

TP 8

Base de Gaussiennes

8.1 Objectifs

Comprendre la notion de base de gaussiennes en se basant sur un cas simple : l'atome d'hydrogène. On calculera l'énergie de l'atome d'hydrogène avec plusieurs bases, dans le cadre de la méthode Hartree-Fock. On utilisera l'énergie totale qui contient les termes d'énergie cinétique et potentielle. La partie 8.5 demande de la préparation. Elle peut de ne pas être à la portée de tous les binômes.

8.2 Concepts

Dans ce TP nous allons utiliser un système très simple, l'atome d'hydrogène, pour travailler deux notions importantes dans les calculs théoriques :

1. Principe variationnel :

Pour toute fonction normée $\tilde{\Phi}$ décrivant un système, la valeur moyenne de l'énergie est toujours supérieure ou égale à la valeur propre la plus petite de l'Hamiltonien E_0

$$\frac{\langle \tilde{\Phi} | \hat{H} | \tilde{\Phi} \rangle}{\langle \tilde{\Phi} | \tilde{\Phi} \rangle} \geq E_0 \quad (8.1)$$

Pour notre exemple de l'atome H, l'énergie exacte (valeur propre la plus petite de l'hamiltonien) est connue : $E_0 = -13.6 eV$

2. Fonctions de bases gaussiennes.

Pour écrire les orbitales, on utilise une base de fonctions gaussiennes. Vous étudierez l'influence de la base utilisée sur la valeur de son énergie.

Dans l'état fondamental, l'électron de l'hydrogène occupe l'orbitale 1s. Bien que la forme analytique de cette orbitale soit connue (pour l'atome H), on écrit la fonction d'onde électronique de l'hydrogène dans une base de fonctions gaussiennes (c'est-à-dire comme une combinaison linéaire de fonctions gaussiennes).

L'expression d'une orbitale de type s , notée $G_i(r)$, centrée à l'origine, est la suivante :

$$G_i(r) = \sum_{k=1}^{n_i} C_{ik} e^{-\alpha_k r^2} \quad (8.2)$$

- la contraction est de dimension n_i .
- c_{ik} est le coefficient, α_k est l'exposant de la gaussienne k .
- chaque contraction $G_i(r)$ est typée (ici orbitale s mais elle peut être p , $d \dots$).

En utilisant le principe variationnel, les paramètres qui interviennent dans la combinaison linéaire des fonctions gaussiennes (les c_{ik}) sont optimisés dans le cadre de la méthode Hartree-Fock.

Prérequis. Savoir éditer un fichier texte avec un éditeur local de votre ordinateur terminal, utilisation d'un tableur, notation de Dirac.

8.3 Une seule gaussienne

L'objectif de cette partie est de déterminer la meilleure énergie de l'atome d'hydrogène quand son orbitale est décrite par une seule fonction gaussienne :

$$|\tilde{\Phi}\rangle = C e^{-\alpha r^2} \quad (8.3)$$

Le facteur C sert de facteur de normalisation. On utilise le principe variationnel pour déterminer la meilleure valeur possible, α_0 , de l'exposant de cette gaussienne : cela signifie qu'on minimise la valeur moyenne de l'énergie par rapport à α .

On rappelle que la valeur propre de l'énergie de l'état fondamental de l'hydrogène E_0 est de -0.5 Hartree (ou a.u.), ce qui correspond à -13.6 eV.

L'évaluation de α_0 se fait ici de façon numérique (sur ordinateur). La partie 8.5 vous guide pour le calcul exact analytique (avec papier et crayon).

Approche numérique : sur ordinateur

GAMESS est l'outil de choix pour calculer l'énergie (totale) de l'hydrogène H pour quelques valeurs de α comprises entre 0.1 et 0.7, et vous tracerez la courbe de l'énergie en fonction de α .^(a) Le minimum de cette courbe vous donne la meilleure valeur de α , qui correspond à la meilleure énergie possible avec une seule gaussienne.

Préparation du fichier et remarques d'ordre pratique. Il existe des bases dites "standard" de fonctions gaussiennes (3-21G par exemple), mais il est possible de définir les gaussiennes "à la main". Le format de fichier pour ce travail est le suivant :

\$CONTRL	
RUNTYP=ENERGY	
SCFTYP=ROHF	< <i>Restricted Openshell Hartree-Fock</i>
MULT=2	< <i>Multiplicité de spin</i> $\rightarrow 2S + 1 = 2$
ICHARG=0	< <i>Charge totale</i>
\$END	
\$DATA	
2 gaussiennes decontract.	< <i>Titre libre, en caracteres simples</i>
C1	< <i>Groupe de symétrie</i>
H 1.0 0.0 0.0 0.0	< <i>Symbole, Z, x,y,z</i>
S 1	< <i>Type S et dimension (n_i)</i>
1 0.8 1.0	< $k = 1, \alpha_k = 0.8$ et $c_{ik} = 1.0$ cf Eq. (8.2)
S 1	
1 0.4 1.0	
	< <i>La liste se termine par une ligne blanche.</i>
\$END	

(a). l'énergie totale, convergée, se trouve dans le fichier .out à "FINAL ROHF ENERGY". Elle est donnée en Hartree. Il est de coutume d'utiliser l'eV dans ce contexte : 1 Hartree = 27.21 eV. La valeur de l'énergie totale est reprise dans le bilan énergétique et correspond à "TOTAL ENERGY". Dans le bilan de GAMESS on peut voir la partition en énergie cinétique et Energie potentielle.

Conseils

N'utilisez ni accent, ni caractères spéciaux.

Pour obtenir le minimum d'une telle courbe on a facilement recours à l'approximation harmonique :

- on demande au tableur de générer le "fit" polynomial en $f(x) = ax^2 + bx + c$
- on dérive $f'(x) = 2ax + b$
- le minimum est en $f'(x_{min}) = 0$, donc $x_{min} = -b/2a$

Une plus grande précision est obtenue si vous sélectionnez les 3 points les plus bas pour le fit.

8.4 Depuis 1 jusqu'à 4 gaussiennes

Le principe variationnel vous garantit que si vous améliorez la description de la fonction (en améliorant la base, par exemple), vous vous approchez de plus en plus de la valeur propre de l'énergie E_0 . On peut améliorer la description (abaisser l'énergie) en augmentant le nombre de gaussiennes, et en choisissant correctement les valeurs des exposants. Pour le voir, vous tracerez une courbe donnant l'énergie de l'hydrogène en fonction du nombre de gaussiennes.

- Pour une gaussienne, prendre $\alpha = \alpha_{min} = 0.283$
- Pour 2, prendre $\alpha = 0.4 ; 0.2$
- Pour 3, prendre $\alpha = 1.0 ; 0.4 ; 0.2$
- Pour 4, prendre $\alpha = 5.0 ; 1.0 ; 0.2 ; 0.1$

On pourra regarder l'expression de l'orbitale 1s dans les différentes bases : leurs coefficients sont écrit verticalement dans la matrice "EIGENVECTORS".

Vous montrerez aussi qu'il ne suffit pas d'avoir beaucoup de gaussiennes, il faut aussi choisir correctement leurs exposants. Pour cela on peut faire un calcul avec 4 gaussiennes d'exposant $\alpha = 5.0 ; 2.0 ; 1. ; 0.6$

Question : On peut voir ci-dessous le tracé d'une orbitale de type Slater et d'une autre de type "contraction de 3 gaussiennes" (STO-3G). Commentez.

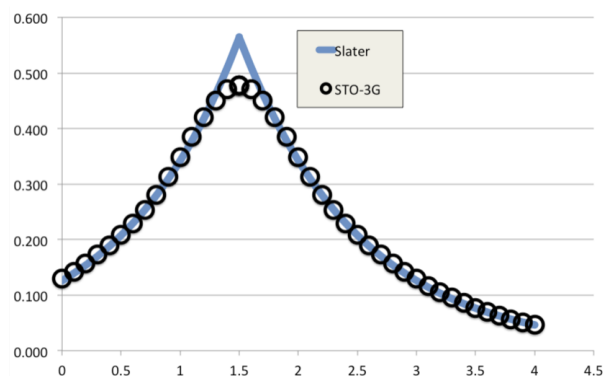


FIGURE 8.1 – Tracé d'une orbitale de type 1s centrée sur l'abscisse 1.6 Å, décrite par une fonction de Slater (trait continu) ou par trois gaussiennes combinées STO-3G (cercles).

8.5 Approche analytique avec une seule gaussienne

Les étudiants les plus au fait de la chose quantique sont guidés ici pour trouver la borne supérieure de l'énergie exacte de l'état fondamental E_0 . On utilise la méthode des variations avec la fonction d'essai faite d'une seule gaussienne $|\tilde{\Phi}\rangle = C e^{-\alpha r^2}$.

On rappelle qu'en coordonnées sphériques l'élément de volume est :

$$dv = r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi \quad (8.4)$$

L'expression de l'opérateur hamiltonien contient le terme d'énergie cinétique de l'électron ($-\frac{1}{2}\nabla^2$) et le terme d'interaction (énergie potentielle) avec le noyau. On obtient (le noyau de l'atome est centré à l'origine) :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r} \quad (8.5)$$

On peut montrer par normalisation que c vaut :

$$C^2 = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \quad (8.6)$$

Ce résultat est obtenu en utilisant les formules suivantes :

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\Phi} | \tilde{\Phi} \rangle &= 1 \\ &= \int_{r=0}^{+\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \tilde{\Phi}^*(r, \theta, \varphi) \tilde{\Phi}(r, \theta, \varphi) r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi \\ &= C^2 \int_{r=0}^{+\infty} r^2 e^{-2\alpha r^2} dr \times \int_{\theta=0}^{\pi} \sin \theta d\theta \int_{\varphi=0}^{2\pi} d\varphi \\ &= C^2 \int_{r=0}^{+\infty} r^2 e^{-2\alpha r^2} dr \times 4\pi \end{aligned}$$

Pour évaluer analytiquement la meilleure valeur $\alpha = \alpha_{opt}$, on procéderait ainsi :

1. Expressions de la valeur moyenne de l'énergie en fonction de α :

$$E(\alpha) = \langle \tilde{\Phi} | \hat{H} | \tilde{\Phi} \rangle, \text{ en sachant que } \nabla^2 |\tilde{\Phi}\rangle = 4\alpha^2 r^2 |\tilde{\Phi}\rangle - 6\alpha |\tilde{\Phi}\rangle.$$

$$\text{Le résultat attendu est : } E(\alpha) = \frac{3}{2}\alpha - 2\sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}}.$$

2. Et on trouve le minimum de cette fonction avec sa dérivée $E'(\alpha_{opt}) = 0$.

$$\text{Le résultat attendu est : } \alpha_{\min} = \frac{8}{9\pi} \text{ et } E_{\min} = -\frac{4}{3\pi}.$$

Pour l'ensemble de ce travail, on "pioche" dans ces intégrales :

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} r^n e^{-ar} dr &= \frac{n!}{a^{n+1}} \\ \int_0^{+\infty} e^{-ar^2} dr &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} & \int_0^{+\infty} r e^{-ar^2} dr &= \frac{1}{2a} \\ \int_0^{+\infty} r^2 e^{-ar^2} dr &= \frac{1}{4a} \sqrt{\frac{\pi}{a}} & \int_0^{+\infty} r^4 e^{-ar^2} dr &= \frac{3}{8a^2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \end{aligned}$$