loin de la solution recherchée. Un choix complètement loin de la plage de la solution peut faire que le programme termine sans aboutir à la solution recherchée.

c. Evaluation de l'énergie de cohésion

Le calcul Hartree Fock auto consistant vise à établir la configuration la plus stable pour la molécule d'hydrogène. Cela peut se traduire par une distance et une énergie de liaison à l'équilibre. Ces paramètres déduits du calcul peuvent être comparés à des résultats expérimentaux. Nous traçons l'énergie de liaison en fonction de la distance de séparation dans la figure III.3. Le minimum de cette courbe nous donne la distance à l'équilibre et l'énergie de cohésion. On établit une distance de 1.41 Å et une énergie de cohésion de -3.19 eV. Ces résultats sont à comparer avec les valeurs expérimentales de 0.74 Å et une énergie de cohésion de -4.5 eV. Nous remarquons que la distance d'équilibre est surestimée et que l'énergie de liaison est une valeur qui reste acceptable. Cela s'explique par le procédé

Chapitre III : Etude pratique par la méthode Hartree-fock de la molécule d'hydrogène

de minimisation qui se fait sur l'énergie ce qui n'assure pas la me précision pour d'autre paramètres. Le choix des coefficients de la base peut contribuer à converger vers des valeurs plus physiques.

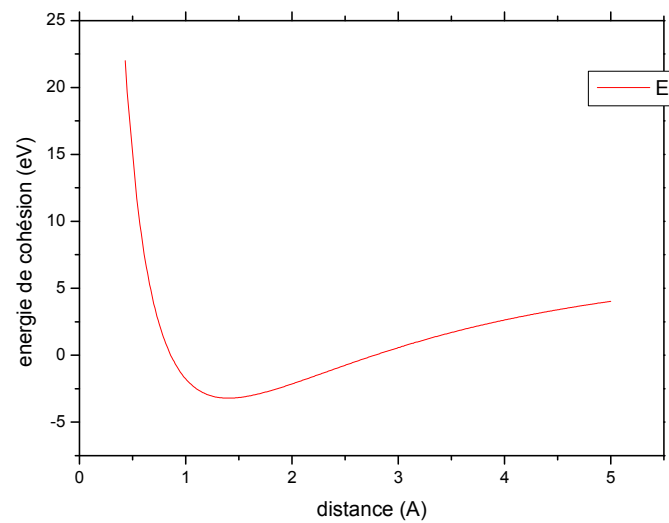


Fig.III.3 Energie de cohésion établie par le calcul Hartree Fock

d. Evaluation de l'énergie de cohésion pour l'ion H_2^-

On veut tester le programme déjà établi pour un calcul sur la molécule d'hydrogène ionisée. Dans ce cas la liaison entre les deux atomes d'hydrogène est assurée uniquement par un seul électron. On s'attend à ce que la liaison devient plus faible ce qui se traduit par une distance à l'équilibre plus grande et une énergie de cohésion plus faible. Le calcul pour ce cas est illustré sur la figure III.4. On peut déduire du graphique une distance à l'équilibre de 2.08 Å et une énergie de cohésion de -2.23 eV. Ce qui va dans le sens des considérations physiques.

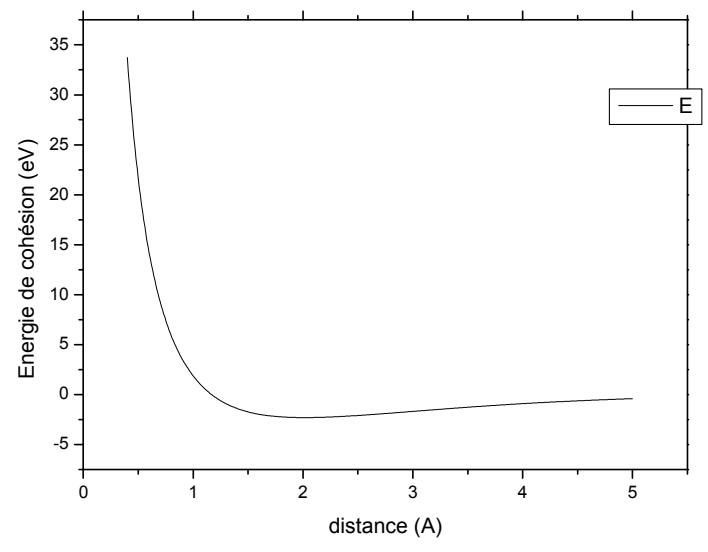


Fig. III.4 Energie de cohésion en fonction de la distance pour H_2^+

REFERENCE CHAPITRE III

[1].<http://www.clubic.com/telecharger-ficher162224-intel-visual-fortran-complicuer-perfectionel-edition.htm>

[2].form :<https://mail-attachment.googleusercontent.com>

[3].http://www.clubic.com/Telecharger_fiche_121056-cygwin.html

[4].Numerical methods in quatum MechanicsCorso di laurea Magistrale in fisica interateneo Trieste-Udine Anno accademico 2017/2018

[5]http://fr.wikipedia.org/wiki/ecrantage_du_champ_electrique

Conclusion générale

Conclusion générale

Un travail ultérieur a permis d'établir un programme pour un calcul Hartree Fock pour l'atome d'hélium. Dans ce travail on s'est proposé d'adopter la même approche pour un calcul Hartree Fock pour la molécule d'hydrogène. Les équations sont développées sur une base gaussienne ce qui permet d'aboutir à des solutions analytiques facilement codifiable avec un langage de programmation. La particularité de l'approche de calcul dans notre cas est d'utiliser deux ensembles de gaussienne chacun centré sur un atome d'hydrogène. Cela introduit une difficulté supplémentaire pour aboutir aux formules analytiques mais le travail reste cependant faisable.

Le projet de ce mémoire nous a permis de nous initier aux bases de la programmation numérique et d'apprécier les difficultés imposées par la résolution des systèmes qui sont relativement petits comparés aux systèmes à plusieurs particules. L'utilisation du langage Fortran ainsi que des bibliothèques associées a nettement facilité le travail de programmation.

Le travail de programmation a été évalué et une bonne comparaison aux valeurs expérimentales ainsi qu'aux tendances physiques a été établie. En effet on a montré la troncature de la base n'a pas d'effet important sur les résultats finaux et donc la taille de la base reste gérable et ne nécessite pas de ressources en mémoire très importantes; Le point d'injection quant à lui a été montré ne pas avoir d'effet important à condition que les valeurs soient choisies dans certaines gammes. Nous pensons que le choix de valeurs qui soient compatibles avec les valeurs de l'atome d'hydrogène aurait pu donner des valeurs d'énergie de cohésion et de distance d'équilibre qui convergent mieux aux valeurs expérimentales.

Annexes

```

!-----
program hydromol
!-----
!
! la solution hartree fock de l'etat fondamental de la
! molecule d'hydrogene
! l' etat S=0 - equivalent à l'approximation Hartree
! developée sur une base gaussiennes et le procédé de self
! consistence avec une diagonalisation de la matrice de fock
! unité atomique  $\hbar^2/2m = 1$ 
! Energy en Ry
! utilise les subroutines de lapack et blas

!
implicit none
!
integer, parameter :: dp = selected_real_kind(14,200)
real (dp), parameter :: pi=3.14159265358979_dp, tpi=2.0_dp*pi, &
    e2=2.0_dp, zeta=1.0_dp
logical :: do_scf=.true.
! .true. pour H2 , .false. pour H2+
integer :: ia,ib,ic,id, i,j,n, n_alpha, ngaus, iter, maxter=100
real (dp) :: aa, ab, dab, rab, d2, dmin, dmax, dd, eold, enew, enuc, e0
real (dp), allocatable :: alpha(:), d(:), e(:), c(:)
real (dp), allocatable :: h(:,,:), f(:,,:), s(:,,:), v(:,,:)
real (dp), allocatable :: q(:,,:,:)
! real (dp), external :: erf
character (len=80) :: filename
integer :: iunit, ios
!
!   Input data
!
write (*,(' Parameters des Gaussienne ",$'))
write (*,(' Nombre de Gaussiennes >> ",$'))
read (5,*) n_alpha
allocate (alpha (2*n_alpha))
do i=1,n_alpha

    write (*,(' Gaussian # ",i3,", coefficient >> ",$')) i
    read (5,*) alpha(i)

    if ( alpha(i) <= 0.0_dp ) stop 'wrong coefficient'
end do

!
open (unit = 7, file='h2.out', form='formatted', status='unknown')
!
write (*,(' H2 distance (a.u.): Min, Max, step >> ",$'))
read (5,*) dmin, dmax, dd
!

```

```

ngaus = 2*n_alpha
allocate ( d(ngaus) )
allocate ( s(ngaus, n_gaus), h(ngaus, n_gaus), f (ngaus, n_gaus), &
          v(ngaus, n_gaus), c(ngaus), e (ngaus) )
allocate ( q(ngaus, n_gaus, n_gaus, n_gaus) )
!
! On commence la solution au pif pour le premier calcul
! Les calculs suivants commence de la solution à la distance precedente

do ia=1,ngaus
  c(ia) = 0.d0
end do
c(1) = 1.d0
!
! boucle sur la distance H-H (d2)
!
n = nint((dmax-dmin)/dd)
do j = 0,n
  !
  d2 = dmin + j*dd
  !
  ! La base: b_i(r) = exp (-alpha_i (r-R_i)^2)
  ! (premier n_alpha centré sur -R/2, le deuxième n_alpha centré sur +R/2)
  !
  do i=1, n_alpha
    alpha(n_alpha+i) = alpha(i)
    d(i) = -d2/2
    d(i+n_alpha) = +d2/2
  end do
  !
  ! donne les valeurs des integrales de recouvrements S et les
  ! éléments de matrice d'un électron sur la base gaussienne
  !
  !
  do ib=1,ngaus
    do ia=1,ngaus
      aa = alpha(ia)+alpha(ib)
      ab = alpha(ia)*alpha(ib)/aa
      dab= (d(ia)-d(ib))**2
      ! overlap
      s(ia,ib) = (pi/aa)**1.5_dp*exp(-ab*dab) ! formule ()
      ! kinetic
      h(ia,ib) = s(ia,ib)*ab*(6.0_dp-4.0_dp*ab*dab) ! formule ()
      ! terme coulombien: attention à la limite R_i-R_j=0
      do i=-1,1,2
        rab= abs ( (alpha(ia)*d(ia)+alpha(ib)*d(ib))/aa - i*d2/2 )
        if ( rab < 1.0E-8 ) then
          h(ia,ib) = h(ia,ib) - e2*zeta*tpi/aa
        else
          h(ia,ib) = h(ia,ib) - e2*zeta*s(ia,ib) * &

```

```

        erf(sqrt(aa)*rab)/rab      ! formule
    end if
end do
end do
end do
!
! remplir la matrice Q avec les éléments de la matrice d'interaction e-e
!  $q(i,j,k,l) = \int b_i(r) b_j(r') \frac{1}{|r-r'|} b_k(r) b_l(r') dr dr'$ 
! attention à l'ordre des indices!
!
do id=1,ngaus
do ic=1,ngaus
do ib=1,ngaus
do ia=1,ngaus
aa = alpha(ia)+alpha(ic)
dab= (alpha(ia)*d(ia)+alpha(ic)*d(ic))/aa
ab = alpha(ib)+alpha(id)
rab= (alpha(ib)*d(ib)+alpha(id)*d(id))/ab
if ( abs(dab-rab) < 1.0E-8) then
q(ia,ib,ic,id) = e2 * s(ia,ic) * s(ib,id) * &
2.0_dp / sqrt(pi) * sqrt(aa*ab/(aa+ab)) ! formule ()
else
q(ia,ib,ic,id) = e2 * s(ia,ic) * s(ib,id) / abs(dab-rab) * &
erf ( sqrt(aa*ab/(aa+ab))* abs(dab-rab) ) ! formule ()
end if
end do
end do
end do
end do
end do
!
! Self-consistency iteration
!
enew = 0.d0
!
scf: do iter=1,maxter
!
! Fill the Fock matrix
!
do ia=1,ngaus
do ib=1,ngaus
f(ia,ib) = h(ia,ib)
if ( do_scf ) then
do id=1,ngaus
do ic=1,ngaus
! Ceci pour Hartree ...
!  $f(ia,ib) = f(ia,ib) + q(ia,ic,ib,id)*c(ic)*c(id)$ 
! ...et ceci est pour Hartree-Fock ...
f(ia,ib) = f(ia,ib) + (2.0_dp*q(ia,ic,ib,id) - &
q(ia,ib,ic,id) ) * c(ic) * c(id)
end do
end do
end do
end do

```

```

        end do
    end if
end do
end do
!
!   Solution [expansion coefficients are stored into v(j,i)
!           j=basis function index, i= eigenvalue index]
!
call diag ( ngaus, ngaus, f, s, e, v )
!
c(:) = v(:,1)
!
eold = enew
enew = 0.d0
do ia=1,ngaus
    do ib=1,ngaus
        enew = enew + 2.0_dp*h(ia,ib)*c(ia)*c(ib)
        do ic=1,ngaus
            do id=1,ngaus
                ! Ceci est pour Hartree ...
                !enew = enew + q(ia,ic,ib,id)*c(ia)*c(ib)*c(ic)*c(id)
                ! ...et ceci pour Hartree-Fock ...
                enew = enew + c(ia)*c(ib)*c(ic)*c(id) * &
                    ( 2.0_dp*q(ia,ic,ib,id)-q(ia,ib,ic,id) )
            end do
        end do
    end do
end do
end do
!write (*,(' Iteration # ",i3,": HF eigenvalue, energy = ",2f12.6)')&
!   iter, e(1), enew
!
if ( abs (enew-eold) < 1.d-8 ) then
    !write (*,(' Convergence atteinte, stop'))
    if (j==0) write (*,('/8x,"d   electron, nuclear, total (Ry) and binding (eV) energy"'))
    if (j==0) write (7,('/8x,"# d electron, nuclear, total (Ry) and binding (eV) energy"'))
    if ( d2 > 1.0e-8) then
        enuc = zeta*e2/d2
    else
        enuc = 0.0_dp
    end if
    if ( do_scf) then
        e0 =-2.0_dp
    else
        e0 =-1.0_dp
        enew = e(1)
    end if
    write (*,('5f12.6')) d2,enew,enuc,enew+enuc,(enew+enuc-e0)*13.6058
    write (7,('5f12.6')) d2,enew,enuc,enew+enuc,(enew+enuc-e0)*13.6058
    exit scf
end if

```



```

!
end do scf
!
end do
!

deallocate ( q, e, c, v, f, h, s, d, alpha )
!
stop
!
end program hydromol

!-----
subroutine diag ( n, ldh, h, s, e, v )
!
! =====
!   cherche les valeurs propres et les vecteurs propre du problèm
!   généralisé  $Hv=eSv$  où H est une matrice hermitique S est la matrice de
!   recouvrement en sortie H et S sont inchangés
!   utilise le porgramme dgemm-niveau 2 de blas pour le produit matrice-matrice
!   utilise le programme dsyev de lapack pour la diagonalisation d'une matrice. Il établi
!   les valeurs propre trop petites et élimine les vecteurs propres correspondants
!
!-----
!
implicit none
integer, parameter :: dp = selected_real_kind(14,200)

integer, intent(in) :: n, &! dimension de la matrice à diagonaliser
                ldh ! dimension principale de h,s and v, comme déclarée
                ! dans le programme principal
real (dp), intent(in) :: h(ldh,n), &! matrice à diagonaliser
                s(ldh,n) ! matrice de recouvrement
real (dp), intent(out):: e(n), &! valeurs propres
                v(ldh,n) ! vecteurs propres (forme de colonne)
!
! variables locales
integer lwork, info, i, j, nn
!
real (dp), parameter :: small=1.d-10
real (dp), allocatable :: work(:), aux(:,,:), h1(:,:)
!
info = 0
lwork=3*n
allocate (work(lwork), aux(ldh,n))
!
!   copier S dans une matrice auxiliaire car dsyev détruit la matrice S
!
aux = s
!
!   Diagonaliser S

```

```

!
call dsyev ( 'V', 'U', n, aux, ldh, e, work, lwork, info )
if (info /= 0) stop 'la diagonalisation a échoué '
!
! garder uniquement les combinaisons linéairement indépendantes et en dessus d'un seuil
! donné. mettre dans la matrice "aux" les vecteurs propre de S divisé par la racine carrée
des
! valeurs propres

!
nn = 0
do i=1,n
if (e(i) > small) then
nn = nn + 1
aux(:,nn) = aux(:,i) / sqrt(e(i))
end if
end do
if ( nn < n) write(*,*) " # of linearly independent vectors =", nn, n
!
! Transforme H en utilisant la matrice "aux"
!
! 
$$V(i,j) = \sum_{k=1}^n H(i,k) \text{aux}(k,j), \quad i=1,n, j=1,nn$$

!
call dgemm ( 'N', 'N', n, nn, n, 1.0_dp, h, ldh, aux, ldh, 0.0_dp, v, ldh )
!
! 
$$h1(i,j) = \sum_{k=1}^n \text{aux}(k,i) v(k,j), \quad i=1,nn, j=1,nn$$

! H' = transpose(aux)*H*aux
!
allocate (h1(nn,nn) )
call dgemm ( 'T', 'N', nn, nn, n, 1.0_dp, aux, ldh, v, ldh, 0.0_dp, h1, nn )
!
! Diagonalise H transformé
!
info = 0
call dsyev ('V', 'U', nn, h1, nn, e, work, lwork, info)
if (info /= 0) stop 'diagonalisation de la matrice H a échoué '
!
! vecteurs propres retransformés
!
call dgemm ( 'N', 'N', n, nn, nn, 1.0_dp, aux, ldh, h1, nn, 0.0_dp, v, ldh )
!
deallocate (h1, aux, work)
!
end subroutine diag

```

Résumé :

Un calcul Hartree Fock à été élaborée pour la molécule d'hydrogène, l'équation H.F est développée sur une base Gaussienne pour aboutir aux formules analytiques traduites par la suite en langage Fortran, pour le cas de la molécule d'hydrogène la base Gaussienne est divisée en deux partie : chacune centré sur un atome d'hydrogène la diagonalisation de la matrice obtenu est réalisée grâce aux subroutines précompilée de Lapack et Lblas. Les résultats obtenue ne sont pas grande désaccord avec les valeurs expérimental l'évaluation du programme établie est satisfaisante.

Abstract :

A Hartree Fock calculation is elaborated for hydrogen molecule, H.F equation is developped by a Gaussian basis to establish analytical formuler that are translated in Fortran language, for the case of hydrogen molecule the Gaussian basis is divided in tow parts : each centred on one hydrogen atom the matrix diagonalisation is done with precompiled subroutines of Lapack and Lblas. The lstabished results are not in great descorduce with expermental value and the evaluation of the program is quite satisfactory.

المخلص:

تم إنجاز حساب من نوع أرترى فوك من أجل جزيء هيدروجين، تم نشر معادلة أرترى فوك باستعمال قاعدة غوس من أجل إيجاد نتائج تحليلية يمكن ترجمتها باستعمال برمجة فرتران. في حالة جزيء الهيدروجين قاعدة تنقسم إلى جزئين كل منهما يتركز حول ذرة هيدروجين إيجاد حلول للمصفوفة المتحصل عليها تم باستعمال سبرونيت Lapack و Lbla . النتائج المتحصل عليها ليست في اختلاف كبير مع النتائج التجريبية، تقييم نتائج البرنامج كانت مرضية على العموم.