

Relationes**Les conditions d'orthonormation dans la méthode SCF
de champ auto-cohérent**

SERAFIN FRAGA et GULZARI MALLI

Division of Theoretical Chemistry, Department of Chemistry,
University of Alberta, Edmonton, Alberta, Canada

Reçu Mai 16, 1966

On peut obtenir les équations de champ auto-cohérent [1, 2, 3, 4, 5] sans introduire les conditions d'orthonormation dans la méthode de variation. On peut le prouver de la façon suivante pour systèmes avec couches complètes.

On considère des orbitales φ indépendantes, mais on n'assume pas qu'elles sont orthonormées ou que la fonction d'onde construite avec ces orbitales est normée. L'énergie électronique est donnée par

$$E = \langle \Phi | \mathcal{H} | \Phi \rangle / \langle \Phi | \Phi \rangle$$

qu'on peut transformer en*

$$\begin{aligned} ES_{ii} S_{ii} g_i &= 4 \sum_i H_{ii} S_{ii} g_i - \sum_i \sum_j H_{ji} S_{ii} S_{ij} S_{jj} g_{ij} - \\ &- \sum_i \sum_j H_{ij} S_{ii} S_{ji} S_{jj} g_{ij} + 3 \sum_i \sum_j I_{ij} S_{ii} S_{jj} g_{ij} - \\ &- \sum_i \sum_j \sum_k I_{jkk} S_{ii} S_{ij} S_{jj} S_{kk} g_{ijk} - \sum_i \sum_j \sum_k I_{ijk} S_{ii} S_{ji} S_{jj} S_{kk} g_{ijk} + A, \end{aligned}$$

avec

$$\begin{aligned} S_{ij} &= \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle, \\ H_{ij} &= \langle \varphi_i | H | \varphi_j \rangle, \\ I_{ij} &= \langle \varphi_i | 2J_j - K_j | \varphi_i \rangle = \langle \varphi_j | 2J_i - K_i | \varphi_j \rangle = I_{ji}, \\ I_{ijk} &= \langle \varphi_i | 2J_k - K_k | \varphi_j \rangle. \end{aligned}$$

\mathcal{H} est le Hamiltonien électronique pour le système considéré, défini par

$$\mathcal{H} = \sum_e H^e + \sum_e \sum_{\tau > e} (1/r^{e\tau}),$$

H^e étant formé par les termes correspondants à l'énergie cinétique et d'attraction nucléaire pour l'électron e , et $(1/r^{e\tau})$ étant le terme correspondant à l'interaction

* Pour orbitales orthonormées cette équation se transforme en

$$E = 2 \sum_i H_{ii} + \sum_i \sum_j I_{ij}.$$

entre les électrons ρ et τ . J_i et K_i sont les opérateurs de Coulomb et d'échange*. Les sommes s'étendent sur toutes les orbitales occupées. Les g représentent les termes formés par des produits $S_{mm} S_{nn} S_{pp} \dots$, les orbitales correspondantes aux indices de g n'y apparaissant pas. A contient tous les autres termes avec au moins un facteur de la forme $S_{mn} S_{nm}$; c'est à dire, A disparaîtra quand les orbitales sont orthonormées.

On peut trouver maintenant l'expression de δE pour une variation des orbitales. Cette expression sera satisfaite par des orbitales indépendantes: en particulier, par des orbitales orthonormées. C'est le cas qu'on considérera ici. On obtient

$$\begin{aligned} \delta E + 2E \sum_i \{ \langle \delta\varphi_i | \varphi_i \rangle + \langle \varphi_i | \delta\varphi_i \rangle \} \\ = 2 \sum_i \{ \langle \delta\varphi_i | H | \varphi_i \rangle + \langle \varphi_i | H | \delta\varphi_i \rangle \} + \\ + 4 \sum_i \sum_j H_{ij} \{ \langle \delta\varphi_j | \varphi_j \rangle + \langle \varphi_j | \delta\varphi_j \rangle \} - \\ - \sum_i \sum_j H_{ij} \{ \langle \delta\varphi_j | \varphi_i \rangle + \langle \varphi_j | \delta\varphi_i \rangle \} - \\ - \sum_i \sum_j H_{ji} \{ \langle \delta\varphi_i | \varphi_j \rangle + \langle \varphi_i | \delta\varphi_j \rangle \} + \\ + 2 \sum_i \sum_j \{ \langle \delta\varphi_i | 2J_j - K_j | \varphi_i \rangle + \langle \varphi_i | 2J_j - K_j | \delta\varphi_i \rangle \} + \\ + 2 \sum_i \sum_j \sum_k I_{jk} \{ \langle \delta\varphi_i | \varphi_i \rangle + \langle \varphi_i | \delta\varphi_i \rangle \} - \\ - \sum_i \sum_j \sum_k I_{jik} \{ \langle \delta\varphi_i | \varphi_j \rangle + \langle \varphi_i | \delta\varphi_j \rangle \} - \\ - \sum_i \sum_j \sum_k I_{ijk} \{ \langle \delta\varphi_j | \varphi_i \rangle + \langle \varphi_j | \delta\varphi_i \rangle \}. \end{aligned}$$

La condition nécessaire, bien qu'insuffisante, pour avoir une valeur minime pour E est $\delta E = 0$ pour tout choix des variations infinitésimales $\delta\varphi$ (qui ne sont pas zéro). Cette condition sera satisfaite quand les coefficients de chaque $\delta\varphi$ et $\delta\bar{\varphi}$ s'annulent dans les intégrants. On peut donc écrire

$$(H + \sum_k I_k | \varphi_i \rangle = | \varphi_i \rangle \{ E - \sum_j [2H_{jj} + \sum_k I_{jk}] \} + \sum_j | \varphi_j \rangle \{ H_{ji} + \sum_k I_{jik} \} ,$$

avec une équation similaire pour $\delta\bar{\varphi}$. Le terme $\{ E - \sum_j [2H_{jj} + \sum_k I_{jk}] \}$ s'annule car la somme représente l'énergie électronique pour des orbitales orthonormées (comme on a mentionné auparavant). Par conséquent on peut écrire

$$(H + \sum_k I_k | \varphi_i \rangle = \sum_j | \varphi_j \rangle \langle \varphi_j | H + \sum_k I_k | \varphi_i \rangle$$

ou

$$F\varphi_i = \sum_j \varphi_j \theta_{ji}$$

qui est l'équation de champ auto-cohérent pour l'orbitale φ_i dans un système de couches complètes [4].

* Voir les références originales pour leur définition.

Cette modification de la méthode de champ auto-cohérent fait possible d'introduire dans le procédé de variation des conditions secondaires correspondantes aux valeurs de différentes propriétés physiques*. Le formalisme, qu'on peut développer de cette façon et qui offre un intérêt pour la détermination de propriétés intrinsèques de systèmes électroniques, sera présenté au futur.

* L'important est le fait qu'un terme adéquat à

$$\{E - \sum_j [2 H_{jj} + \sum_k I_{jk}]\}$$

apparaît, qui n'apparaît pas, par exemple, dans le traitement de ROOTHAAN [4].

References

- [1] BIRSS, F. W., and S. FRAGA: *J. chem. Physics* **38**, 2552 (1963).
 [2] FRAGA, S.: *Theoret. chim. Acta [Berlin]* **2**, 403 (1964).
 [3] —, and F. W. BIRSS: *J. chem. Physics* **40**, 3207 (1964).
 [4] ROOTHAAN, C. C. J.: *Rev. mod. Physics* **23**, 69 (1951).
 [5] — *Rev. mod. Physics* **32**, 179 (1960).

Prof. S. FRAGA
 Division of Theoretical Chemistry
 Department of Chemistry
 University of Alberta
 Edmonton, Alberta, Canada