

7 TD 7 : Calcul itératif : 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) $\psi_0(\mathbf{r})$ doublement occupée (que l’on appelle usuellement “orbitale 1s” de l’hélium) est solution de l’équation HF,

$$\hat{f}\psi_0(\mathbf{r}) = \varepsilon_0\psi_0(\mathbf{r}), \quad (\text{TD 7.1})$$

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

$$\hat{f} = \hat{h} + \hat{u}_{\text{HF}}, \quad (\text{TD 7.2})$$

$\hat{h} \equiv -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r}$ étant l’hamiltonien de l’atome hydrogénoïde. Pour l’atome d’hélium, $Z = 2$. L’opérateur “potentiel HF” agit sur une orbitale ψ quelconque comme suit :

$$\hat{u}_{\text{HF}}\psi(\mathbf{r}) = 2 \int d\mathbf{r}' \frac{|\psi_0(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r}' \frac{\psi_0(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_0(\mathbf{r}). \quad (\text{TD 7.3})$$

Une fois l’équation (TD 7.1) résolue, l’énergie Hartree-Fock de l’atome est déterminée comme suit :

$$E_{\text{HF}} = 2\langle\psi_0|\hat{h}|\psi_0\rangle + \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{|\psi_0(\mathbf{r})\psi_0(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (\text{TD 7.4})$$

Objectif du TD. On souhaite approcher la solution exacte de l’équation (TD 7.1) en travaillant dans une petite base (orthonormée) des orbitales 1s et 2s de l’atome hydrogénoïde, appelée ici “base 1s2s” :

$$\varphi_{1s}(\mathbf{r}) = \frac{\beta^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-\beta r}, \quad \varphi_{2s}(\mathbf{r}) = \left(\frac{\beta}{2}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(1 - \frac{\beta r}{2}\right) e^{-\beta r/2}. \quad (\text{TD 7.5})$$

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

$$\psi_0(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{1+C^2}} \left[\varphi_{1s}(\mathbf{r}) + C\varphi_{2s}(\mathbf{r}) \right], \quad (\text{TD 7.6})$$

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.

L’exercice. Dans la base 1s2s, l’équation (TD 7.1) prend la forme matricielle suivante :

$$\begin{bmatrix} f_{11} & f_{12} \\ f_{12} & f_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ C \end{bmatrix} = \varepsilon_0 \begin{bmatrix} 1 \\ C \end{bmatrix}, \quad (\text{TD 7.7})$$

où les éléments de la matrice de Fock sont donnés par

$$\begin{aligned} f_{mn} &= \langle\varphi_{ms}|\hat{f}|\varphi_{ns}\rangle \\ &= \langle\varphi_{ms}|\hat{h}|\varphi_{ns}\rangle + \langle\varphi_{ms}|\hat{u}_{\text{HF}}|\varphi_{ns}\rangle \end{aligned} \quad (\text{TD 7.8})$$

Les intégrales intervenant dans les éléments de la matrice de Fock sont discutées dans les questions complémentaires. Ici, ils sont donnés avec des facteurs numériques approchés :

$$f_{11}(\beta, C) \approx 0,500 \beta^2 - Z\beta + \frac{\beta}{1+C^2} [0,625 + 0,179 C + 0,398 C^2] \quad (\text{TD 7.9})$$

$$f_{22}(\beta, C) \approx 0,125 \beta^2 - 0,250 Z\beta + \frac{\beta}{1+C^2} [0,398 + 0,0172 C + 0,150 C^2] \quad (\text{TD 7.10})$$

$$f_{12}(\beta, C) \approx 0,209 \beta (\beta - Z) + \frac{\beta}{1+C^2} [0,0894 - 0,144 C + 0,00858 C^2] \quad (\text{TD 7.11})$$

Également, l'énergie Hartree-Fock de l'Eq. (TD 7.4) devient

$$E_{\text{HF}}(\beta, C) \approx \frac{\beta^2 - 2,000 Z\beta + 0,838 \beta (\beta - Z) C + (0,250 \beta^2 - 0,500 Z\beta) C^2}{1+C^2} + \frac{\beta}{(1+C^2)^2} [0,625 + 0,357 C + 0,508 C^2 + 0,0343 C^3 + 0,150 C^4] \quad (\text{TD 7.12})$$

1ère série de questions :

1. Montrer, à l'aide de l'équation (TD 7.7), que l'énergie de l'orbitale HF vaut

$$\varepsilon_0 = \frac{f_{11} + f_{22} - \sqrt{(f_{11} - f_{22})^2 + 4f_{12}^2}}{2} \quad (\text{TD 7.13})$$

et que l'on peut exprimer le coefficient C de la façon suivante :

$$C = \frac{\varepsilon_0 - f_{11}}{f_{12}}. \quad (\text{TD 7.14})$$

Solution :

L'équation (TD 7.7) est une équation aux valeurs propres. Une valeur propre ε de la matrice de Fock vérifie l'équation du second degré suivante :

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

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 (TD 7.7) s'écrit $f_{11} \times 1 + f_{12} \times C = \varepsilon_0$ soit $C = (\varepsilon_0 - f_{11})/f_{12}$.

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

Solution :

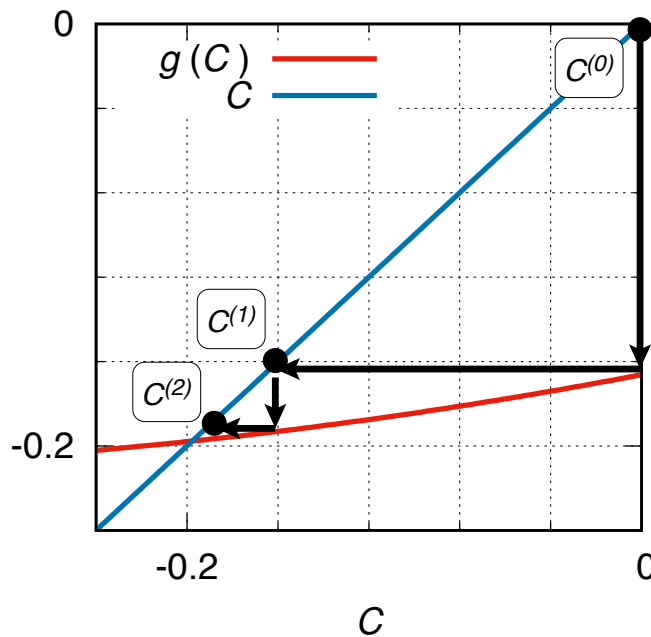
D'après l'équation (TD 7.3), l'opérateur \hat{u}_{HF} dépend de φ_0 , qui est elle-même une fonction de C , d'après l'équation (TD 7.6). Ainsi, les éléments de matrice $\langle \varphi_{ms} | \hat{u}_{\text{HF}} | \varphi_{ns} \rangle = \int d\mathbf{r} \varphi_{ms}(\mathbf{r}) \hat{u}_{\text{HF}} \varphi_{ns}(\mathbf{r})$, et par conséquent les éléments de la matrice de Fock f_{mn} [voir l'équation (TD 7.8)], sont des fonctions de C .

Pour l'hélium, $Z = 2$. Dans un premier temps nous posons aussi $\beta = 2$. Soit

$$g(C) = \frac{f_{22}(2, C) - f_{11}(2, C) - \sqrt{(f_{11}(2, C) - f_{22}(2, C))^2 + 4f_{12}^2(2, C)}}{2f_{12}(2, C)} \quad (\text{TD 7.15})$$

Une partie de la fonction $g(C)$ est tracée dans la Figure TD 7.1.

Figure TD 7.1 – Tracé des fonctions $g(C)$ (rouge) et $f(C) = C$ (bleu).



2ème série de questions, cas $\beta = 2$:

3. Montrer que l'optimisation de C consiste à résoudre l'équation à point fixe

$$C = g(C). \quad (\text{TD 7.16})$$

Estimer graphiquement la valeur optimale de C attendue à l'issue du calcul HF.

Solution :

Il suffit de vérifier que $g(C) = \frac{\varepsilon_0(C) - f_{11}(C)}{f_{12}(C)}$ puis de se référer à l'équation (TD 7.14). La valeur optimale de C est située à l'intersection entre les courbes " $y = f(x) = x$ " (courbe bleue) et " $y = g(x)$ " (courbe rouge), ce qui donne graphiquement $C \approx -0.2$.

L'équation à point fixe, Eq. (TD 7.16), peut être résolue numériquement de façon itérative. Pour ce faire, on notera $C^{(k)}$ la valeur de C à l'itération $k = 0, 1, 2, \dots$ du calcul itératif. Graphiquement, ce calcul consiste à parcourir un chemin en zigzag dans le plan (x, y) , où $x = C$ et $y = g(C)$. Les trajets de ce chemin sont verticaux ou horizontaux. A chaque étape de l'itération, ce chemin fait d'abord un trajet vertical en partant du point $(C^{(k)}, C^{(k)})$ au point $(C^{(k)}, g(C^{(k)}))$, ensuite un trajet horizontal en partant de ce dernier jusqu'au point $(C^{(k+1)}, C^{(k+1)})$.

La relation itérative reliant $C^{(k+1)}$ à $C^{(k)}$ est

$$C^{(k+1)} = g\left(C^{(k)}\right) \quad (\text{TD 7.17})$$

4. Expliquer l'Eq. (TD 7.17).

Solution :

En écrivant explicitement la dépendance en C de la matrice de Fock, la résolution de l'équation (TD 7.16) doit se faire itérativement car la valeur de C est obtenue à partir de $f_{11}(C)$, $f_{22}(C)$ 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 :

$$C^{(0)} \longrightarrow \left\{ f_{mn} \left(C^{(0)} \right) \right\} \longrightarrow g \left(C^{(0)} \right) = C^{(1)} \longrightarrow \left\{ f_{mn} \left(C^{(1)} \right) \right\} \longrightarrow g \left(C^{(1)} \right) = C^{(2)} \longrightarrow \dots$$

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

On choisit $C^{(0)} = 0$ pour l'initialisation de la procédure itérative.

5. À quelle approximation correspond ce choix ?

Solution :

D'après l'équation (TD 7.6), $\varphi_0 = \varphi_{1s}$ lorsque $C = 0$. Ainsi, à l'itération 0, on approche l'orbitale $1s$ de l'hélium par celle de l'atome hydrogénoïde (dans lequel la répulsion électronique est négligée).

6. Tracer dans la Figure TD 7.1 ci-dessus le chemin en zigzag qui correspond à la procédure itérative pour les étapes $k = 0, 1, 2$. Indiquer les points $C^{(k)}$ sur la droite $f(C) = C$.

Solution :

Cf. la Figure TD 7.1.

7. Réaliser le calcul itératif. Pour ce faire de façon efficace, il est recommandé de programmer, soit sur une calculatrice, soit en utilisant un ordinateur, les expressions analytiques données dans les équations (TD 7.9) à (TD 7.11), (TD 7.13), (TD 7.12) et (TD 7.15) pour $Z = 2$ et $\beta = 2$. Remplir le tableau ci-dessous, où $f_{nm}^{(k)} = f_{nm}(2, C^{(k)})$ et $\varepsilon^{(k)}$ est calculé selon l'Eq. (TD 7.13) à partir des éléments $f_{nm}^{(k)}$. Donner 3 chiffres significatifs.

Table TD 7.1 – Résultats du calcul itératif.

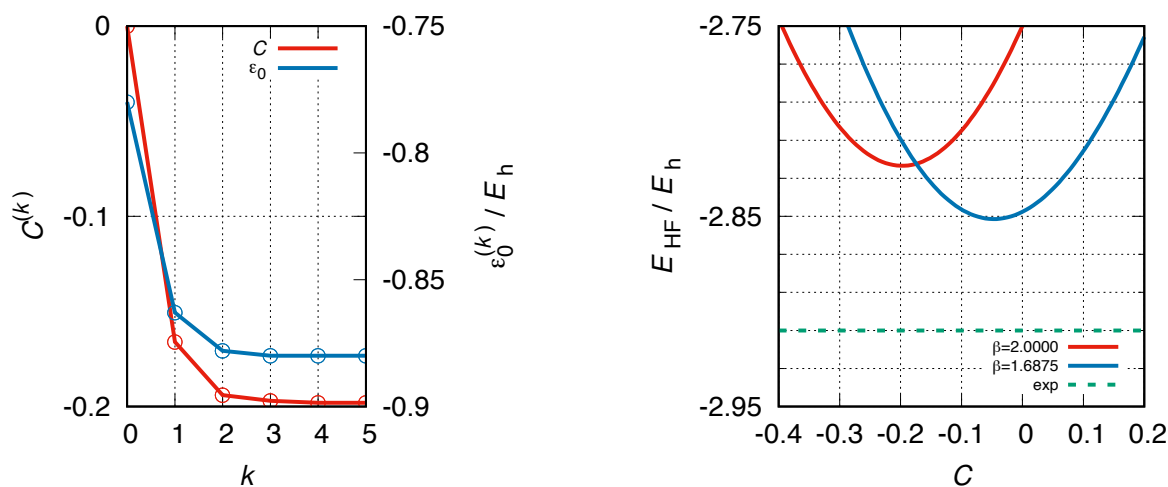
k	$C^{(k)}$	$f_{11}^{(k)}/E_h$	$f_{22}^{(k)}/E_h$	$f_{12}^{(k)}/E_h$	$\varepsilon_0^{(k)}/E_h$	$E_{\text{HF}}(2, C^{(k)})/E_h$	$g(C^{(k)})$
0	0.000	-0.750	0.296	0.179	-0.780	-2.750	-0.166
1	-0.166	-0.820	0.277	0.221	-0.863	-2.822	-0.194
2	-0.194	-0.833	0.272	0.227	-0.878	-2.823	-0.197
3	-0.197	-0.835	0.271	0.227	-0.880	-2.823	-0.198
4	-0.198	-0.835	0.271	0.228	-0.880	-2.823	-0.198

8. Tracer, dans le graphique ci-dessous à gauche, $C^{(k)}$ et $\varepsilon_0(C^{(k)})$ en fonction du numéro k de l'itération. Vérifier que C est convergé (à 10^{-3} près) au bout de quatre itérations, que $C^{(4)} \approx -0.198$, $\varepsilon_0^{(4)} \approx -0.88 E_h$.

Solution :

C.f. le graphique ci-dessous. La convergence de $\varepsilon_0^{(k)}$ à 10^{-3} près est déjà satisfaite pour $k = 3$, celle de $E_{\text{HF}}(2, C^{(k)})$ pour $k = 2$. Typiquement, l'énergie Hartree-Fock converge plus rapidement que les coefficients du développement de la base.

Figure TD 7.2 – A gauche : tracé des fonctions $C^{(k)}$ (ordonnée à gauche) et $\varepsilon_0^{(k)}$ (ordonnée à droite). A droite : tracé de l'énergie E_{HF} en fonction du paramètre C . La droite à $-2.91 E_h$ correspond à la valeur expérimentale (cf. les notes de cours, page 53, Table 2.1).



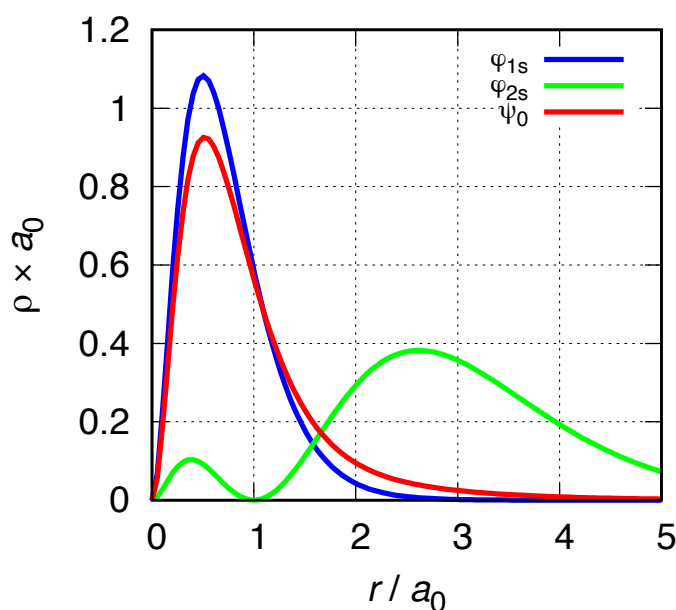
9. Dans le graphique ci-dessus à droite, tracer $E_{\text{HF}}(\beta, C)$ selon l'Eq. (TD 7.12) pour $\beta = 2$. Vérifier que $E_{\text{HF}}(2, C^{(4)}) \approx -2.82 E_h$ correspond au minimum de cette énergie pour $\beta = 2$.

Solution :

C.f. le graphique ci-dessus et la Table TD 7.1. Cette énergie est inférieure à $-2,75 E_h$ que l'on peut calculer avec une seule orbitale φ_{1s} et $\beta = 2$ (la valeur à $C = 0$, c.f. aussi les notes de cours, page 111). Mais elle reste supérieure à la valeur expérimentale.

10. Tracer dans le graphique ci-dessous la densité radiale $\rho(r) = 4\pi r^2 |\psi(r)|^2$ correspondant à l'orbitale ψ , dans le cas où ψ est une des orbitales hydrogénéoïdes φ_{1s} et φ_{2s} , ainsi que quand ψ est l'orbitale ψ_0 convergée et ce, à l'aide des équations (TD 7.5) et (TD 7.6) où $\beta = 2$. Commenter.

Figure TD 7.3 – Densité radiale orbitale $\rho(r) = 4\pi r^2 |\psi(r)|^2$ de l'hélium : $\psi = \varphi_{1s}, \varphi_{2s}$ et ψ_0 . $a_0 \approx 53$ pm est le rayon de Bohr.



Solution :

Les densités radiales sont tracées dans la Figure TD 7.3. L'orbitale 1s de l'hélium (φ_0) est plus diffuse que l'orbitale 1s de son hydrogénéoïde 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 hydrogénéoïde 1s est maximale vers une zone plus éloignée du noyau. Cela se produit *via* une interférence (partiellement destructive) entre les orbitales hydrogénéoïdes 1s et 2s.

3ème série de questions, cas plus généraux :

Dans les notes de cours (pages 111 et 112), l'énergie Hartree-Fock de l'hélium a été déterminée à partir d'une "base minimale" composée d'une seule orbitale, dans laquelle l'exposant $\beta = 1,6875$ est optimal. L'énergie ainsi obtenue vaut $E_{\text{HF}} \approx -2,848 E_{\text{h}}$.

11. Tracer dans le graphique à droite de la Figure TD 7.2 l'énergie Hartree-Fock $E_{\text{HF}}(\beta, C)$ en fonction de C pour $\beta = 1,6875$. Commenter.

Solution :

Dans les premiers calculs, la valeur de l'exposant β a été fixée à $\beta = 2$. Mais cet exposant peut être lui-même optimisé de manière à minimiser l'énergie HF. Dans le cours, la minimisation a été faite pour $C = 0$ (une seule fonction de base!), conduisant ainsi à la valeur $\beta = 1,6875$ et $E_{\text{HF}} \approx -2,848 E_{\text{h}}$, ce qui est nettement plus basse que l'énergie HF pour $\beta = 2$ et deux fonctions. On constate sur la Figure TD 7.2 que, pour $\beta = 1,6875$, la valeur optimale de C est proche de $-0,05$, donnant ainsi une valeur $E_{\text{HF}} \approx -2,851 E_{\text{h}}$.

de l'énergie HF encore plus basse. Une étape suivante consisterait à réoptimiser la valeur de β pour $C \approx -0,05$, ce qui permet à nouveau d'abaisser l'énergie, ensuite de réoptimiser C , et ci de suite jusqu'à ce que l'on aie épuisé les possibilités de cette base. 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 TD 7.2 montre clairement que la première a un impact plus important sur l'énergie que la seconde.

Un calcul HF "standard" réalisé avec un logiciel de chimie quantique donne les valeurs suivantes : $E_{\text{HF}} \approx -2,861 E_{\text{h}}$ et $\varepsilon_0 \approx -0,918 E_{\text{h}}$.

12. Comment expliquer la différence entre ces résultats et les nôtres ?

Solution :

Un calcul HF "standard" contient une "base" d'orbitales améliorée de deux façons (c.f. l'annexe H des notes de cours) : chaque fonction de la base est représentée comme superposition de plusieurs fonctions primitives, du type des fonctions φ_{1s} et φ_{1s} de l'hydrogénoïde, avec normalement un nombre de fonctions superposées bien plus importantes que 2 fonctions, comme dans l'exemple traité dans cet exercice ; le nombre de coefficients à optimiser est bien supérieur à 1 ; en plus, chaque orbitale primitive possède un exposant optimisé ; tout cela augmente la flexibilité de la description de la fonction d'onde. En conséquence du principe variationnel, l'énergie ainsi calculée baisse.

L'énergie HF $E_{\text{HF}} \approx -2,861 E_{\text{h}}$ est encore supérieure à l'énergie expérimentale, car elle est obtenue comme énergie moyenne d'une configuration, mais celle-ci n'est pas fonction propre de l'hamiltonien, ainsi l'énergie HF sera toujours supérieure à la valeur expérimentale.

Questions complémentaires. Les questions suivantes ont pour but d'expliquer d'où viennent les expressions des équations (TD 7.9) à (TD 7.12).

13. Démontrer, à l'aide des équations (TD 7.3) et (TD 7.6), les expressions explicites suivantes :

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{1s} | \hat{u}_{\text{HF}} | \varphi_{1s} \rangle &= \frac{1}{1+C^2} [\langle \varphi_{1s} \varphi_{1s} | \varphi_{1s} \varphi_{1s} \rangle + 2C \langle \varphi_{1s} \varphi_{1s} | \varphi_{1s} \varphi_{2s} \rangle \\ &\quad + C^2 [2 \langle \varphi_{1s} \varphi_{2s} | \varphi_{1s} \varphi_{2s} \rangle - \langle \varphi_{1s} \varphi_{2s} | \varphi_{2s} \varphi_{1s} \rangle]] \end{aligned} \quad (\text{TD 7.18})$$

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{2s} | \hat{u}_{\text{HF}} | \varphi_{2s} \rangle &= \frac{1}{1+C^2} [2 \langle \varphi_{1s} \varphi_{2s} | \varphi_{1s} \varphi_{2s} \rangle - \langle \varphi_{1s} \varphi_{2s} | \varphi_{2s} \varphi_{1s} \rangle \\ &\quad + 2C \langle \varphi_{1s} \varphi_{2s} | \varphi_{2s} \varphi_{2s} \rangle + C^2 \langle \varphi_{2s} \varphi_{2s} | \varphi_{2s} \varphi_{2s} \rangle] \end{aligned} \quad (\text{TD 7.19})$$

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{1s} | \hat{u}_{\text{HF}} | \varphi_{2s} \rangle &= \frac{1}{1+C^2} [\langle \varphi_{1s} \varphi_{1s} | \varphi_{1s} \varphi_{2s} \rangle + C [3 \langle \varphi_{1s} \varphi_{2s} | \varphi_{2s} \varphi_{1s} \rangle - \langle \varphi_{1s} \varphi_{2s} | \varphi_{1s} \varphi_{2s} \rangle] \\ &\quad + C^2 \langle \varphi_{1s} \varphi_{2s} | \varphi_{2s} \varphi_{2s} \rangle] \end{aligned} \quad (\text{TD 7.20})$$

et

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{|\psi_0(\mathbf{r})\psi_0(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} &= \frac{1}{(1+C^2)^2} \left[\langle \varphi_{1s} \varphi_{1s} | \varphi_{1s} \varphi_{1s} \rangle + 4C \langle \varphi_{1s} \varphi_{1s} | \varphi_{1s} \varphi_{2s} \rangle \right. \\ &\quad + 2C^2 [\langle \varphi_{1s} \varphi_{2s} | \varphi_{1s} \varphi_{2s} \rangle + 2 \langle \varphi_{1s} \varphi_{2s} | \varphi_{2s} \varphi_{1s} \rangle] \\ &\quad \left. + 4C^3 \langle \varphi_{1s} \varphi_{2s} | \varphi_{2s} \varphi_{2s} \rangle + C^4 \langle \varphi_{2s} \varphi_{2s} | \varphi_{2s} \varphi_{2s} \rangle \right] \end{aligned} \quad (\text{TD 7.21})$$

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

Solution :

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{1s} | \hat{u}_{\text{HF}} | \varphi_{1s} \rangle &= \int d\mathbf{r} \varphi_{1s}(\mathbf{r}) \hat{u}_{\text{HF}} \varphi_{1s}(\mathbf{r}) \\ &= \frac{2}{1+C^2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\varphi_{1s}(\mathbf{r}) |\varphi_{1s}(\mathbf{r}') + C\varphi_{2s}(\mathbf{r}')|^2 \varphi_{1s}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \\ &\quad - \frac{1}{1+C^2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\varphi_{1s}(\mathbf{r})\varphi_{1s}(\mathbf{r}') [\varphi_{1s}(\mathbf{r}) + C\varphi_{2s}(\mathbf{r})] [\varphi_{1s}(\mathbf{r}') + C\varphi_{2s}(\mathbf{r}')] }{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \\ &= \frac{2}{1+C^2} [\langle \varphi_{1s} \varphi_{1s} | \varphi_{1s} \varphi_{1s} \rangle + 2C \langle \varphi_{1s} \varphi_{1s} | \varphi_{1s} \varphi_{2s} \rangle + C^2 \langle \varphi_{1s} \varphi_{2s} | \varphi_{1s} \varphi_{2s} \rangle] \\ &\quad - \frac{1}{1+C^2} [\langle \varphi_{1s} \varphi_{1s} | \varphi_{1s} \varphi_{1s} \rangle + C [\langle \varphi_{1s} \varphi_{1s} | \varphi_{1s} \varphi_{2s} \rangle + \langle \varphi_{1s} \varphi_{1s} | \varphi_{2s} \varphi_{1s} \rangle] + C^2 \langle \varphi_{1s} \varphi_{1s} | \varphi_{2s} \varphi_{2s} \rangle] \\ &= \frac{1}{1+C^2} [\langle \varphi_{1s} \varphi_{1s} | \varphi_{1s} \varphi_{1s} \rangle + 2C \langle \varphi_{1s} \varphi_{1s} | \varphi_{1s} \varphi_{2s} \rangle + C^2 [2 \langle \varphi_{1s} \varphi_{2s} | \varphi_{1s} \varphi_{2s} \rangle - \langle \varphi_{1s} \varphi_{2s} | \varphi_{2s} \varphi_{1s} \rangle]] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle \varphi_{2s} | \hat{u}_{\text{HF}} | \varphi_{2s} \rangle &= \int d\mathbf{r} \varphi_{2s}(\mathbf{r}) \hat{u}_{\text{HF}} \varphi_{2s}(\mathbf{r}) \\
&= \frac{2}{1+C^2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\varphi_{2s}(\mathbf{r}) |\varphi_{1s}(\mathbf{r}') + C\varphi_{2s}(\mathbf{r}')|^2 \varphi_{2s}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\
&\quad - \frac{1}{1+C^2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\varphi_{2s}(\mathbf{r}) \varphi_{2s}(\mathbf{r}') [\varphi_{1s}(\mathbf{r}) + C\varphi_{2s}(\mathbf{r})] [\varphi_{1s}(\mathbf{r}') + C\varphi_{2s}(\mathbf{r}')] }{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\
&= \frac{2}{1+C^2} [\langle \varphi_{2s} \varphi_{1s} | \varphi_{2s} \varphi_{1s} \rangle + 2C \langle \varphi_{2s} \varphi_{1s} | \varphi_{2s} \varphi_{2s} \rangle + C^2 \langle \varphi_{2s} \varphi_{2s} | \varphi_{2s} \varphi_{2s} \rangle] \\
&\quad - \frac{1}{1+C^2} [\langle \varphi_{2s} \varphi_{2s} | \varphi_{1s} \varphi_{1s} \rangle + 2C \langle \varphi_{2s} \varphi_{1s} | \varphi_{2s} \varphi_{2s} \rangle + C^2 \langle \varphi_{2s} \varphi_{2s} | \varphi_{2s} \varphi_{2s} \rangle] \\
&= \frac{1}{1+C^2} [2 \langle \varphi_{1s} \varphi_{2s} | \varphi_{1s} \varphi_{2s} \rangle - \langle \varphi_{1s} \varphi_{2s} | \varphi_{2s} \varphi_{1s} \rangle + 2C \langle \varphi_{1s} \varphi_{2s} | \varphi_{2s} \varphi_{2s} \rangle + C^2 \langle \varphi_{2s} \varphi_{2s} | \varphi_{2s} \varphi_{2s} \rangle]
\end{aligned}$$

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

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

Les expressions analytiques des intégrales mono- et bi-électroniques sont les suivantes :

$$\langle \varphi_{ns} | \hat{h} | \varphi_{ns} \rangle = \frac{\beta}{2n^2} (\beta - 2Z) \quad (\text{TD 7.22})$$

$$\langle \varphi_{1s} | \hat{h} | \varphi_{2s} \rangle = \frac{8}{27\sqrt{2}} \beta (\beta - Z) \quad (\text{TD 7.23})$$

$$\langle \varphi_{1s} \varphi_{1s} | \varphi_{1s} \varphi_{1s} \rangle = J_{1s1s} = 5\beta/8 \quad (\text{TD 7.24})$$

$$\langle \varphi_{1s} \varphi_{1s} | \varphi_{1s} \varphi_{2s} \rangle = \frac{1024}{189\sqrt{2}} \left(\frac{2}{7}\right)^3 \beta \quad (\text{TD 7.25})$$

$$\langle \varphi_{1s} \varphi_{2s} | \varphi_{1s} \varphi_{2s} \rangle = J_{1s2s} = 17\beta/81 \quad (\text{TD 7.26})$$

$$\langle \varphi_{1s} \varphi_{2s} | \varphi_{2s} \varphi_{1s} \rangle = K_{1s2s} = 16\beta/729 \quad (\text{TD 7.27})$$

$$\langle \varphi_{1s} \varphi_{2s} | \varphi_{2s} \varphi_{2s} \rangle = \frac{640}{3375\sqrt{2}} \left(\frac{2}{5}\right)^3 \beta \quad (\text{TD 7.28})$$

$$\langle \varphi_{2s} \varphi_{2s} | \varphi_{2s} \varphi_{2s} \rangle = J_{2s2s} = 77\beta/512 \quad (\text{TD 7.29})$$

14. En déduire les formules des équations (TD 7.9) à (TD 7.12).

Solution :

Il suffit d'insérer les expressions des équations de la question précédente dans les équations (TD 7.9) à (TD 7.12) en prenant $Z = 2$ pour le calcul des éléments de matrice $f_{mn}(\beta, C)$. À noter que, dans l'expression de l'énergie HF, le terme mono-électronique s'écrit bien

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