

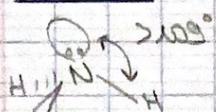
Labo de modélisation

I) Molécules en 3D

les 2 choses
les + importantes
énergie et
géométrie

VSEPR

: AX_nE_m ou AX_nEm



AX_3E_1

$$3+1=4 \\ \text{donc famille}$$

AX_2E_0 180°

AX_3E_0 120°

AX_4E_0 109°

a) coordonnées (3D)

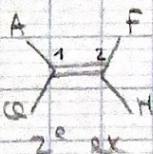
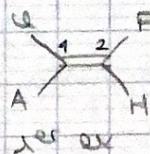
n atome

n lignes

dans un tableau c'est l'ordinateur qui donne ces coordonnées

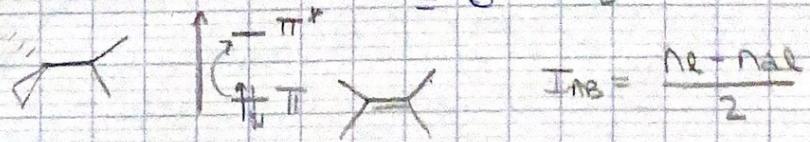
→ interne : autre système de coordonnée
longueur de liaison, angle entre liaisons, angle
dièdre / torsion } 3N-6 coord interne qu'on
range dans une 3 matrice

angle dièdre



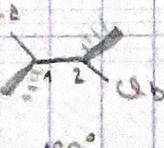
angle entre 2 plans

$$(A\ 1\ 2)\ (1\ 2\ F) = 180^\circ \quad 1^{\text{er}} \text{ exemple} \\ = 0^\circ \quad 2^{\text{e}}$$



$$\text{Inr} = \frac{n_a - n_b}{2}$$

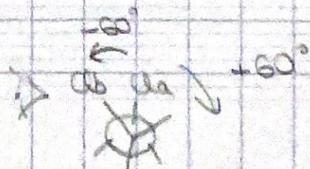
des un autre ex d'angle dièdre



180°



60°



-60°

+60°

note 1 - modélisation

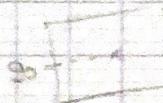
b) Exemple de la déparamétrisation de PH3
(voir courbe faciale 10)

$$\theta > 90^\circ$$

Etat de transit°

$$\Leftrightarrow$$

$$\theta = 90^\circ$$



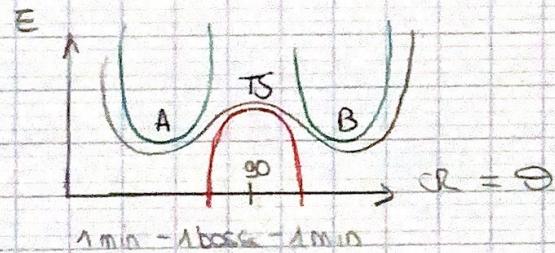
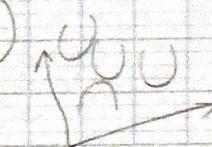
→ repérer les points stationnaires : minimum, ET (TS)

→ chemin stationnel

→ 3 paraboles

(le long de P-H)

+ 1 parabole
dans l'autre sens



Pour θ



un point stationnaire c'est toutes les dérivées 1^{er} = 0
ici A, B, T sont des pt stationnaires car $\frac{dE}{dq_i} = 0$

appel

parabole

$$f(x) = a \cdot x^2$$

différence entre un minimum et un ET

$$\frac{df(x)}{dx}$$

$$= 2ax$$

$$\text{minimum: } \frac{\partial^2 E}{\partial q_1 \partial q_2} = 0$$

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} = 2a \quad \text{TS une } \frac{\partial^2 E}{\partial q_1^2} < 0$$

S une seule dérivée 2nd négative = TS

à 0 concave si on en a 2 on est vers dedans
à < 0 concave

negatif = basse

si c'est

négatif

c'est un ET.

$$E(x, y)$$

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial E}{\partial x} \\ \frac{\partial E}{\partial y} \end{pmatrix}$$

\vec{G} gradient
= c'est la pente

$$\rightarrow \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial x \partial y} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 E}{\partial y^2} \end{pmatrix}$$

Matrice Hésienne
(freq) Hessian

Le gradient est très utile pour optimiser la géométrie logiciel opt

matrice Hésienne

A A

B B

d d

T T

(A+B 0)
(0 A+B)

qd on a calculer et diagonaliser la matrice Hésienne
on obtient sur la diagonale le cercue 2nd (R de oscillateur)

qd on a R on peut calculer p, n ...

page 17

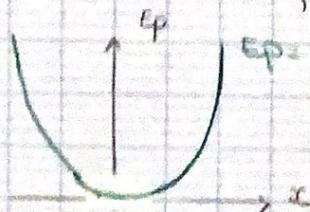
dans la réact ch on va en diagonal

un il qui se rapproche l'autre qui se recule
il faut faire une combinaison linéaire
lorsqu'on diagonalise le vecteur propre
on a des combinaison de coordonnées

III) Vibration, zero point Energy

exemple carbone.

time



$$Ep = \frac{1}{2} k x^2 = \frac{1}{2} m (\omega^2 x^2)$$

potentiel harmonique

expl carbone vident

$$F(x) = -kx$$

$$F = m \cdot a = m \frac{d^2 x}{dt^2}$$

fréquence de l'oscillateur.

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$$\omega_0^2 = \frac{k}{m}$$

$$-kx = \frac{\omega^2 x}{dt^2}$$

note 2 - modélisation

pulsion

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \omega^2 x = 0 \rightarrow x(t) = A \cos \omega t + B \sin \omega t$$



$$R < 0$$

fréquence imaginaire

RIR → mécanique moléculaire

b) quantique

$$\hat{H} = \hat{T} + \frac{1}{2} m \omega^2 \hat{x}^2$$

$$\text{schrodinger } \hat{H} \psi_n = E_n \psi_n$$

Il existe des solutions basé sur polynôme de Hermite

$$E_n = R \omega_0 (n + 1/2) \text{ pour un oscillateur}$$

pour chaque n il y a des niveaux vibratoires (infinis)

calcul énergie rapide

gradient + long

(optimiser)

de géométrie

calculator la distance réelle

(ou la fréquence) $\frac{1}{2} R \omega_0$

ancien + long

Pour chaque degré de liberté (i), il y a un

$$E_{i,0} = \frac{1}{2} R \omega_{i,0}$$

énergie de point 0 :

$$\text{le 1er niveau vibratoire zero point } E = \sum_i \frac{1}{2} R \omega_{i,0}$$

correction de l'EFP

IV) Energies et utilisations

$$U_0 = E_{\text{elec}} + E_{\text{vib}} + ZPE$$

E_{SCF} = donné par le programme
l'énergie interne

SCF = self consistent

Field

optimiser les orbitales

$$ZPE = ZPE$$

↓

zero point correction

pression et volume constants

$$\text{Enthalpie } H = U_0 + PV$$

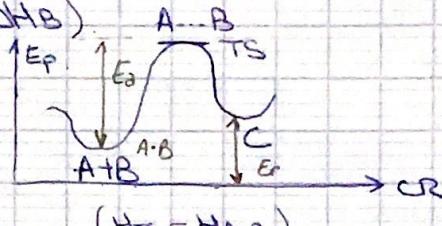
$$\Delta H = \Delta U_0 + \cancel{\Delta V} + V \cancel{\Delta P}$$

$$\hookrightarrow \Delta H_{1\rightarrow 2} = \Delta H_2 - \Delta H_1$$



$$\Delta H_r = \Delta H_C - (\Delta H_A + \Delta H_B)$$

$$\text{aussi } E_a = \Delta H^\ddagger$$



$$\Delta H^\ddagger_{AB \rightarrow C} = (H_C - H_{A+B})$$

énergie libbre

$$G = H - TS$$

$$\text{Gibbs } \Delta G = \Delta H - T\Delta S - SdT$$

) T const

$$\Delta S_v + \Delta S_T + \Delta S_R$$

$$\frac{3}{2} \frac{1}{R_B T}$$

réaction chimique

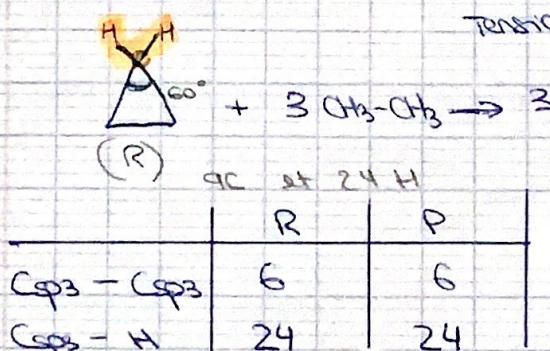
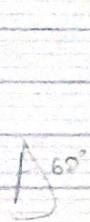
toutes équilibrées (en atomes)

du point thermodynamiques : équilibre en type de liaison

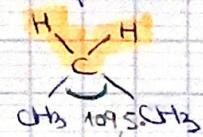
de nr de la cassure des liaisons.
(ex: nr nb de liaison CH $Csp^3 \rightarrow Csp^2$, $Csp^3 - H$, $Csp^2 - H$,

lien avec TP 6/3

explication TP 6



Tension de cycle



qc et 24 H

(P)

en relâche toute la tension de cycle

T de cage



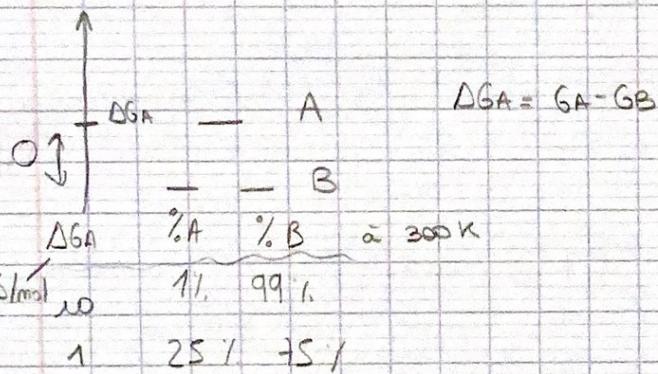
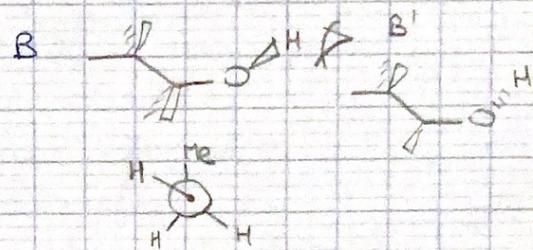
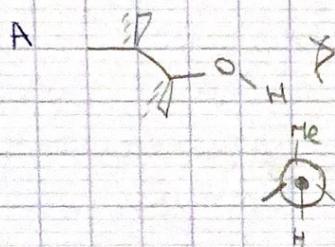
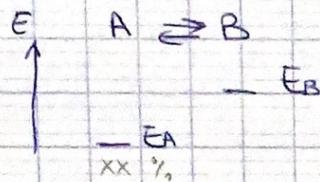
$$\Delta H_r = 3H_C - (H_A + 3H_B)$$

$$\Delta H_r = - (TC_{3c})$$



suite 3 - modélisation

→ équilibre ch



Probabilité d'être dans l'état i gi dégénéré

$$P_i = \frac{N_i}{N_{\text{total}}} = \frac{g_i e^{-\Delta G_i / RT}}{\sum g_i e^{-\Delta G_i / RT}}$$

formule de Boltzmann

avec $RT = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

ici $T = 300K$

$$\Delta G_i \text{ } RJ/mol$$

$$\hookrightarrow \times 1000$$

$$\hookrightarrow /N_A$$

$$\Delta G_A = 1RJ$$

$$N_A = 1 \times 0,67$$

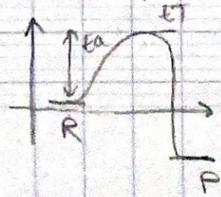
$$N_B = 2 \times 10$$

$$N_A + N_B = 2,67$$

$$P_A = \frac{0,67}{2,67} = 25\%$$

...

→ cinétique (1^{er} ordre)



$E_a (RJ/mol)$	$T(K)$	$\frac{dR}{dT}$
40	300	$\frac{dR}{dT} 2$
80	"	10^{-6} sec
120	"	3 sec
160	"	$8R$
200	"	3200 sec

120	273	350 ans
120	393	1 R30

$$\sigma = -\frac{dCRJ}{dt} = RERJ$$

$$R(T) = e^{-E_a/T}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{R(T)}$$

$$E_a = DG^*$$

II) Fonction d'onde - déterminant de Slater

eq Schrödinger

(nd au temps)

eq. aux valeurs propres

$$\hat{H}\psi_n(H) = E_n \psi_n(H)$$

)
opérateur Hamiltonien

\ valeur propre de $\psi_m(H)$
pour H

valeur propre de $\psi_m(H)$
pour H

valeur propre de $\psi_m(H)$
pour H

$$\begin{array}{ccc} \hat{T} & + & \hat{V} \\ \text{opérateur} & & \text{opérateur} \\ \text{kinétique} & & \text{énergétique} \\ \frac{d^2}{dx^2} & & \text{potentielle} \end{array}$$

a) orbitales et spin orbitalle

Ψ poly-

plus général $\phi_n(H)$

\ espace (x, y, z)

fonc. de spin

\ coord de l'e- i

no spatial

spin orbitalle $\alpha(w_i)$ $\phi_n(\omega_i) = \alpha(i) \phi_n(i)$

= $\phi_n(i)$

" " " $\beta(w_i)$ $\phi_n(\omega_i) = \beta(i) \phi_n(i)$

= $\phi_n(i)$

coord de spin

NOTAT' DE DIRAC $\langle \alpha(i) | \alpha(i) \rangle = \langle \alpha | \alpha \rangle = 1$

$\langle \alpha | \alpha \rangle_{WPN}$

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

$\langle \beta | \beta \rangle_{SdW}$

non corr.

note 4 - modélisation

Rappel :

$$\int_{\mathcal{E}} d(i) \cdot \phi(i) \cdot dv = 1.$$



$$\phi(i) = \phi(H)$$

$$P(H) = \phi^*(H) \cdot \phi(H) dv$$

conséquemment

Dirac : $\langle \phi(i) | \phi(i) \rangle = 1$

\uparrow bras \downarrow état

$$S_{ab} = \int_{\mathcal{E}} \delta^*(i) b(i) dv$$

$$S_{ab} = \langle a | b \rangle$$

$$(\langle \phi(i) |)^* = |\phi(i)\rangle \quad \langle a | b \rangle = (\langle b | a \rangle)^*$$

\hat{H}

$\left\{ \begin{array}{l} \hat{H} \Psi_H = E \Psi_H \\ \hat{H} |a\rangle = \varepsilon_a |a\rangle \end{array} \right.$

$\langle a | H | a \rangle = \varepsilon_a$

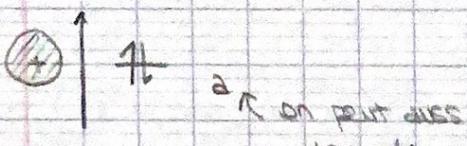
$$\langle \bar{a}(i) | b(i) \rangle = \langle \beta(i) | \alpha(i) \rangle \langle a(i) | b(i) \rangle$$

$$\int \beta^*(i) \bar{a}(i) \alpha(i) b(i) dv$$

$\uparrow w_i \quad \uparrow \omega_i \quad \uparrow$
 $w_i \quad \omega_i \quad \omega_i \times dv$

$$a(i) = \beta(i) \bar{a}(i) = \int \beta^*(w_i) \alpha(w_i) dw_i \times \int \bar{a}^*(\omega_i) b(\omega_i) d\omega_i$$

$$\langle \beta(w_i) | \alpha(w_i) \rangle \times \langle \bar{a}(\omega_i) | b(\omega_i) \rangle$$



$$1 \cdot a \quad a(i) = \alpha(i) \bar{a}(i)$$

$$1 \cdot \bar{a} \quad \bar{a}(i) = \beta(i) \cdot a(i)$$

Les spins orbitaux sont des fonctions à 1 e-

b) Fonction d'onde polyélectronique

$$1s^2 = 1s(1) \bar{1s}(2)$$

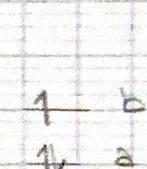
Produit de Hartree

$$\Psi(1,2,3) = a(1) \bar{a}(2) b_3$$

ne convient pas car les

fonct' d'onde doivent être
antisym pour l'échange de 2 e⁻

$$\Psi(1,2,3) = -\Psi(1,3,2)$$



$$a(1) \bar{a}(2) b(3) \neq -a(1) \bar{a}(3) b(2)$$

on préfère les déterminants de Slater

ex :

$$\begin{array}{c} \uparrow \\ \downarrow \end{array} \quad \begin{array}{c} \downarrow \\ \uparrow \end{array} \quad \Psi(1,2) = |ab| \\ = \begin{vmatrix} a(1) & \bar{b}(1) \\ a(2) & \bar{b}(2) \end{vmatrix}$$

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

$$\text{car } \Psi(2,1) = -\Psi(1,2)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2!}} (a(2) \bar{b}(1) - \bar{b}(2) a(1))$$

$$= -\frac{1}{\sqrt{2!}} (a(1) \bar{b}(2) - \bar{b}(1) a(2))$$

respecte la rule

$$|abc| = -|acb| = +|cab| = -|bac|$$

$$\text{peu à savoir } |a(1) b(2) \dots f(n)| = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a(1) b(2) \dots f(n) - \dots)$$

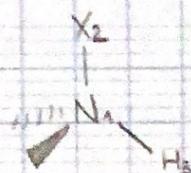
si j'appelle un déterminant D alors $\langle D | D \rangle = 1$
cad qu'il est normé

b) Z-matrice

atome fictif:

atome fantôme

iu X_2

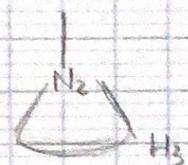
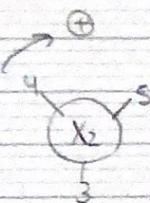


$$D_{12} = 1,0 \text{ \AA}$$

$$d_{NH} = 1,1 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 109,0^\circ$$

$$\beta = 120,0^\circ$$



Z-matrice distance

N1

X2 1 D₁₂

H3 1 d_{NH} 2A

atome 3 je l'accorde à atome 1
je me vers de l'atome X2 pour
dire que l'atome 3 va être à
108° de X2

H4 1 d_{NH} 2A 3D

(H5 1 d_{NH} 2A 3-D)

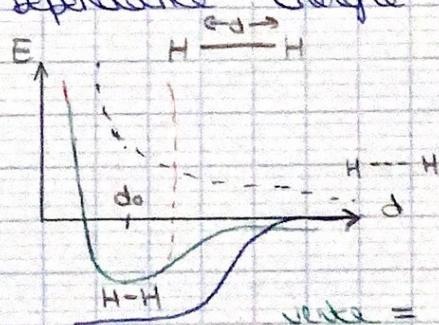
2 plan H5 1 d_{NH} 2A 4+D

\rightarrow 9 coord ($3 \times 3 - 6 = 3$) pas besoin de 9 coord
pour dessiner NH₃ on aurait aut deux 6 coord
($3 \times 4 - 6 = 6$) mais c'est mieux d'avoir au moins
un atome fictif on a volonté par symétrie des coord
Br symétrie moins de coord

II) Surface d'Energie Potentielle (SEP)

une géométrie
donnée on peut
savoir une
géométrie
qui est stable,
qui est instable,
on change
à droite

a) Dépendance Energie \leftrightarrow géométrie



courbe de mésse

courbe harmonique (parabolique)

repulsion nucléaire/nucléaux

attraction e- nucléaux

verte = noir + bleu

est une typ
molecul

Pour courbe de mésse il existe la repulsion nucléaire/nucléaux
et l'attraction e- nucléaux

Unité 5 - modélisation

II) Notation de Dirac et opérateurs

$$\int_{\text{espace}} \langle a(u) | b(v) \rangle du = \underbrace{\langle a(v) |}_{\text{bra}} \underbrace{| b(u) \rangle}_{\text{ket}}$$

$$| (a+b)(v) \rangle = | a(v) \rangle + | b(v) \rangle$$

$\times \langle \cdot |$

$$\langle c(v) | (a+b)(v) \rangle = \lambda \langle c(v) | a(v) \rangle + \langle c(v) | b(v) \rangle$$

= intégrale mesoscopique.

$$\langle a | b \rangle^* = \langle b | a \rangle.$$

a) vocabulaire

a, b orthogonales si $\langle a | b \rangle = 0$.

a normée si $\langle a | a \rangle = 1$.

b) propriétés

soit une base $\{x_i\}$.

$$\phi(v) = \sum_i c_i x_i(v).$$

base $\{ | x_i \rangle \}$. alors $| \phi(v) \rangle = \sum_i c_i | x_i(v) \rangle$

2 état propre non dégénéré de $\hat{H}(v)$ sont orthogonal

$$|\phi_1(v)\rangle \varepsilon_1 \quad \varepsilon_1 \neq \varepsilon_2.$$

$$|\phi_2(v)\rangle \varepsilon_2$$

$$H |\phi_1(v)\rangle = \varepsilon_1 |\phi_1(v)\rangle$$

$$\langle \phi_2(v) | H | \phi_1(v) \rangle = \varepsilon_1 \langle \phi_2(v) | \phi_1(v) \rangle.$$

$$H |\phi_2(v)\rangle = \varepsilon_2 |\phi_2(v)\rangle$$

$$\langle \phi_1(v) | H | \phi_2(v) \rangle = \varepsilon_2 \langle \phi_1(v) | \phi_2(v) \rangle.$$

$$\langle \phi_1(v) | H | \phi_2(v) \rangle^* = \varepsilon_2 \langle \phi_1(v) | \phi_2(v) \rangle^*$$

$$\langle \phi_2(i) | H | \phi_1(i) \rangle = \varepsilon_2 \langle \phi_2(i) | \phi_1(i) \rangle$$

$$\varepsilon_1 \langle \phi_2(i) | \phi_1(i) \rangle = \varepsilon_2 \langle \phi_2(i) | \phi_1(i) \rangle$$

ex n°

exemple : si $|da\rangle$ et $|db\rangle$ dégénéré à ε
 $H \propto \lambda |da\rangle + \mu |db\rangle$ à la \hat{m}
 valeur propre

on ajoute
les
2 lignes

$$\lambda \hat{H} |da\rangle = \lambda \varepsilon |da\rangle$$

$$\mu \hat{H} |db\rangle = \mu \varepsilon |db\rangle$$

$$H |\lambda |da\rangle + H |\mu |db\rangle = \varepsilon |\lambda |da\rangle + \varepsilon |\mu |db\rangle$$

$$\hat{H} |\lambda |da + \mu |db\rangle = \varepsilon |\lambda |da + \mu |db\rangle$$

autres ex

-1	0	1
----	---	---

$$\sin \theta e^{+ip} e^{-i/\omega}$$

réel

c) opérateurs

→ objet (mathématique) qui transforme une fonction : $\hat{A} f(x) = g(x)$

une famille d'opérateur de type je dérive
 et une famille je multiplie

$$\text{ex } \hat{D}_1 = \frac{d}{dx} \quad \hat{D}_2 = \frac{d^2}{dx^2} \quad \hat{x} = x$$

soit $\hat{A} f(x) = a f(x)$: eq aux valeurs propres
 alors $g(x) = \text{fct propre de } \hat{A}$
 a : valeur propre de $f(x)$ pour \hat{A}

ex d'opérateur connu en quantique :

$$\text{impulsion (x)} \quad \hat{P}_x = -i\hbar \frac{d}{dx}$$

$$\text{énergie cinétique } (\frac{P^2}{2m}) \quad \hat{T}_x = \frac{\hat{P}_x^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

unité 6 - modélisation

autres ex d'opérateurs

opérateur parité $\Pi f(x) = f(-x)$

opérateur complexe conjugué $\bar{f}(x) = f^*(x)$

$$(\hat{A} + \hat{B}) f(x) = \hat{A} f(x) + \hat{B} f(x)$$

$$(\lambda \hat{A}) f(x) = \hat{A} (\lambda f(x))$$

$(\hat{A}\hat{B}) f(x) = \hat{A}(\hat{B}f(x))$ on applique d'abord B puis
dans un 2^e temps on applique f
en général $A \circ B \neq B \circ A$

$$(\hat{A}\hat{B}\hat{C}) f(x) = (\hat{A}\hat{B})\hat{C} f(x) = \hat{A}(\hat{B}\hat{C}) f(x).$$

$$\hat{A} f(x) = A^2 f(x)$$

commutateur $[A, B]$

$$[A, B] = AB - BA$$

ssi $[A, B] = 0$, alors A et B commutent
m fort propre ↴

opérateur hermitique

$$\langle f(x) | \hat{H} | g(x) \rangle = \langle g(x) | \hat{H} | f(x) \rangle^*$$

$$\begin{matrix} \hat{H} & |1a\rangle & |1b\rangle \\ \langle 2a | & \left(\begin{array}{cc} & \bullet \\ & 0 \end{array} \right) & \bullet \langle 2b | \\ \langle 2b | & 0 & \bullet \end{matrix}$$

$$\bullet \langle 2a | \hat{H} | 1b \rangle$$

$$\bullet \langle 2b | \hat{H} | 1a \rangle = \langle 2a | \hat{H} | 1b \rangle^*$$

exemple :

$$[ABC, C] = ABC - CAB$$

$$= ABC - \underbrace{ACB}_{\text{ça s'annule mais je le met pour}} + ACB - CAB$$

faire ressortir des termes.

$$= A [BC - CB] + [AC - CA] B$$

$$= A [B, C] + [A, C] B$$

VII) Opérateurs de spin

a) Opérateur de spin à 1 e-

$$\vec{s} = \vec{s}_x \hat{i} + \vec{s}_y \hat{j} + \vec{s}_z \hat{k}$$

$$s^2 = \vec{s} \cdot \vec{s} = s_x^2 + s_y^2 + s_z^2$$

$$[\hat{s}_x, \hat{s}_y] = i\hbar \hat{s}_z$$

$$[\hat{s}_y, \hat{s}_z] = i\hbar \hat{s}_x$$

$$[\hat{s}_z, \hat{s}_x] = i\hbar \hat{s}_y$$

$$[\hat{s}^2, \hat{s}_z] = 0 \Rightarrow \text{fonction propre}$$

$|s, m_s\rangle$

$$\text{fct propre} \rightarrow |\alpha\rangle = |1/2, +1/2\rangle. \quad \beta = |1/2, -1/2\rangle.$$

$-s \leq m_s \leq s$ par pas de 1

b) Valeurs propres

$$s^2 |\alpha, m_s\rangle = s(s+1) \hbar^2 |\alpha, m_s\rangle. \quad \text{valeur propre de } s^2 \text{ est } s(s+1)$$

$$s_z |\alpha, m_s\rangle = m_s \hbar |\alpha, m_s\rangle. \quad \text{valeur propre de } m_s$$

matrice représentative de \hat{s}^2 dans $\{|\alpha\rangle, |\beta\rangle\}$

$$s = \frac{1}{2}$$

$$(s+1)s = \frac{3}{4}$$

$$s^2 |\alpha\rangle = \frac{3}{4} |\alpha\rangle + 0 |\beta\rangle$$

$|\alpha\rangle \quad |\beta\rangle$

$$\langle \beta | s^2 | \alpha \rangle = \frac{3}{4} \underbrace{\langle \beta | \alpha \rangle}_{=0} + 0 \underbrace{\langle \beta | \beta \rangle}_{=1} \langle \alpha | \begin{pmatrix} 3/4 & 0 \\ 0 & 3/4 \end{pmatrix} \langle \beta |$$

$$s^2 |\beta\rangle = \frac{3}{4} |\beta\rangle + 0 |\alpha\rangle$$

α et β sont fct propre de s^2

matrice représentative de s_z :

elle est diagonale
donc les fct qui
composent la matrice
sont fct propre.

$|\alpha\rangle \quad |\beta\rangle$

$$s_z |\alpha\rangle = \frac{1}{2} |\alpha\rangle$$

$$\langle \alpha | \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & -1/2 \end{pmatrix} \langle \beta |$$

$$s_z |\beta\rangle = -1/2 |\beta\rangle$$

note 7 - modélisation

c) opérateur échelle s_+ , s_-

$$\hat{s}_+ |B\rangle = |\alpha\rangle \quad \hat{s}_- |\alpha\rangle = |B\rangle.$$

$$\hat{s}_+ |\alpha\rangle = 0 \quad \hat{s}_- |B\rangle = 0$$

$$s_+ \begin{pmatrix} |a\rangle & |B\rangle \\ \langle a| & 0 \\ \langle B| & 0 \end{pmatrix}$$

$$s_- \begin{pmatrix} |a\rangle & |B\rangle \\ \langle a| & 0 \\ \langle B| & 1 \end{pmatrix}$$

$$s_x = s_x + i s_y \quad s_x = s_x - i s_y$$

$$s_x = \frac{1}{2} (s_+ + s_-) \quad s_y = -\frac{i}{2} (s_+ - s_-)$$

$$s_x |\alpha\rangle = \frac{1}{2} (s_+ |\alpha\rangle + s_- |\alpha\rangle) = \frac{1}{2} |B\rangle$$

$$s_x |B\rangle = \frac{1}{2} (s_+ |B\rangle + s_- |B\rangle) = \frac{1}{2} |\alpha\rangle$$

$$s_x \begin{pmatrix} 0 & 1/2 \\ 1/2 & 0 \end{pmatrix}$$

$$s_y \begin{pmatrix} 0 & -i/2 \\ i/2 & 0 \end{pmatrix} \text{ matrices de Pauli}$$

on est

tjr pour 1e-

d) opérateur $\hat{s}^2 = \hat{s}_x^2 + \hat{s}_y^2 + \hat{s}_z^2$

$$\text{physique} \quad s^2 = \frac{1}{2} (s_+ s_- + s_- s_+) + s_z^2$$

ette mesure

$$1e-\text{lette ou } s^2 = s_+ s_- - s_z + s_z^2.$$

minuscule

$$s^2 |\alpha\rangle = \frac{1}{2} (s_+ s_- |\alpha\rangle + s_- s_+ |\alpha\rangle) + s_z^2 |\alpha\rangle$$

$$= \frac{1}{2} (|\alpha\rangle + 0) + s_z \left(\frac{1}{2} |\alpha\rangle \right)$$

$$= \frac{1}{2} |\alpha\rangle + \frac{1}{4} |\alpha\rangle$$

$$= \frac{3}{4} |\alpha\rangle$$

$$s_z^2 |\alpha\rangle = s_z (s_z |\alpha\rangle)$$

$$= s_z \left(\frac{1}{2} |\alpha\rangle \right)$$

$$= \frac{1}{2} (s_z |\alpha\rangle) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} |\alpha\rangle \right)$$

avec l'autre $s^2(\alpha) = \hat{s}_+ \hat{s}_-(\alpha) - \hat{s}_z(\alpha) + \hat{s}_z^2(\alpha)$.

expression

(on doit trouver pareil)

$$= |\alpha\rangle - \frac{1}{2} |\alpha\rangle + \frac{1}{4} |\alpha\rangle$$

$$= \frac{3}{4} |\alpha\rangle$$

e) opérateur de spin poly e-

$$\hat{S} = \sum_i \hat{s}_i(i) \quad \hat{S}_z = \sum_i \hat{s}_z(i)$$

$$\hat{S}_+ = \sum_i \hat{s}_+(i)$$

$$S^2 = \frac{1}{2} (S_+ S_- + S_- S_+) + S_z^2$$

$$\text{ou } S^2 = S_+ S_- - S_z + S_z^2$$

exemple d'application sur produit de Hartree

$$\Psi(1,2) = \phi_a(1) \bar{\phi}_b(2) \quad \text{spin orbitale}$$

$$s_3(1) \Psi(1,2) = +\frac{1}{2} \phi_a(1) \bar{\phi}_b(2).$$

$$s_3(2) \Psi(1,2) = -\frac{1}{2} \phi_a(1) \bar{\phi}_b(2).$$

p 8 memo TD:

S^2 a pour application sur un déterminant de Slater :

valeur propre $S_+ |abc\bar{c}| = (\underbrace{s_+(1) + s_+(2) + s_+(3)}_{S(S+1)}) |abc\bar{c}|$

je crois à c'est un zéro

$$= \underbrace{|abc\bar{c}|}_{0} + |abc\bar{c}| + |abc\bar{c}|$$

ex 15 TD3. $S_z |abc\bar{c}| = +\frac{1}{2} |abc\bar{c}| + (-\frac{1}{2}) |abc\bar{c}| + (-\frac{1}{2}) |abc\bar{c}|$

$$= -\frac{1}{2} |abc\bar{c}|$$

i) $S^2 |ab\bar{b}| = S_+ S_- |ab\bar{b}| - S_z |ab\bar{b}| + S_z^2 |ab\bar{b}|$

note 8 - modélisat°

d'abord sur a pour $s=1$ et sur b pour $s=2$

$$\begin{aligned} S^2 |ab| &= \underbrace{s_+ (|ab| + |a\bar{b}|)}_{= |ab| + |\bar{a}b|} - |ab| + \frac{|ab|}{2} \\ &\quad + |\bar{a}\bar{b}| + |ab| - \frac{1}{2} |ab| \\ &= |ab| \times (1+1) \\ &= 2 |ab| \rightarrow S(S+1) = 2 \text{ donc } s=1. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2) S^2 |a\bar{b}| &= s_+ s_- |a\bar{b}| - \underbrace{s_3 |a\bar{b}|}_{=0} + \underbrace{s_3^2 |a\bar{b}|}_{=0} \\ &= s_+ (|a\bar{b}| + |\bar{a}b|) \\ &= |a\bar{b}| + |\bar{a}b| \neq \text{cte } |a\bar{b}| \end{aligned}$$

donc $|a\bar{b}|$ n'est pas une fct propre de S^2

$$\begin{aligned} s_3 |a\bar{b}| &= s_3(1) |a\bar{b}| + s_3(2) |a\bar{b}| \\ &= +\frac{1}{2} |a\bar{b}| - \frac{1}{2} |a\bar{b}| = 0 \end{aligned}$$

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

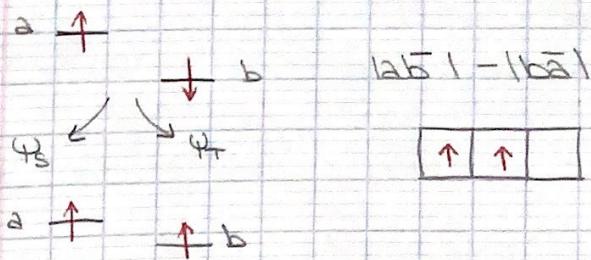
$$\begin{aligned} 3) \Psi_S &= N(|ab| + |b\bar{a}|) \\ S^2 |b\bar{a}| &= s_+ s_- (|b\bar{a}|) - s_3 |b\bar{a}| + s_3^2 |b\bar{a}| \\ &= s_+ \{ |b\bar{a}| + |b\bar{a}| \} - 0 + 0 \\ &= |b\bar{a}| + |b\bar{a}| \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 \Psi_S &= N(S^2 |ab| + S^2 |b\bar{a}|) \\ &= N(|a\bar{b}| + |ab| + |b\bar{a}| + |b\bar{a}|) = 0 \Psi_S \end{aligned}$$

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

$$ab = -\bar{b}a \quad \hat{S}^2 \Psi_S = S(S+1) \Psi_S$$

$$\begin{aligned} \Psi_T &= N(|ab| - |b\bar{a}|) \\ S^2 \Psi_T &= N(|ab| - |b\bar{a}| - |b\bar{a}| + |ab|) \\ &= 2N(|ab| - |b\bar{a}|) \\ &= 2\Psi_T \end{aligned}$$



VIII) Energie d'une fonction d'onde

a) Fonction d'onde à 1e-

$$\langle \psi | = \sum_{\alpha} c_{\alpha} |\phi_{\alpha}\rangle$$

$$\text{Projection } \langle \psi | \phi \rangle = c_{\alpha}$$

$$\langle \phi_1 | c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 \dots + c_{\alpha} \phi_{\alpha} + \dots \rangle = c_1 \underbrace{\langle \phi_1 | \phi_1 \rangle}_{=1} + \dots c_{\alpha} \underbrace{\langle \phi_1 | \phi_{\alpha} \rangle}_{=0} + \dots$$

base de $\phi_{\alpha}(1)$, c_{α}
les ϕ_{α} sont \uparrow

$$\langle \phi | = \sum_{\alpha} c_{\alpha}^* \langle \phi | \phi_{\alpha} \rangle \quad c_{\alpha}^* = \langle \phi | \phi_{\alpha} \rangle$$

relation de fermeture : si base complète

$$\langle \phi | = \sum_{\alpha} | \phi_{\alpha} \rangle c_{\alpha} = \underbrace{\sum_{\alpha} | \phi_{\alpha} \rangle \langle \phi | \phi_{\alpha} \rangle}_{=1}$$

b) Théorème des variations

valeur moyenne de E

$$\langle E \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$$

utile quand $|\psi\rangle$ n'est pas tel propre de \hat{H}

Th des variations : E de Ψ calculée \geqslant Exacte

fonctions propres de H

Démonstration : $\phi_{\alpha}, \sum_{\alpha}$ ordonnées par $E_{\alpha} \uparrow \alpha = 0, 1, \dots$

$$\begin{aligned} \langle \phi | \phi \rangle &= 1 = \sum_{\alpha, \beta} \langle \phi | \phi_{\alpha} \rangle \langle \phi_{\alpha} | \phi_{\beta} \rangle \langle \phi_{\beta} | \phi \rangle \\ &= \sum_{\alpha} | \langle \phi_{\alpha} | \phi \rangle |^2 \end{aligned}$$

$$\alpha \neq \beta \quad \langle \phi_{\alpha} | \phi_{\beta} \rangle = 0$$

$$\langle \phi | H | \phi \rangle = \sum_{\alpha, \beta} \langle \phi | \phi_{\alpha} \rangle \underbrace{\langle \phi_{\alpha} | H | \phi_{\beta} \rangle}_{= E_{\beta}} \langle \phi_{\beta} | \phi \rangle$$

$$= E_{\beta} \langle \phi_{\alpha} | \phi_{\beta} \rangle = 0 \text{ sauf si } \alpha = \beta$$

$$= \sum_{\alpha} E_{\alpha} | \langle \phi_{\alpha} | \phi \rangle |^2$$

voir le livre de
Szabo & Ostlund
Modern
Quantum
Chemistry
1996

note 9 - mod

$$\geq \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} | \langle \phi_{\alpha} | \phi \rangle |^2$$

$$\geq \varepsilon_0 \underbrace{\sum_{\alpha} | \langle \phi_{\alpha} | \phi \rangle |^2}_{=1}$$

→ énergie moyenne

c) Calculs de E et $\langle E \rangle$

cas de $H = \frac{p^2}{2m}$

$$f_{HS}(r) = N e^{-\alpha r}$$

$$\hat{H} f_{HS}(r) = E_{HS} f_{HS}(r)$$

$$E_{HS} = -0,54$$

$$= -13,6 \text{ eV}$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r}$$

je dérive 2 fois pour d'onde

kinétique potentiel

(T)

(V)

$$\nabla^2 = r^{-2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right)$$

$$\begin{aligned} & \left(\frac{d}{dr} (r^2 (-e^{-r})) \right) \\ & = -2r e^{-r} + r^2 e^{-r} \end{aligned}$$

$$\hat{H} f_{HS}(r) = N \left(-\frac{1}{2} + \frac{1}{r} - \frac{1}{r} \right) e^{-r} = -\frac{1}{2} f_{HS}(r)$$

fonction gaussienne

$$g_{HS} = C e^{-\alpha r^2}$$



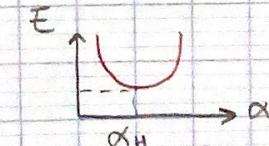
utilisé dans gaussien

$$\langle E \rangle = \langle g_{HS}(r) | \hat{H} | g_{HS}(r) \rangle$$

$$= \int_E g_{HS}^*(r) \hat{H} g_{HS}(r) dr$$

$$E_a = \frac{3}{2} \alpha - 2 \sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}}$$

$$\frac{dE_a}{d\alpha} \rightarrow$$



$$\alpha = \frac{8}{9\pi}$$

$$E_a = -0,42441 \text{ H}$$

th valeur
qd on calcule E
on est tgr $>$ E_{exact}

d) Energie d'un déterminant

- Hamiltonien à 2e- $H(1,2) = \sum_i^m \underbrace{T(i)}_{R(i)} + \underbrace{V(i)}_{\text{ce morceau de hamiltonien}}$

$$+ \sum_{i,j=1}^{1,2} \frac{1}{r_{ij}}$$



- Application à $\Psi(1,2)$

$$\Psi(1,2) = a(1) b(2) \quad (\text{produit de Hartree})$$

$$\langle a(1) b(2) | R(1) + R(2) + \frac{1}{r_{12}} | a(1) b(2) \rangle = Raa + Rbb + J_{ab}$$

$$= \langle a(1) | R(1) | a(1) \rangle \langle b(2) | b(2) \rangle + \langle b(2) | R(2) | b(2) \rangle$$

$$\langle a(1) | a(1) \rangle + \langle a(1) b(2) | \frac{1}{r_{12}} | a(1) b(2) \rangle$$

$$\Psi(1,2) = |ab\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (a(1)b(2) - b(1)a(2))$$

$$\langle lab | H | lab \rangle = \frac{1}{2} (a(1)b(2) - b(1)a(2)) | H | (a(1)b(2))$$

- $b(1) a(2) \rangle$

$$= \frac{1}{2} (Raa + Rbb + J_{ab}) \times 2 - \frac{1}{2} \langle a(1) b(2) |$$

$$R(1) + R(2) + \frac{1}{r_{12}} | b(1) a(2) \rangle + \text{second terme croisé}$$

$$= Raa + Rbb + J_{ab} - \frac{1}{2} (Rab \langle b(2) | a(2) \rangle)$$

$$+ Rba \langle a(1) | b(1) \rangle + \langle a(1) b(2) | \frac{1}{r_{12}} | b(1) a(2) \rangle.$$

+ second terme croisé

$$= Kab$$

$$\langle lab | H | lab \rangle = Raa + Rbb + J_{ab} - Kab$$

la base d'orbitale {a,b}
est orthonormée

avec J : intégrale coulombienne
 H : intégrale d'échange } terme perturbatif
Raa et Rbb terme négatif

J : terme destabilisante

K : terme stabilisant

ex: on considère a et b dégénérés (cad m énergie) avec chaque spin vers le haut ↑↑

et plus compliqué il faut 2 déterminant donc $|b\rangle - |a\rangle$ dans $\langle lab | H | lab \rangle$ on remplace b par a

note 10 - mod

$$\text{d'où } \langle 1\bar{a}1 | H | 1\bar{a}1 \rangle = \frac{1}{2} (Raa + R\bar{a}\bar{s} + \bar{S}aa) \times 2$$

$$-\frac{1}{2} (\langle a(1) \bar{a}(2) | R(1) + R(2) + \frac{1}{r_{12}} | \bar{a}(1) a(2) \rangle)$$

$$E_{1\bar{a}1} = Raa + R\bar{a}\bar{s} + \bar{S}aa$$

au final on
boucle le spin
donc $Kaa = 0$
on perd ce terme

$$Kaa = \langle a(1) \bar{a}(2) | \frac{1}{r_{12}} | \bar{a}(1) a(2) \rangle$$

$$\langle \alpha(1) \beta(2) | \beta(1) \alpha(2) \rangle \langle a(1) a(2) | \frac{1}{r_{12}} | a(1) a(2) \rangle$$

$$\underbrace{\langle \alpha(1) | \beta(1) \rangle}_{=0} \underbrace{\langle \beta(2) | \alpha(2) \rangle}_{=0} Kaa$$

$= \bar{S}aa$ pas de nuance quand on
à la fin orbitale.

par intégration sur le spin