

Quelques exercices de Chimie Théorique

P.Reinhardt

Laboratoire de Chimie Théorique, Université Paris VI,
email: Peter.Reinhardt@upmc.fr

A. Li₂ en base minimale, orienté sur l'axe z

Questions:

1. Combien y'a-t-il d'OA? Lesquelles?
2. Combien y'a-t-il d'OM? Donner leur dénomination (symétrie) et leur occupation dans l'état fondamental.
3. Donner les contributions à l'énergie total Hartree-Fock. Ecrire l'énergie totale Hartree-Fock plus simple en utilisant l'opérateur de Fock.
4. Ecrire l'énergie totale Hartree-Fock en n'utilisant que des sommes sur les AO. Quelle quantité est généralement introduite pour cela?
5. Comment calcule-t-on l'énergie MP2? L'énergie ICSD?
6. Rappeler le théorème de Brillouin. Comment des déterminants monoexcités peuvent-ils interagir avec l'état fondamental?
7. STO-2G est une base minimale un peu ancienne. Que veut dire le sigle? Sachant qu'une fonction de Slater d'exposant 1 peut être approchée par la combinaison linéaire de deux Gaussiennes avec "exposants" 0.8518 et 0.1516 et coefficients 0.43 et 0.67, donner l'expression de deux Gaussiennes approchant la fonction de Slater d'exposant 1.625. Dites quel avantage il y a à utiliser la fonction approchée.
8. Parmi les intégrales de recouvrement en OA suivantes, quelles sont celles qui sont strictement zéro: $\langle 1s_A | 2s_A \rangle$, $\langle 1s_A | 2s_B \rangle$, $\langle 2px_A | 2s_B \rangle$, $\langle 2pz_A | 2s_B \rangle$, $\langle 2pz_A | 2s_A \rangle$, $\langle 2py_A | 2px_B \rangle$. Dessiner schématiquement la matrice de recouvrement **S**.
9. Comment pourrait-on organiser les OA pour concentrer les éléments de valeur zéro dans la matrice de recouvrement?

B. Molécules en C_{2v}, utilisation de la symétrie de la molécule

La symétrie aide à économiser les ressources informatiques. Ce n'est pas seulement utile dans le sens pragmatique ou calculatoire. Prenons une molécule d'ozone:

1. Ecrire les deux diagrammes extrêmes de Lewis pour cette molécule ayant une résonance dans les électrons π dans l'état fondamental.

2. La symétrie est bien C_{2v}, correspondant au tableau de caractères donné. Quelles orbitales moléculaires seront occupées par les électrons de cœur?
3. Parmi les orbitales a₁, a₂, b₁ et b₂ quelles sont celles qui appartiennent au système π ?
4. La configuration

$$(ccur)(3a_1)^2(2b_2)^2(4a_1)^2(3b_2)^2(1b_1)^2(5a_1)^2(1a_2)^2(4b_2)^2(2b_1)^2(6a_1)^0$$

est-elle l'état fondamental de l'ozone? Sinon donner la configuration de l'état fondamental correct. Que faire pour y arriver?

L'eau étant une molécule très fréquemment rencontrée dans des applications numériques, il est utile de connaître quelques caractéristiques (molécule dans le plan yz , axe C₂ sur z):

1. Il y a 10 électrons dans cette molécule. Dessiner la structure Lewis, et trouver l'occupation des orbitales à symétrie adaptée.
2. Quelle est (à peu près, en a.u.) l'énergie totale d'une molécule d'eau? Quel sera à peu près l'erreur de l'énergie totale, si on se trompait dans les unités de longueur (Ångström ou unités atomiques)?
3. L'ordre énergétique des orbitales est $(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2(4a_1)^0(2b_2)^0$. L'orbitale $1b_1$ est-elle liante, anti-liante ou non-liante?
4. On voudrait faire une interaction de configurations limitée aux excitations simples et doubles pour calculer l'énergie de l'état fondamental. Enumérer les configuration utiles dans l'espace des cinq orbitales données.
5. Quels éléments de la matrice **H** faut-il calculer pour obtenir une énergie MP2?

Le tableau de caractères et les produits directs des représentations irréductibles du groupe C_{2v}:

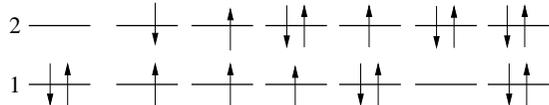
C _{2v}	E	C ₂	$\sigma_v(xy)$	$\sigma'_v(yz)$	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	
a ₁	1	1	1	1	A ₁	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂
a ₂	1	1	-1	-1	A ₂	A ₁	B ₂	B ₁	
b ₁	1	-1	1	-1	B ₁		A ₁	A ₂	
b ₂	1	-1	-1	1	B ₂			A ₁	

Voilà un vecteur de l'IC simples et doubles, tel qu'il nous est donné par un programme de calcul.

0	0	0	0	1.000000000000
-2	0	-4	0	-0.004244665774
2	0	4	0	-0.004244665774
1	0	5	0	-0.003596647246
-1	0	-5	0	-0.003596647246
-1	-2	-4	-5	0.007107179853
-1	2	-4	5	-0.003223039016
-1	2	4	-5	-0.010330222102
1	-2	-4	5	-0.010330222102
1	-2	4	-5	-0.003223039016
1	2	4	5	0.007107179853
1	-1	4	-4	-0.008520757366
1	-1	5	-5	-0.020204959919
2	-2	4	-4	-0.010996418956
2	-2	5	-5	-0.004103218411
3	-3	4	-4	-0.008239966503
3	-3	5	-5	-0.001902303646

C. Orbitales et énergie

1. Trouvez les expressions d'énergie des occupations suivantes, en utilisant h_{11} , h_{22} , J_{11} , J_{12} , J_{22} et K_{12} :



2. Le système d'équations linéaires d'un IC de 2 électrons sur 2 orbitales (H_2 en base minimale par exemple) s'écrit

$$\begin{pmatrix} 0 & H_{01} \\ H_{01} & H_{11} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ c_1 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} 1 \\ c_1 \end{pmatrix} .$$

En déduire comment le système d'équations linéaires s'écrit pour N molécules d'hydrogène sans interaction. Et en MP2, que faut-il écrire?

3. Comment calcule-t-on des propriétés telles que le moment dipolaire d'une molécule, des fréquences de vibration, une analyse de population?
4. Que dit le théorème de Koopmans?

D. Couplage de plusieurs spins

L'opérateur S^2 du spin total d'un ensemble de spins α et β s'écrit ainsi:

$$S^2\psi = \hbar^2 \left\{ \sum_P \mathbf{P}_{\alpha\beta} + \frac{1}{4} [(n_\alpha - n_\beta)^2 + 2(n_\alpha + n_\beta)] \right\} \psi .$$

Pour qu'une fonction de spin soit fonction propre de S^2 il faut que

$$S^2\psi = \hbar^2 S(S+1)\psi .$$

Pour obtenir la contribution d'une fonction de spin quelconque correspondant à la valeur propre S_m , on peut faire une projection:

$$\mathbf{O}_{S_m} = \prod_{l \neq m} [S^2 - \hbar^2 S_l(S_l + 1)] .$$

1. Construire les 4 fonctions propres (normées) de spin pour $S=3/2$ avec 3 spins.
2. Combien de quartets ($S=3/2$) indépendants peut-on construire à partir de 5 spins?
3. Quelles configurations possibles seraient intéressantes pour faire un ICSD d'une molécule (de plus que 2 électrons) à couche fermée?

E. Généralités

1. Rappeler le principe de la DFT et les différences avec Hartree-Fock. Que signifie l'expression "LDA"?
2. Que veut-on exprimer quand on parle d'un BSSE?
3. Que signifie le mot "corrélacion dynamique"? Et "corrélacion non-dynamique"?
4. Qu'appelle-t-on MCSCF?
5. Voyons un exemple d'un calcul MCSCF, même si nous n'optimisons qu'un seul déterminant : nous démarrons avec quelques orbitales données (structure Lewis, orbitales construites "à la main", orbitales Hückel), et nous (1) orthogonalisons ces orbitales, puis construisons une matrice Fock. Ensuite nous diagonalisons une matrice d'un IC des monoexcitations (montrer que pour des déterminants adaptés au spin

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | \mathbf{H} | \Phi_0 \rangle &= E_0 \\ \langle \Phi_0 | \mathbf{H} | \Phi_1^a \rangle &= \sqrt{2} F_{ia} \\ \langle \Phi_1^a | \mathbf{H} | \Phi_1^a \rangle &= E_0 + F_{aa} - F_{ii} + (aa|ii) + (ai|ia) \\ \langle \Phi_1^a | \mathbf{H} | \Phi_1^b \rangle &= -F_{ij} - (aa|ij) + (ai|ja) \\ \langle \Phi_1^a | \mathbf{H} | \Phi_1^b \rangle &= F_{ab} - (ii|ab) + (ia|bi) . \end{aligned}$$

Ceci baisse l'énergie totale. Ensuite nous prenons les coefficients c_i^a de l'IC et nous modifions les orbitales occupées $\tilde{\phi}_i = \phi_i + \sum_a c_i^a \phi_a$ et les orbitales virtuelles $\tilde{\phi}_a = \phi_a - \sum_i c_i^a \phi_i$. Montrer que $S_{ia} = \langle \tilde{\phi}_i | \tilde{\phi}_a \rangle = 0$. On revient sur (1) et on itère jusqu'à la convergence. Cette procédure nous amène à une solution Hartree-Fock. Pourquoi?