

Prédiction d'états fondamentaux par méthode Hartree-Fock

Alexandre Menard
Université Paris-Saclay
alexandre.menard@etu-
upsaclay.fr

Ewan Bataille
Université Paris-Saclay
ewan.bataille@etu-upsaclay.fr

Jérémy Atané
Université Paris-Saclay
jeremy.atane@etu-upsaclay.fr

Résumé: Dans cet article, nous appliquons la méthode Hartree-Fock pour prédire les états énergétiques d'un atome en exprimant la fonction d'onde du système dans une base d'orbitales gaussiennes (GTO). Nous nous appuyons sur les travaux de synthèse de [1] où les interactions électrons-électrons sont calculées de manière récursive pour les orbitales gaussiennes. Notre implémentation prédit les niveaux fondamentaux de l'Hélium au Krypton avec une précision relative de l'ordre de 0.04%. Nos simulations permettent également de retrouver la géométrie optimale du dihydrogène. Enfin, la molécule d'éthylène est étudiée notamment sur la formation des liaisons π .

Index Terms—Atomic physics, Hartree-Fock, Dihydrogen, Ethylen

INTRODUCTION

L'introduction de la mécanique ondulatoire par Erwin Schrödinger en 1925 avec l'équation éponyme a ouvert un nouveau regard sur les sciences moléculaires et notamment l'avènement de la chimie quantique dans la recherche permettant la simulation et la compréhension de système allant de l'hydrogène aux protéines en passant par les molécules. Pour un atome à Z protons et un seul électron tel que l'hydrogène, l'hamiltonien associé est alors:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1)$$

La résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps $H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$ est bien connue avec des énergies $E_n = -\frac{R_\infty}{n^2}$ où $R_\infty = 13.6 \text{ eV}$ ainsi que des fonctions d'ondes Ψ_{nlm} où n, l, m sont trois nombres quantiques. Malgré cela, l'ajout de nouveaux électrons mène à la résolution d'un problème à N corps avec l'hamiltonien suivant :

$$H = \sum_i^n H_i + \sum_i^n \sum_{j<i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} \quad (2)$$

La chimie quantique est un domaine qui cherche toujours plus de précision sur la résolution de ce type de problème qui sont de plus en plus grand.

Cet article présente tout d'abord la détermination des résultats analytiques pour un atome hydrogénoïde (1), en particulier les énergies propres et les fonctions d'onde radiales. L'élément central de ce travail consiste à introduire la méthode de Hartree-Fock. Dans ce cadre, les bases d'orbitales et leurs calculs associés seront présentés afin de construire les objets nécessaires à l'application de la méthode Hartree-Fock. L'article se conclura par la présentation des résultats obtenus sur différents systèmes : des atomes simples à une molécule d'éthylène. La validation de notre implémentation de la méthode Hartree-Fock passera par l'obtention des caractéristiques essentielles (énergie fondamentale, nature des liaisons) observées expérimentalement sur les molécules étudiées.

I. RÉOLUTION ANALYTIQUE ET NUMÉRIQUE D'UN ATOME HYDROGÉNOÏDE

A. Approche analytique

On considère un atome hydrogénoïde de numéro atomique Z dans l'approximation de Born-Oppenheimer décrit en unité atomique (u.a) par l'hamiltonien suivant :

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

On cherche les états propres Ψ de valeur propre E de l'hamiltonien indépendant du temps, tels que :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2)$$

En séparant la variable radiale des variables angulaires, la fonction d'onde s'écrit comme un produit de fonctions telle que $\Psi(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$. On obtient alors le système d'équations suivant :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + 2r^2 \left(E + \frac{Z}{r} \right) R - l(l+1)R &= 0 \\ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} + l(l+1)Y &= 0 \end{aligned} \quad (3)$$

Les solutions de cette équation sont les R_{nl} et Y_{lm} :

$$R_{nl}(r) = N_1 \left(\frac{2r}{n} \right)^l e^{-\frac{r}{n}} L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{n} \right) \quad (4)$$

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = (-1)^m N_2 P_{lm}(\cos \theta) e^{im\varphi}$$

où N_1 et N_2 sont des coefficients de normalisation :

$$N_1 = \sqrt{\left(\frac{2}{n} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+1)!]^3}} \quad (5)$$

$$N_2 = \sqrt{\frac{(2l+1)!(l-m)!}{4\pi(l+m)!}}$$

avec $L_{n-l-1}^{2l+1}(x)$, les polynômes de Laguerre associés et $P_{lm}(\cos(\theta))$ les polynômes de Legendre associés pour $n \in \mathbb{N}$, $0 \leq l \leq n-1$ et $-l \leq m \leq l$ les nombres quantiques principale, secondaire et magnétique respectivement. Ces nombres permettent de quantifier le niveau d'énergie et la densité de présence d'un électron autour du noyau.

B. Résolution numérique de l'équation radiale par méthode de Numerov

La méthode de Numerov [2] est employée pour résoudre les équations du second ordre de la forme (6), et plus particulièrement l'équation radiale (3).

$$\frac{d^2 y}{dx^2}(x) = -g(x)y(x) + s(x) \quad (6)$$

L'équation radiale n'étant pas de cette forme, on pose $u(r) = rR(r)$ pour obtenir la forme désirée :

$$\frac{d^2 u}{dr^2} = -2 \left(E + \frac{Z}{r} - \frac{l(l+1)}{2r^2} \right) u(r) \quad (7)$$

où l'on identifie :

$$g(r) = 2 \left(E + \frac{Z}{r} - \frac{l(l+1)}{2r^2} \right) \quad (8)$$

$$s(r) = 0$$

En discrétisant l'espace \mathbb{R}_+^* , on obtient :

$$y_{n+1} \left(1 + \frac{h^2}{12} g_{n+1} \right) = \frac{h^2}{12} (s_{n+1} + 10s_n + s_{n-1})$$

$$+ 2y_n \left(1 - \frac{5h^2}{12} g_n \right) \quad (9)$$

$$- y_{n-1} \left(1 + \frac{h^2}{12} g_{n-1} \right) + \mathcal{O}(h^6)$$

avec x_n un point de l'espace discrétisé, $y_n = y(x_n)$, $g_n = g(x_n)$, $s_n = s(x_n)$ et $h = x_{n+1} - x_n$.

La recherche des solutions propres de (7) démarre en fixant Z, l comme paramètre, ainsi que $u(r) = 10^{-4}$ comme condition initiale pour $r \gg a_0/Z$. Cette condition initiale non nulle est nécessaire pour ne pas obtenir une solution nulle, autrement, si $u(r) = 0 = y_0$, on aurait $y_{n+1} = 0$ d'après (9). L'énergie E est ensuite choisie et la méthode de Numerov est utilisée pour propager la solution sur l'espace complet.

Les solutions physiquement acceptables sont alors caractérisées par une densité de probabilité nulle à l'origine. Notre algorithme simule alors des solutions pour des énergies sur un intervalle $[E_{\min}, E_{\max}]$, et recherche les minimums de $u(0, E)$. Ces derniers représentent donc les énergies dont $u(r)$ est solution de (7). Cette recherche est représentée sur la Fig. 1.

Nous retrouvons bien les énergies quantifiées pour un atome de type hydrogénoïdes comme en témoigne la Fig. 1 : les minimums correspondent aux énergies hydrogénoïdes analytiques.

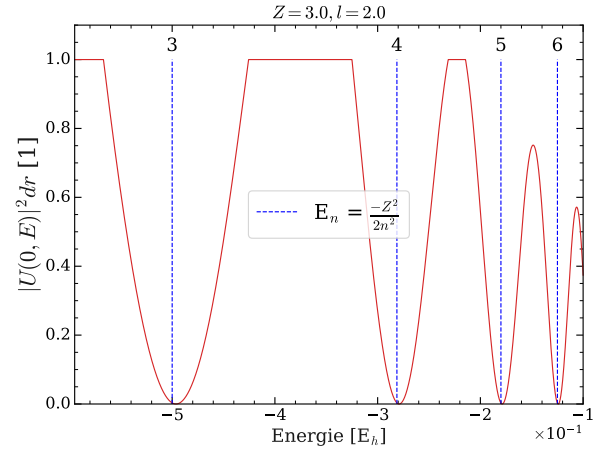


Fig. 1. – Minimisation à l'origine de la densité radiale (maximum ramené à 1) en fonction de l'énergie pour $(Z, l) = (3, 2)$

Notre critère de recherche des solutions acceptables étant valide, les solutions physiques peuvent être étudiées sur l'axe radial.

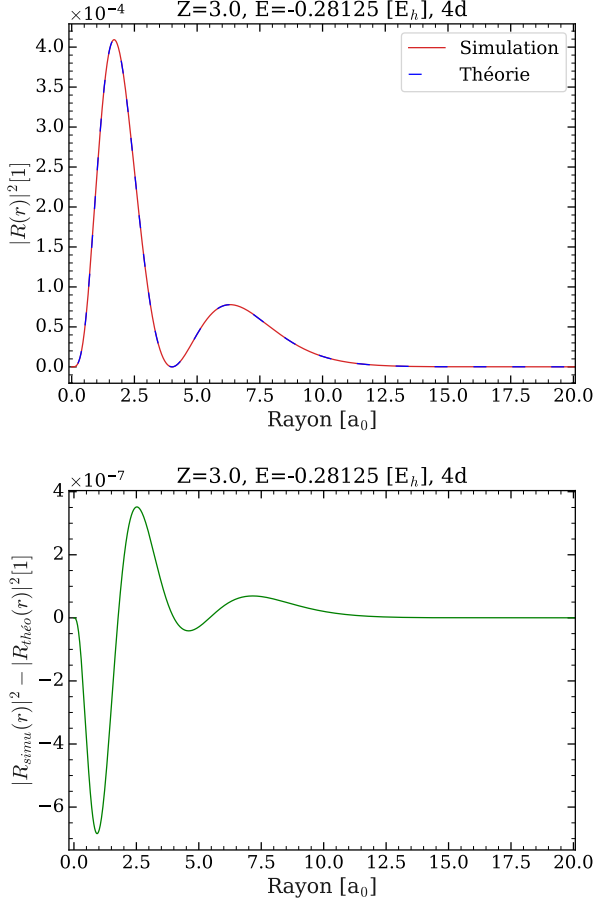


Fig. 2. – Densité de présence radiale selon la distance au noyau pour la 4d

Pour une énergie $E = -0.28125$ Hartree, la fonction d'onde obtenue par notre méthode est comparée à la fonction théorique dans le cas de l'orbitale 4d pour $Z = 3$. L'erreur absolue reste inférieure à $6 \cdot 10^{-7}$ soit une erreur relative maximale de $1.5 \cdot 10^{-3}$ (0.15%). Notre implémentation retrouve les caractéristiques attendues de l'orbitale 4d à savoir: deux lobes électroniques avec un noeud, ainsi que l'énergie théorique.

De la même manière, pour une énergie $E = -3.125$ Hartree, on retrouve le lobe principale d'une orbitale 2p. Avec $Z = 5$ protons, le nuage électronique est contraint à être plus proche du noyau, ce qui explique pourquoi le lobe est centré autour de $0.5 a_0$. L'erreur relative maximale est passée à 0.88%, ce qui confirme que la méthode finit par diverger pour des structures hydrogénoïdes de plus en plus complexe.

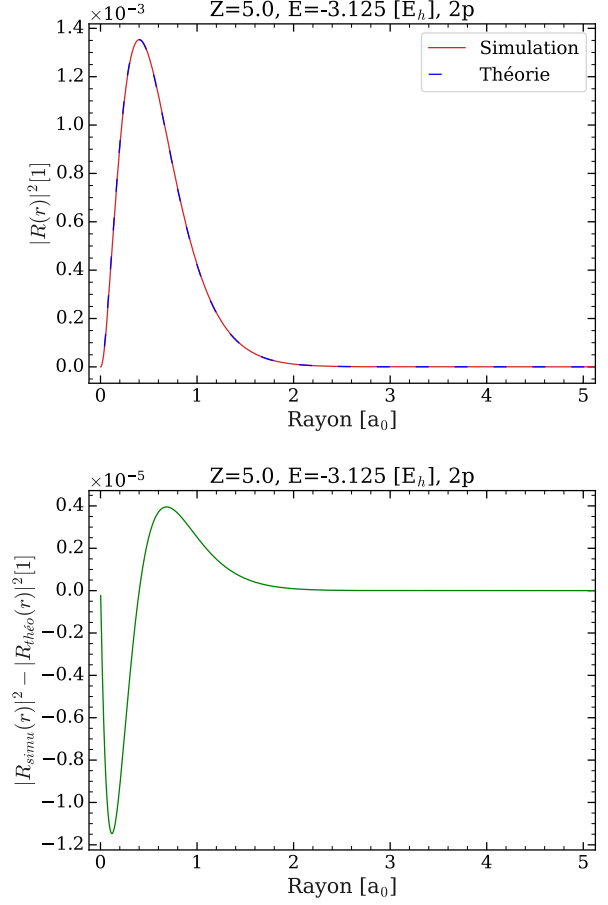


Fig. 3. – Densité de présence radiale selon la distance au noyau pour la 2p

Le spectre des énergies théoriques étant infinie, notre méthode ne peut naturellement pas capturer l'intégralité de ce spectre. Cependant, la précision numérique nous permet d'obtenir les énergies propres de ce système jusqu'à $n \approx 9$.

Le cas hydrogénoïde constitue une étude préliminaire d'un plus grand problème. Les calculs analytiques et les énergies hydrogénoïdes ne sont pas suffisant dès qu'un second électron est introduit dans le système électronique : l'hélium est prédit par l'approche hydrogénoïde à -4 Hartree contre -2.9 Hartree expérimentalement. Cette différence est évidemment due à l'absence de considération de la répulsion électronique qui devient de plus en plus grande pour les atomes lourds. Cette difficulté motive l'introduction d'une méthode tenant compte de ces répulsions : **la méthode Hartree-Fock**.

II. MÉTHODE DE HARTREE-FOCK

La méthode Hartree-Fock est une approche fondamentale et historique pour s'introduire aux calculs de chimie théorique et quantique pour prédire les états fondamentaux d'atomes et systèmes moléculaires. Bien qu'ancienne de près d'un siècle d'ici 2027, cette méthode reste reine dans le domaine comme première approximation de l'état fondamental d'un système électronique.

La méthode Hartree-Fock est très souvent appelée méthode auto-cohérente (self consistent field) par son approche des interactions électroniques d'une manière moyenne. Chaque fonction d'onde d'électron est soumise au potentiel de répulsion moyen des autres fonctions d'ondes.

A. Déterminant de Slater et état fondamental

Dans le cadre de la méthode Hartree-Fock, l'état fondamental $|\Psi\rangle$ recherché est supposé être un déterminant de Slater de N spin-orbitales :

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \psi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_1) \\ \psi_1(\mathbf{x}_2) & \psi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{x}_N) & \psi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (1)$$

où l'on pose $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$ les coordonnées spatiales et de spin, et $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$ pour avoir $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$.

L'hypothèse d'un unique déterminant de Slater constitue une approximation de la solution réelle mais inconnue, pouvant parfois être incorrecte dans certains cas dégénérés. Cette approximation peut s'améliorer en considérant des méthodes *post Hartree-Fock* permettant de prendre une combinaison de déterminant de Slater.

B. Hamiltonien à N électrons et M noyaux

En se plaçant dans le système des unités atomiques (u.a), l'hamiltonien électronique est donné par :

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \left(\frac{Z_A}{\|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_i\|} \right) \right) \\ &+ \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \left(\frac{1}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|} \right) \\ &= \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \sum_{i < j}^N \hat{w}_{ij} \end{aligned} \quad (2)$$

où l'on a défini les opérateurs monoélectroniques \hat{h}_i et biélectroniques \hat{w}_{ij} :

$$\begin{aligned} \hat{h}_i &= \underbrace{-\frac{1}{2} \nabla_i^2}_{\text{Terme cinétique}} - \underbrace{\sum_{A=1}^M \left(\frac{Z_A}{\|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_i\|} \right)}_{\text{Attraction noyau-électron}} \\ \hat{w}_{ij} &= \underbrace{\frac{1}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|}}_{\text{Répulsion électronique}} \end{aligned} \quad (3)$$

avec \mathbf{r}_i la position du i -ème électron, \mathbf{R}_A la position du A -ème noyau et Z_A sa charge.

C. Énergie et équation d'Hartree-Fock

On introduit l'opérateur de Fock $F(i)$ du i -ème électron :

$$F(i) = h_i + \sum_{j=0}^N (J_j - K_j) = h_i + J - K \quad (4)$$

où l'on définit les opérateurs de Coulomb J_j et d'échange K_j :

$$\begin{aligned} J_j |\psi_i\rangle &= \langle \cdot | \psi_j | w_{ij} | \psi_i \psi_j \rangle \rightarrow J = \sum_j^N J_j \\ K_j |\psi_i\rangle &= \langle \cdot | \psi_j | w_{ij} | \psi_j \psi_i \rangle \rightarrow K = \sum_j^N K_j \end{aligned} \quad (5)$$

avec :

$$\begin{aligned} J_j |\psi_i\rangle &= \psi_j \int_{\mathbb{R}^4} d^4 \mathbf{x} \psi_j(\mathbf{x}) \hat{w}_{ij} \psi_i(\mathbf{x}) \\ K_j |\psi_i\rangle &= \psi_i \int_{\mathbb{R}^4} d^4 \mathbf{x} \psi_j(\mathbf{x}) \hat{w}_{ij} \psi_j(\mathbf{x}) \end{aligned} \quad (6)$$

En employant la règle de Slater-Condon [3], on déduit l'énergie d'Hartree-Fock :

$$\begin{aligned} E_{\text{HF}}[\Psi] &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \\ &= \sum_i^N \langle \psi_i | \hat{h}_i | \psi_i \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \langle \psi_i \psi_j | \hat{w}_{ij} | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \hat{w}_{ij} | \psi_j \psi_i \rangle \end{aligned} \quad (7)$$

L'énergie d'un système est une fonctionnelle $E[\Psi]$ et que la minimiser revient à résoudre l'équation de Schrödinger. On introduit alors la fonction de Lagrange \mathcal{L} assurant l'orthogonalité des ψ_i :

$$\mathcal{L}[\{\psi_i\}] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle - \sum_{i,j}^N e_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (8)$$

Par une approche variationnelle de cette fonction, il a été montré dans [1] que l'on aboutit à :

$$F|\psi_k\rangle = \sum_j e_{kj}|\psi_j\rangle \quad (9)$$

qui est l'équation générale d'Hartree-Fock.

En appliquant une transformation unitaire U , on obtient l'équation canonique d'Hartree-Fock :

$$F|\psi'_i\rangle = e_i|\psi'_i\rangle \quad (10)$$

où $|\psi'_i\rangle$ est le nouveau jeu de spin-orbitales avec e_i les énergies propres de ces spin-orbitales.

On aboutit alors à N équations intégrales aux valeurs propres qui sont difficilement solvables numériquement, ce qui motivera l'introduction de l'équation de Roothan-Hall (voir Chapitre II.E).

D. Hartree-Fock restreint

Le cadre restreint d'Hartree-Fock suppose la double occupation des orbitales spatiales $\{\phi_i\}$, c'est à dire :

$$\begin{aligned} \psi_{2i}(1) &= \phi_i(1)\alpha(1) \\ \psi_{2i+1}(1) &= \phi_i(1)\beta(1) \end{aligned} \quad (11)$$

où α, β sont les fonctions de spins up/down.

En utilisant de nouveau la règle de Slater-Condon [3], cette fois-ci dans le cas des doubles occupations, on a :

$$\begin{aligned} E_{\text{HF}}[\Psi] &= 2 \sum_i^{N/2} \langle \phi_i | h_i | \phi_i \rangle + \sum_{i,j}^{N/2} 2 \langle \phi_i \phi_j | w_{ij} | \phi_i \phi_j \rangle \\ &\quad - \sum_{i,j}^{N/2} \langle \phi_i \phi_j | w_{ij} | \phi_j \phi_i \rangle \\ &= \sum_i^{N/2} \langle \phi_i | h_i + \tilde{F} | \phi_i \rangle \end{aligned} \quad (12)$$

où l'on définit l'opérateur de Fock \tilde{F} dans le cas restreint :

$$\tilde{F} = h + 2\tilde{J} - \tilde{K} \quad (13)$$

avec :

$$\begin{aligned} \tilde{J}|\phi\rangle &= 2 \sum_i^{N/2} \langle \cdot | \phi_i | w | \phi_i \phi \rangle \\ \tilde{K}|\phi\rangle &= \sum_i^{N/2} \langle \cdot | \phi_i | w | \phi \phi_i \rangle \end{aligned} \quad (14)$$

Remarque : On notera ici que l'on somme jusque $N/2$ car l'on ne considère que les orbitales spatiales et non les spin-orbitales. Le terme cinétique étant purement spatial, on compte doublement l'énergie cinétique de chaque orbitale (qui est doublement occupée). Pour chaque paire d'orbitales (ϕ_i, ϕ_j) , il faut tenir compte de l'inversion des spin-orbitales lorsqu'on intègre la partie spin de l'orbitale.

σ_i	σ_j	$\langle \sigma_i \sigma_j \sigma_i \sigma_j \rangle$	$\langle \sigma_i \sigma_j \sigma_j \sigma_i \rangle$
+	+	1	1
+	-	1	0
-	+	1	0
-	-	1	1

TABLEAU 1. – VISUEL DU PASSAGE SPIN-ORBITALES VERS ORBITALES

Dans chaque cas, $\langle \sigma_i \sigma_j | \sigma_i \sigma_j \rangle$ est non nul (correspond à $\langle \phi_i \phi_j | w_{ij} | \phi_i \phi_j \rangle$), alors que pour $\langle \sigma_i \sigma_j | \sigma_j \sigma_i \rangle$, seule la moitié des cas sont non nuls (correspond à $\langle \phi_i \phi_j | w_{ij} | \phi_j \phi_i \rangle$). La répulsion est donc comptée quatre fois par orbitale spatiale, contre deux fois pour l'énergie d'échange. Pour les opérateurs, on regarde la moitié supérieure du tableau (J, K intègrent une seule spin-orbitale). J compte doublement, alors que K compte simplement d'où $J \rightarrow 2\tilde{J}$ et $K \rightarrow \tilde{K}$ dans le cadre restreint d'Hartree-Fock.

E. Equation de Roothan-Hall

L'équation canonique d'Hartree-Fock n'est pas une équation triviale à implémenter et résoudre numériquement. Les ordinateurs préfèrent largement employé un langage matriciel, nous allons transformer l'équation canonique d'Hartree-Fock en une équation aux valeurs propres généralisées.

On introduit une base finie de L fonctions $\{\varphi_i\}_{i=1}^L$ qui ne sont pas nécessairement orthogonales. On notera que cette base de fonction possède une taille libre, autant de fonctions de base que nécessaire peuvent être employées pour décrire le plus justement les orbitales spatiales $\{\phi_k\}_{k=1}^{N/2}$. La seule restriction est bien d'avoir $N/2$ orbitales spatiales dans le cadre restreint d'Hartree-Fock. On a alors :

$$|\phi_k\rangle \approx \sum_{l=1}^L c_{kl} |\varphi_l\rangle \quad (15)$$

On applique alors l'opérateur de Fock sur chacun de ces états pour obtenir :

$$\sum_{l=1}^L c_{kl} \tilde{F} |\varphi_l\rangle = e_i \sum_{l=1}^L c_{kl} |\varphi_l\rangle \quad (16)$$

qu'on projette sur $|\varphi_q\rangle$ pour obtenir finalement :

$$\sum_{l=1}^L c_{kl} \langle \varphi_q | \tilde{F} | \varphi_l \rangle = e_i \sum_{l=1}^L c_{kl} \langle \varphi_q | \varphi_l \rangle \quad (17)$$

et qu'on identifie à une équation matricielle aux valeurs propres :

$$F(C_{i-1})C_i = eSC_i \quad (18)$$

où $F(C_{i-1})$ est la matrice de Fock, C_i la matrice des coefficients de la décomposition de chaque orbitale spatiale ϕ_k à une étape i (qui sera détaillée plus loin), S la matrice de recouvrement et e le vecteur des énergies propres.

Les éléments de matrice de Fock F_{pq} sont calculés à partir de :

$$\begin{aligned} F_{pq} &= \langle p|h|q\rangle + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{r=1}^L \sum_{s=1}^L c_{ri}^* c_{is} [2(pq|rs) - (pr|qs)] \\ &= \langle p|h|q\rangle + \sum_{r=1}^L \sum_{s=1}^L D_{rs} [2(pq|rs) - (pr|qs)] \end{aligned} \quad (19)$$

où l'on introduit la matrice densité :

$$D_{rs} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} c_{ri}^* c_{is} \quad (20)$$

ainsi que la notation des intégrales électrons-électrons :

$$\langle \varphi_p \varphi_r | w | \varphi_q \varphi_s \rangle = (pq|rs) \quad (21)$$

Cette notation signifie que le premier électron se couple entre p, q avec une répulsion du second électron r, s .

L'énergie d'Hartree-Fock se déduit à partir de (12) et (19) :

$$E_{\text{HF}} = \frac{1}{2} \sum_{pq} D_{pq} (h_{pq} + F_{pq}) \quad (22)$$

La probabilité de présence d'un électron en un point d'espace \mathbf{r} est donné par :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{pq} D_{pq} \varphi_p(\mathbf{r}) \varphi_q(\mathbf{r}) \quad (23)$$

F. Procédure Hartree-Fock

Nous pouvons maintenant calculer la matrice de Fock F , la matrice densité D ainsi que l'énergie d'une fonction d'onde décomposée sur une base $\{\varphi_i\}_{i=1}^L$. Il reste cependant à définir une procédure pour obtenir un état fondamental : la procédure Hartree-Fock décrite dans l'Algorithme 1 :

```

function hf_iteration( $F, C, D$ )
    compute_fock_matrix( $F, C, D$ )
     $C \leftarrow$  diagonalize_fock_matrix( $F$ )
     $D \leftarrow$  compute_density_matrix( $C$ )
     $E_{\text{HF}} \leftarrow$  compute_hf_energy( $F, D$ )
end

```

Algorithme 1. – Procédure Hartree-Fock

A partir des matrices C_i et D_i , la matrice de Fock est calculée pour considérer la répulsion moyenne subit par chaque électron selon leurs décompositions sur la base. La diagonalisation de la matrice de Fock permet d'obtenir une nouvelle matrice C_{i+1} qui idéalement rééquilibre les décompositions pour tendre vers l'état fondamental du système. La matrice densité D_{i+1} et l'énergie E_{HF} sont finalement calculées pour suivre la convergence de la procédure. Ces quatre étapes peuvent se répéter de nouveau à partir de la nouvelle matrice C_{i+1} et D_{i+1} jusqu'à convergence de l'énergie E_{HF} .

Cependant, un problème se pose pour débiter la première itération d'Hartree-Fock. Aucune matrice densité n'est définie, ce qui autorise une liberté de choix conséquente sur le point de départ de notre procédure. Il s'avère que dans la majorité des situations que l'on rencontrera, partir d'une matrice nulle suffit. Cela revient alors à initialiser la matrice de Fock (19) à l'hamiltonien monoélectronique $\sum_i \hat{h}_i$.

Un second problème émerge de manière plus récurrente sur le processus itératif où la matrice densité passe intégralement de D_i à D_{i+1} . Il arrive que la nouvelle matrice densité tende vers un point fixe de la méthode, ou diverge. Pour pallier à cette difficulté, nous avons implémenté deux mécanismes d'accélération de convergence : le mélange (mixing) et la procédure CDIIS (Commutator Direct Inversion Into Iterative Subspace, [4]) .

Le mélange consiste à définir un paramètre α de mélange entre D_i et D_{i+1} où l'on a :

$$D_{i+1} \leftarrow \alpha D_{i+1} + (1 - \alpha) D_i \quad (24)$$

La CDIIS repose sur la commutation entre la matrice de Fock F et de densité D . Ainsi, à chaque itération, l'erreur $\varepsilon_i = [F_i, D_i]$ est conservée, et chaque nouvelle itération mélange les n dernières matrices de Fock en minimisant l'erreur ε .

G. Implémentation numérique

a) Stockage de Yoshimine:

Une implémentation naïve du stockage des intégrales électron-électron ($pq|rs$) emploie un simple stockage linéaire avec L^4 éléments. Ce choix présente l'avantage d'avoir une localité mémoire excellente mais requiert de stocker inutilement 8 fois plus de termes que nécessaire.

En effet, les intégrales électron-électron ont la particularité de suivre une symétrie de permutation d'ordre 8 :

$$\begin{aligned} (pq|rs) &= (qp|rs) = (pq|sr) = (qp|sr) \\ &= (rs|pq) = (sr|pq) = (rs|qp) = (sq|qp) \end{aligned} \quad (25)$$

En profitant de cette symétrie, le nombre de termes à stocker devient désormais :

$$\# \text{ d'éléments} = \frac{L(L+1)(L^2 + L + 2)}{8} \quad (26)$$

Pour cela, l'algorithme de tri de Yoshimine permet de stocker optimalement ces intégrales en ne stockant qu'une seule fois l'intégrale. Pour cela, pour un couple ($pq|rs$) donnée, une fonction décrite dans l'Algorithme 2 retourne un indice qui est égal pour toutes les permutations équivalentes.

Cette approche à l'avantage de réduire la mémoire nécessaire à l'exécution de notre implémentation de 4Go à 0.5Go pour une taille de base $L = 150$. Cette avantage s'échange au prix d'une vitesse d'exécution plus faible car l'accès des intégrales ne suit plus la localité mémoire du conteneur, empêchant notre code de tirer profit du cache. Cet échange est en pratique favorable à notre implémentation : le temps de calcul des intégrales électrons-électrons étant bien plus long que le temps d'accès mémoire.

Cet algorithme de stockage est implémenté dans la classe `Yoshimine`.

function Yoshimine-Index(p, q, r, s)

```

if p > q then
  | pq ← p(p+1)/2 + q
else
  | pq ← q(q+1)/2 + p
end
if r > s then
  | rs ← r(r+1)/2 + s
else
  | rs ← s(s+1)/2 + r
end
if pq > rs then
  | pqrs ← pq(pq+1)/2 + rs
else
  | pqrs ← rs(rs+1)/2 + pq
end
return pqrs

```

end

Algorithme 2. – Calcul de l'indice de Yoshimine pour une permutation donnée

III. BASES D'ORBITALES ET INTÉGRALES D'INTÉRÊTS

Les fonctions d'ondes radiales d'un atome hydrogénoïde pourraient constituer une base de départ pour construire l'hamiltonien de Hartree-Fock. Cependant, il est plus judicieux de décomposer ses orbitales en sous-orbitales qui sont plus pratiques à travailler analytiquement. Pour cela, deux grandes familles d'orbitales sont communément employées: les orbitales de type Slater (STO) et les orbitales de type gaussienne (GTO). Les STO sont employées majoritairement dans le cas de calcul atomique car les intégrales sont analytiques grâce à la symétrie sphérique du problème. Dans le cas moléculaire, bien que ces orbitales soient plus précises pour représenter la densité électronique proche d'un noyau, le coût supplémentaire est bien trop important, justifiant l'usage des GTO dans ces situations.

A. Orbitales de type Gaussienne (GTO)

La base d'orbitales gaussiennes (GTO) a été proposée par W. J. Hehre, R. F. Stewart, et J. A. Pople [5] comme approximation d'une orbitale de type Slater, qui, pour une GTO centrée autour du point $\mathbf{A} = (x_A, y_A, z_A)$, s'exprime comme :

$$g_{ijk}^\alpha(\mathbf{r}; \mathbf{A}) = K(x - x_A)^i (y - y_A)^j (z - z_A)^k e^{-\alpha \|\mathbf{r} - \mathbf{A}\|} \\ = g_i^\alpha(x, x_A) g_j^\alpha(y, y_A) g_k^\alpha(z, z_A) \quad (1)$$

où

$$g_i^\alpha(x, x_A) = (x - x_A)^i e^{-\alpha(x - x_A)^2} \\ K = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \sqrt{\frac{(8\alpha)^{i+j+k} i! j! k!}{(2i)!(2j)!(2k)!}} \quad (2)$$

avec $i, j, k \in \mathbb{N}$ ainsi que $\alpha \in \mathbb{R}^+$ pour décrire une décroissance de la densité électronique loin du noyau. Les exposants i, j et k sont issus des harmoniques sphériques sous leurs formes réelles. Ainsi, $i = 1, j = k = 0$ représentent une orbitale p_x , $i = j = k = 0$ représentent une orbitale s . On notera l'absence de noeuds à l'inverse des orbitales hydrogénoïdes.

a) Gaussiennes d'Hermite:

On définit les gaussiennes d'Hermite comme le produit de polynôme d'Hermite et de fonctions gaussiennes de la forme :

$$\Lambda_{ijk}^\alpha : (\mathbf{r}, \mathbf{P}) \mapsto \left(\frac{\partial}{\partial x_P}\right)^i \left(\frac{\partial}{\partial y_P}\right)^j \left(\frac{\partial}{\partial z_P}\right)^k e^{-\alpha \|\mathbf{r} - \mathbf{P}\|^2} \\ \Lambda_{ijk}^\alpha(\mathbf{r}; \mathbf{P}) = \Lambda_i^\alpha(x; x_P) \Lambda_j^\alpha(y; y_P) \Lambda_k^\alpha(z; z_P) \quad (3) \\ \Lambda_i^\alpha(x; x_P) = \left(\frac{\partial}{\partial x_P}\right)^i e^{-\alpha(x - x_P)^2}$$

avec $\mathbf{r}, \mathbf{P} \in \mathbb{R}^3$. Cette base permet de décomposer les GTO selon les coefficients de projection. Ainsi, le produit de GTO s'exprime comme :

$$g_i^\alpha(x; x_A) g_l^\beta(x; x_B) = \sum_{t=0}^{i+l} E_t^{il} \Lambda_t^p(x; x_P) \quad (4)$$

On note E_t^{il} les coefficients d'Hermite de projection de la GTO sur la base d'Hermite.

Afin de minimiser les calculs, des relations de récurrence entre les différents coefficients de projections ont été obtenus en dérivant Λ_i^a selon x ou x_P dans [1] :

$$E_0^{00} = K_{AB} \\ E_t^{i+1, l} = \frac{1}{2p} E_{t-1}^{il} + x_{PA} E_t^{il} + (t+1) E_{t+1}^{il} \quad (5) \\ E_t^{l+1} = \frac{1}{2p} E_{t-1}^{il} + x_{PB} E_t^{il} + (t+1) E_{t+1}^{il}$$

avec $K_{AB} = e^{-\mu x_{AB}^2}$, $x_{AB} = x_A - x_B$, $x_{PA} = x_P - x_A$, $x_{PB} = x_P - x_B$, $p = \alpha + \beta$ et $\mu = \alpha\beta/p$.

B. Calcul des opérateurs $-\frac{1}{2}\nabla^2$, \hat{J} et \hat{K}

Avec la projection sur la base des gaussiennes d'Hermite et les relations d'orthogonalité de ces dernières, il a été montré dans [1] que la matrice de recouvrement I_o est donnée par :

$$I_o = \langle g_{ijk}^\alpha(*; \mathbf{r}_A) | g_{lmn}^\beta(*; \mathbf{r}_B) \rangle \\ = \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} g_{ijk}^\alpha(\mathbf{r}; \mathbf{r}_A) g_{lmn}^\beta(\mathbf{r}; \mathbf{r}_B) \\ = \sum_{t=0}^{i+l} \sum_{u=0}^{j+m} \sum_{v=0}^{k+n} E_t^{il} E_u^{jm} E_v^{kn} \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} \Lambda_{tuv}^p(\mathbf{r}; \mathbf{P}) \quad (6) \\ = \left(\frac{\pi}{p}\right)^{\frac{3}{2}} E_0^{il} E_0^{jm} E_0^{kn}$$

De la même manière, M. Ledum [1] a montré que l'intégrale I_l sur l'opérateur laplacien s'exprime selon les coefficients d'Hermite à l'aide de l'équation :

$$\begin{aligned}
I_l &= \left\langle g_{ijk}^\alpha(*; \mathbf{r}_A) \left| \nabla^2 \right| g_{lmn}^\beta(*; \mathbf{r}_B) \right\rangle \\
&= \left\langle g_{ijk}^\alpha(*; \mathbf{r}_A) \left| \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \right| g_{lmn}^\beta(*; \mathbf{r}_B) \right\rangle \\
&= \left(\frac{\pi}{p} \right)^{\frac{3}{2}} \left(T^{il} E_0^{jm} E_0^{kn} + E_0^{il} T^{jm} E_0^{kn} + E_0^{il} E_0^{jm} T^{kn} \right)
\end{aligned}$$

avec

$$T^{il} = 4\beta^2 E_0^{i\ l+2} - 2\beta(2l+1)E_0^{il} + l(l-1)E_0^{i\ l-2}$$

et similairement pour T^{jm} et T^{kn} où $i \rightarrow j, k$ et $l \rightarrow m, n$.

L'intégrale I_{en} pour l'interaction électron-nucléon introduit un nouveau terme d'intégration, changeant la méthodologie pour la calculer [1]. Soit \mathbf{r}_C le noyau interagissant avec les électrons, la matrice d'interaction électron-noyau s'exprime comme :

$$\begin{aligned}
I_{en} &= \left\langle g_{ijk}^\alpha(*; \mathbf{r}_A) \left| \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_C|} \right| g_{lmn}^\beta(*; \mathbf{r}_B) \right\rangle \\
&= \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} \frac{g_{ijk}^\alpha(\mathbf{r}; \mathbf{r}_A) g_{lmn}^\beta(\mathbf{r}; \mathbf{r}_B)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_C|} \\
&= \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} \sum_{t=0}^{i+l} \sum_{u=0}^{j+m} \sum_{v=0}^{k+n} E_t^{il} E_u^{jm} E_v^{kn} \frac{\Lambda_{tuv}^{\alpha+\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_P)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_C|} \quad (7) \\
&= \sum_{t=0}^{i+l} \sum_{u=0}^{j+m} \sum_{v=0}^{k+n} \frac{2\pi}{p} E_t^{il} E_u^{jm} E_v^{kn} R_{tuv}^0(p, r_{PC})
\end{aligned}$$

On note $p = \alpha + \beta$, $\mathbf{r}_{PC} = \mathbf{r}_P - \mathbf{R}_C$.

On introduit les fonctions de Boys :

$$F_n : x \mapsto \int_0^1 dt t^{2n} e^{-xt^2} \quad (8)$$

Par intégration par partie sur $[0, 1]$, on obtient :

$$F_n(x) = \frac{2xF_{n+1}(x) + e^{-x}}{2n+1} \quad (9)$$

On est amené à évaluer des dérivées de F_n pouvant mener à des pertes de précisions. On procède alors avec une suite de terme comme pour les coefficients d'Hermite. Notons les intégrales d'Hermite :

$$R_{tuv}^n(p, r_{PC}) = (-2p)^n \frac{\partial^{t+u+v} F_n(pr_{PC}^2)}{\partial x_P^t \partial y_P^u \partial z_P^v} \quad (10)$$

$$R_{000}^n(p, r_{PC}) = (-2p)^n F_n(pr_{PC}^2)$$

En intervertissant les dérivées selon les variables x_P , y_P et z_P et l'intégrale sur $[0, 1]$, on obtient les relations de récurrences suivantes :

$$\begin{aligned}
R_{t+1\ uv}^n &= t R_{t-1\ uv}^{n+1} + x_{PC} R_{tuv}^{n+1} \\
R_{tu+1\ v}^n &= u R_{tu-1\ v}^{n+1} + y_{PC} R_{tuv}^{n+1} \\
R_{tuv+1}^n &= v R_{tuv-1}^{n+1} + z_{PC} R_{tuv}^{n+1}
\end{aligned} \quad (11)$$

L'intégrale I_{ee} pour l'interaction électron-électron comprend 4 gaussienne d'Hermite, deux centrées en \mathbf{r}_A et deux centrées en \mathbf{r}_B , faisant apparaître 6 coefficients d'Hermite et une intégrale d'Hermite :

$$\begin{aligned}
&\left\langle g^\alpha(*; \mathbf{r}_A) g^\gamma(*; \mathbf{r}_B) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| g^\beta(*; \mathbf{r}_A) g^\delta(*; \mathbf{r}_B) \right\rangle \\
&= \int_{\mathbb{R}^6} \frac{g^\alpha(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_A) g^\beta(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_A) g^\gamma(\mathbf{r}_2; \mathbf{r}_A) g^\delta(\mathbf{r}_2; \mathbf{r}_A)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \\
&= \sum_{tuv} \sum_{\tau\mu\nu} E_{tuv}^{AB} E_{\tau\mu\nu}^{CD} \int_{\mathbb{R}^6} \frac{\Lambda_{tuv}^{\alpha+\beta}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_P) \Lambda_{\tau\mu\nu}^{\gamma+\delta}(\mathbf{r}_2; \mathbf{r}_Q)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \\
&= \frac{2\pi^{\frac{5}{2}}}{pq\sqrt{p+q}} \sum_{tuv} \sum_{\tau\mu\nu} E_{tuv}^{AB} E_{\tau\mu\nu}^{CD} (-1)^{\tau+\mu+\nu} \\
&\quad \times R_{t+\tau\ u+\mu\ v+\nu}(\zeta, \mathbf{r}_{PQ})
\end{aligned}$$

avec P/Q le barycentre entre A/C et B/D , $p = \alpha + \beta$, $q = \gamma + \delta$ et $\zeta = \frac{pq}{p+q}$

C. Orbitales gaussiennes contractées

On définit une orbitale gaussienne ontractée comme une combinaison linéaire de plusieurs gaussiennes primitives :

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{A}) = \sum_n c_n g_{i_n, j_n, k_n}^{\alpha_n}(\mathbf{r}, \mathbf{A}) \quad (12)$$

avec la condition de normalisation :

$$\sum_k |c_n|^2 = 1 \quad (13)$$

Les éléments de matrice de recouvrement, laplacien, attraction électron-noyau et répulsion électron-électron s'obtiennent facilement à partir de (12). On donne l'opérateur de recouvrement :

$$I_o = \sum_{pq} c_p c_q \left\langle g_{i_p j_p k_p}^{\alpha_p}(*; \mathbf{r}_A) \left| g_{i_q j_q k_q}^{\beta_q}(*; \mathbf{r}_B) \right. \right\rangle \quad (14)$$

Les éléments électron-noyau et électron-électron fontx intervenir une quadruple somme.

IV. STRUCTURE DU PROGRAMME DE SIMULATION: DIAGRAMME DE CLASSE ET DE SÉQUENCE

Après avoir présenté en détail la méthode d'Hartree-Fock et l'évaluation des intégrales, ainsi que les implémentations numériques associées, nous proposons une vue d'ensemble de la structure du projet. Cette section vise à justifier certains choix méthodologiques effectués, à les critiquer, et à proposer des pistes d'amélioration.

Le diagramme de classes (voir Fig. 4) illustre clairement la division du code en trois modules principaux : la gestion et la représentation des orbitales (**GaussianPrimitive**, **ContractedOrbital**, **Orbital**), la modélisation d'un système électronique (**Atom**, **Molecule**, **System**), et enfin, la résolution itérative par la méthode Hartree-Fock (**HartreeFock**, **RestrictedHartreeFock**, **Hamiltonian**).

Le premier module repose sur la classe « interface » **Orbital**, qui définit les caractéristiques minimales des orbitales, à savoir une position centrale et une normalisation. Les gaussiennes primitives sont introduites dans la classe **GaussianPrimitive** et la forme contractée dans **ContractedGaussian**, chacune permettant simplement de contenir en un seul objet les propriétés de ces dernières (coefficient, exposant, normalisation, ...).

Le deuxième groupe est une implémentation de confort d'usage et d'accessibilité du projet. Deux classes centrales **Atom** et **Molecule** permettent à l'utilisateur de charger n'importe quelle base d'orbitales gaussiennes à l'aide de notre *parser* **parse_basis**. Une énumération contenant l'ensemble du tableau périodique permet de facilement passer un atome à la classe **Atom** pour appeler le parser. Le rôle de ces deux classes est de contenir la structure du système électronique d'intérêt à savoir les orbitales, la charge des atomes ainsi que leurs positions.

Ces deux classes implémentent l'interface **System** pour cette fois-ci faire usage du polymorphisme au sein du troisième groupe. Cette interface assure qu'une classe offre la possibilité de calculer les éléments de matrice minimaux pour exécuter une

simulation.

Finalement, le troisième groupe est le coeur même de la simulation avec quatre classes :

- **Hamiltonian** qui pré-calcule l'intégralité des intégrales électroniques nécessaires pour la résolution d'un système donné.
- **HartreeFock** qui est une classe de base définissant la structure d'une méthode Hartree-Fock à savoir la présence d'une fonction réalisant une itération auto-cohérente (SCF) et des fonctions nécessaires à sa réalisation (calcul de la matrice de Fock, diagonalisation, calcul de l'énergie, calcul de la matrice densité D)
- **RestrictedHartreeFock** est une implémentation de la méthode Hartree-Fock dans le cas restreint décrite dans la partie Chapitre II.E
- **UnrestrictedHartreeFock** pour la résolution de système électronique avec des électrons non appariés. Par soucis de concision, la méthode n'est pas présentée dans cet article.

Une documentation exhaustive est fournie dans le code source de ce projet et peut être mise sous forme d'un site web à l'aide de **Doxygen**. Pour cela, se reporter au fichier **README.md** fourni.

L'ensemble du projet est facilement extensible et modifiable, de nouveaux systèmes ou des modifications d'implémentations pour les atomes et les molécules peuvent être ajoutés à condition de dériver de **System** pour conserver l'intégration avec la classe **Hamiltonian** et la méthode Hartree-Fock. Dans la continuité de notre objectif de proposer un code modulaire et accessible, des méthodes Hartree-Fock comme la méthode de couches ouvertes peuvent s'ajouter sans difficulté. Nous discuterons dans la conclusion de cet article des pistes d'améliorations concernant ce projet.

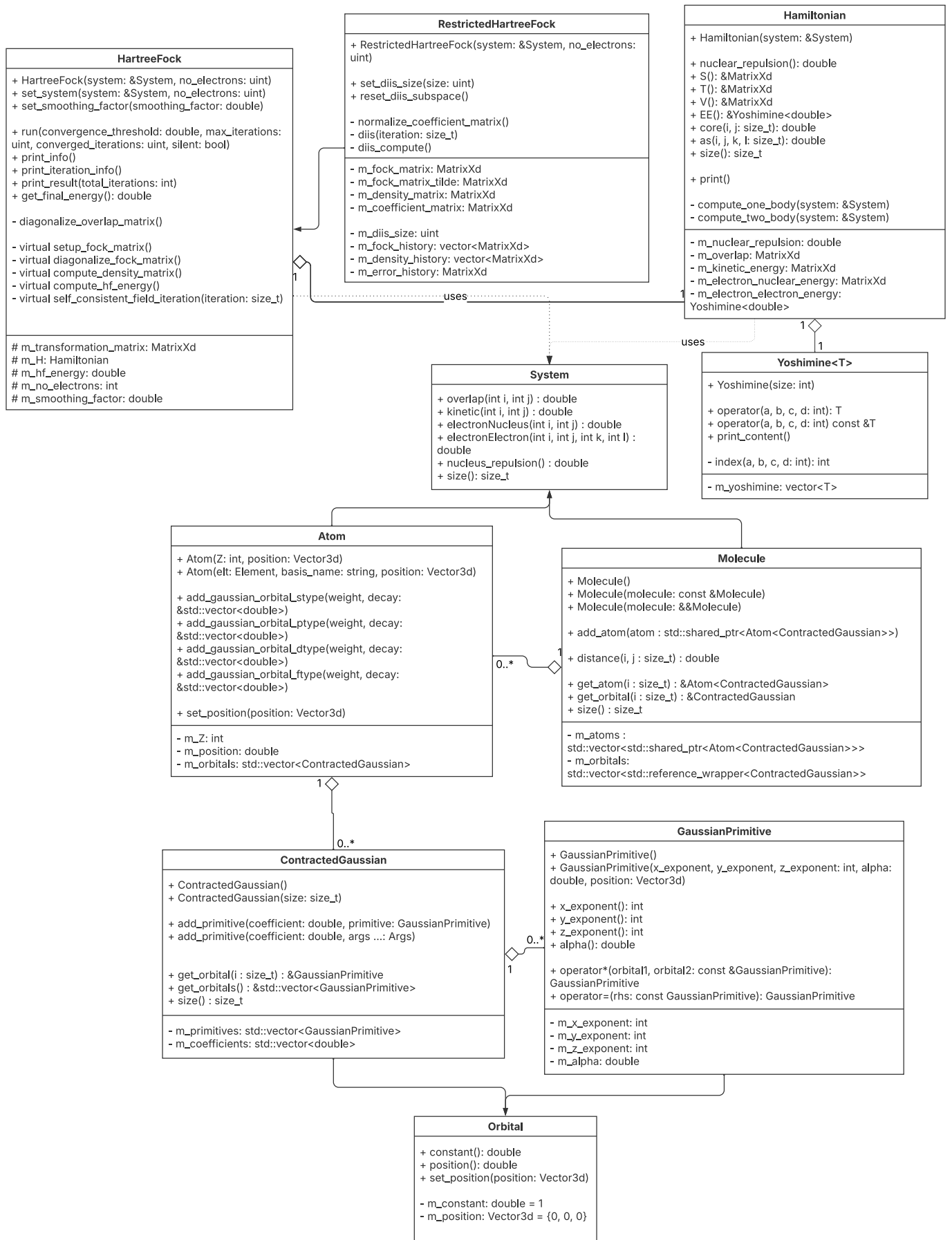


Fig. 4. – Diagramme de classe du projet (certains méthodes sont omises pour améliorer la lisibilité)

A. Séquencement de la simulation: d'un atome à son énergie fondamentale

Dans cette partie, on propose d'accompagner le lecteur au coeur de la simulation d'un atome en suivant le parcours d'un atome (voir Fig. 5 au fur et à mesure du parcours). Ici, considérons un atome de Béryllium ($Z = 4$) pour lequel on souhaite déterminer son énergie fondamentale.

Quelque soit le système électronique considéré, une simulation débute par instancier un système, qui sera ici un atome de Beryllium `Be = Atom(Element::Be, "sto6g")`. On notera l'argument `"sto6g"` qui permet à la classe `Atom` d'appeler `parse_basis` qui accède au fichier `sto6g.basis` et charge les orbitales associées au Beryllium dans `Be`.

A cette étape, l'atome de Béryllium est prêt à l'emploi pour démarrer la procédure Hartree-Fock. Rien de plus simple à partir de là, la majorité du travail étant effectué de manière transparente pour l'utilisateur. Une méthode Hartree-Fock est choisie et instantiée par `RestrictedHartreeFock(Be, 4)`

pour préparer la résolution itérative de l'atome de Béryllium en précisant la présence de 4 électrons dans les orbitales. Sans travail supplémentaire de la part de l'utilisateur, la classe `RestrictedHartreeFock` instancie l'hamiltonien du système qui pré-calcule et stocke l'ensemble des intégrales nécessaires à la formation de la matrice de Fock. Cette étape peut requérir un temps conséquent selon la taille de la base d'orbitales.

Enfin, l'appel de `RHF.run()` démarre la boucle d'itérations en champ moyen jusqu'à convergence de l'énergie. Chaque itération consiste à établir la matrice de Fock, la diagonaliser pour obtenir la décomposition des orbitales occupées sur la base d'orbitales, calculer la matrice densité et finalement obtenir l'énergie du système. Dans l'ensemble, **trois** appels de fonction sont requis pour obtenir l'état fondamental de n'importe quel atome.

Le cas des systèmes moléculaires est identique à l'exception qu'il faut préalablement définir une molécule avec la classe `Molecule`.

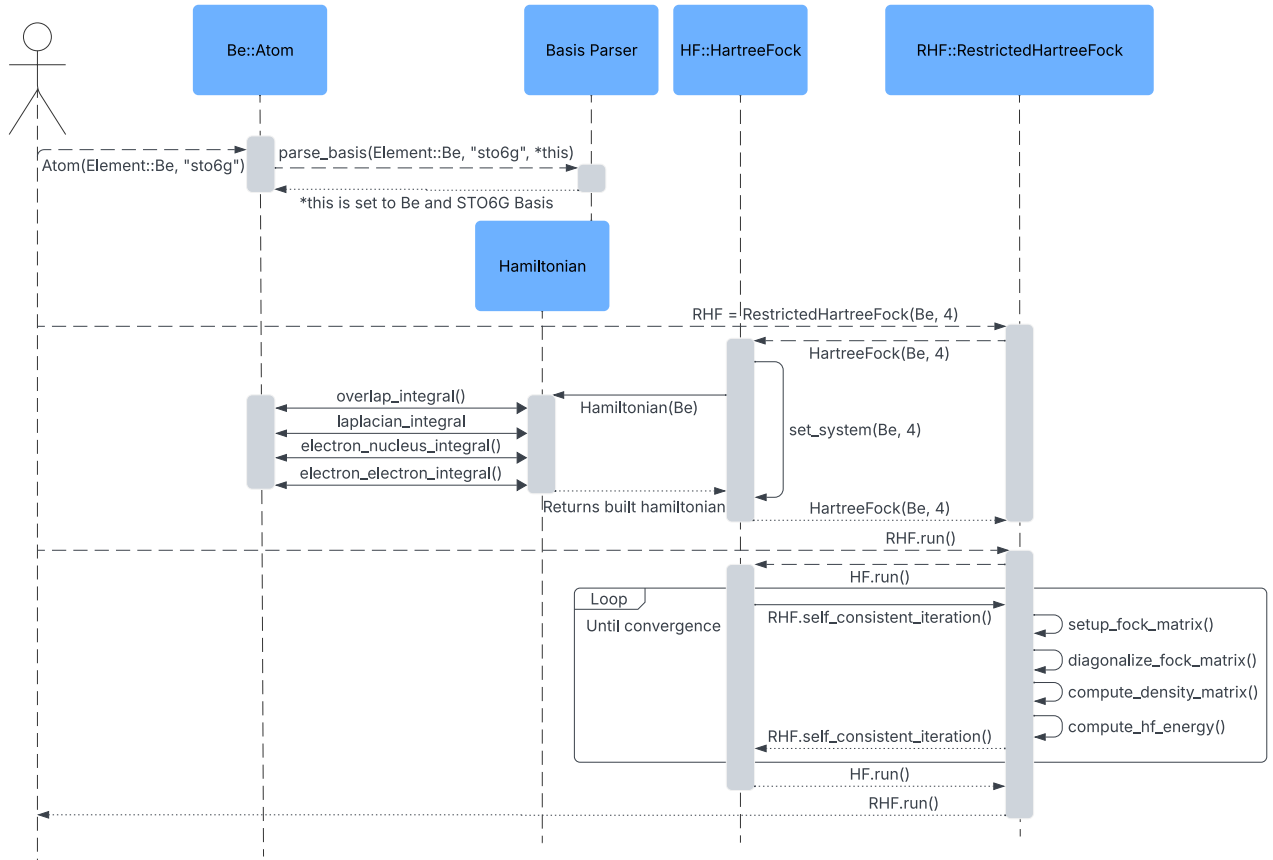


Fig. 5. – Diagramme de séquence d'une simulation atomique

V. ETATS FONDAMENTAUX DE DIFFÉRENTS ATOMES

Nous avons appliqué la méthode Hartree-Fock pour estimer l'énergie fondamentale des atomes allant de l'hélium ($Z = 2$) au cérium ($Z = 58$) en utilisant deux bases gaussiennes distinctes : STO-6G et UGBS (Universal Gaussian Basis Set). La comparaison des énergies obtenues avec ces deux bases permet d'évaluer l'impact du choix de la base sur la précision des résultats.

Nos calculs montrent dans la Fig. 6 que les bases 6-31G et UGBS fournissent une meilleure précision globale que la base minimaliste STO-6G. En particulier, jusqu'à l'atome de Krypton ($Z = 36$), l'écart relatif entre les énergies calculées avec UGBS et 6-31G et les valeurs de référence est inférieur à 0.04 %. Cette précision accrue s'explique par une meilleure flexibilité de la base UGBS et 6-31G, qui permet une description plus fine des orbitales atomiques. La base STO-6G présente une erreur maximale inférieure à 0.1% pour un temps de calcul record. Entre la base UGBS et 6-31G, les erreurs sont similaires ce qui ne justifie pas l'emploi d'une base comme UGBS qui requiert 2h de calcul pour obtenir des résultats sensiblement équivalents à la base 6-31G en seulement quelques secondes.

Pour les atomes de nombre atomique plus élevé, la différence d'erreur entre STO-6G et UGBS/6-31G reste constant. L'erreur augmente quelque soit la base choisie. Cette hausse des erreurs résulte principalement du fait que la méthode Hartree-Fock, dans sa formulation standard, ne prend pas en compte explicitement les corrélations électroniques dynamiques ni les effets relativistes, qui deviennent de plus en plus significatifs pour les éléments lourds.

Notre implémentation permet de simuler des atomes jusqu'au Cérium Ce ($Z = 58$) avec la base UGBS au prix d'un temps d'exécution excessivement long. Au-delà du Cérium, notre implémentation requiert plus de 16Go de mémoire nous empêchant de poursuivre les simulations. Nos résultats restent cependant très satisfaisants et en accord avec les données expérimentales recueillies par le NIST [6].

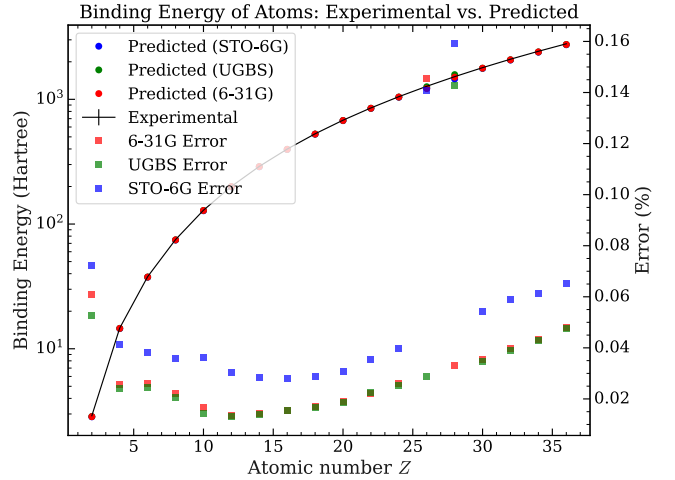


Fig. 6. – Etats fondamentaux des atomes de l'hélium He au Krypton Kr

VI. OPTIMISATION GÉOMÉTRIQUE

Pour cette dernière partie, différentes molécules diatomiques ont été étudiées grâce à notre implémentation de la méthode Hartree-Fock. Chaque molécule a subi une optimisation géométrique consistant à rechercher la longueur de liaison entre les deux atomes afin de minimiser l'énergie de la molécule. Un exemple d'une telle minimisation a été effectué sur une molécule de di-hydrogène sur la Fig. 7 pour les méthodes RHF¹ et UHF².

Avec la base 6-31G dans le cas UHF et RHF, le di-hydrogène est prédit à une longueur d'équilibre à $r_{eq} = 74$ pm pour une énergie de dissociation de $E_{dis} = 3.46$ eV (voir Fig. 7). Une erreur relative de 6.32% par rapport à la longueur tabulée ainsi qu'une erreur de 24% sur l'énergie de dissociation de la molécule sont relevées. La prédiction de la longueur à l'équilibre est conforme aux attentes de la méthode Hartree-Fock. Cependant, l'énergie de dissociation est naturellement erronée suite à l'usage de la méthode RHF. Pour des distances suffisantes, les atomes d'hydrogènes deviennent indépendants et donc des électrons non appariés apparaissent, supprimant la symétrie de spin du problème. Dans ces conditions, nos simulations deviennent invalides comme en témoigne l'énergie du système pour les grandes distances qui ne correspond pas à l'énergie de deux atomes d'hydrogènes indépendants (attendue à -1 Hartree).

¹RHF: Restricted Hartree Fock

²UHF: Unrestricted Hartree Fock

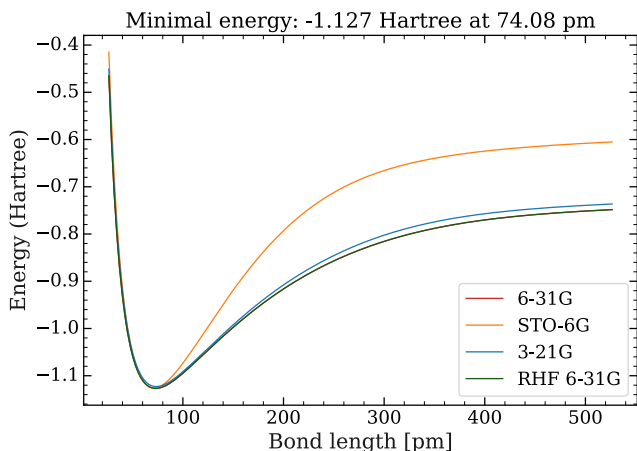


Fig. 7. – Comparaison d’optimisation géométrique de H_2 avec bases 6-31G, STO-6G et 3-21G

Pour les limites de dissociation à longue distance, l’énergie attendue est de -1 Hartree (-0.5 Hartree par hydrogène indépendant). Quelque soit la base employée en UHF, l’énergie tend vers -0.75 Hartree pour les bases 6-31G et 3-21G, et -0.6 Hartree pour la STO-6G (voir Fig. 7). La base STO-6G décrit difficilement les interactions à longue portée ce qui explique cet écart dans cette limite : la base STO-6G n’est qu’une simple approximation des orbitales hydrogénoïdes par des gaussiennes.

Pour toutes les bases, la méthode non restreinte d’Hartree-Fock prédit une énergie bien au dessus de l’énergie théorique à longue portée. Dans cette limite, il existe une erreur de troncage de la base choisie : la base d’orbitales n’étant pas infinie, on ne peut pas obtenir -1 Hartree. L’écart significatif est *a priori* suite à l’initialisation identique des matrices densités pour les spins α et β où il a été montré par A. Szabo et N. S. Ostlund que s’il y a autant de spins α et β et que les matrices densités sont initialisées identiques pour chaque type de spin, alors la solution de la méthode RHF est obtenue au lieu d’une solution non restreinte. Nous n’avons malheureusement pas eu le temps d’explorer cette piste.

Dans la suite de l’article, les optimisations géométriques seront systématiquement menées pour déterminer la géométrie d’équilibre de la molécule d’intérêt. Pour le dihydrogène, la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ sont obtenues dans la Fig. 8 en prenant les coupes passant par le centre de la liaison moléculaire H_2 . On retrouve la symétrie de rotation

autour de l’axe z comme attendu par les symétries de la molécule.

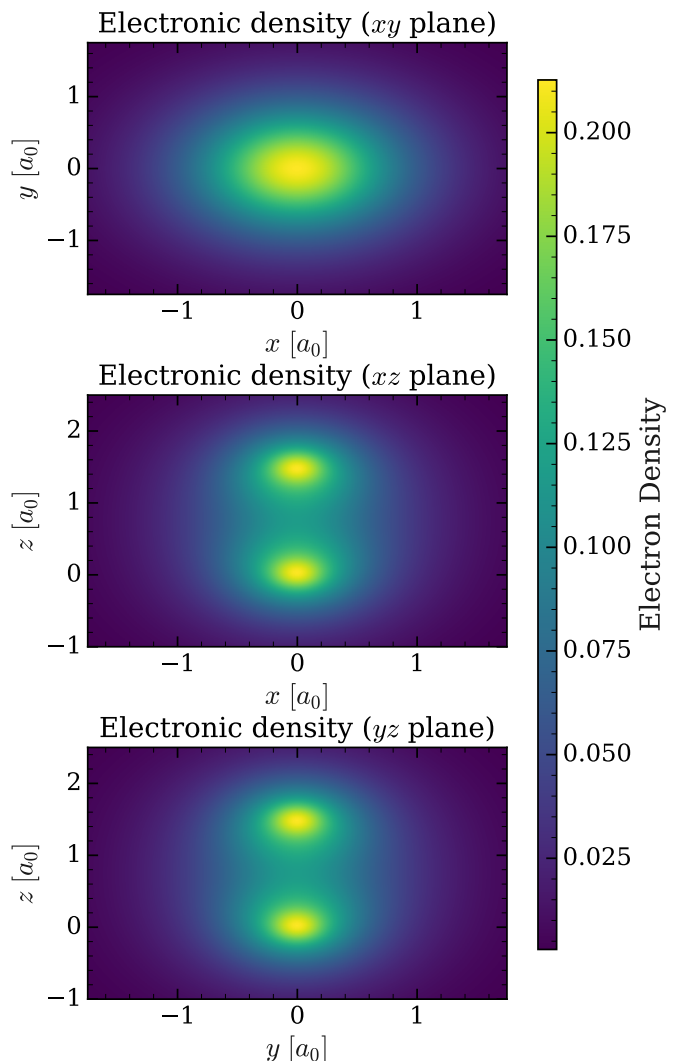


Fig. 8. – Densité électronique de la molécule H_2 selon les plans (xy) , (xz) et (yz)

Les coupes de densité illustrent particulièrement le caractère liant de l’orbitale σ_s du dihydrogène avec une probabilité de présence non nulle de trouver un électron au coeur de la liaison. La nature σ se retrouve par la symétrie de la densité autour de l’axe de la liaison en observant les différents plans.

Nous avons souhaité poursuivre l’étude et les optimisations sur de nouvelles molécules diatomiques tels que HCl, HBr, F_2 . Malheureusement, la courbe de potentiel obtenue est inexploitable et incohérente *a priori*. Un travail est en cours pour chercher l’origine de cette erreur ou limitation de notre implémentation.

VII. MOLÉCULE D'ÉTHYLÈNE

Une dernière molécule simple d'étude est la molécule d'éthylène C_2H_4 par ses symétries et sa structure plane. La géométrie d'équilibre est imposée par l'hybridation sp^2 des carbones. Les angles de liaisons sont de 121.3° entre les liaisons CH de longueur 109 pm, la double liaison $C=C$ est prise pour une longueur 134 pm. Les carbones sont décrits par un jeu d'orbitales 6-311++G(2d, 2p) et un jeu 6-311++G pour les hydrogènes. La molécule est prédite à -78.046 Hartree attendue à une énergie -78.59 Hartree d'après [8]. Les énergies des orbitales moléculaires et les attributions sont données dans le Tableau 2 qui suit:

N°	E (Hartree)	Attribution	Liaison
1	-11.236	$1s_{C_1}$	C_1
2	-11.234	$1s_{C_2}$	C_2
3	-1.035	σ_{2s}	C-C
4	-0.787	σ_{2s}^*	C-C
5	-0.651	σ_{CH_2}	C-H
6	-0.578	σ_{C-C}	C-C
7	-0.513	σ_{CH}	C-H
8	-0.375	π_x	C=C

TABLEAU 2. – ORBITALE MOLÉCULAIRE DE L'ÉTHYLÈNE : ÉNERGIE ET ATTRIBUTION

Les deux premières orbitales autour de -11.235 Hartree sont attribuées aux orbitales atomiques $1s^2$ qui sont trop basses en énergie pour interagir avec les autres orbitales : ces électrons sont de coeurs ici. Nous supposons que l'écart d'énergie entre les deux orbitales est non significatif et possiblement dû à la nature de la méthode Hartree-Fock ayant des difficultés pour des situations avec dégénérescence de l'énergie.

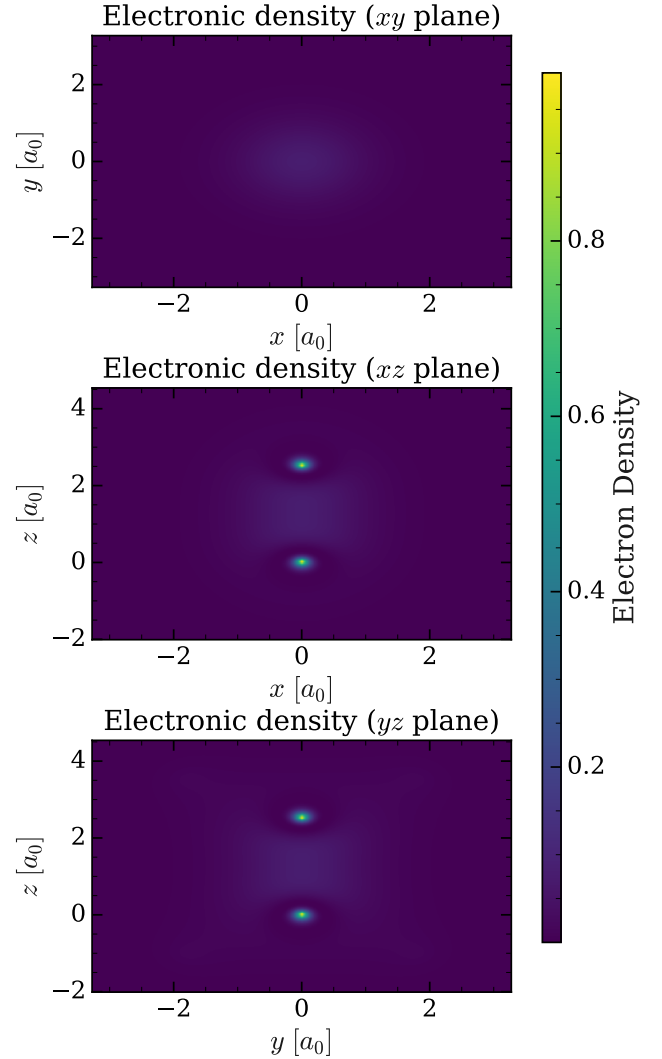


Fig. 9. – Densité électronique de la molécule C_2H_4 : orbitale σ_{2s}

Les orbitales 3 et 4 sont attribuées à des liaisons σ_{2s} et σ_{2s}^* par étude des symétries et de la densité électronique sur l'axe C-C. La Fig. 9 représente la probabilité de présence d'un électron pour l'orbitale 3 : une probabilité non nulle est observable entre les deux carbones démontrant la nature liante de cette orbitale avec un partage d'électron. Le cas de l'orbitale σ_{2s}^* est similaire à l'exception qu'entre les deux carbones, la probabilité de présence d'un électron est nulle. Dans ce cas, les deux électrons se positionnent majoritairement du côté des hydrogènes validant le caractère anti-liant.

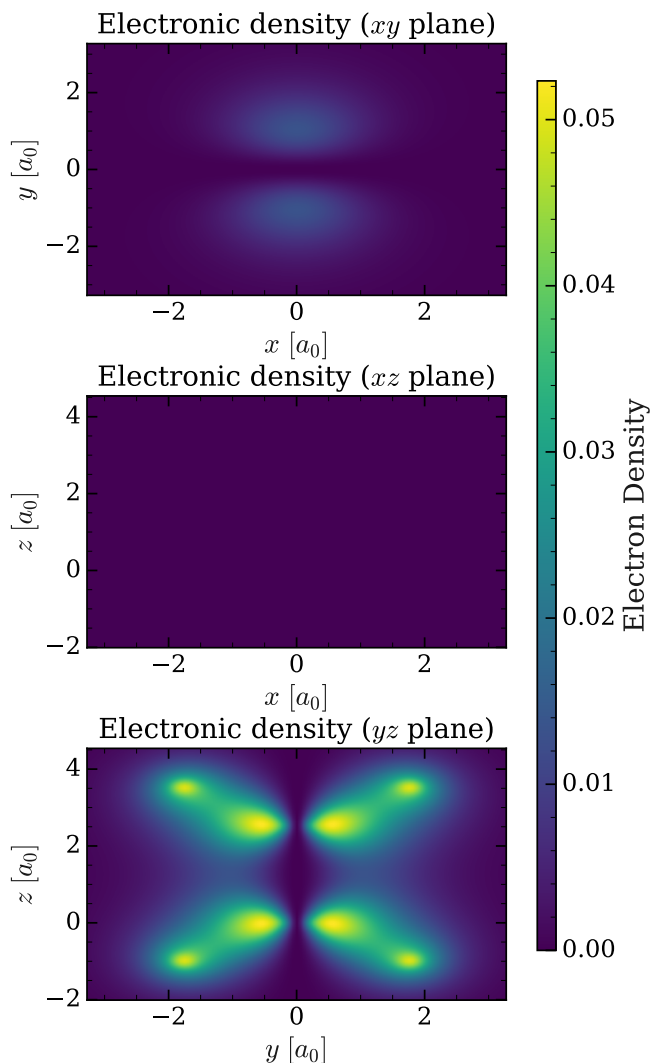


Fig. 10. – Densité électronique de la molécule C_2H_4 : orbitale σ_{CH_2}

Pour la molécule d'éthylène, l'étude des orbitales π présente un intérêt tout particulier avec la dysymétrie introduite par la présence des atomes d'hydrogène dans le plan yOz . En effet, dans la p_x , les électrons n'ont pas le même environnement électronique des électrons dans la p_y : on s'attend naturellement à des orbitales moléculaires différentes selon les deux axes.

L'hybridation de l'électron de la p_y pour former une hybridation sp^2 est guidée par l'absence d'une orbitale π_y dans l'ensemble des orbitales moléculaires observées. La p_y apparaît dans l'orbitale 5 qu'on attribue à l'orbitale σ_{CH} avec sa densité électronique représentée sur la Fig. 10. Un mélange de p_y et p_z permet de former une liaison en angle à environ 120° vers les hydrogènes comm observée.

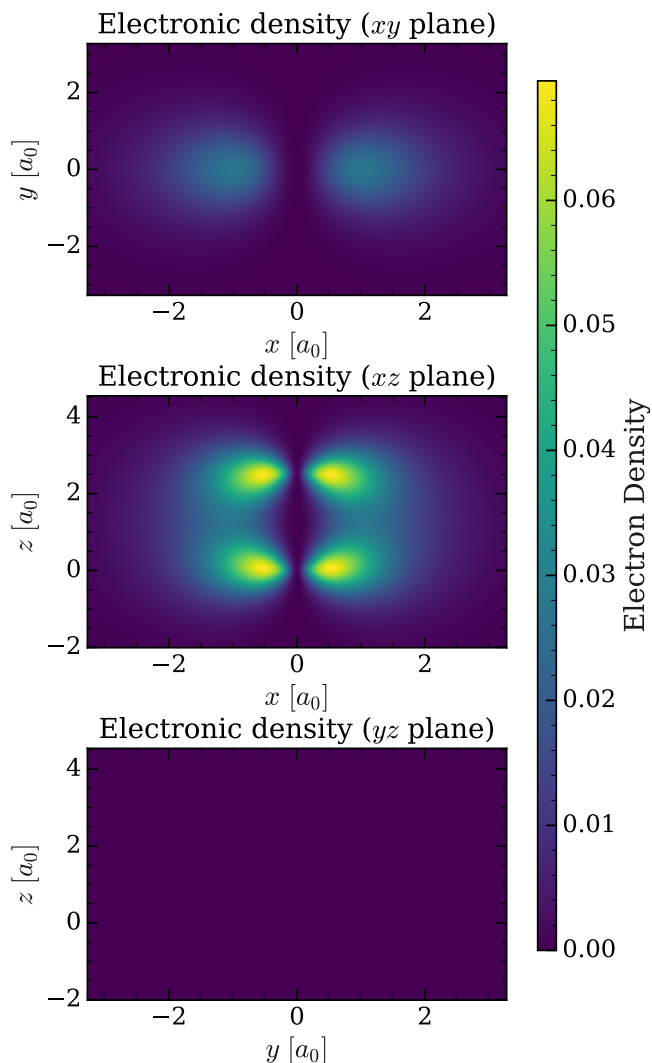


Fig. 11. – Densité électronique de la molécule C_2H_4 : orbitale p_x

A l'inverse, l'orbitale 8 est attribuée à l'orbitale atomique π_x représentée sur la Fig. 11. Les orbitales atomiques p_x des carbones sont inchangées car n'entrent pas dans l'hybridation sp^2 (seulement p_y et p_z contribue à l'hybridation avec $2s$). L'absence d'hybridation permet la formation d'un recouvrement latéral des p_x donnant lieu à une liaison π_x .

La nature π est appuyé par son énergie la plus haute du système : les électrons d'un système π sont généralement plus facilement ionisable par un recouvrement plus faible (donc moins lié au système) contrairement aux électrons dans une liaison σ avec un recouvrement « tête-à-tête ».

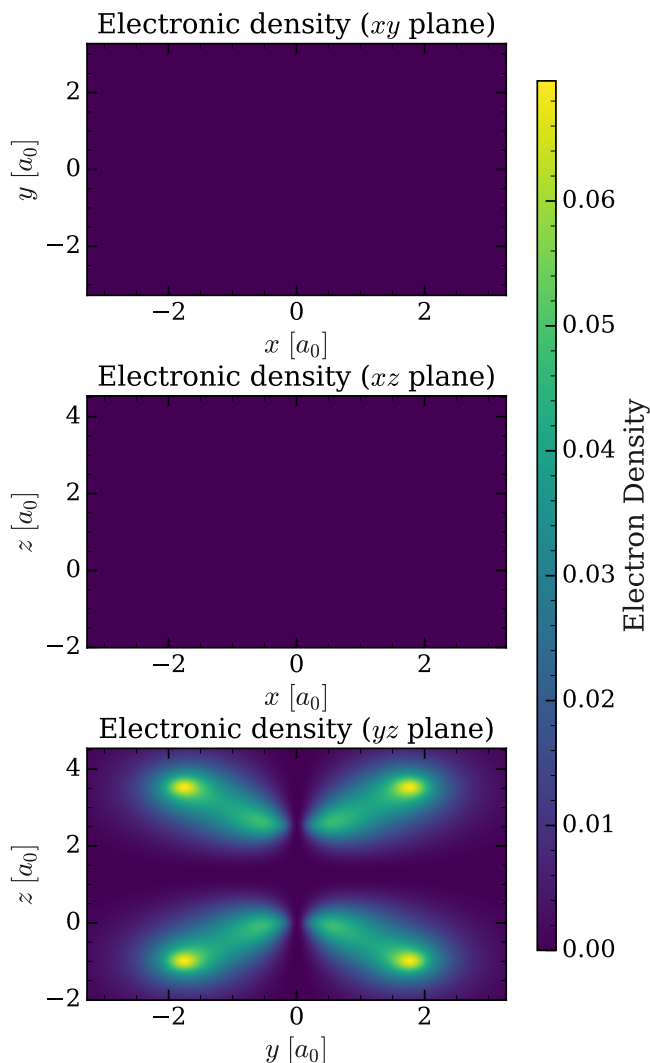


Fig. 12. – Densité électronique de la molécule C_2H_4 : orbitale σ_{CH}

Les Fig. 13 et Fig. 12 illustrent les deux dernières orbitales : σ_{CH} et σ_{C-C} . L'orbitale 7 est attribuée à la liaison σ_{CH} avec des électrons issues de l'hybridation sp^2 avec un poids majoritaire des hydrogènes comme le montre la densité électronique.

La seconde orbitale 6 est la liaison σ_{C-C} avec des électrons également issus de l'hybridation sp^2 des carbones avec un poids majoritaire sur les orbitales atomiques p_z avec contribution minoritaire des orbitales p_y et $2s$. On retrouve également une légère présence des atomes d'hydrogènes qui interagissent avec les p_y et $2s$.

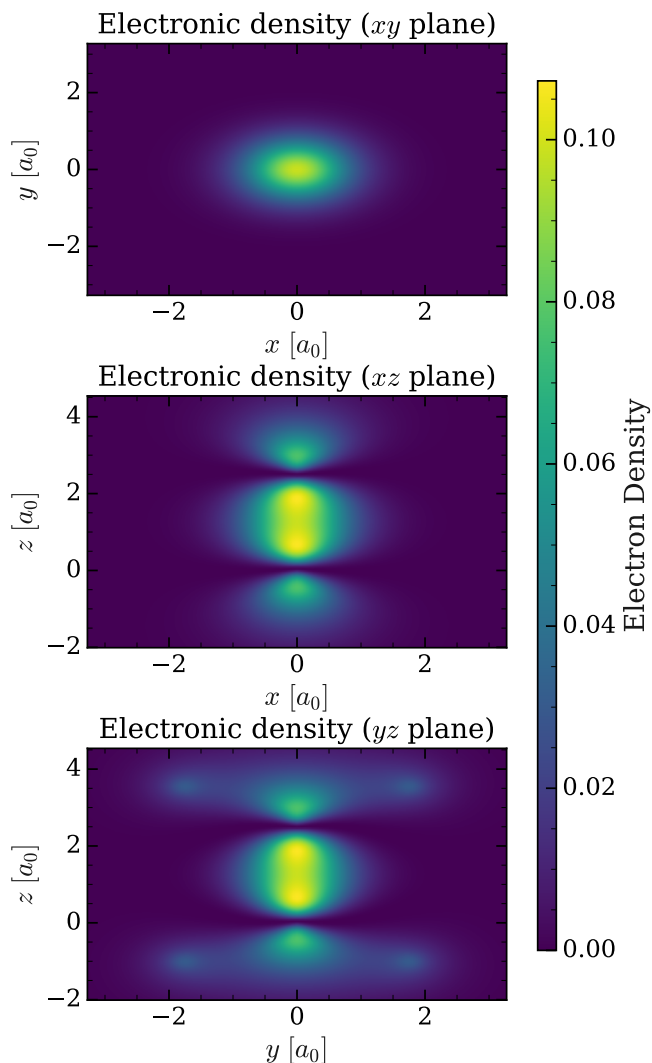


Fig. 13. – Densité électronique de la molécule C_2H_4 : orbitale σ_{CH-C}

VIII. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Dans cet article, nous avons validé numériquement les résultats analytiques des hydrogénoïdes à l’aide de notre implémentation de la méthode Hartree-Fock. Nos calculs reproduisent les énergies des états fondamentaux des atomes, de l’hélium au krypton, avec une précision relative de l’ordre de 0,05 %. Pour les systèmes moléculaires, l’étude de la molécule de dihydrogène a permis de retrouver la longueur d’équilibre de la liaison H-H avec une erreur de 6 % par rapport à la valeur expérimentale de 79 pm. De plus, l’analyse de l’éthylène a confirmé la présence du système π ainsi que l’organisation des liaisons σ par hybridation sp^2 .

Cependant, des écarts significatifs ont été observés pour les molécules contenant des halogènes. Malgré des vérifications approfondies, nous n’avons pas identifié d’erreurs spécifiques dans notre implémentation, et nous poursuivons l’investigation afin de comprendre l’origine de ces écarts.

Notre implémentation atteint une performance en pic de 3kIPS³ pour l’intégrale électron-électron contre 1MIPS dans la librairie de référence [9]. Les résultats et contraintes soulignées ouvrent la voie à de futures investigations et améliorations de telles simulations notamment par l’intégration de méthodes *post Hartree-Fock* (MP2 notamment) ainsi que des optimisations numériques en tirant profit de la nature matricielle du problème en usant d’unité graphique (OpenCL/Khronos). Le gain de précision et de performance permettrait dès lors d’explorer et de réaliser des optimisations géométriques sur des systèmes plus complexes. Un travail est en cours pour décider de la suite de ce projet.

REMERCIEMENTS

Nous souhaitons vivement remercier l’ensemble des contributeurs aux différents projets open-source, de près ou de loin, qui nous ont permis de mener à bien ce projet. Sans eux, ce travail n’aurait pas pu se réaliser, ou bien plus difficilement. Les différents projets sont cités dans la bibliographie et mérite une juste reconnaissance à la hauteur des articles de référence.

Nous remercions également les contributeurs de la librairie Eigen sans laquelle les opérations matri-

cielles seraient nettement moins performantes. Finalement, nous remercions l’ensemble des personnes contribuant à des projets « dans l’ombre » qui pourtant assurent le bon fonctionnement de ces projets sur lesquels nous reposons. Plus personnellement, Alexandre Menard tient à remercier Florent Vieilledent⁴ pour les discussions de chimie que nous avons eu sur ce projet et qui ont aidé aux choix de molécules étudiées.

CONTRIBUTIONS

Jérémy Atané: rédaction (égal), développement (méthode numérov et orbitale contractée)
Ewan Bataille: rédaction (égal), développement (orbitale gaussienne et optimisation géométrique)
Alexandre Menard: rédaction (égal), développement (méthode hartree-fock, atomes et structure)

REFERENCES

- [1] M. Ledum, A Computational Environment for Multiscale Modelling, 2017.
- [2] *Solving Ordinary Differential Equations I*, Vol. 8 (Springer, Berlin, Heidelberg, 1993).
- [3] L. Piela, Slater-Condon Rules, Ideas of Quantum Chemistry e109 (2014).
- [4] A. J. Garza et G. E. Scuseria, Comparison of self-consistent field convergence acceleration techniques, The Journal of Chemical Physics **137**, 54110 (2012).
- [5] W. J. Hehre, R. F. Stewart, et J. A. Pople, Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. I. Use of Gaussian Expansions of Slater-Type Atomic Orbitals, The Journal of Chemical Physics **51**, 2657 (1969).
- [6] NIST: Atomic Spectra Database - Ionization Energies Form, (s. d.).
- [7] A. Szabo et N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, First (Dover Publications, Inc., Mineola, 1996).
- [8] F. B. Machado et E. R. Davidson, The ground state of ethylene, Journal of Molecular Structure: THEOCHEM **400**, 169 (1997).
- [9] Q. Sun, Libcint: An efficient general integral library for Gaussian basis functions, (2014).
- [10] OpenMP Architecture Review Board, OpenMP Application Program Interface Version 3.0, (2008).
- [11] M. Cinal, Highly accurate numerical solution of Hartree-Fock equation with pseudospectral method for closed-shell atoms, Journal of Mathematical Chemistry **58**, 1571 (2020).
- [12] W. J. Hehre, R. Ditchfield, et J. A. Pople, Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules, The Journal of Chemical Physics **56**, 2257 (1972).
- [13] I. S. Gradštejn, J. M. Ryžik, A. Jeffrey, D. Zwillinger, et I. S. Gradštejn, *Table of integrals, series and products*,

³IPS: Integrals per second

⁴Etudiant en magistère de physico-chimie de l’université Paris-Saclay

7. ed., [3. Nachdr.] (Elsevier Acad. Press, Amsterdam, 2009).
- [14] M. F. Herbst, Development of a modular quantum-chemistry framework for the investigation of novel basis functions, 2018.
 - [15] E. Van Lenthe et E. J. Baerends, Optimized Slater-type basis sets for the elements 1–118, *Journal of Computational Chemistry* **24**, 1142 (2003).
 - [16] A. Meurer et al., SymPy: symbolic computing in Python, *PeerJ Computer Science* **3**, e103 (2017).
 - [17] C. F. Bunge, J. A. Barrientos, et A. V. Bunge, Roothaan-Hartree-Fock Ground-State Atomic Wave Functions: Slater-Type Orbital Expansions and Expectation Values for $Z = 2-54$, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **53**, 113 (1993).
 - [18] E. V. R. de Castro et F. E. Jorge, Accurate universal Gaussian basis set for all atoms of the Periodic Table, *The Journal of Chemical Physics* **108**, 5225 (1998).
 - [19] J. Harris, Simplified method for calculating the energy of weakly interacting fragments, *Physical Review B* **31**, 1770 (1985).