

Méthode Hartree–Fock

Emmanuel Fromager



Institut de Chimie de Strasbourg - Laboratoire de Chimie Quantique -
Université de Strasbourg /CNRS

Principe variationnel de Rayleigh–Ritz

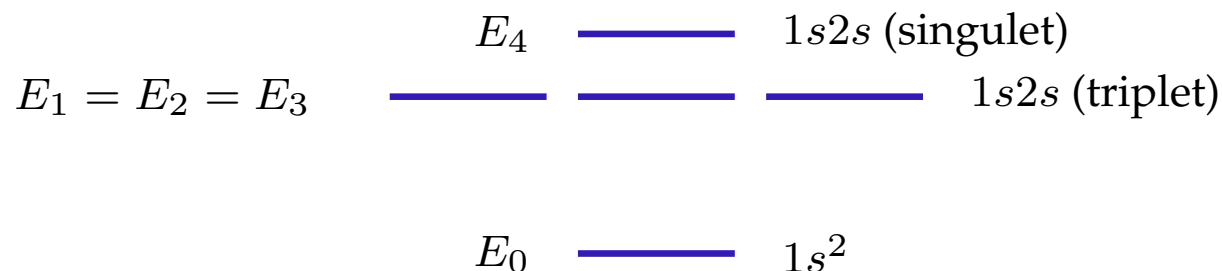
- Nous travaillerons dans la suite dans l'*algèbre réelle* ($\langle \Psi | \Phi \rangle = \langle \Phi | \Psi \rangle^* = \langle \Phi | \Psi \rangle$).
- Soient $\{|\Psi_I\rangle\}_{I=0,1,2,\dots}$ les *états propres* orthonormés d'un hamiltonien quelconque \hat{H} :

$$\boxed{\hat{H}|\Psi_I\rangle = E_I|\Psi_I\rangle}, \quad \langle \Psi_I | \Psi_J \rangle = \delta_{IJ}.$$

- Ces états sont les solutions *exactes* de l'équation de Schrödinger indépendante du temps.
- Dans la suite $|\Psi_0\rangle$ désigne l'*état fondamental* c'est-à-dire l'état propre de *plus basse énergie*. Pour simplifier, on supposera qu'il n'est pas dégénéré soit

$$E_I > E_0 \quad \text{si} \quad I > 0.$$

Exemple : les cinq premiers états de l'*atome d'hélium* peuvent être représentés qualitativement comme suit



Principe variationnel de Rayleigh–Ritz

- Énoncé : l'énergie *exacte* de l'*état fondamental* est le *minimum* de la valeur moyenne de l'énergie calculée pour un état quantique quelconque $|\Psi\rangle$. Ce minimum est atteint lorsque $|\Psi\rangle$ est égal à l'état fondamental $|\Psi_0\rangle$:

$$E_0 = \min_{\Psi} \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle}$$

Preuve : $\forall \Psi, |\Psi\rangle = \sum_{I \geq 0} C_I |\Psi_I\rangle$ et $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - E_0 \langle \Psi | \Psi \rangle = \sum_{I \geq 0} C_I^2 (E_I - E_0) \geq 0$.

- Il est usuel de *normer* l'état fondamental ($\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle = 1$) de sorte que le principe variationnel peut être reformulé comme suit,

$$E_0 = \min_{\Psi, \langle \Psi | \Psi \rangle = 1} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle$$

- Remarque : $|\Psi_0\rangle$ n'étant *pas dégénéré*, un état normé $|\Psi\rangle$ qui n'est *pas égal* (ou pas colinéaire) à $|\Psi_0\rangle$ est tel que $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle > E_0$.

Principe variationnel de Rayleigh–Ritz

En effet, comme il est possible de trouver un indice $K > 0$ tel que $C_K \neq 0$, alors

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - E_0 &= \sum_{I>0} C_I^2 (E_I - E_0) \\
 &= \underbrace{C_K^2}_{> 0} \underbrace{(E_K - E_0)}_{> 0} + \sum_{I>0, I \neq K} \underbrace{C_I^2}_{\geq 0} \underbrace{(E_I - E_0)}_{> 0} > 0
 \end{aligned}$$

- Dans la première description de l'état fondamental que nous avons donnée, dite non variationnelle, il fallait résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps (équation aux valeurs propres) puis sélectionner l'énergie propre la plus basse. Dans la nouvelle formulation, dite *variationnelle*, il suffit en fait de *minimiser la valeur moyenne de l'énergie* pour accéder à E_0 .
- La formulation variationnelle est pratique pour le *calcul approché* de l'état fondamental. Il suffit, par exemple, de "piocher" l'état quantique dit "d'essai" $|\Psi\rangle$ dans un sous-espace de l'espace des états quantiques complet (qui peut être de dimension infinie).

L'énergie vue comme une *fonctionnelle* de la fonction d'onde

— Soit la *fonctionnelle énergie* $E : \Psi \mapsto E[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ que l'on définit exclusivement sur l'espace des fonctions d'onde *normées* Ψ .

— Notons que la fonction d'onde électronique Ψ est une *fonction* des coordonnées et spins électroniques. L'énergie est elle une "*fonction de la fonction Ψ* ", d'où le nom "*fonctionnelle*" :

$$E[\Psi] = \int d\xi_1 \dots \int d\xi_N \Psi^*(\xi_1, \dots, \xi_N) \hat{H} \Psi(\xi_1, \dots, \xi_N), \quad \text{où } \int d\xi_i \equiv \sum_{m_{s_i} = -\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \int d\mathbf{r}_i$$

— La *condition de normalisation* $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ implique que $\langle \Psi | \hat{H} - E[\Psi] | \Psi \rangle = 0$.

— Soit une variation infinitésimale $\Psi \rightarrow \Psi + \delta\Psi$ de la fonction d'onde autour de Ψ qui *préserve la normalisation* : comme $\delta(\langle \Psi | \hat{H} - E[\Psi] | \Psi \rangle) = 0$, il vient $\delta E[\Psi] = 2\langle \delta\Psi | \hat{H} - E[\Psi] | \Psi \rangle$. Ainsi

$$\delta E[\Psi] = 0 \Leftrightarrow \hat{H} | \Psi \rangle = E[\Psi] | \Psi \rangle$$

— **Conclusion importante** : Les fonctions d'onde des états *fondamental et excités* sont des points *stationnaires* de la fonctionnelle *énergie*.

Interlude mathématique : formulation lagrangienne

- Au lieu de prendre en compte la *condition de normalisation* $1 - \langle \Psi | \Psi \rangle = 0$ *explicitement* dans l'écriture de la condition de stationnarité, il est plus pratique d'introduire la fonctionnelle lagrangienne (que l'on appelle simplement *lagrangien*),

$$\mathcal{L}[\Psi, \mathcal{E}] = E[\Psi] + \mathcal{E}(1 - \langle \Psi | \Psi \rangle),$$

où la variable \mathcal{E} , que l'on appelle *multiplicateur de Lagrange*, est un nombre qu'il faut déterminer.

- Dans ce formalisme la condition de stationnarité s'écrit

$$\frac{\partial \mathcal{L}[\Psi, \mathcal{E}]}{\partial \mathcal{E}} = 0 \quad \rightarrow \quad 1 - \langle \Psi | \Psi \rangle = 0 \quad \text{condition de normalisation !}$$

ET

$$\delta \mathcal{L}[\Psi, \mathcal{E}] = 0 \quad \rightarrow \quad 2 \langle \delta \Psi | \hat{H} - \mathcal{E} | \Psi \rangle = 0 \quad \text{quelle que soit la variation } \delta \Psi \text{ (aucune contrainte)}$$

- À noter que, lorsque Ψ est un point stationnaire, le multiplicateur de Lagrange devient tout simplement l'énergie, i.e. $\mathcal{E} = E[\Psi]$.

Cas de deux électrons "sans interaction"

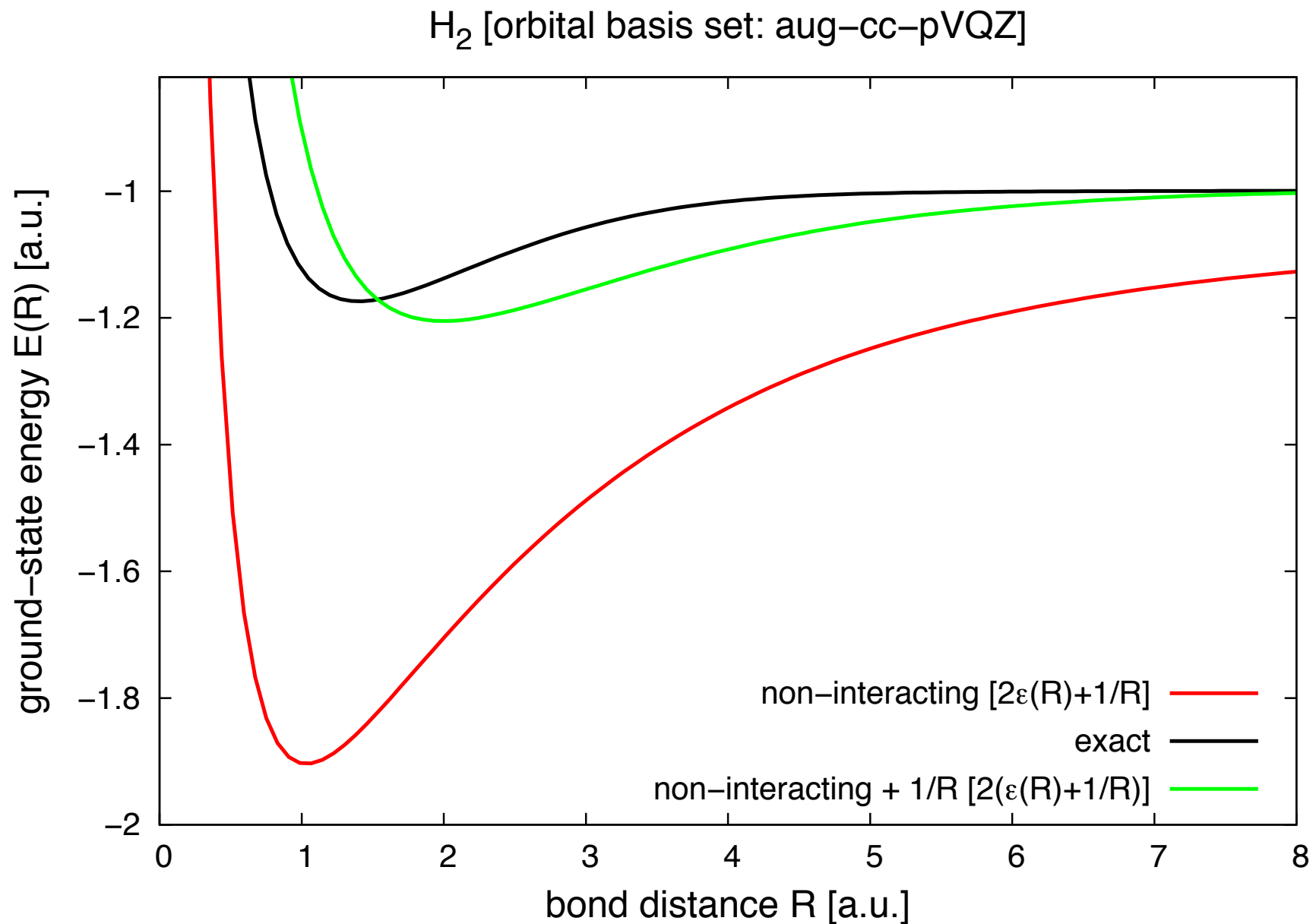
- *Supposons* que les électrons *ne se repoussent pas* (!) soit $\hat{W}_{ee} = 0$.
- Si l'on sait résoudre l'équation de Schrödinger pour *un électron* dans son état fondamental,

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}}^2 + v(\mathbf{r}) \right) \varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon \varphi(\mathbf{r})$$

alors une solution triviale de l'équation de Schrödinger pour deux électrons dans l'état fondamental est $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2)$ et $E = 2\varepsilon$.

Preuve :

$$\begin{aligned} (\hat{T} + \hat{V})\varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2) &= \varphi(\mathbf{r}_2) \left[\left(-\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}_1}^2 + v(\mathbf{r}_1) \right) \varphi(\mathbf{r}_1) \right] + \varphi(\mathbf{r}_1) \left[\left(-\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}_2}^2 + v(\mathbf{r}_2) \right) \varphi(\mathbf{r}_2) \right] \\ &= \varphi(\mathbf{r}_2)\varepsilon\varphi(\mathbf{r}_1) + \varphi(\mathbf{r}_1)\varepsilon\varphi(\mathbf{r}_2) \\ &= 2\varepsilon\varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2) \qquad \text{CQFD.} \end{aligned}$$



Cas de deux électrons interagissants

- Décrire deux *électrons interagissants* ($\hat{W}_{ee} \neq 0$) est *plus compliqué*. En effet, dans ce cas, une *solution exacte* $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ de l'équation de Schrödinger *ne peut s'écrire* sous la forme $\varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2)$:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \neq \varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2).$$

Preuve : *Supposons* qu'il existe une orbitale $\varphi(\mathbf{r})$ telle que $\hat{H}(\varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2)) = E\varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2)$, et ce, pour n'importe quelles valeurs de \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 , alors

$$\hat{W}_{ee}(\varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2)) = E\varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2) - (\hat{T} + \hat{V})\varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2).$$

En utilisant la définition des opérateurs puis en divisant par $\varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2)$ on obtient finalement

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = E + \frac{1}{2} \frac{\nabla_{\mathbf{r}_1}^2 \varphi(\mathbf{r}_1)}{\varphi(\mathbf{r}_1)} + \frac{1}{2} \frac{\nabla_{\mathbf{r}_2}^2 \varphi(\mathbf{r}_2)}{\varphi(\mathbf{r}_2)} - v(\mathbf{r}_1) - v(\mathbf{r}_2).$$

Dans la limite $\mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_1 = \mathbf{r}$, il vient $\forall \mathbf{r}, E + \frac{\nabla_{\mathbf{r}}^2 \varphi(\mathbf{r})}{\varphi(\mathbf{r})} - 2v(\mathbf{r}) \rightarrow +\infty$ *absurde !*

Approximation Hartree–Fock (HF)

- La méthode HF consiste à *approcher* l'énergie de l'état fondamental en restreignant la minimisation du principe variationnel à des fonctions d'onde Φ correspondant exclusivement à des *déterminants de Slater* :

$$E_0 = \min_{\Psi} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad \longrightarrow \quad E_{\text{HF}} = \min_{\Phi} \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$$

- Notons que $E_0 - E_{\text{HF}} = E_c < 0$ ← énergie de *corrélacion électronique*.

- Qu'optimise-t-on dans un calcul HF ?

Les spin-orbitales occupées dans le déterminant de Slater Φ

- Les (spin) orbitales minimisant l'énergie satisfont les *équations dites de HF* (que nous allons démontrer).

Valeur moyenne de l'énergie pour un déterminant de Slater

— Hamiltonien N -électronique : $\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i) + \hat{W}_{ee}$ où $\hat{h} \equiv -\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + v_{ne}(\mathbf{r})$ et

$$\hat{W}_{ee} \equiv \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \times$$

— Valeur moyenne de l'énergie pour le déterminant de Slater $\Phi \equiv \frac{1}{\sqrt{N!}} |[\chi_I(\xi_J)]_{1 \leq I, J \leq N}|$:

$$\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = \sum_{I=1}^N \langle \chi_I | \hat{h} | \chi_I \rangle + \frac{1}{2} \sum_{I, J=1}^N \left[\langle \chi_I \chi_J | \chi_I \chi_J \rangle - \langle \chi_I \chi_J | \chi_J \chi_I \rangle \right]$$

— Intégrales *mono-électroniques* : $\langle \chi_I | \hat{h} | \chi_I \rangle = \int d\xi \chi_I^*(\xi) \hat{h} \chi_I(\xi)$

— Intégrales *bi-électroniques* de *Coulomb* (ou Hartree) : $\langle \chi_I \chi_J | \chi_I \chi_J \rangle$.

— Intégrales *bi-électroniques* d'*échange* : $\langle \chi_I \chi_J | \chi_J \chi_I \rangle$.

où $\langle \chi_I \chi_J | \chi_K \chi_L \rangle = \int d\xi_1 \int d\xi_2 \chi_I^*(\xi_1) \chi_J^*(\xi_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \chi_K(\xi_1) \chi_L(\xi_2)$.

"Préparation" des équations HF

- On souhaite minimiser $\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$ *sous contrainte* de normalisation des spin-orbitales :

$$\langle \chi_I | \chi_I \rangle = \int d\xi \chi_I^*(\xi) \chi_I(\xi) = 1.$$

- L'orthogonalisation des spin-orbitales découlera "automatiquement" de la condition de stationnarité.
- Lagrangien HF :

$$\mathcal{L}[\chi_1, \dots, \chi_N, \varepsilon_1, \dots, \varepsilon_N] = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle + \sum_{I=1}^N \varepsilon_I (1 - \langle \chi_I | \chi_I \rangle).$$

- Les équations HF sont obtenues en écrivant la condition de stationnarité *pour chaque spin-orbitale* :

$$\delta_{\chi_J} \mathcal{L} = \mathcal{L}[\dots \chi_J + \delta \chi_J \dots] - \mathcal{L}[\dots \chi_J \dots] = 0.$$

Cas particulier d'un système à *couches fermées*

— Dans un système à couches fermées les orbitales occupées sont toutes *doublement occupées*.

Exercice

Montrer que l'énergie HF s'écrit comme suit en fonction des orbitales doublement occupées $\{\psi_i(\mathbf{r})\}_{1 \leq i \leq N/2}$:

$$\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle + \sum_{i,j=1}^{N/2} \left[2 \langle \psi_i \psi_j | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \psi_j \psi_i \rangle \right]$$

où

$$\langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle = \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \hat{h} \psi_i(\mathbf{r})$$

et

$$\langle \psi_i \psi_j | \psi_k \psi_l \rangle = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_k(\mathbf{r}_1) \psi_l(\mathbf{r}_2).$$