

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

–Solution–

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 $f_{12} = \langle \varphi_{1s} | \hat{u}_{\text{HF}} | \varphi_{2s} \rangle$.

$$\begin{aligned} f_{mn} &= \langle \varphi_{ms} | \hat{f} | \varphi_{ns} \rangle \stackrel{Z=\beta}{=} \langle \varphi_{ms} | \hat{h}(\beta) | \varphi_{ns} \rangle + \langle \varphi_{ms} | \hat{u}_{\text{HF}} | \varphi_{ns} \rangle \\ &= -\frac{\beta^2}{2n^2} \langle \varphi_{ms} | \varphi_{ns} \rangle + \langle \varphi_{ms} | \hat{u}_{\text{HF}} | \varphi_{ns} \rangle \\ &\stackrel{\beta=2}{=} -\frac{2}{n^2} \delta_{mn} + \langle \varphi_{ms} | \hat{u}_{\text{HF}} | \varphi_{ns} \rangle, \end{aligned} \quad (8)$$

où $\delta_{mn} = 0$ si $m \neq n$ et $\delta_{nn} = 1$.

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

$$C = \frac{\varepsilon_0 - f_{11}}{f_{12}}. \quad (9)$$

L'équation (7) est une équation aux valeurs propres. Une valeur propre ε de la matrice de Fock vérifie l'équation du second degré suivante :

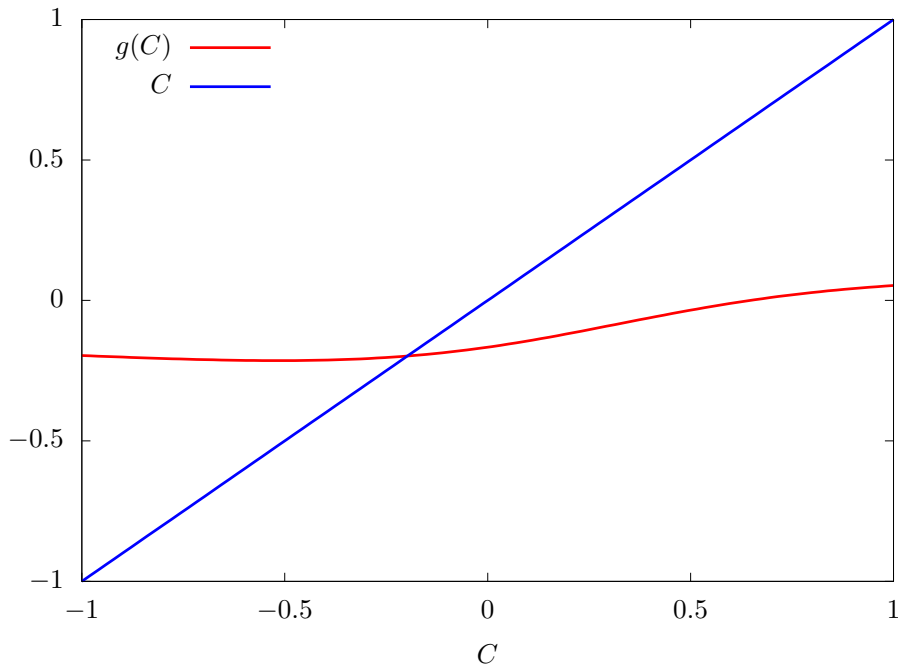
$$\begin{vmatrix} f_{11} - \varepsilon & f_{12} \\ f_{12} & f_{22} - \varepsilon \end{vmatrix} = (f_{11} - \varepsilon)(f_{22} - \varepsilon) - f_{12}^2 = \varepsilon^2 - \varepsilon(f_{11} + f_{22}) + f_{11}f_{22} - f_{12}^2 = 0, \quad (10)$$

de sorte que $\varepsilon = \frac{f_{11} + f_{22} \pm \sqrt{\Delta}}{2}$ où $\Delta = (f_{11} + f_{22})^2 - 4(f_{11}f_{22} - f_{12}^2) = (f_{11} - f_{22})^2 + 4f_{12}^2$. L'énergie ε la plus basse [on rappelle que l'orbitale doublement occupée φ_0 est celle de plus basse énergie] correspond à ε_0 .

La première ligne de l'égalité matricielle dans l'équation (7) s'écrit $f_{11} \times 1 + f_{12} \times C = \varepsilon_0$ soit $C = (\varepsilon_0 - f_{11})/f_{12}$.

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

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



paramètre variationnel C .

D'après l'équation (3), l'opérateur \hat{u}_{HF} dépend de φ_0 , qui est elle-même une fonction de C , d'après l'équation (6). Ainsi, les éléments de matrice $\langle \varphi_{ms} | \hat{u}_{\text{HF}} | \varphi_{ns} \rangle = \int d\mathbf{r} \varphi_{ms}(\mathbf{r}) \hat{u}_{\text{HF}} \varphi_{ns}(\mathbf{r})$, et par conséquent les éléments de la matrice de Fock f_{mn} [voir l'équation (8)], sont des fonctions de 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

$$C = g(C). \quad (11)$$

Il suffit de vérifier que $g(C) = \frac{\varepsilon_0(C) - f_{11}(C)}{f_{12}(C)}$ puis de se référer à l'équation (9).

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

La valeur optimale de C est située à l'intersection entre les courbes " $y = x$ " (courbe bleue) et " $y = g(x)$ " (courbe rouge), ce qui donne graphiquement $C \approx -0.2$.

- 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 $C^{(k+1)}$.

En écrivant explicitement la dépendance en C de la matrice de Fock, l'équation (9) devient

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

La résolution de l'équation (12) doit se faire itérativement car la valeur de C est obtenue à partir de $\varepsilon_0(C)$, $f_{11}(C)$ et $f_{12}(C)$, qui sont eux-mêmes déterminés à partir de la valeur de C . En pratique, on choisit la valeur $C^{(0)}$ de C à l'itération initiale $k = 0$ puis on itère de la manière suivante :

$$\begin{aligned} C^{(0)} &\longrightarrow \{f_{mn}(C^{(0)}), \varepsilon_0(C^{(0)})\} \longrightarrow C^{(1)} = g(C^{(0)}) = \frac{\varepsilon_0(C^{(0)}) - f_{11}(C^{(0)})}{f_{12}(C^{(0)})} \longrightarrow \dots \\ \dots &\longrightarrow C^{(k)} \longrightarrow \{f_{mn}(C^{(k)}), \varepsilon_0(C^{(k)})\} \longrightarrow C^{(k+1)} = g(C^{(k)}) = \frac{\varepsilon_0(C^{(k)}) - f_{11}(C^{(k)})}{f_{12}(C^{(k)})} \longrightarrow \dots \end{aligned} \quad (13)$$

On considère la procédure convergée à τ près [on prendra $\tau = 10^{-3}$ dans la suite] lorsque $|C^{(k+1)} - C^{(k)}| < \tau$.

- f) On choisit $C^{(0)} = 0$ pour l'initialisation de la procédure itérative. À quelle approximation correspond ce choix ?

D'après l'équation (6), $\varphi_0 = \varphi_{1s}$ lorsque $C = 0$. Ainsi, à l'itération 0, on approche l'orbitale $1s$ de l'hélium par celle de l'atome hydrogéoïde (dans lequel la répulsion électronique est négligée).

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 exactes sont discutées dans les questions complémentaires) :

$$\begin{aligned} f_{11}(C) &\approx -2 + \frac{1}{1+C^2} [1.25 + 0.357C + 0.796C^2], \\ f_{22}(C) &\approx -\frac{1}{2} + \frac{1}{1+C^2} [0.796 + 0.034C + 0.301C^2], \\ f_{12}(C) &\approx \frac{1}{1+C^2} [0.179 - 0.288C + 0.017C^2], \\ E_{\text{HF}}(C) &\approx \frac{1}{1+C^2} \left[\beta(\beta - 2Z) \left(1 + \frac{C^2}{4} \right) + \frac{32}{27\sqrt{2}} \beta(\beta - Z)C \right] \\ &\quad + \frac{\beta}{(1+C^2)^2} [0.625 + 0.3575C + 0.5075C^2 + 0.0345C^3 + 0.1505C^4]. \end{aligned} \quad (14)$$

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'itération. 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 $\varepsilon_0 \approx -0.88 E_h$. Les courbes sont tracées dans la figure 2. On vérifie que la valeur optimale de C correspond bien (à 10^{-3} près) au minimum de l'énergie HF [voir la figure 3].

- g) Tracer la densité radiale $4\pi r^2 \varphi^2(r)$ des orbitales hydrogéoïdes φ_{1s} et φ_{2s} , ainsi que celle de l'orbitale

FIGURE 2 – Convergence du calcul HF.

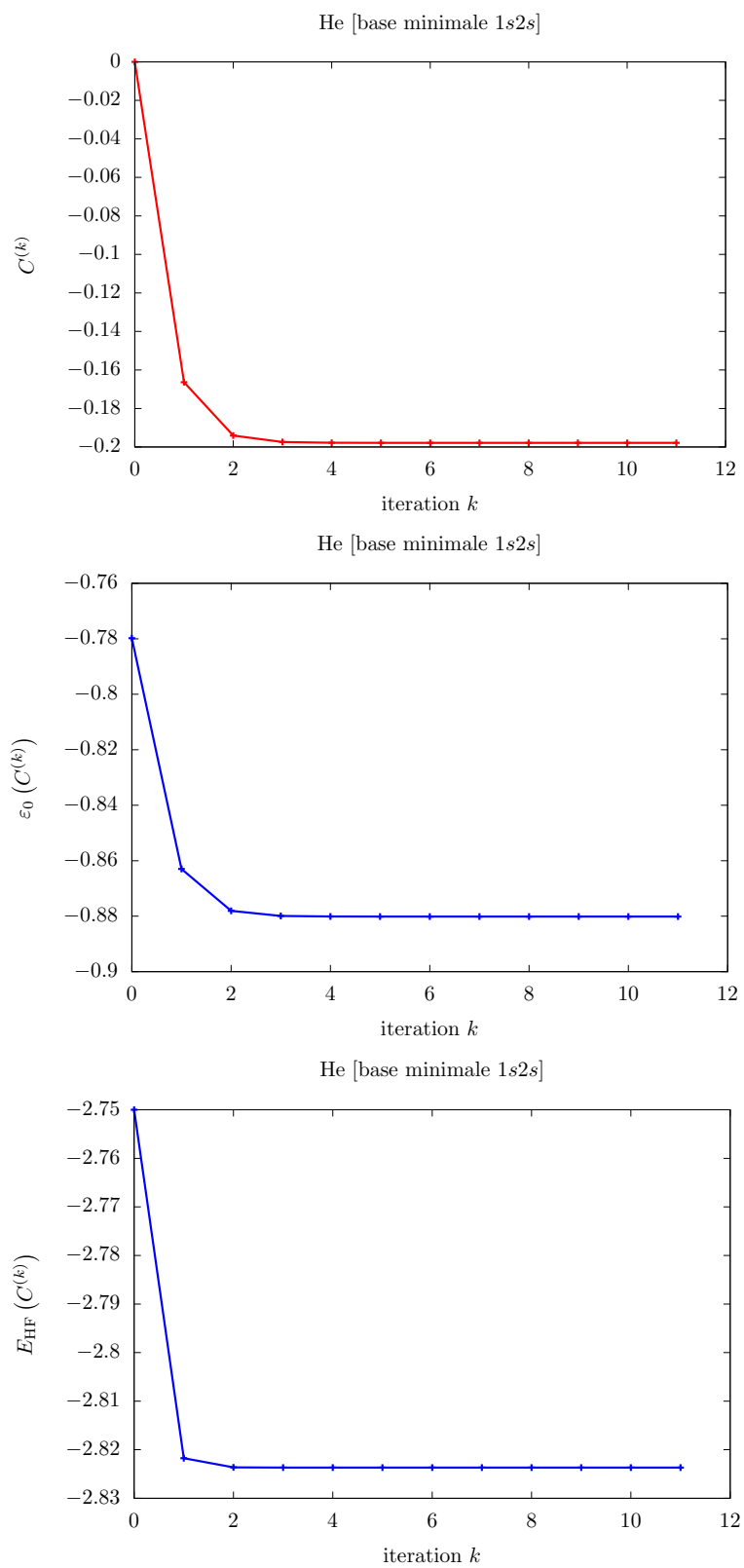
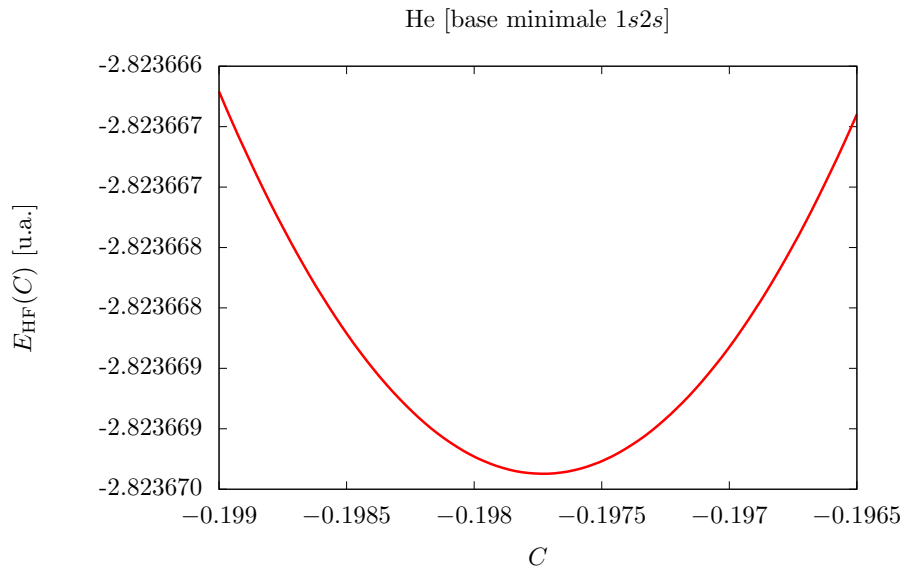


FIGURE 3 – Énergie HF tracée en fonction de C au voisinage du minimum.



φ_0 convergée et ce, à l'aide des équations (5) et (6) où $\beta = 2$. Commenter.

Les densités radiales sont tracées dans la figure 4. L'orbitale 1s de l'hélium (φ_0) est plus diffuse que l'orbitale 1s hydrogénoïde du fait de la répulsion électronique que ressent l'électron occupant l'orbitale φ_0 . Cette répulsion est exercée par l'autre électron qui occupe la même orbitale. On remarque en effet un "transfert" non négligeable de densité électronique de la région où la densité radiale hydrogénoïde 1s est maximale vers une zone plus éloignée du noyau. Cela se produit *via* une interférence (partiellement destructive) entre les orbitales hydrogénoïdes 1s et 2s.

- 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 5 ainsi qu'aux notes de cours (pages 111 et 112).

Dans nos calculs, la valeur de l'exposant β a été fixée à $\beta = Z = 2$. Cette valeur peut être optimisée de manière à minimiser l'énergie HF. Dans le cours, la minimisation a été faite pour $C = 0$, conduisant ainsi à la valeur $\beta = 1.6875$ et $E_{\text{HF}} \approx -2.848 E_h$ (qui est nettement plus basse que notre énergie HF). On constate sur la figure 5 que, pour $\beta = 1.6875$, la valeur optimale de C est proche de -0.047 , donnant ainsi une valeur $E_{\text{HF}} \approx -2.851 E_h$ de l'énergie HF encore plus proche de celle obtenue avec un logiciel de chimie quantique. L'étape suivante consiste à réoptimiser la valeur de β pour $C = -0.047$, ce qui permet à nouveau d'abaisser légèrement l'énergie (voir la figure 6). En résumé, deux processus permettent de minimiser l'énergie HF : l'optimisation de β d'une part, l'implication (*via* des valeurs non nulles de C) de l'orbitale 2s d'autre part. La figure 5 montre clairement que la première a un impact plus important sur l'énergie que la seconde.

FIGURE 4 – Densité radiale de l'orbitale 1s de l'hélium (φ_0) ainsi que des orbitales hydrogénéoïdes 1s et 2s.

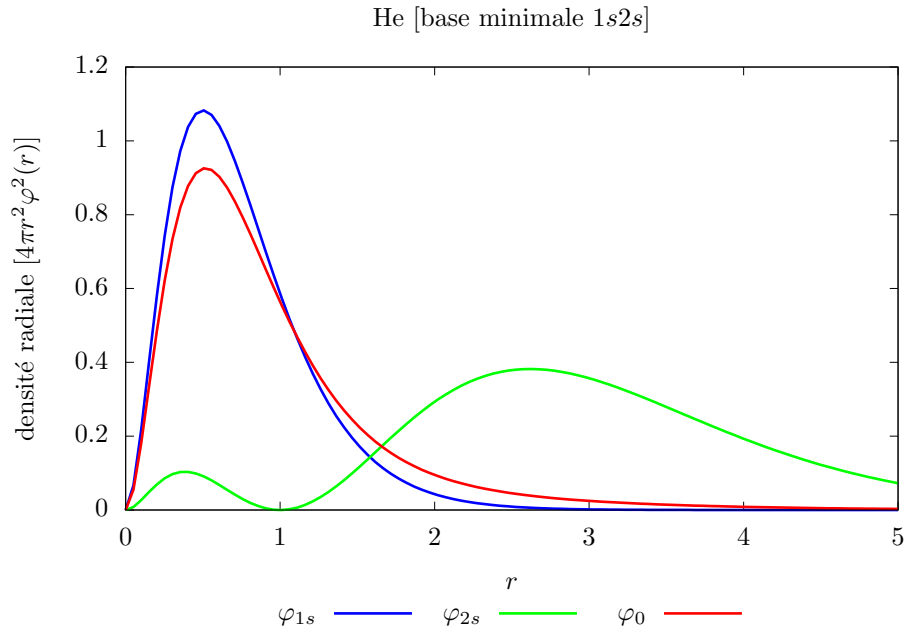


FIGURE 5 – Énergie HF tracée en fonction de C pour $\beta = 2.0$ et $\beta = 1.6875$.

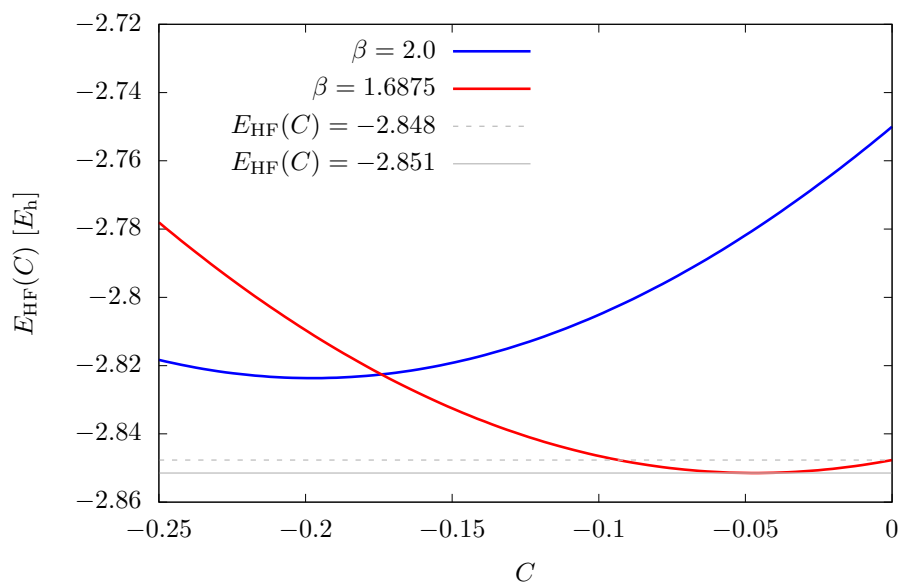
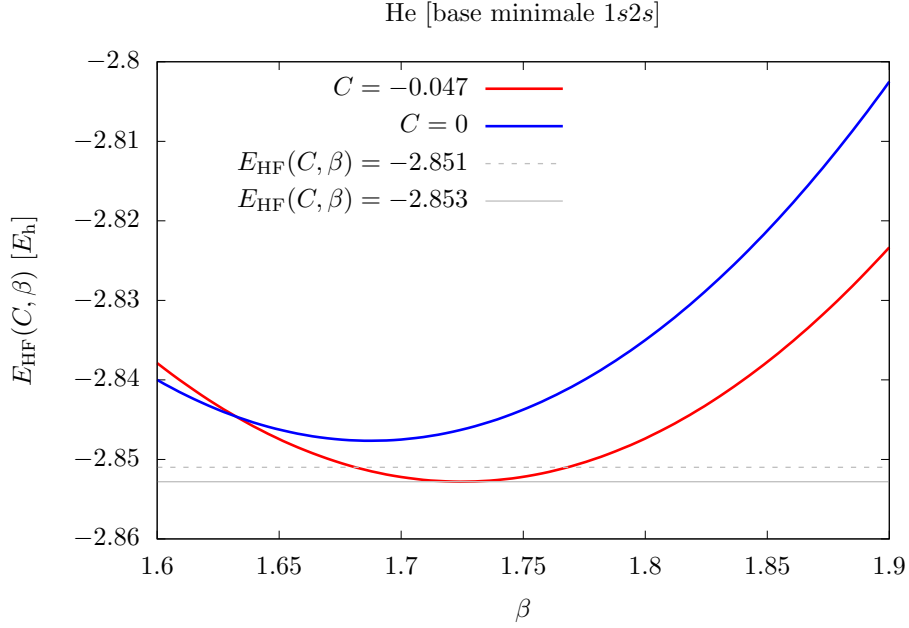


FIGURE 6 – Énergie HF tracée en fonction de β pour $C = 0$ et $C = -0.047$.



Questions complémentaires.

Les questions suivantes ont pour but d'expliquer d'où viennent les expressions de l'équation (14).

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

$$\begin{aligned}
 \langle \varphi_{1s} | \hat{u}_{\text{HF}} | \varphi_{1s} \rangle &= \frac{1}{1+C^2} \left[\langle \varphi_{1s} \varphi_{1s} | \varphi_{1s} \varphi_{1s} \rangle + 2C \langle \varphi_{1s} \varphi_{1s} | \varphi_{1s} \varphi_{2s} \rangle + C^2 [2 \langle \varphi_{1s} \varphi_{2s} | \varphi_{1s} \varphi_{2s} \rangle - \langle \varphi_{1s} \varphi_{2s} | \varphi_{2s} \varphi_{1s} \rangle] \right], \\
 \langle \varphi_{2s} | \hat{u}_{\text{HF}} | \varphi_{2s} \rangle &= \frac{1}{1+C^2} \left[2 \langle \varphi_{1s} \varphi_{2s} | \varphi_{1s} \varphi_{2s} \rangle - \langle \varphi_{1s} \varphi_{2s} | \varphi_{2s} \varphi_{1s} \rangle + 2C \langle \varphi_{1s} \varphi_{2s} | \varphi_{2s} \varphi_{2s} \rangle + C^2 \langle \varphi_{2s} \varphi_{2s} | \varphi_{2s} \varphi_{2s} \rangle \right], \quad (15) \\
 \langle \varphi_{1s} | \hat{u}_{\text{HF}} | \varphi_{2s} \rangle &= \frac{1}{1+C^2} \left[\langle \varphi_{1s} \varphi_{1s} | \varphi_{1s} \varphi_{2s} \rangle + C [3 \langle \varphi_{1s} \varphi_{2s} | \varphi_{2s} \varphi_{1s} \rangle - \langle \varphi_{1s} \varphi_{2s} | \varphi_{1s} \varphi_{2s} \rangle] + C^2 \langle \varphi_{1s} \varphi_{2s} | \varphi_{2s} \varphi_{2s} \rangle \right],
 \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned}
 \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{|\varphi_0(\mathbf{r})\varphi_0(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} &= \frac{1}{(1+C^2)^2} \left[\langle \varphi_{1s} \varphi_{1s} | \varphi_{1s} \varphi_{1s} \rangle + 4C \langle \varphi_{1s} \varphi_{1s} | \varphi_{1s} \varphi_{2s} \rangle \right. \\
 &\quad \left. + 2C^2 [\langle \varphi_{1s} \varphi_{2s} | \varphi_{1s} \varphi_{2s} \rangle + 2 \langle \varphi_{1s} \varphi_{2s} | \varphi_{2s} \varphi_{1s} \rangle] + 4C^3 \langle \varphi_{1s} \varphi_{2s} | \varphi_{2s} \varphi_{2s} \rangle + C^4 \langle \varphi_{2s} \varphi_{2s} | \varphi_{2s} \varphi_{2s} \rangle \right], \quad (16)
 \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}
& \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{|\varphi_0(\mathbf{r})\varphi_0(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} = \frac{1}{(1+C^2)^2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{|\varphi_{1s}(\mathbf{r}) + C\varphi_{2s}(\mathbf{r})|^2 |\varphi_{1s}(\mathbf{r}') + C\varphi_{2s}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \\
& = \frac{1}{(1+C^2)^2} \left[\langle \varphi_{1s}\varphi_{1s} | \varphi_{1s}\varphi_{1s} \rangle + 4C \langle \varphi_{1s}\varphi_{1s} | \varphi_{1s}\varphi_{2s} \rangle + 2C^2 \left(\langle \varphi_{1s}\varphi_{2s} | \varphi_{1s}\varphi_{2s} \rangle + 2 \langle \varphi_{1s}\varphi_{2s} | \varphi_{2s}\varphi_{1s} \rangle \right) \right. \\
& \quad \left. + 4C^3 \langle \varphi_{1s}\varphi_{2s} | \varphi_{2s}\varphi_{2s} \rangle + C^4 \langle \varphi_{2s}\varphi_{2s} | \varphi_{2s}\varphi_{2s} \rangle \right]. \quad (20)
\end{aligned}$$

j) En déduire les formules de l'équation (14) et ce, en utilisant les expressions analytiques des intégrales mono- et bi-électroniques suivantes :

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_{ns} | \hat{h}(Z) | \Psi_{ns} \rangle &= \frac{\beta}{2n^2} (\beta - 2Z), \\
\langle \Psi_{1s} | \hat{h}(Z) | \Psi_{2s} \rangle &= \frac{8}{27\sqrt{2}} \beta (\beta - Z), \\
\langle \varphi_{1s}\varphi_{1s} | \varphi_{1s}\varphi_{1s} \rangle &= J_{1s1s} = 5\beta/8, \\
\langle \varphi_{1s}\varphi_{1s} | \varphi_{1s}\varphi_{2s} \rangle &= \frac{1024}{189\sqrt{2}} \left(\frac{2}{7}\right)^3 \beta, \\
\langle \varphi_{1s}\varphi_{2s} | \varphi_{1s}\varphi_{2s} \rangle &= J_{1s2s} = 17\beta/81, \\
\langle \varphi_{1s}\varphi_{2s} | \varphi_{2s}\varphi_{1s} \rangle &= K_{1s2s} = 16\beta/729, \\
\langle \varphi_{1s}\varphi_{2s} | \varphi_{2s}\varphi_{2s} \rangle &= \frac{640}{3375\sqrt{2}} \left(\frac{2}{5}\right)^3 \beta, \\
\langle \varphi_{2s}\varphi_{2s} | \varphi_{2s}\varphi_{2s} \rangle &= J_{2s2s} = 77\beta/512.
\end{aligned} \quad (21)$$

Il suffit d'insérer les expressions des équations (21) dans les équations (15) et (16) en prenant $Z = 2$ et $\beta = 2$ pour le calcul des élements de matrice $f_{mn}(C)$. à noter que, dans l'expression de l'énergie HF, le terme mono-électronique s'écrit bien

$$\begin{aligned}
2\langle \varphi_0 | \hat{h}(Z) | \varphi_0 \rangle &= \frac{2}{1+C^2} \langle \varphi_{1s} + C\varphi_{2s} | \hat{h}(Z) | \varphi_{1s} + C\varphi_{2s} \rangle \\
&= \frac{2}{1+C^2} \left[\langle \varphi_{1s} | \hat{h}(Z) | \varphi_{1s} \rangle + 2C \langle \varphi_{1s} | \hat{h}(Z) | \varphi_{2s} \rangle + C^2 \langle \varphi_{2s} | \hat{h}(Z) | \varphi_{2s} \rangle \right] \\
&= \frac{1}{1+C^2} \left[\beta(\beta - 2Z) \left(1 + \frac{C^2}{4} \right) + \frac{32}{27\sqrt{2}} \beta(\beta - Z)C \right]. \quad (22)
\end{aligned}$$