

Module 524 : Méthodes de la chimie théorique, janvier 2006

Corrigé

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- ζ " constituée de deux fonctions atomiques $1s$, χ_1 et χ_2 .

1. Hartree-Fock

1. Donner l'expression formelle des orbitales ϕ_1 et ϕ_2 construites sur ces deux fonctions de base.

$$\phi_1 = c_{11} \chi_1 + c_{12} \chi_2 ; \quad \phi_2 = c_{21} \chi_1 + c_{22} \chi_2$$

avec $\langle \phi_1 | \phi_2 \rangle = 0$ et $\langle \phi_1 | \phi_1 \rangle = \langle \phi_2 | \phi_2 \rangle = 1$.

2. Donner l'expression des énergies orbitales ϵ_1 , ϵ_2 , ainsi que celle de l'énergie Hartree-Fock E_{HF} .

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= F_{11} = h_{11} + (11|11) \\ \epsilon_2 &= F_{22} = h_{22} + 2(11|22) - (12|12) \\ E_{HF} &= 2 h_{11} + (11|11) = 2 \epsilon_1 - (11|11) \end{aligned}$$

3. Evaluer ϵ_1 , ϵ_2 et E_{HF} à l'aide des intégrales ci-dessous

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

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

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

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

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

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

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

si Application des formules:

$$\begin{aligned}\epsilon_1 &= -1.941038 + 1.026915 = -0.914122 \text{ a.u.} \\ \epsilon_2 &= -0.088268 + 2 \times 0.858306 - 0.227724 = +1.400619 \text{ a.u.} \\ E_{HF} &= 2 \times (-1.941038) + 1.026915 = -2.855160 \text{ a.u.}\end{aligned}$$

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

Théorème de Brillouin : $\langle \Phi_{HF} | \mathbf{H} | \Phi_i^a \rangle = F_{ia} = 0$, i.e. Φ_{HF} est solution Hartree-Fock, si et seulement si son interaction avec des d états déterminants monoexcités via l'Hamiltonien (= élément de couplage de la matrice Fock) est zéro. Ici nous avons

$$F_{12} = h_{12} + 2(11|12) - (11|12) = h_{12} + (11|12) = 0.316507 - 0.316507 = 0 \quad .$$

2. Perturbation Møller-Plesset

1. Calculer les contributions $E^{(0)}$, $E^{(1)}$, $E^{(2)}$ à l'énergie totale en 2^e ordre de perturbation.

$$\begin{aligned}E^{(0)} &= 2 \epsilon_1 = -1.828244 \text{ a.u.} ; \quad E^{(1)} = E_{HF} - E^{(0)} = -(11|11) = -1.026915 \text{ a.u.} ; \\ E^{(2)} &= \frac{(12|12)^2}{2(\epsilon_1 - \epsilon_2)} = -0.0112017 \text{ a.u.}\end{aligned}$$

2. Pour ce système, les triples et quadruples excitations peuvent-elles contribuer aux ordres de perturbation supérieurs à 2 ?

Puisqu'il n'y a que deux électrons dans le système, des excitations au delà de di-excitations sont impossibles.

3. Pour arriver à des sommes infinies (Epstein-Nesbet) de diagrammes impliquant des déterminants di-excités Φ_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 ?

$$\langle \Phi_I | \mathbf{H} | \Phi_I \rangle - \langle \Phi_0 | \mathbf{H} | \Phi_0 \rangle = 2(h_{22} - h_{11}) + (22|22) - (11|11) = 2 \times (-0.088268 + 1.941038) + 0.766641 - 1.026915 = 3.445266, \text{ donc}$$

$$E(EN2) = -\frac{(12|12)^2}{\langle \Phi_I | \mathbf{H} | \Phi_I \rangle - \langle \Phi_0 | \mathbf{H} | \Phi_0 \rangle} = -0.015052 \text{ a.u.}$$

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").

Avec 2 orbitales et 2 électrons nous pouvons construire 4 déterminants : $1\bar{1}$, $1\bar{2}$, $2\bar{1}$ et $2\bar{2}$. Les deux mono-excitations peuvent être regroupés pour former une combinaison singulet $(1\bar{2} + 2\bar{1})/\sqrt{2}$. Le système d'équations linéaires est (avec 3 déterminants 0,1,2)

$$\begin{pmatrix} H_{00} & H_{01} & H_{02} \\ H_{10} & H_{11} & H_{12} \\ H_{20} & H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = (E_{HF} + E_{Corr}) \times \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

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) ?

Il manquait dans l'énoncé l'énergie de corrélation Full CI de -0.0150034745 a.u.. L'énergie Hartree-Fock ou Full CI du cation He^+ est simplement $h_{11} = -1.941038$ a.u., donc l'énergie d'ionisation revient à

$$\begin{aligned} E_{ion, HF} &= -(h_{11} + (11|11)) = 0.914123 \text{ a.u.} \\ E_{ion, FCI} &= -(E_{HF} + E_{Corr, FCI} - h_{11}) \\ &= -(h_{11} + (11|11) - 0.0150034745 \text{ a.u.}) = +0.92912647 \text{ a.u.} \end{aligned}$$

Energie expérimentale : $1 \text{ a.u.} \times 24.5874 \text{ eV} / 27.21 \text{ eV} = 0.903616 \text{ a.u.}$. L'énergie d'ionisation HF est plus près que l'énergie Full CI, à cause de la base de qualité médiocre.