

DEA de Chimie Théorique et Informatique

Annales 1986-2003

DEA de Chimie Théorique et Informatique

Epreuves de Chimie Quantique

Juin	86	Matrice d'IC de H_2 .	4
Sept.	86	Théorème de Brillouin et UHF.	5
Juin	87	Calcul HF sur Li_2 .	6
Sept.	87	Molécule d'ozone et PI d'un système à couches ouvertes.	10
Juin	88	Singulet-Triplet de CH_2 .	12
Juin	89	B_2H_6 et SCF sur He en DZ.	14
Sept.	89	Atome d'H, ion H_2^+ et molécule H_2 .	21
Juin	90	GTOs, H_2^+ et SCF sur H_2CO .	25
Sept.	90	Orbitale 2s d'un hydrogénoïde et diagramme de Walsh de H_2O .	28
Juin	91	Etats excités et PI.	30
Sept.	91	Etat fondamental de LiH.	32
Juin	92	HF sur Be et H_2O .	36
Sept.	92	Dissociation de H_2 .	40
Juin	93	RHF sur BeH_2 .	42
Juin	94	RHF sur BH puis B_2H_2 .	45
Juin	95	Diagramme de Walsh de H_2A puis RHF BeH_2 et H_2O .	49
Juin	96	Singulet/Triplet de $Cu_2Cl_6^{2-}$.	55
Sept.	96	Vrai/Faux de cours, hydrogénoïdes et Hamiltonien de Nesbet.	58
Juin	97	Atome d'hélium $1s^2$ et $1s^1 2s^1$ (Hartree-Fock et IC).	62
Sept.	97	Cours (bases et Hartree-Fock), H_2^+ , système π de l'éthylène.	66
Juin	98	Liaison à 3 électrons avec He_2^+ (Hückel étendue, Hartree-Fock et IC).	69

Sept.	98	Cours , Dissociation de He_2^+ (Hartree-Fock et IC).	75
Juin	99	RHF et MP2 sur H_2 , consistance en taille.	79
Sept.	99	id. à juin 93.	81
Juin	00	Cyclobutadiène, symétrie, Hartree-Fock.	82
Sept.	00	Cours + He (proche du II de juin 1989).	91
Juin	01	CO Hartree-Fock+IC	96
Juin	02	H_2CO Hartree-Fock+IC+DFT	102
Juin	03	Rotation autour de la liaison C=C (HF, IC) ; Forces intermoléculaires	107

D.E.A. DE CHIMIE INFORMATIQUE ET THEORIQUE

EPREUVE DE CHIMIE QUANTIQUE (juin 86)

durée 1h30

I. Le théorème de KOOPMANS

II. Le calcul SCF de la molécule d'hydrogène H_2 dans une base double ζ a conduit aux quatre orbitales moléculaires, classées par énergie croissante: $\phi_1 \phi_2 \phi_3 \phi_4$ avec les symétries suivantes :

$$\phi_1 \text{ et } \phi_3 \quad : \sigma_g$$

$$\phi_2 \text{ et } \phi_4 \quad : \sigma_u$$

1°) Faire le dénombrement de tous les états singulets que l'on peut construire à l'aide de ces quatre -orbitales, en indiquant leur symétrie.

2°) Indiquer la forme de la partie d'espace de la fonction d'onde biélectronique pour les différentes situations rencontrées en 1°.

3°) Même question avec les états triplets.

4°) En notant par Ψ_0 la fonction biélectronique décrivant l'état fondamental ; Ψ_i' un état singulet correspondant à une monoexcitation sur l'orbitale i et Ψ_{kl}' un état singulet biexcité, Ψ_i'' et Ψ_{kl}'' les états triplets correspondants, indiquer la structure de la matrice d'interaction de configuration permettant d'atteindre l'état fondamental, en précisant les éléments nuls.

D.E.A. DE CHIMIE INFORMATIQUE ET THEORIQUE

EPREUVE DE CHIMIE QUANTIQUE (Sept. 86)

- 1°) Le théorème de BRILLOUIN
- 2°) Propriété des fonctions gaussiennes dans le calcul des intégrales multicentriques.
- 3°) Principe des calculs HARTREE-FOCK non restreints (unrestricted HARTREE-FOCK). Dans quels systèmes les utilise-t-on ?

D.E.A. Chimie Informatique et Quantique

Juin 1987

Sujet de Chimie Quantique :

Le but de ce problème est de reconstituer le calcul SCF ab-initio de Li_2 en base minimale STO-3G. Les deux atomes sont distants de 2.7 angstroms, soit 5.102262 Bohr.

Les orbitales moléculaires du système (après convergence SCF) sont données en annexe 1.

Les tableaux des intégrales J et K sont données sous forme triangulaire en annexe 2.

Rappels utiles

On rappelle que la constante $e^2/4\pi\epsilon_0$: vaut 1 dans le système d'unités atomiques. On rappelle que l'énergie de perturbation entre deux configurations C_1 (1..i..j..N) et C_m (1'..i'..j'..N') est donné par la formule $P = \langle C_1 / H / C_m \rangle^2 / \Delta E$ où H est l'hamiltonien exact, et la différence des énergies d'ordre zéro Moller-Plesset, ΔE est la différence suivante: $\Delta E =$ somme des énergies des spin orbitales occupées de C_1 moins somme des énergies des spin orbitales occupées de C_m .

On pourra se servir, sans la démontrer, de la règle de Slater donnant les éléments de matrice de l'hamiltonien exact entre déterminants de Slater qui diffèrent par deux spin orbitales moléculaires seulement $i' \neq i$ et $j' \neq j$.

$$\langle C_1 / H / C_m \rangle = [i'j'] - [ij']$$

Questions

Pour chaque question, vous fournirez des réponses littérales avant d'effectuer les applications numériques. Les questions 1, 2, 3, 6, 7, 8 et 9 sont indépendantes. On utilisera le Hartree comme unité d'énergie.

- 1) Combien d'orbitales moléculaires sont occupées ? Combien y a-t'il d'orbitales moléculaires de coeur ? Combien y a-t'il d'orbitales moléculaires de valence? Quelles sont les orbitales σ_g , σ_u , π_g et π_u ?
- 2) Quelle est l'énergie de répulsion nucléaire du système ?
- 3) Quelle est l'énergie de répulsion biélectronique totale du système ?
- 4) Quelle est l'énergie électronique du système ?
- 5) Quelle est l'énergie totale du système ?
- 6) Décomposer l'énergie orbitalaire de la plus haute orbitale occupée en faisant apparaître une contribution monoélectronique et une contribution biélectronique. A quels opérateurs correspond la partie monoélectronique ?
- 7) On envisage une interaction de configuration incluant la configuration SCF fondamentale et les configurations monoexcitées à partir de la HOMO. Que valent les termes non-diagonaux $\langle C_0/H/C_m \rangle$ de la matrice d' I.C. ?
- 8) En notant C_1 et C_2 les diexcitations $(3\sigma_\alpha, 3\sigma_\beta)$ vers $(4\sigma_\alpha, 4\sigma_\beta)$ et $(3\sigma_\alpha, 3\sigma_\beta)$ vers $(1\pi_\alpha, 1\pi_\beta)$ que valent les termes non-diagonaux $\langle C_0/H/C_1 \rangle$ et $\langle C_0/H/C_2 \rangle$? Calculer par perturbation le gain d'énergie correspondant à ces excitations.
- 9) Au terme d'un calcul d'une I.C. de valence variationnelle incluant les simples et les diexcitations, l'état fondamental contient un peu d'un état monoexcité (0.049%). Lequel? Pourquoi?

Annexe 1 Orbitales Moléculaires

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
EIGENVALUES	-2.33049	-2.33043	-0.14881	0.08222	0.13435	0.13435	0.15702	0.23916	0.23916	0.46285
1 1 LI 1S	0.70039	0.70095	0.19721	0.17947	-0.00000	-0.00000	0.03579	0.00000	0.00000	-0.13687
2 1 LI 2S	0.03703	0.02026	-0.56847	-0.70130	0.00000	0.00000	-0.29058	0.00000	-0.00000	1.19983
3 1 LI 2PX	0.00000	-0.00000	-0.00000	0.00000	-0.26294	0.56835	-0.00000	-0.54219	0.62902	0.00000
4 1 LI 2PY	-0.00000	0.00000	-0.00000	-0.00000	-0.56835	-0.26294	-0.00000	-0.62902	-0.54219	0.00000
5 1 LI 2PZ	0.00802	-0.00168	-0.10196	0.30437	-0.00000	0.00000	0.64079	0.00000	-0.00000	1.18826
6 2 LI 1S	-0.70039	0.70095	0.19721	-0.17947	0.00000	0.00000	0.02579	0.00000	-0.00000	0.13687
7 2 LI 2S	-0.03703	0.02026	-0.56847	0.70130	0.00000	-0.00000	-0.29058	-0.00000	0.00000	-1.19983
8 2 LI 2PX	-0.00000	-0.00000	-0.00000	0.00000	-0.26294	0.56835	-0.00000	0.54219	-0.62902	-0.00000
9 2 LI 2PY	-0.00000	-0.00000	0.00000	-0.00000	-0.56835	-0.26294	-0.00000	0.62902	0.54219	-0.00000
10 2 LI 2PZ	0.00802	0.00168	0.10196	0.30437	0.00000	-0.00000	-0.64079	0.00000	-0.00000	1.18826

Annexe 2 : Tableaux des intégrales J et K sous forme triangulaire

J

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0.926500									
2	0.926960	0.927421								
3	0.309923	0.309893	0.265474							
4	0.273832	0.273886	0.209365	0.224562						
5	0.281009	0.281584	0.242439	0.207843	0.240730					
6	0.281609	0.231534	0.242439	0.207843	0.221125	0.240730				
7	0.293961	0.293982	0.237464	0.227329	0.222168	0.222168	0.249048			
8	0.297787	0.297777	0.237820	0.218709	0.239036	0.223120	0.227491	0.247659		
9	0.297787	0.297777	0.237820	0.218709	0.223120	0.239036	0.227491	0.227130	0.247659	
10	0.367702	0.367651	0.280104	0.227413	0.254929	0.254929	0.260756	0.255167	0.255167	0.313605

K

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0.926500									
2	0.730958	0.927421								
3	0.015314	0.015367	0.265474							
4	0.013688	0.013559	0.041394	0.224562						
5	0.004102	0.004336	0.043551	0.020080	0.240730					
6	0.004102	0.004336	0.043551	0.020080	0.009803	0.240730				
7	0.005109	0.005675	0.036338	0.075170	0.010577	0.010577	0.249048			
8	0.006387	0.006043	0.022197	0.032413	0.072042	0.013031	0.011354	0.247659		
9	0.006387	0.006043	0.022197	0.032413	0.013031	0.072042	0.011354	0.010264	0.247659	
10	0.016376	0.015898	0.034603	0.017585	0.015126	0.015126	0.044985	0.020271	0.020271	0.313605

Septembre 1987

Sujet de Chimie Quantique :

1) (2points) Donner les expressions numériques des coefficients des orbitales π et π^* de l'éthylène sachant que le recouvrement $\langle 2p_z/2p_z \rangle$ vaut 0.25.

2) (9 points) voir documents en fin de texte

La molécule d'ozone a pour géométrie un triangle isocèle. Les structures de Lewis suivantes la représentent correctement.

a) combien de fonctions de base (O.A.) existe-t-il pour la représenter dans un calcul STO-3G, 4-31G, 6-21G, 4-21.G*? Combien sont doublement occupées ?

b) On trouve après un calcul SCF la configuration suivante :

(coeur) $(3a_1)^2 (2b_2)^2 (4a_1)^2 (3b_2)^2 (1b_1)^2 (5a_1)^2 (1a_2)^2 (4b_2)^2 (2b_1)^2 (6a_1)^0 \dots$

à partir d'un guess initial ayant cette configuration. Parmi les orbitales a_1 , a_2 , b_1 , b_2 quelles sont celles qui appartiennent au système π ? La configuration ci-dessus est-elle l'état fondamental de l'ozone ? Sinon donner la configuration de l'état fondamental. Que faire pour faire converger calcul SCF vers l'état fondamental ?

3) (9 points) Le but de l'exercice est de calculer le potentiel d'ionisation d'un système en couches ouvertes

$$(\phi_j)^2(\phi_a)^1(\phi_b)^1 \rightarrow (\phi_j)^2(\phi_a)^1$$

On utilise pour cela l'hamiltonien de Nesbet F :

$F = h + \sum_i n_i (J_i - 1/2 K_i)$ où n_i représente le nombre d'électrons occupant l'orbitale spatiale i .

Cet hamiltonien permet d'utiliser les programmes standards RHF "couches complètes" pour des systèmes à couches ouvertes.

a) Montrer que l'expression de F est correcte pour un calcul RHF couches complètes.

b) Montrer que l'énergie du système à couches complètes $(\phi_j)^2(\phi_a)^2$ peut s'écrire :

$$E = \sum_{\text{occ}} n_i / 2 (h_{ii} + e_i)$$

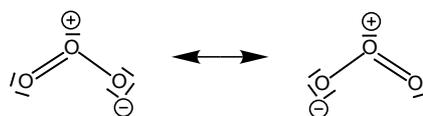
c) Le programme utilise la formule ci-dessus même lorsque $n_i \neq 2$. Quelle est la correction à apporter à l'énergie E calculée par le programme pour obtenir l'énergie de la configuration $(\phi_j)^2(\phi_a)^1(\phi_b)^1$ pour les états de spin singulets et triplets ?

d) En conservant les O.M. de la molécule neutre pour l'ion, quelle est l'énergie du système ionisé $(\phi_j)^2(\phi_a)^1$? Exprimez le potentiel d'ionisation à partir du singulet en fonction de ϵ_b et des intégrales J et K nécessaires ? Même question à partir du triplet?

Le théorème de Koopmans peut-il être appliqué?

Document : L'ozone est de symétrie C_{2v} . Il y a un axe de symétrie C_2 (l'axe z) et deux plans de symétrie (le plan de la molécule σ_v' (yOz) et le plan médiateur σ_v (xOz)). Les labels a_1, a_2, b_1, b_2 sont définis dans le tableau ci-dessous. 1 signifie que la phase est conservée entre deux points déduits par l'opération de symétrie mentionnée en tête de colonne (C_2, σ_v, σ_v') ; -1 signifie qu'elle est inversée par ces mêmes opérations.

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

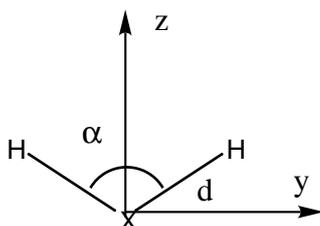


Structures de Lewis de O_3

CHIMIE QUANTIQUE

(durée 2h)

On se propose d'étudier la stabilité relative des états les plus bas d'un système XH_2 ($X = C, Si, Ge$) de type carbène (symétrie C_{2v})



Trois (faux 4) états peuvent être construits : un (faux 2) singulet à couches fermées S_F , et un singulet S_0 et un triplet T_0 tous deux à couches ouvertes. Si l'on ne considère que l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO), et l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO), le système est ramené à un problème comportant deux électrons et deux orbitales ϕ_1 et ϕ_2 .

1°) Exprimer l'énergie de répulsion nucléaire en fonction des paramètres géométriques d et α .

2°) L'état S_F est décrit par la configuration électronique suivante



Après avoir rappelé en quoi consiste l'approximation Hartree-Fock, donner la fonction d'onde Ψ_{S_F} et l'énergie électronique E_{S_F} correspondant à l'état S_F (On notera h_i les intégrales monoélectroniques et J_{ij} et K_{ij} les coulombiennes et d'échange).

3°) Calculer les expressions des énergies ϵ_1 et ϵ_2 correspondant aux orbitales ϕ_1 et ϕ_2 en fonction des intégrales mono- et bi-électroniques.

4°) On construit ensuite les 4 Configurations électroniques monoexcitées. Donner les 3 fonctions d'ondes $\Psi^1_{T_0}$, $\Psi^2_{T_0}$, $\Psi^3_{T_0}$ et l'énergie électronique E_{T_0} de l'état triplet.

Même question pour l'état singlet S_0 (fonction d'onde Ψ_{S_0} et énergie électronique E_{S_0})

5°) Exprimer les énergies E_{S_F} , E_{T_0} , E_{S_0} en fonction des ϵ_i , J_{ij} et K_{ij} .

6°) En supposant la même géométrie moléculaire pour les 3 (4) états, déterminer l'inégalité qui conditionne la stabilité relative des états S_F et T_0 . Montrer que l'état T_0 est toujours plus stable que l'état S_0 .

7°) On veut améliorer la description de l'état S_F supposé être l'état fondamental en effectuant un calcul d'interactions de configuration, incluant toutes les configurations excitées possibles. Montrer que seule la configuration diexcitée Ψ_D d'énergie E_D peut jouer un rôle.

8°) Construire la matrice représentative de l'hamiltonien moléculaire à dans la base des configurations Ψ_{S_F} et Ψ_D .

La diagonaliser par la méthode des équations séculaires. Donner l'expression de l'énergie E_S^{IC} en supposant que $|E_{S_F} - E_D|$ est beaucoup plus grand que l'intégrale d'échange K_{12} .

DEA de CHIMIE INFORMATIQUE et THEORIQUE

Epreuve de Chimie Quantique

(durée : 2h30)

Session de Juin 1989

NOTE PRELIMINAIRE IMPORTANTE

Le Problème n°I , dans les questions 5, 6 (en partie), 7, 9 (en partie), fait appel à des connaissances élémentaires de symétrie moléculaire avec lesquelles certains des candidat(e)s ne sont peut être pas familier(e)s. Ces candidat(e) pourront ignorer ces questions ou parties de questions et traiter le Problème n°II.

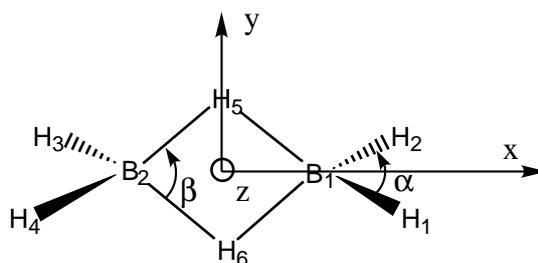
Pour les autres candidat(e)s seul le Problème n°I est obligatoire.

Cependant, il est possible de “panacher”. La notation tiendra compte de toutes les questions qui auront été traitées par le candidat.

PROBLEME N° I

Etude de la Structure Electronique de la Molécule de Diborane B₂H₆

Le diborane B₂H₆ (numéro atomique de B=5) est une molécule déficiente en électrons, dont la structure est représentée sur la Figure avec son système d'axes (trièdre direct).



Les hydrogènes terminaux H_t (H_1, H_2, H_3, H_4) sont dans le plan xOz. Les hydrogènes pontants H_p (H_5, H_6) sont dans le plan xOy.

Les paramètres géométriques sont:

$$\alpha = H_t B H_t = 121,5^\circ$$

$$\beta = H_p B H_p = 100^\circ$$

$$r = B - H_t = 1,19 \text{ \AA}$$

$$r' = B - H_p = 1,33 \text{ \AA}$$

1. Calculer, en unités atomiques, l'énergie potentielle de répulsion internucléaire de la molécule en fonction de r, r', α, β .

2. Vérifier que le groupe de symétrie de la molécule est D_{2h} , dont le tableau de caractères est donné en Annexe. Vérifier par exemple comment sont transformés respectivement les atomes B_1, H_1 , et H_5 sous l'effet de chacune des opérations de symétrie du groupe.

On rappelle que E désigne l'opération "identité", $C_2(z)$ l'opération "rotation d'ordre 2, soit 180° , autour de l'axe z", i l'opération "inversion par rapport au centre de symétrie de la molécule", et $\sigma(xy)$ l'opération "symétrie par rapport au plan xy".

Les symboles se trouvant dans les dernières colonnes du Tableau ont la signification suivante :

-par exemple xy sur la ligne B_{1g} signifie qu'une orbitale d_{xy} qui serait portée par un hypothétique atome placé au centre de symétrie serait base de la représentation irréductible B_{1g}

-par exemple y sur la ligne B_{2u} signifie qu'une orbitale p_y qui serait portée par un hypothétique atome placé au centre de symétrie serait base de la représentation irréductible B_{2u}

3. On envisage de faire un calcul ab initio SCF-MO-LCAO en base minimale (simple zeta) sur cette molécule. Indiquer brièvement ce que cela signifie.

4. Ecrire (en utilisant les signes de sommation E et en précisant les bornes), l'hamiltonien de la molécule, en unités atomiques, dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Faire le décompte du nombre total de termes.

5. Construire les orbitales de symétrie et dire de quelles représentations irréductibles elles sont bases (s'aider des explications données à la question 2). Indiquer brièvement comment vous les déterminez.

6. Combien y aura-t-il d'orbitales moléculaires (O.M.) occupées, quelle sera leur allure (les dessiner), et à quelles symétries appartiendront-elles ? Quelles sont celles qui décrivent les liaisons pontantes $B - H_p - B$?

On notera les orbitales moléculaires $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \dots$ dans l'ordre d'énergie croissante. Sans faire explicitement le calcul, il n'est pas possible de prédire dans quel ordre vont apparaître les O.M. des différentes symétries, mais il est possible d'identifier les quatre plus basses O.M. occupées $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4$, que la plus basse O.M. inoccupée (LUMO), que l'on représentera également. Donner brièvement les arguments permettant cette identification.

7. A l'issue d'une analyse de population de la fonction d'onde SCF, laquelle des orbitales atomiques 2p du bore apparaîtra respectivement la plus peuplée et la moins peuplée ? Pourquoi ?

8. On appelle h_i, J_{ij} et K_{ij} respectivement les intégrales monoélectronique, coulombienne, et d'échange calculées sur la base des $\{\phi_i\}$. Donner la définition de chacune de ces intégrales. Exprimer l'énergie totale SCF de l'état fondamental du diborane en fonction de ces trois types d'intégrales.

9. Pour améliorer la description de l'état fondamental du diborane, on envisage un calcul d'interaction de configurations qui prendrait en compte toutes les simples et doubles excitations à partir des O.M. occupées de valence vers les O.M. virtuelles (inoccupées). En dehors de la LUMO déjà dessinée à la question 6, pourriez-vous en dessiner deux autres et leur attribuer leur symétrie ? Si on ne se limite qu'aux excitations vers la LUMO, quelles sont les configurations générées qui donneront une contribution non-nulle à la matrice d'interaction de configurations ? Justifier votre résultat.

Annexe : Le Groupe de Symétrie D_{2h}

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_x	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_z	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	Z	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	Y	
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	X	

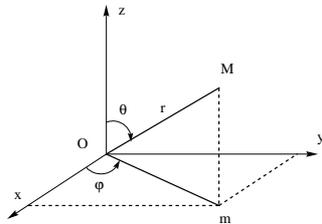
PROBLEME N° II

Calcul SCF sur l'état fondamental de l'atome d'hélium en base double-zéta

Le problème peut paraître long, mais les réponses sont en général courtes.

Utiliser l'intégrale donnée en Annexe.

On travaille en unités atomiques, en coordonnées sphériques, avec le noyau d'hélium à l'origine du système d'axes. L'électron situé au point M est repéré par les coordonnées cartésiennes (x,y,z) ou les coordonnées sphériques (r, θ, φ) (voir Figure)



$$r = |\overline{OM}|$$

$$\theta = (\overline{Oz}, \overline{OM})$$

$$\varphi = (\overline{Ox}, \overline{Om})$$

m = projection de M sur le plan xOy

On rappelle que l'élément de volume a la valeur :

$$dv = r^2 \sin\theta \, dr d\theta d\varphi$$

Donner tous les résultats numériques avec quatre chiffres après la virgule.

1. Ecrire l'hamiltonien du système en unités atomiques.

2. Pour décrire ce système, on utilise une base double-zéta de fonctions de Slater (STO's) de type 1s, la première, χ_1 , d'exposant $\zeta_1 = 1,4546$, la seconde, χ_2 , d'exposant $\zeta_2 = 2,9156$.

Donner les expressions normalisées de χ_1 et χ_2 .

3. Calculer les éléments de la matrice **S** de recouvrement. Pourquoi cette matrice est-elle symétrique?

4. Comment désignera-t-on l'état fondamental de l'atome d'hélium? Quels sont les nombres quantiques qui le caractérisent? On s'intéresse dans la suite du problème (jusqu'à la question 9 incluse) à cet état fondamental.

5. A l'issue d'un calcul SCF, on obtient les orbitales atomiques (O.A.) sous la forme:

$$\phi_i = \sum_{p=1}^2 C_{pi} \chi_p$$

Les coefficients de la matrice **C** sont respectivement

$$C_{11} = 0,8448 \quad C_{21} = 0,1796 \quad C_{12} = 1,6213 \quad C_{22} = -1,8193.$$

Vérifier que l'O.A. ϕ_1 est normalisée et orthogonale à l'O.A. ϕ_2 .

6. On rappelle que dans le cas présent l'opérateur laplacien a une expression simple :

$$\Delta = \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr}$$

Rappeler la définition de l'élément H_{pq} de la matrice monoélectronique **H**.

Pourquoi cette matrice est-elle aussi symétrique ? Calculer ses éléments diagonaux H_{pp} .

7. Calculer l'énergie monoélectronique en fonction des éléments des matrices **C** et **H**. Faire l'application numérique, sachant que $H_{21} = -1,8833$.

8. On définit (notation dite "des chimistes" ou de Mulliken) l'intégrale :

$$(pq/rs) = \iint \chi_p(1)\chi_q(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_r(2)\chi_s(2) dv_1 dv_2$$

Compte tenu de cette définition, à quelles autres intégrales est-elle égale ? Désigner les intégrales (pq/rs) qui seront nécessaires au calcul de l'énergie biélectronique. Combien y en a-t-il ? Lesquelles d'entre elles sont des intégrales coulombiennes, lesquelles des intégrales d'échange ?

9. Qu'est-ce que la limite Hartree-Fock ? L'adjonction dans la base de fonctions de polarisation de type 2p permettrait-elle de se rapprocher de cette limite ?

10. On revient à la base initiale double-zéta.

À partir du résultat SCF obtenu sur l'état fondamental, on veut construire la fonction d'onde SCF du premier état excité de l'hélium. Lesquelles des matrices **S**, **H**, matrice de Fock **F** et des intégrales (pq/rs) sont changées par rapport au calcul sur l'état fondamental ?

Comment désignera-t-on l'état excité ? Quels nombres quantiques le caractérisent ? Écrire sa fonction d'onde. Cette fonction d'onde pourrait-elle être mélangée à la fonction SCF de l'état fondamental dans une interaction de configurations qui aurait pour but d'améliorer la description de l'état fondamental ?

Annexe

On donne l'intégrale définie suivante : $\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$

Les problèmes I, II et III sont (très) partiellement indépendants.

Tous les calculs seront effectués en unités atomiques, seuls les résultats finaux seront ensuite convertis dans les unités appropriées, en utilisant les facteurs de conversions :

$$1 \text{ bohr} = 0,52918 \text{ \AA}$$

$$1 \text{ hartree} = 27,211 \text{ ev}$$

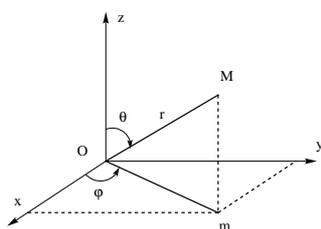
Donner les résultats numériques avec cinq décimales.

L'intégrale suivante pourra être utile :

$$I_n = \int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

I: L'atome d'Hydrogène

On travaillera en coordonnées sphériques définies sur la figure 1 (le proton est en O, l'électron en M).



$$r = |\overline{OM}|$$

$$\theta = (\overline{Oz}, \overline{OM})$$

$$\varphi = (\overline{Ox}, \overline{Om})$$

m = projection de M sur le plan xOy

Figure 1

On rappelle la valeur de l'élément de volume $dv = r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$ et du laplacien

$$\Delta = \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr}$$

1) Écrire l'hamiltonien H

2) On se donne une fonction d'onde de type Slater

$$\chi = N e^{-kr} \quad (1)$$

où N représente un facteur de normalisation, k l'exposant de la fonction, r la distance proton-électron.

a) Normaliser χ .

b) Calculer la valeur moyenne de l'énergie $\langle E \rangle = \langle \chi | H | \chi \rangle$ en fonction de k .

c) Quelle est la valeur k_1 de l'exposant k qui minimise l'énergie ?

d) Montrer que la fonction d'onde obtenue précédemment est une fonction propre de H . Que peut-on en déduire pour l'énergie.

II L'ion Moléculaire H_2^+

1) Ecrire l'hamiltonien électronique H' du système pour une distance internucléaire R .

2) On se donne une fonction d'onde

$$\phi = C_a \chi_a + C_b \chi_b \quad (2)$$

où χ_a et χ_b sont des fonctions normées de type (1) centrées respectivement en A et B (positions des deux protons).

Compte tenu de la symétrie du problème, ϕ ne peut prendre que deux expressions normalisées σ_g^+ et σ_u^+ . Donner les expressions normalisées de σ_g^+ et σ_u^+ , en fonction de χ_a , χ_b et de l'intégrale de recouvrement $S_{ab} = \langle \chi_a | \chi_b \rangle$.

Laquelle de ces deux fonctions d'écrit l'état fondamental de H_2^+ ? Justifier.

3) On désigne par H'_{ij} l'intégrale :

$$H'_{ij} = \left\langle \chi_i \left| H' - \frac{1}{R} \right| \chi_j \right\rangle \quad (3)$$

où i et j peuvent prendre les valeurs a et b.

Montrer que $H'_{ab} = H'_{ba}$ et que $H'_{aa} = H'_{bb}$.

Donner l'expression de l'énergie E de l'état fondamental en fonction de R , S_{ab} , H'_{aa} et H'_{ab} .

4) On peut montrer que les intégrales S_{ab} , H'_{aa} et H'_{ab} ont les valeurs suivantes :

$$S_{ab} = e^{-kr} \left(1 + kR + \frac{1}{3} k^2 R^2 \right) \quad (4)$$

$$H'_{aa} = \frac{k^2}{2} - k - \frac{1}{R} + e^{-2kr} \left(k + \frac{1}{R} \right) \quad (5)$$

$$H'_{ab} = -\frac{k^2 S_{ab}}{2} + k(k-2)(1+kR)e^{-kr} \quad (6)$$

Les valeurs de k et R qui minimisent l'expression de l'énergie trouvée à la question II.3 sont respectivement $k_2 = 1,239 \text{ bohr}^{-1}$ et $R = 2,00 \text{ bohr}$.

Comparer cette valeur k_2 avec k_1 obtenu à la question I.2.c (vers quelles limites k devrait-il tendre lorsque $R \rightarrow 0$ ou $R \rightarrow \infty$?). Donner (sans aucun calcul) l'allure de la courbe $\text{Energie} = f(R)$ en faisant apparaître les points importants.

5) Reporter les valeurs précédents de k_2 et R dans (4), (5), (6) pour calculer S_{ab} , H'_{aa} et H'_{ab} .

Vérifier que l'énergie (l'expression trouvée en II.3) vaut alors $-0,58651 \text{ Hartree}$, et en déduire l'énergie de dissociation D_e (en eV) de H_2^+ . Comparer les valeur calculée de R_e (distance à l'équilibre) et D_e aux valeurs expérimentales respectivement égales à $1,057 \text{ \AA}$ et $2,79 \text{ eV}$. La valeur calculée de D_e est plus petite que la valeur expérimentale. Aurait-il été possible d'obtenir une valeur supérieure à la valeur expérimentale ?

Pourrait-on se rapprocher de $D_e(\text{exp})$

en incluant les effets de la corrélation électronique dans la fonction d'onde ?

et/ou en développant la fonction d'onde sur une base plus étendue (donner un exemple).

III La Molécule d'Hydrogène H₂

(d'après C. A. Coulson, Trans. Farad. Soc. , 33, 1479 (1937))

- 1) Ecrire l'hamiltonien électronique H'' du système pour une distance internucléaire R .
 - 2) Ecrire le déterminant de Slater Ψ_0 décrivant la fonction d'onde de l'état fondamental en utilisant la fonction σ_g^+ trouvée en II.2.
 - 3) En développant le déterminant Ψ_0 , montrer qu'il peut se mettre sous la forme d'un produit d'une fonction d'espace Φ et d'une fonction de spin dont on donnera les expressions. Pourquoi est-il suffisant de ne considérer que la fonction Ψ pour le calcul de l'énergie ?
 - 4) Exprimer l'énergie de Ψ_0 en fonction de l'intégrale monoélectronique et de l'intégrale coulombienne. Les valeurs de k et R qui minimisent l'énergie sont respectivement $k_3=1,197$ bohr⁻¹ et $R=1,383$ bohr. L'intégrale coulombienne prend alors la valeur $+0,65819$.
- A l'aide des formules (4), (5), (6), calculer l'intégrale monoélectronique. Calculer l'énergie totale de H₂. Comparer les valeurs calculées de R_e et D_e aux valeurs expérimentales respectivement égales à $0,7412$ Å et $4,748$ ev.
- 5) Sans changer de base, suggérer une méthode conduisant à une meilleure valeur de D_e .
Quelle serait alors l'expression de la fonction d'onde ?

La question 6 de l'exercice IV étant plus difficile, il est conseillé de ne l'aborder qu'après avoir répondu aux autres questions.

Exercice I :

Sachant qu'une fonction de Slater (d'exposant 1) peut être approximée par la combinaison de deux gaussiennes ($C1=0.67$ $C2=0.43$ $Exp1=0.1516$ $Exp2=0.8518$) donner l'expression de la fonction de deux gaussiennes approchant la fonction de Slater d'exposant 1.625. Quel est le nom que l'on donne conventionnellement à cette fonction? Dites quel avantage il y a à utiliser la fonction approchée.

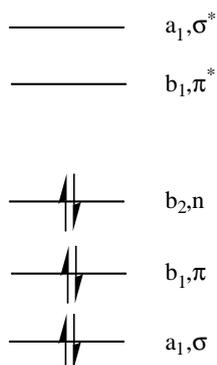
Exercice II :

Ecrire l'hamiltonien H de H_2^+ . Donner l'expression de $\langle 1s_A | H | 1s_A \rangle$ et de $\langle 1s_A | H | 1s_B \rangle$ en fonction des intégrales $\langle 1s_A | -\frac{1}{r_B} | 1s_A \rangle$ et $\langle 1s_A | -\frac{1}{r_B} | 1s_B \rangle$ pour une distance internucléaire de $2a_0$.

a_0 est l'unité atomique de longueur, $a_0 = 1 \text{ Bohr} = 0.529 \text{ \AA}$. La fonction $1s$ est la fonction exacte de l'état fondamental de l'hydrogène atomique. On pourra utiliser sans démonstration la valeur de l'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène.

Exercice III :

On veut améliorer le calcul SCF du formaldéhyde, H_2CO , par une IC limitée aux monoexcitations et diexcitations dans le diagramme ci-dessous :



On donne le tableau suivant des produits directs des représentations irréductibles de groupe C_{2v} .

	A1	A2	B1	B2
A1	A1	A2	B1	B2
A2		A1	B2	B1
B1			A1	A2
B2				A1

- 1) Recenser les configurations (états singulets) et préciser leur symétries.
- 2) Ecrire les expressions (en utilisant la notation simplifiée pour les déterminants de Slater) d'une configuration résultant d'une monoexcitation et de deux configurations résultant de diexcitations.
- 3) Le théorème de Brillouin est-il utile dans la préparation de l'interaction de configuration
 - a) dans le cas d'une diagonalisation directe?
 - b) dans le cas d'une méthode de perturbation limitée aux termes de deuxième ordre?
 Combien de fonctions singulets faut-il inclure dans l'IC dans chacun de ces deux cas?
Songez à utiliser le diagramme de branchement dans les cas appropriés.
- 4) Citer une grandeur moléculaire pour laquelle la prise en compte des monoexcitations va se révéler utile.

Exercice IV : Equations de Hartree pour un système à couches fermées.

1) Dans la méthode de Hartree-Fock, les fonctions multiélectroniques décrivant un système à couches fermées ($2n$ électrons) sont des déterminants de Slater. Les fonctions $\phi_i(i)$ sont orthonormales. L'opérateur P permute les fonctions ϕ_i .

$$\Psi_{\text{HF}} = N_{\text{HF}} \sum_{\text{permutations, p}} (-1)^p P \phi_1(1)\overline{\phi_1(1)} \dots \phi_n(2n-1)\overline{\phi_n(2n)}$$

Calculer N_{HF} .

Ce facteur de normalisation est conventionnellement inclus de manière implicite dans l'écriture du déterminant de Slater, $\Psi_{\text{HF}} = \left| \phi_1(1)\overline{\phi_1(1)} \dots \phi_n(2n-1)\overline{\phi_n(2n)} \right|$.

2) Dans la méthode de Hartree, les fonctions multiélectroniques décrivant le même système à couches fermées sont des simples produits d'orbitales. Les fonctions $\phi_i(i)$ sont normalisées.

$$\Psi_{\text{Ha}} = N_{\text{Ha}} \phi_1(1)\phi_1(1) \dots \phi_n(2n-1)\phi_n(2n)$$

- a) Calculer N_{Ha} .
- b) Dites brièvement quelle raison justifie le choix de déterminants de Slater au lieu de produits.

3) L'hamiltonien du système s'écrit $H = \sum_k h(k) + \sum_{k < l} \frac{1}{r_{kl}}$ où $h(k)^*$ est l'hamiltonien monoélectronique $(-\frac{1}{2} \Delta_k + V_{n,k})$ et $\frac{1}{r_{kl}}$ est le terme de répulsion biélectronique (en unités atomiques).

a) Calculer l'énergie $\langle \Psi_{Ha} | H | \Psi_{Ha} \rangle$ en fonction de $h_i = \langle \phi_i(1) | h(1) | \phi_i(1) \rangle$ et des intégrales biélectroniques nécessaires.

b) Est-il nécessaire que les orbitales servant à définir Ψ_{Ha} soient orthogonales?

4) Rappeler (sans démonstration) la valeur de l'énergie $\langle \Psi_{HF} | H | \Psi_{HF} \rangle$ en fonction de h_i , de $J_{ij} = \langle \phi_i(1)\phi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_i(1)\phi_j(2) \rangle$ et de $K_{ij} = \langle \phi_i(1)\phi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_i(2)\phi_j(1) \rangle$ dans la méthode Hartree-Fock.

5) Définir les opérateurs coulombiens \mathbf{J}_i et d'échange \mathbf{K}_i dans la méthode de Hartree-Fock en précisant leur action sur une spinorbitale Rappeler l'expression de l'opérateur de Fock \mathbf{F} en fonction des opérateurs \mathbf{h} , \mathbf{J}_i et \mathbf{K}_i .

6) On va déterminer l'opérateur A dont les valeurs propres sont les énergies de Hartree obtenue à la question 3. Pour cela, nous allons appliquer la méthode variationnelle, en plusieurs étapes: On va exprimer, par analogie avec la méthode de Hartree-Fock, que l'accroissement fini de $L = \langle \Psi_{Ha} | H | \Psi_{Ha} \rangle - \epsilon (\langle \Psi_{Ha} | \Psi_{Ha} \rangle - 1)$ est nul pour un accroissement des orbitales ϕ_i (on se limitera à celles qui interviennent dans les kets).

a) Ecrire la variation ∂h_i de $h_i = \langle \phi_i(1) | h(1) | \phi_i(1) \rangle$ et de $\sum_i h_i$.

b) Ecrire la variation de J_{ij} et de $\sum_{i,j} J_{ij}$.

Même question pour J_{ii} et $\sum_i J_{ii}$.

c) En déduire la variation de $\langle \Psi_{Ha} | H | \Psi_{Ha} \rangle$

d) Ecrire la variation de $\langle \Psi_{Ha} | \Psi_{Ha} \rangle$ en fonction de la contrainte imposée en 3b (normalisation ou orthonormalisation).

e) En déduire l'expression de l'opérateur A .

f) Quelle conséquence a le choix de la contrainte imposée en 2a pour le système d'équations ?

* Dans la suite, dans les cas sans ambiguïté, on omettra la parenthèse pour alléger l'écriture.

Epreuve de Chimie Quantique. (durée 2 heures)

Exercice 1 : Orbitales atomiques 2s

Notons a l'orbitale hydrogénoïde 2s d'un électron placé dans un champ central $V = -Z/r$ et b l'orbitale de Slater 2s.

On donne $a = N(2 - Zr) e^{-Zr/2}$

1) Sachant que l'orbitale a et b ont la même partie exponentielle, donner l'expression de b (à une constante multiplicative près). Donner le rayon de la surface nodale de a , en u.a.

2) L'opérateur énergie cinétique exprimé en coordonnées sphériques et en unités atomiques s'écrit :

$$T = -\frac{1}{2} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \right] + \frac{1}{2} \left[\frac{L^2}{r^2} \right]$$

où $L^2 = \frac{-1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{-1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$ est l'opérateur moment cinétique qui n'agit que sur θ

et ϕ . Vérifier que l'orbitale a est bien fonction propre pour un électron placé dans le potentiel V et donner l'énergie correspondante.

3) Montrer que l'orbitale b est fonction propre pour un électron placé dans le potentiel

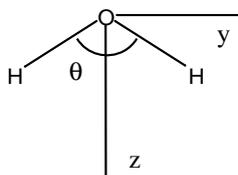
$$V' = \frac{-Z}{r} + \frac{n(n-1)}{2r^2} \text{ et donner l'énergie correspondante.}$$

4) Les orbitales 1s et 2s sont-elles orthogonales en considérant des orbitales hydrogénoïdes ? en considérant des orbitales de Slater ?

Commentez.

Exercice II : Molécule d'eau

Le système des orbitales de valence de l'eau sera décrit dans cet exercice à partir des O.A. de valence des atomes (base minimale).



C_{2v}	E	axe C2	plan xz	plan yz
A1	1	1	1	1
A2	1	1	-1	-1
B1	1	-1	1	-1
B2	1	-1	-1	1

1) A partir des orbitales de symétrie du système montrer que, si l'on considère que l'orbitale $2s_O$ est trop basse en énergie pour interagir avec les orbitales de même symétrie, le déterminant séculaire se réduit à des déterminants au plus d'ordre 2. Exprimer le terme non diagonal des déterminants séculaires d'ordre 2 pour un angle $\text{HOH}=\theta$ en fonction de $\beta = \langle 1s_H | H | 2p_O \rangle$ et de $S = \langle 1s_H | 2p_O \rangle$ (intégrales définies lorsque l'orbitale $2p_O$ pointe vers l'orbitale $1s_H$).

2) Construire qualitativement le diagramme de Walsh de H_2O (donnant les énergies des O.M. en fonction de l'angle $\theta = \text{HOH}$) de $\theta = 90^\circ$ à $\theta = 180^\circ$. Préciser la symétrie de chaque O.M.

3) En déduire si la géométrie du premier état excité correspond à une valeur de θ supérieure ou inférieure à celle de l'état fondamental.

4) Donner les configurations des états diexcités^(*) à deux couches ouvertes pouvant intervenir dans une IC pour stabiliser l'état triplet monoexcité. Préciser pour chacune de ces configurations si la valeur de θ qu'il conviendrait de prendre en les considérant isolément est supérieure ou inférieure à celle de l'état fondamental. *On ne considèrera dans l'IC que cinq orbitales de valence, l'orbitale $2s$ de l'oxygène étant "basse" en énergie et pouvant être considérée comme, une orbitale de coeur. Il est conseillé de former le tableau des produits directs des représentations irréductibles du groupe C_{2v} .*

5) En ne considérant que les deux orbitales frontières, le système décrivant le premier état excité est ramené à un problème à deux orbitales ϕ_1 et ϕ_2 contenant chacune un électron. Donner l'énergie ϵ_i de ces deux O.M. en fonction des intégrales monoélectroniques h_i , et biélectroniques J_{ij} et K_{ij} (dans un calcul UHF).

6) Quelle est l'énergie du triplet en fonction de h_i , J_{ij} et K_{ij} ?

7) Quelle est l'énergie du triplet en fonction de ϵ_i , J_{ij} et K_{ij} ?

^(*) diexcités par rapport à l'état fondamental

Vers 1960, G. SCHEIBE a remarqué que pour plusieurs atomes et molécules la quantité :

$$C = I - \Delta$$

où I est l'énergie d'ionisation (celle correspondant à l'extraction d'un électron de la plus haute orbitale occupée) et Δ l'énergie nécessaire pour obtenir le premier état excité, est approximativement constante.

1) a- Dresser le diagramme énergétique faisant apparaître les états mis en jeu et les quantités I , Δ et C .

Exprimer C en fonction de l'énergie de l'ion (E_{ion}) et de celle de l'état excité (E_{ex}).

b- Donner la valeur de C (en eV) pour l'atome d'hydrogène (1 u.a. d'énergie 27,21 eV) quand on ne considère que les interactions électrostatiques.

2) On étudie la quantité C dans le cadre de la théorie SC F pour un système à 2 électrons. On dispose de deux orbitales ϕ_1 et ϕ_2 (atomiques ou moléculaires) dans l'ordre croissant d'énergie, qui sont les orbitales SC F pour l'état fondamental.

a- Donner l'expression générale de l'opérateur de FOCK pour un système à couches complètes dont l'hamiltonien polyélectronique est

$$\hat{H} = \sum_u \hat{h}(u) + \frac{1}{2} \sum_u \sum_v \frac{1}{r_{uv}}$$

en fonction de l'opérateur monoélectronique \hat{h} et des opérateurs coulombiens \hat{J} et d'échange \hat{K} .

En déduire l'expression des énergies orbitales ε_1 et ε_2 en fonction des intégrales $h_{ij} = \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_j \rangle$ et des intégrales coulombiennes J_{ij} d'échange K_{ij} .

b- Ecrire les fonctions des états propres de spin que l'on obtient par la monoexcitation ϕ_1 vers ϕ_2 .

c- En admettant que dans les différents états les orbitales ϕ_1 et ϕ_2 sont toujours celles de l'état fondamental, exprimer, en fonction de h_{ij} , J_{ij} et K_{ij} , les énergies de l'état fondamental, des premiers états excités singulet et triplet et de l'état ionisé.

Exprimer ces énergies en fonction de ϵ_1 , ϵ_2 , c_i , J_{ij} et K_{ij} .

Quelle est l'expression de l'énergie d'ionisation I ?

Quel théorème traduit le résultat obtenu ?

Donner l'expression de C en fonction de ϵ_1 , ϵ_2 , c_i , J_{ij} et K_{ij} .

3) Le système que l'on veut effectivement traiter est le système π de l'éthylène. On utilise comme fonctions de base pour la détermination des O.M., les orbitales atomiques $a = 2p_{za}$ et $b = 2p_{zb}$ sur les deux atomes de carbone de la molécule.

a- Montrer comment de simples considérations de symétrie permettent de déterminer les O.M. π sans qu'il soit nécessaire de résoudre les équations S.C.F..

Donner l'expression de ces O.M. ϕ_1 et ϕ_2 dans le cas où on tient compte du recouvrement $S = \langle a | b \rangle$.

b- Exprimer les intégrales moléculaires h_{11} et h_{22} en fonction des intégrales atomiques h_{aa} et h_{ab} .

c- On rappelle la définition d'une intégrale de répulsion biélectronique :

$$(pq / rs) = \iint p^*(1)q(1) \frac{1}{r_{12}} r^*(2)s(2) dv_1 dv_2.$$

Etablir la liste de toutes les intégrales biélectroniques différentes lorsque la base se limite aux deux orbitales atomiques réelles a et b.

Exprimer les intégrales moléculaires J_{11} , J_{12} , J_{22} et K_{12} en fonction de ces intégrales biélectroniques atomiques.

4) On reste dans le cadre de la question 3).

Donner la matrice d'interaction de configuration limitée aux configurations accessibles à partir des O.M. ϕ_1 et ϕ_2 .

La quantité C est-elle modifiée par cette interaction de configuration limitée ?

DEA de CHIMIE INFORMATIQUE et THEORIQUE

Epreuve de Chimie Quantique

(durée : 2h)

Session de Septembre 1991

L'Etat Fondamental de l'Hydruure de Lithium LiH

(d'après B.J. Ransil, Rev. Mod. Phys., 32, 245 (1960))

L'intégrale suivante pourra être utile : $I_n = \int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$

Les noyaux Li et H sont sur l'axe z aux positions respectives 0 et $R = 3,015$ bohr.

On effectue un calcul SCF sur l'état fondamental avec une base de 4 fonctions de Slater :

$$\begin{aligned}\chi_1 &= N_1 e^{-2,70r_a} & \chi_2 &= N_2 r_a e^{-0,65r_a} \\ \chi_3 &= N_3 z_a e^{-0,65r_a} & \chi_4 &= N_4 e^{-r_b}\end{aligned}$$

Les N_i représentent des facteurs de normalisation, r_a représente la distance électron - noyau Li, z_a la projection de cette distance sur l'axe z, et r_b la distance électron - proton.

1) Ecrire l'expression en unités atomiques de l'hamiltonien dans l'approximation de Born-Oppenheimer et indiquer la signification physique des différents termes.

2) Quelles orbitales atomiques reconnaît-on dans la base utilisée ?

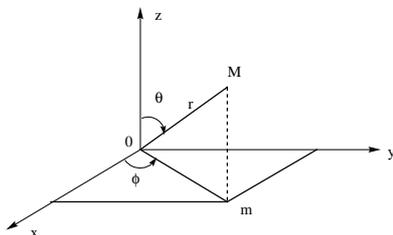
Donner leurs symboles usuels.

La base est-elle minimale ?

Quel rapport y a-t-il entre le choix de cette base et le fait que le premier état excité de l'atome de lithium est à 1,85 eV au-dessus du fondamental (à titre de comparaison, la différence correspondante est de 10,20 eV pour l'hydrogène atomique).

3) Trouver les valeurs des coefficients de normalisation N_1 , N_3 et N_4 .

Pour cela travailler en coordonnées sphériques ; on rappelle que dans ce système de coordonnées (r, θ, ϕ) , l'élément de volume dv est donné par : $dv = r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\phi$



$$r = |\overline{OM}|$$

$$\theta = (\overline{Oz}, \overline{OM})$$

$$\phi = (\overline{Ox}, \overline{Om})$$

m = projection de M sur le plan xOy

On appelle S la matrice de recouvrement, dont l'élément $S_{pq} = \langle \chi_p | \chi_q \rangle$.

Calculer les éléments S_{12} et S_{13} , connaissant $N_2 = 0,11096$

4) Le calcul SCF produit quatre orbitales moléculaires (O.M.) d'énergies respectives (en

hartrees) : $\epsilon_1 = -2,447$ $\epsilon_2 = -0,304$ $\epsilon_3 = 0,017$ $\epsilon_4 = 0,349$

On donne dans le désordre l'expression des O.M. correspondantes :

$$\phi_a = 0,134 \chi_1 - 0,805 \chi_2 + 0,599 \chi_3 + 0,148 \chi_4$$

$$\phi_b = 0,997 \chi_1 + 0,016 \chi_2 - 0,005 \chi_3 + 0,006 \chi_4$$

$$\phi_c = -0,024 \chi_1 + 0,869 \chi_2 + 1,117 \chi_3 - 1,286 \chi_4$$

$$\phi_d = 0,131 \chi_1 - 0,323 \chi_2 - 0,231 \chi_3 - 0,685 \chi_4$$

Reclasser ces O.M. de ϕ_1 à ϕ_4 , dans l'ordre d'énergie croissante, et les indexer selon les représentations du groupe $C_{\infty v}$ dont le tableau de caractères est donné ci-dessous. Justifier vos attributions en dessinant les orbitales.

$C_{\infty v}$	E	$2C_{\infty}^{\phi}$...	$\infty\sigma_v$		
$A_1 = \Sigma^+$	1	1	...	1	z	x^2+y^2, z^2
$A_2 = \Sigma^-$	1	1	...	-1	R_z	
$E_1 = \Pi$	2	$2\cos \phi$...	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xy, yz)
$E_1 = \Delta$	2	$2\cos 2\phi$...	0		(x^2-y^2, xy)
$E_1 = \Phi$	2	$2\cos 3\phi$...	0		
...		

5) Quelle est l'expression de la fonction d'onde de la molécule ? Quelle est la notation spectroscopique de l'état fondamental ?

6) Donner l'expression de l'énergie SCF

a) en termes des intégrales monoélectronique, coulombienne et d'échange (on rappellera leurs définitions).

b) en termes des énergies d'orbitales et des intégrales monoélectroniques.

7) On envisage d'améliorer la description de l'état fondamental par une interaction de configurations (I.C.) complète à partir de la fonction d'onde SCF.

- a) Combien de déterminants différents y a-t-il ?
- b) Vérifier que tous ces déterminants ont la bonne symétrie spatiale.
- c) Certains de ces déterminants sont fonctions propres de S^2 (carré de l'opérateur de spin total) avec la valeur propre qui nous intéresse, d'autres avec une valeur propre qui ne nous intéresse pas, d'autres enfin ne sont pas fonctions propres de S^2 . Indiquer un déterminant représentatif de chacune de ces catégories.

8) Si on limite l'I.C. aux simples et doubles excitations, faire le décompte du nombre de déterminants.

9) Pour réduire la taille de la matrice d'IC, on peut la construire uniquement sur les fonctions propres de S^2 avec la bonne valeur du nombre quantique S. Ces fonctions propres sont appelées en anglais CSF's (Configuration State Functions). Ce sont soit des déterminants, soit des combinaisons de déterminants. Pour l'état fondamental de LiH, donner un exemple d'une telle combinaison de deux déterminants. Le nombre μ de CSF's pour un système à N électrons pouvant être répartis dans n orbitales spatiales, et caractérisé par un spin S, est donné par la formule de Weyl :

$$\mu = \frac{2S+1}{n+1} \binom{n+1}{\frac{1}{2}N-S} \binom{n+1}{\frac{1}{2}N+S+1} \text{ où } \binom{p}{q} = \frac{p!}{q!(p-q)!}$$

Calculer ce nombre μ dans le cas présent.

Un barème approximatif est indiqué pour chaque exercice.

Exercice I (8 -points)

Soit l'atome de béryllium (4 électrons). Après un calcul Hartree-Fock on obtient deux orbitales occupées dans l'état fondamental. On note ces orbitales 1s et 2s, par ordre d'énergie croissante.

On donne les intégrales suivantes (ce qui ne signifie pas qu'elles, soient toutes utiles) en unités atomiques:

$$\langle 1s | \hat{h} | 1s \rangle = -7.858 \quad \langle 1s | \hat{h} | 2s \rangle = 0.268 \quad \langle 2s | \hat{h} | 2s \rangle = -1.756$$

où \hat{h} est l'hamiltonien monoélectronique, et:

$$(1s|s|1s) = 2.275 \quad (1s|s|2s) = -0.253 \quad (1s|2s|2s) = 0.571$$

$$(1s2s|1s2s) = 0.044 \quad (1s2s|2s2s) = -0.014 \quad (2s2s|2s2s) = 0.404$$

ou (ab/cd) désigne l'intégrale biélectronique:

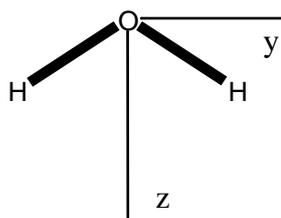
$$\iint a^*(1)b(1) \frac{1}{r_{12}} c^*(2)d(2) d\tau_1 d\tau_2$$

- 1) Calculer les énergies des orbitales 1s et 2s.
- 2) Calculer l'énergie totale Hartree-Fock de l'atome neutre dans son état fondamental.
- 3) Quelle est l'énergie de l'ion Be^{3+} , en admettant que l'orbitale 1s soit inchangée par rapport à celle de l'atome neutre ?
- 4) Quelle est l'énergie exacte (solution du problème de l'atome hydrogénoïde) de Be^{3+} ?
- 5) Quelle est l'expression de l'orbitale exacte normalisée de Be^{3+} ? Est elle plus ou moins diffuse que l'orbitale 1s de Be ? Dites pourquoi. On rappelle l'élément de volume en coordonnées sphérique : $dv = r^2 \sin\theta d\theta d\phi dr$, et on donne l'intégrale $\int_0^\infty r^n e^{-ar} dr = \frac{n!}{a^{n+1}}$

Exercice II (12 points)

On considère la molécule d'eau dans le système d'axes ci-dessous. On effectue un calcul Hartree-Fock en base minimale.

$2b_2$	—————	$\epsilon=0,7376$
$4a_1$	—————	$\epsilon=0,6038$
$1b_1$		$\epsilon=-0,3915$
$3a_1$		$\epsilon=-0,4539$
$1b_2$		$\epsilon=-0,6156$



- 1) Combien avons nous d'orbitales en tout? Combien occupées ?
- 2) Dans ce qui suit, on ne considère que les 3 orbitales les plus hautes occupées et deux virtuelles, classées et notées par symétrie comme ci-dessous, avec leurs énergies respectives données en unités atomiques:

- a- Quelle énergie minimale faut il fournir à la molécule pour lui arracher un électron?
- b- D'après sa symétrie, orbitale $1b_1$ est liante, antiliante, ou non-liante?
- c- On veut faire une interaction de configuration limitée aux excitations simples et doubles pour calculer l'état fondamental. Enumérer les configurations utiles en n'oubliant pas de tenir compte de la symétrie (on représentera simplement les configurations par l'occupation des orbitales; exemple : $(3a_1)^2(1b_1)^2(4a_1)^2$, $(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^1(4a_1)^1$, etc ...). Se reporter à la table de caractères du groupe C_{2v} et/ou à la table de produits directs des représentations irréductibles en annexe.

3) Dans ce qui suit on réduit le problème à l'orbitale occupée $1b_1$ et aux deux virtuelles. On donne les deux intégrales d'échange suivantes:

$$(1b_1 4a_1 / 1b_1 4a_1) = 0.0385 \text{ u.a.}$$

$$(1b_1 2b_2 / 1b_1 2b_2) = 0.0243 \text{ u.a.}$$

a- On veut abaisser l'état fondamental par un calcul de perturbation Moller-Plesset au deuxième ordre.

- Quelles sont les configurations excitées qui interviennent dans ce calcul?

- Pour chacune d'elle, que vaut l'élément de matrice $\langle 0/H/C \rangle$ si H est l'hamiltonien exact, $|0\rangle$ est la configuration fondamentale et $|C\rangle$ la configuration excitée en question?

- Quelle est l'énergie totale de perturbation au deuxième ordre?

b- On excite un électron de $1b_1$ vers $4a_1$. Ecrire l'expression (en terme de déterminants de Slater) de la configuration singulet excité et celle du triplet. Quelle est la différence d'énergie entre ces deux configurations?

Annexe

1) Table de caractères du groupe C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

2) Produits directs des représentations irréductibles du groupe C_{2v}

	A1	A2	B1	B2
A1	A1	A2	B1	B2
A2		A1	B2	B1
B1			A1	A2
B2				A1

3) Elément de matrice de l'hamiltonien exact H entre deux déterminants différent par les spinorbitales $i \neq i'$ et $j \neq j'$:

$$\langle \dots i j // H // \dots i' j' \rangle = (i i' / j j') - (i j' / j i')$$

Un barème approximatif est indiqué.

Dans tout cet exercice, donner toujours les expressions littérales avant de passer aux applications numériques.

Soit la molécule d'hydrogène H_2 dans sa géométrie d'équilibre, avec une distance interatomique de 1.40 unités atomiques. Dans une base minimale, on désignera par a et b , respectivement, les orbitales atomiques réelles de chaque atome d'hydrogène.

On donne les intégrales biélectroniques suivantes:

$$J_{aa} = \langle a | a | a | a \rangle = 0.7746 \text{ u.a.}$$

$$J_{ab} = \langle a | a | b | b \rangle = 0.5700 \text{ u.a.}$$

$$K_{ab} = \langle a | b | a | b \rangle = 0.2976 \text{ u.a.}$$

les intégrales monoélectroniques suivantes, où h est l'hamiltonien monoélectronique:

$$\langle a | h | a \rangle = -1.1210 \text{ u.a.} \quad \langle a | h | b \rangle = -0.9594 \text{ u.a.},$$

$$\text{et l'intégrale de recouvrement entre } a \text{ et } b \text{ } S = \langle a | b \rangle = 0.6599 .$$

- 0,5 1/ Donner l'expression de l'hamiltonien monoélectronique h .
- 1 2/ Exprimer les orbitales moléculaires normalisées que l'on désignera par σ_g et σ_u .
- 2 3/ Calculer l'énergie électronique et l'énergie totale du cation H_2^+ dans son état fondamental.

- 0,5 4/ Enumérer toutes les intégrales possibles respectivement égales aux intégrales biélectroniques données précédemment.
- 0,5 5/ Exprimer les fonctions d'onde du premier singulet excitée de H_2 et du triplet en termes de déterminants de Slater. (On écrira les trois composantes de l'état triplet).
- 6 6/ Calculer l'énergie électronique du triplet de H_2 . Quelle intégrale faut il ajouter à cette énergie pour avoir l'énergie du singulet?
- 1 7/ On veut calculer l'état fondamental de H_2 par une interaction de configuration. Quelles sont les configurations utiles?

Dans la suite du problème, on écarte les deux atomes l'un de l'autre jusqu'à l'infini, de sorte que toute les intégrales bicentriques s'annulent.

- 0,5 8/ Quelle est l'expression des orbitales moléculaires?
- 3 9/ Montrer que la configuration fondamentale et la configuration diexcitée ont alors la même énergie électronique égale à : $2h_{aa} + J_{aa}/2$
- 2 10/ Que vaut l'élément de matrice de l'hamiltonien entre la configuration fondamentale et la configuration diexcitée ?
- 3 11/ Donner l'expression littérale de l'énergie de l'état fondamental. Comment se compare-t-elle à celle d'un seul atome? Que vaut maintenant l'intégrale $\langle a|h|a \rangle$, en supposant que a est l'orbitale $1s$ exacte de l'atome d'hydrogène?

ANNEXE

Règles de Slater pour le calcul des éléments de matrice de l'hamiltonien pluriélectronique exact H :

a) entre deux déterminants différent par les spinorbitales $i \neq i'$ et $j \neq j'$:

$$\langle | \dots i j \dots | | H | | \dots i' j' \dots | \rangle = (i' | j j')$$

b) entre deux déterminants identiques:

$$\langle | \dots i j \dots | | H | | \dots i j \dots | \rangle = \sum \langle i | h | i \rangle - \sum [(i | j j) - (j | i i)]$$

On a fait le calcul RHF-SCF de l'hydrure de béryllium BeH_2 dans la géométrie linéaire avec une distance BeH de 2,5 unités atomiques, dans une base minimale d'orbitales de Slater. A ce titre d'information les exposants ζ utilisés, ainsi que les notations, sont précisés ci-dessous :

H	$\zeta(1s)$	1,2000 orbitales atomiques	ϕ_1 et ϕ_2
Be	$\zeta(1s)$	3,6848	" ϕ_3
	$\zeta(2s)$	0,9560	" ϕ_4
	$\zeta(2p)$	0,8000	" ϕ_5 dont l'axe de révolution est confondu avec celui de la molécule.

Le calcul a donné les résultats suivants :

Orbitales moléculaires	Ψ_1	Ψ_2	Ψ_3
Energie (u.a)	-4,78917	-0,52375	-0,46342
Coefficients de ϕ_1	0,0005	0,3840	0,3905
ϕ_2	0,0005	0,3840	-0,3905
ϕ_3	0,9973	-0,1759	0,0000
ϕ_4	0,0144	0,5493	0,0000
ϕ_5	0,0000	0,0000	0,5126

1) Comment peut-on interpréter le premier niveau ?

Expliquer le rôle de l'orbitale 1s du béryllium dans le deuxième niveau.

Quelle énergie minimale faut-il fournir à la molécule pour lui arracher 1 électron ?

2) L'énergie électronique est de -19,10777 unités atomiques. En déduire :

- l'énergie totale de la molécule.

- l'énergie d'interaction entre électrons.

3) Montrer que les propriétés d'un système biélectronique demeurent inchangées si l'on fait subir aux deux spinorbitales occupées χ_1 et χ_2 la transformation suivante :

$$\chi'_1 = (\cos \gamma)\chi_1 + (\sin \gamma)\chi_2$$

$$\chi'_2 = -(\sin \gamma)\chi_1 + (\cos \gamma)\chi_2$$

On admettra que cette propriété s'applique également aux orbitales (orbitales spatiales sans fonction de spin).

4) On définit la transformation :

$$\psi'_2 = (\cos \gamma)\psi_2 + (\sin \gamma)\psi_3$$

$$\psi'_3 = -(\sin \gamma)\psi_1 + (\cos \gamma)\psi_3$$

S'appliquant aux 2 niveaux occupés de plus basse énergie de BeH_2 .

- Quelle valeur de γ faut-il prendre pour que le coefficient de ϕ_2 soit nul ψ'_2 ?

- Même question, pour que le coefficient de ϕ_1 soit nul ψ'_3 ?

- Donner une valeur de γ telle que les orbitales ψ'_2 et ψ'_3 soient équivalentes, c'est-à-dire que coefficient de ϕ_2 dans ψ'_2 soit égal au coefficient ϕ_1 dans ψ'_3 , au signe près.

- Que vaut-il ce coefficient ?

- Comment s'interprètent ces nouvelles O.M. ?

- Sont-elles orthogonales ?

5) On veut faire un calcul d'interaction de configurations limité aux deux orbitales occupées ψ_2 et ψ_3 et aux orbitales virtuelles ψ_4 de symétrie σ_g et ψ_5 de symétrie σ_u et aux simple et doubles excitations.

Donner la liste des éléments nuls de la matrice associée à l'hamiltonien dans la base des configurations obtenues, en justifiant la réponse.

6) En appelant e_4 et e_5 les valeurs propres de l'opérateur de Hartree-Fock correspondant aux deux orbitales ψ_4 et ψ_5 , donner l'expression de l'énergie de corrélation obtenue par une perturbation de Moller-Plesset au 2^{ème} ordre.

NB : La question 4 peut être traitée en admettant les résultats de 3.

On rappelle que le Béryllium est l'élément n° 4.

Chimie Quantique

(durée 3 heures)

I- Etude de l'hydrure de bore BH

On a effectué un calcul RHF de la molécule BH de symétrie $C_{\infty v}$, dans une base minimale d'orbitales atomiques de valence. La distance B-H est prise égale à la distance d'équilibre pour l'état fondamental de la molécule.

1) Sachant que la différence d'énergie entre les orbitales de valence 2s et 2p de B est d'environ 5 eV, et que l'orbitale 1s de H se situe au même niveau que l'orbitale 2s du bore, donner l'allure du diagramme d'orbitales moléculaires de BH. (La molécule est placée sur l'axe Oz, l'atome de bore B étant à l'origine des coordonnées).

Combien obtient-on d'OM ϕ_i ? Les numéroter à partir de la plus basse et donner leur symétrie σ ou π après les avoir représentées schématiquement.

2) Donner les configurations électroniques de l'état fondamental et du premier état excité de BH. En déduire leur symétrie d'espace et de spin.

3) Ecrire les déterminants RHF correspondants aux deux états précédents. Exprimer les énergies totales RHF de ces deux états (on les notera E_S et E_T) en fonction des intégrales monoélectroniques h_{ii} et des intégrales coulombiennes J_{ij} et d'échange K_{ij} . En déduire l'expression de $\Delta E_{ST} = E_T - E_S$.

4) On considère l'état fondamental de BH.

a) Donner l'expression de l'énergie ϵ_n de la plus haute OM occupée et celle ϵ_p de la plus basse OM vacante. Calculer $\epsilon_p - \epsilon_n$. Quelle approximation fait-on si on assimile cette différence à ΔE_{ST} ?

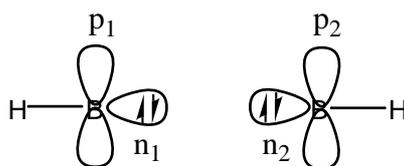
Dans la partie II, on prendra $\epsilon_p - \epsilon_n = \Delta E_{ST}$

b) On se propose d'effectuer un calcul d'interaction de configurations limité aux simples et doubles excitations. Donner la liste des configurations à considérer. Déterminer, en justifiant la réponse, les éléments nuls de la matrice associée à l'hamiltonien dans la base des configurations obtenues.

c) Donner l'expression de l'énergie de corrélation obtenue par une perturbation Moller-Plesset au 2^{ème} ordre limitée aux OM ϕ_1 , ϕ_3 et ϕ_4 .

II - Etude du dimère B₂H₂

On se propose d'étudier l'interaction linéaire entre 2 fragments BH singulets.



1) Construire le diagramme d'interaction entre les OM n et p de chaque fragment BH en supposant que la différence d'énergie $\epsilon_p - \epsilon_n$ entre ces OM est grande.

On obtient ainsi 4 OM ϕ_i de la molécule HB-BH de symétrie $D_{\infty h}$. Les numéroter en partant de la plus basse et donner leur symétrie.

2) Donner la configuration électronique de l'état fondamental de la molécule formée, et commenter la stabilité de cette molécule par rapport aux deux fragments isolés.

3) On suppose que l'opérateur de Fock de la molécule HB-BH peut s'écrire $F=F_1+F_2$ où F_1 et F_2 sont les opérateurs de Fock des fragments 1 et 2. Ecrire la matrice représentative de l'opérateur de Fock de la molécule dans la base des OM des monomères n_1, n_2, p_1 et p_2 . On notera respectivement F_n et F_p les éléments de matrice extra diagonaux $\langle n_1 | F | n_2 \rangle$ et $\langle p_1 | F | p_2 \rangle$ dont les valeurs sont négatives. Exprimer les énergies des OM. Φ_i en fonction de $\epsilon_n, \epsilon_p, F_n$ et F_p (on se placera dans l'approximation de Hückel simple).

4) Calculer la différence d'énergie $\Delta\epsilon$ entre l'OM la plus basse vacante et la plus haute occupée.

5) Exprimer $\Delta\epsilon$ en fonction de $\Delta E_{ST}, F_n$ et F_p , A quelle condition l'ordre énergétique précédent pour les OM ϕ_i est-il respecté? Expliquer pourquoi si cette condition est remplie, le système peut être stabilisé par une distorsion trans-coudée.

Données

On rappelle que pour le bore $Z=5$.

Tables de caractères :

$C_{\infty v}$	E	$2C_{\infty}^{\phi}$...	$\infty\sigma_v$		
$A_1 = \Sigma^+$	1	1	...	1	Z	x^2+y^2, z^2
$A_2 = \Sigma^-$	1	1	...	-1	R_z	
$E_1 = \Pi$	2	$2\cos \phi$...	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xy, yz)
$E_1 = \Delta$	2	$2\cos 2\phi$...	0		(x^2-y^2, xy)
$E_1 = \Phi$	2	$2\cos 3\phi$...	0		
...		

$D_{\infty h}$	E	$2C_{\infty}^{\phi}$...	$\infty\sigma_v$	i	$2S_{\infty}^{\phi}$...	∞C_2		
Σ_g^+	1	1	...	1	1	1	...	1		x^2+y^2, z^2
Σ_g^-	1	1	...	-1	1	1	...	-1	Rz	
Π_g	2	$2\cos \phi$...	0	2	$-2\cos \phi$...	0	(R_x, R_y)	(xy, yz)
Δ_g	2	$2\cos 2\phi$...	0	2	$2\cos 2\phi$...	0		(x^2-y^2, xy)
...		
Σ_u^+	1	1	...	1	-1	-1	...	-1	z	
Σ_u^-	1	1	...	-1	-1	-1	...	1		
Π_u	2	$2\cos \phi$...	0	-2	$2\cos \phi$...	0	(x, y)	
Δ_u	2	$2\cos 2\phi$...	0	-2	$-2\cos 2\phi$...	0		
...		

Session de Juin 1995

Epreuve de Chimie Quantique

(3 heures)

Aucun document autorisé.

Calculatrice : modèle indifférent, sans possibilité de stockage de formules.

Matériel nécessaire : une feuille de papier millimétré (ou à défaut quadrillé).

Diverses informations sont disponibles dans l'Annexe, en fin de Problème.

La majorité des questions du Problème sont indépendantes de celles qui précèdent.

Justifiez brièvement tous les résultats que vous obtenez.

Rédigez directement au propre en veillant cependant à rendre une copie lisible.

1. Dans certaines méthodes semi-empiriques, comme par exemple la méthode de Hückel étendue (EHT: "Extended Hückel Type"), l'énergie totale d'un système peut s'exprimer selon:

$$E = \sum_{i=1}^{n_{\text{occ}}} n_i \varepsilon_i \quad (1)$$

où n_i est le nombre d'électrons présents dans l'orbitale moléculaire (O.M.) ϕ_i d'énergie ε_i ; n_{occ} représente le nombre d'O.M. occupées.

Montrer que dans la méthode *ab initio* SCF de Hartree-Fock, la relation (1) n'est plus valable.

Etablir l'expression correcte de l'énergie totale E faisant apparaître $\sum_{i=1}^{n_{\text{occ}}} n_i \varepsilon_i$ (on considérera un système à couches complètes).

2. Sur la Fig. 1, un diagramme de Walsh représente la variation des énergies d'orbitales (tirées d'un calcul EHT) en fonction de l'angle θ , pour la molécule d'eau, prise dans l'orientation de la Fig. 2.

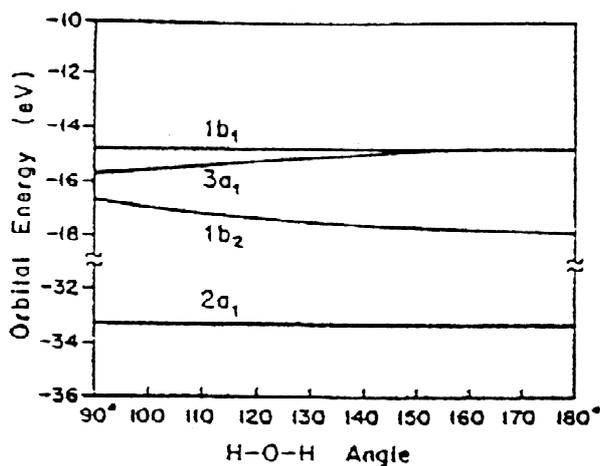


Fig. 1

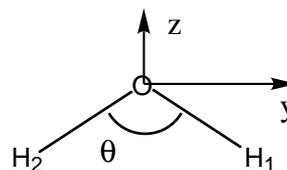


Fig. 2

- Pourquoi l'O.M. $1a_1$, est-elle absente du diagramme ?
 - Pourquoi l'O.M. $2a_1$, se trouve-t-elle très nettement au-dessous des trois autres ?
 - Dessiner chacune des quatre O.M. présentes sur le diagramme, en indiquant son caractère principal (liant, non-liant, ou anti-liant).
 - Justifier l'allure de la variation de chacune des ϵ_i pour chacune des quatre O.M.
 - Les désignations des O.M. sont-elles correctes pour toutes les valeurs des abscisses ?
Sinon, préciser où elles ne le sont plus, et donner les dénominations correctes.
 - En généralisant ce diagramme à tout système AH_2 (avec A un atome de la seconde période (=ligne) du Tableau Périodique), que peut-on dire sur la géométrie d'équilibre de BeH_2 ?
3. La Fig. 3 est analogue à la Fig. 1 sauf qu'en ordonnée, sont maintenant reportées des énergies d'orbitales canoniques tirées d'un calcul *ab initio* SCF en base STO-3G.

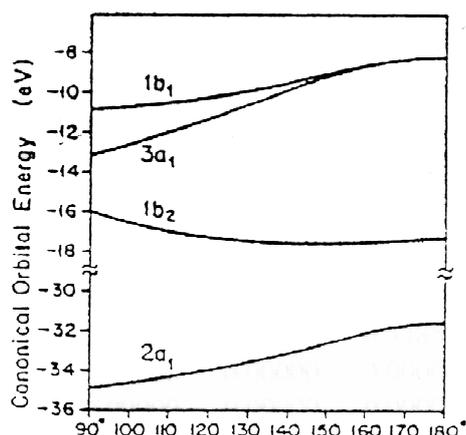


Fig. 3

a) Quelles sont les différences essentielles par rapport à la Fig. 1 ?

b) Construire (sur papier millimétré portant votre nom) le diagramme caractérisé par les axes suivants:

-axe des abscisses: angle θ variant de 90° à 180° .

-axe des ordonnées: énergie relative (en eV). On définira le zéro d'énergie relative à $\theta=90^\circ$.

Reporter sur ce diagramme les deux courbes suivantes :

-courbe 1: la variation de l'énergie totale SCF calculée à partir des données de la Table suivante:

θ ($^\circ$)	90	105	120	135	150	180
$E_{\text{SCF}}/\text{u.a STO-3G}$	-74.95547	-74.96103	-74.94760	-74.92111	-74.88922	-74.85193

-courbe 2: la variation de $\sum_{i=1}^{n_{\text{occ}}} n_i \epsilon_i$ (où la sommation sera limitée aux O.M. de valence) à

partir des valeurs de la Fig. 3: se contenter de relier les points d'abscisses 90, 105, 140, 180.

Commenter les courbes obtenues.

4. On s'intéresse dans toute cette question au traitement SCF de l'état fondamental de H_2O

en base STO-3G, pour la géométrie $R_{OH} = 0.947 \text{ \AA}$, $\theta = 105^\circ$.

a) Rappeler ce qu'est une base STO-3G. Dans le cas du présent calcul, combien de fonctions gaussiennes primitives y a-t-il? Les fonctions de base sur lesquelles sont développées les O.M. sont dénotées χ_1 à χ_7 dans l'ordre: 1s, 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, de O, 1s de H_1 et H_2 .

Donner l'expression générale d'une gaussienne primitive participant à χ_1 , et d'une participant à χ_4 . Normaliser la première d'entre elles.

Soit $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$ les exposants de la $i^{\text{ème}}$ gaussienne participant respectivement à $\chi_1, \chi_2, \chi_3, \chi_4$. Ecrire et justifier les relations d'égalité ou d'inégalité entre ces quatre exposants.

b) Les O.M., initialement bien ordonnées par le programme, ont échappé des mains de l'auteur du problème, chimiste théoricien maladroit. Elles ont été ramassées dans le désordre et regroupées dans le Tableau suivant (une O.M.= une colonne) :

	ϕ_a	ϕ_b	ϕ_c	ϕ_d	ϕ_e	ϕ_f	ϕ_g
χ_1	0.00000	-0.13405	0.00000	0.99410	-0.10337	0.00000	-0.23244
χ_2	0.00000	0.90399	0.00000	0.02679	0.53856	0.00000	0.82987
χ_3	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
χ_4	0.60621	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.99798	0.00000
χ_5	0.00000	-0.74028	0.00000	-0.00443	0.78053	0.00000	-0.13266
χ_6	0.44401	-0.80525	0.00000	-0.00609	-0.27316	-0.84791	0.15947
χ_7	-0.44401	-0.80525	0.00000	-0.00609	-0.27316	0.84791	0.15947

Attribuer à chacune d'elles sa notation correcte (conforme à la Fig. 3) et préciser si elle est occupée ou virtuelle (= inoccupée). Bien justifier vos attributions. Dessiner celles des O.M. qui ne l'ont pas encore été (à la question 2c) et indiquer leur caractère principal.

Désigner l'état électronique.

c) On appelle \mathbf{S} la matrice de recouvrement. Définir l'élément de matrice S_{ij} .

Parmi les éléments de matrice suivants, lesquels sont nuls et lesquels non-nuls ? : S_{21} ; S_{31} ; S_{32} ; S_{71} ; S_{73} .

A partir du Tableau des O.M., un calcul simple permet de retrouver les valeurs de S_{64} , S_{74} , et S_{76} . Retrouver ces valeurs (avec 3 chiffres significatifs).

Quelle relation d'égalité (ou d'inégalité) y a-t-il entre S_{64} et S_{65} ?

d) Calculer V_{nucl} , le potentiel de répulsion internucléaire (en u.a.).

e) Exprimer l'énergie totale en fonction des différentes intégrales h_{ii} , J_{ij} , K_{ij} (dont on rappellera les définitions), les indices i et j désignant des O.M. ϕ_i et ϕ_j (numérotées 1, 2, ... dans l'ordre de leurs énergies croissantes).

5. Pour améliorer les résultats de la question 4, on fait une interaction de configurations limitée aux simples et doubles excitations, à partir des trois plus hautes O.M. occupées de la configuration SCF.

a) Dénombrer le nombre de "configurations" (ou CSF'S: "configuration state fonctions") compatibles avec le spin et la symétrie du problème (il pourra être utile de se référer au "diagramme de branchement").

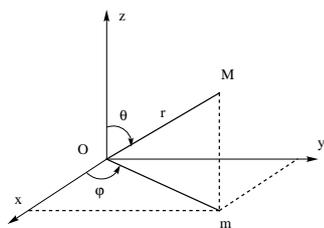
b) Ecrire (en, utilisant la notation abrégée des déterminants de Slater) une CSF représentative d'une monoexcitation, et une CSF représentative d'une diexcitation.

ANNEXE

1 Hartree = 1 u.a. = 27.21 eV

1 bohr = 1 u.a. = 0.529177 Å

$dv =$ élément de volume en coordonnées sphériques (r , θ , φ) définies sur la Fig. 4. $dv = r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\varphi$



$$r = |\overline{OM}|$$

$$\theta = (\overline{Oz}, \overline{OM})$$

$$\varphi = (\overline{Ox}, \overline{Om})$$

m = projection de M sur le plan xOy

Fig. 4

$$\int_0^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{4} \left(\frac{\pi}{a^3} \right)^{1/2}$$

TABLEAUX de CARACTERES

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

$D_{\infty h}$	E	$2C_{\infty}^{\phi}$...	$\infty\sigma_v$	i	$2S_{\infty}^{\phi}$...	∞C_2		
Σ_g^+	1	1	...	1	1	1	...	1		x^2+y^2, z^2
Σ_g^-	1	1	...	-1	1	1	...	-1	R_z	
Π_g	2	$2\cos \phi$...	0	2	$-2\cos \phi$...	0	(R_x, R_y)	(xy, yz)
Δ_g	2	$2\cos 2\phi$...	0	2	$2\cos 2\phi$...	0		(x^2-y^2, xy)
...		
Σ_u^+	1	1	...	1	-1	-1	...	-1	z	
Σ_u^-	1	1	...	-1	-1	-1	...	1		
Π_u	2	$2\cos \phi$...	0	-2	$2\cos \phi$...	0	(x, y)	
Δ_u	2	$2\cos 2\phi$...	0	-2	$-2\cos 2\phi$...	0		
...		

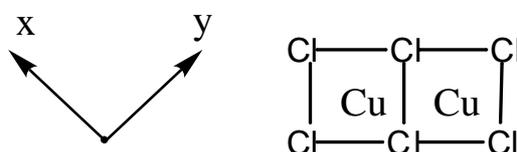
D.E.A. de Chimie Informatique et Théorique 3 Juin 1996

Epreuve de Chimie Quantique.

Durée : 3 heures 30 minutes.

L'épreuve est tirée du JACS 97, 4884(1975).

Interactions orbitales de complexes comprenant deux ions cuivriques : $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$



Partie I

Nous allons nous intéresser à la structure électronique de deux ions Cu au degré d'oxydation II en faible interaction.

1) On rappelle que le numéro atomique du cuivre est $Z=29$. Quelle est la configuration électronique de Cu(II) (en admettant, contrairement à la règle de Klechkovsky, l'ordre des niveaux atomiques $E_{nd} < E_{(n+1)s}$) ?

Chaque ion cuivrique est placé au centre de quatre ions chlorures orientés selon les directions $\pm x$ et $\pm y$. La plus haute orbitale atomique occupée (SOMO) de chaque ion cuivrique est une orbitale $d_{x^2-y^2}$; elle est occupée par un seul électron. On appelle a et b ces deux orbitales appartenant l'une à l'ion cuivrique de gauche, l'autre à celui de droite ($\langle a|b \rangle = 0$ orbitales localisées orthogonalisées).

2) Par interaction des orbitales a et b , on forme les O.M. $\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(a + b)$ et $\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(a - b)$.

A partir de ϕ_1 et ϕ_2 , combien peut-on construire d'états propres de spin d'énergies différentes? Donner, en fonction des intégrales monoélectroniques h_1 et h_2 , et des intégrales coulombiennes et d'échange, J_{12} , K_{12} , J_{11} et J_{22} , les expressions des énergies des états triplets et singulets (que l'on peut construire sans IC).

Les intégrales J_{ij} et K_{ij} ont les expressions suivantes :

$$J_{ij} = \int_{\text{tout l'espace}} \phi_i^*(1)\phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(1)\phi_j(2) dV$$

$$\text{et } K_{ij} = \int_{\text{tout l'espace}} \phi_i^*(1)\phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(1)\phi_i(2) dV$$

3) Deux de ces états interagissent principalement. Lesquels? Ecrire le déterminant séculaire correspondant.

4) Donner l'expression de E_M (niveau moyen de ces deux états) et ΔE (différence d'énergie positive entre ces états). Exprimer et résoudre le déterminant séculaire en se servant de ces nouvelles variables. Donner l'expression de l'énergie de l'état singulet couches fermées E_S en fonction de $h_1, h_2, J_{12}, K_{12}, J_{11}$ et J_{22} , (E_S est l'énergie de plus basse énergie).

5) Calculer la différence entre les niveaux d'énergie orbitale ϵ_1 et ϵ_2 , en fonction de h_1, h_2, J_{12}, \dots (On prendra comme opérateur Hartree-Fock celui construit pour l'état triplet)

6) En négligeant $(J_{11} - J_{22})$ devant $(h_1 - h_2)$ et en exprimant que $(h_1 - h_2)$ est petit par rapport à K_{12} , montrer que

$$E_T - E_S = J_{12} - \frac{1}{2}(J_{11} + J_{22}) + \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_2)^2}{2K_{12}}$$

E_T est l'énergie de l'état triplet.

7) Donner les expressions de J_{12}, K_{12}, J_{11} et J_{22} en fonction de J_{aa}, J_{ab} et K_{ab} et de l'intégrale

$$L = \left\langle a(1)a(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| a(1)b(2) \right\rangle.$$

8) Quel est le signe de J_{ab} ? celui de K_{ab} ? Quelle est, de J_{aa} ou J_{ab} , l'intégrale la plus grande?

9) Exprimer $E_T - E_S$ en fonction de ces nouveaux paramètres. Montrer qu'il s'agit d'une somme de deux termes de signe contraire. Quel est l'état le plus stable lorsque les deux orbitales du triplet sont dégénérées? Que devient $E_T - E_S$ quand l'écart d'énergie $\epsilon_1 - \epsilon_2$ croît? Quel est alors l'état le plus stable? Citer un exemple atomique ou moléculaire illustrant chacune de ces situations.

Partie II On va retrouver ces mêmes résultats en raisonnant sur les orbitales localisées a et b.

- 1) Exprimer les fonctions singulet et triplet que l'on peut construire à partir des orbitales a et b en indiquant leur caractère ionique ou covalent. Quelles sont les énergies associées à ces états ?
- 2) Quelle serait la différence d'énergie entre l'état singulet covalent et le triplet si l'on négligeait tout mélange entre les fonctions covalentes et ioniques ?
- 3) Exprimer en fonction des intégrales nécessaires le terme $P = \langle \text{fonction singulet covalent} | H | \text{fonction singulet ionique} \rangle$. On prendra pour "fonction singulet ionique" une expression construite sur un déterminant unique. Que devient ce terme quand on néglige L ?
- 4) Calculer l'énergie de perturbation au second ordre du singulet covalent par les états ioniques (perturbation d'Epstein-Nesbet).
- 5) exprimer h_{ab} en fonction d'abord de h_1 et h_2 , ensuite de ϵ_1 et ϵ_2 ?
- 6) Que devient $E_T - E_S$ quand on inclue ces termes de perturbations dans le calcul d'énergie de l'état singulet? Même question quand on néglige L devant h_{ab} et K_{ab} devant $J_{aa} - J_{ab}$? Comparer ce résultat à celui obtenu à la question 9 de la partie I.

D.E.A. de Chimie Informatique et Théorique 9 Septembre 1996

Epreuve de Chimie Quantique.

Durée : 3 heures

Les temps donnés ne le sont qu'à titre indicatif.

Partie A (20 minutes)

- 1) Quelles sont les unités atomiques de distance ? de charge ? de masse ? d'énergie ?
- 2) Qu'appelle-t-on
 - a) approximation orbitalaire ?
 - b) population de recouvrement ?
 - c) spinorbitale ?
- 3) Ecrire l'hamiltonien de
 - a) He
 - b) H₂
- 4) Dessiner
 - a) orbitale σ liante de N₂,
 - b) orbitale π antiliante de F₂ et dire si elle est occupée ou vacante
 - c) la HOMO de Li₂,
 - d) la LUMO de CO.
- 5) Dire si les recouvrements entre les couples suivants d'orbitales sont nuls ou non (A et B sont deux atomes de carbone situés sur l'axe z). *Justifiez votre réponse.*
 - a) $2s_A$ et $2pz_A$
 - b) $2s_A$ et $2px_B$
 - c) $2s_A$ et $2pz_B$
 - d) $2pz_A$ et $2pz_B$

Partie B Vrai ou Faux ? (30 minutes)

Répondez vrai ou faux en motivant votre réponse

- 1) Toute combinaison linéaire de 2 fonctions propres de l'hamiltonien d'un système est fonction propre de cet hamiltonien.
- 2) L'énergie de l'électron de valence de l'hydrogène ne dépend que d'un seul nombre quantique.
- 3) L'énergie des électrons de valence du carbone ne dépend que d'un seul nombre quantique.
- 4) Un atome ayant un nombre pair d'électrons est nécessairement diamagnétique
- 5) Un atome ayant un nombre impair d'électrons est nécessairement paramagnétique
- 6) L'expression d'une orbitale moléculaire dépend des coordonnées de 2 électrons.
- 7) Quel que soit l'électron non liant arraché à la molécule d'eau, l'énergie d'ionisation est la même.
- 8) L'interaction $\langle \Psi_a | H | \Psi_b \rangle$ entre deux orbitales orthogonales $\langle \Psi_a | \Psi_b \rangle = 0$, est toujours nulle.
- 9) Pour les molécules diatomiques homonucléaires A_2 , il y a des mélanges s/p dans les orbitales σ .
- 10) Pour les molécules diatomiques homonucléaires A_2 , il y a des mélanges s/p dans les orbitales π .

Partie C (10 minutes)

On appelle Ψ l'orbitale 2pz du carbone.

- 1) En quelles unités s'expriment Ψ et Ψ^2 dans le système international?
- 2) Sachant que $\langle \Psi_A | \Psi_B \rangle = 0,25$, donner les expressions des coefficients des orbitales π et π^* de la molécule d'éthylène dont les atomes de carbone sont aux positions A et B.

Partie D (25 minutes)

Les deux fonctions ci-dessous sont les expressions d'orbitales pour l'atome d'hydrogène (exprimées en unités atomiques).

$$\Psi_1 = N_1 [27 - 18r + 2r^2] \exp\left(\frac{-r}{3}\right)$$

$$\Psi_2 = N_2 [6 - r] r \exp\left(\frac{-r}{3}\right) \cos\theta$$

- 1) Quelles sont les surfaces nodales pour chacune d'elles ? Donner pour chacune d'elle les nombres quantiques qui ont une valeur définie et nommer ces fonctions.
- 2) Que représente le produit $P = 4\pi r^2 \Psi_1^2$?
- 3) Dites quelles fonctions de Slater sont nécessaires pour représenter ces orbitales.

Partie E (25 minutes)

1) Combien d'orbitales Moléculaires (π , σ et total) et d'électrons sont impliqués dans un calcul de la molécule de butadiène de formule C_4H_6 quand le calcul est :

- a) STO-3G ?
- b) 4-31G ?
- c) 6-21G ?
- d) 4-21G* ?
- e) 6-21G** ?
- f) PS-31G ?

Partie F (60 minutes)

On s'intéresse au système en couches ouvertes $(\phi_j)^2(\phi_a)^1(\phi_b)^1$ en utilisant l'"hamiltonien effectif" suivant $F = h + \sum_i n_i (J_i - 1/2K_i)$ (Hamiltonien de Nesbet) où n_i représente le nombre d'électrons occupant l'orbitale spatiale i . Cet "hamiltonien effectif" permet d'utiliser des programmes standards RHF "couches complètes" pour des systèmes à "couches ouvertes".

a) Montrer que cet " hamiltonien effectif" se confond avec l'opérateur de Fock dans le cas d'un calcul RHF à "couches complètes".

b) Montrer que l'on peut écrire pour un système à "couches complètes",

$$E = \sum_{\text{occ}} \frac{n_i}{2} (h_{ii} + \epsilon_i) \text{ où les } \epsilon_i \text{ représentent les énergies orbitales.}$$

c) Quelles corrections doit-on apporter aux énergies du singulet et du triplet obtenues en utilisant la formule $E = \sum_{\text{occ}} \frac{n_i}{2} (h_{ii} + \epsilon_i)$ pour le système $(\phi_j)^2(\phi_a)^1(\phi_b)^1$ à "couches ouvertes".

Chimie Théorique - durée : 3 heures

On se propose d'étudier les systèmes atomiques à 2 électrons sur une base de fonctions de Slater de type s. La forme de la partie radiale de ces fonctions ainsi que les expressions des intégrales monoélectroniques sont données en annexe. Dans cette étude on se limitera aux 2 premières fonctions $|1\rangle$ et $|2\rangle$ et à l'hamiltonien électrostatique

$$\hat{H}(1,2) = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \frac{1}{\rho_{12}}$$

1- étude de la configuration fondamentale $1s^2$.

L'orbitale $|1s\rangle = C_{11}|1\rangle + C_{21}|2\rangle$ est déterminée par la méthode Hartree-Fock qui conduit également à l'orbitale virtuelle $|2s\rangle = C_{12}|1\rangle + C_{22}|2\rangle$.

- **1a** - donner l'expression de $\hat{h}(i)$ en unités atomiques.

- **1b** - énumérer les intégrales de base nécessaires au calcul Hartree-Fock et exprimer les intégrales monoélectroniques en fonction des paramètres de calcul $\bar{\zeta}$ et τ .
(voir définitions et relations en annexe).

- **1c** - donner l'expression de l'opérateur de Fock \hat{F} ainsi que celle de l'un quelconque (à votre choix) de ses éléments matriciels sur la base $|1\rangle, |2\rangle$.

- **1d** - donner l'expression des énergies orbitales ϵ_{1s} et ϵ_{2s} en fonction des éléments de matrice de \hat{h} et des intégrales coulombiennes et d'échange J et K construites sur la base $|1s\rangle$ et $|2s\rangle$.

- donner les différentes expressions de l'énergie totale.

- **1e** - Le calcul Hartree-Fock conduit, pour l'Hélium, aux résultats suivants (en ua):

$S = \langle 1 2\rangle = 0,70002$	$\epsilon_{1s} = -0,91769$	$ 1s\rangle = 0,70397 1\rangle + 0,37166 2\rangle$	
	$\epsilon_{2s} = 1,46690$		
$J_{1s1s} = 1,02598$	$J_{1s2s} = 0,86736$	$J_{2s2s} = 0,79318$	$K_{1s2s} = 0,23696$
$(1s1s/1s2s) = -0,3221$	$(1s2s/2s2s) = -0,28474$		

- Calculer l'énergie totale (en ua).

- **1f** - Déterminer les coefficients de l'orbitale $|2s\rangle$

- **1g** - Déterminer (en ua) l'énergie de première ionisation

- à partir de sa définition.

- en utilisant le théorème de Koopmans.

- **2** - étude de la configuration excitée $1s^1 2s^1$.

On notera $|ns\rangle$ et $|\bar{ns}\rangle$ les spin-orbitales de spin α et β respectivement.

- **2a** - donner les expressions des fonctions propres singulet et triplets.

- **2b** - donner les expressions des énergies de chacun de ces états en fonction des énergies ϵ_{1s} et ϵ_{2s} et des intégrales coulombiennes et d'échange sur la base des orbitales $|1s\rangle$ et $|2s\rangle$.

- **2c** - à quoi est égale la différence d'énergie entre ces 2 états ?

-3- interaction de configurations.

Afin d'améliorer le résultat de l'état fondamental on utilise les fonctions singulets correspondant aux configurations mono et di-excitées.

-**3a**- donner l'expression des éléments diagonaux de la matrice d'interaction.

-**3b**- Quelle est la valeur de l'élément de matrice entre la configuration fondamentale et la configuration mono-excitée.

-**3c**- déterminer les expressions des éléments matriciels - entre la configuration fondamentale et la di-excitée. - entre la configuration mono-excitée et la di-excitée.

Écrire la matrice.

-**3d**- Dans la théorie de perturbation de Moller-Plesset on définit l'hamiltonien non perturbé $\hat{H}^{\circ} = \hat{F}(1) + \hat{F}(2)$. Écrire, sur la base précédente, la matrice \hat{H}° et la matrice de perturbation \hat{H}' .

- quelle est la correction d'énergie d'ordre 1 pour l'état fondamental et le premier état excité singulet ?

- quelle est la correction d'énergie d'ordre 2 pour ces mêmes états ?

- à partir des résultats du calcul (question 1e), calculer la valeur de l'énergie de l'état fondamental et du premier état excité singulet ?

ANNEXE

partie radiale des fonctions de Slater ns : $|n\rangle = N_n \rho^{n-1} e^{-\zeta_n \rho}$

$$\text{avec } N_n = \frac{(2\zeta_n)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}}$$

intégrales :

$$\text{paramètres de calcul : } \quad \bar{\zeta} = \frac{1}{2}(\zeta_n + \zeta_{n'}) \quad \tau = \frac{\zeta_n - \zeta_{n'}}{\zeta_n + \zeta_{n'}}$$

$$S = \langle n|n'\rangle = \frac{(n+n')!}{\sqrt{(2n)!(2n')!}} (1+\tau)^{n+1/2} (1-\tau)^{n'+1/2}$$

$$\left\langle n \left| \frac{1}{\rho} \right| n' \right\rangle = \langle n|n'\rangle \frac{2\bar{\zeta}}{n+n'}$$

$$\left\langle n \left| -\frac{1}{2} \Delta \right| n' \right\rangle = -\langle n|n'\rangle \frac{\bar{\zeta}^2}{2(n+n')} \left\{ \frac{4n'(n'-1)}{n+n'-1} - 4n'(1-\tau) + (n+n')(1-\tau)^2 \right\}$$

notation des intégrales biélectroniques : $(ij/kl) = \iint i^*(1)j(1) \frac{1}{\rho_{12}} k(2)l^*(2) dv_1 dv_2$

règles de calcul entre déterminants Δ de Slater construits sur N spin-orbitales :

- déterminants à identiques :

$$\langle \Delta_1 | \hat{H} | \Delta_1 \rangle = \sum_{i=1}^N h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (J_{ij} - K_{ij}) = \sum_{i=1}^N h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \{ (ii/jj) - (ij/ij) \}$$

- cas d'une mono-excitation : $l \rightarrow k$: $\langle \Delta_1 | \hat{H} | \Delta_2 \rangle = h_{kl} + \sum_i \{ (ii/kl) - (ik/li) \}$

- cas d'une bi-excitation : $l \rightarrow j, m \rightarrow k$: $\langle \Delta_1 | \hat{H} | \Delta_2 \rangle = (kl/jm) - (km/jl)$

Théorie des perturbations : $H = H^\circ + H'$ $\hat{H}^\circ |i\rangle = E_i^{(0)} |i\rangle$

$$\text{correction d'ordre 1 : } E_i^{(1)} = \langle i | \hat{H}' | i \rangle \quad \Psi_i^{(1)} = \sum_{i \neq j} \frac{\langle i | \hat{H}' | j \rangle}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} |j\rangle$$

$$\text{correction d'ordre 2 : } E_i^{(2)} = \langle i | \hat{H}' | \Psi_i^{(1)} \rangle$$

DEA de Chimie Informatique et Théorique - Septembre 1997

Chimie Théorique - durée: 3 heures

-1a- Quel est l'intérêt de l'utilisation des fonctions gaussiennes dans le calcul des intégrales polycentriques ?

-1b- Sachant qu'une fonction de Slater d'exposant 1, pour la partie radiale, peut être approximée par la combinaison de 2 gaussiennes ($C_1=0.67$, $C_2=0.43$, $\xi_1=0.1516$, $\xi_2=0.8518$), quelle expression obtient-on pour une orbitale de Slater d'exposant 1.625 ?

-1c- Quel est le nom que l'on donne conventionnellement à cette fonction ?

-2- Donnez en unités atomiques, l'expression :

-2a- de l'hamiltonien d'un système monoélectronique, atomique de charge nucléaire Z.

-2b- des énergies électroniques.

-2c- Sachant que la valeur moyenne $\left\langle \frac{1}{\rho} \right\rangle$ pour la fonction hydrogénoïde Ψ_{nlm} est égale

à $\frac{Z}{n^2}$ donnez l'expression de la valeur moyenne de l'énergie potentielle.

-2d- en déduire celle de la valeur moyenne de l'énergie cinétique.

-2e- Un calcul Hartree-Fock pour l'état fondamental de l'Hélium conduit aux valeurs de l'énergie orbitale $\epsilon_{1s} = -0.91769$ ua et de l'énergie totale $E = -2.86136$ ua.

Déduire de ces valeurs et des résultats précédents le potentiel de première ionisation de l'Hélium et le comparer à la valeur obtenue à partir du théorème de Koopmans.

-3- On étudie l'ion moléculaire H_2^+ à partir d'une orbitale moléculaire de forme générale:

$$\Phi = c_A 1s_A + c_B 1s_B$$

-3a- Montrez que la symétrie du problème conduit à deux solutions σ_g et σ_u dont on précisera la signification des notations σ , g et u et donnez les expressions normalisées de ces deux fonctions compte tenu de l'intégrale de recouvrement $S_{AB} = \langle 1s_A | 1s_B \rangle$.

Quelle est la fonction de plus basse énergie?

-3b- Donnez (en ua) dans le cadre de l'approximation de Bom-Oppenheimer, l'expression de l'hamiltonien pour une distance internucléaire R_{AB} .

-3c- Calculez les énergies ϵ_{σ_g} et ϵ_{σ_u} en fonction des intégrales:

$$\alpha_A = \langle 1s_A | H | 1s_A \rangle, \beta_{AB} = \langle 1s_A | H | 1s_B \rangle \text{ et } S_{AB}.$$

-4- Dans le cadre d'une étude SCF de système à 2 électrons, on dispose de 2 orbitales Φ_1 et Φ_2 qui sont, dans l'ordre croissant des énergies les orbitales SCF pour l'état fondamental.

-4a- Donnez l'expression générale de l'opérateur de Fock pour un système à couches complètes dont l'hamiltonien polyélectronique est:

$$H = \sum_i h(i) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}}$$

en fonction de l'opérateur monoélectronique h et des opérateurs coulombien J et d'échange K .

En déduire l'expression des énergies orbitalaires ϵ_1 et ϵ_2 en fonction des intégrales $h_{ij} = \langle \Phi_i | h | \Phi_j \rangle$ et des intégrales coulombienne J_{ij} et d'échange K_{ij} .

-4b- Écrire les fonctions des états propres de spin que l'on obtient par la monoexcitation Φ_1 vers Φ_2 .

-4c- En admettant que dans les différents états les orbitales Φ_1 et Φ_2 sont toujours celles de l'état fondamental, exprimez en fonction des différentes intégrales les énergies de l'état fondamental et des premiers états excités singulet et triplet.

Exprimez ces énergies en fonction de ϵ_1 , ϵ_2 , J_{ij} et K_{ij} .

-5- Le cas que l'on veut effectivement traiter est celui du système π de l'éthylène sur une base d'orbitales atomiques $a = 2p_{za}$ et $b = 2p_{zb}$ des 2 atomes de carbone de la molécule.

-5a- En se basant sur la question 3a, donnez l'expression des orbitales moléculaires Φ_1 et Φ_2 compte tenu du recouvrement S_{ab} .

-5b- Exprimez les intégrales moléculaires h_{11} et h_{22} en fonction des intégrales atomiques h_{aa} et h_{ab} .

-5c- On rappelle la définition d'une intégrale de répulsion biélectronique:

$$(pq|rs) = \iint p^*(1)q(1) \frac{1}{r_{12}} r^*(2)s(2)dv_1dv_2$$

Établir la liste de toutes les intégrales biélectroniques différentes lorsque la base se limite aux 2 orbitales atomiques réelles a et b.

Exprimez les intégrales moléculaires J_{11} , J_{12} , J_{22} et K_{12} en fonction de ces intégrales atomiques.

-5d- Donnez la matrice d'interaction de configurations limitée aux configurations accessibles à partir des orbitales moléculaires Φ_1 et Φ_2 .

DEA de Chimie Informatique et Théorique

Epreuve de Chimie Quantique

Durée : 3h 30. Calculatrices interdites.

3 Juin 1998

Liaison à trois électrons

Le but de ce problème est de décrire les liaisons mettant en jeu trois électrons sur deux centres au travers de l'étude du cation He_2^+ . Plusieurs méthodes seront envisagées, par ordre de complexité croissante.

I Méthode monoélectronique (Hückel avec recouvrement ou EHT)

Dans cette méthode, l'opérateur de Fock est paramétrisé (voir ci-dessous) et les intégrales biélectroniques n'apparaissent pas explicitement dans l'expression des diverses énergies. Le recouvrement entre les deux orbitales atomiques (OA) 1s (χ_1, χ_2) de chaque atome d'hélium sera noté S (supposé positif) :

$$\langle \chi_i | F | \chi_i \rangle = \alpha \quad (i = 1, 2) \qquad \langle \chi_1 | F | \chi_2 \rangle = \beta \qquad \langle \chi_1 | \chi_2 \rangle = S$$

On rappelle que, dans cette méthode, l'énergie totale est égale à la somme des énergies des spin-orbitales occupées.

1) Diagonaliser l'opérateur de Fock (ou, en d'autres termes, rechercher les racines du déterminant séculaire) exprimé dans la base des OA. En déduire les orbitales moléculaires (OM) de He_2^+ .

2) Donner l'expression de l'énergie totale de cet ion en fonction des intégrales α , β et S .

3) En déduire l'énergie de liaison de He_2^+ en fonction de ces mêmes intégrales. On admettra que l'énergie des produits dissociés est égale à 3α .

4) Le terme β peut être approché par la formule de Wolfsberg-Helmholtz :

$$\beta = k\alpha S$$

où k est une constante supérieure à 1.

Donner l'énergie de liaison en fonction de α , k et S . Montrer que cette énergie est maximale pour :

$$S_{\text{opt}} = 3 - 2\sqrt{2}$$

5) Dans ce cation, la distance entre les deux atomes d'hélium est égale à $1,08 \text{ \AA}$. Justifier qu'elle soit plus longue que celle dans le dication ($0,74 \text{ \AA}$).

II Méthode Hartree-Fock (base minimale)

On utilise à présent la méthode Hartree-Fock (HF) en base minimale. Le calcul des OM s'effectue dans le formalisme restreint ("Restricted Hartree-Fock").

1) Que signifie le terme "base minimale" ? Expliquer brièvement comment est construite la base STO-3G.

2) Donner l'expression des OM issues de ce calcul en fonction des OA de chaque atome et de leur recouvrement.

3) Donner l'expression de l'énergie électronique de l'état fondamental en fonction des intégrales h_{ij} , K_{ij} , J_{ij} (i et j parcourant les OM que l'on notera g ou u) dont on précisera la signification.

4) Réexprimer les différentes intégrales intervenant dans l'expression de l'énergie trouvée à la question précédente en fonction des intégrales h_{ab} et des intégrales biélectroniques $(ab|cd)$ où a, b, c et d représentent les OA.

5) On se place à présent à la dissociation, c'est-à-dire à une distance infinie entre les deux noyaux d'hélium.

a) A partir de l'expression obtenue précédemment, calculer la limite de l'énergie électronique à la dissociation.

b) Calculer l'énergie d'un atome d'hélium neutre et de son cation en fonction des paramètres h_{ab} et des intégrales biélectroniques $(ab|cd)$. Que peut-on conclure ?

6) Rappeler brièvement ce que signifie le terme "corrélacion gauche-droite" ou "corrélacion non-dynamique" (les deux termes sont synonymes). Dans le cas de He_2^+ , cette corrélacion est-elle correctement prise en compte à ce niveau de calcul ?

7) On s'intéresse à la fonction d'onde monodéterminantale décrivant la configuration fondamentale de He_2^+ à la distance d'équilibre.

a) Donner le déterminant de Slater associé à cette configuration.

b) Ce déterminant est-il une fonction propre de S^2 ? On rappelle l'action de cet opérateur sur un déterminant D :

$$S^2 \cdot D = \sum_p P_{\alpha\beta} \cdot D + \frac{1}{4} \left[(n_\alpha - n_\beta)^2 + 2n_\alpha + 2n_\beta \right] \cdot D$$

Dans cette formule, les termes n_α et n_β sont respectivement le nombre d'électrons de spin α et β . L'opérateur $P_{\alpha\beta}$ permute les spins (α , β) d'un couple d'électrons. Par exemple :

$$P_{\alpha\beta} \cdot |\varphi_1 \bar{\varphi}_2 \varphi_3| = |\bar{\varphi}_1 \varphi_2 \varphi_3| + |\varphi_1 \varphi_2 \bar{\varphi}_3|$$

III Interaction de configurations (IC)

On calcule maintenant le cation diatomique He_2^+ à l'aide d'une base bi-zêta (équivalent à double-zêta). La première étape du calcul est à nouveau un calcul HF dans le formalisme restreint.

- 1) Expliquer brièvement pourquoi la méthode Hartree-Fock est un processus itératif.
- 2) Définir ce qu'est une base bi-zêta. Combien y a-t-il de fonction de base pour le calcul de He_2^+ ?
- 3) Définir le terme "corrélacion dynamique". Quel type de corrélacion dynamique sera (en partie) prise en compte à l'aide d'une base bi-zêta ?

Le calcul HF a conduit aux résultats suivants (a_i et b_i étant respectivement les fonctions de base normalisées des deux atomes He_1 et He_2)

$\varepsilon_1 = -1,29$	$\varphi_1 = 0,43 (a_1 + b_1) + 0,27 (a_2 + b_2)$
$\varepsilon_2 = -1,08$	$\varphi_2 = 0,53 (a_1 - b_1) + 0,37 (a_2 - b_2)$
$\varepsilon_3 = +0,80$	$\varphi_3 = 0,75 (a_1 - b_1) - 1,23 (a_2 - b_2)$

$$\varepsilon_4 = + 0,81$$

$$\varphi_4 = 0,83 (a_1 + b_1) - 0,73 (a_2 + b_2)$$

On cherche à effectuer l'interaction de configurations complète dans cette base pour décrire l'état fondamental. On commencera par identifier les déterminants excités qui présentent un terme de couplage (ou élément de matrice hamiltonien) non nul avec le déterminant HF fondamental qui sera noté D_0 par la suite.

4)

a) Combien peut-on générer de déterminants au total ?

b) Combien y a-t-il de déterminants ayant pour valeur propre de l'opérateur S_z la valeur

$$M_S = +1/2 ?$$

Ces derniers seront regroupés en deux sous-ensembles : le premier (E1) contient ceux faisant apparaître trois couches ouvertes et le second (E2) ceux qui n'en possèdent qu'une.

5) Rappeler le théorème de Brillouin. A partir de ce théorème :

a) montrer que quatre déterminants de l'espace E1 ne peuvent pas interagir directement avec D_0 .

b) montrer que trois déterminants de E2 ne peuvent pas interagir directement avec D_0 .

6) Donner la symétrie (g ou u) de D_0 et de chaque déterminant excité. En déduire le nombre de déterminants qui présentent un terme de couplage non nul avec D_0 .

7) Donner la taille de la matrice d'IC complète pour l'état fondamental de He_2^+ dans l'espace des déterminants. On justifiera brièvement l'introduction dans cette matrice de déterminants dont le terme de couplage avec D_0 est nul.

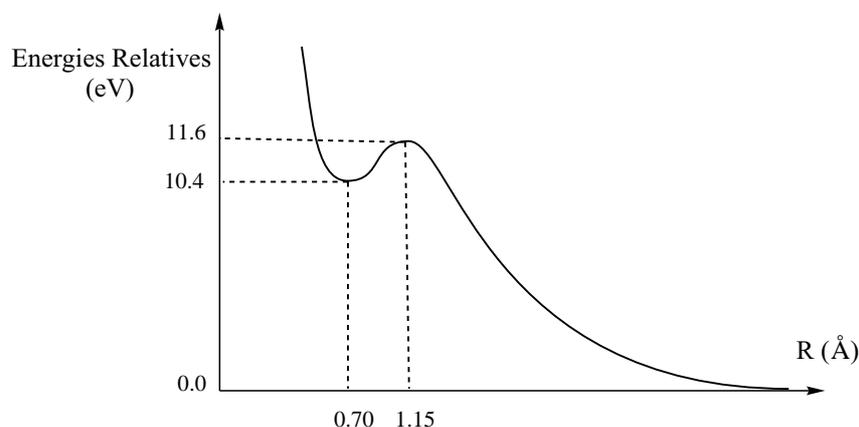
DEA de Chimie Informatique et Théorique

Epreuve de Chimie Quantique

Durée : 2h 30. Calculatrices interdites.

Septembre 1998

Plusieurs molécules diatomiques doublement chargées ont été observées. La courbe en pointillé sur la figure ci-dessous représente la courbe de dissociation du prototype de ces systèmes, le dication He_2^{2+} .



Dans la première partie, on s'intéresse aux états électroniques du système à la dissociation ($R > 3\text{Å}$). Dans la seconde partie, on analyse la structure électronique du dication He_2^{2+} dans sa géométrie d'équilibre ($R = 0.70\text{Å}$).

I. Etats électroniques du système He_2^{2+} à la dissociation.

Lorsque les deux noyaux sont infiniment éloignés, deux types d'états électroniques peuvent être envisagés selon que l'on est en présence de deux cations He^+ (cas A) ou d'un atome d'Hélium et d'un dication He^{2+} (cas B).

- 1) Rappeler l'expression des énergies exactes d'un cation He^+ .
- 2) En déduire l'énergie totale exacte de l'état fondamental dans le cas A.
- 3) Sachant que le potentiel d'ionisation de l'atome d'Hélium est de 24.58 eV, déterminer l'énergie exacte de l'état fondamental dans le cas B.
- 4) En déduire la structure électronique du dication He_2^{2+} dans son état fondamental à la dissociation.
- 5) Il a été montré que, pour les grandes valeurs de R, la courbe de dissociation du dication He_2^{2+} est quasiment assimilable à la fonction $1/R$. Justifier ce comportement.

Dans ce qui suit, on évalue l'énergie totale du système dans les cas A et B en effectuant un calcul de type Hartree-Fock du cation He^+ et de l'atome He. Deux bases de gaussiennes ont été utilisées : une de type «minimale», dite STO-3G, et une de type «double- ζ » de valence, dite 6-31G. Les énergies Hartree-Fock obtenues (en u.a.) sont données dans le tableau ci-dessous :

	He^+	He
Base Minimale	-1.93175	-2.80778
Base double- ζ	-1.99362	-2.85516

- 6) Que signifient les termes «Base Minimale» et «Base double- ζ » ?
- 7) Discuter l'évolution de l'énergie lorsque l'on augmente la taille de la base dans le cas :
 - a) de l'atome He,
 - b) du cation He^+ . Dans ce dernier cas, que pensez-vous du choix de gaussiennes pour représenter la partie radiale des fonctions de base ?
- 8) En ajoutant des fonctions de base, les énergies Hartree-Fock du cation He^+ et de l'atome He tendent vers une valeur limite (-2.0000 et -2.86168 u.a. respectivement).
 - a) Quel(s) type(s) de fonction de base doit-on ajouter ?
 - b) Comment appelle-t-on l'énergie limite obtenue ?

c) Quelle(s) méthode(s) proposeriez-vous pour améliorer le résultat ?

II. Structure électronique de He_2^{2+} à l'équilibre.

On étudie, dans le cadre du formalisme Hartree-Fock en base minimale, le système He_2^{2+} dans son état fondamental $^1\Sigma_g^+$.

- 1) Donner l'expression des orbitales canoniques issues du calcul Hartree-Fock en fonction des OA de chaque atome et de leur recouvrement.
- 2) Donner le déterminant de Slater associé à l'état fondamental.
- 3) Donner, en fonction des intégrales h_{ij} , K_{ij} , J_{ij} (i et j parcourant les OM que l'on notera g ou u) dont on précisera la signification, l'expression :
 - a) de l'énergie totale,
 - b) de l'énergie des orbitales canoniques.
- 4) Donner toutes les configurations électroniques possibles et, pour chacune d'elles, écrire tous les déterminants de Slater associés.
- 5) Ces déterminants sont-ils tous fonctions propres de l'opérateur S^2 ?
- 6) Déterminer, en justifiant votre réponse, le nombre de déterminants qui présentent un terme de couplage non nul dans la matrice hamiltonienne avec le déterminant Hartree-Fock représentant l'état fondamental.
- 7) Donner, en fonction des h_{ij} , K_{ij} , J_{ij} (i et j parcourant les OM que l'on notera g ou u), l'expression des termes non nuls.
- 8) Qu'est ce que la "corrélacion gauche-droite" ou "corrélacion non-dynamique" (les deux termes sont synonymes). Ce type de corrélacion est-il partiellement pris en compte par une interaction de configurations totale dans la base minimale ?

On se place à présent à la dissociation, c'est-à-dire à une distance infinie entre les deux

noyaux d'hélium.

9) Développer, en fonction de déterminants bâtis sur les orbitales atomiques, le déterminant Hartree-Fock représentant l'état fondamental.

10) En déduire, en utilisant les énergies en base minimale données précédemment, l'énergie totale (en u.a.) du système à la dissociation.

11) Développer, en fonction de déterminants bâtis sur les orbitales atomiques, le(s) déterminant(s) de Slater qui présente(nt) un terme de couplage non nul avec le déterminant Hartree-Fock représentant l'état fondamental. Donner leur(s) énergie(s) en u.a.

12) Exprimer le(s) terme(s) non nul(s) trouvé(s) à la question 7) en fonction des intégrales h_{ab} et des intégrales biélectroniques $(ab|cd)$ où a,b,c et d représentent les OA.

13) Montrer que l'on peut déterminer la(les) valeur(s) numérique(s) de ce(s) terme(s) en utilisant les énergies de l'atome et du cation Hélium en base minimale donnés dans le tableau du I).

14) En déduire l'énergie et la fonction d'onde associées à l'état fondamental par interaction de configurations complète en base minimale.

Molécule de dihydrogène.**1^{ère} partie. /14 points**

On effectue un calcul RHF en base minimale (fonctions réelles) de valence sur la molécule H₂ dans sa géométrie d'équilibre.

- Donner les expressions des orbitales moléculaires (OM) et indiquer leurs propriétés de symétrie par rapport au centre d'inversion.
- Exprimer les énergies des OM en fonction des éléments des matrices de l'Hamiltonien de cœur (ou Hamiltonien monoélectronique) (\mathbf{H}^c), de l'opérateur de Coulomb et de l'opérateur d'échange exprimées sur la base des OM et sur la base des orbitales atomiques (OA).
- En déduire les matrices associées au Fockien (\mathbf{F}) (opérateur de Fock !) sur la base des OM et des OA.
- Donner l'expression de l'énergie électronique totale de la molécule H₂ en fonction des éléments des matrices précédentes sur la base des OA.
- Construire la matrice densité (\mathbf{P}) sur la base des orbitales atomiques et donner les charges atomiques de Mulliken.
- Montrer que l'énergie trouvée à la question 4 est fonction de la trace de la matrice $\mathbf{X} = \mathbf{P} \cdot (\mathbf{H}^c + \mathbf{F})$
- Vers quelles limites tendent les énergies orbitales quand la distance interatomique tend vers l'infini ?

2^{ème} partie. /6 points

On désire effectuer un calcul prenant en compte la corrélation électronique.

- Quelles sont les configurations électroniques pouvant interagir avec la fonction HF de référence ?
- Voici les énergies, exprimées en unités atomiques, obtenues avec la méthode RHF et un calcul de perturbation Møller-Plesset au deuxième ordre (MP2) en base minimale (STO-3G) pour la géométrie d'équilibre MP2 et pour 10 fois la distance d'équilibre.

	RHF/STO-3G	MP2/STO-3G
d(H-H) = 0,72 Å	-1,117373	-1,130137
d(H-H) = 7,2 Å	-0,582421	-1,423629

Expliquer le comportement de ces deux méthodes par rapport à la dissociation homolytique correcte de H_2 .

3^{ème} partie. /10 points

On considère maintenant deux molécules H_2 infiniment éloignées l'une de l'autre.

- 1) Donner la liste des spinorbitales intervenant dans le déterminant de Slater, correspondant à l'état fondamental Hartree-Fock. Quelles sont les spinorbitales virtuelles ?
- 2) Quelles configurations pourront avoir une interaction non-nulle avec la fonction d'onde Hartree-Fock ? Justifier le fait qu'un grand nombre de configurations peut être éliminé.
- 3) Exprimer les éléments de la matrice associée à l'Hamiltonien sur la base des configurations.
- 4) Montrer que l'énergie MP2 du dimère de H_2 (molécules infiniment séparées) est bien égale à deux fois l'énergie MP2 du monomère.
- 5) Comparer l'énergie du dimère précédent et celle du monomère dans un calcul d'interaction de configuration limité aux simples et doubles excitations. Que peut-on en conclure ?

Notations.

On écrira ϕ_a et ϕ_b (ou $|a\rangle$ et $|b\rangle$) les orbitales atomiques 1s des deux atomes H_a et H_b constituant la molécule H_2 . Les orbitales atomiques de la deuxième molécule seront notées ϕ'_a et ϕ'_b (ou $|a'\rangle$ et $|b'\rangle$).

Les orbitales moléculaires seront désignées respectivement par ψ_i ($i = 1$ à n) et ψ'_i pour la première et la deuxième molécule.

On réservera pour les fonctions d'onde multiélectroniques la notation Ψ .

Les intégrales biélectroniques développées en orbitales atomiques s'écriront

$$(ij|kl) = \left\langle \phi_i(1)\phi_k(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_j(1)\phi_l(2) \right\rangle$$

On rappelle que l'expression de la correction énergétique du second-ordre entre deux

configurations Ψ_1 et Ψ_2 est donné par la formule $E_{1,2}^{(2)} = \frac{|\langle \Psi_1 | V | \Psi_2 \rangle|^2}{\Delta E}$, où V est l'opérateur de

perturbation et ΔE est égale à la somme des énergies des spinorbitales occupées de Ψ_1 moins

la somme des énergies des spinorbitales occupées de Ψ_2 .

SUJET D'EXAMEN

DIPLÔME DEA de Chimie Informatique et Théorique Epreuve de Chimie quantique	Durée du sujet : 3 heures Nom du rédacteur J.-L. Rivail
Session de Septembre 1999 Date : 13 septembre 1999 Horaire : 14-17 h	Documents non autorisés Calculatrices autorisées

identique au sujet de juin 93

Session de Mai-Juin 2000

Épreuve de Chimie Quantique
(3 heures 30 minutes)

Aucuns documents autorisés.

Vous trouverez dans les Appendices un certain nombre de données utiles.

A l'intérieur du problème, certaines des questions sont indépendantes de celles qui précèdent.

Justifiez brièvement tous les résultats que vous obtenez.

Rédigez directement au propre en veillant cependant à rendre une copie lisible.

Structure électronique du cyclobutadiène

Dans les questions 1 à 6, on envisage d'abord la structure carré plan pour la molécule de 1,3-cyclobutadiène C_4H_4 dont le squelette est représenté sur la Fig. 1. Dans toute la suite du Problème, respecter le système d'axes et la numérotation des atomes de cette Figure.

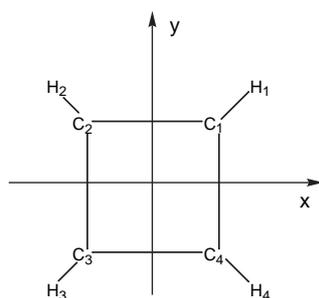


Fig. 1

1. À quel groupe de symétrie appartient la molécule (les axes x et y seront pris comme axes C_2 contenus dans les plans σ_v) ? Attention : la réponse à cette question conditionne toute la suite.

2. Écrire les structures de Lewis des 2 formes mésomères de la molécule. Quel est le nombre total d'électrons ?

Préciser le nombre d'électrons de cœur, et le nombre d'électrons de valence. Parmi ces derniers, combien appartiennent à des liaisons σ et combien à des liaisons π ?

3. Pour déterminer à quelles représentations irréductibles du groupe de symétrie appartiennent les orbitales moléculaires (O.M.) de cœur et les O.M. occupées à caractère σ , on construit les représentations réductibles basées respectivement sur les orbitales atomiques (O.A.) $1s$ des atomes de carbone, sur les O.M. localisées σ_{C-H} . Ces représentations réductibles sont ensuite décomposées en représentations irréductibles (cf. Appendice 1).

Faire un tableau récapitulatif de l'ensemble des O.M. occupées autres que les O.M. π , en indiquant irréductibles auxquelles elles appartiennent.

La non-réponse à cette question a peu de conséquences pour la résolution de la suite du Problème.

4. On s'intéresse maintenant au système π .

a) A partir de quelles O.A. χ_p sont construites les O.M. π ? Construire une représentation réductible basée sur ou χ_p et la décomposer en représentation irréductibles. Commenter ce résultat par rapport à celui obtenu à la question 3, en termes de séparation σ/π .

b) Trouver par toute manière à votre convenance les énergies des O.M. π dans le cadre de la méthode de Hückel. Une façon possible (mais non obligatoire) serait la suivante : Écrire le déterminant séculaire 4×4 de Hückel en termes des paramètres négatif habituels α et β (dont on rappellera la signification) et des énergies d'orbitales π notées ϵ .

On définit $x = \frac{\alpha - \epsilon}{\beta}$, et on divise chacun des éléments du déterminant par β . Écrire le nouveau déterminant en x obtenu.

Résoudre l'équation en x obtenue en développant le déterminant. Classer les racines dans l'ordre croissant.

Compte tenu de la définition de x , quelles sont les valeurs $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3 \dots$ (dans l'ordre croissant : $\epsilon_1 \leq \epsilon_2 \leq \epsilon_3 \dots$) des énergies des O.M. π ?

Combien de valeurs différentes y a-t-il ? Mettre ce résultat en relation avec celui obtenu à la question 4a.

c) La Fig. 2 rappelle la procédure diagrammatique permettant de trouver les énergies d'orbitales d'un polyène conjugué cyclique : on trace un cercle de rayon $2|\beta|$ et on y inscrit le polygone représentant la molécule en plaçant un carbone au point A.

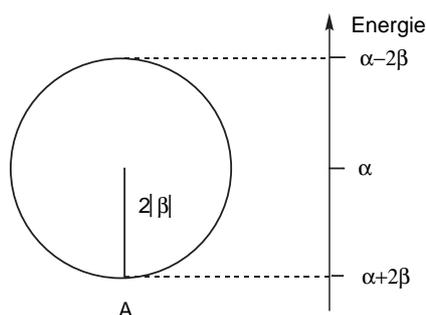


Fig. 2

Les énergies des orbitales (et leurs éventuelles dégénérescences) sont obtenues en projetant sur l'axe des énergies chacun des sommets du polygone.

Vérifier qu'avec cette construction, vous retrouvez les valeurs des énergies d'orbitales obtenues à la question 4b.

d) Associer à chacun des niveaux le dessin de l'O.M. correspondante et lui attribuer son symbole de symétrie. Justifier vos attributions par divers arguments de symétrie, de caractère liant/antiliant des O.M. Dans le cadre de la méthode de Hückel, écrire l'expression normalisée (sur la base des χ_p) de chacune des O.M. π , dénotée ϕ_1, ϕ_2, \dots (les indices i des ϕ_i correspondant à ceux des ε_i trouvés en 4b).

Dans le cadre d'un calcul *ab-initio* Hartree-Fock SCF en base minimale, en quoi les expressions des O.M. π différeraient-elles de celles obtenues par la méthode Hückel ?

e) Tracer un diagramme d'énergies d'orbitales π . À quelle occupation électronique des niveaux conduirait un calcul *ab-initio* Hartree-Fock SCF pour l'état fondamental ? Par quelle multiplicité de spin cet état est-il caractérisé ?

f) Toutes les molécules auxquelles on se réfère dans cette question 4f sont considérées dans leur état fondamental. Comparer l'énergie π du cyclobutadiène à celle de deux éthylènes

juxtaposés et à celle du butadiène (on rappelle que, pour cette molécule les énergies des deux plus basses O.M. π valent respectivement $\alpha+1,62\beta$ et $\alpha+0,62\beta$).

En utilisant la construction de la Fig. 2, calculer l'énergie π du benzène et la comparer à celle de trois éthylènes juxtaposés. Commenter.

Pourquoi parle-t-on d'antiaromaticité dans le cas du cyclobutadiène ?

5. Dans toute la suite du Problème, on travaille dans le cadre du formalisme restreint ("restricted").

a) Compte tenu des réponses aux questions 3 et 4, comment s'écrit (en notation abrégée) le déterminant de Slater (D.S.) représentant la fonction d'onde de l'état fondamental au niveau Hartree-Fock-SCF ?

Dans quel ordre écrit-on habituellement les spin-orbitales dans ce déterminant ?

Cela est-il possible ici et quelle en est la conséquence ?

b) On adopte une notation plus simple pour le D.S. dans lequel on ne fait plus figurer que les spin-orbitales π , notées $\phi_1, \bar{\phi}_1, \phi_2, \dots$, en respectant les conventions de la question 4d. On s'en tiendra à cette notation des D.S. dans toutes la suite du Problème. Réécrire le D.S. de la question 5a.

c) Montrer qu'en plaçant de toutes les manières possibles deux électrons sur la plus haute O.M. occupée (HOMO) dégénérée, on peut écrire six D.S. Dessiner leurs diagrammes de remplissage électronique respectifs et écrire leur expression en notation abrégée. Chacun de ces D.S. est caractérisé par une valeur du nombre quantique M_S qu'on indiquera. Désigner les six D.S. par les notations D_1 à D_6 , D_1 étant celui de M_S maximal, D_6 étant celui de M_S minimal.

d) Calculer, en termes des intégrales hamiltoniennes monoélectroniques h_{ij} et des intégrales coulombienne et d'échange J_{ij} et K_{ij} , dont on rappellera les définitions, les énergies associées à D_1 et à D_6 (les indices i et j se référant naturellement à ceux des O.M. π). Commenter le résultat.

e) Parmi les D.S. D_2 à D_5 , deux d'entre eux (D_a et D_b) peuvent être assimilés à des

déterminants à couche complète ("closed-shell"): lesquels ? Montrer qu'ils ont la même énergie.

f) Faire agir l'opérateur de spin S^2 (cf. Appendice 2) sur les deux D. S. restant (D_c et D_d pris parmi D_2 à D_5 et autre que D_a et D_b). D_c et D_d sont-ils fonctions propres de S^2 ? Si la réponse est non, que faut-il faire pour construire de bonnes fonctions propres de S^2 ?

g) Compte tenu des résultats trouvés aux questions 5d et 5f, récapituler les différents états de spin par D_1 et à D_6 .

6. On effectue un calcul *ab initio* Hartree-Fock SCF en base STO-3G.

a) Rappeler brièvement ce qu'est une telle base. Pour la molécule, quel est le nombre de gaussiennes primitives, quel est le nombre M de gaussiennes contractées?

b) Les fonctions de base χ_p (forcément différentes des χ_p de la question n°4) sont numérotées de 1 à M en suivant l'ordre des carbone ($C_1 \rightarrow C_4$), puis celui des hydrogènes ($H_1 \rightarrow H_4$). Pour chaque de carbone, l'ordre est s, p_x , p_y , p_z . Ceci signifie par exemple que χ_{13} est une fonction p_x de C_3 . On donne quelques intégrales de recouvrement S_{pq} sur la base des χ_p :

$$S_{7,2} = 0,3547 \quad S_{8,3} = -0,3270 \quad S_{9,4} = 0,2054$$

$$S_{15,5} = 0,0622 \quad S_{21,3} = 0,3328$$

- pourquoi $S_{8,3}$ est-elle négative ?

- pourquoi $|S_{8,3}| > S_{9,4}$?

- en justifiant vos arguments, donner les valeurs numériques des intégrales de recouvrement $S_{3,2}$; $S_{4,2}$; $S_{5,2}$; $S_{10,5}$; $S_{21,4}$; $S_{21,5}$.

c) Ecrire l'expression normalisée de la plus basse des O.M. π , d'abord sous forme analytique, puis numérique.

d) Quelle serait la dimension $M \times M$ de la matrice de Fock

- si l'on utilisait une base 6-31G ?
- si l'on utilisait une base 6-31G* (dénommée aussi 6-31G(d)) ?

Trouver la valeur de M dans chacun de ces deux cas.

7. Des études, aussi bien expérimentales que théoriques, ont montré que le cycle adoptait en fait une géométrie rectangulaire (on prendra les distances plus longues parallèles à l'axe y de la Fig. 1), que l'on gardera tout au long de cette question 7.

a) A quel groupe de symétrie appartient maintenant la molécule ?

b) Dans quelles représentations irréductibles se répartissent les O.M. π ?

c) Dessiner ces O.M. π , les nommer (d'après leur symétrie) et les ordonner selon les énergies croissantes, en justifiant vos choix. On continuera, comme à la question 4d, à les noter ϕ_1, ϕ_2, \dots

Quelles sont les conséquences pour le spin de l'état fondamental ? Comment se nomme le terme électronique correspondant ?

Par quel D.S. (noté selon les conventions de la question 5b) sa fonction Hartree-Fock SCF est-elle représentée ?

d) On envisage toutes les façons possibles de répartir les électrons π sur les O.M. π , indépendamment du spin. Combien de D.S. peut-on ainsi écrire ?

e) On refait la même chose qu'en 7d, mais en se limitant aux D.S. de $M_S = 0$. Combien de D.S. peut-on ainsi obtenir ?

f) Toujours en se limitant à l'espace des O.M. π , et aux électrons π , quelle est la différence entre un "Full CI" et un CASSCF sur l'état fondamental ?

Dans le cas du CASSCF, combien y a-t-il d'orbitales inactives, d'orbitales actives, et d'électrons actifs ?

g) Ecrire trois D.S. (autre que le D.S. Hartree-Fock) participant au CASSCF de l'état fondamental.

h) Un D.S. de $M_S = 0$ n'ayant qu'un électron par O.M. π pourrait-il (de par sa symétrie) participer au CASSCF de l'état fondamental ? Combien existe-t-il de tels D.S? Montrer pour l'un d'entre eux qu'il n'est pas fonction propre de S^2 .

APPENDICES

1. Décomposition d'une représentation réductible Γ_{red} en une somme de représentations irréductibles Γ_i .

$$a_i = (1/h) \sum_R \chi(R) \chi_i(R)$$

a_i : nombre de fois où la représentation irréductible Γ_i apparaît dans la représentation réductible Γ_{red} .

h : ordre du groupe de symétrie (=nombre d'éléments de symétrie qu'il contient).

R : une opération de symétrie du groupe.

$\chi(R)$: caractère de l'opération R dans la représentation réductible Γ_{red} .

$\chi_i(R)$: caractère de l'opération R dans la représentation irréductible Γ_i .

2. Action de l'opérateur de spin S^2 sur un déterminant de Slater D

$$S^2 D = \left\{ \sum P_{\alpha\beta} + \frac{1}{4} \left[(n_\alpha - n_\beta)^2 + 2n_\alpha + 2n_\beta \right] \right\} D$$

n_α = nombre de spinorbitale α dans D et n_β = nombre de spinorbitale β dans D .

$\sum P_{\alpha\beta}$ = somme d'opérateurs effectuant tous les échanges possibles α / β dans D : la somme contiendra dans $n_\alpha n_\beta$ éléments.

3. Quelques tableaux de caractères : C_{2h} , C_{4v} , D_{2h} , D_{4h}

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	-1	1	x, y	

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	-1	-1	Rz	
B_1	1	-1	1	1	-1		x^2-y^2
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	(x,y),(Rx,Ry)	(xz,yz)

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2,y^2,z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_x	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_z	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	Z	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	Y	
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	X	

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1		x^2-y^2
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1		xy
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(x,y)	

DEA de CHIMIE INFORMATIQUE & THEORIQUE

Session de Septembre 2000

Épreuve de Chimie Quantique

(3 heures minutes)

Aucuns documents autorisés.

Calculatrice autorisée : modèle de base effectuant les 4 opérations et les quelques fonctions mathématiques usuelles.

Exercice (6 points)

1. Soit un système moléculaire à 8 électrons pouvant adopter les trois configurations électroniques suivantes :

I: $(\phi_1)^2(\phi_2)^2(\phi_3)^2$

II: $(\phi_1)^2(\phi_2)^2(\phi_3)^1(\phi_4)^1$

III: $(\phi_1)^2(\phi_2)^1(\phi_3)^1(\phi_4)^1(\phi_5)^1$

(les ϕ_i désignent des orbitales moléculaires (O.M.))

Combien de déterminants de Slater (D.S.) sont associés à chacune de ces configurations électroniques ? Ecrire (en notation abrégée) 10 de ces D.S.

2. Pour chacune des configurations électroniques I, II, et III, on se limite au D.S. de nombre quantique de spin M_s maximal. Ces D.S. seront respectivement notés $|\Psi_{Ia}\rangle$, $|\Psi_{IIa}\rangle$, $|\Psi_{IIIa}\rangle$. Ecrire (en notation abrégée) chacun de ces 3 D.S.

3. Rappeler les définitions des intégrales monoélectroniques h_{ii} , coulombiennes J_{ij} et

d'échange K_{ij} (les indices i et j se référant naturellement aux O.M. 4. et ϕ_i).

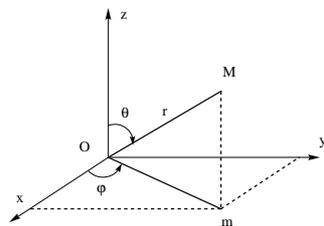
Exprimer, en termes de ces intégrales, les énergies électroniques associées à chacun des D.S. à la question 2. Indiquez les formules générales que vous utilisez. Développez complètement vos expressions finales des énergies, sans y laisser de signe de sommation Σ .

Problème: L'état fondamental de l'atome d'hélium (14 points)

Utiliser l'intégrale donnée en Annexe.

On s'intéresse à l'atome d'Hélium dans son état fondamental.

On travaille en unités atomiques, en coordonnées sphériques, avec le noyau d'hélium à l'origine du système d'axes. L'électron situé au point M est repéré par les coordonnées cartésiennes (x,y,z) ou les coordonnées sphériques (r, θ, φ) (voir Figure)



$$r = |\overline{OM}|$$

$$\theta = (\overline{Oz}, \overline{OM})$$

$$\varphi = (\overline{Ox}, \overline{Om})$$

m = projection de M sur le plan xOy

On rappelle que l'élément de volume a la valeur :

$$dv = r^2 \sin\theta \, dr d\theta d\varphi$$

Donner tous les résultats numériques avec quatre chiffres après la virgule.

1. Ecrire l'hamiltonien du système en unités atomiques. Donner la configuration électronique.

2. Pour décrire ce système, on utilise une base double-zéta de fonctions de Slater (STO's) de type 1s, la première, χ_1 , d'exposant $\zeta_1 = 1,4546$, la seconde, χ_2 , d'exposant $\zeta_2 = 2,9156$.

Donner les expressions normalisées de χ_1 et χ_2 .

3. Calculer les éléments de la matrice **S** de recouvrement. Pourquoi cette matrice est-elle symétrique?

4. Quelle est la notation spectroscopique pour désigner l'état fondamental de l'atome d'hélium ? Quels sont les nombres quantiques qui le caractérisent ?

5. A l'issue d'un calcul SCF, on obtient les orbitales atomiques (O.A.) sous la forme:

$$\phi_i = \sum_{p=1}^2 C_{pi} \chi_p$$

Les coefficients de la matrice **C** sont respectivement

$$C_{11} = 0,8448 \quad C_{21} = 0,1796 \quad C_{12} = 1,6213 \quad C_{22} = -1,8193.$$

Vérifier que l'O.A. ϕ_1 est normalisée et orthogonale à l'O.A. ϕ_2 . Comment se nomment ϕ_1 et ϕ_2 ?

6. On rappelle que dans le cas présent l'opérateur laplacien a une expression simple :

$$\Delta = \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr}$$

Pourquoi le laplacien adopte-t-il, ici, cette expression simple ? Quelle est la nature des autres termes qu'il contient dans le cas le plus général ?

Rappeler la définition de l'élément H_{pq} de la matrice monoélectronique **H**. (appelée aussi matrice hamiltonienne de coeur, en anglais : "core Hamiltonian"). Dans H_{pq} , les indices p et q se réfèrent aux fonctions χ_p e χ_q .

Pourquoi cette matrice est-elle aussi symétrique? Calculer ses éléments diagonaux H_{pp} .

7. Calculer l'énergie monoélectronique en fonction des éléments des matrices **C** et **H**. Faire l'application numérique, sachant que $H_{21} = -1,8833$.

8. On définit (notation dite “des chimistes” ou de Mulliken) l'intégrale:

$$(pq/rs) = \iint \chi_p(1)\chi_q(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_r(2)\chi_s(2) dv_1 dv_2$$

Compte tenu de cette définition, à quelles autres intégrales est-elle égale ? Désigner nommément quelles intégrales (pq/rs) sont nécessaires au calcul de l'énergie biélectronique. Combien y en a-t-il ? Lesquelles d'entre elles sont des intégrales coulombiennes, lesquelles des intégrales d'échange ? Indiquer et justifier quelques relations d'inégalité auxquelles on peut s'attendre pour ces intégrales.

9. Qu'est-ce que la limite Hartree-Fock L'adjonction dans la base de fonctions de polarisation de type 2p permettrait-elle de se rapprocher de cette limite ?

10. On revient à la base initiale double-zéta.

A partir du résultat SCF obtenu sur l'état fondamental, on veut construire la fonction d'onde SCF du premier état excité de l'hélium. Ecrire l'hamiltonien.

Lesquelles des matrices **S**, **H**, matrice de Fock **F** et des intégrales (pq/rs) sont changées par rapport au calcul sur l'état fondamental ?

Comment désignera-t-on l'état excité ? Quels nombres quantiques le caractérisent ? Ecrire sa fonction d'onde. Cette fonction d'onde pourrait-elle être mélangée à la fonction SCF de l'état fondamental dans une interaction de configurations qui aurait pour but d'améliorer la description de l'état fondamental ?

11. En se limitant à la base initiale double-zeta, écrire les "configuration" (en anglais: CSF: configuration state function), qui pourraient se "mélanger" avec la fonction d'onde Hartree-Fock SCF dans une interaction de configurations visant à décrire l'état fondamental. Quelle est alors la taille de la matrice d'IC ? Le rajout dans la base de fonctions de polarisation de type 2p conduirait-il à un abaissement de l'énergie ?

Annexe

On donne l'intégrale définie suivante : $\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$

DEA DE CHIMIE INFORMATIQUE ET THEORIQUE

Session de Juin 2001

Durée de l'épreuve: 3 heures. Aucun document n'est autorisé.

Première partie.

1. Citer une molécule diatomique homonucléaire isoélectronique de CO. Ecrire pour ces deux molécules et pour une liaison carbonyle (par exemple dans H₂CO) les formules de Lewis qui vérifient la règle de l'octet, en faisant apparaître la charge formelle portée par chaque atome. En déduire la direction du moment dipolaire de CO résultant de ce modèle et le comparer à celui obtenu par la même technique pour la liaison carbonyle du formaldéhyde.

2. Dans cet exercice on utilisera la notation dite des "physiciens" pour désigner les intégrales biélectroniques de l'opérateur $\frac{1}{|r_2 - r_1|}$ sur les spinorbitales :

$$\langle ij|kl \rangle = \iint \phi_i^*(r_1, \sigma_1) \phi_j^*(r_2, \sigma_2) \frac{1}{|r_2 - r_1|} \phi_k(r_1, \sigma_1) \phi_l(r_2, \sigma_2) dr_1 dr_2 d\sigma_1 d\sigma_2$$

Quelle est la notation adoptée par les chimistes ?

3. A l'aide des documents en annexe (table 1), construire le diagramme d'orbitales moléculaires de CO en précisant la symétrie des orbitales moléculaires et en indiquant les orbitales atomiques qui participent le plus à chacune d'elles. Montrer alors que l'état électronique fondamental de la molécule de monoxyde de carbone est $^1\Sigma^+$ et que le déterminant de Slater décrivant cet état correspond à la configuration

$$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2$$

On s'aidera du tableau de caractère du groupe $C_{\infty v}$ pour préciser la symétrie (cf tableaux 2 et 3) de la fonction d'onde totale. Cet état est désigné par $^1\Sigma^+$ par les spectroscopiste, indiquer la signification des symboles 1 et Σ .

4. Rappeler brièvement en quoi consistent et se différencient les formalismes RHF et UHF. Ecrire le déterminant de Slater Ψ^{UHF} utilisé pour décrire l'état électronique fondamentale de CO en utilisant l'opérateur d'antisymétrisation A .

5. Soit un système à couches complètes à deux électrons (ex: H_2) décrit par un déterminant de Slater Ψ^{UHF} construit sur les orbitales ϕ_1 et ϕ_1' .
- Ecrire ce déterminant et le développer.
 - Faire agir S_z sur Ψ^{UHF} et montrer que l'on obtient le résultat attendu.
 - Faire agir $S^2 = S_+S_- + S_z^2 - S_z$ sur Ψ^{UHF} et discuter le résultat.
 - Généraliser ces résultats à CO.
 - Quelle contrainte doit on introduire sur les orbitales pour que Ψ soit fonction propre de S^2 ?
6. Les règles de Slater pour les opérateurs mono et biélectroniques sont rappelées en annexe. Quelle est la condition que doivent satisfaire les spinorbitales pour que les éléments de matrice aient l'expression donnée par Slater ? Donner l'expression de l'énergie totale pour une solution UHF et pour une solution RHF dans le cas de CO.
7. Quelle est l'approximation de l'énergie orbitale ϵ_k ? Etablir sa signification physique en démontrant le théorème de Koopmans.

Deuxième partie

- Commenter la partie Hartree-fock (HF) du tableau 4 : décrire sommairement les bases utilisées et discuter les évolutions de l'énergie, de la distance d'équilibre et du moment dipolaire (Par convention un moment dipolaire positif correspond à une extrémité négative du dipôle sur l'atome de carbone).
- On remarque que le signe du moment dipolaire calculé par la méthode Hartree-Fock est opposé au signe expérimental, alors que les calculs effectués en introduisant la corrélation électronique sont à base égale en meilleur accord avec l'expérience.
Dessiner les deux composantes $1\pi^+$ et $1\pi^-$ (ou alternativement $1\pi_x$ et $1\pi_y$) en faisant apparaître leurs surfaces nodales. Même question pour les orbitales basses virtuelles de CO $2\pi^+$ et $2\pi^-$.
- Méthode CID. C'est une interaction de configurations qui ne considère que les configurations diexcitées par rapport au déterminant de référence Ψ^{HF} . Les déterminants diexcités dans lesquels les spinorbitales ϕ_i et ϕ_j ont été remplacées respectivement par les spinorbitales ϕ_λ et ϕ_μ sont désignées par $\Psi_{ij}^{\lambda\mu}$.
 - Quelle est l'expression de l'élément de matrice $\langle \Psi^{HF} | H | \Psi_{ij}^{\lambda\mu} \rangle$.

(b) Donner les déterminants des configurations de même symétrie que le fondamental ayant deux orbitales $1\pi^\pm$ et deux orbitales $2\pi^\pm$ occupées.

(c) Le déterminant où $i=1\pi^\pm$, $j=5\sigma$, $\lambda=2\pi^\pm$, $\mu=2\pi^\pm$ a un coefficient nul pourquoi ?

(d) La fonction d'onde CID peut s'écrire sous la forme :

$$\Psi^{\text{CID}} = c_0 \Psi^{\text{HF}} + \sum_{i,j} \sum_{\lambda,\mu} c_{ij}^{\lambda\mu} \Psi_{ij}^{\lambda\mu}$$

donner l'expression de la valeur moyenne de l'opérateur $z = \sum_{i=1}^N z_i$ en fonction des intégrales non nulles de la forme $\langle \Psi_1 | z | \Psi_2 \rangle$.

(e) L'interaction entre une molécule et un champ électrique \mathcal{E} est décrite par l'opérateur

$\sum_{i=1}^N -r_i \cdot \mathcal{E} + \sum_A Z_A \mathbf{R}_A \cdot \mathcal{E}$. Utiliser le théorème d'Hellmann-Feynman donné en annexe pour établir une expression du moment dipolaire.

(f) Le moment dipolaire calculé avec $\langle \Psi^{\text{CID}} | z | \Psi^{\text{CID}} \rangle$ a le même signe qu'en Hartree-Fock quelle que soit la base utilisée alors que si l'on utilise la méthode du vecteur \mathbf{Z} de Handy et Schaefer on obtient le signe correct dès que l'on rajoute des fonctions de polarisation. Dans cette méthode le moment dipolaire est égal à la dérivée analytique de l'énergie par rapport à un champ électrique externe. Le théorème d'Hellmann-Feynman est-il satisfait par les fonctions d'onde CID ?

4. Dans la méthode CISD on ajoute les déterminants monoexcités Ψ_i^λ .

(a) Quelle est l'expression de l'élément de matrice $\langle \Psi^{\text{HF}} | \mathbf{H} | \Psi_i^\lambda \rangle$?

(b) Donner l'expression de la valeur moyenne de l'opérateur z .

(c) Expliquer pourquoi les valeurs du moment dipolaire calculé par CISD sans recourir à la technique du vecteur \mathbf{Z} sont en bon accord avec l'expérience (on supposera que les coefficients des déterminants diexcités ont des valeur très voisines en CISD et CID).

5. La dernière partie du tableau 4 est consacrée aux résultats de la méthode B3LYP. A quelle classe de méthode appartient B3LYP ? Quelle est le sens de cet acronyme ? Cette méthode demeure-t-elle valable quand la distance internucléaire tend vers l'infini ?

Tableaux et documents annexes.

Tab. 1: Energie Hartree-Fock des orbitales atomiques de C et de O et des orbitales moléculaires occupées de CO (en hartree).

C	1s	2s	2p			
	-11.32400	-0.70705	-0.43286			
O	1s	2s	2p			
	-20.66872	-1.24137	-0.69959			
CO	1σ	2σ	3σ	4σ	1π	5σ
	-20.66355	-11.348004	-1.54002	-0.80696	-0.65213	-0.55168

Tab. 2: Tableau de caractères du groupe $C_{\infty v}$.

$C_{\infty v}$	E	$2C(\phi)$	$\sigma_v(\alpha)$	
A_1, Σ^+	1	1	1	1
A_2, Σ^-	1	1	-1	$\sin(\phi_1 - \phi_2)$
E_1, Π	2	$2\cos\phi$	0	$(\exp-i\phi, \exp i\phi) (\cos\phi, \sin\phi)$
E_2, Δ	2	$2\cos 2\phi$	0	$(\exp-i2\phi, \exp i2\phi) (\cos 2\phi, \sin 2\phi)$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
E_λ	2	$2\cos\lambda\phi$	0	$(\exp-i\lambda\phi, \exp i\lambda\phi) (\cos\lambda\phi, \sin\lambda\phi)$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots

Tab. 3: Réduction des produits directs des représentations du groupe $C_{\infty v}$.

	Σ^+	Σ^-	E_λ
Σ^+	Σ^+	Σ^-	E_λ
Σ^-	Σ^-	Σ^+	E_λ
E_λ	E_λ	E_λ	$\Sigma^+ + \Sigma^- + E_{2\lambda}$

Expression des éléments de matrice entre déterminants de Slater

L'expression générale du déterminant de Slater N noté D_K et construit sur les spinorbitales $\{\phi_k\}$ est :

$$D_K = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{k_1}(1) & \phi_{k_2}(1) & \cdots & \phi_{k_N}(1) \\ \phi_{k_1}(2) & \phi_{k_2}(2) & \cdots & \phi_{k_N}(2) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \phi_{k_1}(N) & \phi_{k_2}(N) & \cdots & \phi_{k_N}(N) \end{vmatrix}$$

Dans le cas général les éléments de matrice des opérateurs mono et bi-électroniques ont une expression assez compliquée. Si l'on impose une condition appropriée un spinorbitales, il est possible d'obtenir des expressions beaucoup plus simples connues sous le nom de "règles de Slater".

opérateur	1	$\sum_{s=1}^N q(s)$	$\sum_{s<t} g(s,t)$
$D_K \equiv D_L$	1	$\sum_{i=1}^N \langle \varphi_{k_i} q(1) \varphi_{l_i} \rangle$	$\sum_{i<j} \langle \varphi_{k_i} \varphi_{k_j} g(1,2) \varphi_{l_i} \varphi_{l_j} \rangle - \langle \varphi_{k_i} \varphi_{k_j} g(1,2) \varphi_{l_j} \varphi_{l_i} \rangle$
$\varphi_{k_j} = \varphi_{l_j}, \forall j \neq i$	0	$\langle \varphi_{k_i} q(1) \varphi_{l_i} \rangle$	$\sum_{j=1}^N \langle \varphi_{k_i} \varphi_{k_j} g(1,2) \varphi_{l_i} \varphi_{l_j} \rangle - \langle \varphi_{k_i} \varphi_{k_j} g(1,2) \varphi_{l_j} \varphi_{l_i} \rangle$
$\varphi_{k_s} = \varphi_{l_s}, \forall s \neq i, j$	0	0	$\langle \varphi_{k_i} \varphi_{k_j} g(1,2) \varphi_{l_i} \varphi_{l_j} \rangle - \langle \varphi_{k_i} \varphi_{k_j} g(1,2) \varphi_{l_j} \varphi_{l_i} \rangle$

Théorème d'Hellmann-Feynman

Si l'hamiltonien d'un système dépend d'un paramètre λ alors :

$$\frac{d}{d\lambda} E(\lambda) = \langle \Psi(\lambda) | \frac{dH(\lambda)}{d\lambda} | \Psi(\lambda) \rangle \quad (1)$$

L'équation de Schrödinger implique :

$$\langle \Psi(\lambda) | H(\lambda) - E(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle = 0 \quad (2)$$

donc

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\lambda} \langle \Psi(\lambda) | H(\lambda) - E(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle &= \left\langle \frac{d\Psi(\lambda)}{d\lambda} \middle| H(\lambda) - E(\lambda) \right\rangle + \\ &\langle \Psi(\lambda) | H(\lambda) - E(\lambda) \middle| \frac{d\Psi(\lambda)}{d\lambda} \rangle + \langle \Psi(\lambda) | \frac{dH(\lambda)}{d\lambda} - \frac{dE(\lambda)}{d\lambda} | \Psi(\lambda) \rangle = 0 \end{aligned} \quad (3)$$

comme

$$(H(\lambda) - E(\lambda)) | \Psi(\lambda) \rangle = 0 \quad (4)$$

que $E(\lambda)$ est un scalaire et en choisissant $| \Psi(\lambda) \rangle$ normée

$$\frac{d}{d\lambda} E(\lambda) = \langle \Psi(\lambda) | \frac{dH(\lambda)}{d\lambda} | \Psi(\lambda) \rangle \quad (5)$$

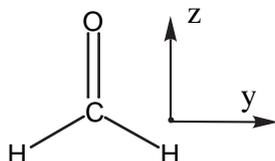
Le théorème d'Hellmann-Feynman est vérifié pour les fonctions exactes et pour certaines fonctions approchées comme Hartree-Fock.

Tab. 4: Distance internucléaire d'équilibre, énergie totale et moment dipolaire calculés par différentes techniques.

base	$R_e(\text{Å})$	$E_T(E_h)$	$\mu_e(\text{D})$
Exp.			
	1.1281		0.112
HF			
6-31G	1.1307	-112.66722	-0.5728
6-31G*	1.1138	-112.73788	-0.2638
6-311G*	1.1047	-112.76948	-0.1532
6-311+G(2df)	1.1032	-112.77877	-0.1526
cc-pV5Z	1.1018	112.79241	-0.1375
CISD			
6-31G	1.1581	-112.86362	-0.2311
6-31G*	1.1365	-113.00880	-0.0512
6-311G*	1.1243	-113.05975	0.0895
6-311+G(2df)	1.1209	-113.10987	0.0539
B3LYP			
6-31G	1.1562	-113.25918	-0.1280
6-31G*	1.1379	-113.30945	0.0599
6-311G*	1.1270	-113.34624	0.1214
6-311+G(2df)	1.1270	-113.35482	0.0914
cc-pV5Z	1.1236	-113.36951	0.1013

Le formaldéhyde H_2CO : état fondamental et premiers états excités**I/ à l'état fondamental**

Dans cet état la molécule est plane et appartient au groupe ponctuel C_{2v} ; on la considérera dans le système de coordonnées standard (l'axe des z est l'axe C_2 , la molécule étant dans le plan yz).

1) En théorie de Hartree-Fock (HF) :

a- Donner différentes expressions de l'énergie totale E d'un système polyélectronique à couches complètes, dans la théorie de Hartree-Fock.

b- Cette énergie est la somme de plusieurs contributions : $E = \langle T \rangle + \langle V \rangle$ avec $\langle V \rangle = \langle V_{ne} \rangle + \langle V_{ee} \rangle + V_{nn}$ où $\langle V_{ne} \rangle$ et $\langle V_{ee} \rangle$ sont respectivement les énergies moyennes d'attraction électron-noyau, de répulsion interélectronique, et V_{nn} l'énergie de répulsion internucléaire. $\langle T \rangle$ est l'énergie cinétique moyenne.

A partir des données figurant en annexe (résultats d'un calcul HF/STO-3G) calculer $\langle V_{ee} \rangle$ puis les autres termes énergétiques qu'on comparera. On utilisera lorsque nécessaire le théorème du Viriel, $\langle V \rangle = -2\langle T \rangle$ (ce théorème est respecté dans le cas du calcul de l'annexe).

2) En post-HF et DFT :

On donne dans le tableau ci-dessous les résultats (énergie totale, grandeurs géométriques, moment dipolaire) de plusieurs calculs effectués au niveau SCF ou post-HF et DFT, obtenus en utilisant différentes bases et en procédant à une optimisation complète de la géométrie de la molécule, ainsi que les valeurs expérimentales.

a- Décrire la base 6-31G*. Combien d'orbitales comprend-elle ? Combien de fonctions gaussiennes primitives ?

b- Décrire très succinctement chacune des méthodes utilisées.

c- A quel résultat aurait conduit une IC limitée aux seules mono-excitations ? Le démontrer. On notera Φ_0 le déterminant de Slater fondamental et Φ_a^r le déterminant mono-excité obtenu en remplaçant dans Φ_0 la spinorbitale χ_a occupée par la spinorbitale virtuelle χ_r .

d- comparer les résultats des différentes méthodes de calcul, en justifiant, lorsque cela est possible, la variation des observables d'une méthode à l'autre.

Méthode	E(u.a.)	R(CO) Å	R(CH) Å	Angle HCH°	μ (D)
HF/STO-3G	-112.35435	1.217	1.101	114.5	1.54
HF/6-31G*	-113.86633	1.184	1.092	115.7	2.67
HF/6-311++G(2df,pd)	-113.91068	1.177	1.094	116.0	2.74
CID/6-311++G(2df,pd)	-114.27857	1.192	1.098	116.3	2.52
CISD/6-311++G(2df,pd)	-114.30099	1.194	1.098	116.3	2.52
MP2/6-311++G(2df,pd)	-114.30140	1.210	1.102	116.4	2.41
MP4(SDQ)//MP2/6-311++G(2df,pd)	-114.31312	-	-	-	2.46
B3LYP/6-311++G(2df,pd)	-114.54776	1.199	1.107	116.0	2.42
expérience	-	1.203± 0.003	1.101± 0.007	116.5±0.7	2.34±0.01

R(CO) et R(CH) sont les "longueurs des liaisons" CO et CH et μ le moment dipolaire en debye.

II/ Dans un état excité

Les résultats (symétries, énergies ϵ_i et coefficients des orbitales moléculaires (OM) d'un calcul SCF effectué sur une base minimale de type STO-3G avec optimisation de géométrie, sont donnés en annexe.

1a) Etablir le diagramme énergétique des OM de la molécule en indiquant la nature (σ , π^* , n, ...) de chacune d'entre-elles.

1b) Quelle serait, en se basant sur les résultats du calcul SCF en base minimale, la nature de la transition électronique de plus basse énergie ? S'attend on à ce que la géométrie de l'état excité qui en résulte diffère de celle de l'état fondamental ? Si oui, pourquoi et comment ?

2) On s'intéresse au calcul de l'énergie de transition verticale (sans relaxation nucléaire) pour cette transition HOMO-LUMO. Montrer que lors d'une telle transition d'un électron on obtient deux états différents : un état excité singulet et un état excité triplet. Etablir l'expression des fonctions d'onde correspondantes (sous forme de déterminants de Slater ou de combinaison de déterminants). Quelle est la symétrie (spatiale) de ces fonctions ?

NB : On utilisera la notation suivantes pour ces fonctions : ${}^3\Phi_{i \rightarrow j}$, ${}^1\Phi_{i \rightarrow j}$. dans les développements on ne prendra en compte que les OM impliquées dans la transition.

Le résultat de l'action de l'opérateur S^2 sur un déterminant de Slater Φ peut être déterminé de différentes manières, par exemple au moyen de la formule suivante :

$S^2\Phi = \frac{1}{4}[(n_\alpha - n_\beta)^2 + 2(n_\alpha + n_\beta)]\Phi + \sum P_{\alpha\beta}\Phi$, dans laquelle n_α et n_β sont respectivement les nombres d'électrons de spin α et β , l'opérateur $P_{\alpha\beta}$ permutant les spins α et β d'un couple d'électrons. On pourra de plus faire appel, en cas de besoin, à un opérateur de projection.

3a) Démontrer que les expressions, en théorie de Hartree-Fock, de l'énergie de transition entre l'état fondamental décrit par Φ_0 et chacun de ces états (triplet et singulet) sont de la forme :

$${}^3\Delta_{i \rightarrow j} = \epsilon_j - \epsilon_i - J_{ij} \quad \text{et} \quad {}^1\Delta_{i \rightarrow j} = \epsilon_j - \epsilon_i - J_{ij} + 2K_{ij}$$

lorsqu'on utilise pour décrire ces états les orbitales virtuelles issues du calcul Hartree-Fock pour l'état fondamental.

En calculant ainsi l'énergie de transition, de quel effet ne tient-on pas compte ?

3b) Application numérique : calculer ces énergies de transition dans le cas HF/STO-3G, sachant que les valeurs des intégrales coulombiennes J_{ij} et d'échanges K_{ij} valent respectivement 0.434592 et 0.019153 ua pour la transition en question.

4) Calcul CIS : (référence : "*Toward a systematic molecular orbital theory for excited states*", J. B. Foresman, M. Head-Gordon, J.A. Pople et M.J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, 96, 135-149 (1992))

Les états excités sont décrits au moyen d'un IC limitée aux seules configurations mono-excitées c'est à dire en prenant la fonction d'onde approchée sous la forme $\Psi = \sum C_a^r \Phi_a^r$.

4a) En procédant ainsi en quoi améliore-t-on la description des états excités ?

En tenant compte de la symétrie de l'état excité considéré, quels sont les déterminants de Slater (ou les combinaisons de déterminants) à prendre en considération pour l'étude de la transition en question ? Ecrire le système séculaire dans le cas de l'état singulet.

On donne la forme générale d'un élément de matrice hamiltonienne :

$$\langle {}^1\Phi_{a \rightarrow r} | \mathbf{H} | {}^1\Phi_{b \rightarrow s} \rangle = [E_0 + (\epsilon_r - \epsilon_a)] \delta_{ab} \delta_{rs} - (rs|ba) + 2(ra|bs)$$

où E_0 est l'énergie HF de l'état fondamental, les deux intégrales biélectroniques, fonctions des OM, étant notées selon la convention des "chimistes" c'est à dire : $(rs|ba) = (r(1)s(1)|b(2)a(2))$.

4b) On donne le résultat du calcul CIS sur la base STO-3G : ${}^3\Delta_{i \rightarrow j} = 3.14$ eV et ${}^1\Delta_{i \rightarrow j} = 4.57$ eV. Comparer aux valeurs expérimentales des énergies de transitions verticales : ${}^3\Delta_{i \rightarrow j} = 3.5$ eV et ${}^1\Delta_{i \rightarrow j} = 4.1$ eV.

Donner des raisons des désaccords entre valeurs calculées et observées.

Dire succinctement comment améliorer la description des états excités et comment évaluer avec plus de précision les énergies de transition.

III/ interactions moléculaire

- a) Quelle est la nature des interactions les plus importantes entre deux molécules H_2CO à l'état fondamental ? Quelle est leur décroissance en fonction de la distance séparant les deux molécules ?
- b) Comment calculer l'énergie d'interaction entre ces deux molécules ? Quelle erreur est-elle communément décrite par le sigle BSSE ? Comment la corriger ?

NB : parties I, II et III indépendantes.

-Dans la partie I, les questions 1 et 2 sont indépendantes.

Annexe :

Résultats d'un calcul HF/STO-3G

Energie totale : -112.35435 ua

Répulsion nucléaire : 31.08732 ua

Energie des Orbitales moléculaires (en ua) : -20.31271, -11.12508, -1.33747, -0.80770, -0.63290, -0.54553, -0.44321, -0.35436, 0.28201, 0.62848, 0.73434, 0.91300

Examen de Chimie Quantique ; Mardi 4-3-03

Durée : 3h 30 mn

Tous les documents sont interdits ; les calculettes (programmables ou non) sont autorisées.

Ce texte comporte 10 pages. Les paragraphes marqués "**Info**" donnent des informations : ce ne sont pas des questions, vous n'avez ni à commenter ni à répondre. Les questions auxquelles vous devez répondre sont l'objet des paragraphes marqués "**Question**". Les questions de la partie I sont complètement indépendantes de celles de la partie II. Les nombres entre parenthèses (par exemple le (1.5) de "**Question 1 (1.5)**") donne une indication du barème de notation de cette question. (sur un total de 40). Les questions marquées "**bonus**" peuvent vous rajouter des points si votre réponse est juste et si vous n'avez pas déjà le maximum.

Partie I

Info 1. On considère quelques uns des aspects théoriques de l'évolution de la structure électronique de la molécule d'éthylène C_2H_4 au cours du processus de torsion. On suppose, pour simplifier, que la torsion n'est accompagnée d'aucune autre déformation : les groupements CH_2 ne se déforment pas (longueurs CH et angles HCH inchangés), la longueur de la liaison CC reste constante et la droite CC reste la bissectrice de chacun des deux CH_2 . La torsion est ainsi représentée par une seule variable : l'angle θ entre les normales aux plans des deux CH_2 . La figure 1 représente la molécule C_2H_4 en cours de torsion ; à gauche en perspective, à droite, vue depuis un point de la droite CC. Les normales aux plans des CH_2 sont notées π_1 et π_2 . On a supposé que le groupement CH_2 du carbone C_2 reste fixe dans le plan xOy au cours de la torsion ; l'angle θ est alors simplement l'angle entre π_1 et l'axe Oz

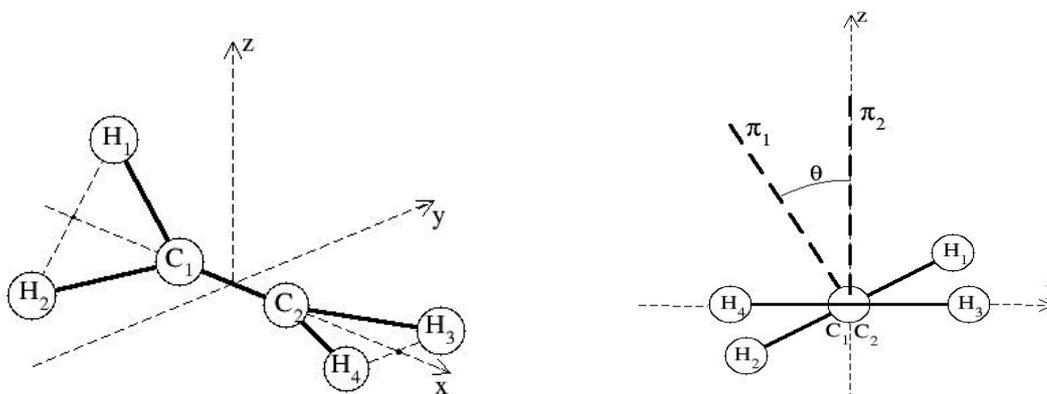


Figure 1

Question 1 (1.5). *Méthode HF*. Rappeler qui sont le ou les chercheurs qui sont à l'origine de cette méthode ; que signifie le sigle *SCF* ; la méthode *HF* est-elle *SCF* ; en quoi consistent les approximations qu'elle suppose (nature de la fonction d'onde, nature des inconnues à déterminer, principe ou théorème de base utilisé pour cette détermination) ? La méthode HF permet-elle de prédire la valeur exacte de grandeurs observables ?

Question 2. (1.5) *Méthode DFT*. Que signifie ce sigle ? Qui sont les chercheurs qui sont à l'origine de cette méthode ? est-elle *SCF* ? en quoi consiste les approximations qu'elle suppose ? on distinguera les deux cas suivants : fonctionnelle exacte (bien qu'inconnue en pratique) et fonctionnelle approchée (mais explicite et utilisable en pratique). Citer quelques ressemblances et différences entre les méthodes *DFT* et *HF*.

Question 3. (1.5) La figure 2 représente les variations des énergies HF et DFT (fonctionnelle B3LYP) obtenues numériquement en fonction de θ . Au voisinage de $\theta=\pi/2$, ces variations paraissent-elles réalistes ou non et en quoi ?

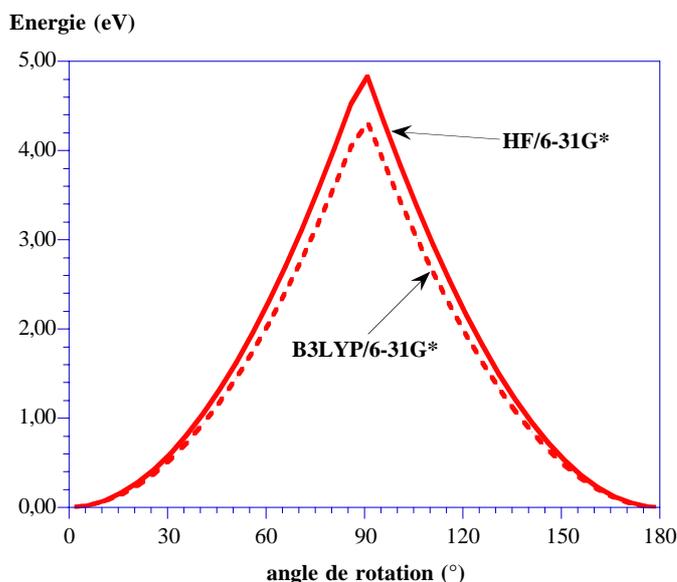


Figure 2

Info 2. Nous allons essayer d'analyser cette situation à l'aide d'hypothèses simplificatrices. Les méthodes HF et DFT conduisent à une équation aux valeurs propres pour un Hamiltonien effectif \mathbf{F} à un (1) électron ; cette équation permet de déterminer des orbitales et des énergies d'orbitales. On se limite ici à deux (2) électrons et deux (2) orbitales de bases p_1 et p_2 . On suppose que p_1 et p_2 sont des orbitales p normées, centrées sur les Carbones (p_1 sur l'atome C_1 et p_2 sur l'atome C_2), dont les axes sont perpendiculaires aux plans des CH_2 correspondants et qui ne présentent pas d'autre modification au cours de la torsion qu'un changement d'orientation de l'axe de façon à rester perpendiculaires au plan du CH_2 correspondant. Cela revient à supposer tout d'abord que la partie σ de la molécule suit la torsion sans modification.

Question 4. (1.5) Comment appelle-t-on habituellement l'Hamiltonien effectif \mathbf{F} ?

Comment modifier les hypothèses sur p_1 et p_2 pour obtenir une description plus réaliste de l'effet de la torsion ?

Question 5. (1) Comment le recouvrement entre p_1 et p_2 dépend-t-il de θ dans le cadre des hypothèses faites dans **Info 2** ? (on notera que p_2 est identique à l'orbitale de type p_z du carbone C_2 , soit p_{2z} ; puis on pourra décomposer p_1 sur les axes y et z du schéma ; cela conduit à le mettre sous une forme du type $p_1 = p_{1z} \cos(\theta) + p_{1y} \sin(\theta)$; exprimer alors le recouvrement avec p_2).

Montrer que p_1 donné par $p_1 = p_{1z} \cos(\theta) + p_{1y} \sin(\theta)$ est normé (on supposera que p_{1z} et p_{2z} le sont).

Info 3. La géométrie de la molécule C_2H_4 est invariante par différentes opérations de symétrie ponctuelle quelque soit l'angle θ . On considère ici l'opération de symétrie (qui est une rotation de π autour de l'axe marqué C_2 sur la figure 3) qui est le produit de la symétrie par rapport au plan médiateur de la liaison CC et de la symétrie par rapport au plan bissecteur des deux CH_2 (cf. la fig. 3). NB : la nature de cette opération est donnée ici à titre d'indication ; elle n'est pas déterminante pour la suite du problème.

Compte tenu des hypothèses sur p_1 et p_2 (**Info 2**) et en négligeant leur recouvrement, il résulte de cette symétrie que les fonctions propres, φ_S et φ_A , de la matrice de \mathbf{F} dans la base de p_1 et p_2 sont données par :

$$\varphi_S = (p_1 + p_2) / \sqrt{2} \qquad \varphi_A = (p_1 - p_2) / \sqrt{2}$$

Ces orbitales φ_S et φ_A sont respectivement symétrique et anti-symétrique par rapport à l'opération de symétrie que l'on vient de décrire.

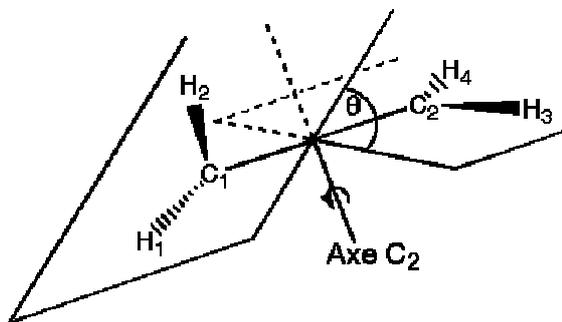


Figure 3

Question 6. (1) Montrer φ_S et φ_A sont orthogonales. Déterminer les expressions des énergies, e_S et e_A , (dans le cadre de la méthode HF) des orbitales φ_S et φ_A , en fonction des intégrales mono et bi-électroniques de φ_S et φ_A .

Info 4. Ces deux orbitales φ_S et φ_A permettent de construire les quatre déterminants de Slater à deux électrons suivants :

$$\Phi_1 = |\varphi_S \overline{\varphi_S}| ; \Phi_2 = |\varphi_S \overline{\varphi_A}| ; \Phi_3 = |\overline{\varphi_S} \varphi_A| ; \Phi_4 = |\varphi_A \overline{\varphi_A}|$$

Question 7. (1) Indiquer si les fonctions d'ondes Φ_1 , Φ_2 , Φ_3 et Φ_4 sont symétriques ou anti-symétriques par rapport à l'opération de symétrie définie à l'Info 3.

Question 8. (1.5) Rappeler ce qu'est un singulet de spin (valeur propre de l'opérateur S^2 ; valeur du nombre quantique S, multiplicité de spin, valeur propre de l'opérateur Sz). Même question pour les composantes d'un triplet. Est-ce que les fonctions Φ_1 , Φ_2 , Φ_3 et Φ_4 sont fonctions propres de Sz ? si oui, avec quelles valeurs propres ?

Info 5. L'action de l'opérateur de spin S^2 sur un déterminant Φ peut s'exprimer par :

$$S^2 \Phi = \left[\sum P_{\alpha\beta} + \frac{(n_\alpha - n_\beta)^2 + 2(n_\alpha + n_\beta)}{4} \right] \Phi$$

où n_α et n_β représentent respectivement les nombres d'orbitales de spin α et de spin β de Φ et où l'action de $\sum P_{\alpha\beta}$ sur Φ génère la somme des déterminants obtenus en permutant les spins des orbitales de Φ qui ont des spins opposés (il y a donc $n_\alpha \times n_\beta$ termes dans la somme résultante).

Question 9. (2) Montrer, à l'aide de l'expression ci-dessus (**info 5**) que Φ_1 et Φ_4 sont des singulets de spin. Puis montrer que Φ_2 et Φ_3 ne sont pas fonctions propres de S^2 et qu'on peut les combiner pour obtenir un singulet et une composante de triplet. Trouver les coefficients de ces combinaisons. On notera Φ_S celle qui est un singulet et Φ_T celle qui est une composante de triplet.

Question 10. (2) Les électrons ont deux types de coordonnées : l'espace et le spin. Par rapport à quelle permutation de coordonnées une fonction d'onde poly-électronique doit-elle être anti-symétrique ? Est-ce que la fonction d'onde triplet Φ_T obtenue ci-dessus (**question 9**) est symétrique ou anti-symétrique par rapport à la permutation des coordonnées d'espace ? et par rapport à la permutation des spin ? Même question pour le singulet Φ_S .

Question 11. (1) Indiquer si Φ_S est symétrique ou anti-symétrique ou sans symétrie particulière par rapport à l'axe C_2 défini plus haut (**info 3**). Même question pour Φ_T

Question 12. (2) Exprimer les énergies totales de Φ_1 , Φ_S , Φ_T et Φ_4 , en fonction des intégrales des orbitales φ_S et φ_A , de la partie mono-électronique h et de la partie di-électronique de l'Hamiltonien H (à deux électrons).

Question 13. (1) Etudier les éléments de matrice non diagonaux de l'Hamiltonien H dans la base des fonctions Φ_1 , Φ_S , Φ_T et Φ_4 . Lesquels sont nuls ou non (utiliser le spin et la symétrie ponctuelle avant tout calcul algébrique) ; exprimer le (les) élément(s) non nul(s) en fonction des intégrales J et K appropriées.

Question 14. (2) On donne des valeurs numériques des intégrales à un électron (h) et deux électrons (J et K) entre φ_S et φ_A pour $\theta=\pi/2$:

$$\begin{aligned} h_{SS}=h_{AA} &= -5,85547 \text{ ua} \\ h_{SA} &= 0,00000 \text{ ua} \\ J_{SS}=J_{AA} &= 0,50775 \text{ ua} \\ J_{SA} &= 0,50461 \text{ ua} \\ K_{SA} &= 0,16665 \text{ ua} \end{aligned}$$

Calculer les énergies E_T , E_S , E_1 et E_4 de Φ_T , Φ_S , Φ_1 et Φ_4 obtenues à l'aide de ces intégrales.

Calculer les énergies des valeurs propre de H dans la base de Φ_1 et Φ_4 .

Question 15. (3) On appelle E_{ST} la différence d'énergie entre le singulet de plus basse énergie et le triplet.

Calculer E_{ST} (en kcal/mol) en utilisant les résultats de la **question 14** avant et après IC (NB : 1 u.a. = 627,51 kcal/mol). Discuter ces deux résultats.

On donne des évaluations numériques de E_{ST} pour $\theta=\pi/2$ dans le tableau suivant. Les lignes correspondent à des bases différentes de plus en plus étendues en descendant le tableau. Les colonnes à des méthodes de calcul : la deuxième colonne à des calculs MCSCF avec les deux déterminants Φ_1 et Φ_4 ; la troisième à une IC entre les simples et doubles excitations à partir de Φ_1 et Φ_4 .

E_{ST} (kcal/mol)	MCSCF	MRCI
STO-3G	1,18	-5,62
cc-pVDZ	2,13	-0,40
cc-pVTZ	2,11	-0,13
cc-pVQZ	2,10	-0,08

Conformation décalée ($d_{CC}=1,339 \text{ \AA}$; $d_{CH}=1,086 \text{ \AA}$; $HCC=121.2^\circ$)

Rappeler brièvement (quelques lignes) en quoi consiste chacune des méthodes MCSCF et MRCI.

Le sigle STO-3G décrit une base minimale ; les sigles VDZ, VTZ et VQZ (apparaissant par exemple dans cc-pVDZ) décrivent des bases doubles, triples ou quadruples zeta de valence. En quoi consiste les bases minimales et les bases doubles, triples ou quadruples zeta de valence ?

Discuter les effets de la base et de la méthode sur E_{ST} . Peut-on conclure, sur la base de ces calculs si E_{ST} est positif ou négatif ?

Info 6. *L'analyse des variations des différentes énergies en fonction de θ est faisable mais ici nous allons introduire de nouvelles approximations pour simplifier :*

- Les éléments diagonaux de la matrice de \mathbf{F} dans la base de p_1 et p_2 sont égaux entre eux et indépendants de θ ; on notera leur valeur commune α .
- Les éléments non diagonaux de cette matrice varient comme $\cos(\theta)$; soit β ces éléments de matrice ; on pose $\beta = b \cos(\theta)$.
- Le recouvrement entre p_1 et p_2 est négligé.
- L'énergie d'un déterminant est la somme des énergies des orbitales occupées.

Question 16. (1.5) On a proposé l'expression $\beta = b \cos(\theta)$ (cf. **Info 6**) plutôt que l'expression $\beta = a + b \cos(\theta)$ c'est-à-dire qu'on a supposé $a = 0$. Expliquer pourquoi. Quel doit être le signe de β dans le cas représenté sur la figure 4 ? Quel est le signe de b (avec la convention que la figure 4 correspond à $\theta=0$) ?

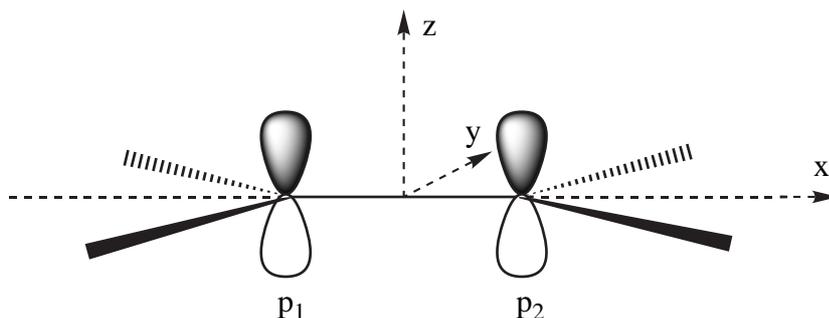


Figure 4

Question 17. (1) Quelle(s) relation(s) y a-t-il entre la méthode ainsi obtenue et la méthode de Hückel ? et la méthode de Hückel étendue ?

Question 18. (1) Déterminer les expressions des énergies, e_S et e_A , des orbitales φ_S et φ_A , en fonction α et β ; puis en fonction de α , b et θ .

Question 19. (1) Exprimer les énergies de Φ_1 et Φ_4 dans l'approximation de l'info 6. Tracer *schématiquement* les deux courbes représentant ces énergies pour θ variant de 0 à π .

Question 20. (2) On définit l'énergie de l'état fondamental $E_0(\theta)$ par la condition : pour chaque valeur de θ , $E_0(\theta)$ est égal à la plus petite des énergies de Φ_1 et Φ_4 . Tracer *schématiquement* (et sur une figure différente de celle de la **question 19**) la courbe représentant $E_0(\theta)$ en fonction de θ . Quel est le déterminant de plus basse énergie quand θ est inférieur à $\pi/2$? et quand il est supérieur ?

Question 21. (1.5) Comparer la courbe de la **question 20** avec celles de la figure 2. Discuter les approximations de l'info 6.

Info 7. On modifie le modèle de l'info 6, en introduisant l'élément de matrice de l'Hamiltonien \mathbf{H} entre Φ_1 et Φ_4 . On pose $\langle \Phi_1 | \mathbf{H} | \Phi_4 \rangle = K$ et on suppose que K est indépendant de θ . De plus, on fait le changement de base suivant :

$$\Psi_+ = (\Phi_1 + \Phi_4) / \sqrt{2} \quad \Psi_- = (\Phi_1 - \Phi_4) / \sqrt{2}$$

La matrice qui représente \mathbf{H} dans cette base s'écrit alors :

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} 2\alpha + K & 2b \cdot \cos(\theta) \\ 2b \cdot \cos(\theta) & 2\alpha - K \end{bmatrix}$$

On pose $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{V}$ avec :

$$\mathbf{H}_0 = \begin{bmatrix} 2\alpha + K & 0 \\ 0 & 2\alpha - K \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad \mathbf{V} = \begin{bmatrix} 0 & 2b \cdot \cos(\theta) \\ 2b \cdot \cos(\theta) & 0 \end{bmatrix}$$

Cette décomposition de \mathbf{H} permet de trouver les valeurs propres par perturbation en supposant $|2b \cdot \cos(\theta)| \ll K$ et en remarquant que Ψ_+ et Ψ_- sont vecteurs propres de \mathbf{H}_0 .

On rappelle que les corrections $E_i^{(1)}$ et $E_i^{(2)}$ aux premier et deuxième ordres à la valeur propre $E_i^{(0)}$ de \mathbf{H}_0 sont données par :

$$E_i^{(1)} = \langle \Psi_i^{(0)} | \mathbf{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle \quad \text{et} \quad E_i^{(2)} = \sum_{k \neq i} \frac{|\langle \Psi_k^{(0)} | \mathbf{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

Les indices k et i peuvent prendre ici uniquement deux valeurs.

Question 22 (3.5) Dans cette question, on considère un petit intervalle autour $\theta = \pi/2$.

Quel est le mode de variation de l'énergie de l'état fondamental de \mathbf{H}_0 ? Comparer ce mode de variation avec celui de la figure 2. Lequel est le plus raisonnable ?

Evaluer les corrections d'ordre 1 et 2 de l'énergie à l'état fondamental de \mathbf{H}_0 . Comment le mode de variation de l'énergie de cet état fondamental est-il modifié par rapport à celui de la figure 2 ? Quel aspect du modèle de l'info 7 a-t-il permis d'aboutir à ce mode de variation ?

Question 23 (bonus de 2). L'Hamiltonien \mathbf{H}_0 permet-il de décrire correctement l'état fondamental au voisinage de $\theta = 0$ ou π ? Le fait de tenir compte de \mathbf{V} par perturbation à l'ordre 2 permettrait-il cette description (toujours pour $\theta = 0$ ou π ?

Partie II

Info 8. Les questions qui suivent ne portent plus sur la torsion de l'éthylène, mais sur différents aspects des forces inter-moléculaires. On considère tout d'abord deux orbitales (atomiques ou moléculaires) que l'on désigne par φ_a et φ_b , où φ_a est centrée en un point A et φ_b en un point B ; soit r_a et r_b les rayons moyens de φ_a et φ_b (mesurés par exemple par la valeur moyenne de la distance à A pour φ_a et à B pour φ_b) ; on rappelle que la fonction φ_a décroît exponentiellement avec la distance à A si cette distance est très supérieure à r_a ; et de même pour φ_b si la distance à B est très supérieure à r_b .

Question 24. (1) On considère les trois intégrales notées habituellement J_{ab} , K_{ab} et $(aa|ab)$ où a et b sont des abréviations pour φ_a et φ_b . Rappeler les définitions de ces trois intégrales. Indiquer qualitativement comment varient J_{ab} , K_{ab} et $(aa|ab)$ en fonction de la distance A-B si cette distance est très supérieure à r_a+r_b . Indiquer si ces formes de variations peuvent être décrites efficacement si on représente φ_a et φ_b par des combinaisons de fonctions gaussiennes.

Question 25. (1) On considère deux orbitales φ_a et φ_a' orthogonales et centrées en A ; on évalue l'intégrale $Z_{aa'}$

$$Z_{aa'} = \langle \varphi_a | z | \varphi_a' \rangle$$

où z est la coordonnée de l'électron sur l'axe Oz avec une origine O quelconque. Indiquer si cette intégrale dépend des coordonnées de O . Quelle est la valeur de cette intégrale si φ_a et φ_a' sont des orbitales atomiques de type s orthogonales entre elles ?

Info 9. On étudie maintenant l'effet d'échelle (c'est-à-dire du fait que le système considéré est plus ou moins diffus ou concentré) sur la polarisabilité. Pour cela on considère d'abord l'intégrale de z entre deux fonctions gaussiennes φ_a de type s et φ_a' de type p_z ; les deux fonctions sont centrées au même point A ; on pose :

$$\varphi_a = N_a \exp(-\zeta r^2) \quad \varphi_a' = N_a' z \exp(-\zeta' r^2)$$

il en résulte :

$$Z_{a a'} = 2^{1/2} \zeta^{3/4} \zeta'^{5/4} (\zeta + \zeta')^{-5/2}$$

Pour étudier l'effet d'échelle on multiplie ζ et ζ' par un même facteur λ . L'intégrale $Z_{a a'}$ devient alors une fonction de λ que l'on peut écrire sous la forme :

$$Z_{a a'}(\lambda) = Z_{a a'}(1) \lambda^k$$

Question 26. (bonus de 2). Exprimer N_a et N_a' en fonction de ζ et de ζ' et vérifier l'expression de $Z_{a a'}$ en fonction de ζ et de ζ' . On pourra utiliser des coordonnées cartésiennes ; on rappelle que

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^{2n} \cdot \exp[-ax^2] dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (2n-1)}{2^n} \sqrt{\frac{\pi}{a^{2n+1}}}$$

Question 27. (1) Vérifier que l'expression de $Z_{a a'}$ en fonction de ζ et ζ' a la dimension d'une longueur. Evaluer la constante k apparaissant dans l'expression de $Z_{a a'}(\lambda)$. Montrer qu'il résulte de la valeur de k que $Z_{a a'}$ augmente quand les fonctions φ_a et φ_a' deviennent plus diffuses.

Info 10 On considère maintenant la polarisabilité elle-même qui est la dérivée seconde de l'énergie du système par rapport aux composantes d'un champ électrostatique extérieur. En fait il y a 6 composantes indépendantes de la polarisabilité suivant la paire de composantes du champ considéré. Une expression approchée simple de la composante zz de la polarisabilité est donnée par :

$$\alpha_{zz} = \sum_{k \neq 0} \frac{|\langle 0 | z | k \rangle|^2}{e_0 - e_k}$$

où $|0\rangle$ et $|k\rangle$ représentent des représentations approchées des états propres du système, $|0\rangle$ étant le fondamental et $|k\rangle$ un excité ; e_0 et e_k sont les énergies correspondantes et $\langle 0|z|k\rangle$ représente un élément de matrice de la composante z de l'opérateur position : c'est une grandeur du même type que l'intégrale $Z_{a'a'}$ ci-dessus, sauf que ϕ_a et $\phi_{a'}$ sont remplacées par les états $|0\rangle$ et $|k\rangle$.

Question 28. (1) On ne considère d'abord que le numérateur de α_{zz} ; utiliser les résultats de la **question 27** pour déterminer si ce numérateur augmente ou diminue quand le système devient plus diffus.

On suppose que dans un système plus diffus, les niveaux d'énergie sont plus resserrés ($e_0 - e_k$ plus petit) que dans un système moins diffus. Est-ce que cela va dans le même sens que la variation du numérateur.

Finalement on prévoit qu'un système plus diffus a une polarisabilité plus grande qu'un système moins diffus ; cela était-il prévisible qualitativement (indication : utiliser la définition de la polarisabilité comme dérivée de l'énergie et le fait que dans un système diffus les électrons sont plus loin des noyaux que dans un système concentré).

Question 29. (1) On écrit l'énergie d'interaction entre deux molécules due à la « dispersion » sous la forme

$$E_{\text{disp}} = -C_6 / R^6$$

où R est la distance entre les deux molécules et C_6 est un coefficient qui dépend des molécules. Pour deux molécules de même nature chimique on a en première approximation (formule de Unsöld) $C_6 = K \alpha^2 / I$ où K est un coefficient numérique, α est la trace de la polarisabilité (somme des composantes diagonales) et I le potentiel d'ionisation. La polarisabilité augmente quand le système devient plus diffus. Comment varie alors le potentiel d'ionisation (cf la **question 28**) ? et le coefficient C_6 ?