



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 un bref mémo et quelques exercices pour mieux se préparer à la chimie théorique.

Pour beaucoup d'étudiants, ce qui est présenté ici correspond à des révisions. Pour ceux là, allez chercher les renseignements manquant dans vos archives. Pour les autres, les livres spécialisés vous aideront.

- **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)
- **"Quantum Chemistry"** Ira N. Levine, Prentice Hall Inc (1991),
- **"Introd^{ion} à la chimie quantique - Cours & exercices corrigés"**, C. Leforestier, ed. Dunod (2005).
- 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.

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, à peu près au rythme de ce qui est fait en cours.

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

Exercice 1 - Préparation au TP

Voici un fichier de commande pour le logiciel GAMESS **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 $END

$DATA

      C1
Li      3.0      0.00000      0.00000      0.00000
$END
```

Dans la suite vous trouverez un extrait de son fichier de sortie (Li.out). Vous devez trouver dans ces fichiers, et avec vos connaissances de base, les réponses aux questions suivantes.

1. Pourquoi la multiplicité est-elle de 2 pour cet atome ?
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^+ ? ^(a)
3. 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. Que vaudraient ce chiffre si on calculait C_2H_4 ? C_6H_{12} ? (H ne contient pas d'orbitales p sur sa valence) ^(b)
4. Ce n'est pas écrit dans le fichier de sortie, mais il y a 22 gaussiennes "primitives". Expliquez ce chiffre.
5. Que signifient les sigles "SCF" et "UHF" ?
6. Combien de cycles d'itérations ont été nécessaires pour trouver l'énergie de Li ?
7. Combien d'énergie a été gagnée entre la première et la dernière itération ? Donnez la réponse en a.u. (Hartree) et en kJ.mol^{-1} . On prendra $1 \text{ a.u.} = 2625.50 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
8. S-SQUARED fait référence à la valeur moyenne $\langle \hat{S}^2 \rangle$. Pourquoi lit-on S-SQUARED=0.750 ?
9. 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 $1 \text{ au} = 27.211 \text{ eV}$. (on se souvient parfois plus facilement que $0.5 \text{ au} = 13.6 \text{ eV}$, à cause de la 1s de H).
10. 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.

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

(b). 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
-----
NUCLEAR ENERGY =      0.0000000000
MAXIT =200      NPUNCH= 2      MULT= 2
DENSITY MATRIX CONV= 1.00E-05

ITER EX      TOTAL ENERGY      E CHANGE  DENSITY CHANGE  DIIS ERROR
  1  0      -7.4269361589      -7.4269361589  0.142203727  0.000000000
  2  1      -7.4310411032      -0.0041049443  0.047497446  0.000000000
  3  2      -7.4312091929      -0.0001680897  0.018634982  0.000000000
  4  3      -7.4312311670      -0.0000219742  0.007740756  0.000000000
  5  0      -7.4312349792      -0.0000038122  0.005673541  0.000000000
  6  1      -7.4312358148      -0.0000008355  0.000002616  0.000000000
```

```

7 2      -7.4312358148   -0.0000000000   0.000000927   0.000000000
8 3      -7.4312358148   -0.0000000000   0.000000379   0.000000000

-----
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

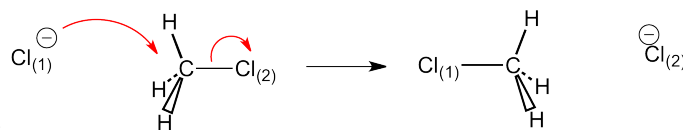
----- BETA SET -----
EIGENVECTORS
      1          2          3          4          5
      -2.4611     0.0322     0.0715     0.0715     0.0715
      A          A          A          A          A
1  LI 1  S      0.998950   -0.199618   0.000000   -0.000000  -0.000000
2  LI 1  S      0.017045   -0.181887   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 .....
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%

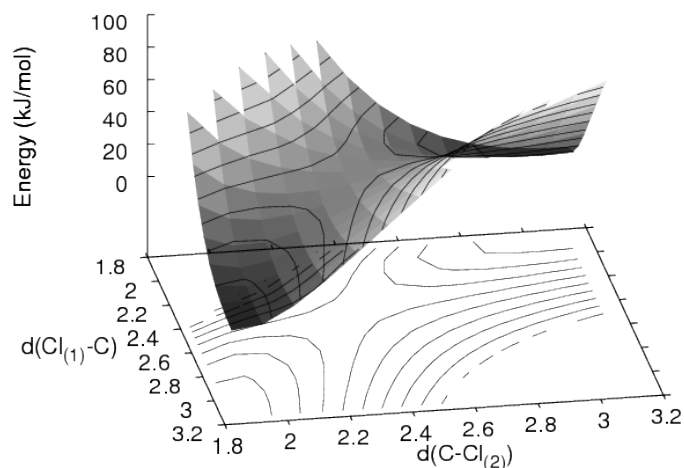
```

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.

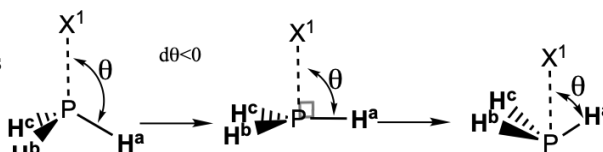


1. Situez le réactif et le produit de cette réaction sur la projection (horizontale) de la PES.
2. Comment définit-on un état de transition ?
3. Situez l'état de transition. Est-il symétrique vis-à-vis des distances C-Cl ? Quelle sont les valeurs de ces distances ?
4. Dessinez la trace du chemin réactionnel sur la surface qui vous est fournie et sur sa projection.
5. Définissez la coordonnée de réaction et tracez le profil énergétique de cette réaction (Energie en fonction de la Coordonnée de Réaction, C.R.)

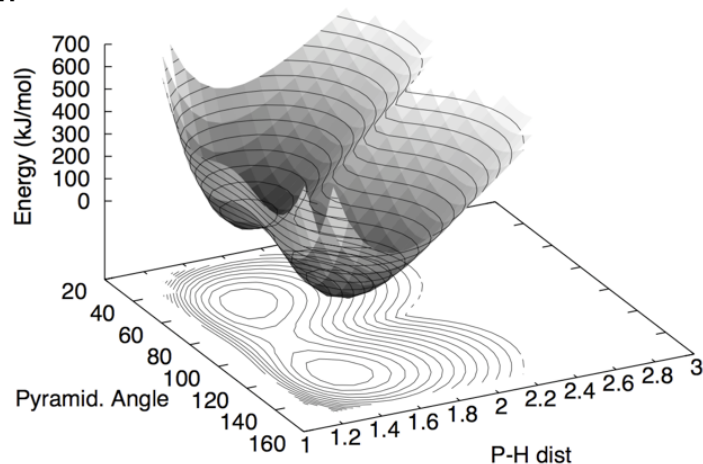


Exercice 3 - Energie potentielle : PH₃

Les figures suivantes décrivent l'inversion de PH₃. Les atomes H^b P H^c forment un plan normal à l'axe P-X¹. L'angle θ indique le degré de pyramidalisation (en degrés). A gauche on a indiqué l'effet d'une variation de la valeur de θ .

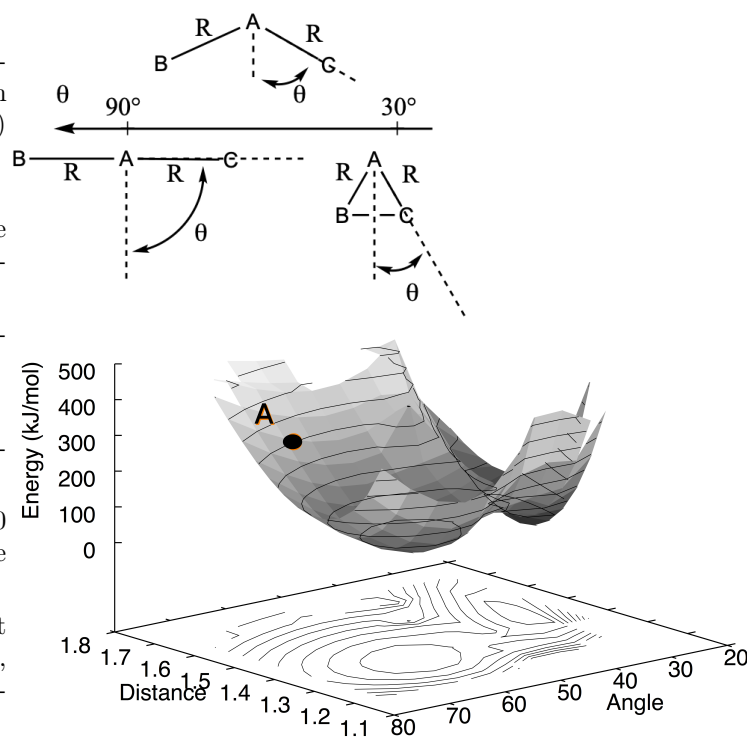


1. Pour quelle valeur de θ PH₃ est plan ?
2. Donnez les valeurs des longueurs de liaison P-H (en Å) aux minima d'énergie.
3. Donnez les valeurs de θ (en degré) aux minima d'énergie.
4. Vérifiez que l'état de transition correspond à la symétrie D_{3h} (triangulaire plane avec P au centre).
5. Situez le point $\theta = 150$, $R_{PH} = 2$ Å, et indiquez le trajet que ferait un optimiseur de géométrie cherchant un minimum.



Exercice 4 - Energie potentielle d'une triatomique (B-A-C)

On a tracé la surface d'énergie potentielle d'une triatomique (B-A-C) en fonction des coordonnées de pliage θ (en degrés) et d'élongation (simultanée) $R=d(B-A)=d(A-C)$ en Å, tel qu'indiqué ci-dessous (à gauche).



1. Localisez les structures des minima et de l'état de transition ; donnez les valeurs des coordonnées correspondantes et dessinez l'allure de ces structures.
2. Décrire la coordonnée de réaction et dessiner le chemin réactionnel entre les 2 minima.
3. Y a-t-il un point d'ordre 2 ?
4. Partant du point A indiqué sur la figure, où l'optimiseur nous conduit-il ?
5. Le tracé de cette surface de potentiel a demandé 400 calculs. Expliquez pourquoi : que représente chaque calcul ?
6. La différence d'énergie entre les deux minima vaut $\Delta E = 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Avec l'approche de Boltzmann, quelle est la proportion de chaque minima à température ambiante (300K) ? ($R=8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

Exercice 5 - Pour aller plus loin Base de gaussiennes

La base de Pople 6-31G(d) peut décrire un atome d'Oxygène par des gaussiennes (ou primitives) plus ou moins contractées.

1. En 1 dimension x , rappelez l'expression d'une gaussienne et d'une contraction de gaussiennes ($g_i(x) = \dots$).
2. Pour cet oxygène, combien de gaussiennes contractées décrivent chaque orbitale (1s, 2s, 2p_x, 2p_y, etc) ?
3. La base contient des gaussiennes d'exposant compris entre $\zeta_1 = 5485.67$ et $\zeta_{10} = 0.27$. Celles servant à décrire les orbitales de coeur correspondent-elles aux gaussiennes ayant un grand ou un petit exposant ?

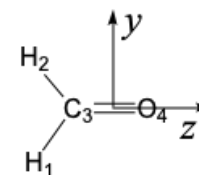
Exercice 6 - Pour aller plus loin Dénombrement des termes du Hamiltonien

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 : $H_2C = O$

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 ($\hat{\sigma}_{xz}$). 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°1 - 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 7 - 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 8 - 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 9 - 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 10 - 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 11 - Ré-écriture de déterminants

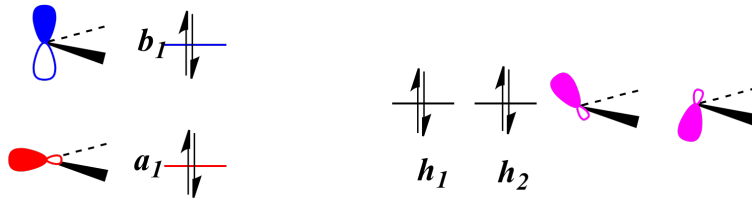
Soit $H_2 : H_a - H_b$ et la base d'OA de type 1s $\{a, b\}$ centrée sur les atomes. On construit avec cette base les orbitales σ^* et σ (liantes et anti-liantes), orthogonales, décrivant la molécule $H_a - H_b$, et dont les expressions sont

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

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 $|abb|$.^(c) Discutez de la nature de la fonction d'onde obtenue.

Exercice 12 - 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).^(d) 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.

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

(c). 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.

(d). 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°2 - 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 13 - 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 14 - 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 15 - 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°3 - 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 16 - 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 17 - 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 18 - 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 19 - 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 pareillement, on doit utiliser les opérateurs poly-électroniques que l'on a pu définir \hat{S}_+ , \hat{S}_- , et \hat{S}_z :

$$\hat{S}_z^2 = \hat{S}_z\hat{S}_z.$$

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

La définition de l'opérateur mono électronique $\hat{s}^2 = \frac{1}{2}(\hat{s}_+\hat{s}_- + \hat{s}_-\hat{s}_+) + \hat{s}_z^2$

1. Montrez que $|a\bar{b}|$ est fonction propre de \hat{S}^2 et donnez la valeur propre associée.
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 $\Psi_S = N[|a\bar{b}| + |b\bar{a}|]$.
4. Donnez la valeur propre de \hat{S}^2 pour $\Psi_T = N[|a\bar{b}| - |b\bar{a}|]$.
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°4 - 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 20 - 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 21 - 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.

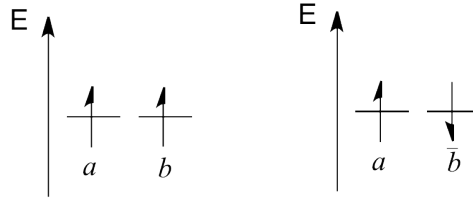


FIGURE 1 – Représentation du triplet (à gauche) et d'un déterminant du singulet (à droite).

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 $|D_1\rangle = |a\bar{b}c\bar{d}|$ et $|D_2\rangle = |c\bar{r}s\bar{d}|$, on réordonne $|D_2\rangle$ en faisant une permutation de spin-orbitale : $|D_2\rangle = -|sr\bar{c}d|$, 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 $|D_2\rangle = +|rs\bar{c}d|$, l'important est de viser le maximum de coïncidence pour les orbitales communes aux 2 déterminants (ici, c et d).

Exercice 22 - 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 23 - 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} .