

TD : Résolution auto-cohérente des équations de Hartree–Fock dans l’atome d’hélium

Introduction et rappels.

Dans l’atome d’hélium, l’orbitale Hartree-Fock (HF) $\varphi_0(\mathbf{r})$ doublement occupée (que l’on appelle usuellement “orbitale 1s” de l’hélium) est solution de l’équation HF,

$$\hat{f}\varphi_0(\mathbf{r}) = \varepsilon_0\varphi_0(\mathbf{r}), \quad (1)$$

où l’hamiltonien mono-électronique \hat{f} , appelé opérateur de Fock, s’écrit

$$\hat{f} = \hat{h}(Z) + \hat{u}_{\text{HF}}, \quad (2)$$

$\hat{h}(Z) \equiv -\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{Z}{r}$ étant l’hamiltonien de l’atome hydrogénoïde ($Z = 2$ ici). L’opérateur “potentiel HF” agit sur une orbitale φ quelconque comme suit :

$$\hat{u}_{\text{HF}}\varphi(\mathbf{r}) = 2 \int d\mathbf{r}' \frac{|\varphi_0(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r}' \frac{\varphi_0(\mathbf{r}')\varphi(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_0(\mathbf{r}). \quad (3)$$

Une fois l’équation (1) résolue, l’énergie totale HF de l’atome est déterminée comme suit :

$$E_{\text{HF}} = 2\langle\varphi_0|\hat{h}|\varphi_0\rangle + \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{|\varphi_0(\mathbf{r})\varphi_0(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (4)$$

Objectif du TD.

On souhaite approcher la solution exacte de l’équation (1) en travaillant dans la base minimale (orthonormée) des orbitales 1s et 2s de l’atome hydrogénoïde :

$$\varphi_{1s}(\mathbf{r}) = \frac{\beta^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-\beta r}, \quad \varphi_{2s}(\mathbf{r}) = \left(\frac{\beta}{2}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(1 - \frac{\beta r}{2}\right) e^{-\beta r/2}. \quad (5)$$

Pour ce faire, on décompose l’orbitale HF (normée) comme suit :

$$\varphi_0(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{1+C^2}} \left[\varphi_{1s}(\mathbf{r}) + C\varphi_{2s}(\mathbf{r}) \right], \quad (6)$$

où C est un paramètre variationnel à optimiser. L’objectif du TD est de déterminer, par une procédure itérative, la valeur optimale de C , conduisant ainsi à une valeur (approchée) de l’énergie HF pour l’atome d’hélium.

Questions.

- a) On suppose dans la suite que $\beta = Z = 2$. Dans la base minimale $1s2s$, l'équation (1) prend la forme matricielle suivante :

$$\begin{bmatrix} f_{11} & f_{12} \\ f_{12} & f_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ C \end{bmatrix} = \varepsilon_0 \begin{bmatrix} 1 \\ C \end{bmatrix}, \quad (7)$$

où $f_{mn} = \langle \varphi_{ms} | \hat{f} | \varphi_{ns} \rangle$. On rappelle que $\hat{h}(\beta)\varphi_{ns}(\mathbf{r}) = -\frac{\beta^2}{2n^2} \varphi_{ns}(\mathbf{r})$. Montrer que $f_{11} = -2 + \langle \varphi_{1s} | \hat{u}_{\text{HF}} | \varphi_{1s} \rangle$, $f_{22} = -\frac{1}{2} + \langle \varphi_{2s} | \hat{u}_{\text{HF}} | \varphi_{2s} \rangle$, et $f_{12} = \langle \varphi_{1s} | \hat{u}_{\text{HF}} | \varphi_{2s} \rangle$.

- b) Montrer, à l'aide de l'équation (7), que l'énergie de l'orbitale HF vaut $\varepsilon_0 = \frac{f_{11} + f_{22} - \sqrt{(f_{11} - f_{22})^2 + 4f_{12}^2}}{2}$ et que

$$C = \frac{\varepsilon_0 - f_{11}}{f_{12}}. \quad (8)$$

- c) Expliquer pourquoi les éléments de matrice f_{mn} , et donc l'énergie orbitalaire ε_0 , sont des fonctions du paramètre variationnel C .

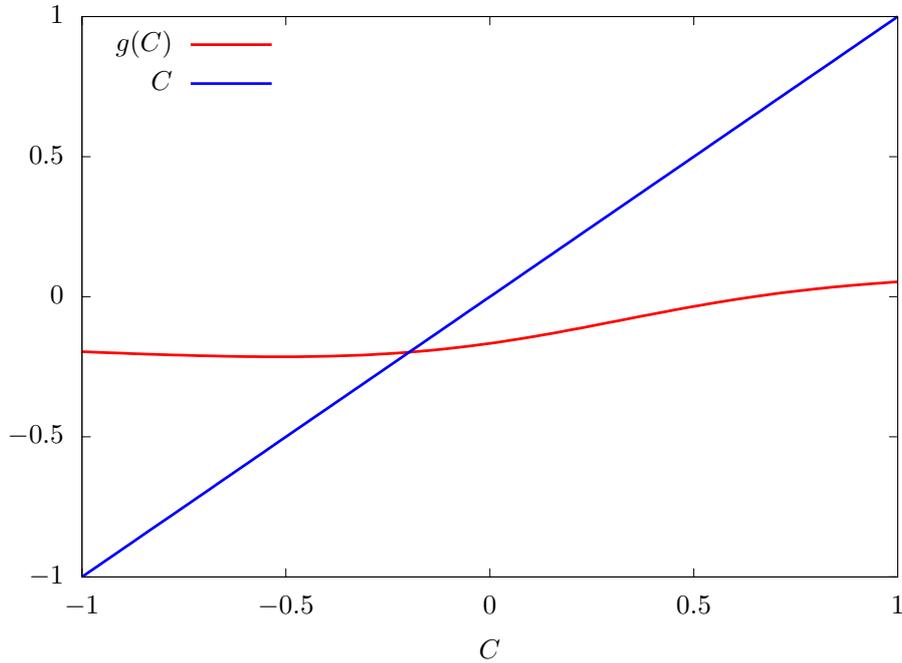
- d) On pose $g(C) = \frac{f_{22}(C) - f_{11}(C) - \sqrt{(f_{11}(C) - f_{22}(C))^2 + 4f_{12}^2(C)}}{2f_{12}(C)}$. Montrer que l'optimisation de C consiste à résoudre l'équation à point fixe

$$C = g(C). \quad (9)$$

La fonction g est tracée dans la figure 1. Estimer graphiquement la valeur optimale de C attendue à l'issue du calcul HF.

- e) Expliquer comment l'équation à point fixe peut être résolue numériquement de façon itérative. **Aide :** on notera $C^{(k)}$ la valeur de C à l'itération k du calcul itératif et on expliquera comment déterminer $C^{(k+1)}$.
- f) On choisit $C^{(0)} = 0$ pour l'initialisation de la procédure itérative. À quelle approximation correspond ce choix? Réaliser, simplement à l'aide d'une calculatrice, le calcul itératif en utilisant les expressions analytiques suivantes où les intégrales bi-électroniques ont été approchées numériquement (les expressions

FIGURE 1 – Tracé de la fonction $g(C)$.



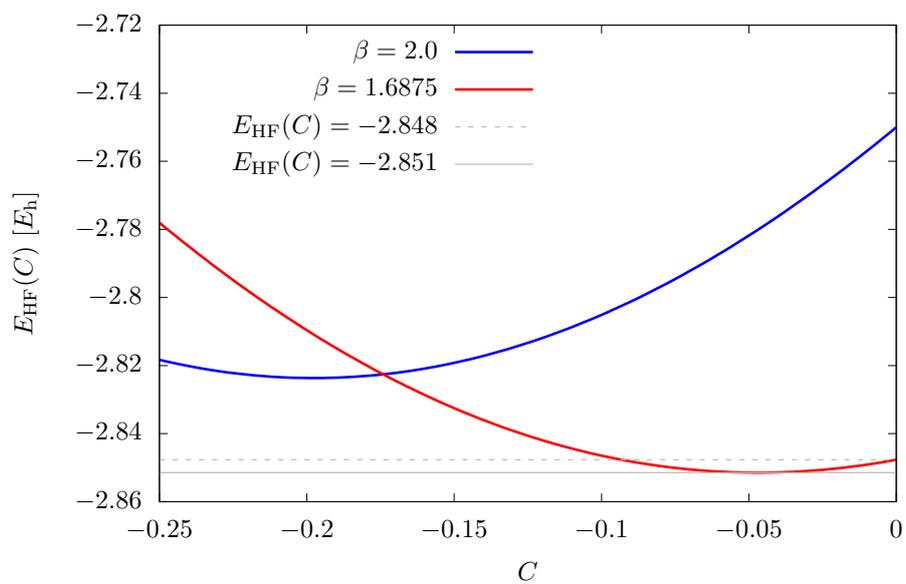
exactes sont discutées dans les questions complémentaires) :

$$\begin{aligned}
 f_{11}(C) &\approx -2 + \frac{1}{1+C^2} \left[1.25 + 0.357C + 0.796C^2 \right], \\
 f_{22}(C) &\approx -\frac{1}{2} + \frac{1}{1+C^2} \left[0.796 + 0.034C + 0.301C^2 \right], \\
 f_{12}(C) &\approx \frac{1}{1+C^2} \left[0.179 - 0.288C + 0.017C^2 \right], \\
 E_{\text{HF}}(C) &\approx \frac{1}{1+C^2} \left[\beta(\beta - 2Z) \left(1 + \frac{C^2}{4} \right) + \frac{32}{27\sqrt{2}} \beta(\beta - Z)C \right] \\
 &\quad + \frac{\beta}{(1+C^2)^2} \left[0.625 + 0.3575C + 0.5075C^2 + 0.0345C^3 + 0.1505C^4 \right].
 \end{aligned} \tag{10}$$

Tracer $C^{(k)}$, $\varepsilon_0(C^{(k)})$ et $E_{\text{HF}}(C^{(k)})$ [on rappelle que $\beta = Z = 2$] en fonction du numéro k de l'iteration. Vérifier que C est convergé (à 10^{-3} près) au bout de quatre itérations et que $C^{(4)} \approx -0.198$, $E_{\text{HF}} \approx -2.824 E_h$, et $\varepsilon_0 \approx -0.88 E_h$.

- g) Tracer la densité radiale $4\pi r^2 \varphi^2(r)$ des orbitales hydrogénoïdes φ_{1s} et φ_{2s} , ainsi que celle de l'orbitale φ_0 convergée et ce, à l'aide des équations (5) et (6) où $\beta = 2$. Commenter.
- h) Un calcul HF "standard" réalisé avec un logiciel de chimie quantique donne les valeurs suivantes : $E_{\text{HF}} \approx -2.861 E_h$ et $\varepsilon_0 \approx -0.918 E_h$. Comment expliquer la différence entre ces résultats et les nôtres ? On pourra se référer à la figure 2 ainsi qu'aux notes de cours (pages 111 et 112).

FIGURE 2 – Énergie HF tracée en fonction de C pour $\beta = 2.0$ et $\beta = 1.6875$.



Questions complémentaires.

Les questions suivantes ont pour but d'expliquer d'où viennent les expressions de l'équation (10).

i) Démontrer, à l'aide des équations (3) et (6), les expressions explicites suivantes :

$$\begin{aligned}\langle \varphi_{1s} | \hat{u}_{\text{HF}} | \varphi_{1s} \rangle &= \frac{1}{1+C^2} \left[\langle \varphi_{1s} \varphi_{1s} | \varphi_{1s} \varphi_{1s} \rangle + 2C \langle \varphi_{1s} \varphi_{1s} | \varphi_{1s} \varphi_{2s} \rangle + C^2 [2 \langle \varphi_{1s} \varphi_{2s} | \varphi_{1s} \varphi_{2s} \rangle - \langle \varphi_{1s} \varphi_{2s} | \varphi_{2s} \varphi_{1s} \rangle] \right], \\ \langle \varphi_{2s} | \hat{u}_{\text{HF}} | \varphi_{2s} \rangle &= \frac{1}{1+C^2} \left[2 \langle \varphi_{1s} \varphi_{2s} | \varphi_{1s} \varphi_{2s} \rangle - \langle \varphi_{1s} \varphi_{2s} | \varphi_{2s} \varphi_{1s} \rangle + 2C \langle \varphi_{1s} \varphi_{2s} | \varphi_{2s} \varphi_{2s} \rangle + C^2 \langle \varphi_{2s} \varphi_{2s} | \varphi_{2s} \varphi_{2s} \rangle \right], \\ \langle \varphi_{1s} | \hat{u}_{\text{HF}} | \varphi_{2s} \rangle &= \frac{1}{1+C^2} \left[\langle \varphi_{1s} \varphi_{1s} | \varphi_{1s} \varphi_{2s} \rangle + C [3 \langle \varphi_{1s} \varphi_{2s} | \varphi_{2s} \varphi_{1s} \rangle - \langle \varphi_{1s} \varphi_{2s} | \varphi_{1s} \varphi_{2s} \rangle] + C^2 \langle \varphi_{1s} \varphi_{2s} | \varphi_{2s} \varphi_{2s} \rangle \right],\end{aligned}\quad (11)$$

et

$$\begin{aligned}\int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{|\varphi_0(\mathbf{r})\varphi_0(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} &= \frac{1}{(1+C^2)^2} \left[\langle \varphi_{1s} \varphi_{1s} | \varphi_{1s} \varphi_{1s} \rangle + 4C \langle \varphi_{1s} \varphi_{1s} | \varphi_{1s} \varphi_{2s} \rangle \right. \\ &\left. + 2C^2 [\langle \varphi_{1s} \varphi_{2s} | \varphi_{1s} \varphi_{2s} \rangle + 2 \langle \varphi_{1s} \varphi_{2s} | \varphi_{2s} \varphi_{1s} \rangle] + 4C^3 \langle \varphi_{1s} \varphi_{2s} | \varphi_{2s} \varphi_{2s} \rangle + C^4 \langle \varphi_{2s} \varphi_{2s} | \varphi_{2s} \varphi_{2s} \rangle \right],\end{aligned}\quad (12)$$

$$\text{où } \langle \varphi_p \varphi_q | \varphi_r \varphi_s \rangle = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\varphi_p(\mathbf{r})\varphi_q(\mathbf{r}')\varphi_r(\mathbf{r})\varphi_s(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}.$$

j) En déduire les formules de l'équation (10) et ce, en utilisant les expressions analytiques des intégrales mono- et bi-électroniques suivantes :

$$\begin{aligned}\langle \Psi_{ns} | \hat{h}(Z) | \Psi_{ns} \rangle &= \frac{\beta}{2n^2} (\beta - 2Z), \\ \langle \Psi_{1s} | \hat{h}(Z) | \Psi_{2s} \rangle &= \frac{8}{27\sqrt{2}} \beta (\beta - Z), \\ \langle \varphi_{1s} \varphi_{1s} | \varphi_{1s} \varphi_{1s} \rangle &= J_{1s1s} = 5\beta/8, \\ \langle \varphi_{1s} \varphi_{1s} | \varphi_{1s} \varphi_{2s} \rangle &= \frac{1024}{189\sqrt{2}} \left(\frac{2}{7}\right)^3 \beta, \\ \langle \varphi_{1s} \varphi_{2s} | \varphi_{1s} \varphi_{2s} \rangle &= J_{1s2s} = 17\beta/81, \\ \langle \varphi_{1s} \varphi_{2s} | \varphi_{2s} \varphi_{1s} \rangle &= K_{1s2s} = 16\beta/729, \\ \langle \varphi_{1s} \varphi_{2s} | \varphi_{2s} \varphi_{2s} \rangle &= \frac{640}{3375\sqrt{2}} \left(\frac{2}{5}\right)^3 \beta, \\ \langle \varphi_{2s} \varphi_{2s} | \varphi_{2s} \varphi_{2s} \rangle &= J_{2s2s} = 77\beta/512.\end{aligned}\quad (13)$$