



Master de Chimie 1A

Laboratoire de Modélisation Fascicule de Concepts et exercices

Responsable : Pr S. Humbel
Stephane.Humbel@univ-amu.fr

Préambule

Ce document comporte 5 Parties. Chacune commence par un bref mémo et quelques exercices suivent pour illustrer. Les enseignants sélectionneront quelques exercices pour les corriger en cours, en TD ou en TP, mais les autres exercices sont aussi à faire, et éventuellement à discuter entre vous et/ou avec les enseignants.

Le grand nombre de séances (en assez petit effectif) donne de nombreuses occasions d'apprendre avec votre enseignant de TP, de sorte que non seulement les TP, mais aussi les contenus de ce fascicule d'exercices et de concepts soient acquis au cours du semestre.

- **Livre de référence de ce cours: "Modern Quantum Chemistry"** A. Szabo et N.S. Ostlund, Dover publication. (1996). (On utilise par exemple les même notations)
- **"Introd^{ion} à la chimie quantique - Cours & exercices corrigés"**, C. Leforestier, ed. Dunod (2005).
- **"Quantum Chemistry"** Ira N. Levine, Prentice Hall Inc (1991),
- Le **"Cohen-Tannoudji"** (**Mécanique quantique. Tome 1 et 2**), Hermann (1973)) reste LE Livre de référence sur la mécanique quantique, mais le nombre de page peut rebuter. L'excellent index permet cependant de s'y retrouver, si on possède un peu le vocabulaire.

version - sept 2023

TD n°1 - Surface de potentiel et préparation aux TP

Memo

Hamiltonien:

• L'Hamiltonien de l'équation de Schrodinger (indépendante du temps) relie fonction d'onde ($|\Psi\rangle$) et énergie (E): $\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$

- $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ avec \hat{T} pour l'opérateur énergie cinétique et \hat{V} pour l'opérateur énergie potentielle
 - \hat{T} est la \sum des énergies cinétiques des constituants : Noyaux (\hat{T}_N) + électrons (\hat{T}_e)
 - \hat{V} est la \sum des énergies potentielles des constituants : $\hat{V}_{NN}, \hat{V}_{Ne}, \hat{V}_{ee}$,

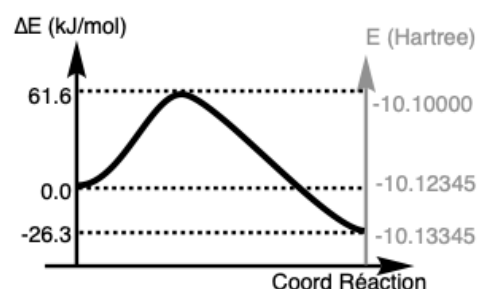
Avec un tel opérateur, on obtient une énergie "absolue", sa référence ($E=0.00000$) correspond à la situation où chaque constituant est immobile, et sans interaction avec un autre constituant. Donc quand tous les noyaux et tous les électrons sont immobiles et à l'infini les uns des autres. Elle est donnée en général en Hartree (H), 1 H = 27.21eV = 2625.5 kJ/mol^(a)

Energies relatives:

L'énergie d'une réaction est la différence entre l'énergie (absolue) des produits et celle des réactifs. L'énergie d'une réaction (ou une barrière) est une énergie relative. On la note en kJ/mol, avec 1 décimale. Dans l'exemple ci-contre on a calculé que la barrière valait 61.2 kJ/mol par l'expression

$$+61.2 = 2625.5 * (-10.10000 - (-10.12345))$$

Il est important de prendre suffisamment de décimales (5) dans les énergies absolues pour avoir des énergies relatives précises.



Surface d'Énergie Potentielle:

Point stationnaire : géométrie dont la dérivée première de l'énergie est nulle pour toutes les coord.

Min, pour Minimum : Point stationnaire dont toutes les dérivées secondes de l'énergie sont positives.

TS, pour Transition State (état de transition) : une seule dérivée seconde négative.

Configurations et spin:

- La multiplicité de spin vaut $2S + 1$. Exemple si $S = 1$ elle vaut 3, et on parle d'un triplet de spin.
 - S s'obtient par l'équation aux valeurs propres de l'opérateur \hat{S}^2 : pour une fonction propre de cet opérateur on a $\hat{S}^2|\Psi\rangle = S(S+1)|\Psi\rangle$. Exemple si la valeur propre de S^2 vaut 2, alors $S = 1$.
- Une façon (qui peut-être biaisée) d'évaluer S quand on ne connaît pas \hat{S}^2 est de sommer les "spins" des électrons d'une configuration représentative de l'état $S = \sum_i(m_S(i)) = +\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \dots$ avec $m_S(i) = \pm\frac{1}{2}$ valeur propre de l'opérateur $\hat{s}_z(i)$.

Methode Hartree-Fock: HF

Il s'agit d'une méthode itérative permettant d'approcher la résolution de l'équation de Schrodinger. Elle existe en version Unrestricted HF (UHF) pour les systèmes radicalaires, et en version Restricted (RHF) pour les systèmes n'ayant que des orbitales bioccupées. On peut aussi utiliser la version ROHF (Restricted Openshell HF) pour les systèmes radicalaires.

Bases de Gaussiennes:

Au lieu d'utiliser des fonctions de Slater $\varphi_{1s}(M) = N_{1s} \exp(\zeta_{1s} * r)$

On utilise des combinaisons de fonctions gaussiennes $g_i(M) = n_i \exp(\zeta_i * r^2)$ pour décrire les orbitales atomiques $\phi(M) = \sum_i c_i \times g_i(M)$. Les bases de Pople, de type 6-31G regroupent les gaussiennes par groupes de 6, 3 et 1 gaussiennes selon qu'il s'agisse du coeur (6), de la valence (3) ou du reste (1). On définit ainsi des contractions de gaussiennes $G_i(M)$ sur lesquelles on définit les orbitales atomiques.^(b)

$$G_{\text{coeur}}(M) = G_1(M) = \sum_{i=1}^6 c'_i \times g_i(M)$$
$$\phi(M) \simeq \sum_i C_i \times G_i(M)$$

(a). Ou atomic unit (noté a.u.) avec 5 décimales.

(b). On ajoute à la base des orbitales de polarisation (NDFUNC=1 et NPFUNC=1) et éventuellement des orbitales diffuses (DIFFSP=True.). Une telle base se noterait 6-31+G(d,p).

Exercice 1 - Input/Output GAMESS

Li.inp (ci-dessous) est un fichier d'input pour le logiciel GAMESS pour un atome de Lithium. On y trouve un bloc de contrôle \$CONTRL pour les données de méthodes de calcul, \$SYSTEM pour gérer le système informatique, \$BASIS pour la base de gaussiennes, et \$DATA pour décrire la molécule.

1. Que signifie la commande "SCFTYP=UHF" ? Pourquoi la multiplicité de spin est-elle de 2 ici ?
2. Que vaudraient la multiplicité de spin "MULT=" et la charge totale "ICHARG=" pour le cation Li^+ ? Et pour le dication Li^{2+} ? Comment doit-on changer le fichier pour l'ion moléculaire Li_2^+ ? ^(c)
3. Le bloc DATA a une ligne de titre et C1 pour indiquer que le groupe de symétrie est C1. Dessinez dans un repère l'ion moléculaire Li_2^+ que vous avez fait à la question d'avant.
4. Le bloc Basis indique la base 6-31G. Que faudrait-il changer pour avoir la base 6-31G(d) ?

Li.inp

```
$CONTRL SCFTYP=UHF MAXIT=200          RUNTYP=ENERGY          MULT=2      ICHARG=0      $END
$SYSTEM TIMLIM=2879 MWORDS=595      $END

$BASIS  GBASIS=N31 NGAUSS=6          NDFUNC=0 NPFUNC=0 DIFFSP=.False. $END

$DATA
  mon lithium
  C1
  Li      3.0      0.0000      0.0000      0.0000
$END
```

Dans la suite vous trouverez un extrait de son fichier de sortie **Li.out**.

1. On lit dans file.out qu'il y a 9 fonctions de bases. Il s'agit de gaussiennes ("contractées") de la base 6-31G. Justifiez précisément ce chiffre de 9. ^(d) Que vaudraient ce chiffre si on calculait C_2H_4 ? (H ne contient pas d'orbitales p sur sa valence)
2. Pourquoi lit-on "THE NUCLEAR REPULSION ENERGY IS 0.0000000000" ? Donnez une expression de l'hamiltonien. Quelle est la référence de l'énergie (le zéro) ? On parle d'énergie absolue.
3. Combien d'énergie a été gagnée entre la première et la dernière itération ? Donnez la réponse en a.u. (Hartree) et en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
4. S-SQUARED fait référence à la valeur moyenne $\langle \hat{S}^2 \rangle$. Pourquoi lit-on S-SQUARED=0.750 ?
5. Que vaut le potentiel d'ionisation de Li selon Koopmans ? Comparez à la valeur expérimentale : 5.392 eV (source NIST - National Institute of Standards and Technology - <http://physics.nist.gov>). On prendra 1 au = 27.211 eV. (on se souvient parfois plus facilement que 0.5 au=13.6 eV, à cause de la 1s de H).
6. Montrez avec la partie ENERGY COMPONENTS que l'énergie absolue -7.43137 H peut se comprendre soit comme la somme de composantes à 0, 1 ou 2 électrons, soit comme la somme de l'énergie potentielle et de l'énergie cinétique.
7. Un second calcul mené sur le cation Li^+ donne les valeurs suivantes. Calculez son énergie totale (absolue), et donner le potentiel d'ionisation (PI_1) selon la réaction $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + 1e^-$ On dit que PI_1 est une énergie relative. Expliquez quel est le zéro de cette valeur.
 ONE ELECTRON ENERGY = -8.8858347026
 TWO ELECTRON ENERGY = 1.6503546786
8. La première orbitale de spin "ALPHA" est à une énergie de -2.4775 a.u. alors que la première orbitale "BETA" est à -2.4611 a.u.. L'écart s'accroît pour les orbitales 2s. Faire un schéma pour représenter ces orbitales le long d'un axe énergie. Placez des flèches pour représenter les spins des électrons sur les niveaux d'énergie.

(c). La distance Li-Li dans ce cation sera prise comme valant 2.000 Å.

(d). La lettre **S** signifie orbitale *ns* ; tandis que la lettre **L** signifie que la gaussienne est utilisée pour une orbitale *ns* et les 3 orbitales *np* (par exemple $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$)

Li.out

```
*****
*           GAMESS VERSION = 30 JUN 2019 (R1)           *
*           FROM IOWA STATE UNIVERSITY                   *
EXECUTION OF GAMESS BEGUN Thu Jun 24 09:06:08 2021
-----
BASIS OPTIONS
-----
GBASIS=N31          IGAUSS=          6          POLAR=NONE
NDFUNC=             0          NFFUNC=          0          DIFFSP=          F

THE POINT GROUP OF THE MOLECULE IS C1
THE ORDER OF THE PRINCIPAL AXIS IS      0

ATOM      ATOMIC      COORDINATES (BOHR)
CHARGE      X          Y          Z
LI          3.0      0.0000000000      0.0000000000      0.0000000000

ATOMIC BASIS SET
-----
SHELL TYPE  PRIMITIVE      EXPONENT      CONTRACTION COEFFICIENT(S)
LI
  1  S      1          642.4189150      0.002142607810
  1  S      2          96.7985153      0.016208871501
  1  S      3          22.0911212      0.077315572504
  1  S      4           6.2010702      0.245786052013
  1  S      5           1.9351177      0.470189004025
  1  S      6           0.6367358      0.345470845019

  2  L      7          2.3249184      -0.035091745735      0.008941508043
  2  L      8          0.6324304      -0.191232843103      0.141009464046
  2  L      9          0.0790534      1.083987794916      0.945363695309

  3  L     10          0.0359620      1.000000000000      1.000000000000

TOTAL NUMBER OF BASIS SET SHELLS      =      3
NUMBER OF CARTESIAN GAUSSIAN BASIS FUNCTIONS =      9
NUMBER OF ELECTRONS                    =      3
CHARGE OF MOLECULE                     =      0
SPIN MULTIPLICITY                      =      2
NUMBER OF OCCUPIED ORBITALS (ALPHA)     =      2
NUMBER OF OCCUPIED ORBITALS (BETA )     =      1
TOTAL NUMBER OF ATOMS                   =      1
THE NUCLEAR REPULSION ENERGY IS      0.0000000000
-----
UHF SCF CALCULATION
-----
ITER EX      TOTAL ENERGY      E CHANGE  DENSITY CHANGE      DIIS ERROR
  1  0      -7.4269361589      -7.4269361589      0.142203727      0.0000000000
  2  1      -7.4310411032      -0.0041049443      0.047497446      0.0000000000
  3  2      -7.4313430088      -0.0001801240      0.035291314      0.002486381
  4  3      -7.4313717945      -0.0000287857      0.003687011      0.000656321
  5  4      -7.4313723130      -0.0000005185      0.000571931      0.000169562
  6  5      -7.4313723356      -0.0000000226      0.000022292      0.000003793
  7  2      -7.4312358148      -0.0000000000      0.000000927      0.0000000000
  8  3      -7.4312358148      -0.0000000000      0.000000379      0.0000000000
-----
DENSITY CONVERGED
-----
```

FINAL UHF ENERGY IS -7.4312358148 AFTER 8 ITERATIONS

SPIN SZ = 0.500
S-SQUARED = 0.750

----- ALPHA SET -----
EIGENVECTORS

			1	2	3	4	5
			-2.4775	-0.1958	0.0373	0.0373	0.0373
			A	A	A	A	A
1	LI	1 S	0.999170	-0.184055	0.000000	-0.000000	0.000000
2	LI	1 S	0.014520	0.391826	0.000000	-0.000000	0.000000
3	LI	1 X	-0.000000	-0.000000	-0.002004	0.121300	-0.104203
4	LI	1 Y	-0.000000	-0.000000	0.159355	0.010207	0.008816
5	LI	1 Z	-0.000000	-0.000000	-0.013338	0.103721	0.120996
6	LI	1 S	-0.007086	0.647031	0.000000	-0.000000	0.000000
7	LI	1 X	-0.000000	-0.000000	-0.010868	0.657725	-0.565017
8	LI	1 Y	-0.000000	-0.000000	0.864069	0.055344	0.047805
9	LI	1 Z	-0.000000	-0.000000	-0.072320	0.562405	0.656075

----- BETA SET -----
EIGENVECTORS

			1	2	3	4	5
			-2.4611	0.0322	0.0715	0.0715	0.0715
			A	A	A	A	A
1	LI	1 S	0.998950	-0.199618	0.000000	-0.000000	-0.000000
2	LI	1 S	0.017045	-0.181887	0.000000	-0.000000	-0.000000
3	LI	1 X	-0.000000	-0.000000	0.000800	-0.074928	-0.006843
4	LI	1 Y	-0.000000	-0.000000	-0.075097	-0.000373	-0.004692
5	LI	1 Z	-0.000000	-0.000000	0.004638	0.006879	-0.074786
6	LI	1 S	-0.007968	1.180164	0.000000	-0.000000	-0.000000
7	LI	1 X	-0.000000	-0.000000	-0.011264	1.054891	0.096334
8	LI	1 Y	-0.000000	-0.000000	1.057266	0.005258	0.066053
9	LI	1 Z	-0.000000	-0.000000	-0.065298	-0.096848	1.052881

..... END OF UHF CALCULATION

ENERGY COMPONENTS

ONE ELECTRON ENERGY = -9.7270953232
TWO ELECTRON ENERGY = 2.2957229876
NUCLEAR REPULSION ENERGY = 0.0000000000

TOTAL ENERGY = -7.4313723356

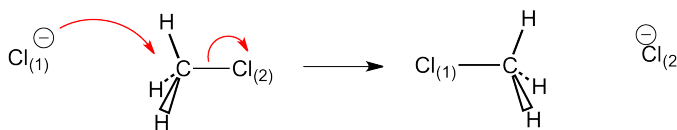
ELECTRON-ELECTRON POTENTIAL ENERGY = 2.2957229876
NUCLEUS-ELECTRON POTENTIAL ENERGY = -17.1851469469
NUCLEUS-NUCLEUS POTENTIAL ENERGY = 0.0000000000

TOTAL POTENTIAL ENERGY = -14.8894239593
TOTAL KINETIC ENERGY = 7.4580516237

STEP CPU TIME = 0.15 TOTAL CPU TIME = 0.2 (0.0 MIN)
TOTAL WALL CLOCK TIME= 0.3 SECONDS, CPU UTILIZATION IS 92.59%

Exercice 2 - Energie potentielle : S_N2

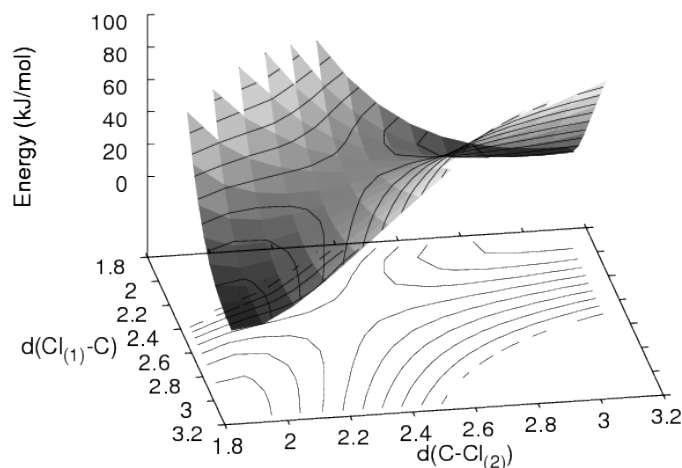
La surface d'énergie potentielle (PES) caractérisant une réaction S_N2 mettant en jeu l'anion Cl[⊖]₍₁₎ et le Chloromethane (Cl₍₂₎) est représentée ci-contre avec son mécanisme. Les distances sont en Å.



1. Situez le réactif et le produit de cette réaction sur la projection (horizontale) de la PES.
2. Comment définit-on un état de transition ?
3. Situez l'état de transition. Est-il symétrique vis-à-vis des distances C-Cl ? Quelle sont les valeurs approximatives de ces distances ?
4. On donne les énergies absolues (en H) des 3 points stationnaires du chemin, repérés par la valeur $d(\text{C}-\text{Cl}_2)$.

	$d(\text{C}-\text{Cl}_2)$	E (Hartree)
React	1.800	-1323.12345
TS	2.350	-1323.11111
Prod	3.900	-1323.12345

Calculez la barrière de la réaction décrite par ce profil, ainsi que son énergie de réaction. Sur un petit graphe, dessinez le profil réactionnel, avec comme abscisse $d(\text{C}-\text{Cl}_2)$, et comme ordonnée l'énergie relative (en kJ/mol), de sorte que les valeurs aient un sens chimique simple (barrière, énergie de réaction).



5. Même(s) question(s) pour une réaction similaire mais disymétrique

	$d(\text{C}-\text{Cl}_2)$	E (Hartree)
React	1.800	-1323.12345
TS	2.350	-1323.11111
Prod	3.900	-1323.13333

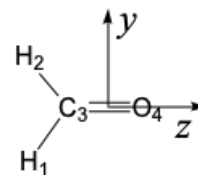
Exercice 3 - Dénombrement des termes du Hamiltonien

On considère le Hamiltonien total d'une molécule. Il contient des termes cinétiques et de potentiel, vous devez dénombrer ces termes, sans les évaluer.

1. Exemple de l'atome d'Oxygène : O
 - (a) Combien d'électrons (coeur + valence) a-t-on dans ce système ?
 - (b) Le Hamiltonien comporte des termes d'énergie potentielle traduisant les interactions entre chaque électron et chaque noyau. Donnez-en le nombre (et énumérez les).
 - (c) Le Hamiltonien comporte des termes d'énergie potentielle entre les électrons. Donnez-en le nombre (et énumérez les).

2. Exemple du Formaldéhyde : $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$

Soit la molécule de formaldéhyde en symétrie C_{2v} ; les hydrogènes (qui sont dans le plan yz) sont images l'un de l'autre par (σ_{xz}) . On notera R_{IJ} la distance entre l'atome I et l'atome J (exemple R_{34} concerne la distance entre C_3 et O_4). Le Hamiltonien total de ce système comporte une partie énergie cinétique et une partie énergie potentielle. On s'intéresse uniquement aux termes d'énergie potentielle, que l'on cherche à énumérer. On utilisera les unités atomiques (ne pas indiquer le terme en $4\pi\epsilon_0$, et utiliser des charges élémentaires plutôt que des Coulombs)).



- (a) Combien d'électrons (coeur + valence) a-t-on dans ce système ?
- (b) Enumérez les 6 termes qui composent la partie potentiel nucléaire du Hamiltonien. Indiquez ceux qui sont égaux du fait de la symétrie.
- (c) Le Hamiltonien comporte aussi des termes d'énergie potentielle entre électrons et noyaux. Donnez en le nombre (sans les énumérer). Dites combien de termes sont uniques.

TD n°2 - Fonction d'onde - Déterminant de Slater

Memo

L'équation de Schrödinger peut décrire un électron dans l'espace. En notant r_1 les 3 coordonnées de l'électron 1, on définit l'opérateur Hamiltonien de cet électron

$$H(r_1) = T(r_1) + V(r_1)$$

Il est somme d'un terme d'énergie cinétique et d'un terme d'énergie potentielle, que nous ne détaillerons pas. Vous trouverez ces détails dans la littérature. L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$H(r_1)\psi_n(r_1) = \epsilon_n \cdot \psi_n(r_1)$$

On dit que ψ_n décrit le $n^{ième}$ état propre et on lui associe l'énergie, ϵ_n . On parle de fonction propre et de valeur propre. Dans l'atome d'Hydrogène on trouve ainsi $(\psi_{1s}, \epsilon_{1s} = -13.6\text{eV})$, $(\psi_{2s}, \epsilon_{2s} = -3.4\text{eV})$, etc.

Les orbitales ne suffisent pas. On utilise des spin-orbitales, produit de cette fonction d'espace et d'une fonction de spin, utilisant une variable de spin (ω_1) que nous ne détaillerons pas. La fonction de spin indique si l'électron est de spin $\alpha(\omega_1)$ ($m_s = +\frac{1}{2}, \uparrow$) ou $\beta(\omega_1)$ ($m_s = -\frac{1}{2}, \downarrow$).

On note les spin-orbitales de spin β avec un surlignement. Ainsi, $\Phi_n(r_1, \omega_1) = \phi_n(r_1) * \alpha(\omega_1)$ et $\bar{\Phi}_n(r_1, \omega_1) = \phi_n(r_1) * \beta(\omega_1)$ ou plus simplement $\bar{\Phi}_n(1) = \phi_n(1) * \beta(1)$, car les notations font qu'il n'y a pas d'ambiguïté sur les variables)

Les fonctions d'onde décrivant plusieurs électrons, par exemple 2, doivent être antisymétriques par la permutation de 2 électrons : $\Psi(1, 2) = -\Psi(2, 1)$

La forme couramment utilisée est celle des déterminants de Slater : $\Psi(1, 2) = |\Phi_a(1) \Phi_b(2)|$

Comme on ordonne toujours les électrons, il n'y a pas d'ambiguïté à noter un tel déterminant $|\Phi_a \Phi_b|$ ou même $|a b|$

$$\begin{aligned} |a b| = \Psi(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Phi_a(1) & \Phi_b(1) \\ \Phi_a(2) & \Phi_b(2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\Phi_a(1)\Phi_b(2) - \Phi_b(1)\Phi_a(2)] \end{aligned} \quad (1)$$

ou simplement

$$|a b| = \frac{1}{\sqrt{2}} [a(1)b(2) - b(1)a(2)]$$

Questions

Exercice 4 - Fonction propre

- Soit l'opérateur de simple dérivation $D_x^1(x) = \frac{d}{dx}$ (je dérive une fois). Montrez que $f(x) = e^{(-2x)}$ est fonction propre de D_x^1 avec la valeur propre -2. Montrez aussi que $g(x) = -2x$ et $h(x) = \sin(2x)$ ne sont pas fonction propre de cet opérateur.
- Soit l'opérateur $D_x^2(x) = \frac{d^2}{dx^2}$ (je dérive deux fois). Montrez que $f(x)$ et $h(x)$ sont fonctions propres de cet opérateur, et donnez les valeurs propres associées.

Exercice 5 - Spin orbitales : configuration excitée de He

écrire les fonctions $\Psi(1, 2)$ possibles (sous forme de simples déterminants de Slater) qui peuvent décrire la configuration électronique excitée : $1s^1 2s^1$ de l'atome d'hélium. On considèrera les différentes configurations possibles à partir des schémas suivants.

$E \uparrow$	2s	\uparrow	\downarrow	\uparrow	\downarrow
	1s	\uparrow	\uparrow	\downarrow	\downarrow
		(a)	(b)	(c)	(d)

Exercice 6 - Symétrie d'échange de particules

Si les fonctions suivantes sont antisymétriques par la permutation de 2 particules $\{(1) \leftrightarrow (2)\}$, alors le montrer, et préciser, en justifiant, si l'antisymétrie porte sur la partie d'espace ou de spin.

1. $\Psi_1(1, 2) = a(1) \bar{a}(2) = a(1) a(2) \alpha(1) \beta(2)$
2. $\Psi_t(1, 2) = |\bar{a} \bar{b}|$
3. $\Psi_s(1, 2) = |a \bar{a}|$
4. $\Psi_4(1, 2) = [a(1)b(2) - b(1)a(2)] [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$

Exercice 7 - Quelques propriétés des déterminants

Soient \mathbf{a} et $\bar{\mathbf{b}}$ deux spin orbitales.

1. Montrez que $|\mathbf{a}\bar{\mathbf{b}}| = -|\bar{\mathbf{b}}\mathbf{a}|$
2. Montrez que $|\mathbf{a}\mathbf{a}| = 0$

Exercice 8 - Ré-écriture de déterminants

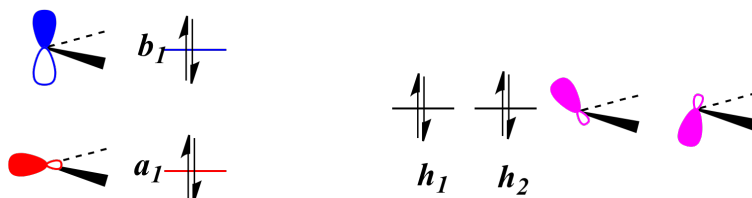
Soit $H_2 : H_a - H_b$ et la base d'OA de type 1s $\{a, b\}$ centrée sur les atomes. On construit avec cette base les orbitales σ^* et σ (liantes et anti-liantes), orthogonales, décrivant la molécule $H_a - H_b$, et dont les expressions sont

$$\begin{cases} \sigma = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{a} + \mathbf{b}) \\ \sigma^* = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{a} - \mathbf{b}) \end{cases} \quad (\text{en considérant que les orbitales } a \text{ et } b \text{ sont orthonormées})$$

1. Dessinez les orbitales σ et σ^* avec pour convention de hachurer pour les orbitales quand elles sont positives.
2. Système à 2 électrons : $\Psi_{2e} = |\sigma\bar{\sigma}|$. Dans Ψ_{2e} , remplacez σ par son expression, et faites apparaître les déterminants ioniques et covalents ($|a\bar{a}|$, $|b\bar{b}|$, $|a\bar{b}|$ et $|b\bar{a}|$). Justifiez le mot ionique.
3. Système à 3 électrons : $\Psi_{3e} = |\sigma\bar{\sigma}\sigma^*|$. Comme dans la question précédente, ré-écrivez Ψ_{3e} pour faire apparaître les déterminants $|a\bar{a}b|$ et $|abb|$.^(e) Discutez de la nature de la fonction d'onde obtenue.

Exercice 9 - Développement de déterminants - paires libres de l'eau

Montrez que l'on peut décrire indifféremment les 4 électrons des paires libres de H_2O avec des hybrides sp^3 h_1 et h_2 , ou avec des orbitales de symétrie (que l'on note a_1 et b_1 conformément au groupe de symétrie C_{2v} de la molécule).



On partira du déterminant $|h_1 \bar{h}_1 h_2 \bar{h}_2|$, et on remplacera h_1 par $h_1 = (a_1 + b_1)$ et $h_2 = (a_1 - b_1)$. On justifiera graphiquement, ces égalités (qui négligent la normalisation).^(f) Au bilan on doit montrer ici que (si on prenait en compte la normalisation des orbitales ($h_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_1 + b_1)$)) on a bien égalité des 2 descriptions, à un signe près.

$$|h_1 \bar{h}_1 h_2 \bar{h}_2| = -|a_1 \bar{a}_1 b_1 \bar{b}_1|$$

(e) . On simplifie la résolution de cette question en étudiant plutôt $-\sigma\sigma^*\bar{\sigma}$, c'est à dire en rassemblant les électrons de même spin. Et on réordonne à la fin.

(f) . On simplifie la résolution de cette question en étudiant plutôt $-|h_1 h_2 \bar{h}_1 \bar{h}_2|$, c'est à dire en rassemblant les électrons de même spin.

TD n°3 - Notation de Dirac

_____ Memo _____

Espace de Hilbert : Les fonctions d'onde appartiennent à un espace vectoriel, "de Hilbert" \mathcal{E}_H .

C'est un espace vectoriel sur \mathbb{C} muni d'un produit scalaire hermitien : à toute fonction d'onde, on fait correspondre un "ket" de \mathcal{E}_H , et l'on écrit pour une orbitale (cas mono électronique) :

$$\phi(1) \leftrightarrow |\phi(1)\rangle = \text{"ket"}$$

L'action d'un opérateur sur un ket donne ket : pour l'hamiltonien monoélectronique $h(1)$

$$h(1) |\phi_n(1)\rangle = \epsilon_n |\phi_n(1)\rangle = |\epsilon_n \cdot \phi_n(1)\rangle \quad (2)$$

A tout ket $|\psi\rangle$ de \mathcal{E}_H , correspond un vecteur "bra" $\langle\psi|$ de \mathcal{E}_H^* , conjugué hermitique de $|\psi\rangle$

$$\begin{array}{cc} \text{Ket} & \text{Bra} \\ |\phi\rangle & \longleftrightarrow \langle\phi| \end{array}$$

L'action du "bra" $\langle\chi|$ sur un "ket" $|\phi\rangle$ est le produit scalaire de $|\phi\rangle$ par $|\chi\rangle$ et correspond à l'intégrale sur tout l'espace (S) suivante :

$$\langle\chi|\phi\rangle = \langle\chi(1)|\phi(1)\rangle = \int_S \chi^*(1)\phi(1).d1 \quad (\text{cas mono électronique})$$

Ce produit scalaire est

- i) hermitien : $(\langle\chi|\phi\rangle)^* = \langle\phi|\chi\rangle$
- ii) linéaire "à droite" : $\langle\chi|\lambda\phi_1 + \mu\phi_2\rangle = \lambda\langle\chi|\phi_1\rangle + \mu\langle\chi|\phi_2\rangle, \quad \forall(\lambda, \mu) \in \mathbb{C}^2$
- iii) antilinéaire "à gauche" : $\langle\lambda\chi_1 + \mu\chi_2|\phi\rangle = \lambda^*\langle\chi_1|\phi\rangle + \mu^*\langle\chi_2|\phi\rangle$
- iv) défini positif : $\langle\phi|\phi\rangle \rightarrow \text{réel} > 0$

Remarques :

- Orthogonalité : ψ_1 et ψ_2 sont deux vecteurs d'état orthogonaux $\Leftrightarrow \langle\psi_2|\psi_1\rangle = 0$
- Norme : la norme d'un vecteur d'état $|\psi\rangle$ est : $N = \sqrt{\langle\psi|\psi\rangle}$
- $\sqrt{\langle\psi|\psi\rangle} = 0 \Leftrightarrow |\psi\rangle \equiv 0$
- Poly électronique : les vecteurs d'état peuvent être des fonctions d'onde poly électroniques. La notation de Dirac s'étend naturellement à ces cas.

_____ Questions _____

Exercice 10 - Les fonctions propres de l'hamiltonien $h(1)$ sont orthogonales

Avec la notation de Dirac, en posant les deux équations de Schrödinger à 1 électron appropriées (Equ. 2), montrez avec l'hermiticité du produit scalaire que si $\phi_a(1)$ et $\phi_b(1)$ sont deux fonctions propre non dégénérées de l'hamiltonien $h(1)$, alors elles sont orthogonales. ^(a)

Exercice 11 - Fonctions propre dégénérées de l'hamiltonien $h(1)$

Montrez que si $\phi_a(1)$ et $\phi_b(1)$ sont des fonctions propre dégénérées de l'hamiltonien $h(1)$, alors $\phi_k = c_a\phi_a + c_b\phi_b$ est aussi fonction propre de l'hamiltonien $h(1)$, avec la même valeur propre, et cela quelque soient c_a et c_b . On pourra prendre c_a et c_b réels.

Exercice 12 - Projection

On considère la base d'orbitales orthonormée $\{|\chi_a\rangle, |\chi_b\rangle, |\chi_c\rangle\}$, et l'orbitale $|\phi\rangle = c_a|\chi_a\rangle + c_b|\chi_b\rangle + c_c|\chi_c\rangle$ à coefficients réels. Avec la notation de Dirac, montrez que $c_a = \langle\chi_a|\phi\rangle$.

(a). Pour cela, on multiplie à gauche l'équation aux valeurs propres de ϕ_a par $\langle\phi_b|$. On fera de même avec $\langle\phi_a|$ pour l'équation qui concerne $\phi_b(1)$

TD n°4 - Opérateurs mono-électroniques

Memo

Un opérateur mono électronique n'agit que sur l'électron qui le concerne. Ici pour l'électron 2 :

$$\begin{aligned} h(2) [\phi_a(1) \cdot \phi_b(2)] &= \phi_a(1) \cdot h(2) [\phi_b(2)] \\ &= \epsilon_b [\phi_a(1) \cdot \phi_b(2)] \end{aligned} \quad (3)$$

Fonction propre de spin : L'opérateur de spin d'un électron s'écrit $s(i) = s_x(i) + s_y(i) + s_z(i)$. Il n'agit que sur l'électron (i) . La projection du spin sur l'axe z est privilégiée, elle donne la valeur propre $m_s(i)$. Les fonctions $\alpha(1)$ et $\beta(1)$ sont fonctions propres de l'opérateur $s_z(1)$ avec les valeurs propres $\pm \frac{1}{2}$: $^{(b)} s_z(1) |\bar{\phi}_b(1)\rangle = -\frac{1}{2} \bar{\phi}_b(1)$ $^{(c)}$ Ainsi, l'opérateur de spin $s_z(i)$ permet de "voir" la valeur de la projection sur l'axe z du moment de spin de l'électron (i) d'une fonction d'onde poly électronique :

$$\begin{aligned} s_z(1) [\phi_a(1) \cdot \bar{\phi}_b(2)] &= +\frac{1}{2} [\phi_a(1) \cdot \bar{\phi}_b(2)] \\ s_z(2) [\phi_a(1) \cdot \bar{\phi}_b(2)] &= -\frac{1}{2} [\phi_a(1) \cdot \bar{\phi}_b(2)] \end{aligned} \quad (4)$$

L'opérateur mono électronique s^2 est également important. Il est défini par $s^2(1) = s(1) \cdot s(1)$, et a pour valeur propre $s(s+1)$. A partir de la valeur propre de $s^2(i)$, on obtient la valeur de s , qui peut donner la multiplicité de spin $(2s+1)$. Cette grandeur est intéressante pour les systèmes polyélectroniques. Les différents opérateurs mono-électroniques s'ajoutent alors et on utilise des majuscules (voir plus bas).

Les relations de commutation suivantes sont valables pour les opérateurs mono ou poly électroniques :

$$\begin{aligned} [s_x, s_y] &= s_x s_y - s_y s_x = i\hbar s_z \\ [s_y, s_z] &= s_y s_z - s_z s_y = i\hbar s_x \\ [s_z, s_x] &= s_z s_x - s_x s_z = i\hbar s_y \end{aligned} \quad (5)$$

Questions

Exercice 13 - Action de $H_{mono}(1, 2) = h(1) + h(2)$ sur $\Psi(1, 2)$

Soient a et b deux fonctions propres d'un hamiltonien monoélectronique $h(1)$ avec pour valeurs propres ϵ_a et ϵ_b .

- Montrez que si $\Psi(1, 2) = a(1) \cdot b(2)$, (produit de Hartree) alors $\Psi(1, 2)$ est fonction propre de $H_{mono}(1, 2)$ avec la valeur propre $\epsilon_a + \epsilon_b$. On dit aussi que l'énergie de $\Psi(1, 2)$ est la somme des énergies des électrons.

$$H_{mono}(1, 2) \Psi(1, 2) = (\epsilon_a + \epsilon_b) \Psi(1, 2) \quad (6)$$

- Avec le même hamiltonien $H_{mono}(1, 2)$, quelle est l'énergie du déterminant de Slater $|a b\rangle$?

$$|a b\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [a(1) \cdot b(2) - b(1) \cdot a(2)]$$

Exercice 14 - Opérateurs de Spin échelle

On définit les opérateurs mono-électronique "échelle" $s_+(i)$ et $s_-(i)$. par leur action sur la fonction de spin de l'électron i :

$$\begin{aligned} s_+(1) |\alpha(1)\rangle &= 0 \\ s_+(1) |\beta(1)\rangle &= \alpha(1) \\ s_-(1) |\alpha(1)\rangle &= \beta(1) \\ s_-(1) |\beta(1)\rangle &= 0 \end{aligned} \quad (7)$$

On retiendra que l'opérateur s_+ bascule vers le haut un spin $-\frac{1}{2}$ et annule les spin qui sont déjà "up". De même $s_- |\uparrow\rangle = |\downarrow\rangle$ Lorsque la fonction d'onde est poly-électronique, on prend la somme des opérateurs mono-électroniques $S_+(1, 2, 3) = s_+(1) + s_+(2) + s_+(3)$. De même pour S_- .

- Appliquez $S_+(1, 2, 3)$ à $\Psi(1, 2, 3) = \phi_a(1) \phi_b(2) \bar{\phi}_a(3)$ et montrez qu'on obtient $\phi_a(1) \phi_b(2) \phi_a(3)$.

(b). Un facteur \hbar apparaît, mais en unité atomiques on pose $\hbar = 1$.

(c). $s_z(1) |\bar{\phi}_b(1)\rangle = s_z(1) |\phi_b(1) \cdot \beta(1)\rangle = \phi_b(1) \cdot s_z(1) |\beta(1)\rangle = \phi_b(1) (-\frac{1}{2}) |\beta(1)\rangle = -\frac{1}{2} |\phi_b(1) \beta(1)\rangle = -\frac{1}{2} |\bar{\phi}_b(1)\rangle$

2. Appliquez $S_+(1, 2)$ à $\Psi(1, 2) = |a\bar{b}|$ et montrez qu'on obtient $|a\bar{b}|$.
3. Appliquez $(S_-(1, 2).S_+(1, 2))$ à $\Psi(1, 2) = |a\bar{b}|$

Exercice 15 - Opérateurs de Spin $\hat{s}_z(i)$

Le spin $s = \frac{1}{2}$ d'un électron, par exemple l'électron (1), correspond à 2 valeurs de $m_s(1) = +\frac{1}{2}$, et $m_s(1) = -\frac{1}{2}$. En effet, on note $m_s(1)$ la valeur propre de $\hat{s}_z(1)$, opérateur projection du spin de l'électron (1) sur l'axe z , et on note $|s\ m_s\rangle$ ces fonctions de spin : $\alpha(1) = |\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\rangle$ et $\beta(1) = |\frac{1}{2}\ -\frac{1}{2}\rangle$.

1. Rappeler les équations aux valeurs propres que vérifient les opérateurs $\hat{s}^2(1)$ et $\hat{s}_z(1)$.^(a)
2. Les deux opérateurs suivants, appelés opérateurs "échelle" se définissent selon :

$$\hat{s}_+(1) = \hat{s}_x(1) + i\hat{s}_y(1) \quad \text{et} \quad \hat{s}_-(1) = \hat{s}_x(1) - i\hat{s}_y(1)$$

Montrer que l'opérateur $\hat{s}^2 = \hat{s}_x^2 + \hat{s}_y^2 + \hat{s}_z^2$ peut s'écrire : $\hat{s}^2 = \frac{1}{2}(\hat{s}_+\hat{s}_- + \hat{s}_-\hat{s}_+) + \hat{s}_z^2$

3. Ces opérateurs agissent sur des fonctions $|s\ m_s\rangle$ selon :

$$\hat{s}_+ |s\ m_s\rangle = \sqrt{s(s+1) - m_s(m_s+1)} |s\ m_s+1\rangle \quad ; \quad \hat{s}_- |s\ m_s\rangle = \sqrt{s(s+1) - m_s(m_s-1)} |s\ m_s-1\rangle$$

Déterminer l'action de \hat{s}_+ , \hat{s}_- , \hat{s}_x et \hat{s}_y sur les fonctions $\alpha(1)$ et $\beta(1)$.

4. En déduire la matrice représentative de \hat{s}_z dans la base $(\alpha(1)$ et $\beta(1))$.
5. Supplémentaire : Donnez les matrices représentatives de \hat{s}_x et \hat{s}_y dans la même base.

Exercice 16 - Opérateurs sur des fonctions poly-électroniques - cas de \hat{S}^2

Les opérateurs poly-électroniques se notent en majuscule : $\hat{S}_+(1, 2, \dots, N)$, $\hat{S}_-(1, 2, \dots, N)$ et $\hat{S}_z(1, 2, \dots, N)$. Ces 3 opérateurs agissent sur chaque électron, à tour de rôle. On peut écrire $\hat{S}_+(1, 2, \dots, N) = \sum_{i=1}^N \hat{s}_+(i)$, de même pour $\hat{S}_-(1, 2, \dots, N)$ et pour $\hat{S}_z(1, 2, \dots, N)$.

Par exemple :

$$\begin{aligned} \rightarrow \hat{S}_+(1, 2, 3)|a\bar{b}\bar{c}| &= 0 + |a\bar{b}\bar{c}| + |a\bar{b}\bar{c}| \\ \rightarrow \hat{S}_z(1, 2, 3)|a\bar{b}\bar{c}| &= (+\frac{1}{2})|a\bar{b}\bar{c}| + (-\frac{1}{2})|a\bar{b}\bar{c}| + (-\frac{1}{2})|a\bar{b}\bar{c}| = -\frac{1}{2}|a\bar{b}\bar{c}| \end{aligned}$$

Pour les carrés des opérateurs poly-électroniques comme $\hat{S}^2(1, 2, 3)$ ou $\hat{S}_z^2(1, 2, 3)$ on ne peut pas procéder exactement pareil. On utilise les opérateurs poly-électroniques \hat{S}_+ , \hat{S}_- , et \hat{S}_z que l'on a pu définir pour écrire :

$$\begin{aligned} \hat{S}_z^2 &= \hat{S}_z\hat{S}_z \\ \hat{S}^2 &= \frac{1}{2}(\hat{S}_+\hat{S}_- + \hat{S}_-\hat{S}_+) + \hat{S}_z\hat{S}_z. \end{aligned}$$

1. Montrez que $|a\bar{b}|$ est fonction propre de \hat{S}^2 et donnez la valeur propre associée. En déduire la valeur de S ainsi que la multiplicité de spin.
2. Montrez que $|a\bar{b}|$ n'est pas fonction propre de \hat{S}^2 .
3. Donnez la valeur propre de \hat{S}^2 pour $\Psi_S = N[|a\bar{b}| + |b\bar{a}|]$. En déduire la valeur de S ainsi que la multiplicité de spin.
4. Donnez la valeur propre de \hat{S}^2 pour $\Psi_T = N[|a\bar{b}| - |b\bar{a}|]$. En déduire la valeur de S ainsi que la multiplicité de spin.
5. Montrez que la valeur propre de \hat{S}^2 pour le déterminant $|abc|$ est $\frac{15}{4}$

(a). Le $\hat{\cdot}$ de \hat{s} est utilisé pour bien montrer qu'il s'agit d'un opérateur, il n'est pas obligatoire.

TD n°5 - Energie

Memo

- $\frac{\hat{1}}{r_{12}}$: L'Hamiltonien monoélectronique est enrichi du terme **biélectronique** : $\hat{\mathcal{H}} = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \frac{\hat{1}}{r_{12}}$ ce qui fait apparaître de nouveaux termes appelés intégrales de Coulomb J_{ab} et d'échange K_{ab} .

J_{ab} se montre bien avec un produit de Hartree $\Psi(1, 2) = a(1).b(2)$: $\langle a(1)b(2) | \hat{\mathcal{H}} | a(1)b(2) \rangle = h_{aa} + h_{bb} + J_{ab}$

car $\langle \Psi(1, 2) | \hat{\mathcal{H}} | \Psi(1, 2) \rangle = \langle a(1).b(2) | \hat{h}(1) | a(1).b(2) \rangle + \langle a(1).b(2) | \hat{h}(2) | a(1).b(2) \rangle + \langle a(1).b(2) | \frac{\hat{1}}{r_{12}} | a(1).b(2) \rangle$

- L'opérateur monoélectronique $\hat{h}(i)$ ne s'applique que sur "son" électron (1) ou (2), on écrit par exemple $\langle a(1).b(2) | \hat{h}(1) | a(1).b(2) \rangle = \underbrace{\langle a(1) | \hat{h}(1) | a(1) \rangle}_{h_{aa}} \underbrace{\langle b(2) | b(2) \rangle}_1 = h_{aa}$
- $\langle a(1).b(2) | \hat{h}(2) | a(1).b(2) \rangle = \langle a(1) | a(1) \rangle \langle b(2) | \hat{h}(2) | b(2) \rangle = h_{bb}$
- Le terme biélectronique ne se développe pas. Il se note : $J_{ab} = \langle a(1).b(2) | \frac{\hat{1}}{r_{12}} | a(1).b(2) \rangle$

- Energie d'un déterminant D à n^{el} électrons : $\langle D | \hat{\mathcal{H}} | D \rangle = \sum_a^N \left(h_{aa} + \sum_{b>a}^{n^{el}} J_{ab} - K_{ab} \right)$

1. Avec $N=2$ $\Psi(1, 2) = |a b\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[a(1).b(2) - b(1).a(2)]$: $\langle ab | \hat{\mathcal{H}} | ab \rangle = h_{aa} + h_{bb} + J_{ab} - K_{ab}$

Explications : $\langle \Psi(1, 2) | \hat{\mathcal{H}} | \Psi(1, 2) \rangle = \frac{1}{2} \{ \langle a(1).b(2) | \hat{\mathcal{H}} | a(1).b(2) \rangle - \langle a(1).b(2) | \hat{\mathcal{H}} | b(1).a(2) \rangle - \langle b(1).a(2) | \hat{\mathcal{H}} | a(1).b(2) \rangle + \langle b(1).a(2) | \hat{\mathcal{H}} | b(1).a(2) \rangle \}$
 $= \frac{1}{2} \{ h_{aa} + h_{bb} + J_{ab} - A - B + h_{bb} + h_{aa} + J_{ba} \}$

Si les orbitales a et b sont orthogonales on a $\langle b(2) | a(2) \rangle = 0$, et on a $A = K_{ab}$ et $B = K_{ba} (= K_{ab})^{(b)}$

$$A = \underbrace{\langle a(1).b(2) | \hat{h}(1) | b(1).a(2) \rangle}_0 + \underbrace{\langle a(1).b(2) | \hat{h}(2) | b(1).a(2) \rangle}_0 + \langle a(1).b(2) | \frac{\hat{1}}{r_{12}} | b(1).a(2) \rangle = K_{ab}$$

On somme sur les électrons en évitant le double comptage (les électrons sont toujours ordonnés).

2. Notation : ^(c) On note pour des *spin-orbitales* $\langle ab | cd \rangle = \left\langle ab \left| \frac{1}{r_{12}} \right| cd \right\rangle = \int a^*(\mathbf{x}_1) b^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} c(\mathbf{x}_1) d(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2$

La variable \mathbf{x}_i contient la variable d'espace et de spin de l'électron i : $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, \omega_i)$.

Remarque dans la notation $\langle ab | cd \rangle$, l'opérateur n'est pas apparent

Ainsi $J_{ab} = \langle ab | ab \rangle$ et $K_{ab} = \langle ab | ba \rangle$.

- $J_{ab} = J_{a\bar{b}} = J_{\bar{a}b} = J_{\bar{a}\bar{b}} = J_{ba} = J_{\bar{b}a} = J_{b\bar{a}} = J_{\bar{b}\bar{a}}$
- $K_{ab} = K_{\bar{a}\bar{b}} = K_{ba} = K_{\bar{b}\bar{a}}$
- Les orbitales de spins contraires annulent l'intégrale K : $K_{a\bar{b}} = K_{\bar{a}b} = K_{\bar{b}a} = K_{b\bar{a}} = 0$

3. Exemple : Ainsi en mettant 0 pour les $K_{i\bar{j}}$, on a $E(|a\bar{a}b\rangle) = \underbrace{(h_{aa} + J_{a\bar{a}} - 0 + J_{ab} - K_{ab})}_{\text{pour } a} + \underbrace{(h_{\bar{a}\bar{a}} + J_{\bar{a}b} - 0)}_{\text{pour } \bar{a}} + \underbrace{h_{bb}}_{\text{pour } b}$

- Energie d'une spin-orbitale $\epsilon_a = \langle a | h | a \rangle + \sum_k^{n_{el}} \langle ak | ak \rangle - \langle ak | ka \rangle = h_{aa} + \sum_k^{n_{el}} (J_{ak} - K_{ak})$

→ **Auto-répulsion**, ou **self-interaction** : Dans la somme ci-dessus, k peut prendre la valeur a . On inclue un terme d'interaction étrange, de l'électron a avec lui même. Mais ce terme $J_{aa} - K_{aa} = 0$ car $J_{aa} = \langle aa | aa \rangle = K_{aa}$. Grâce au terme d'échange, l'électron a n'interagit pas avec lui même. Ouf!

→ On note que $\sum_a^{n_{el}} \epsilon_a \neq \langle D | \hat{\mathcal{H}} | D \rangle$. La somme des énergies des spin-orbitales occupées ne correspond pas à l'énergie d'un déterminant.

(b). A noter que $J_{ba} = J_{ab}$

(c). Attention, il existe différentes notations selon qu'on parle d'orbitales ou de spin orbitales, et leur ordre. Voir le Szabo "Modern Quantum Chemistry" Chap. 2.3.2 (p68 dans l'édition 1996).

Exercice 17 - Ionisation, Koopmaans

Soit le système à 4 électrons $\Psi_{neutre}(1, 2, 3, 4) = |a\bar{a}b\bar{b}|$.

1. Donnez l'énergie de ce déterminant en fonction des intégrales (mono- et bi-) électroniques.
2. Donnez l'énergie de l'orbitale \bar{b} en fonction de h_{bb} et des intégrales biélectroniques.
3. On arrache un électron. On obtient le déterminant $\Psi_{cation}(1, 2, 3) = |a\bar{a}b|$. Donnez son énergie.
4. Dédurre de cet exercice que le potentiel d'ionisation peut être calculé de deux façons, et qu'elles donnent le même résultat.

Exercice 18 - Règle de Hund pour singulet et triplet

Soient deux orbitales dégénérées $\{a, b\}$ et 2 électrons. Une des règles de Hund prédit que la configuration triplet a une énergie plus basse que le singulet correspondant (règle du spin maximum). Les configurations concernées sont représentées ci-dessous (Figure 1) et s'écrivent avec les déterminants de Slater : $\Psi_{Triplet} = |ab|$ et $\Psi_{Singulet} = \frac{1}{\sqrt{2}}[|a\bar{b}| - |\bar{a}b|]$

On appelle $E_{Triplet}$ et $E_{Singulet}$ les valeurs moyennes des énergies de ces états. On suppose dans la suite que les orbitales a et b sont communes aux 2 états.

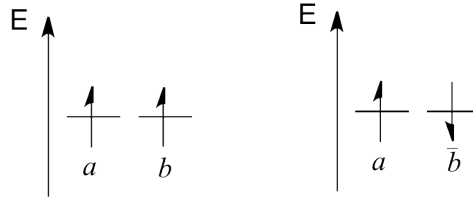


FIGURE 1 – Représentation du triplet (à gauche) et d'un déterminant du singulet (à droite).

1. Avec les règles de Slater, montrez que la différence d'énergie $\Delta E_{ST} = E_{Triplet} - E_{Singulet}$ est conforme à la règle de Hund et qu'elle vaut $\Delta E_{ST} = -2 \langle ab|ba \rangle = -2K_{ab}$.
2. Il existe 2 autres états singulets, lesquels ?
3. Si l'une des orbitales est stabilisée (a par exemple) alors l'état fondamental est singulet. Ecrire la fonction d'onde de cet état.

Règles de Slater - extrait utile -

Les termes croisés sont bien connus : $\langle D|D \rangle = 1$ et $\langle D|\hat{H}|D \rangle = \sum_a^N \left(h_{aa} + \sum_{b>a}^N J_{ab} - K_{ab} \right)$. Mais que faire quand on a 2 déterminants différents (notés $|D_1\rangle$ et $|D_2\rangle$) ? Les règles de Slater définissent ces calculs. On commence par placer $|D_1\rangle$ et $|D_2\rangle$ en coïncidence maximale : Si $|D_1\rangle = |a\bar{b}\mathbf{cd}|$ et $|D_2\rangle = |\mathbf{c}r\mathbf{s}d|$, on réordonne $|D_2\rangle$ en faisant une permutation de spin-orbitale : $|D_2\rangle = -|sr\mathbf{cd}|$, et on compte par combien de spin-orbitales $|D_1\rangle$ diffère de $|D_2\rangle$ (ici 2 orbitales $a \neq s$ et $b \neq r$).^(e)

Si $|D_1\rangle$ et $|D_2\rangle$ diffèrent

- par 1 spin-orbitale $m \neq p$: $|D_1\rangle = |\dots m \dots\rangle$ et $|D_2\rangle = |\dots p \dots\rangle$
 - $\langle D_1|D_2 \rangle = 0$
 - $\langle D_1|\mathcal{H}|D_2 \rangle = h_{mp} + \sum_a^N \langle ma|pa \rangle - \langle ma|ap \rangle$
- par 2 spin-orbitales $m \neq p$ et $n \neq q$: $|D_1\rangle = |\dots mn \dots\rangle$ et $|D_2\rangle = |\dots pq \dots\rangle$
 - $\langle D_1|D_2 \rangle = 0$
 - $\langle D_1|\mathcal{H}|D_2 \rangle = \langle mn|pq \rangle - \langle mn|qp \rangle$

(e) . on pourrait utiliser indifféremment $|D_2\rangle = +|rs\mathbf{cd}|$, l'important est de viser le maximum de coïncidence pour les orbitales communes aux 2 déterminants (ici, c et d).

Exercice 19 - Intégration sur le spin

Convention : On note $\bar{a}(\mathbf{x}_1)$ la spin-orbitale $\bar{a}(\mathbf{x}_1) = a(\mathbf{r}_1) \times \beta(\omega_1)$, et $a(\mathbf{x}_1) = a(\mathbf{r}_1) \times \alpha(\omega_1)$

On note $\langle ab|cd \rangle = \left\langle ab \left| \frac{1}{r_{12}} \right| cd \right\rangle = \int a^*(\mathbf{x}_1) b^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} c(\mathbf{x}_1) d(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2$

En séparant l'intégration sur les variables d'espace (\mathbf{r}_i) de celle sur les variables de spin (ω_i) de chaque électron (i), montrez que :

1. $J_{a\bar{b}} = \langle a\bar{b}|a\bar{b} \rangle = \langle ab|ab \rangle = J_{ab}$
2. $K_{a\bar{b}} = \langle a\bar{b}|\bar{b}a \rangle = 0$
3. $K_{aa} = J_{aa}$

Exercice 20 - Energie d'un atome : Li

1. Donnez la configuration électronique de l'état fondamental du Lithium.
2. Ecrire le déterminant (de Slater) correspondant.
3. Donnez l'expression de l'énergie de cette configuration électronique en fonction des intégrales mono et bi-électroniques h_{ii} , J_{ii} , J_{ij} , K_{ij} .