



UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

# TD6 - Energie de Hartree-Fock

*Roberto Marquardt*

Transcrit par  
PIERRE GUICHARD

L3 Semestre 6 2021

Soient  $\chi_1, \dots, \chi_4$  quatre spin-orbitales composant le déterminant de Slater de l'atome de béryllium  $\Phi_{(1s)^2(2s)^2}$ , dont la configuration est  $(1s)^2(2s)^2$ . Dans un premier temps, nous allons supposer que les symboles  $1s$  et  $2s$  représentent les orbitales de l'ion hydrogénéoïde  $\text{Be}^{3+}$ .

1. Les quatre spin-orbitales sont des combinaisons entre les orbitales  $1s$  et  $2s$ , et les fonctions de spin  $\alpha$  et  $\beta$ . Donner ces combinaisons.

Le  $\text{Be}^{3+}$  a un seul électron, alors

$$\begin{aligned}\chi_1 &= \psi_{1s}(\cdot)\alpha(\cdot) \\ \chi_2 &= \psi_{1s}(\cdot)\beta(\cdot) \\ \chi_3 &= \psi_{2s}(\cdot)\alpha(\cdot) \\ \chi_4 &= \psi_{2s}(\cdot)\beta(\cdot)\end{aligned}$$

On ne précise par l'argument de ces spin-orbitales puisque ce sont des fonctions mono-électronique, alors on ne tien pas compte de cet argument la toute suite. (Il sera pris en compte dans le développement poly-électronique cependant).

2. L'expression de l'énergie de Hartree-Fock,  $E^{(\Phi)}$  donnée dans l'équation (4.9) des notes de cours, contient au total 36 termes pour l'atome de béryllium : quatre intégrales de coeur ( $h_{aa}$ ), 16 intégrales de Coulomb ( $J_{ab}$ ) et 16 intégrales d'échange ( $K_{ab}$ ). A l'aide des combinaisons trouvées dans la question 1, attribuer ces termes aux intégrales du type  $h_{1s1s}$ ,  $h_{2s2s}$ ,  $J_{1s1s}$ ,  $J_{1s2s}$ ,  $J_{2s2s}$ ,  $K_{1s1s}$ ,  $K_{1s2s}$  et  $K_{2s2s}$ .

Les termes  $h_{1s1s}$ ,  $J_{1s1s}$ ,  $J_{1s2s}$ ,  $K_{1s1s}$  et  $K_{1s2s}$  sont associées aux spin-orbitales  $\chi_1$  et  $\chi_2$ , et les termes  $h_{2s2s}$ ,  $J_{2s2s}$ ,  $J_{1s2s}$ ,  $K_{2s2s}$  et  $K_{1s2s}$  sont associées aux spin-orbitales  $\chi_3$  et  $\chi_4$ .

C'est à dire :

$$\begin{aligned}h_{11} &= h_{22} = h_{(1s)(1s)} \\ h_{33} &= h_{44} = h_{(2s)(2s)} \\ J_{11} &= J_{12} = J_{22} = J_{21} = J_{(1s)(1s)} \\ J_{13} &= J_{14} = J_{23} = J_{24} = J_{31} = J_{32} = J_{41} = J_{42} = J_{(1s)(2s)} \\ J_{33} &= J_{34} = J_{43} = J_{44} = J_{(2s)(2s)} \\ K_{12} &= K_{21} = K_{11} = K_{22} = K_{(1s)(1s)} \\ K_{32} &= K_{41} = K_{23} = K_{14} = K_{13} = K_{24} = K_{31} = K_{42} = K_{(1s)(2s)} \\ K_{34} &= K_{43} = K_{33} = K_{44} = K_{(2s)(2s)}\end{aligned}$$

3. Donner l'expression de l'énergie de Hartree-Fock  $E^{(\Phi)}$  en fonction des intégrales  $h_{1s1s}, \dots, K_{2s2s}$ .

$$E^{(\Phi)} = \sum_a h_{aa} + \frac{1}{2} \sum_{ab} (J_{ab} - K_{ab} \cdot (\lambda_a, \lambda_b)_S)$$

où,

$$(\alpha, \alpha)_S = (\beta, \beta)_S = 1 \qquad (\alpha, \beta)_S = 0$$

Alors,

$$\begin{aligned} E^{(\Phi)} &= 2 \left( h_{(1s)(1s)} + h_{(2s)(2s)} \right) + \left( 2J_{(1s)(1s)} + 4J_{(1s)(2s)} + 2J_{(2s)(2s)} - K_{(1s)(1s)} - 2K_{(1s)(2s)} - K_{(2s)(2s)} \right) \\ &= 2 \left( h_{(1s)(1s)} + h_{(2s)(2s)} \right) + J_{(1s)(1s)} + J_{(2s)(2s)} + 2 \left( 2J_{(1s)(2s)} - K_{(1s)(2s)} \right) \end{aligned}$$

4. Donner les valeurs des intégrales de coeur  $h_{1s1s}$  et  $h_{2s2s}$  (en hartree), tout en supposant que 1s et 2s représentent les orbitales de l'ion hydrogénoïde  $\text{Be}^{3+}$ .

$$h_{aa} = \int d^3\vec{r} \psi_a^*(\mathbf{r}) \left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_A|} \right\} \psi_a(\mathbf{r})$$

Alors,

$$\begin{aligned} h_{(1s)(1s)} &= (\chi_1, h_1\chi_1) \\ &= \int d^3\vec{r} \psi_{(1s)}^* \left( -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{r}_A|} \right) \psi_{(1s)} \end{aligned}$$

Mais on sait que les intégrales de coeur,  $h_{aa}$ , sont équivalentes aux énergies orbitales dans l'approximation des électrons indépendents, alors (pour un hydrogénoïde dans le cadre atomique) :

$$h_{(1s)(1s)} = -0.5 \frac{Z^2}{1^2} = -8 \qquad h_{(2s)(2s)} = -0.5 \frac{Z^2}{2^2} = -2$$

Ici pour le béryllium,  $Z = 4$ .

5. Donner les valeurs (en hartree) des intégrales de Coulomb ( $J_{1s1s}$ ,  $J_{1s2s}$ ,  $J_{2s2s}$ ), et d'échange ( $K_{1s1s}$ ,  $K_{1s2s}$ ,  $K_{2s2s}$ ), en supposant que 1s et 2s représentent les orbitales de l'ion hydrogénoïde  $\text{Be}^{3+}$ . Pour ce faire, utiliser les résultats analytiques données dans l'annexe des notes de cours.

$$\begin{aligned} J_{(1s)(1s)} &= K_{(1s)(1s)} = \frac{5}{8}Z \\ J_{(1s)(2s)} &= \frac{17}{81}Z \\ K_{(1s)(2s)} &= \frac{16}{729}Z \\ J_{(2s)(2s)} &= K_{(2s)(2s)} = \frac{77}{512}Z \end{aligned}$$

Dans le cas du beryllium,  $Z = 4$ , alors :

$$\begin{aligned} J_{(1s)(1s)} &= K_{(1s)(1s)} = \frac{5}{2} = 2.5 \\ J_{(1s)(2s)} &= \frac{68}{81} \approx 0.84 \\ K_{(1s)(2s)} &= \frac{64}{729} \approx 0.09 \\ J_{(2s)(2s)} &= K_{(2s)(2s)} = \frac{308}{512} \approx 0.60 \end{aligned}$$

6. Donner la valeur (en hartree) de l'énergie de Hartree-Fock  $E^{(\Phi)}$  en supposant que  $1s$  et  $2s$  représentent les orbitales de l'ion hydrogénoïde  $\text{Be}^{3+}$ . Comparer ce résultat avec l'énergie du béryllium obtenue dans l'approximation des électrons indépendants et sa valeur expérimentale. Discuter.

$$\begin{aligned} E^{(\Phi)} &= 2 \left( h_{(1s)(1s)} + h_{(2s)(2s)} \right) + \left( 2J_{(1s)(1s)} + 4J_{(1s)(2s)} + 2J_{(2s)(2s)} - K_{(1s)(1s)} - 2K_{(1s)(2s)} - K_{(2s)(2s)} \right) \\ &= 2 \left( h_{(1s)(1s)} + h_{(2s)(2s)} \right) + 5 + 3.36 + 1.2 - 2.5 - 0.18 - 0.6 \\ &= 2 \left( -0.5 \frac{4^2}{1^2} - 0.5 \frac{4^2}{2^2} \right) + 6.28 \\ &= -13.72 \end{aligned}$$

Alors, dans le cas de l'approximation des électrons indépendants,

$$E^{(\Phi)} = 2 \left( h_{(1s)(1s)} + h_{(2s)(2s)} \right) = -20$$

Expérimentalement,

$$E^{(\Phi)} = -14.7$$

L'approximation des électrons indépendants nous donne une solution plus négative, et Hartree-Fock plus "positive" (moins négative plutôt).

Le cas de l'énergie de Hartree-Fock sera plus grande que l'expérimentale à cause du calcul variationnel, car on a pas "optimisé" les orbitales, mais on ne sera jamais capable d'obtenir  $E^{(\Phi)}$  égal à la valeur expérimentale : c'est issu de notre modèle : la nature s'en fiche d'un déterminant de Slater, pour la nature ce déterminant "n'existe pas tel quel".

Quand on se limite à l'étude des déterminants de Slater, c'est à dire des configurations.

Un déterminant de Slater ne peut pas être solution de l'équation de Schrödinger pour un système polyélectronique.

7. Soient maintenant  $1s$  et  $2s$  les orbitales suivantes :

$$\begin{aligned} \phi_{1s}^{(\beta)}(\mathbf{r}) &= \sqrt{\frac{\beta^3}{\pi}} \exp(-\beta r) \\ \phi_{2s}^{(\beta)}(\mathbf{r}) &= \sqrt{\frac{\beta^3}{8\pi}} \exp\left(-\frac{\beta}{2r}\right) \left(1 - \frac{\beta}{2r}\right) \end{aligned}$$

où  $r = |\mathbf{r}|$ . En fait, pour  $\beta = Z$ , où  $Z$  est un nombre naturel,  $\phi_{1s}^{(\beta)}$  et  $\phi_{2s}^{(\beta)}$  ont, respectivement, les orbitales de l'ion hydrogénoïde de nombre atomique  $Z$ . Exprimées en fonction de ces orbitales, les intégrales de coeur d'un ion hydrogénoïde de nombre atomique  $Z$  prennent la forme :

$$h_{n.s.n.s} = \left( \frac{1}{2}\beta^2 - Z\beta \right) \frac{1}{n^2}$$

Les intégrales de Coulomb et d'échange prennent, par contre, la forme des expressions données dans les annexes des notes de cours, si l'on substitue  $Z$  par  $\beta$ .

En supposant que les symboles  $1s$  et  $2s$  représentent les orbitales  $\phi_{1s}^{(\beta)}$  et  $\phi_{2s}^{(\beta)}$ , donner l'expression de l'énergie de Hartree-Fock du béryllium en fonction de  $\beta$  et trouver la valeur de  $\beta$ , pour laquelle l'énergie devient minimale. Calculer cette énergie et discuter le résultat.

On rappelle :

$$\begin{aligned} J_{(1s)(1s)} &= K_{(1s)(1s)} = \frac{5}{8}\beta \\ J_{(1s)(2s)} &= \frac{17}{81}\beta \\ K_{(1s)(2s)} &= \frac{16}{729}\beta \\ J_{(2s)(2s)} &= K_{(2s)(2s)} = \frac{77}{512}\beta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E^{(\Phi)} &= 2 \left( h_{(1s)(1s)} + h_{(2s)(2s)} \right) + \left( 2J_{(1s)(1s)} + 4J_{(1s)(2s)} + 2J_{(2s)(2s)} - K_{(1s)(1s)} - 2K_{(1s)(2s)} - K_{(2s)(2s)} \right) \\ &= 2 \left( \left( \frac{1}{2}\beta^2 - 4\beta \right) + \left( \frac{1}{2}\beta^2 - 4\beta \right) \frac{1}{4} \right) + \frac{5}{4}\beta + \frac{68}{81}\beta + \frac{144}{512}\beta - \frac{5}{8}\beta - \frac{32}{729}\beta - \frac{77}{512}\beta \end{aligned}$$

On trouve alors :

$$\beta_{\text{énergie minimale}} \approx 3.372$$

Et pour ce  $\beta$  on trouve une énergie  $E^{(\Phi)} \approx -14.21$ .

On remarque alors que l'effet d'écran est  $4 - 3.372$ , c'est à dire 0.628.