

## Charlotte Froese Fischer

Charlotte Froese Fischer est une mathématicienne appliquée et informaticienne reconnue pour son expertise dans les calculs de structure atomique. Elle a développé une méthode connue sous le nom de théorie Hartree-Fock multiconfigurationnelle, après avoir étudié sous la direction de Dirac et de Hartree. La méthode Hartree-Fock s'inscrit dans un ensemble plus vaste de théories liées à la physique quantique computationnelle et à la chimie quantique. Beaucoup d'entre nous connaissent l'équation de Schrödinger comme l'équation fondamentale du mouvement en mécanique quantique :

$$i\hbar \frac{d}{dt} \Psi = \hat{H} \Psi.$$

Il s'agit d'une équation différentielle pour la dynamique de la fonction d'onde quantique. Le problème est que cette équation ne sera résoluble analytiquement que pour des situations extrêmement simples, et ces solutions (si elles existent) ont probablement été trouvées il y a longtemps. Un exemple de simplification serait de prendre une particule libre avec une énergie potentielle nulle. L'équation devient alors

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}.$$

Un autre exemple de cas simple serait l'atome d'hydrogène. Cependant, même dans ce cas, l'équation que l'on obtient n'est pas vraiment triviale. L'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène en coordonnées sphériques est la suivante :

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \psi(r, \theta, \phi) \\ + U(r, \theta, \phi) \psi(r, \theta, \phi) = E \psi(r, \theta, \phi). \end{aligned}$$

(Vous pourriez reconnaître la présence du laplacien en coordonnées sphériques polaires). La fonction d'onde peut être décomposée en un produit d'une fonction radiale et d'une harmonique sphérique,

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi),$$

où l'harmonique sphérique satisfait une équation aux valeurs propres pour la norme du moment angulaire orbital

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta, \phi)$$

et la fonction radiale est la suivante

$$R_{nl}(r) = - \left( \frac{(n-l-1)!}{2n((n+l)!)^3} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{2Z}{na_0} \right)^{l+\frac{3}{2}} r^l e^{-\frac{Zr}{na_0}} L_{n+l}^{2l+1} \left( \frac{2Zr}{na_0} \right).$$

Mathématiquement parlant, il s'agit simplement d'une séparation de variables issue de la théorie élémentaire des EDP. La fonction radiale donne la partie radiale de la fonction propre de l'énergie et l'harmonique sphérique donne la partie angulaire. Notez que les harmoniques sphériques sont

---

Traduction de la biographie extraite de l'article arXiv <https://arxiv.org/pdf/1910.01730> *Twenty female mathematicians* de Hollis Williams.

Traduction et transcription en L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X : Denise Vella-Chemla, assistée d'outils de lecture d'image Google Lens et de traduction Google translate.

également fonctions propres de la composante  $z$  du moment angulaire orbital, avec des valeurs propres de  $m\hbar$  dans ce cas.

Le nombre  $n$  est le nombre quantique principal qui détermine les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène : il peut prendre des valeurs entières positives. Cependant, cela restreint également les valeurs que peut prendre  $l$ , puisque si l'on considère une solution test à l'équation radiale

$$u(\rho) = C(\rho)\rho^{l+1}e^{-\beta\rho},$$

on peut montrer qu'il s'agit d'une solution à la partie radiale de l'équation d'onde, à condition que  $C(\rho)$  puisse être exprimé sous forme de série de puissances

$$C(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k \rho^k,$$

où les coefficients satisfont une relation de récurrence de la forme

$$c_{k+1} = \frac{2\beta(k+l+1) - 2}{(k+1)(k+2l+2)} c_k$$

Cette relation ne génère qu'un coefficient  $c_{k_{\max}+1}$  qui s'annule si

$$\frac{1}{\beta} = k_{\max} + l + 1.$$

Il est nécessaire de supposer l'existence d'un coefficient de cette forme : sinon, la fonction divergera à l'infini. Si vous supposez que la série se termine, alors la fonction ne diverge pas car la fonction exponentielle décroît plus rapidement que la croissance polynomiale.

$k_{\max}, l \geq 0$ , ce qui implique que  $1/\beta$  est un entier supérieur ou égal à 1. Cela implique que les énergies des états liés de l'atome d'hydrogène sont données par

$$E = -\frac{E_R}{n^2},$$

où  $E_R$  est l'énergie de Rydberg

$$E_R = \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{\mu}{2\hbar^2}.$$

C'est exactement ce que prédit le modèle atomique de Bohr, donc le modèle de Bohr était correct (du moins dans ce cas). Cependant, si nous remplaçons  $1/\beta$  par  $n$ , alors nous avons

$$n = k_{\max} + l + 1.$$

$k_{\max} \geq 0$ , ce qui implique que  $n \geq l + 1$  et donc que

$$l \leq n - 1$$

C'est l'origine de la règle de sélection qui stipule que le nombre quantique du moment angulaire orbital ne peut prendre que les valeurs  $0, 1, \dots, n - 1$ . Les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène

dépendent uniquement du nombre quantique principal, mais il pourrait y avoir différentes valeurs de  $l$  pour une même valeur de  $n$  impliquant que les niveaux d'énergie soient dégénérés. Des considérations similaires nous indiquent que le nombre quantique magnétique ne peut prendre que les valeurs suivantes :  $0, \mp 1, \dots, \mp l$ . Si vous avez étudié la chimie, vous connaissez peut-être mieux la notation spectroscopique, où  $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ , est remplacé par les lettres  $s, p, d, f, g, \dots$ , et le nombre quantique principal est placé devant la lettre, mais la signification reste la même<sup>1</sup>. Dans le cas où  $n = 1, l = 0$  et  $m = 0$ , nous avons une fonction d'onde très simple :

$$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}},$$

où  $a_0$  est le rayon de Bohr.

Les autres molécules que nous étudions dans la nature sont d'une complexité bien supérieure à celle de l'atome d'hydrogène, et il devient nécessaire d'introduire une approximation. L'opérateur hamiltonien pour une particule libre sans énergie potentielle est simple, mais considérons plutôt l'hamiltonien d'un ensemble de noyaux et d'électrons en interaction

$$\hat{H} = - \sum_{I=1}^M \frac{\nabla_I^2}{2M_I} - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i,I=1}^{N,M} \frac{Z_I}{|R_I - r_i|} + \sum_{i>j=1}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{I>J=1}^M \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|},$$

où  $r_j$  est le vecteur position de l'électron  $j$  et  $Z_I$  et  $R_I$  sont respectivement la charge et le vecteur position du noyau  $I$ . Le premier terme représente l'énergie cinétique des noyaux, le deuxième terme est l'énergie cinétique des électrons, le troisième terme est l'énergie d'interaction coulombienne entre les noyaux et les électrons, le quatrième terme est l'énergie d'interaction coulombienne qui existe uniquement entre les électrons, et le dernier terme est l'interaction coulombienne entre les noyaux. Une méthode historiquement importante pour simplifier ce problème a consisté à utiliser l'approximation de Born-Oppenheimer, selon laquelle on suppose que, puisque les noyaux se déplacent à une vitesse négligeable par rapport aux électrons, on peut négliger, en première approximation, l'énergie cinétique associée au mouvement nucléaire et écrire une fonction d'onde totale comme suit pour  $N$  électrons et  $M$  noyaux :

$$\Psi(r, R) = \psi_{\text{elec}}(r, R) \phi_{\text{nuc}}(R).$$

Cela nous permet de séparer l'équation de Schrödinger en deux équations de Schrödinger distinctes mais couplées : l'une pour la fonction d'onde des électrons avec les coordonnées nucléaires comme paramètres  $\psi_{\text{elec}}(r, R)$  et l'autre pour la fonction d'onde nucléaire  $\phi_{\text{nuc}}(R)$  pour les noyaux lorsqu'ils se déplacent avec une énergie potentielle dont les valeurs devraient avoir été obtenues en résolvant le problème aux valeurs propres de l'équation de Schrödinger électronique.

$$H_{\text{elec}}(r, R) \psi_{\text{elec}}(r, R) = E_{\text{elec}}(R) \psi_{\text{elec}}(r, R),$$

$$H_{\text{nuc}}(R) \phi_{\text{nuc}}(R) = (T_{\text{nuc}} + E_{\text{elec}}(R)) \phi_{\text{nuc}}(R) = E_{\text{tot}} \phi_{\text{nuc}}(R).$$

La surface d'énergie potentielle de la molécule est déterminée comme  $E_{\text{elec}}(R)$  en résolvant l'équation de Schrödinger électronique lorsque les noyaux sont fixés dans différentes positions. La surface

---

1. John Bolton et Stuart Freafe (éd.), Mécanique quantique de la matière (Milton Keynes : The Open University, 2009).

sera une hypersurface à  $3N - 6$  dimensions, car les énergies électroniques sont fonction de toutes les coordonnées nucléaires.

Un autre principe d'approximation utilisé pour étudier les changements d'états d'énergie vibrationnelle et électronique d'une molécule est le principe de Franck-Condon. En termes semi-classiques, ce principe stipule que les transitions électroniques se produisent si rapidement par rapport aux mouvements vibrationnels que la distance internucléaire reste inchangée à la suite de la transition. Ceci est dû au fait que les électrons sont beaucoup plus légers que les noyaux, ce qui implique que les transitions les plus probables  $\nu_i \rightarrow \nu_f$  sont verticales. Cette ligne verticale intersecte un nombre quelconque de niveaux vibrationnels  $v$ , dans l'état électronique supérieur. Par conséquent, les transitions vers de nombreux états vibrationnels des états excités se produiront avec des probabilités de transition proportionnelles aux facteurs de Franck-Condon, qui sont eux-mêmes proportionnels à l'intégrale de recouvrement des fonctions d'onde des états vibrationnels initial et final. Une progression vibrationnelle est observée en conséquence, dont la forme est déterminée par les positions horizontales des deux courbes d'énergie potentielle électronique l'une par rapport à l'autre. Il s'ensuit que les transitions les plus probables sont les transitions vers des états vibrationnels excités qui ont des fonctions d'onde de grande amplitude lorsqu'elles sont évaluées au vecteur de position internucléaire  $R_C$ .

Les transitions entre états électroniquement excités d'une molécule en phase gazeuse peuvent se produire pour diverses raisons. Par exemple, lors d'une désexcitation non radiative, les collisions entraînent la distribution de l'énergie excédentaire à d'autres modes de vibration et de rotation de la molécule. En fluorescence, il y a désexcitation des électrons entre deux états de même multiplicité. La différence de nombre d'onde entre les deux bandes d'énergie est le décalage de Stokes. Lors d'un croisement intersystème non radiatif, il y a une transition entre deux états électroniques de multiplicité de spin différente en raison de l'interaction spin-orbite.

La phosphorescence est une émission due à la transition radiative entre deux états de multiplicité de spin différente. La phosphorescence réduit la fluorescence observée et est souvent retardée par rapport au rayonnement provoquant l'excitation, persistant pendant plusieurs secondes après la suppression de la source d'excitation. Pour plus de détails concernant les niveaux d'énergie moléculaires, veuillez consulter un manuel de physique moléculaire. Voir Landau et Lifschitz pour un traitement plus mathématique utilisant les groupes de symétrie et les diagrammes de Young<sup>2</sup>,

En fait, l'équation de Schrödinger n'est pas résoluble, même dans le cas de l'atome d'hélium. Nous obtenons l'équation

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2)\psi(r_1, r_2) - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \psi(r_1, r_2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \psi(r_1, r_2) = E\psi(r_1, r_2).$$

Nous ne pouvons pas séparer les variables ici à cause du terme correspondant à la répulsion électrostatique entre les électrons. Les deux principales méthodes d'approximation dont nous disposons sont la théorie des perturbations ou un traitement variationnel. Dans l'approche variationnelle, on choisit un certain type de fonction test avec des paramètres variationnels libres, puis on détermine

---

2. Lev Landau et Evgeny Lifschitz, Mécanique quantique : Théorie non relativiste (Oxford : Butterworth-Heinemann, 1981).

les paramètres à l'aide du principe variationnel. On peut ensuite changer la fonction test et les paramètres libres jusqu'à ce que l'énergie la plus basse possible soit atteinte. Plus généralement, on peut considérer une combinaison linéaire de plusieurs fonctions d'onde dans l'approche variationnelle :

$$\chi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2.$$

Dans le cas de l'atome d'hélium à deux électrons, les deux fonctions test pourraient être formées à partir des produits de l'état fondamental et du premier état excité de l'atome :

$$\begin{aligned}\chi_1(r_1, r_2) &= \phi_{1s}(r_1)\phi_{1s}(r_2), \\ \chi_2(r_1, r_2) &= \phi_{2s}(r_1)\phi_{2s}(r_2).\end{aligned}$$

Si l'on inclut l'effet du spin et que l'on tient compte du principe d'exclusion de Pauli, vous savez peut-être que c'est un corollaire de ce principe que les particules de spin demi-entier (fermions) sont décrites par des fonctions d'onde antisymétriques, tandis que les particules de spin nul ou entier (bosons) sont décrites par des fonctions d'onde symétriques. Dans le cas d'une fonction d'onde à plusieurs particules à valeur unique, cette fonction d'onde doit être antisymétrique.

Il s'ensuit qu'avec le spin, la fonction d'onde électronique totale pour l'atome d'hélium peut s'écrire comme

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s\alpha(1)1s\beta(2) - 1s\beta(1)1s\alpha(2)) = -\Psi(2, 1).$$

Ceci peut également s'écrire sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s\alpha(1) & 1s\beta(1) \\ 1s\alpha(2) & 1s\beta(2) \end{vmatrix}.$$

Notez que nous avons supposé que les parties de spin et spatiales de la fonction d'onde sont séparables : ce n'est pas vrai dans le cas de plus de deux électrons.

L'objectif de la théorie Hartree-Fock est de trouver la meilleure approximation possible à déterminant unique de la véritable fonction d'onde pour l'état fondamental électronique d'un atome à  $N$  électrons

$$\Psi_{HF}(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det|\psi_1(x_1) \dots \psi_N(x_N)|.$$

Chacune des orbitales  $\Psi_i$  est une orbitale de spin orthonormée pour un seul électron, qui peut être écrite comme un produit séparable d'une orbitale spatiale et d'une fonction de spin. Bien que nous ayons donné un exemple pour l'atome d'hélium, l'approche générale consiste à construire la fonction d'onde électronique de l'état fondamental comme un produit antisymétrique d'orbitales monoélectroniques, puis à évaluer l'énergie de l'atome à l'aide de cette fonction d'onde. Ensuite, nous utilisons le principe variationnel pour trouver le minimiseur d'énergie, où l'équation de contrainte est le fait que la fonction d'onde doit être normalisée à l'unité. Cela donne l'équation de Hartree-Fock, une équation monoélectronique non linéaire pour les orbitales de spin optimales. La résolution de ces équations donne les orbitales de spin, les énergies des électrons et le potentiel central  $U(r)$  qui approxime l'interaction électron-électron. Tout ceci est fait de manière auto-cohérente, d'où la terminologie de "champs auto-cohérents".

L'équation générale de Hartree-Fock pour une orbitale de spin monoélectronique peut s'écrire

$$\hat{F}_i \phi_i = \varepsilon_i \phi_i,$$

où  $\varepsilon_i$  est l'énergie monoélectronique,  $\phi_i$  est la fonction monoélectronique et  $\hat{F}_i$  est l'opérateur de Fock

$$\hat{F}_i = \hat{f}_i + \sum_{j=1}^N (2\hat{J}_i - \hat{K}_i)$$

tel que

$$\hat{f}_i = -\frac{\nabla_i^2}{2} - \frac{Z}{r_i},$$

$$\hat{J}_j(r_1)\phi_i(r_1) = \phi_i(r_1) \int \phi_j^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(r_2) dr_2,$$

$$\hat{K}_j(r_1)\phi_i(r_1) = \phi_j(r_1) \int \phi_j^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(r_2) dr_2.$$

Comme nous l'avons dit, l'équation est non linéaire, car l'opérateur de Fock dépend également des orbitales de spin. Le dernier opérateur est non local et de nature purement quantique, car il n'existe pas de fonction qui puisse donner l'action de cet opérateur en un point spécifié par un vecteur de position. Cet opérateur est connu sous le nom d'opérateur d'échange, par analogie avec l'énergie d'interaction d'échange qui est utilisée pour définir l'énergie d'un électron dans une orbitale moléculaire

$$E = 2 \sum_{j=1}^N I_j + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij}),$$

où

$$I_j = \int \phi_j^*(r_j) \left( -\frac{\nabla_j^2}{2} - \frac{Z}{r_j} \right) \phi_j(r_j) dr_j.$$

$$J_{ij} = \iint \phi_i^*(r_1) \phi_j^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(r_1) \phi_j(r_2) dr_1 dr_2.$$

$$K_{ij} = \iint \phi_i^*(r_1) \phi_j^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(r_2) \phi_j(r_1) dr_1 dr_2.$$

$I_j$  est l'énergie de l'électron dans une orbitale de spin dans le champ nucléaire,  $J_{ij}$  représente l'interaction coulombienne classique entre les distributions de charge lissées de deux électrons, et  $K_{ij}$  est l'intégrale d'échange représentant la réduction quantique de l'énergie d'interaction entre des électrons de spins parallèles dans des orbitales différentes.

L'équation de Hartree-Fock peut être écrite pour un atome à couche électronique complète de  $N$  électrons ou un atome avec un électron de valence, mais les choses commencent à se compliquer, nous allons donc revenir en arrière

à l'atome d'hélium pour l'instant. Nous commençons par écrire l'hamiltonien de la particule indépendante qui approxime un hamiltonien à deux électrons<sup>3</sup> :

$$H_0(r_1, r_2) = h(r_1) + h(r_2),$$

où

$$h(r) = h_0(r) + U(r) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(r).$$

Le modèle de la particule indépendante est également connu sous le nom d'approximation monoélectronique. Cet hamiltonien décrit deux particules se déplaçant indépendamment l'une de l'autre dans un potentiel de la forme

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + U(r),$$

où  $U(r)$  approxime l'effet d'une répulsion coulombienne standard. L'hamiltonien complet est alors

$$H = H_0 + V(r_1, r_2),$$

où

$$V(r_1, r_2) = \frac{1}{r_{12}} - U(r_1) - U(r_2).$$

Si nous prenons une orbitale  $\psi_\alpha(r)$  qui résout l'équation de Schrödinger monoélectronique

$$h(r)\psi_\alpha(r) = \epsilon_\alpha\psi_\alpha(r),$$

le problème à deux électrons est résolu par une fonction d'onde produit :

$$H_0\psi_{ab}(r_1, r_2) = E_{ab}\psi_{ab}(r_1, r_2),$$

où  $E_{ab} = \epsilon_\alpha + \epsilon_b$  à l'ordre zéro.

L'état propre d'énergie la plus basse de  $H_0$  est le produit des orbitales de spin d'énergie la plus basse. Rappelons que nous recherchons un produit antisymétrique d'orbitales monoélectroniques qui approxime l'état fondamental atomique d'une fonction d'onde à deux électrons. (En réalité, le résultat que nous citons concerne un ion à deux électrons, mais nous pouvons effectuer quelques modifications pour obtenir l'atome à deux électrons). On a

$$\psi_{1s,1s}(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{1/2}(1)\chi_{-1/2}(2) - \chi_{-1/2}(1)\chi_{1/2}(2)).$$

Ce produit est un état propre de la magnitude du moment angulaire de spin  $S^2$  et de la composante  $z$  du moment angulaire de spin  $S_z$ , où la valeur propre est triviale dans les deux cas. Pour obtenir l'équation de Hartree-Fock pour l'atome d'hélium, nous approximations l'interaction électronique pour obtenir la valeur propre de l'énergie à deux électrons et notons que l'énergie peut être écrite en fonction de la partie radiale de la fonction d'onde et intégrée pour obtenir

$$E_{1s,1s} = \int_0^\infty \left( \left( \frac{dP_{1s}}{dr} \right)^2 - 2\frac{Z}{r}P_{1s}^2(r) + v_0(1s, r)P_{1s}^2(r) \right) dr,$$

---

3. Note de la traductrice : L'équation ci-dessous comporte vraisemblablement une coquille dans l'article original : le  $r_2$  du membre droit est noté  $r_1$ .

où

$$P_{1s} = 2r\zeta^{3/2}e^{-\zeta r}.$$

Il existe également une équation de contrainte due au fait que la fonction d'onde doit être normalisée :

$$N_{1s} = \int_0^\infty P_{1s}(r)^2 dr = 1.$$

On utilise alors simplement le principe variationnel avec un multiplicateur de Lagrange

$$\delta(E_{1s,1s} - \lambda N_{1s}) = 0$$

et on exige que l'expression résolve les conditions aux limites et s'annule pour des variations arbitraires. Ceci conduit à l'équation de Hartree-Fock suivante qui peut être résolue de manière itérative :

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2 P_{1s}}{dr^2} - \frac{Z}{r} P_{1s}(r) + v_0(1s, r) P_{1s}(r) = \epsilon_{1s} P_{1s}(r).$$

Pour obtenir une solution plus précise, il faudrait abandonner l'hypothèse de particules indépendantes et modéliser le fait que les deux électrons influencent mutuellement leur mouvement et deviennent corrélés<sup>4</sup>. Il convient de mentionner que la méthode itérative peut ne pas toujours converger, mais d'autres schémas peuvent être choisis si nécessaire<sup>5</sup>.

Il existe également une littérature abondante sur la résolution numérique des équations de Hartree-Fock, que nous n'aborderons pas ici. On peut également inclure les effets relativistes dans la théorie en considérant l'hamiltonien monoélectronique comme un hamiltonien de Dirac, mais cela nous amène à de nombreuses difficultés associées à la théorie quantique des champs (QFT). Le fait crucial concernant la théorie de Hartree-Fock est qu'il n'existe qu'un seul déterminant. Cela diffère de la théorie de Hartree-Fock multiconfigurationnelle initiée par Charlotte Froese Fischer. Bien que la négligence de la corrélation électronique mentionnée dans le paragraphe précédent ne nous empêche pas d'obtenir un résultat pour l'atome d'hélium, l'écart par rapport aux données expérimentales peut être important lorsque nous n'incluons pas ces effets. Dans la théorie de Hartree-Fock multiconfigurationnelle, on développe la fonction d'onde à  $N$  électrons comme une combinaison linéaire de déterminants de Slater. (Une autre méthode largement utilisée est la théorie des perturbations à  $N$  corps).

Plus précisément, nous utilisons maintenant les CSF (fonctions d'état de configuration), où une CSF est une combinaison linéaire de déterminants de Slater adaptée à la fonction d'onde du système étudié. Une CSF est distincte d'une configuration, qui est simplement une attribution d'électrons à des orbitales, notion familière même en chimie élémentaire.

Dans la méthode originale dite "interaction de configuration", on tente de représenter naïvement la combinaison linéaire des déterminants de Slater pour la fonction d'onde Hartree-Fock comprenant le CSF le plus bas ainsi que le premier CSF excité des excitations simples, doubles, etc.

$$\Psi(\{x\}) = C_{\text{HF}} \Phi_{\text{HF}}(X) + \sum_i^{n_{\text{occ}}} \sum_a^{n_{\text{vir}}} C_{i \rightarrow a} \Phi_{i \rightarrow a}(\{x\}) + \sum_{i,j}^{n_{\text{occ}}} \sum_{a,b}^{n_{\text{vir}}} C_{ij \rightarrow ab} \Phi_{ij \rightarrow ab}(\{x\}) + \dots$$

4. Walter Johnson, Théorie de la structure atomique : Cours de physique atomique (Berlin : Springer, 2007).

5. Charlotte Froese Fischer, "General Hartree-Fock program", Computer Physics Communications, 43(3), 355-365 (1987).

où  $\{x\}$  est un vecteur dans un espace vectoriel avec une partie spatiale et une partie de spin. Cette fonction d'onde d'interaction de configuration est utilisée pour calculer les éléments de matrice de l'hamiltonien d'interaction de configuration.

$$H_{IJ} = \int \Phi_I^*(\{x\}) \hat{H} \Phi_J(\{x\}).$$

On peut alors résoudre le déterminant d'interaction de configuration :

$$|H - EI| = 0.$$

Cependant, la précision de cette méthode est limitée par le nombre fini de fonctions de base et le nombre de CSF augmente exponentiellement avec le nombre d'électrons. Dans la méthode Hartree-Fock multiconfigurationnelle, le nombre de CSF est limité en considérant uniquement les échanges d'orbitales de valence. Les calculs Hartree-Fock sont alors effectués avec les fonctions d'onde d'interaction de configuration pour les structures électroniques. La fonction d'onde MCHF est représentée par la combinaison linéaire des CSF générées à partir de l'espace engendré par la configuration de l'état fondamental et les configurations d'excitations des orbitales occupées vers les orbitales virtuelles (appelé espace actif).

$$\Psi = \sum_I^{n_{\text{active}} \text{CSF}} C_I \Phi_I.$$

Nous utilisons cette fonction d'onde et résolvons l'équation Hartree-Fock multiconfigurationnelle au lieu de l'équation Hartree-Fock standard :

$$\sum_s \hat{F}_{rs} \phi_s = \sum_s \epsilon_{sr} \phi_s.$$

L'opérateur de Fock correspondant est

$$\hat{F}_{rs} = \left( \sum_{I,J}^{n_{\text{active}} \text{CSF}} C_I^* C_J A_{sr}^{IJ} \right) \hbar + \sum_{t,u}^n \left( \sum_{I,J}^{n_{\text{active}} \text{CSF}} C_I^* C_J B_{su,rt}^{IJ} \right) V_{tu}^{ee}$$

où nous avons la version correspondante de l'opérateur d'échange, et ainsi de suite

$$\begin{aligned} A_{sr}^{IJ} &= \frac{1}{N!} \int \Phi_I^*(\{x\}) \Phi_J^{s \rightarrow r}(\{x\}) d^3\{x\}, \\ B_{su,rt}^{IJ} &= \frac{1}{N!} \int \Phi_I^*(\{x\}) \Phi_J^{sr \rightarrow ut}(\{x\}) d^3\{x\}, \\ V_{tu}^{ee} &= \int \phi_t^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_u(r_2) d^3 r_2. \end{aligned}$$

Il est possible de résoudre cette équation en utilisant des manipulations standard des éléments de la matrice hamiltonienne, etc., mais nous omettons les détails<sup>6</sup>.

---

6. Takao Tsuneda, Théorie fonctionnelle de la densité en chimie quantique (Japon : Springer, 2014).

Sur le plan plus théorique, Charlotte Froese Fischer a fait l'importante découverte de l'ion calcium négatif. Charlotte Froese Fischer, Lagowski et Vosko ont obtenu ce résultat en utilisant la méthode Hartree-Fock multiconfigurationnelle et la théorie de la fonctionnelle de la densité pour montrer que les ions calcium et scandium négatifs ont des états fondamentaux stables, où l'électron supplémentaire se situe dans l'orbitale  $4p$  (rappelons que cela signifie que l'électron est dans un état  $n = 4, l = 1$ ). Un calcul avec la méthode Hartree-Fock multiconfigurationnelle prédit une affinité électronique de 0,045 électronvolts, en très bon accord avec l'expérience<sup>7</sup>. Rappelons qu'un ion positif résulte de la tentative d'introduire de l'énergie dans un atome au-delà de son état d'énergie maximale. L'énergie limite dans le cas de l'atome d'hydrogène est de 13,6 électronvolts. L'atome est ionisé et un électron est éjecté, laissant derrière lui quelque chose avec une charge positive globale. Bien que l'on ait tendance à considérer les énergies comme "discrètes" en mécanique quantique, le système ion/électron peut prendre des valeurs dans une gamme continue d'énergies. Comme vous le savez peut-être en chimie, la liaison ionique peut se produire entre des ions de charges opposées, formant un cristal solide par attraction électrostatique (le sel en est l'exemple classique). Charlotte Froese Fischer a également appliqué ses méthodes pour calculer complètement les niveaux d'énergie inférieurs des séquences de type sodium jusqu'à celles de type argon<sup>8</sup>.

---

7. Charlotte Froese Fischer, Jolanta Lagowski et S.H. Vosko, "États fondamentaux du Ca et du Sc de deux points de vue théoriques", *Physical Review Letters*, 59, 2263-2266 (1987).

8. Charlotte Froese Fischer, Georgio Tachiev et Andrei Irimia, "Niveaux d'énergie relativistes, durées de vie et probabilités de transition des séquences de type sodium à type argon", *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 92(5), 607-812 (2006).