

Introduction au calcul ab-initio de la structure électronique : approximation Hartree-Fock

I - Hamiltonien moléculaire

- On se place dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer. Le calcul de la structure électronique (c'est à dire des fonctions d'onde et énergies propres de l'hamiltonien électronique) se fait pour une géométrie donnée. Le mouvement des noyaux (qui n'est pas discuté dans ce cours) est alors décrit à l'aide de l'énergie potentielle d'interaction comprenant
 - l'énergie électronique obtenue à la géométrie considérée
 - la répulsion des noyaux pour la géométrie considérée.

L'objectif du cours est de discuter le calcul approché (puisque il n'y a pas de solution analytique exacte) de l'énergie électronique dès lors que le système comprend plus d'un électron

• Cas d'un système à deux électrons

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m_e} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m_e} - \sum_A \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_A|} \right) - \sum_A \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{R}_A|} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right) + \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_A - \vec{R}_B|}$$

↑ attraction entre l'électron 1 et les noyaux
↑ attraction entre l'électron 2 et les noyaux
↑ Répulsion entre les deux électrons
↑ Répulsion entre les noyaux (constante) $i \hat{a}$

↓ énergie cinétique de l'électron 1 ↓ énergie cinétique de l'électron 2

II - Fonction d'onde pour deux électrons

• Rappel: en théorie de Pauli, l'état quantique d'un électron s'écrit

$$|\psi\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r} \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \psi(\vec{r}, \sigma) |\vec{r}, \sigma\rangle$$

$$\equiv \int dX \psi(X) |X\rangle$$

notation! où $X \equiv (\vec{r}, \sigma)$ et $\int dX \equiv \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r} \sum_{\sigma=\alpha,\beta}$

• Pour deux électrons, $|\psi\rangle = \int dX_1 \int dX_2 \psi(X_1, X_2) |1: X_1, 2: X_2\rangle$

où $|1: X_1, 2: X_2\rangle$ décrit l'état quantique

"électron 1 dans l'état $|X_1\rangle$ et électron 2 dans l'état $|X_2\rangle$ "

- $\left\{ |1: X_1, 2: X_2\rangle = |1: (\vec{r}_1, \sigma_1), 2: (\vec{r}_2, \sigma_2)\rangle \right\}$ forme une base orthonormée de l'espace des états de deux électrons.

 $\vec{r}_1 \in \mathbb{R}^3, \sigma_1 = \alpha, \beta$
 $\vec{r}_2 \in \mathbb{R}^3, \sigma_2 = \alpha, \beta$

definition

$$\begin{aligned} \langle 1: X_1, 2: X_2 | 1: X_3, 2: X_4 \rangle &= \langle X_1 | X_3 \rangle \langle X_2 | X_4 \rangle \\ &= \langle \vec{r}_1, \sigma_1 | \vec{r}_3, \sigma_3 \rangle \langle \vec{r}_2, \sigma_2 | \vec{r}_4, \sigma_4 \rangle \\ &= \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_3) \delta_{\sigma_1, \sigma_3} \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_4) \delta_{\sigma_2, \sigma_4} \end{aligned}$$

- Ainsi $\langle 1: X_1, 2: X_2 | \psi \rangle = \int dx'_1 \int dx'_2 \psi(x'_1, x'_2) \langle 1: X_1, 2: X_2 | 1: x'_1, 2: x'_2 \rangle$
 $= \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}'_1 \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}'_2 \sum_{\sigma'_1 = \alpha, \beta} \sum_{\sigma'_2 = \alpha, \beta} \delta_{\sigma_1, \sigma'_1} \delta_{\sigma_2, \sigma'_2} \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}'_1) \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}'_2) \psi(\vec{r}'_1, \sigma'_1, \vec{r}'_2, \sigma'_2)$
 $= \psi(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2)$

Soit $\langle 1: X_1, 2: X_2 | \psi \rangle = \psi(X_1, X_2)$

\swarrow projection de l'état quantique $|\psi\rangle$ sur $|1: X_1, 2: X_2\rangle$
 \searrow fonction d'onde à deux électrons

Rappelle la fonction d'onde monoélectronique en théorie de Schrödinger

$$|\psi\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}' \psi(\vec{r}') |\vec{r}'\rangle$$

$$\langle \vec{r} | \psi \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}' \psi(\vec{r}') \underbrace{\langle \vec{r} | \vec{r}' \rangle}_{\delta(\vec{r} - \vec{r}')} = \psi(\vec{r})$$

Définition des opérateurs: $\hat{H} |\psi\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}'_1 \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}'_2 \sum_{\sigma_1 = \alpha, \beta} \sum_{\sigma_2 = \alpha, \beta} \psi(\vec{r}'_1, \sigma_1, \vec{r}'_2, \sigma_2) |1: \vec{r}'_1, \sigma_1, 2: \vec{r}'_2, \sigma_2\rangle$ alors

$$(1) \frac{\hat{p}_1^2}{2m_e} |\psi\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}'_1 \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}'_2 \sum_{\sigma_1 = \alpha, \beta} \sum_{\sigma_2 = \alpha, \beta} \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 \psi \right) (\vec{r}'_1, \sigma_1, \vec{r}'_2, \sigma_2) |1: \vec{r}'_1, \sigma_1, 2: \vec{r}'_2, \sigma_2\rangle$$

$$\hat{p}_1^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}$$

De même $\frac{\hat{p}_2^2}{2m_e} |\psi\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_1 \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_2 \sum_{\sigma_1=\alpha,\beta} \sum_{\sigma_2=\alpha,\beta} \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 \psi \right) (\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2) |1: \vec{r}_1, \sigma_1, 2: \vec{r}_2, \sigma_2\rangle$

où $\nabla_2^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}$

(2) $\left(\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_A|} \right) |\psi\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_1 \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_2 \sum_{\sigma_1=\alpha,\beta} \sum_{\sigma_2=\alpha,\beta} \psi(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2) \underbrace{\left(\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_A|} \right)}_{|1: \vec{r}_1, \sigma_1, 2: \vec{r}_2, \sigma_2\rangle} |1: \vec{r}_1, \sigma_1, 2: \vec{r}_2, \sigma_2\rangle$

opérateurs mono-électroniques!

$\left(\frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{R}_A|} \right) |\psi\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_1 \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_2 \sum_{\sigma_1=\alpha,\beta} \sum_{\sigma_2=\alpha,\beta} \psi(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2) \underbrace{\left(\frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{R}_A|} \right)}_{|1: \vec{r}_1, \sigma_1, 2: \vec{r}_2, \sigma_2\rangle} |1: \vec{r}_1, \sigma_1, 2: \vec{r}_2, \sigma_2\rangle$

opérateurs mono-électroniques!

(3) $\left(\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right) |\psi\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_1 \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_2 \sum_{\sigma_1=\alpha,\beta} \sum_{\sigma_2=\alpha,\beta} \psi(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2) \underbrace{\left(\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right)}_{|1: \vec{r}_1, \sigma_1, 2: \vec{r}_2, \sigma_2\rangle} |1: \vec{r}_1, \sigma_1, 2: \vec{r}_2, \sigma_2\rangle$

opérateur bi-électronique!

• Normalisation de la fonction d'onde à deux électrons:

$$\langle 4|4 \rangle = 1 \Rightarrow \int dx_1 \int dx_2 \psi(x_1, x_2) \underbrace{\langle 4|1: x_1, 2: x_2 \rangle}_{\psi^*(x_1, x_2)} = \int dx_1 \int dx_2 |\psi(x_1, x_2)|^2 = 1$$

II - Système électronique dit "sans interaction", produit de Hartree et déterminant de Slater

• Notations: $\hat{t}(1) = \frac{\hat{p}_1^2}{2m_e}$, $\hat{t}(2) = \frac{\hat{p}_2^2}{2m_e}$
 ↓ opérateur agissant sur l'électron 1 ↓ opérateur agissant sur l'électron 2

$$\hat{v}(1) = - \sum_A \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_A|} \right), \quad \hat{v}(2) = - \sum_A \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{R}_A|} \right)$$

$$\hat{W}_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right)$$

L'hamiltonien électronique s'écrit donc $\hat{H} = \sum_{i=1}^2 \hat{t}(i) + \hat{W}_{ee} + \sum_{i=1}^2 \hat{v}(i)$

← Il faudrait ajouter l'énergie potentielle de répulsion des noyaux pour obtenir l'hamiltonien moléculaire à une géométrie donnée.

• Exemple: pour l'atome d'hélium (He) placé au centre du repère

$$\hat{v}(i) = - \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{|\vec{r}_i|} \right) = - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_i}$$

- Supposons qu'il n'y a pas de répulsion entre les électrons soit $\hat{W}_{ee} \rightarrow 0$, (on dit que le système électronique est "sans interaction")
 l'hamiltonien s'écrit $\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^2 \hat{t}(i) + \hat{v}(i) \leftarrow$ ne contient que des termes monoélectroniques

Le calcul des états propres et énergies propres de \hat{H}_0 se réduit à la résolution de l'équation de Schrödinger par un électron

$$(\hat{t} + \hat{v}) \varphi(\vec{r}) = \varepsilon \varphi(\vec{r})$$

\swarrow énergie orbitale associée
 \searrow orbitale atomique ou moléculaire

En effet, si φ_1 et φ_2 sont deux fonctions propres de $(\hat{t} + \hat{v})$ associées aux énergies ε_1 et ε_2 , respectivement, on peut construire deux spin-orbitales orthogonales

$$\varphi_1^{\sigma_1}(\vec{r}, \sigma) \begin{cases} \varphi_1(\vec{r}) & \text{si } \sigma = \sigma_1 \\ 0 & \text{si } \sigma \neq \sigma_1 \end{cases} \quad \text{et} \quad \varphi_2^{\sigma_2}(\vec{r}, \sigma) \begin{cases} \varphi_2(\vec{r}) & \text{si } \sigma = \sigma_2 \\ 0 & \text{si } \sigma \neq \sigma_2 \end{cases}$$

puis la fonction d'onde à deux électrons $\Phi_{\text{H}}(x_1, x_2) = \varphi_1^{\sigma_1}(x_1) \varphi_2^{\sigma_2}(x_2)$ que l'on appelle produit de Hartree.

On vérifie alors que $\hat{H}_0 \Phi_{\text{H}} = \left(\sum_{i=1}^2 \hat{t}(i) + \hat{v}(i) \right) \Phi_{\text{H}} = \left[(\hat{t}(1) + \hat{v}(1)) \varphi_1^{\sigma_1}(x_1) \right] \varphi_2^{\sigma_2}(x_2) + \varphi_1^{\sigma_1}(x_1) \left[(\hat{t}(2) + \hat{v}(2)) \varphi_2^{\sigma_2}(x_2) \right]$

où $(\hat{t}(1) + \hat{v}(1)) \varphi_1^{\sigma_1}(x_1) \begin{cases} 0 & \text{si } \sigma \neq \sigma_1 \\ \parallel \\ (\hat{t}(1) + \hat{v}(1)) \varphi_1(\vec{r}_1) = \varepsilon_1 \varphi_1(\vec{r}_1) & \text{si } \sigma = \sigma_1 \end{cases}$ et $(\hat{t}(2) + \hat{v}(2)) \varphi_2^{\sigma_2}(x_2) \begin{cases} 0 & \text{si } \sigma \neq \sigma_2 \\ \parallel \\ (\hat{t}(2) + \hat{v}(2)) \varphi_2(\vec{r}_2) = \varepsilon_2 \varphi_2(\vec{r}_2) & \text{si } \sigma = \sigma_2 \end{cases}$

soit $\hat{H}_0 \Phi_{\text{H}} = \varepsilon_1 \varphi_1^{\sigma_1}(x_1) \varphi_2^{\sigma_2}(x_2) + \varphi_1^{\sigma_1}(x_1) \times \varepsilon_2 \varphi_2^{\sigma_2}(x_2) \Rightarrow \boxed{\hat{H}_0 \Phi_{\text{H}} = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \Phi_{\text{H}}}$

Le produit de Hartree est donc fonction propre de l'hamiltonien \hat{H}_0 et l'énergie associée est simplement la somme des énergies mono-électroniques ϵ_1 et ϵ_2 .

• Dans le cas de l'atome d'hélium il faut donc résoudre

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \varphi(\vec{r}) = \epsilon \varphi(\vec{r})$$

avec $Z=2$. Les solutions exactes sont connues (voir TD sur l'atome d'hydrogène). L'orbitale de plus basse énergie (dite "1s") est $\varphi_{1s}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$

et l'énergie associée est $\epsilon_{1s} = -Z^2 E_I$ énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène

Le produit de Hartree associé à la configuration fondamentale $(1s)^2$ est donc $\Phi_H(x_1, x_2) = \varphi_{1s}^\alpha(x_1) \varphi_{1s}^\beta(x_2)$ et l'énergie issue de \hat{H}_0 est $2\epsilon_{1s} = -2Z^2 E_I$

Commentaire: $2\epsilon_{1s} = \frac{-2Z^2 E_I}{2E_I} = -Z^2 = -4$ u.a.

Une valeur relativement précise de l'énergie d'un atome d'hélium est $-2,90$ u.a! La répulsion électronique ne peut clairement pas être négligée.

Principe de Pauli!

• Introduction à la notion de déterminant de Slater:

(1) Les électrons étant des particules indiscernables les états quantiques $|1:x_1, 2:x_2\rangle$ et $|1:x_2, 2:x_1\rangle$ sont, du point de vue de la mesure, équivalents.

On passe de $|1:x_1, 2:x_2\rangle$ à $|1:x_2, 2:x_1\rangle$ en échangeant les états des deux électrons.

(2) Les électrons sont des fermions ce qui signifie qu'ils ne peuvent occuper simultanément le même état quantique. Autrement dit le produit de Hartree $\varphi_1^{\sigma_1}(x_1) \varphi_1^{\sigma_1}(x_2)$ obtenu en multipliant la même spin-orbitale n'a pas de sens physique.

(3) Pour s'affranchir de ces solutions non physiques on anti-symétrise les fonctions d'onde à deux électrons

$$\underbrace{\varphi_1^{\sigma_1}(x_1) \varphi_2^{\sigma_2}(x_2)}_{\Phi_H(x_1, x_2)} \longrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\varphi_1^{\sigma_1}(x_1) \varphi_2^{\sigma_2}(x_2) - \varphi_1^{\sigma_1}(x_2) \varphi_2^{\sigma_2}(x_1) \right)_{\Phi_S(x_1, x_2)}$$

$$\Phi_S(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1^{\sigma_1}(x_1) & \varphi_1^{\sigma_1}(x_2) \\ \varphi_2^{\sigma_2}(x_1) & \varphi_2^{\sigma_2}(x_2) \end{vmatrix}$$

↑
déterminant de Slater

Ainsi, si $\varphi_1^{\sigma_1} = \varphi_2^{\sigma_2}$, $\Phi_S(x_1, x_2) = 0$ ← état non physique!

7/1F

Vérifions que $|\Phi_S\rangle$ est bien normé:

Sachant que $\varphi_1^{\sigma_1}$ et $\varphi_2^{\sigma_2}$ sont des spin-orbitales orthonormées

$$\langle \varphi_1^{\sigma_1} | \varphi_2^{\sigma_2} \rangle = 0 \quad (\text{car } \varphi_1^{\sigma_1} \neq \varphi_2^{\sigma_2})$$

$$\text{et } \langle \varphi_1^{\sigma_1} | \varphi_1^{\sigma_1} \rangle = \langle \varphi_2^{\sigma_2} | \varphi_2^{\sigma_2} \rangle = 1$$

$$\text{Ainsi } \langle \Phi_S | \Phi_S \rangle = \int dx_1 dx_2 \Phi_S(x_1, x_2) \underbrace{\langle \Phi_S | 1: x_1, 2: x_2 \rangle}_{\Phi_S(x_1, x_2)}$$

← car nous travaillons en algèbre réel

$$\text{donc } \langle \Phi_S | \Phi_S \rangle = \int dx_1 dx_2 (\Phi_S(x_1, x_2))^2$$

$$= \frac{1}{2} \int dx_1 dx_2 [\varphi_1^{\sigma_1}(x_1) \varphi_2^{\sigma_2}(x_2)]^2 + \frac{1}{2} \int dx_1 dx_2 [\varphi_1^{\sigma_1}(x_2) \varphi_2^{\sigma_2}(x_1)]^2 - \frac{2}{\sqrt{2}} \int dx_1 dx_2 \varphi_1^{\sigma_1}(x_1) \varphi_2^{\sigma_2}(x_2) \varphi_1^{\sigma_1}(x_2) \varphi_2^{\sigma_2}(x_1)$$

$$= \frac{\langle \varphi_1^{\sigma_1} | \varphi_1^{\sigma_1} \rangle \langle \varphi_2^{\sigma_2} | \varphi_2^{\sigma_2} \rangle}{2} + \frac{\langle \varphi_1^{\sigma_1} | \varphi_1^{\sigma_1} \rangle \langle \varphi_2^{\sigma_2} | \varphi_2^{\sigma_2} \rangle}{2} - \frac{2}{\sqrt{2}} \underbrace{\langle \varphi_1^{\sigma_1} | \varphi_2^{\sigma_2} \rangle \langle \varphi_2^{\sigma_2} | \varphi_1^{\sigma_1} \rangle}_0$$

$$= 1.$$

Vérifions également que $|\Phi_S\rangle$ reste état propre de \hat{H}_0 :

$$\hat{H}_0 \Phi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\hat{H}_0 \underbrace{(\varphi_1^{\sigma_1}(x_1) \varphi_2^{\sigma_2}(x_2))}_{\Phi_H(x_1, x_2)} - \hat{H}_0 \underbrace{(\varphi_1^{\sigma_1}(x_2) \varphi_2^{\sigma_2}(x_1))}_{\Phi_H(x_2, x_1)} \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left((\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \Phi_H(x_1, x_2) - (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \Phi_H(x_2, x_1) \right)$$

$$\text{soit } \boxed{\hat{H}_0 \Phi_S = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \Phi_S}$$

IV - Valeur moyenne de l'énergie calculée pour un déterminant de Slater

Soient $\varphi_1^{\sigma_1}$ et $\varphi_2^{\sigma_2}$ deux spin-orbitales orthonormées quelconques.
 On considère désormais un système physique où $\hat{W}_{ee} = \left(\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right) = \left(\frac{1}{r_{12}} \right)$ ← en unités atomiques... (il suffit de multiplier toutes les expressions par $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ pour retrouver les formules en unités SI...)
 n'est plus négligé. Dans ce cas la fonction d'onde exacte de l'état fondamental (et des états excités) ne peut plus être écrite sous la forme d'un déterminant de Slater (nous y reviendrons).
 Elle peut en revanche être approchée par un déterminant de Slater. Afin d'appliquer le principe variationnel, il nous faut calculer $\langle \Phi_S | \hat{H} | \Phi_S \rangle$ où $\hat{H} = \underbrace{\sum_{i=1}^2 \hat{t}(i)}_{\hat{T}} + \hat{W}_{ee} + \underbrace{\sum_{i=1}^2 \hat{v}(i)}_{\hat{V}}$.
 1! ← $\langle \Phi_S | \Phi_S \rangle$

• $\langle \Phi_S | \hat{W}_{ee} | \Phi_S \rangle = \int dx_1 dx_2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \underbrace{\Phi_S(x_1, x_2)}_{\Phi_S(x_1, x_2)} \langle \Phi_S | 1:x_1, 2:x_2 \rangle = \frac{1}{2} \int dx_1 dx_2 \frac{(\varphi_1^{\sigma_1}(x_1)\varphi_2^{\sigma_2}(x_2) - \varphi_1^{\sigma_1}(x_2)\varphi_2^{\sigma_2}(x_1))^2}{r_{12}}$

Soit $\langle \Phi_S | \hat{W}_{ee} | \Phi_S \rangle = \frac{1}{2} \int dx_1 dx_2 \frac{\varphi_1^{\sigma_1}(x_1)\varphi_2^{\sigma_2}(x_2) \varphi_1^{\sigma_1}(x_1)\varphi_2^{\sigma_2}(x_2)}{r_{12}} + \frac{1}{2} \int dx_1 dx_2 \frac{\varphi_1^{\sigma_1}(x_2)\varphi_2^{\sigma_2}(x_1) \varphi_1^{\sigma_1}(x_2)\varphi_2^{\sigma_2}(x_1)}{r_{12}}$
 $X_1 \leftrightarrow X_2 \rightarrow$ redonne $\langle \varphi_1^{\sigma_1} \varphi_2^{\sigma_2} | \varphi_1^{\sigma_1} \varphi_2^{\sigma_2} \rangle$
 $-\int dx_1 dx_2 \frac{\varphi_1^{\sigma_1}(x_1)\varphi_2^{\sigma_2}(x_2) \varphi_2^{\sigma_2}(x_1)\varphi_1^{\sigma_1}(x_2)}{r_{12}}$
 notation! $\langle \varphi_1^{\sigma_1} \varphi_2^{\sigma_2} | \varphi_1^{\sigma_1} \varphi_2^{\sigma_2} \rangle$
 $\langle \varphi_1^{\sigma_1} \varphi_2^{\sigma_2} | \varphi_2^{\sigma_2} \varphi_1^{\sigma_1} \rangle$

D'où $\langle \Phi_S | \hat{W}_{ee} | \Phi_S \rangle = \underbrace{\langle \varphi_1^{\sigma_1} \varphi_2^{\sigma_2} | \varphi_1^{\sigma_1} \varphi_2^{\sigma_2} \rangle}_{\text{intégrale de Hartree (ou de Coulomb)}} - \underbrace{\langle \varphi_1^{\sigma_1} \varphi_2^{\sigma_2} | \varphi_2^{\sigma_2} \varphi_1^{\sigma_1} \rangle}_{\text{intégrale d'échange}}$

• Interprétation physique du terme d'échange:

Si l'on ignore l'anti-symétrisation de la fonction d'onde

on calcule $\langle \Phi_H | \hat{W}_{ee} | \Phi_H \rangle = \int dx_1 \int dx_2 \frac{1}{r_{12}} \Phi_H^2(x_1, x_2) = \int dx_1 \int dx_2 \varphi_1^{\sigma_1}(x_1) \varphi_2^{\sigma_2}(x_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_1^{\sigma_1}(x_1) \varphi_2^{\sigma_2}(x_2)$

$= \langle \varphi_1^{\sigma_1} \varphi_2^{\sigma_2} | \varphi_1^{\sigma_1} \varphi_2^{\sigma_2} \rangle \rightarrow$ intégrale de Coulomb!

↙
produit de Hartree

Le terme d'échange est une conséquence de l'anti-symétrisation de la fonction d'onde et donc du principe de Pauli.

• Nous considérons dans la suite le cas simple où les deux électrons occupent la même orbitale $\varphi(\vec{r})$ avec des spins opposés $(\uparrow\downarrow)$ d'où $\varphi_1^{\sigma_1} \rightarrow \varphi^\alpha$
 $\varphi_2^{\sigma_2} \rightarrow \varphi^\beta$

$$\langle \varphi^\alpha \varphi^\beta | \varphi^\alpha \varphi^\beta \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_1 \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_2 \sum_{\sigma_1=\alpha, \beta} \sum_{\sigma_2=\alpha, \beta} \underbrace{\varphi^\alpha(\vec{r}_1, \sigma_1)}_{\delta_{\sigma_1 \alpha} \varphi(\vec{r}_1)} \underbrace{\varphi^\beta(\vec{r}_2, \sigma_2)}_{\delta_{\sigma_2 \beta} \varphi(\vec{r}_2)} \frac{1}{r_{12}} \underbrace{\varphi^\alpha(\vec{r}_1, \sigma_1)}_{\delta_{\sigma_1 \alpha} \varphi(\vec{r}_1)} \underbrace{\varphi^\beta(\vec{r}_2, \sigma_2)}_{\delta_{\sigma_2 \beta} \varphi(\vec{r}_2)}$$

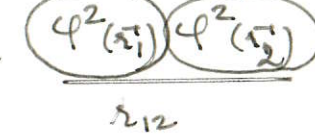
$$= \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_1 \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_2 \varphi(\vec{r}_1) \varphi(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi(\vec{r}_1) \varphi(\vec{r}_2)$$

$$= \langle \varphi\varphi | \varphi\varphi \rangle \leftarrow \text{notation!}$$

$$\langle \varphi^\alpha \varphi^\beta | \varphi^\beta \varphi^\alpha \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_1 \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_2 \left(\sum_{\sigma_1=\alpha, \beta} \sum_{\sigma_2=\alpha, \beta} \delta_{\sigma_1 \alpha} \delta_{\sigma_2 \beta} \delta_{\sigma_1 \beta} \delta_{\sigma_2 \alpha} \right) \varphi(\vec{r}_1) \varphi(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi(\vec{r}_1) \varphi(\vec{r}_2) = 0$$

$\sum_{\sigma_1=\alpha, \beta} \delta_{\sigma_1 \alpha} \delta_{\sigma_1 \beta} \delta_{\sigma_2 \alpha} \delta_{\sigma_2 \beta}$ " densité de probabilité de trouver l'électron (disait pas φ) en \vec{r}_1 " " " " en \vec{r}_2

Commentaire: L'intégrale de Coulomb $\langle \varphi\varphi | \varphi\varphi \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_1 \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_2 \frac{\varphi^2(\vec{r}_1) \varphi^2(\vec{r}_2)}{r_{12}}$



\rightarrow répulsion entre les deux électrons occupant chacun l'orbitale $\varphi(\vec{r})$ (mais avec des spins opposés)

$$\bullet \langle \Phi_S | \hat{T} + \hat{V} | \Phi_S \rangle = \int dx_1 dx_2 \Phi_S(x_1, x_2) [(\hat{T} + \hat{V}) \Phi_S(x_1, x_2)]$$

$$\begin{aligned} \text{or } (\hat{T} + \hat{V}) \Phi_S(x_1, x_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{T} + \hat{V}) (\varphi^\alpha(x_1) \varphi^\beta(x_2) - \varphi^\alpha(x_2) \varphi^\beta(x_1)) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[(\hat{T} + \hat{V}) \varphi(\vec{r}_1) \delta_{\sigma_1 \alpha} \varphi(\vec{r}_2) \delta_{\sigma_2 \beta} + (\hat{T} + \hat{V}) \varphi(\vec{r}_2) \delta_{\sigma_2 \beta} \varphi(\vec{r}_1) \delta_{\sigma_1 \alpha} \right. \\ &\quad \left. - (\hat{T} + \hat{V}) \varphi(\vec{r}_1) \delta_{\sigma_1 \beta} \varphi(\vec{r}_2) \delta_{\sigma_2 \alpha} - (\hat{T} + \hat{V}) \varphi(\vec{r}_2) \delta_{\sigma_2 \alpha} \varphi(\vec{r}_1) \delta_{\sigma_1 \beta} \right] \end{aligned}$$

Donc

$$\begin{aligned} \langle \Phi_S | \hat{T} + \hat{V} | \Phi_S \rangle &= \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_1 \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_2 \sum_{\sigma_1 = \alpha, \beta} \sum_{\sigma_2 = \alpha, \beta} \left(\varphi(\vec{r}_1) \delta_{\sigma_1 \alpha} \varphi(\vec{r}_2) \delta_{\sigma_2 \beta} - \varphi(\vec{r}_1) \delta_{\sigma_1 \beta} \varphi(\vec{r}_2) \delta_{\sigma_2 \alpha} \right) \times \\ &\quad \left(\delta_{\sigma_1 \alpha} \delta_{\sigma_2 \beta} \varphi(\vec{r}_2) (\hat{T} + \hat{V}) \varphi(\vec{r}_1) + \varphi(\vec{r}_1) (\hat{T} + \hat{V}) \varphi(\vec{r}_2) \delta_{\sigma_2 \beta} \delta_{\sigma_1 \alpha} \right. \\ &\quad \left. - \delta_{\sigma_1 \beta} \delta_{\sigma_2 \alpha} \varphi(\vec{r}_2) (\hat{T} + \hat{V}) \varphi(\vec{r}_1) - \delta_{\sigma_2 \alpha} \delta_{\sigma_1 \beta} \varphi(\vec{r}_1) (\hat{T} + \hat{V}) \varphi(\vec{r}_2) \right) \end{aligned}$$

$$\text{Soit } 2 \langle \Phi_S | \hat{T} + \hat{V} | \Phi_S \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_1 \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_2 \varphi^2(\vec{r}_2) \varphi(\vec{r}_1) (\hat{T} + \hat{V}) \varphi(\vec{r}_1) + \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_1 \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_2 \varphi^2(\vec{r}_1) \varphi(\vec{r}_2) (\hat{T} + \hat{V}) \varphi(\vec{r}_2)$$

$$+ \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_1 \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_2 \varphi^2(\vec{r}_2) \varphi(\vec{r}_1) (\hat{T} + \hat{V}) \varphi(\vec{r}_1) + \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_1 \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_2 \varphi^2(\vec{r}_1) \varphi(\vec{r}_2) (\hat{T} + \hat{V}) \varphi(\vec{r}_2)$$

$$\left(\int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_2 \varphi^2(\vec{r}_2) \right) \times \langle \varphi | \hat{T} + \hat{V} | \varphi \rangle$$

$$\left(\int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_1 \varphi^2(\vec{r}_1) \right) \times \langle \varphi | \hat{T} + \hat{V} | \varphi \rangle$$

$$\boxed{\langle \Phi_S | \hat{T} + \hat{V} | \Phi_S \rangle = 2 \langle \varphi | \hat{T} + \hat{V} | \varphi \rangle}$$

De sorte que

V. Equation Hartree-Fock

11/11F

- Soit $\{|\varphi_i\rangle\}$ une base orthonormée de l'espace des états de la théorie de Schrödinger pour 1 électron

$$|\varphi\rangle = \sum_i c_i |\varphi_i\rangle \iff \varphi(\vec{r}) = \sum_i c_i \varphi_i(\vec{r})$$

- La valeur moyenne de l'énergie calculée sur le déterminant de Slater $\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi^\alpha(x_1)\varphi^\beta(x_2) - \varphi^\alpha(x_2)\varphi^\beta(x_1))$ est une fonction des coefficients c_i

$$\begin{aligned} E[\varphi] &= E(\underline{c}) = 2\langle\varphi|\hat{t} + \hat{v}|\varphi\rangle + \langle\varphi\varphi|\varphi\varphi\rangle \\ &= 2\int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r} \varphi(\vec{r}) (\hat{t} + \hat{v}) \varphi(\vec{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_1 \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_2 \frac{\varphi^2(\vec{r}_1)\varphi^2(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \end{aligned}$$

$$E(\underline{c}) = 2 \sum_{i,j} c_i c_j \langle\varphi_i|\hat{t} + \hat{v}|\varphi_j\rangle + \sum_{i,j,k,l} c_i c_j c_k c_l \langle\varphi_i\varphi_j|\varphi_k\varphi_l\rangle$$

- La description optimale de l'état fondamental à partir d'un déterminant de Slater s'obtient en appliquant le principe variationnel et la condition de stationnarité.

Nous avons supposé jusqu'ici que φ était normée. Si elle ne l'est pas,

$\frac{\varphi}{\sqrt{\langle\varphi|\varphi\rangle}}$ l'est de sorte que l'expression de l'énergie à laquelle sera appliquée la condition de stationnarité est

$$E(\underline{c}) = \frac{2\langle\varphi|\hat{t} + \hat{v}|\varphi\rangle}{\langle\varphi|\varphi\rangle} + \frac{\langle\varphi\varphi|\varphi\varphi\rangle}{\langle\varphi|\varphi\rangle^2} = \frac{1}{\langle\varphi|\varphi\rangle^2} \left[2\langle\varphi|\varphi\rangle \langle\varphi|\hat{t} + \hat{v}|\varphi\rangle + \langle\varphi\varphi|\varphi\varphi\rangle \right]$$

$$\text{Soit } D(\underline{c}) = \langle \psi | \psi \rangle^2$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial c_p} (E(\underline{c}) D(\underline{c})) &= 2(\langle \psi_p | \psi \rangle + \langle \psi | \psi_p \rangle) \langle \psi | \hat{t} + \hat{v} | \psi \rangle + 2 \langle \psi | \psi \rangle (\langle \psi_p | \hat{t} + \hat{v} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{t} + \hat{v} | \psi_p \rangle) \\ &\quad + \underbrace{\langle \psi_p \psi | \psi \psi \rangle}_{\langle \psi_p \psi | \psi \psi \rangle} + \underbrace{\langle \psi \psi_p | \psi \psi \rangle}_{\langle \psi_p \psi | \psi \psi \rangle} + \underbrace{\langle \psi \psi | \psi_p \psi \rangle}_{\langle \psi_p \psi | \psi \psi \rangle} + \underbrace{\langle \psi \psi | \psi \psi_p \rangle}_{\langle \psi_p \psi | \psi \psi \rangle} \end{aligned}$$

$$\text{car } \frac{\partial \psi}{\partial c_p} = \psi_p$$

$$\begin{aligned} \text{et } \frac{\partial}{\partial c_p} (E(\underline{c}) D(\underline{c})) &= D(\underline{c}) \underbrace{\frac{\partial E(\underline{c})}{\partial c_p}}_{=0} + E(\underline{c}) \frac{\partial D(\underline{c})}{\partial c_p} = E(\underline{c}) (2 \langle \psi_p | \psi \rangle \langle \psi | \psi \rangle + 2 \langle \psi | \psi_p \rangle \langle \psi | \psi \rangle) \\ &= 4 E(\underline{c}) \langle \psi_p | \psi \rangle \langle \psi | \psi \rangle \end{aligned}$$

$$\text{Ainsi on obtient: } 4 \langle \psi | \psi \rangle \langle \psi_p | \hat{t} + \hat{v} | \psi \rangle + 4 \langle \psi_p | \hat{\mu}_{\text{HF}} | \psi \rangle = (4 E(\underline{c}) \langle \psi | \psi \rangle - 4 \langle \psi | \hat{t} + \hat{v} | \psi \rangle) \langle \psi_p | \psi \rangle$$

où le potentiel Hartree-Fock est ici simplement défini par

$$(\hat{\mu}_{\text{HF}} \psi)(\vec{r}) = \left(\int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_2 \frac{\psi^2(\vec{r}_2)}{|\vec{r} - \vec{r}_2|} \right) \times \psi(\vec{r}) \times \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \leftarrow \text{j'utilise ici les unités du SI...}$$

dépend de ψ !

Si la dérivée est calculée en une orbitale ψ normée ($\langle \psi | \psi \rangle = 1$) alors

$$\forall p \quad \langle \psi_p | (\hat{t} + \hat{v} + \hat{\mu}_{\text{HF}}) \psi \rangle = \underbrace{(E(\underline{c}) - \langle \psi | \hat{t} + \hat{v} | \psi \rangle)}_{E(\underline{c})} \langle \psi_p | \psi \rangle \Rightarrow$$

$$\boxed{(\hat{t} + \hat{v} + \hat{\mu}_{\text{HF}}) \psi = E(\underline{c}) \psi}$$

opérateurs de Fock Eq. 1

VI - Equation de Roothaan-Hall

Pour résoudre en pratique, de manière approchée,
l'équation Hartree-Fock (qui constitue elle-même une
approximation de l'équation de Schrödinger électronique)
on décompose la fonction d'essai $\tilde{\Psi}$ dans une base finie d'orbitales
atomiques (fonctions gaussiennes par exemple)

$$|\tilde{\Psi}\rangle = \sum_{i=1}^N \tilde{c}_i |\Phi_i\rangle \quad \leftarrow \text{approximation de l'état mono-électronique HF exact } |\Psi\rangle \text{ de l'Eq. 1.}$$

L'énergie à minimiser s'écrit alors

$$E(\underline{\tilde{c}}) = \frac{2 \langle \tilde{\Psi} | \hat{t} + \hat{v} | \tilde{\Psi} \rangle}{\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle} + \frac{\langle \tilde{\Psi} \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \tilde{\Psi} \rangle}{\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle^2} \quad \text{où } \underline{\tilde{c}} = \begin{bmatrix} \tilde{c}_1 \\ \vdots \\ \tilde{c}_N \end{bmatrix}$$

En posant $D(\underline{\tilde{c}}) = \langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle^2$ il vient $D(\underline{\tilde{c}}) E(\underline{\tilde{c}}) = 2 \langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle \langle \tilde{\Psi} | \hat{t} + \hat{v} | \tilde{\Psi} \rangle + \langle \tilde{\Psi} \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \tilde{\Psi} \rangle$

$$\frac{\partial (D(\underline{\tilde{c}}) E(\underline{\tilde{c}}))}{\partial \tilde{c}_p} = 2 \left(\langle \Phi_p | \tilde{\Psi} \rangle \langle \tilde{\Psi} | \hat{t} + \hat{v} | \tilde{\Psi} \rangle + \langle \tilde{\Psi} | \Phi_p \rangle \langle \tilde{\Psi} | \hat{t} + \hat{v} | \tilde{\Psi} \rangle \right) + 2 \langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle \left(\langle \Phi_p | \hat{t} + \hat{v} | \tilde{\Psi} \rangle + \langle \tilde{\Psi} | \hat{t} + \hat{v} | \Phi_p \rangle \right) + 4 \langle \Phi_p \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \tilde{\Psi} \rangle$$

$$= E(\underline{\tilde{c}}) \frac{\partial D(\underline{\tilde{c}})}{\partial \tilde{c}_p} + D(\underline{\tilde{c}}) \underbrace{\frac{\partial E(\underline{\tilde{c}})}{\partial \tilde{c}_p}} = E(\underline{\tilde{c}}) \times 2 \left(\langle \Phi_p | \tilde{\Psi} \rangle + \langle \tilde{\Psi} | \Phi_p \rangle \right) \langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle$$

Si l'orbitale d'essai, en laquelle le gradient est calculé, est normée alors $\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle = 1$ et il vient

$$4 \langle \tilde{\Psi} | \hat{t} + \hat{v} | \tilde{\Psi} \rangle \langle \Phi_p | \tilde{\Psi} \rangle + 4 \langle \Phi_p | \hat{t} + \hat{v} | \tilde{\Psi} \rangle + 4 \langle \Phi_p | \hat{u}_{HF} | \tilde{\Psi} \rangle = 4 E(\underline{\tilde{c}}) \langle \Phi_p | \tilde{\Psi} \rangle$$

$$\text{ou } (\hat{u}_{HF} \tilde{\varphi})(\vec{r}) = \left(\int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}_2 \frac{\tilde{\varphi}(\vec{r}_2)}{|\vec{r} - \vec{r}_2|} \right) \tilde{\varphi}(\vec{r})$$

$$\text{soit } \langle \Phi_p | \hat{k} + \hat{v} + \hat{u}_{HF} | \tilde{\varphi} \rangle = \underbrace{(E(\underline{\tilde{c}}) - \langle \tilde{\varphi} | \hat{k} + \hat{v} | \tilde{\varphi} \rangle)}_{\varepsilon(\underline{\tilde{c}})} \langle \Phi_p | \tilde{\varphi} \rangle$$

$$\Rightarrow \sum_i \underbrace{\langle \Phi_p | \hat{k} + \hat{v} + \hat{u}_{HF} | \Phi_i \rangle}_{\tilde{f}_{pi}} \tilde{c}_i = \varepsilon(\underline{\tilde{c}}) \sum_i \tilde{c}_i \underbrace{\langle \Phi_p | \Phi_i \rangle}_{S_{pi}} \quad \forall p$$

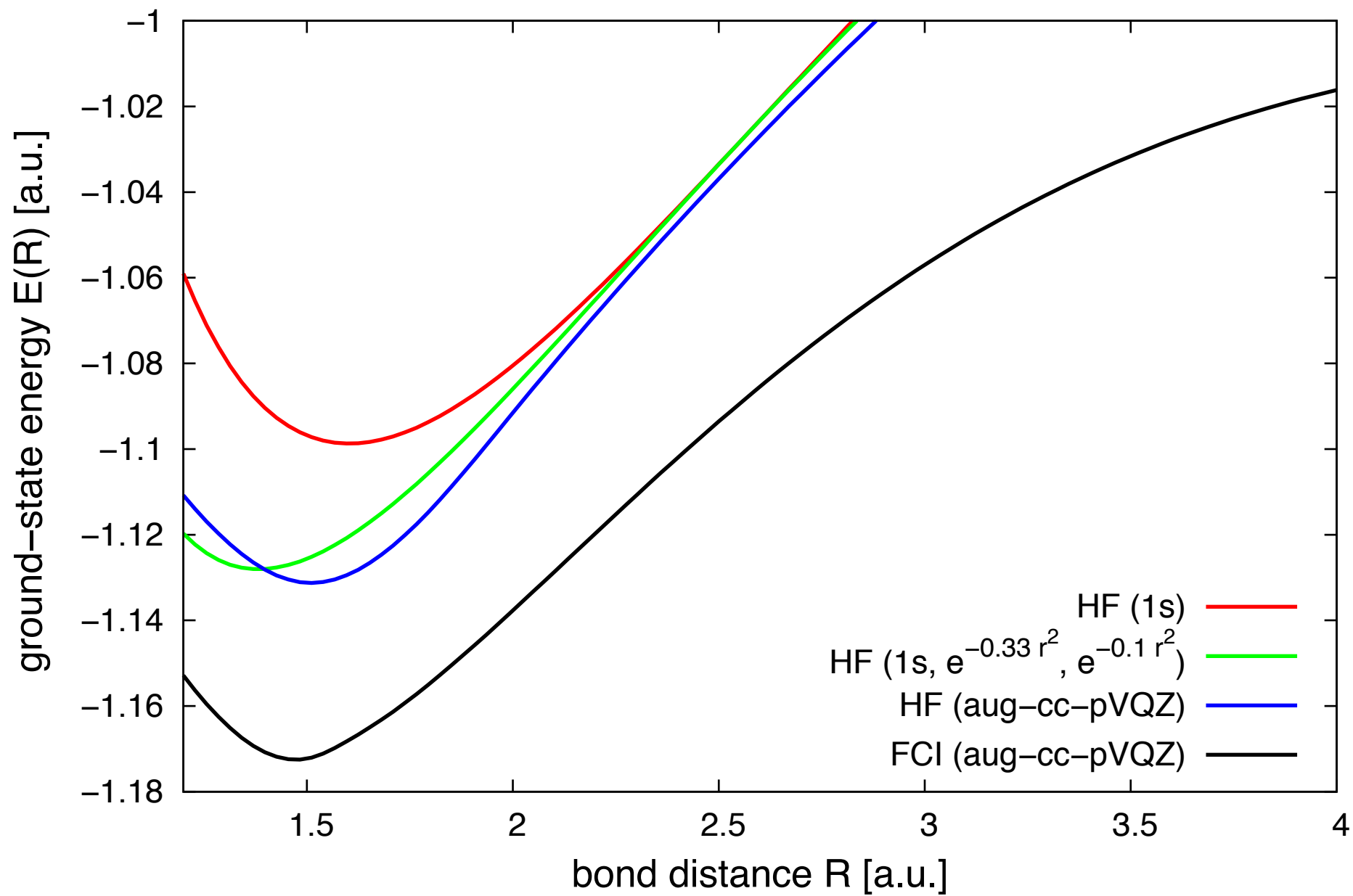
← métrique!

élément de la matrice de Fock

$$\text{De sorte que } \boxed{\tilde{f} \underline{\tilde{c}} = \varepsilon(\underline{\tilde{c}}) S \underline{\tilde{c}}} \quad \leftarrow \text{équation de Roothaan-Hall}$$

Commentaire: notez que cette équation est auto-cohérente puisque \tilde{f} dépend de $\underline{\tilde{c}}$ via \hat{u}_{HF} !

$$\text{H}_2 [1s=0.06e^{-33.9 r^2}+0.11e^{-5.1 r^2}+0.16e^{-1.16 r^2}+0.15e^{-0.33 r^2}+0.05e^{-0.1 r^2}]$$



H₂ in the dissociation limit

