

Méthode des Multiplicateurs de Lagrange

Cette méthode s'applique à toute recherche de minimum en présence de *contraintes*. L'idée est d'associer à chaque *contrainte* (voir ci-après) un multiplicateur *a priori* indéterminé.

Prenons le cas simple de la minimisation de la valeur moyenne d'une observable, par exemple l'énergie associée à un déterminant Φ décomposé sur une base orthonormée $\{\Psi_i\}$. On écrit par conséquent,

$$\Phi = \sum_{i=1}^N c_i \Psi_i \quad (1)$$

alors que l'énergie prend la forme suivante :

$$\langle \Phi | \mathcal{H} | \Phi \rangle = \sum_{ij} c_i c_j H_{ij} \quad \text{avec} \quad H_{ij} = \langle \Psi_i | \mathcal{H} | \Psi_j \rangle \quad (2)$$

La fonction Φ , dite aussi *fonction d'essai*, doit satisfaire la condition de normalisation :

$$\langle \Phi | \Phi \rangle = \sum_{ij} c_i c_j \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \sum_{i=1}^N c_i^2 = 1 \quad (3)$$

Cette équation est appelée *contrainte*. En effet, les variations des coefficients $\{c_i\}$ sont liées par cette condition. Elles sont non-indépendantes.

La minimisation de l'énergie consiste à rechercher les coefficients $\{c_i\}$ rendant stationnaire $\langle \Phi | \mathcal{H} | \Phi \rangle$,

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \langle \Phi | \mathcal{H} | \Phi \rangle = 0 \quad i = 1, N. \quad (4)$$

L'idée est de construire un Lagrangien \mathcal{L} de manière à rendre stationnaire l'énergie par rapport à toute variation des $\{c_i\}$. Ecrivons "naïvement" (on tranche une quantité nulle à la quantité que l'on souhaite minimiser !) :

$$\mathcal{L}(c_1, c_2, \dots, c_N, E) = \langle \Phi | \mathcal{H} | \Phi \rangle - E \left(\sum_{i=1}^N c_i^2 - 1 \right) \quad (5)$$

La stationnarité de \mathcal{L} et celle de $\langle \Phi | \mathcal{H} | \Phi \rangle$ sont bien évidemment réalisées pour le même jeu de $\{c_i\}$. Ces coefficients $\{c_i\}$ étant liés par une unique *contrainte* (Eq. 3), choisissons les variations de c_1, c_2, \dots, c_{N-1} comme indépendantes. Nous pouvons alors écrire :

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial c_i} = 0 \quad i = 1, N - 1. \quad (6)$$

$\partial\mathcal{L}/\partial c_N$ ne s'annule pourtant pas nécessairement. Cependant, le multiplicateur de Lagrange E reste encore indéterminé. Nous pouvons donc librement choisir E de manière à annuler $\partial\mathcal{L}/\partial c_N$ et par conséquent

$$\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial c_i} = 0 \quad i = 1, N-1, N. \quad (7)$$

Remarque : Le multiplicateur lève en quelque sorte la *contrainte* qui imposait aux variations des $\{c_i\}$ d'être liées.

Reprenant les équations précédentes, nous pouvons donc écrire :

$$\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial c_i} = \sum_j c_j H_{ij} + \sum_k c_k H_{ki} - 2Ec_i = 2 \sum_j c_j H_{ij} - 2Ec_i = 0 \quad (8)$$

Nous retrouvons alors le traditionnel problème aux valeurs propres :

$$\mathcal{H}\mathbf{c} = E\mathbf{c} \quad (9)$$

Signalons enfin qu'il nous faut introduire autant de multiplicateurs qu'il y a de contraintes. Dans le problème Hartree-Fock, nous imposons l'orthonormalité des N orbitales moléculaires, soit exactement N^2 contraintes que l'on interprète *a posteriori* comme les valeurs propres de l'opérateur de Fock.