

Master Modélisation MSPP 1ere année

Chimie quantique

Fascicule de travail

Equipe pédagogique:

Y. Carissan, D. Hagebaum-Reignier, S. Humbel

Mai 2024

1° - Schrödinger - SpinOrbitales - Déterminants

Memo

En notant r_1 les 3 coordonnées de l'électron 1, on définit l'opérateur Hamiltonien de cet électron comme 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.

$$H(r_1) = T(r_1) + V(r_1) \quad (1)$$

L'équation de Schrödinger (2) permet de trouver $\psi_n(r_1)$ qui décrit le $n^{ième}$ état propre de l'électron 1, et de lui associer une 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. ψ_{1s} est appelée **orbitale** 1s, et on la dessine dans l'espace avec un rond hachuré centré sur l'atome.

$$H(r_1)\psi_n(r_1) = \epsilon_n \cdot \psi_n(r_1) \quad (2)$$

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 spin up $\uparrow : \alpha(\omega_1)$ ($m_s = +\frac{1}{2}$) ou down $\downarrow : \beta(\omega_1)$ ($m_s = -\frac{1}{2}$).

On note les spin-orbitales de spin β avec un surlignement : $\bar{\Phi}_n(r_1, \omega_1) = \phi_n(r_1) * \beta(\omega_1)$ 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. On peut même s'affranchir des lettres grecques $a(1) = \Phi_a(1) = \phi_a(1)\alpha(1)$ et $\bar{a}(1) = \bar{\Phi}_a(1) = \phi_a(1)\beta(1)$.

Si il y a plus d'un électron, on écrit $\Psi(1, 2, \dots)$. 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 utilisée est celle des **déterminants de Slater** : $\Psi(1, 2) = |ab|$

On ordonne toujours les électrons **le long de la diagonale du déterminant**, et aussi **quand on explicite le déterminant**.

$$\begin{aligned} \Psi(1, 2) = |ab| &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \mathbf{a(1)} & b(1) \\ a(2) & \mathbf{b(2)} \end{vmatrix} \\ |ab| &= \frac{1}{\sqrt{2}} [a(1)b(2) - b(1)a(2)] \end{aligned} \quad (3)$$

On peut aussi développer les spin orbitales à l'intérieur du déterminant, **en préservant l'ordre des électrons** : avec $\sigma = \frac{1}{\sqrt{2}}(a + b)$, il vient $|\sigma \bar{\sigma}| = \left| \frac{1}{\sqrt{2}}(a + b) \times \frac{1}{\sqrt{2}}(\bar{a} + \bar{b}) \right| = \frac{1}{2} |a\bar{a} + b\bar{b} + a\bar{b} + b\bar{a}|$ Le déterminant d'une somme étant la somme des déterminants, il vient $|\sigma \bar{\sigma}| = \frac{1}{2} \{ |a\bar{a}| + |b\bar{b}| + |a\bar{b}| + |b\bar{a}| \}$

Exercice 1 - Quelques propriétés des déterminants

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

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

Exercice 2 - 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 considérera 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 3 - 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

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

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 $|abb|$.¹ Discutez de la nature de la fonction d'onde obtenue.

Exercice 4 - Symétrie d'échange de particules

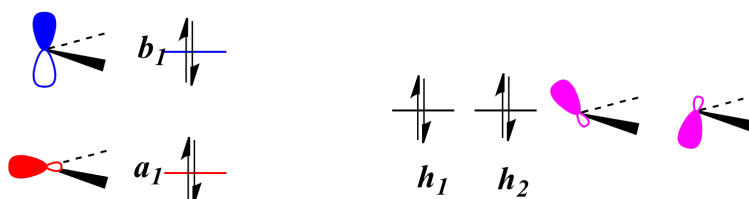
Une fonction est symétrique par l'échange de 2 particules $\{(1) \leftrightarrow (2)\}$, si $f(1, 2) = f(2, 1)$. Elle est antisymétrique si $f(1, 2) = -f(2, 1)$.

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

- $\Psi_1(1, 2) = a(1)\bar{a}(2) = a(1)a(2)\alpha(1)\beta(2)$
- $\Psi_2(1, 2) = |\bar{a}\bar{b}|$
- $\Psi_3(1, 2) = |a\bar{a}|$
- $\Psi_4(1, 2) = [a(1)b(2) - b(1)a(2)][\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$

Exercice 5 - 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).



On partira du déterminant $|h_1\bar{h}_1h_2\bar{h}_2|$, et on remplacera h_1 par $h_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_1 + b_1)$ et $h_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_1 - b_1)$. Au bilan on doit montrer ici que l'on a bien égalité des 2 descriptions, à un signe près.²

$$|h_1\bar{h}_1h_2\bar{h}_2| = \pm |a_1\bar{a}_1b_1\bar{b}_1|$$

1. 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.

2. On simplifie la résolution de cette question en étudiant plutôt $|h_1h_2\bar{h}_1\bar{h}_2|$, c'est-à-dire en rassemblant les électrons de même spin.

Exercice 6 - Intégration sur le spin

Rappels : $a(1) = a(1) \times \alpha(1) = a(r_1) \times \alpha(\omega_1)$ et $\bar{a}(1) = a(1) \times \beta(1) = a(r_1) \times \beta(\omega_1)$.

On note $\langle a|b \rangle = \int_{r_1, \omega_1} a^*(1)b(1) d(1) = \int_{r_1} a^*(r_1)b(r_1) dr_1 \times \int_{\omega_1} \alpha(\omega_1)\alpha(\omega_1) d(\omega_1)$
 $\int_{r_1} a^*(r_1)b(r_1) dr_1$ est l'intégration sur la variable d'espace, et la partie en orange est l'intégration sur la variable de spin, elle se note
 $\int_{\omega_1} \alpha^*(\omega_1)\alpha(\omega_1) d(\omega_1) = \langle \alpha(1)|\alpha(1) \rangle = \langle \alpha|\alpha \rangle$. Elle vaut 1 ou 0 selon que les spins orbitales soient de même spin : $\langle \alpha|\alpha \rangle = 1$, ou de spin contraire $\langle \alpha|\beta \rangle = 0$.
L'intégration sur le spin peut annuler certaines intégrales.

En séparant l'intégration sur les variables d'espace (r_i) de celle sur les variables de spin (ω_i) de chaque électron (i), montrez que :

1. $\langle a|a \rangle = S_{aa} = 1$
2. $\langle a|\bar{a} \rangle = S_{a\bar{a}} = 0$
3. $\langle a|b \rangle = S_{ab}$
4. $\langle a|\bar{b} \rangle = S_{a\bar{b}} = 0$
5. $\langle \bar{a}|\bar{b} \rangle = S_{\bar{a}\bar{b}} = S_{ab}$
6. $\langle a(1)\bar{a}(2)|b(1)\bar{b}(2) \rangle = (S_{ab})^2$

2° - Opérateurs mono-électroniques, bi- et méthode HF

Memo

→ Un opérateur mono électronique ($\hat{h}(1)$, $\hat{h}(2)$) n'agit que sur l'électron qui le concerne. Ici pour l'électron 2 :

$$\begin{aligned}\hat{h}(2)[a(1).b(2)] &= a(1).\hat{h}(2)[b(2)] \\ &= \epsilon_b[a(1).b(2)] \quad (\text{si } \epsilon_b \text{ est valeur propre de } b(i))\end{aligned}\quad (4)$$

Dans une fonction polyélectronique on écrit par exemple

$$\langle \mathbf{a}(1).b(2) | \mathbf{h}(1) | \mathbf{a}(1).b(2) \rangle = \underbrace{\langle \mathbf{a}(1) | \mathbf{h}(1) | \mathbf{a}(1) \rangle}_{h_{aa}} \underbrace{\langle b(2) | b(2) \rangle}_1 = h_{aa}$$

$$\langle a(1).b(2) | \hat{h}(2) | a(1).b(2) \rangle = \langle a(1) | a(1) \rangle \langle b(2) | \hat{h}(2) | b(2) \rangle = h_{bb}$$

→ 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

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

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

Explications :

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

Si les orbitales a et b sont orthogonales on a $\langle b(2) | a(2) \rangle = 0$, et on a $A = K_{ab}$ et $B = K_{ba} (= K_{ab})$ ³

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

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

2. Notation : ⁴ On note pour des *spin-orbitales* $\langle ab | cd \rangle = \left\langle ab \left| \frac{\hat{1}}{r_{12}} \right| cd \right\rangle = \int a^*(1)b^*(2) \frac{1}{r_{12}} c(1)d(2) d1d2$

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

$$\bullet J_{ab} = J_{a\bar{b}} = J_{\bar{a}b} = J_{\bar{a}\bar{b}} = J_{ba} = J_{\bar{b}a} = J_{b\bar{a}} = J_{\bar{b}\bar{a}}$$

3. A noter que $J_{ba} = J_{ab}$

4. 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).

- $K_{ab} = K_{\bar{a}\bar{b}} = K_{ba} = K_{\bar{b}\bar{a}}$
- 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

$$E(|a\bar{a}b|) = \underbrace{(h_{aa} + J_{a\bar{a}} - 0 + J_{ab} - K_{ab})}_{\text{pour } a} + \underbrace{(h_{\bar{a}\bar{a}} + J_{\bar{a}b} - 0)}_{\text{pour } \bar{a}} + \underbrace{h_{bb}}_{\text{pour } b}$$

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

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

- Méthode Hartree-Fock (HF)

- **Généralités** : HF est une méthode itérative qui permet de trouver les bonnes orbitales d'un déterminant (bonnes = de plus basse énergie).
- **RHF** : Restricted HF correspond à des orbitales bioccupées.
- **UHF** : Unrestricted HF correspond à des orbitales mono-occupées (un jeu pour les électrons 'up' et un autre jeu pour les électrons 'down').
- **ROHF** : Restricted Openshell HF correspond à des orbitales bioccupées, mais autorise des orbitales mono-occupées.

Exercice 1 - Produit de Hartree et déterminant de Slater

On considère deux spin-orbitales χ_i et χ_j , fonctions propres d'un opérateur mono-électronique \hat{h} associées respectivement aux valeurs propres ϵ_i et ϵ_j .

Pour chaque fonction suivante, donnez la valeur moyenne de l'hamiltonien $\hat{\mathcal{H}} = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \frac{1}{r_{12}}$.

1. $\Psi_{12}^{\text{HP}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \chi_i(\mathbf{1})\chi_j(\mathbf{2})$
2. $\Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_i(\mathbf{1})\chi_j(\mathbf{2}) - \chi_j(\mathbf{1})\chi_i(\mathbf{2}))$

Vous mettrez en évidence les intégrales J_{ij} et K_{ij} lorsqu'elles apparaissent.

Exercice 2 - Intégrales biélectroniques et opérateurs

Rappel : selon la notation des physiciens : $\langle ij | kl \rangle = \int \phi_i^*(1)\phi_j^*(2)\frac{1}{r_{12}}\phi_k(1)\phi_l(2) \mathbf{d1d2}$

On veut montrer que les intégrales de Colomb $J_{ij} = \langle ij | ij \rangle$ et d'échange $K_{ij} = \langle ij | ji \rangle$ peuvent s'écrire avec des opérateurs monoélectroniques tels que :

$$J_{ij} = \langle \phi_i(1) | \hat{J}_j(1) | \phi_i(1) \rangle$$

$$K_{ij} = \langle \phi_i(1) | \hat{K}_j(1) | \phi_i(1) \rangle$$

1. Ecrire J_{ij} sous sa forme intégrale et montrez que l'expression suivante convient pour $\hat{J}_j(1)$:

$$\hat{J}_j(1)\phi_i(1) = \left(\int \mathbf{d2} \phi_j^*(2)\frac{1}{r_{12}}\phi_j(2) \right) \phi_i(1)$$
2. Ecrire K_{ij} sous sa forme intégrale et montrez que l'expression suivante convient pour $\hat{K}_j(1)$:

$$\hat{K}_j(1)\phi_i(1) = \left(\int \mathbf{d2} \phi_j^*(2)\frac{1}{r_{12}}\phi_i(2) \right) \phi_j(1)$$

Exercice 3 - Intégration sur le spin

Convention : On note $\bar{a}(1)$ la spin-orbitale $\bar{a}(1) = a(\mathbf{r}_1) \times \beta(\omega_1)$, et $a(1) = a(\mathbf{r}_1) \times \alpha(\omega_1)$

On note $\langle ab|cd \rangle = \left\langle ab \left| \frac{1}{r_{12}} \right| cd \right\rangle = \int a^*(1)b^*(2) \frac{1}{r_{12}} c(1)d(2) d1d2$

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 4 - Calcul RHF sur He

On considère deux électrons d'un atome d'He dans l'état fondamental. Ils occupent l'orbitale 1s.

1. Ecrire la fonction d'onde mono déterminantale pour ce système de deux électrons dans l'état fondamental.
2. Montrez que l'on peut écrire l'énergie de l'orbitale comme somme d'une intégrale monoélectronique et d'une intégrale biélectronique.
3. Déterminer l'énergie moyenne totale Hartree-Fock
4. Pourquoi n'est-elle pas simplement égale à la somme des énergies monoélectroniques ?
5. Est-il correct de dire que l'énergie d'une orbitale occupée représente la contribution énergétique d'un électron à l'énergie totale ?

Exercice 5 - 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 6 - 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.

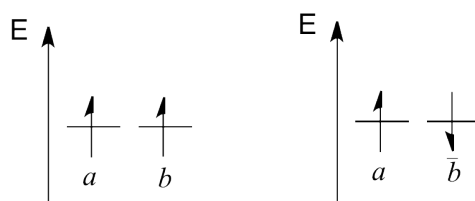


FIGURE 1 – Représentation du triplet (à gauche) et d'un déterminant du singulet (à droite).

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 $|D_1\rangle = |ab\mathbf{cd}|$ et $|D_2\rangle = |\mathbf{c}rs\mathbf{d}|$, 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 $b \neq r$).⁵

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

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

5. 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).

3° - Molécule d'hydrogène H_2 TD sur machine = TP

1 Objectifs

Étudier la molécule de H_2 à l'équilibre et à la dissociation dans le cadre de la méthode Hartree-Fock : calculer les termes qui contribuent à l'énergie de la molécule à plusieurs distances et construire les courbes correspondantes. Pas de correction thermodynamique (pas de ZPE, etc).

2 Concepts

1. **LCAO.** Les orbitales moléculaires sont construites en LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) : elles sont une combinaison linéaire des orbitales atomiques, ici des $1s$ (puisque on utilise des fonctions gaussiennes, les orbitales moléculaires sont donc des combinaisons linéaires entre les fonctions de type $1s$ centrées sur chaque atome). En partant de deux orbitales atomiques, on génère deux orbitales moléculaires. Dans l'état fondamental seule l'orbitale à plus basse énergie est occupée.
2. **Contributions énergétiques.** La molécule de H_2 est constituée de deux noyaux (chargés positivement) et de deux électrons (chargés négativement). Son énergie totale est la somme des termes de potentiels ($\hat{V}_{N/N} + \hat{V}_{e-/N} + \hat{V}_{e-/e-}$) et du terme cinétique des électrons (\hat{T}_e).⁵ On tracera les courbes de ces contributions à l'énergie de H_2 en fonction de la distance R entre les deux atomes.
3. **Qualités de la méthode Hartree-Fock.** La méthode Hartree-Fock utilise un déterminant de Slater. Donc sa fonction d'onde est antisymétrique par l'échange de 2 électrons. Elle respecte ainsi le principe de Pauli.
4. **Défaut de Hartree-Fock.** Puisqu'elle n'a qu'un seul déterminant, la fonction d'onde Hartree-Fock surestime l'importance des termes ioniques. Ce n'est pas gênant pour les propriétés des molécules à proximité de la géométrie d'équilibre. C'est d'ailleurs pour cela que l'on a pu l'utiliser dans la plupart des TP. Cependant ce défaut s'exprime lorsque la molécule est déformée loin de sa géométrie d'équilibre.

Les courbes permettront de mieux comprendre comment ce défaut de la méthode (termes ioniques surestimés) se traduit dans les chiffres.

Au cours de ce TP, on utilisera la base minimale (STO-3G). On gardera la symétrie D_{4h} .

Valeurs de référence. Les valeurs de référence pour la molécule de H_2 sont les suivantes :

- distance d'équilibre : $r_e = 0.741 \text{ \AA}$ (valeur expérimentale) ;
- énergie de dissociation : 455.0 kJ/mol (valeur calculée à un très haut niveau de calcul).⁶

On rappelle que $1.00000 \text{ Hartree} = 2625.5 \text{ kJ/mol}$.

Prérequis. Utilisation d'un programme de calcul, savoir éditer un fichier de texte, utiliser un tableur, savoir développer un déterminant de Slater.

3 Courbe de dissociation : sur ordinateur

Tracer la courbe de dissociation de H_2 . Pour obtenir cette courbe, on fera une série de calculs au niveau HF STO-3G, autour de la géométrie d'équilibre ($0.65, 0.70$ et 0.75 \AA , par exemple) et une seconde série en doublant la distance ($1.5, 3.0$ et 6.0 \AA). Comme indiqué dans l'exemple, on utilisera la symétrie D_{4h} . Dans Chemcompute, pour préserver la symétrie et modifier la géométrie, il faut le faire dans le

5. Dans l'approximation des noyaux fixes (Born-Oppenheimer) : $\hat{T}_N = 0$

6. Molecular Electronic-Structure Theory T. Helgaker, P. Jorgensen, J. Olsen Wiley et Sons (2000)

panneau "3D Panel" avant de transférer à l'étape suivante "Next" : dans "3D Panel", la case "Advanced Option" permet de modifier précisément la géométrie "Manually alter coordinates". On pensera à resymétriser chaque fois.

Exemple de fichier d'entrée :

<pre>!! filename=HH_75pm ! GAMESS Calculation input file \$CONTRL SCFTYP=RHF MAXIT=200 RUNTYP=ENERGY COORD=UNIQUE MULT=1 ICHARG=0 \$END \$SYSTEM TIMLIM=2879 MWORDS=250 \$END \$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 \$END \$SCF DIRSCF=.T. \$END \$GUESS GUESS=HUCKEL \$END \$DATA Distance 0.75 Angs Dnh 4 H 1.0 0.00 0.00 -0.375 \$END</pre>	<p>Titre Groupe de sym ... ligne vide un seul atome est donné, le second sera construit</p>
---	---

L'Energie totale est la somme des 3 termes potentiels : $\hat{V}_{N/N} + \hat{V}_{e-/N} + \hat{V}_{e-/e-}$ et du terme cinétique : \hat{T}_e . On trouve ces valeurs près des mots **ENERGY COMPONENTS** dans l'onglet du fichier ouput. Pour chaque calcul on copie/collera dans le tableur : le numéro du job, la distance, l'énergie totale ("électronique") et les 4 contributions recherchées.

Dissociation homolytique de H_2 Un bon calcul de la dissociation de H_2 devrait conduire à 2 atomes d'hydrogène séparés, $H\bullet$. Pour connaître les valeurs des énergies que l'on devrait avoir, il faut calculer les termes précédents pour un atome d'hydrogène, et multiplier par 2.

Pour calculer $H\bullet$ pensez à modifier le méthode RHF en ROHF pour permettre d'avoir un électron célibataire, et ajustez la multiplicité de spin.

Exploiter les résultats

- La somme des 4 contributions (ou tout simplement l'"Electronic Energy") à proximité du minimum vous permet de situer le minimum de l'énergie (en vous servant de l'approximation harmonique). Vous estimerez ainsi la distance d'équilibre. Vous pouvez la comparer à la valeur de référence.
- L'énergie de dissociation pourra être évaluée en se servant de la valeur à la distance d'équilibre ainsi qu'une valeur à grande distance (6 Å ou même 100 Å). On la compare à la valeur expérimentale donnée plus haut.
- Pour l'analyse individuelle des évolutions des contributions à l'énergie totale de la molécule quand la distance varie, tracez les graphiques correspondant, étudiez la tendance à longue distance de chacun et la comparer à la dissociation (correcte) de 2 $H\bullet$. Par exemple la répulsion nucléaire doit tendre vers zéro quand la distance tend vers l'infini.

4 Que se passe-t-il à longue distance? Papier et crayon

La courbe de dissociation nous donne une valeur surestimée de l'énergie de dissociation. L'énergie de H_2 à longue distance est trop haute car le terme bielelectronique ne tend pas vers zéro, alors qu'il le devrait (notez bien que les énergies totales sont négatives). On veut comprendre la raison de ce comportement, et comprendre les valeurs des chiffres que l'on obtient.

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 .

$$\begin{cases} \sigma = \frac{1}{\sqrt{2}}(a + b) \\ \sigma^* = \frac{1}{\sqrt{2}}(a - b) \end{cases} \quad (\text{en considérant que les orbitales } a \text{ et } b \text{ sont orthonormées}) \quad (5)$$

1. Dessinez le diagramme des orbitales σ et σ^* , avec l'allure de ces orbitales moléculaires.
2. Développez la fonction d'onde $\Psi_{HF} = |\sigma\bar{\sigma}|$ pour faire apparaître les déterminants : $|a\bar{a}|$, $|b\bar{b}|$, $|a\bar{b}|$ et $|b\bar{a}|$.

Les termes $|a\bar{a}|$ et $|b\bar{b}|$ sont appelés termes ioniques. Ils décrivent le cas où les deux électrons sont proches d'un même noyau. Les termes $|a\bar{b}|$ et $|b\bar{a}|$ sont les termes covalentes.

À la géométrie d'équilibre, les deux noyaux sont rapprochés (et les électrons aussi, en moyenne). La probabilité pour que les deux électrons soient localisés sur un même noyau n'est pas nulle. Il est donc acceptable d'avoir des termes ioniques.

À longue distance en revanche, on dissocie vers deux atomes d'hydrogène. Dans la méthode Hartree-Fock, les termes ioniques auront le même poids ($\frac{1}{4} + \frac{1}{4} = \frac{1}{2}$) sur toute la courbe de dissociation. Réfléchissez si cette description est valable à longue distance, et quel impact les termes ioniques ont sur l'énergie globale.

Vous devrez guider votre analyse par le calcul de H_2 à 100\AA , de $H\bullet$ et de H^- . Par exemple quelle est la relation entre le terme de répulsion bielectronique dans H^- et dans H_2 à 100\AA ? Et entre les termes d'attraction électron/Noyau de $H\bullet$, de H^- et de H_2 à 100\AA ? Quid des termes d'énergie cinétique?