

Chapitre⁴ Méthodes de calcul en chimie quantique

SAMIR KENOUCHE - DÉPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIÈRE - UMKB

MÉTHODES MATHÉMATIQUES ET ALGORITHMES POUR LA PHYSIQUE

Résumé

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

Mots clés

Déterminant de *Slater*, Méthodes de calcul quantique, *Hartree-Fock*, DFT.

Galilée disait " ... Le livre de la nature est écrit en langage mathématique "

Table des matières

I Introduction	1
II Méthode de Hartree-Fock	2
III Équation de Hartree-Fock	7
III-A Signification physique de ε_i	10
IV Formalisme de la DFT	11
IV-A Premier niveau d'approximation	12
IV-B Méthode de <i>Kohn-Sham</i>	14
IV-C Fonctionnelle échange-corrélation	17

I. Introduction

La théorie de *Hartree-Fock* a été développée pour résoudre l'équation de Schrodinger indépendante du temps. Cette théorie est fondamentale pour une grande partie de la théorie des structures électroniques. Elle constitue l'ossature de la *théorie des orbitales moléculaires*, qui postule que chaque électron peut être décrit comme une fonction à une seule particule (orbitale) qui ne dépend pas explicitement des mouvements instantanés des autres électrons. Pour des systèmes de grande dimension, on utilise la *DFT* (Density Funcional Theory, en anglais) ou la *Théorie de la Densité de la Fonctionnelle*. Alors que la fonction d'onde n'a de sens que par son carré. Le carré de la fonction d'onde $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ est une mesure directe de la densité électronique $\rho(r)$. L'intérêt de travailler avec la densité électronique, est qu'elle est une observable. On peut la mesurer expérimentalement, par exemple, par la diffraction des rayons *X* donnant des cartographies de densité électronique. L'autre intérêt de la *DFT* est que $\rho(r)$ est une fonction de trois variables (x, y, z) calculable en tout point de l'espace. Alors que la fonction d'onde pour un système poly-électroniques dépend des coordonnées

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

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

Version améliorée et actualisée le 13.03.2020.

de tout les électrons, pour un système à N électrons il en résulte $3N$ variables. De ce point de vue, la *DFT* permet une très grande simplification. Le but ultime est une description mathématique de la distribution des électrons dans les molécules qui permet aux chimistes de développer une compréhension approfondie de la liaison et de la réactivité chimiques, de calculer les propriétés physico-chimiques des molécules et de faire des prédictions basées sur ces calculs. Par exemple, un domaine de recherche actif dans l'industrie pharmaceutique consiste à calculer les modifications des propriétés chimiques des médicaments à la suite de modifications de la structure chimique. Le choix du modèle de calcul théorique pour un système chimique implique presque toujours un compromis entre la précision et le coût calculatoire. Des méthodes plus précises et des bases plus larges permettent de prolonger la durée des calculs.

II. Méthode de Hartree-Fock

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

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

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

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

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

$$\phi_i = \underbrace{\varphi_i}_{\text{fonction spatiale}} \times \underbrace{\sigma_i}_{\text{fonction de spin}} \quad \text{avec} \quad \sigma_1 = \alpha (\uparrow) \quad \sigma_2 = \beta (\downarrow) \quad (3)$$

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

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) \alpha(1) & \varphi_1(2) \alpha(2) \\ \varphi_1(1) \beta(1) & \varphi_1(2) \beta(2) \end{vmatrix} \quad (4)$$

$$\Rightarrow \Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1) \alpha(1) \varphi_1(2) \beta(2) - \varphi_1(1) \beta(1) \varphi_1(2) \alpha(2)] \quad (5)$$

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

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

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

$$\Psi(2, 1) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(2) \alpha(2) & \varphi_1(1) \alpha(1) \\ \varphi_1(2) \beta(2) & \varphi_1(1) \beta(1) \end{vmatrix} \quad (6)$$

$$\Rightarrow \Psi(2, 1) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(2) \alpha(2) \varphi_1(1) \beta(1) - \varphi_1(2) \beta(2) \varphi_1(1) \alpha(1)] \quad (7)$$

En comparant les équations (5) et (7) il vient :

$$\Psi(1, 2) = -\Psi(2, 1) \quad (8)$$

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

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) \alpha(1) & \varphi_1(2) \alpha(2) \\ \varphi_1(1) \alpha(1) & \varphi_1(2) \alpha(2) \end{vmatrix} \quad (9)$$

$$\Rightarrow \Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1) \alpha(1) \varphi_1(2) \alpha(2) - \varphi_1(1) \alpha(1) \varphi_1(2) \alpha(2)] = 0 \quad (10)$$

$$\Rightarrow \text{la densité de probabilité de présence } \int_v |\Psi(1, 2)|^2 dv = 0 \quad (11)$$

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

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

$$\hat{\mathcal{H}}_e = \sum_i^N \hat{h}^c(i) + \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{r_{ij}} = \sum_i^N \hat{h}^c(i) + \sum_{i \neq j}^N \hat{h}(i, j) \quad \text{avec} \quad \hat{h}_i^c = \sum_i^N \frac{-\nabla^2(i)}{2} - \sum_i^N \sum_k^M \frac{-Z_k}{r_{ik}} \quad (12)$$

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

$$\hat{\mathcal{H}}_e = \hat{h}^c(1) + \hat{h}^c(2) + \frac{1}{r_{12}} \quad (13)$$

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

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) \end{vmatrix} \Rightarrow \Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_2(1)\phi_1(2)] \quad (14)$$

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

$$E = \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}}_e | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{h}^c(1) + \hat{h}^c(2) | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{h}(1,2) | \Psi \rangle \quad (15)$$

$$\Rightarrow E = \underbrace{\langle \Psi | \hat{h}^c(1) | \Psi \rangle}_{T1} + \underbrace{\langle \Psi | \hat{h}^c(2) | \Psi \rangle}_{T2} + \underbrace{\langle \Psi | \hat{h}(1,2) | \Psi \rangle}_{T3} \quad (16)$$

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

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{h}^c(1) | \Psi \rangle &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_2(1)\phi_1(2)] | \hat{h}^c(1) | \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_2(1)\phi_1(2)] \right\rangle \quad (17) \\ &= \frac{1}{2} \langle \phi_1(1)\phi_2(2) | \hat{h}^c(1) | \phi_1(1)\phi_2(2) \rangle + \frac{1}{2} \langle \phi_2(1)\phi_1(2) | \hat{h}^c(1) | \phi_2(1)\phi_1(2) \rangle \\ &\quad - \frac{1}{2} \langle \phi_1(1)\phi_2(1) | \hat{h}^c(1) | \phi_2(1)\phi_1(2) \rangle - \frac{1}{2} \langle \phi_2(1)\phi_1(2) | \hat{h}^c(1) | \phi_1(1)\phi_2(2) \rangle \end{aligned}$$

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

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

$$\Rightarrow \underbrace{\langle \Psi | \hat{h}^c(1) | \Psi \rangle}_{T1} = \frac{1}{2} \langle \phi_1(1) | \hat{h}^c(1) | \phi_1(1) \rangle + \frac{1}{2} \langle \phi_2(1) | \hat{h}^c(1) | \phi_2(1) \rangle \quad (18)$$

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

$$\Rightarrow \underbrace{\langle \Psi | \hat{h}^c(2) | \Psi \rangle}_{T2} = \frac{1}{2} \langle \phi_1(2) | \hat{h}^c(2) | \phi_1(2) \rangle + \frac{1}{2} \langle \phi_2(2) | \hat{h}^c(2) | \phi_2(2) \rangle \quad (19)$$

Ainsi pour l'opérateur mono-électronique nous écrivons :

$$\langle \Psi | \hat{h}^c(1) + \hat{h}^c(2) | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \left[\langle \phi_1(1) | \hat{h}^c(1) | \phi_1(1) \rangle + \langle \phi_2(1) | \hat{h}^c(1) | \phi_2(1) \rangle + \langle \phi_1(2) | \hat{h}^c(2) | \phi_1(2) \rangle + \langle \phi_2(2) | \hat{h}^c(2) | \phi_2(2) \rangle \right] \quad (20)$$

Les quatre intégrales de l'équation (20) dépendent de la nature mathématique des fonctions ϕ_1 et ϕ_2 indépendamment des électrons (1) et (2). Par conséquent :

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

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

$$\Rightarrow \langle \Psi | \hat{h}^c(1) + \hat{h}^c(2) | \Psi \rangle = \hat{\mathcal{H}}_1 + \hat{\mathcal{H}}_2 \quad (21)$$

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

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{h}(1, 2) | \Psi \rangle &= \frac{1}{2} \langle [\phi_1(1) \phi_2(2) - \phi_2(1) \phi_1(2)] | \hat{h}(1, 2) | [\phi_1(1) \phi_2(2) - \phi_2(1) \phi_1(2)] \rangle \quad \text{avec} \quad \hat{h}(1, 2) = \frac{1}{r_{12}} \\ &= \frac{1}{2} \underbrace{\langle \phi_1(1) \phi_2(2) | \hat{h}(1, 2) | \phi_1(1) \phi_2(2) \rangle}_{I1} + \frac{1}{2} \underbrace{\langle \phi_2(1) \phi_1(2) | \hat{h}(1, 2) | \phi_2(1) \phi_1(2) \rangle}_{I2} \\ &\quad - \frac{1}{2} \underbrace{\langle \phi_1(1) \phi_2(2) | \hat{h}(1, 2) | \phi_2(1) \phi_1(2) \rangle}_{I3} - \frac{1}{2} \underbrace{\langle \phi_2(1) \phi_1(2) | \hat{h}(1, 2) | \phi_1(1) \phi_2(2) \rangle}_{I4} \end{aligned}$$

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

$$\Rightarrow \langle \Psi | \hat{h}(1, 2) | \Psi \rangle = \underbrace{\langle \phi_1(1) \phi_2(2) | \hat{h}(1, 2) | \phi_1(1) \phi_2(2) \rangle}_{I5} - \underbrace{\langle \phi_1(1) \phi_2(2) | \hat{h}(1, 2) | \phi_2(1) \phi_1(2) \rangle}_{I6}$$

Qui s'écrit facilement sous la forme simplifiée :

$$\Rightarrow \langle \Psi | \hat{h}(1, 2) | \Psi \rangle = \langle \phi_1 \phi_2 | \phi_1 \phi_2 \rangle - \langle \phi_1 \phi_2 | \phi_2 \phi_1 \rangle \quad (22)$$

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

$$\begin{aligned} \Rightarrow I5 &= \langle \varphi_1(1) \sigma_1(1) \varphi_2(2) \sigma_2(2) | \hat{h}(1, 2) | \varphi_1(1) \sigma_1(1) \varphi_2(2) \sigma_2(2) \rangle \\ &= \langle \varphi_1(1) \varphi_2(2) | \hat{h}(1, 2) | \varphi_1(1) \varphi_2(2) \rangle \langle \sigma_1(1) \sigma_2(2) | \sigma_1(1) \sigma_2(2) \rangle \\ &= \underbrace{\langle \varphi_1(1) \varphi_2(2) | \hat{h}(1, 2) | \varphi_1(1) \varphi_2(2) \rangle}_{\mathcal{J}_{12}} \underbrace{\langle \sigma_1(1) | \sigma_1(1) \rangle}_{=1} \underbrace{\langle \sigma_2(2) | \sigma_2(2) \rangle}_{=1} \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \Rightarrow I6 &= \langle \varphi_1(1) \sigma_1(1) \varphi_2(2) \sigma_2(2) | \hat{h}(1, 2) | \varphi_2(1) \sigma_2(1) \varphi_1(2) \sigma_1(2) \rangle \\ &= \langle \varphi_1(1) \varphi_2(2) | \hat{h}(1, 2) | \varphi_2(1) \varphi_1(2) \rangle \langle \sigma_1(1) \sigma_2(2) | \sigma_2(1) \sigma_1(2) \rangle \\ &= \underbrace{\langle \varphi_1(1) \varphi_2(2) | \hat{h}(1, 2) | \varphi_2(1) \varphi_1(2) \rangle}_{\mathcal{K}_{12}} \underbrace{\langle \sigma_1(1) | \sigma_2(1) \rangle}_{=1} \underbrace{\langle \sigma_2(2) | \sigma_1(2) \rangle}_{=1} \end{aligned}$$

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

électrostatique moyenne entre deux électrons dans des orbitales φ_i et φ_j vaut :

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

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

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

$$E_e^T = \hat{h}^c(1) + \hat{h}^c(2) + \mathcal{J}_{12} - \mathcal{K}_{12} \quad (23)$$

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

$$E_e^T = \sum_i^N \hat{h}^c(i) + \sum_{i \neq j}^N [\mathcal{J}_{ij} - \mathcal{K}_{ij}] \quad (24)$$

D'après l'équation (24), l'énergie totale d'un électron (i) est égale à l'énergie de son interaction avec le champ électrostatique des noyaux (premier terme) et la somme des répulsions électrostatiques entre l'électron en question occupant l'orbitale φ_i et les autres électrons (j) occupant les orbitales φ_j . Dans le cas d'un système à couche fermée (closed shell), les orbitales spatiales φ_i sont doublement occupées par deux électrons de spins différents α (spin up) et β (spin down) :

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

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

$$\langle \varphi_1(1) \sigma_1(1) | \hat{h}^c(1) | \varphi_1(1) \sigma_1(1) \rangle = \langle \varphi_2(2) \sigma_2(2) | \hat{h}^c(1) | \varphi_2(2) \sigma_2(2) \rangle$$

$$\Rightarrow \sum_{i=1}^N \hat{h}^c(i) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \hat{h}^c(i) \quad (25)$$

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

$$\Rightarrow \sum_{i \neq j}^N \mathcal{J}_{ij} = 4 \sum_{i \neq j}^{N/2} \mathcal{J}_{ij} \quad (26)$$

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

$$\Rightarrow \sum_{i \neq j}^N \mathcal{K}_{ij} = 2 \sum_{i \neq j}^{N/2} \mathcal{K}_{ij} \quad (27)$$

En substituant (25), (26) et (27) dans (24), nous obtenons finalement :

$$E_e^T = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \hat{h}^c(i) + \sum_{i \neq j}^{N/2} [2 \mathcal{J}_{ij} - \mathcal{K}_{ij}] \quad (28)$$

L'équation (28) est l'énergie électronique totale dans le cadre de la théorie de Hartree-Fock Restreinte (Restricted Hartree-Fock). Cette même équation peut s'écrire aussi en fonction des énergies des orbitales spatiales (φ_i) doublement occupées. Il en ressort que l'énergie électronique totale (E_e^T)

est égale à la somme des énergies des orbitales occupées corrigée de la somme des énergies de répulsion électrostatique entre électrons :

$$E_e^T = \sum_i^{occ} E_i - \sum_{i \neq j}^{occ} [2 \hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}] \quad (29)$$

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

$$E_m^T = \sum_i^{occ} E_i - \sum_{i \neq j}^{occ} [2 \hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}] + \sum_{k \neq l}^M \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}} \quad (30)$$

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

III. Équation de Hartree-Fock

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

$$\begin{aligned} \mathcal{L} = E - \sum_{i,j}^N \lambda_{ij} [\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}] &\Rightarrow \mathcal{L} = E - \sum_{i,j}^N \lambda_{ij} \langle \phi_i | \phi_j \rangle = - \underbrace{\sum_{i,j}^N \lambda_{ij} \delta_{ij}}_{\text{cst}} \\ \delta \mathcal{L} = \delta E - \sum_{i,j}^N \lambda_{ij} [\langle \delta \phi_i | \phi_j \rangle + \langle \phi_i | \delta \phi_j \rangle] &= 0 \end{aligned} \quad (31)$$

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

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

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

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

L'opérateur de Fock s'écrit

$$\hat{\mathcal{F}}_i = \hat{h}_i + \underbrace{\sum_j^N [\hat{\mathcal{J}}_j - \hat{\mathcal{K}}_j]}_{V_{\text{HF}}(i)} \quad \text{ou avec la notation} \quad \hat{\mathcal{F}}(i) = \hat{h}(i) + \underbrace{\sum_j^N [\hat{\mathcal{J}}_j(i) - \hat{\mathcal{K}}_j(i)]}_{V_{\text{HF}}(i)} \quad (32)$$

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

$$\Rightarrow \delta E = \sum_i^N \langle \delta\phi_i | \hat{\mathcal{F}}_i | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | \hat{\mathcal{F}}_i | \delta\phi_i \rangle \quad (33)$$

En substituant (31) dans (33) nous obtenons :

$$\Rightarrow \delta \mathcal{L} = \sum_i^N \langle \delta\phi_i | \hat{\mathcal{F}}_i | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | \hat{\mathcal{F}}_i | \delta\phi_i \rangle + \sum_{i,j}^N \lambda_{ij} [\langle \delta\phi_i | \phi_j \rangle + \langle \phi_i | \delta\phi_j \rangle] \quad (34)$$

$$\Rightarrow \delta \mathcal{L} = \sum_i^N \left[2 \langle \delta\phi_i | \hat{\mathcal{F}}_i | \phi_i \rangle + \sum_j^N \lambda_{ij} \langle \delta\phi_i | \phi_j \rangle \right] = 0 \quad (35)$$

L'équation (35) est vérifiée si :

$$2 \langle \delta\phi_i | \hat{\mathcal{F}}_i | \phi_i \rangle + \sum_j^N \lambda_{ij} \langle \delta\phi_i | \phi_j \rangle = 0 \quad \Rightarrow \langle \delta\phi_i | \hat{\mathcal{F}}_i | \phi_i \rangle = -\frac{1}{2} \sum_j^N \lambda_{ij} \langle \delta\phi_i | \phi_j \rangle \quad (36)$$

L'équation (36) est équivalente à l'équation aux valeurs propres ci-dessous :

$$\hat{\mathcal{F}}_i \phi_i = -\frac{1}{2} \sum_j^N \lambda_{ij} \phi_j = \epsilon_{ij} \phi_j \quad \text{avec} \quad \epsilon_{ij} = -\frac{1}{2} \sum_j^N \lambda_{ij} \quad (37)$$

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

$$\underbrace{\sum_{i \neq j}^N V_{ij}}_{\text{terme exacte}} \simeq \underbrace{\sum_j^N [\hat{\mathcal{J}}_j(i) - \hat{\mathcal{K}}_j(i)]}_{\text{terme approximatif}} \quad (38)$$

Dans le terme approximatif chaque électron i subit le champ moyen des autres électrons j . Ces derniers sont considérés comme une sorte de nuage électronique où chaque électron occupe une

position r_j fixe. Or en réalité la dynamique de chaque électron j ($N - 1$ électrons restants) influence celle de son voisin. C'est la raison pour laquelle l'énergie électronique totale calculée par l'équation de *Hartree-Fock* est approximative (mais très proche de la valeur exacte). Cet écart énergétique entre les valeurs exacte et calculée est dû à la non prise en compte de la *corrélacion électronique* dans l'opérateur de *Fock*. Notons toutefois que la prise en compte de cette relation corrélative fait perdre à l'opérateur de *Fock* son caractère mono-électronique.

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

Sous forme matricielle,

$$\hat{\mathcal{F}} \begin{pmatrix} \phi_1(1) \\ \phi_2(1) \\ \vdots \\ \phi_n(1) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \cdots & \epsilon_{1n} \\ \epsilon_{12} & \epsilon_{22} & \cdots & \epsilon_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \epsilon_{n1} & \epsilon_{n2} & \cdots & \epsilon_{nn} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \phi_1(1) \\ \phi_2(1) \\ \vdots \\ \phi_n(1) \end{pmatrix} \Leftrightarrow \hat{\mathcal{F}} \Phi = \varepsilon \Phi \quad (39)$$

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

$$\varepsilon = Q^{-1} \varepsilon_i Q \quad (40)$$

Ainsi,

$$\hat{\mathcal{F}} \Phi = Q^{-1} \varepsilon_i Q \Phi \quad (41)$$

$$\hat{\mathcal{F}} \underbrace{Q^{-1} \Phi Q}_{\psi} = \underbrace{Q^{-1} Q}_1 \varepsilon_i \underbrace{Q^{-1} \Phi Q}_{\psi} \Rightarrow \hat{\mathcal{F}} \psi = \varepsilon_i \psi \quad (42)$$

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

$$\psi_i = \sum_{k=1}^M c_{ik} \chi_k \quad (43)$$

$$\Rightarrow \sum_{k=1}^M c_{ik} \hat{\mathcal{F}} |\chi_k\rangle = \varepsilon_i \sum_{k=1}^M c_{ik} |\chi_k\rangle \quad (44)$$

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

$$\Rightarrow \sum_{k=1}^M c_{ik} \langle \chi_l | \hat{\mathcal{F}} |\chi_k\rangle = \varepsilon_i \sum_{k=1}^M c_{ik} \langle \chi_l | \chi_k\rangle \quad \forall l = 1, 2, 3, \dots, M \quad (45)$$

$$\Rightarrow \sum_{k=1}^M c_{ik} \left[\underbrace{\langle \chi_l | \hat{\mathcal{F}} | \chi_k \rangle}_{\mathbf{F}} - \varepsilon_i \underbrace{\langle \chi_l | \chi_k \rangle}_{\mathbf{S}} \right] = 0 \quad (46)$$

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

$$\det |\mathbf{F} - \varepsilon \mathbf{S}| = 0 \quad (47)$$

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

A. Signification physique de ε_i

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

$$\varepsilon_p = E_N - E_{N-1}^p \quad \text{ou} \quad E_{N-1}^p - E_N = -\varepsilon_p \quad (48)$$

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

$$E_N = \sum_i^N \hat{h}_i + \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j}^N [\hat{\mathcal{J}}_{ij} - \hat{\mathcal{K}}_{ij}] \quad (49)$$

Isolons désormais un électron, noté p :

$$E_N = \sum_i^{N-1} \hat{h}_i + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{i \neq j}^{N-1} [\hat{\mathcal{J}}_{ij} - \hat{\mathcal{K}}_{ij}] + \hat{h}_p + \sum_i^{N-1} [\hat{\mathcal{J}}_{ip} - \hat{\mathcal{K}}_{ip}] \quad (50)$$

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

$$E_{N-1}^p = \sum_i^{N-1} \hat{h}_i + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{i \neq j}^{N-1} [\hat{\mathcal{J}}_{ij} - \hat{\mathcal{K}}_{ij}] \quad (51)$$

Par soustraction des équations (51) et (49), il vient :

$$E_{N-1}^p - E_N = - \underbrace{\left[\hat{h}_p + \sum_i^{N-1} [\hat{\mathcal{J}}_{ip} - \hat{\mathcal{K}}_{ip}] \right]}_{\varepsilon_p} \quad (52)$$

$$\Rightarrow E_{N-1}^p - E_N = -\varepsilon_p \quad (53)$$

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

IV. Formalisme de la DFT

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

$$\sum_i \sum_{i \neq j} [2 \mathcal{J}_{ij} - \mathcal{K}_{ij}] \quad (54)$$

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

$$E_c = E_0 - E_m^T < 0 \quad (55)$$

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

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

$$\hat{H}_1 = \hat{\mathcal{T}}_e + \hat{U}_{ee} + \hat{U}_{eN}^A \quad \text{tel que} \quad \hat{H}_1 [\psi_1] = E_1 \psi_1 \quad (56)$$

$$\hat{H}_2 = \hat{\mathcal{T}}_e + \hat{U}_{ee} + \hat{U}_{eN}^B \quad \text{tel que} \quad \hat{H}_2 [\psi_2] = E_2 \psi_2 \quad (57)$$

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

$$\begin{aligned}
\underbrace{\langle \psi_1 | \hat{\mathcal{H}}_1 | \psi_1 \rangle}_{E_1} &< \langle \psi_2 | \hat{\mathcal{H}}_1 | \psi_2 \rangle \\
E_1 &< \langle \psi_2 | \hat{\mathcal{H}}_2 + \hat{U}_{eN}^A - \hat{U}_{eN}^B | \psi_2 \rangle \\
E_1 &< \underbrace{\langle \psi_2 | \hat{\mathcal{H}}_2 | \psi_2 \rangle}_{E_2} + \underbrace{\langle \psi_2 | \hat{U}_{eN}^A - \hat{U}_{eN}^B | \psi_2 \rangle}_{\int [\hat{U}_{eN}^A - \hat{U}_{eN}^B] \rho(r) dr} \\
\Rightarrow E_1 &< E_2 + \int [\hat{U}_{eN}^A - \hat{U}_{eN}^B] \rho(r) dr \tag{58}
\end{aligned}$$

D'un autre côté nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned}
\underbrace{\langle \psi_2 | \hat{\mathcal{H}}_2 | \psi_2 \rangle}_{E_2} &< \langle \psi_1 | \hat{\mathcal{H}}_2 | \psi_1 \rangle \\
E_2 &< \langle \psi_1 | \hat{\mathcal{H}}_1 + \hat{U}_{eN}^B - \hat{U}_{eN}^A | \psi_1 \rangle \\
E_2 &< \underbrace{\langle \psi_1 | \hat{\mathcal{H}}_1 | \psi_1 \rangle}_{E_1} + \underbrace{\langle \psi_1 | \hat{U}_{eN}^B - \hat{U}_{eN}^A | \psi_1 \rangle}_{\int [\hat{U}_{eN}^B - \hat{U}_{eN}^A] \rho(r) dr} \\
\Rightarrow E_2 &< E_1 + \int [\hat{U}_{eN}^B - \hat{U}_{eN}^A] \rho(r) dr \tag{59}
\end{aligned}$$

Ou encore sous la forme équivalente :

$$\Rightarrow E_2 < E_1 - \int [\hat{U}_{eN}^A - \hat{U}_{eN}^B] \rho(r) dr \tag{60}$$

En additionnant les inéquations (58) et (60), nous obtenons,

$$\Rightarrow E_1 + E_2 < E_2 + E_1 \quad ! \tag{61}$$

La contradiction exprimée par l'inéquation (61) est levée en considérant que la densité électronique $\rho(r)$ est unique pour un potentiel externe donné.

A. Premier niveau d'approximation

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

$$\hat{\mathcal{H}} = \underbrace{-\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e}}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\sum_{h=1}^M \frac{\hbar^2 \nabla_h^2}{2m_N}}_{\hat{T}_N} - \underbrace{\sum_{h=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_h e^2 \nabla_h^2}{4\pi \epsilon_0 r_{ih}}}_{\hat{U}_{eN}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i=j}^N \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{ij}}}_{\hat{U}_{ee}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{h=k}^M \frac{Z_h Z_k e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{hk}}}_{\hat{U}_{NN}} \tag{62}$$

Où les deux premiers termes (\hat{T}_e et \hat{T}_N) désignent respectivement les opérateurs associés aux énergies cinétiques des électrons et des noyaux. Les termes \hat{U}_{eN} , \hat{U}_{ee} et \hat{U}_{NN} désignent respectivement les opérateurs associés aux énergies potentielles d'interaction électron-noyau, électron-électron et noyau-noyau. Un tel système est impossible à résoudre compte tenu du nombre élevé de variables ($3N + 3M$) et d'interactions mises en jeu dans ce type de problèmes. Un premier niveau de simplification consiste à appliquer l'approximation de *Born-Oppenheimer*. Cette approximation est basée sur l'idée que la masse des noyaux est environ 1840 fois plus grande que celle des électrons, donc nous pouvons considérer que le mouvement relatif des noyaux est suffisamment long par rapport à celui des électrons ce qui justifie de figer la position des noyaux. Cette première approximation permet de ramener un système à plusieurs électrons et noyaux de départ à un système poly-électroniques seulement. Comme conséquence de cette approximation les terme \hat{T}_e s'annule et le terme \hat{U}_{NN} est réduit à une constante. L'hamiltonien (62) est ainsi réduit à la forme :

$$\hat{\mathcal{H}} = \underbrace{-\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e}}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\sum_{h=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_h e^2 \nabla_h^2}{4\pi \epsilon_0 r_{ih}}}_{\hat{U}_{eN} \equiv \hat{U}_{ext}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i=j}^N \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{ij}}}_{\hat{U}_{ee}} \quad (63)$$

L'hamiltonien (63) décrit des systèmes à électrons seuls en interaction mutuelle et en déplacement dans le potentiel externe des noyaux \hat{U}_{ext} . En adoptant le système des unités atomiques³, l'expression de l'hamiltonien (63) devient :

$$\hat{\mathcal{H}} = \underbrace{-\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2}}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\sum_{h=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_h \nabla_h^2}{r_{ih}}}_{\hat{U}_{eN} \equiv \hat{U}_{ext}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i=j}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{U}_{ee}} \quad (64)$$

Le terme \hat{U}_{ext} traduit le potentiel crée par l'ensemble des noyaux et ressenti par chaque électron du système quantique étudié. Afin de révéler cet aspect, réécrivons (64) sous la forme développée :

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^N \underbrace{\left\{ -\frac{\nabla_i^2}{2} + \hat{u}_{ext}(r_i) \right\}}_{\hat{h}_i} + \hat{U}_{ee} \quad \text{avec} \quad \hat{U}_{ext} = \sum_{i=1}^N \hat{u}_{ext}(r_i) \quad (65)$$

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \hat{U}_{ee} \quad (66)$$

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

$$E[\hat{u}_{ext}(\rho)] \equiv E[\rho] \quad (67)$$

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

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

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{\mathcal{H}} | \psi \rangle = \underbrace{\langle \psi | \hat{T}_e + \hat{U}_{ee} | \psi \rangle}_{F_{HK}[\rho]} + \langle \psi | \hat{U}_{ext} | \psi \rangle \quad (68)$$

$$= F_{HK}[\rho] + \underbrace{\int \hat{u}_{ext}[\rho] \rho(r) dr}_{\hat{U}_{ext}[\rho]} \quad (69)$$

$$= F_{HK}[\rho] + \hat{U}_{ext}[\rho] \quad (70)$$

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

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

B. Méthode de Kohn-Sham

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

$$F_{HK}[\rho] = T_e[\rho] + U_{ee}[\rho] \quad (71)$$

$$= T_e[\rho] + U_{ee}[\rho] + \{T_f[\rho] - T_f[\rho]\} \quad (72)$$

$$= T_f[\rho] + U_{ee}[\rho] + \underbrace{T_e[\rho] - T_f[\rho]}_{E_c[\rho]} \quad (73)$$

$$= T_f[\rho] + U_{ee}[\rho] + E_c[\rho] + \{U_H[\rho] - U_H[\rho]\} \quad (74)$$

$$= T_f[\rho] + U_H[\rho] + E_c[\rho] + \underbrace{\{U_{ee}[\rho] - U_H[\rho]\}}_{E_x[\rho]} \quad (75)$$

$$= T_f[\rho] + U_H[\rho] + \underbrace{E_c[\rho] + E_x[\rho]}_{E_{xc}[\rho]} \quad (76)$$

$$= T_f[\rho] + U_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (77)$$

$$(78)$$

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

$$E_{xc}[\rho] = \underbrace{\{T_e[\rho] - T_f[\rho]\}}_{E_c[\rho]} + \underbrace{\{U_{ee}[\rho] - U_H[\rho]\}}_{E_x[\rho]} \quad (79)$$

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

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \underbrace{\int \hat{u}_{ext}(r) \rho(r) dr}_{\hat{U}_{ext}[\rho]} \quad (80)$$

$$= T_f[\rho] + U_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \hat{U}_{ext}[\rho] \quad (81)$$

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

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \min_{\rho} E_v[\rho] \quad (82)$$

L'indice v dans l'équation (82) souligne que le principe variationnel s'applique uniquement à des densités électroniques *v-représentables*. Cela signifie l'existence d'une correspondance entre densité électronique et le potentiel externe au travers du premier théorème de *Hohenberg-Kohn*. Néanmoins, les conditions pour qu'une densité électronique soit *v-représentable* sont inconnues. Par voie de conséquence, l'utilisation du principe variationnel (82) est impossible, puisqu'il peut conduire sans la contrainte de *v-représentable* à des densités dénouées de sens physique. Afin de surmonter cette impossibilité nous imposons à la densité électronique d'être *n-représentable* seulement. Cela signifie qu'on impose à la densité électronique d'être positive ou nulle en tout point de l'espace.

Tenant compte de cette contrainte, parmi l'infinité de fonction d'onde ψ qui s'intègrent en $\rho_0(r)$, la fonction d'onde de l'état fondamental ψ_0 est celle minimisant la fonctionnelle de *Hohenberg-Kohn*. Il en résulte que le principe variationnel (82) peut être réécrit en substituant la contrainte de *v-représentabilité* par celle de la *n-représentabilité* selon :

$$\text{contrainte} \quad \longrightarrow \quad \int \rho(r) dr - N = 0 \quad (83)$$

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

$$E[\rho] - \lambda \left[\int \rho(r) dr - N \right] \quad (84)$$

Avec λ étant le *multiplicateur de Lagrange*. Plus ce coefficient est grand plus le poids de la contrainte en question est important. La minimisation de (84) donne :

$$\delta \left\{ E[\rho] - \lambda \left[\int \rho(r) dr - N \right] \right\} = 0 \quad (85)$$

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

$$\delta E[\rho] - \lambda \delta \left\{ \int \rho(r) dr \right\} = 0 \quad (86)$$

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

$$F[f + \delta f] - F[f] = \delta F = \int \frac{\delta F}{\delta f(x)} \delta f(x) dx \quad (87)$$

Tenant compte de (87), l'équation (86) s'écrira :

$$\int \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} \delta \rho dr - \lambda \int \delta \rho(r) dr = 0 \quad (88)$$

Les deux intégrales de (88) dépendent de la même variable et elles ont les mêmes bornes d'intégration. Nous pouvons les écrire sous forme d'une seule intégrale :

$$\int \left[\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} \delta \rho - \lambda \delta \rho(r) \right] dr = 0 \quad (89)$$

L'égalité exprimée par l'équation (89) est vérifiée si :

$$\lambda = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} \quad (90)$$

Tenant compte de l'équation (70), il vient :

$$\lambda = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = \hat{U}_{ext}(r) + \frac{\partial F_{HK}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (91)$$

Dans le cadre de la *DFT*, le *multiplicateur de Lagrange* est définie comme un *potentiel chimique*. Ce descripteur est très important car il est relié, entre autre, à la réactivité des molécules organiques. Ce descripteur sera étudié dans le cadre de la *DFT* conceptuelle qui sera traité au quatrième chapitre. Tenant compte de (78) il vient :

$$\Rightarrow \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\partial T_f[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} + \hat{U}_{ext}(r) + \hat{U}_H(r) + \underbrace{\frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)}}_{\hat{U}_{xc}(r)} \quad (92)$$

Ou de façon équivalente :

$$\Rightarrow \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\partial T_f[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} + \hat{U}_{eff}(r) \quad (93)$$

En combinant les équations (92) et (92) il vient :

$$\hat{U}_{eff}(r) = \hat{U}_{ext}(r) + \hat{U}_H(r) + \hat{U}_{xc}(r) \quad (94)$$

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

$$\hat{h}^{KS} = \frac{-\nabla_i^2}{2} + \hat{u}_{eff}(r_i) \quad \text{avec} \quad \hat{U}_{eff} \equiv \sum_i^N \hat{u}_{eff}(r_i) \quad (95)$$

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

$$\Rightarrow \left[\frac{-\nabla_i^2}{2} + \hat{u}_{eff}(r_i) \right] \theta_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS} \quad \text{avec} \quad \rho(r) = \sum_i^N |\theta_i^{KS}|^2 \quad (96)$$

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

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

$$\hat{h}^{KS}(1)\theta_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(1) \quad (97)$$

Selon les calculs des propriétés électroniques reposant sur la DFT, la minimisation de l'énergie totale du système se fait donc en résolvant de manière itérative ou auto-cohérente (algorithme SCF) les équations de *Kohn-Sham* de la même manière que dans le cas de la méthode *Hartree-Fock* que nous avons déjà établi dans le section précédente Eq.(47). Ce sont des équations de type Schrödinger, dont les solutions sont des orbitales mono-électroniques. Dans cette configuration, $\hat{u}_{eff}(r_i)$ est ajusté afin que θ_i^{KS} minimise l'hamiltonien du système réel. Les orbitales de *Kohn-Sham* doivent reproduire la densité électronique exacte de l'état fondamental du système étudié.

C. Fonctionnelle échange-corrélation

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

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)] dr = \int \rho(r) \{ \epsilon_x[\rho(r)] + \epsilon_c[\rho(r)] \} dr \quad (98)$$

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

$$\Rightarrow E_{xc}[\rho] = \underbrace{\int \rho(r) \epsilon_x[\rho(r)] dr}_{E_x} + \underbrace{\int \rho(r) \epsilon_c[\rho(r)] dr}_{E_c} \quad (99)$$

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

$$E_x[\rho] = \int \rho(r) \frac{3}{4} \left[\frac{3}{\pi} \rho(r) \right]^{1/3} dr \quad (100)$$

$$\Rightarrow E_x[\rho] = \frac{3}{4} \left[\frac{3}{\pi} \right]^{1/3} \int \rho(r)^{4/3} dr \quad (101)$$

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

$$U_x(r) = \frac{\delta E_x[\rho]}{\delta \rho} = \epsilon_x[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\partial \epsilon_x[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (102)$$

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

$$\Rightarrow U_x(r) = \frac{3}{4} \left[\frac{3}{\pi} \right]^{1/3} \rho(r)^{1/3} + \rho(r) \frac{3}{4} \left[\frac{3}{\pi} \right]^{1/3} \frac{1}{\rho^{2/3}} \quad (103)$$

$$\Rightarrow U_x(r) = \left[\frac{3}{\pi} \right]^{1/3} \rho(r)^{1/3} \quad (104)$$

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

$$E_x^{LSD}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(r) \epsilon_x[\rho(r), \xi] dr \quad (105)$$

$$\epsilon_x[\rho(r), \xi] = \epsilon_x^0[\rho(r)] + \left\{ \epsilon_x^1[\rho(r)] - \epsilon_x^0[\rho(r)] \right\} f(\xi) \quad (106)$$

$$\epsilon_x^0[\rho(r)] = \epsilon_x[\rho(r), 0] = \frac{3}{4} \left[\frac{3}{\pi} \right]^{1/3} \rho^{1/3} \quad \text{et} \quad \epsilon_x^1[\rho(r)] = \epsilon_x[\rho(r), 1] = 2^{1/3} \frac{3}{4} \left[\frac{3}{\pi} \right]^{1/3} \rho^{1/3} \quad (107)$$

$$f(\xi) = \frac{(1 + \xi)^{4/3} + (1 - \xi)^{4/3} - 2}{2(2^{1/3} - 1)} \quad \text{et} \quad \xi = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta} \quad (108)$$

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

$$E_x^{BEC}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = E_x^{LSD}[\rho_\alpha, \rho_\beta] - \sum_{\sigma}^{\alpha, \beta} \int \rho_{\sigma}(r) \epsilon_x[\rho_{\sigma}(r), \xi_{\sigma}] dr \quad (109)$$

$$\epsilon_x[\rho_{\sigma}(r), \xi_{\sigma}] = \rho_{\sigma}(r)^{1/3} \times \frac{0.0042 \xi_{\sigma}^2}{1 + 0.0252 \sinh^{-1}(\xi_{\sigma})} \quad \text{avec} \quad \xi_{\sigma} = \frac{|\nabla \rho_{\sigma}(r)|}{\rho_{\sigma}^{4/3}} \quad (110)$$

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

$$E_x^{GGA}[\rho(r), \nabla \rho_{\sigma}(r)] = \int f(\rho(r), \nabla \rho_{\sigma}(r)) dr \quad (111)$$

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

$$E_c^{LYP}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = -a \int \frac{\gamma(r)}{1 + d \rho(r)^{-1/3}} \times$$

$$\left\{ \rho(r) + 2 b \rho(r)^{-5/3} \left[c_x \rho_\beta(r)^{8/3} - t_w(r) + \frac{1}{9} \left(\rho_\alpha(r) t_w^a + \rho_\beta(r) t_w^b \right) + \frac{1}{18} \left(\rho_\alpha(r) \nabla^2 \rho_\alpha(r) \right) \right] e^{-c \rho(r)^{-1/3}} \right\} \quad (112)$$

Où

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

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

Références

- P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev. 136, B864 (1964).*
W. Kohn and L.J. Sham, Self Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
R. G Parr and W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, New York (1989).
W. Koch and M.C. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory, WILEYVCH (2001).
A. J. Austin, Studies in Computational Quantum Chemistry, MedCrave Group LLC (2016).
K. I. Ramachandran, G. Deepa, K. Namboori, Computational Chemistry and Molecular Modeling, Springer (2008).