Cours 3

Reprise Cours 2

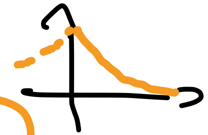
- Hamiltonien $\hat{H} = T_{e^-} (+ T_N) + V_{eN} + V_{ee}$
- coordonnées atomes : d, A, D
- Spin orbitale

$$\bar{a}(1) = a(r_1) \times \beta(\omega_1)$$

$$\langle \alpha(\omega_1) | \alpha(\omega_1) \rangle = 1$$

$$\langle \alpha(\omega_1) | \beta(\omega_1) \rangle = 0$$

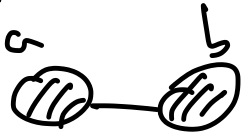
- Bases d'OA

Slater 

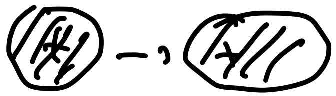
e^{-r}

gaussiennes 

$g_i(r) = e^{-d_i r^2}$

$\sigma(1)$ 

$|\sigma(1)\rangle = c_1 |a(1)\rangle + c_2 |b(1)\rangle$



ds base $\{a, b\}$ $\sigma \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$

OA

$$a(r) = \left[c_1 g_1(r) + c_2 g_2(r) \right] + c_3 g_3(r) + \cdots$$

bloquer contraction de 2 g.

$G_1(r) = c_1 g_1(r) + c_2 g_2(r)$

$G_2(r)$

$$a_1(r) = C_1 G_1(r) + C_2 G_2(r)$$

$3G \to 2\text{-}1G$

$\to 6\text{-}31G$

$6\text{-}311{+}{+}G(2df, p)$

$\boxed{\text{Chap 1}}$ Fonction d'onde ; déterminant de Slater

I Déterminant de Slater

1) Vocabulaire

configuration électronique : $1s^2\,2s^1$

Produit de Hartree $\Psi_{PH}(1,2,3) = 1s(1) \times \overline{1s}(2) \times 2s(3)$

→ mais e^- "fermions" ⇒ antisym. f.o.

$\Psi_{PH}(1,3,2) = 1s(1) \times \overline{1s}(3) \times 2s(2)$

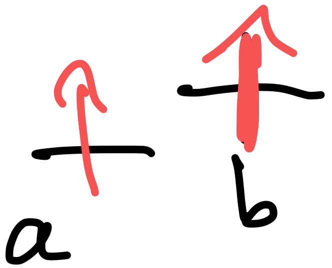
$\neq \cancel{-}\Psi_{PH}(1,2,3)$ ⟸ erreur corrigée.

$\boxed{1s\,2s\,\overline{1s} \neq 1s\,\overline{1s}\,2s}$

déterminant de Slater sont antisym.

$\Psi(1,2) = |a \;\; b|$

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(a(1)\,b(2) - b(1)\,a(2) \right)$$



$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} a(1) & b(1) \\ a(2) & b(2) \end{vmatrix}$$

$$\Psi(1,2) = \begin{vmatrix} a(1) & b(2) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a & b \end{vmatrix}$$

le $1/\sqrt{2}$ est implicite.

plus général, à N e^- $\longrightarrow$ $1/\sqrt{N!}$

normalisation du déterminant

$|a\ b|$ est antisym pour l'échange

On développe le déterminant

$$\Psi_{(1,2)} = |a\ b| = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(a(1)\,b(2) - b(1)\,a(2)\right)$$

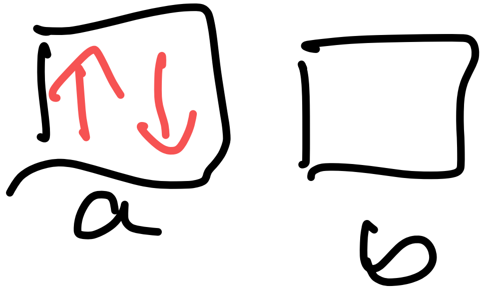
$$\Psi_{(2,1)} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(a(2)\,b(1) - \underbrace{b(2)\,a(1)}_{a(1)\,b(2)}\right)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \times \left(-a(1)\,b(2) + b(1)\,a(2)\right)$$

$$= -\frac{1}{\sqrt{2}}\left(a(1)\,b(2) - b(1)\,a(2)\right)$$

$$= -\Psi(1,2)$$

e) Propriétés.



* $|a b| = -|b a|$

$|a \bar{a} b \bar{b}| = -|a b \bar{a} \bar{b}|$

* $|a a| = 0$ ← Pauli (exclusion)

$|a a b \bar{b}| = 0$.

<u>Exg</u>

1. $\Psi(1,2) = a(1)\,\bar{a}(2) = a(1)\alpha(1)\,a(2)\beta(2)$

$\Psi(2,1) = \underline{a(2)\,\bar{a}(1)} \neq -\Psi(1,2)$

$\neq \Psi(1,2)$

2. $\Psi_c(1,2) = |a \bar{b}|$

$$\psi_t(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\bar{a}(1)\,\bar{b}(2) - \bar{b}(1)\,\bar{a}(2)\right)$$

$$\psi_t(2,1) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\bar{a}(2)\,\bar{b}(1) - \bar{b}(2)\,\bar{a}(1)\right]$$

$$= -\psi_t(1,2)$$

$$\psi_t(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[a(1)\,\underline{\beta(1)}\,b(2)\,\underline{\beta(2)} - b(1)\,\underline{\beta(1)}\,a(2)\,\underline{\beta(2)}\right]$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\underbrace{a(1)b(2) - b(1)a(2)}_{\text{antiSym.}}\right]\underbrace{\beta(1)\beta(2)}_{\text{Sym}}$$

3. $\Psi_S = |a\bar{a}| = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(a(1)\bar{a}(2) - \bar{a}(1)a(2)\right)$

$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\underbrace{a(1)}\alpha(1)\underbrace{a(2)}\beta(2) - \underbrace{a(1)}\beta(1)\underbrace{a(2)}\alpha(2)\right)$

$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[a(1)a(2)\right]\left[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\right]$

sym.

4. $\Psi_G(1,2) = \left[\text{Antisym espace}\right]\left[\text{Antisym Spin}\right]$

II Applications ; usages

Ex 11 $\quad \sigma = \frac{1}{\sqrt{2}}(a+b)$

$$|\sigma\bar{\sigma}| = \left| \frac{1}{\sqrt{2}}(a+b)\ \overline{\frac{1}{\sqrt{2}}(a+b)} \right| = \frac{1}{\sqrt{2}} \times \frac{1}{\sqrt{2}} \left| \underset{(1)}{(a+b)}\ \underset{(2)}{(\bar{a}+\bar{b})} \right|$$

On developpe le déterminant sur les orbitales atomiques

$$= \frac{1}{2} \left| a\bar{a} + a\bar{b} + b\bar{a} + b\bar{b} \right|$$

$$= \frac{1}{2} \left(|a\bar{a}| + |a\bar{b}| + |b\bar{a}| + |b\bar{b}| \right)$$

défaut de $|\sigma\bar{\sigma}|$

$$= \frac{1}{2} \left(|a\bar{a}| + |b\bar{b}| \right) + \frac{1}{2} \left(|a\bar{b}| + |b\bar{a}| \right)$$

50% ionique $\qquad$ 50% covalent.

au lieu de $\simeq 20\%$ $\qquad \simeq 80\%$ $\qquad$ (dissociation 100% cov)

E12 à faire paires libres de H_2O

$$|h_1 \bar{h}_1 h_2 \bar{h}_2| = -|h_1 h_2 \bar{h}_1 \bar{h}_2|$$

(permet, avec Pauli de simplifier le développement sur les OA.)