

# Module 524 : Méthodes de la chimie théorique, janvier 2006

B.Silvi, P.Reinhardt

*Laboratoire de Chimie Théorique, Université Pierre et Marie Curie – Paris VI,  
4 place Jussieu, F – 75252 Paris CEDEX 05, France  
silvi@lct.jussieu.fr, Peter.Reinhardt@upmc.fr*

Le calcul de l'état fondamental de l'atome d'hélium est effectué à l'aide d'une base "double- $\zeta$ " constituée de deux fonctions atomiques  $1s$ ,  $\chi_1$  et  $\chi_2$ .

## 1. Hartree-Fock

1. Donner l'expression formelle des orbitales  $\phi_1$  et  $\phi_2$  construites sur ces deux fonctions de base.
2. Donner l'expression des énergies orbitales  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$ , ainsi que celle de l'énergie Hartree-Fock  $E_{HF}$ .
3. Evaluer  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  et  $E_{HF}$  à l'aide des intégrales ci-dessous

$$h_{11} = -1.941038 \text{ u.a.}, \quad h_{12} = 0.316507 \text{ u.a.}, \quad h_{22} = -0.088268 \text{ u.a.}$$

$$(11|11) = J_{11} = 1.026915 \text{ u.a.},$$

$$(11|22) = J_{12} = 0.858306 \text{ u.a.},$$

$$(11|12) = -0.316507 \text{ u.a.},$$

$$(22|22) = J_{22} = 0.766641 \text{ u.a.},$$

$$(12|22) = -0.255668 \text{ u.a.},$$

$$(12|12) = K_{12} = 0.227724 \text{ u.a.}$$

4. Après avoir rappelé le théorème de Brillouin, le vérifier numériquement.

## 2. Perturbation Møller-Plesset

1. Calculer les contributions  $E^{(0)}$ ,  $E^{(1)}$ ,  $E^{(2)}$  à l'énergie totale en 2<sup>e</sup> ordre de perturbation.
2. Pour ce système, les triples et quadruples excitations peuvent-elles contribuer aux ordres de perturbation supérieurs à 2 ?
3. Pour arriver à des sommations infinies (Epstein-Nesbet) de diagrammes impliquant des déterminants di-excités  $\Phi_I$  (sans changement d'indices) il suffit de remplacer les énergies des orbitales du dénominateur par  $\langle \Phi_I | \mathbf{H} | \Phi_I \rangle - \langle \Phi_0 | \mathbf{H} | \Phi_0 \rangle$ . Calculer le seul dénominateur Epstein-Nesbet de ce système. Quel est alors l'énergie Epstein-Nesbet de cet atome ?

### 3. Interaction de configurations

1. Quel dimension a la matrice d'un IC complet dans ce cas ? Ecrire le système d'équations linéaires à résoudre pour déterminer l'énergie "Full CI" du système (on ne demande pas de calculer explicitement l'énergie "Full CI").
2. Calculer la première énergie d'ionisation de l'atome par la différence  $E_{tot} - E_{totale}(He^+)$  en Hartree-Fock et "Full CI". Quel est l'énergie d'totale (expression littérale et calcul) de l'ion  $He^+$  avec l'orbitale  $1s$  de l'atome neutre ? Comparer avec l'énergie (Hartree-Fock) de l'orbitale occupée calculée auparavant et la valeur expérimentale de 24.5874 eV (1 u.a.=27.21 eV).  
Et si l'on prenait pour le calcul "Full CI" la valeur exacte de l'énergie totale de l'ion  $He^+$  de  $-2$  u.a. (modèle de Bohr) ?