

FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES - DÉPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIÈRE
 TRAVAUX DIRIGÉS - MASTER 1 CHIMIE
Module - Chimie Quantique
L'usage de la calculatrice est autorisé.

Il est demandé aux étudiants (es) de préparer les réponses. L'évaluation prend en considération la participation des étudiants (es)

"Le hasard ne favorise que les esprits préparés ..."

Louis Pasteur ‡ Chimiste et Physicien Français du XIX^e siècle

Problème 1

La partie radiale des orbitales atomiques de l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes est donnée par la relation mathématique ci-dessous :

$$R_{n,l}(r) = \frac{1}{r} \rho^{l+1} e^{-\rho} \sum_{j=1}^{n-l-1} c_j \rho^j \quad \text{avec} \quad \rho = \frac{Zr}{n a_0} \quad (1)$$

Où $a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2} = 0.53 \text{ \AA}$ est le rayon de Bohr. En outre, pour l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes $Z = 1$. La relation de récurrence entre les coefficients de la série :

$$c_{j+1} = \frac{2[j+l+1] - 2n}{(j+1)[j+2(l+1)]} c_j \quad (2)$$

Nous donnons également l'expression des harmoniques sphériques (parties angulaires) suivantes :

$$Y_0^0 = \frac{1}{2\pi^{1/2}} \quad ; \quad Y_1^0 = \frac{1}{2} \left[\frac{3}{\pi} \right]^{1/2} \cos \theta \quad ; \quad Y_0^{\pm 1} = \frac{1}{2} \left[\frac{3}{2\pi} \right]^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\phi}$$

$$Y_1^{\pm 1} = \left[\frac{3}{8\pi} \right]^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\phi}$$

1. Calculer les expressions mathématiques des orbitales atomiques $\psi_{1,0,0}$, $\psi_{2,0,0}$, $\psi_{2,1,0}$, $\psi_{3,0,0}$, $\psi_{3,1,0}$, $\psi_{3,0,1}$ et $\psi_{3,0,-1}$.
2. Donner une signification physique aux parties radiale $R_{n,l}(r)$ et angulaire $Y_l^m(\theta, \phi)$.
3. Discuter la forme mathématique des fonctions radiales $R_{n,l}(r)$ obtenues.
4. Chercher une signification physique à la quantité $\{R_{n,l}(r)\}^2 r^2$.
5. Déterminer les harmoniques sphériques réelles S_1^1 et S_1^{-1} . Nous rappelons qu'il est d'usage de remplacer les harmoniques sphériques complexes Y_l^m par les deux combinaisons réelles des fonctions de même l et de valeurs opposées de m . Pour les fonctions Y_l^m et Y_l^{-m} qui sont conjuguées complexes nous obtenons :

$$S_l^{|m|} = \frac{Y_l^{|m|} + Y_l^{-|m|}}{\sqrt{2}} \quad \text{et} \quad S_l^{-|m|} = \frac{Y_l^{|m|} - Y_l^{-|m|}}{j\sqrt{2}} \quad (3)$$

6. Calculer la probabilité radiale de trouver, au-deçà et au-delà du rayon de Bohr a_0 , l'électron de l'atome d'hydrogène dans son état fondamental. Conclure.

Nous rappelons également que les orbitales atomiques de l'atome d'hydrogène et les hydrogénoïdes sont données, en fonction des trois nombres quantiques, sous forme :

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = \underbrace{R_{n,l}(r)}_{\text{taille de l'orbitale}} \times \underbrace{Y_l^m(\theta, \phi)}_{\text{forme de l'orbitale}} \quad (4)$$

On donne :

$$\cos x = \frac{e^{jx} + e^{-jx}}{2} \quad \text{et} \quad \sin x = \frac{e^{jx} - e^{-jx}}{2j} \quad (5)$$

1. Calculer les expressions mathématiques des orbitales atomiques $\psi_{1,0,0}$, $\psi_{2,0,0}$, $\psi_{2,1,0}$, $\psi_{3,0,0}$, $\psi_{3,1,0}$, $\psi_{3,0,1}$ et $\psi_{3,0,-1}$.

$$R_{1,0}(r) = \frac{1}{r} \left[\frac{r}{a_0} \right] c_0 e^{-r/a_0} \rho^0 \Rightarrow R_{1,0}(r) = \left[\frac{c_0}{a_0} \right] e^{-r/a_0} \quad (6)$$

Le coefficient c_0 est déterminé à partir de la condition de normalisation soit :

$$\langle R_{1,0}(r) | R_{1,0}(r) \rangle = \left[\frac{c_0}{a_0} \right]^2 \int_0^\infty e^{-2r/a_0} r^2 dr = 1 \quad (7)$$

Important ! le r^2 qui apparaît dans (7) provient de l'élément de volume en coordonnées sphériques. Afin de résoudre cette intégrale on se servira de :

$$\int_0^\infty x^n e^{-\alpha x} dx = \frac{n!}{\alpha^{n+1}} \quad (8)$$

$$\Rightarrow \langle R_{1,0}(r) | R_{1,0}(r) \rangle = \left[\frac{c_0}{a_0} \right]^2 \times \left[\frac{2 a_0^3}{2^3} \right] = 1 \Rightarrow c_0 = \frac{2}{a_0^{1/2}} \quad (9)$$

Substituons désormais (9) dans (6) il vient :

$$\Rightarrow R_{1,0}(r) = \left[\frac{1}{a_0} \right] \left[\frac{2}{a_0^{1/2}} \right] e^{-r/a_0} \Rightarrow R_{1,0}(r) = \left[\frac{2}{a_0^{3/2}} \right] e^{-r/a_0} \quad (10)$$

Finalement l'orbitale atomique $\psi_{1,0,0}(r, \theta, \phi)$ est obtenue sous la forme :

$$\psi_{1,0,0}(r, \theta, \phi) = \underbrace{\left[\frac{2}{a_0^{3/2}} \right] e^{-r/a_0}}_{R_{1,0}} \times \underbrace{\left[\frac{1}{2 \pi^{1/2}} \right]}_{Y_0^0(\theta, \phi) = \text{cst}} \quad (11)$$

$$\Rightarrow \psi_{1,0,0}(r, \theta, \phi) = \left[\frac{1}{a_0^3 \pi} \right]^{1/2} e^{-r/a_0} \quad (12)$$

Cherchons l'expression de $\psi_{2,0,0}(r, \theta, \phi)$

Tenant compte de la relation (1) nous obtenons :

$$R_{2,0}(r) = \frac{1}{r} \left[\frac{r}{2 a_0} \right] e^{-r/2 a_0} \left[c_0 + c_1 \frac{r}{2 a_0} \right] \quad (13)$$

$$\Rightarrow R_{2,0}(r) = c_0 \left[\frac{1}{2 a_0} \right] e^{-r/2 a_0} + \left[\frac{1}{2 a_0} \right]^2 c_1 r e^{-r/2 a_0} \quad (14)$$

A partir de la relation de récurrence Eq. (2) cherchons une relation entre les coefficients c_1 et c_0 :

$$\Rightarrow c_1 = \frac{2(0+0+1) - 4}{1(0+2)} c_0 \Rightarrow c_1 = -c_0 \quad (15)$$

Par conséquent à partir de (14) il vient :

$$\Rightarrow R_{2,0}(r) = c_0 \left[\frac{1}{2a_0} \right] e^{-r/2a_0} - \left[\frac{1}{2a_0} \right]^2 c_0 r e^{-r/2a_0} \quad (16)$$

$$\Rightarrow R_{2,0}(r) = \left[\frac{c_0}{2a_0} \right] \left[1 - \frac{r}{2a_0} \right] e^{-r/2a_0} \quad (17)$$

Comme précédemment le coefficient c_0 est obtenu par la condition de normalisation, soit :

$$\Rightarrow \langle R_{2,0}(r) | R_{2,0}(r) \rangle = \left[\frac{c_0}{2a_0} \right]^2 \int_0^\infty \left[1 - \frac{r}{2a_0} \right]^2 e^{-r/a_0} r^2 dr = 1 \quad (18)$$

$$\Rightarrow \langle R_{2,0}(r) | R_{2,0}(r) \rangle = \left[\frac{c_0}{2a_0} \right]^2 \int_0^\infty \left[1 - \frac{r}{a_0} + \frac{r^2}{4a_0^2} \right]^2 e^{-r/a_0} r^2 dr = 1 \quad (19)$$

$$\Rightarrow \langle R_{2,0}(r) | R_{2,0}(r) \rangle = \left[\frac{c_0}{2a_0} \right]^2 \left[\int_0^\infty e^{-r/a_0} r^2 dr - \frac{1}{a_0} \int_0^\infty e^{-r/a_0} r^3 dr + \frac{1}{4a_0^2} \int_0^\infty e^{-r/a_0} r^4 dr \right] = 1$$

$$\Rightarrow \langle R_{2,0}(r) | R_{2,0}(r) \rangle = \left[\frac{c_0}{2a_0} \right]^2 [2a_0^3 - 6a_0^3 + 6a_0^3] = 1 \Rightarrow c_0 = \left[\frac{2}{a_0} \right]^{1/2} \quad (20)$$

En substituant (20) dans (17) nous obtenons :

$$\Rightarrow R_{2,0}(r) = \left[\frac{1}{2} \right] \left[\frac{2}{a_0^3} \right]^{1/2} \left[1 - \frac{r}{2a_0} \right] e^{-r/2a_0} \quad (21)$$

Finalement l'orbitale atomique $\psi_{2,0,0}$ est obtenue sous la forme :

$$\psi_{2,0,0}(r, \theta, \phi) = \left[\frac{1}{2} \right] \left[\frac{2}{a_0^3} \right]^{1/2} \left[1 - \frac{r}{2a_0} \right] e^{-r/2a_0} \times \underbrace{\left[\frac{1}{2\pi^{1/2}} \right]}_{Y_0^0(\theta, \phi) = \text{cst}} \quad (22)$$

$$\Rightarrow \psi_{2,0,0}(r, \theta, \phi) = \left[\frac{1}{4} \right] \left[\frac{2}{\pi a_0^3} \right]^{1/2} \left[1 - \frac{r}{2a_0} \right] e^{-r/2a_0} \times \left[\frac{1}{2\pi^{1/2}} \right] \quad (23)$$

Avec un raisonnement analogue nous obtenons les autres orbitales atomiques selon les expressions ci-dessous :

$$\Rightarrow \psi_{2,1,0}(r, \theta, \phi) = \underbrace{\left[\frac{1}{24a_0^3} \right]^{3/2} \left[\frac{r}{a_0} \right] e^{-r/2a_0}}_{R_{2,1}(r)} \times \underbrace{\frac{1}{2} \left[\frac{3}{\pi} \right]^{1/2} \cos \theta}_{Y_1^0(\theta, \phi)} \quad (24)$$

$$\Rightarrow \psi_{3,0,0}(r, \theta, \phi) = \underbrace{\left[\frac{2}{[27a_0^3]^{1/2}} \right] \left[1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2r^2}{27a_0^2} \right] e^{-r/3a_0}}_{R_{3,0}(r)} \times \underbrace{\frac{1}{2\pi^{1/2}}}_{Y_0^0(\theta, \phi)} \quad (25)$$

$$\Rightarrow \psi_{3,1,0}(r, \theta, \phi) = \underbrace{\left[\frac{8}{27} \right] \left[\frac{1}{6a_0^3} \right]^{1/2} \left[\frac{r}{a_0} \right] \left[1 - \frac{r}{6a_0} \right] e^{-r/3a_0}}_{R_{3,1}(r)} \times \underbrace{\frac{1}{2} \left[\frac{3}{\pi} \right]^{1/2} \cos \theta}_{Y_1^0(\theta, \phi)} \quad (26)$$

$$\Rightarrow \psi_{3,0,1}(r, \theta, \phi) = \underbrace{\left[\frac{2}{[27a_0^3]^{1/2}} \right] \left[1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2r^2}{27a_0^2} \right] e^{-r/3a_0}}_{R_{3,0}(r)} \times \underbrace{\frac{1}{2} \left[\frac{3}{2\pi} \right]^{1/2} \sin \theta e^{i\phi}}_{Y_0^1(\theta, \phi)} \quad (27)$$

$$\Rightarrow \psi_{3,0,-1}(r, \theta, \phi) = \underbrace{\left[\frac{2}{[27 a_0^3]^{1/2}} \right] \left[1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2r^2}{27a_0^2} \right] e^{-r/3a_0}}_{R_{3,0}(r)} \times \underbrace{\frac{1}{2} \left[\frac{3}{2\pi} \right]^{1/2} \sin \theta e^{-i\phi}}_{Y_0^{-1}(\theta, \phi)} \quad (28)$$

2. Donner une signification physique aux parties radiale $R_{n,l}(r)$ et angulaire $Y_l^m(\theta, \phi)$.

Les harmoniques sphériques $Y_l^m(\theta, \phi)$ fournissent des informations sur la position de l'électron autour du noyau, et la fonction radiale $R_{n,l}(r)$ décrit l'éloignement de l'électron par rapport au noyau.

3. Discuter la forme mathématique des fonctions radiales $R_{n,l}(r)$ obtenues.

Nous constatons que la partie radiale est systématiquement écrite sous forme d'un produit d'un polynôme et d'une exponentielle décroissante :

$$R_{n,l}(r) \propto y(r^{n-1}) e^{-\alpha r} \quad (29)$$

Le terme exponentiel domine le terme polynomial croissant de sorte que la fonction d'onde globale $\psi_{n,l,m}$ tend vers zéro pour les grandes valeurs de r (loin du noyau). C'est ce qui est attendu car l'électron possède des limites spatiales finies.

4. Chercher une signification physique à la quantité $\{R_{n,l}(r)\}^2 r^2$.

La probabilité élémentaire de trouver l'électron dans une couche de rayon compris entre r et $r + dr$ à différentes directions (θ et ϕ) et distances du noyau (r) est donnée par :

$$dP(r, \theta, \phi) = \psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)^2 dv = \psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \quad (30)$$

Cette probabilité donne la répartition du nuage électronique. Afin de trouver l'électron à une distance r , nous devons intégrer toutes les directions (θ et ϕ) possibles que peut prendre l'électron en se "déplaçant" autour du noyau. Cela se traduit par l'écriture mathématique ci-dessous :

$$dP(r, \theta, \phi) = \{R_{n,l}(r)\}^2 r^2 dr \times \underbrace{\int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \int_{\phi=0}^{\phi=2\pi} Y_l^m(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi}_{=1} \quad (31)$$

Qui se réduit juste à la variable radiale. Comme les harmoniques sphériques sont normées, il en ressort :

$$dP(r) = \{R_{n,l}(r)\}^2 r^2 dr \Rightarrow D(r) = \frac{dP(r)}{dr} = \{R_{n,l}(r)\}^2 r^2 \quad (32)$$

Donc cette quantité exprime la densité (probabilité divisée par un volume) de probabilité radiale.

5. Déterminer les harmoniques sphériques réelles S_1^1 et S_1^{-1} .

$$S_1^1 = \frac{Y_1^1 + Y_1^{-1}}{\sqrt{2}} = \left[\frac{3}{16\pi} \right]^{1/2} \left[\sin \theta e^{j\phi} + \sin \theta e^{-j\phi} \right] \quad (33)$$

$$\Rightarrow S_1^1 = \left[\frac{3}{16\pi} \right]^{1/2} \sin \theta \underbrace{\left[e^{j\phi} + e^{-j\phi} \right]}_{2 \cos \phi} \quad (34)$$

Finalement nous obtenons :

$$\Rightarrow S_1^1 = \frac{1}{2} \left[\frac{3}{\pi} \right]^{1/2} \sin \theta \cos \phi \quad (35)$$

De façon similaire, nous obtenons pour S_1^{-1} :

$$S_1^{-1} = \frac{Y_1^1 - Y_1^{-1}}{\sqrt{2}j} = \frac{1}{j} \left[\frac{3}{16\pi} \right]^{1/2} [\sin \theta e^{j\phi} - \sin \theta e^{-j\phi}] \quad (36)$$

$$S_1^{-1} = \frac{1}{j} \left[\frac{3}{16\pi} \right]^{1/2} \sin \theta \underbrace{[e^{j\phi} - e^{-j\phi}]}_{2j \sin \phi} \quad (37)$$

Finalement nous obtenons :

$$\Rightarrow S_1^{-1} = \frac{1}{2} \left[\frac{3}{\pi} \right]^{1/2} \sin \theta \sin \phi \quad (38)$$

NB : Comme toutes les fonctions radiales correspondant à $l = 1$ contiennent la variable r , le produit $r \times \sin \theta \times \cos \phi$ (en coordonnées sphériques) donne la variable cartésienne x d'où la nomenclature p_x . Ceci est valable aussi pour p_y et p_z .

6. Calculer la probabilité radiale de trouver, au-deçà et au-delà du rayon de Bohr a_0 , l'électron de l'atome d'hydrogène dans son état fondamental. Conclure.

Nous avons déjà écrit précédemment la fonction d'onde radiale de l'atome d'hydrogène selon l'expression :

$$\Rightarrow R_{1,0}(r) = \left[\frac{2}{a_0^3} \right]^{1/2} e^{-r/a_0} \quad (39)$$

Au-delà du rayon de Bohr, le rayon de l'orbitale varie selon $a_0 \leq r < \infty$ et la probabilité radiale vaut :

$$\Rightarrow D(r) = \frac{dP(r)}{dr} = \{R_{n,l}(r)\}^2 r^2 \Rightarrow P(r) = \int_{a_0}^{\infty} R_{n,l}^2(r) r^2 dr \quad (40)$$

Problème 2

En chimie quantique, il est assez courant d'utiliser des combinaisons de *fonctions de base* (*basis set* en anglais) plus familières et faciles à manipuler pour se rapprocher des orbitales atomiques exactes. Les deux types de fonctions de base les plus courants sont les orbitales de type Slater (STO) et les orbitales de type gaussien (GTO). Les STO ont la forme normalisée :

$$\chi_{n,l,m}^{STO}(r, \theta, \phi) = \left(\frac{2\xi}{a_0} \right)^{n+} \frac{1}{2} \left(\frac{1}{(2n)!} \right) \frac{1}{2} r^{n-1} e^{\left(\frac{-\xi r}{a_0} \right)} \times Y_l^m(\theta, \phi) \quad (41)$$

Pour les orbitales GTO :

$$\chi_{n,l,m}^{GTO}(r, \theta, \phi) = N_{n,l}(\xi) r^l r^{2(n-l-1)} e^{-\xi r^2} \times Y_l^m(\theta, \phi) \quad (42)$$

1. En utilisant une base de fonctions minimale de type STO-G. Écrire l'expression des orbitales atomiques de l'atome de Lithium ($Z=3$).

2. En utilisant les orbitales STO, calculer pour les états $|1s\rangle$ (électrons de cœurs), $|2s\rangle$ (électrons de valence), $|3s\rangle$ (1er état excité), les intégrales de recouvrement (Overlap en anglais) \mathcal{O}_{ii} , \mathcal{O}_{ij} , \mathcal{O}_{ji} et \mathcal{O}_{jj} . Conclure.
3. Calculer la valeur attendue des rayons orbitaux $\langle r \rangle_{11}$, $\langle r \rangle_{22}$ et $\langle r \rangle_{33}$ pour chacune des orbitales $|1s\rangle$, $|2s\rangle$ et $|3s\rangle$. Conclure.

$$\text{On donne : } Li_{1s}\zeta = 2.6906, Li_{2s}\xi = 0.6396, Li_{3s}\xi = 0.1503, Y_0^0(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}.$$

$$\int_0^{+\infty} x^{2n} e^{-\beta x^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 \cdots (2n-1)}{2^{n+1} \beta^n} \left[\frac{\pi}{\beta} \right]^{1/2} \quad (43)$$

$$\mathcal{I}_\alpha = \int_0^\infty r^n e^{-\alpha r} dr = \frac{n!}{\alpha^{n+1}} \quad (44)$$

1. En utilisant une base de fonctions minimale de type STO-G. Écrire l'expression des orbitales atomiques de l'atome de Lithium ($Z=3$).

Les orbitales atomiques du Lithium sont $|1s\rangle$ et $|2s\rangle$. Avec la base minimale, chaque orbitale STO est représentée par une seule orbitale STO. Tenant compte de (42) il vient :

$$\chi_{1,0,0}^{GTO}(r, \theta, \phi) = N_{n,l}(\xi) e^{(-\xi r)} \times \underbrace{Y_0^0(\theta, \phi)}_{\frac{1}{\sqrt{4\pi}}} \quad (45)$$

Calculons la constante $N_{n,l}(\xi)$ à partir de la condition de normalisation :

$$\langle \chi_{1,0,0}^{GTO} | \chi_{1,0,0}^{GTO} \rangle = N_{n,l}(\xi) \times \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty e^{(-2\xi r)} r^2 dr \quad (46)$$

IMPORTANT! le r^2 dans l'intégrale provient de l'élément de volume exprimé en coordonnées sphériques. En se servant de l'intégrale (43) il vient :

$$\langle \chi_{1,0,0}^{GTO} | \chi_{1,0,0}^{GTO} \rangle = N_{n,l}(\xi)^2 \times \frac{1}{4\pi} \underbrace{\int_0^\infty e^{(-2\xi r)} r^2 dr}_1 = 1 \quad (47)$$

$$\Rightarrow N_{n,l}(\xi)^2 = 8 \left[\frac{2\xi^3}{\pi} \right]^{1/2} 4\pi \quad (48)$$

Il suffit ensuite de substituer (48) dans (45). Avec un raisonnement similaire vous pouvez calculer aussi $\chi_{2,0,0}^{GTO}$.

2. En utilisant les orbitales STO, calculer pour les états $|1s\rangle$ (électrons de cœurs), $|2s\rangle$ (électrons de valence), $|3s\rangle$ (1er état excité), les intégrales de recouvrement (Overlap en anglais) \mathcal{O}_{ii} , \mathcal{O}_{ij} , \mathcal{O}_{ji} et \mathcal{O}_{jj} . Conclure.

Deux orbitales de type Slater, i et j , centrées sur le même point donnent les intégrales de recouvrement suivantes :

$$\mathcal{O}_{ij} = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \left(\frac{2\xi_i}{a_0} \right)^{n_i + \frac{1}{2}} \sqrt{\frac{1}{(2n_i)!}} r^{(n_i-1)} e^{\left(\frac{-\xi_i r}{a_0} \right)} Y_{l_i}^m(\theta, \phi) \left(\frac{2\xi_j}{a_0} \right)^{n_j + \frac{1}{2}}$$

$$\sqrt{\frac{1}{(2n_j)!}} r^{(n_j-1)} e^{\left(\frac{-\xi_j r}{a_0}\right)} Y_{l_j}^m(\theta, \phi) r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi \quad (49)$$

Nous séparons les parties radiale et angulaire :

$$\begin{aligned} \Rightarrow \mathcal{O}_{ij} &= \left(\frac{2\xi_i}{a_0}\right)^{n_i+\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{1}{(2n_i)!(2n_j)!}} \left(\frac{2\xi_j}{a_0}\right)^{n_j+\frac{1}{2}} \int_0^\infty r^{(n_i+n_j-2)} e^{\left(-\frac{(\xi_i+\xi_j)r}{a_0}\right)} r^2 dr \\ &\quad \times \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l_i}^m(\theta, \phi) Y_{l_j}^m(\theta, \phi) \sin\theta d\theta d\phi. \end{aligned}$$

Nous commençons par résoudre l'intégrale de la partie angulaire. Nous savons que pour les orbitales atomiques $|s\rangle$ nous avons $l = m = 0$ il vient :

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_0^0(\theta, \phi) Y_0^0(\theta, \phi) \sin\theta d\theta d\phi = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \times \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \underbrace{\int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi}_{=4\pi} = 1$$

Focalisons nous désormais sur la partie radiale et utilisons l'intégrale (44) :

$$\Rightarrow \mathcal{O}_{ij} = \left(\frac{2\xi_i}{a_0}\right)^{n_i+\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{1}{(2n_i)!(2n_j)!}} \left(\frac{2\xi_j}{a_0}\right)^{n_j+\frac{1}{2}} \underbrace{\int_0^\infty r^{(n_i+n_j)} e^{\left(-\frac{(\xi_i+\xi_j)r}{a_0}\right)} dr}_{(n_i+n_j)! \left(\frac{a_0}{\xi_i+\xi_j}\right)^{n_i+n_j+1}}$$

Le résultat final est :

$$\Rightarrow \mathcal{O}_{ij} = \left(\frac{2\xi_i}{a_0}\right)^{n_i+\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{1}{(2n_i)!(2n_j)!}} \left(\frac{2\xi_j}{a_0}\right)^{n_j+\frac{1}{2}} (n_i+n_j)! \left(\frac{a_0}{\xi_i+\xi_j}\right)^{n_i+n_j+1}$$

Nous substituons ensuite les valeurs des constantes selon ($i = 1; n = 1, l = m = 0, \xi = 2.6906$), ($i = 2; n = 2, l = m = 0, \xi = 0.6396$) et ($i = 3; n = 3, l = m = 0, \xi = 0.1503$). Finalement nous obtenons les résultats suivants :

$$\mathcal{O}_{11} = \mathcal{O}_{22} = \mathcal{O}_{33} = 1.00$$

$$\mathcal{O}_{21} = \mathcal{O}_{12} = 0.1626$$

$$\mathcal{O}_{31} = \mathcal{O}_{13} = 0.0006$$

$$\mathcal{O}_{32} = \mathcal{O}_{23} = 0.1035$$

Nous concluons ainsi que la base des orbitales de Slater est normée et non-orthogonale.

3. Calculer la valeur attendue des rayons orbitaux $\langle r \rangle_{11}$, $\langle r \rangle_{22}$ et $\langle r \rangle_{33}$ pour chacune des orbitales $|1s\rangle$, $|2s\rangle$ et $|3s\rangle$. Conclure.

IL suffit de calculer les intégrales suivantes :

$$\langle r \rangle_{jj} = \int_0^\infty \chi_{n,l,m}^{STO}(r, \theta, \phi) r \chi_{n,l,m}^{STO}(r, \theta, \phi) r^2 dr$$

Pour la partie angulaire nous avons déjà vu dans un calcul précédent que son intégrale vaut 1. Par conséquent nous calculons que l'intégrale de la partie radiale selon :

$$\begin{aligned} \langle r \rangle_{jj} &= \left(\frac{2\xi_j}{a_0}\right)^{n_j+2} \frac{1}{\sqrt{(2n_j)!}} \left(\frac{2\xi_j}{a_0}\right)^{n_j+2} \frac{1}{\sqrt{(2n_j)!}} \int_0^\infty r^{(n_j+n_j+1)} e^{\left(-\frac{2(\xi_j+\xi_j)r}{a_0}\right)} dr \\ \Rightarrow \langle r \rangle_{jj} &= \left(\frac{2\xi_j}{a_0}\right)^{2n_j+1} \frac{1}{(2n_j)!} \int_0^\infty r^{(2n_j+1)} e^{\left(-\frac{(4\xi_j)r}{a_0}\right)} dr \end{aligned}$$

Là encore comme précédemment, en substituant les valeurs des différentes constantes et en utilisant l'intégrale (43), l'évaluation de la moyenne des rayons orbitaux donne :

$$\langle r \rangle_{11} = 0.5575 \text{ Bohr} \quad \langle r \rangle_{22} = 3.9087 \text{ Bohr} \quad \langle r \rangle_{33} = 23.2868 \text{ Bohr} \quad (50)$$

Ces résultats sont cohérents car plus le nombre quantique principal n augmente plus la taille de l'orbitale correspondante augmente également.

Problème 3

Considérons un électron π astreint à se mouvoir par délocalisation au sein d'une molécule conjuguée de longueur a . Moyennant certaines approximations, ce système est analogue à celui d'une particule sur un segment ou dans une boîte unidimensionnelle. Le comportement de cet électron est décrit par la fonction d'essai :

$$\varphi_n(x) = x^n (a-x)^n \quad (51)$$

Afin de simplifier le problème, on prendra a égale à l'unité de longueur et $\{\varphi_n(x)\}_{n=1,2}$. Ainsi, la fonction d'essai "globale" de ce système s'écrit :

$$\tilde{\psi}(x) = \sum_n c_n \varphi_n(x) = c_1 \underbrace{x(a-x)}_{\varphi_1} + c_2 \underbrace{x^2(a-x)^2}_{\varphi_2} \quad (52)$$

Nous souhaitons estimer l'énergie totale de l'électron par la méthode des variations linéaires (Méthode de Ritz).

1. Déterminer les coefficients de la combinaison linéaire c_1 et c_2 . Écrire l'expression de $\tilde{\psi}(x)$ conduisant à la meilleure combinaison linéaire possible (au sens de l'énergie minimale).
2. Estimer l'énergie variationnelle \tilde{E} . Comparer le résultat obtenu à l'énergie exacte $E_0 = \frac{h^2}{8ma^2}$. Commenter
3. Comparer le graphe de $\tilde{\psi}(x)$ à celui de la fonction d'onde exacte de la particule sur un segment dans son état fondamental, soit :

$$\psi_0(x, a=1) = \sqrt{2} \sin(\pi x) \quad (53)$$

4. L'analogie avec la particule dans une boîte unidimensionnelle est-elle justifiée ?

On donne :

$$\int_0^1 x^m (1-x)^n dx = \frac{m! n!}{(m+n+1)!} \quad (54)$$

et,

$$V = \varepsilon_0 x \quad (55)$$

A partir du déterminant séculaire $|\hat{\mathcal{H}}_{ij} - \tilde{E} \hat{\mathcal{O}}_{ij}| = 0$, écrivons ses éléments pour $i, j = 1, 2$ soit

$$\begin{vmatrix} \hat{\mathcal{H}}_{11} - \tilde{E} \hat{\mathcal{O}}_{11} & \hat{\mathcal{H}}_{12} - \tilde{E} \hat{\mathcal{O}}_{12} \\ \hat{\mathcal{H}}_{21} - \tilde{E} \hat{\mathcal{O}}_{21} & \hat{\mathcal{H}}_{22} - \tilde{E} \hat{\mathcal{O}}_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad (56)$$

La base des fonctions propres $\{\varphi_1, \varphi_2\}$ est orthonormée $\Rightarrow \hat{\mathcal{O}}_{11} = \hat{\mathcal{O}}_{22} = 1$ et $\hat{\mathcal{O}}_{12} = \hat{\mathcal{O}}_{21} = 0$. D'un autre coté l'opérateur hamiltonien est hermitique $\Rightarrow \hat{\mathcal{H}}_{12} = \hat{\mathcal{H}}_{21}$, ainsi le déterminant séculaire se réécrit selon :

$$\begin{vmatrix} \hat{\mathcal{H}}_{11} - \tilde{E} & \hat{\mathcal{H}}_{12} \\ \hat{\mathcal{H}}_{12} & \hat{\mathcal{H}}_{22} - \tilde{E} \end{vmatrix} = 0 \quad (57)$$

Écrivons d'abord l'hamiltonien du système :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_0 x \quad (58)$$

Calculons ensuite les termes matriciels $\hat{\mathcal{H}}_{11}$, $\hat{\mathcal{H}}_{22}$ et $\hat{\mathcal{H}}_{12} = \hat{\mathcal{H}}_{21}$.

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{11} &= \int_0^1 \varphi_1(x) \hat{\mathcal{H}} [\varphi_1(x)] dx \\ &= \int_0^1 x(1-x) \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_0 x \right] x(1-x) dx \\ &= \int_0^1 x(1-x) \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2(x-x^2)}{dx^2} + V_0 x^2(1-x) \right] dx \\ &= \int_0^1 x(1-x) \left[\frac{\hbar^2}{m} + V_0 x^2(1-x) \right] dx \\ &= \left[\frac{\hbar^2}{m} \int_0^1 x(1-x) dx + V_0 \int_0^1 x^3(1-x)^2 dx \right] \\ \hat{\mathcal{H}}_{11} &= \left[\frac{\hbar^2}{m} \frac{1!1!}{3!} + V_0 \frac{3!2!}{6!} \right] = c_1^2 \left[\frac{\hbar^2}{6m} + V_0 \frac{1}{60} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{22} &= \int_0^1 \varphi_2(x) \hat{\mathcal{H}} [\varphi_2(x)] dx \\ &= \int_0^1 x^2(1-x)^2 \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_0 x \right] x^2(1-x)^2 dx \\ &= \int_0^1 x(1-x) \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2(x^2 - 2x^4 + x^6)}{dx^2} + V_0 x^3(1-x)^2 \right] dx \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \int_0^1 x^2 (1-x)^2 \left[\frac{\hbar^2}{m} (1 - 12x^2 + 15x^4) + V_0 x^2 (1-x) \right] dx \\
&= \left[\frac{\hbar^2}{m} \left[\int_0^1 x^2 (1-x)^2 dx - 12 \int_0^1 x^4 (1-x)^2 dx + 15 \int_0^1 x^6 (1-x)^2 dx \right] + V_0 \int_0^1 x^4 (1-x)^3 dx \right] \\
&= \left[\frac{\hbar^2}{m} \left[\frac{2!2!}{5!} - \frac{124!2!}{7!} + \frac{156!2!}{9!} \right] + \frac{V_0 4!3!}{8!} \right] \Rightarrow \hat{\mathcal{H}}_{22} = \left[\frac{\hbar^2}{m} \times 0.20 + 242.90 \times V_0 \right] \\
\hat{\mathcal{H}}_{12} &= \hat{\mathcal{H}}_{21} = \int_0^1 \varphi_1(x) \hat{\mathcal{H}}[\varphi_2(x)] dx = \int_0^1 \varphi_2(x) \hat{\mathcal{H}}[\varphi_1(x)] dx \\
&= \int_0^1 x(1-x) \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_0 x \right] x^2 (1-x)^2 dx \\
&= \int_0^1 x(1-x) \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2(x^2 - 2x^4 + x^6)}{dx^2} + V_0 x^3 (1-x)^2 \right] dx \\
&= \int_0^1 x(1-x) \left[\frac{\hbar^2}{m} (1 - 12x^2 + 15x^4) + V_0 x^3 (1-x)^2 \right] dx \\
&= \left[\frac{\hbar^2}{m} \left[\int_0^1 x(1-x) dx - 12 \int_0^1 x^3(1-x) dx + 15 \int_0^1 x^5(1-x) dx \right] + V_0 \int_0^1 x^4(1-x)^3 dx \right] \\
&\Rightarrow \hat{\mathcal{H}}_{12} = \hat{\mathcal{H}}_{21} = \left[\frac{V_0}{280m} - 0.01 \times \frac{\hbar^2}{m} \right]
\end{aligned}$$

Le déterminant (57) vaut :

$$(\hat{\mathcal{H}}_{11} - \tilde{E}) (\hat{\mathcal{H}}_{22} - \tilde{E}) - \hat{\mathcal{H}}_{12}^2 \tilde{E} = 0 \quad (59)$$

Après réarrangement nous obtenons :

$$\tilde{E}^2 - (\hat{\mathcal{H}}_{11} + \hat{\mathcal{H}}_{22}) \tilde{E} + \hat{\mathcal{H}}_{11} \hat{\mathcal{H}}_{22} - \hat{\mathcal{H}}_{12}^2 = 0 \quad (60)$$

En posant $\tilde{E} = x$, $A = 1$, $B = (\hat{\mathcal{H}}_{11} + \hat{\mathcal{H}}_{22})$ et $C = \hat{\mathcal{H}}_{11} \hat{\mathcal{H}}_{22} - \hat{\mathcal{H}}_{12}^2$, nous obtenons le polynôme de second ordre suivant : $Ax^2 - Bx + C = 0$. Le discriminant vaut $\Delta = B^2 - 4AC$. Si $\Delta > 0$ les racines valent : $x_1 = \frac{\sqrt{\Delta} - B}{2A}$ et $x_2 = \frac{-\sqrt{\Delta} - B}{2A}$. Ainsi,

$$\tilde{E}_1 = \frac{\sqrt{(\hat{\mathcal{H}}_{11} + \hat{\mathcal{H}}_{22})^2 - 4(\hat{\mathcal{H}}_{11} \hat{\mathcal{H}}_{22} - \hat{\mathcal{H}}_{12}^2)} + (\hat{\mathcal{H}}_{11} + \hat{\mathcal{H}}_{22})}{2} \quad (61)$$

$$\tilde{E}_2 = \frac{-\sqrt{(\hat{\mathcal{H}}_{11} + \hat{\mathcal{H}}_{22})^2 - 4(\hat{\mathcal{H}}_{11} \hat{\mathcal{H}}_{22} - \hat{\mathcal{H}}_{12}^2)} + (\hat{\mathcal{H}}_{11} + \hat{\mathcal{H}}_{22})}{2} \quad (62)$$

Rappelons,

$$\begin{aligned}
\hat{\mathcal{H}}_{11} &= \left[\frac{\hbar^2}{6m} + V_0 \frac{1}{60} \right] \\
\hat{\mathcal{H}}_{22} &= \left[\frac{\hbar^2}{m} \times 0.20 + 242.90 \times V_0 \right] \\
\hat{\mathcal{H}}_{12} = \hat{\mathcal{H}}_{21} &= \left[\frac{V_0}{280m} - 0.01 \times \frac{\hbar^2}{m} \right]
\end{aligned}$$

En adoptant le système des unités atomiques, posons $\hbar = m = 1$. Nous fixons aussi arbitrairement $V_0 = 1 \text{ Ryd}$. Ainsi $\hat{H}_{11} \simeq 0.18 [\text{Ry}]$, $\hat{H}_{22} \simeq 243 [\text{Ry}]$ et $\hat{H}_{12} = \hat{H}_{21} \simeq -0.01 [\text{Ry}]$. Ainsi l'énergie minimale est enregistrée pour la deuxième racine soit :

$$\tilde{E}_2 \simeq -4.31 [\text{Ry}] \quad (63)$$

En remplaçant cette valeur dans le système matriciel initial (voir le cours) :

$$\begin{pmatrix} \hat{H}_{11} - \tilde{E} \hat{O}_{11} & \hat{H}_{12} - \tilde{E} \hat{O}_{12} \\ \hat{H}_{21} - \tilde{E} \hat{O}_{21} & \hat{H}_{22} - \tilde{E} \hat{O}_{22} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (64)$$

Nous obtenons : $c_1 \simeq 0.002 c_2$. En tenant compte de la condition de normalisation $c_1^2 + c_2^2 = 1$, nous aurons $c_2 = 10 \Rightarrow c_1 = 0.02$ (les deux coefficients étant corrélés par la condition de normalisation) et la fonction d'essai prend la forme :

$$\tilde{\psi}(x) = 0.02 \underbrace{x(a-x)}_{\varphi_1} + 10 \underbrace{x^2(a-x)^2}_{\varphi_2} \quad (65)$$

3. Comparer le graphe de $\tilde{\psi}(x)$ à celui de la fonction d'onde exacte de la particule sur un segment dans son état fondamental :

Vous pouvez tracer le graphe de la fonction d'essai calculée Eq. (65) et le comparer à celui de la fonction d'onde exacte :

$$\psi_0(x, a = 1) = \sqrt{2} \sin(\pi x) \quad (66)$$

Le but de cette comparaison est de voir si la fonction d'essai calculée Eq. (65) reproduit correctement (degré d'adéquation des deux graphes) le comportement de l'électron π astreint à se mouvoir par délocalisation au sein d'une molécule conjuguée de longueur a .

4. L'analogie avec la particule dans une boîte unidimensionnelle est-elle justifiée ?

Afin de répondre à cette question vous pouvez comparer l'énergie variationnelle de l'état fondamental calculée $\tilde{E} \simeq -4.31 [\text{Ry}] \simeq -58.61 \text{ eV}$ à l'énergie de l'état fondamental exacte E_0 .

Problème 4

Estimer l'énergie variationnelle de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène en utilisant la fonction d'essai gaussienne suivante :

$$\psi_\alpha = e^{-\alpha r^2} \quad (67)$$

Le calcul doit être mené avec le système des unités atomiques et en se servant de la partie radiale du Laplacien exprimé en coordonnées sphériques. On donne :

$$\Delta_r = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right] \quad (68)$$

$$\int_0^{+\infty} x^{2n} e^{-\beta x^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 \cdots (2n-1)}{2^{n+1} \beta^n} \left[\frac{\pi}{\beta} \right]^{1/2} \quad (69)$$

et,

$$\int_0^{+\infty} x^{2n+1} e^{-\beta x^2} dx = \frac{n!}{2 \beta^{n+1}} \quad (70)$$

Unités atomiques,

$$1 Ry = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{m_e |e|^4}{2 \hbar^2} = 2 Har \rightarrow \text{unité de l'énergie}$$

$$\hbar = m_e = |e| = 1 \Rightarrow \frac{|e|^2}{4\pi\epsilon_0} = 1 \Rightarrow \frac{\hbar^2}{2 m_e} = 1/2$$

Écrivons d'abord l'hamiltonien de l'atome d'hydrogène soit :

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{t}_1 + \hat{t}_N + \hat{U}_{eN}$$

En appliquant l'approximation de Born-Oppenheimer, nous figeons le mouvement du noyau par rapport à celui de l'électron. Ceci se traduit par l'annulation de l'énergie cinétique du noyau et par conséquent nous prenons ce dernier comme origine du système des coordonnées sphériques :

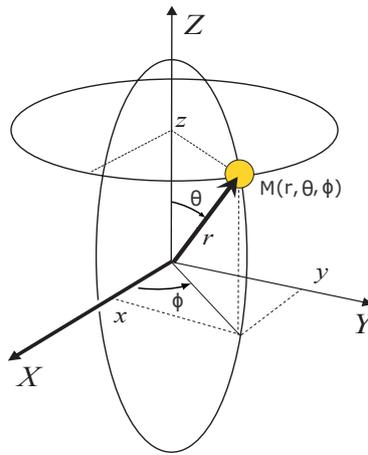


FIGURE 1 – Système des coordonnées sphériques. Le point M symbolise l'électron de l'atome d'hydrogène ou les ions hydrogénoïdes.

$$\hat{t}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_r^2, \quad \hat{t}_N = 0, \quad \hat{U}_{eN} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z|e|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_N|} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z|e|^2}{r}$$

En se servant des unités atomiques, l'hamiltonien du système prend la forme :

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\Delta_r^2}{2} - \frac{1}{r} = -\frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right] - \frac{1}{r} \quad \text{avec } Z = 1$$

Notons que la fonction d'essai ψ_α n'est pas forcément normalisée. Nous avons :

$$E_\alpha = \frac{\langle \psi_\alpha | \hat{\mathcal{H}} | \psi_\alpha \rangle}{\langle \psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle} = \frac{A(\alpha)}{B(\alpha)}$$

$$A(\alpha) = \int_{r=0}^{+\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} \psi_\alpha^* \hat{\mathcal{H}} [\psi_\alpha] dv \quad \text{avec } dv = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

$$\Rightarrow A(\alpha) = \underbrace{\int_0^{+\infty} \psi_\alpha^* \hat{\mathcal{H}} [\psi_\alpha] r^2 dr}_{I_1} \underbrace{\int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi}_{I_2} = I_1 \times I_2$$

$$I_2 = [-\cos \theta]_0^\pi \times [\phi]_0^{2\pi} = -[-1 - 1] \times 2\pi = 4\pi$$

Calculons désormais I_1 , soit :

$$I_1 = -\frac{1}{2} \int_0^{+\infty} e^{-\alpha r^2} \left\{ e^{-\alpha r^2} [4\alpha^2 r^4 - 6\alpha r^2] - \frac{e^{-\alpha r^2}}{r} \right\} r^2 dr$$

En appliquant les intégrales (69) et (70) il vient :

$$A(\alpha) = 2\pi \left[\frac{3}{8} \left[\frac{\pi}{2\alpha} \right]^{1/2} \right] - \frac{1}{4\alpha}$$

Il nous reste à calculer le dénominateur,

$$B(\alpha) = 4\pi \int_0^{\infty} r^2 e^{-2\alpha r^2} dr = \left[\frac{\pi}{2\alpha} \right]^{3/2}$$

Finalement, l'énergie variationnelle est déterminée selon :

$$\begin{aligned} E_\alpha &= \frac{A(\alpha)}{B(\alpha)} = \sqrt{\pi} \sqrt{2\alpha} - 2^{3/2} \sqrt{\alpha} \\ \Rightarrow E_\alpha &= \sqrt{2\pi} \alpha - 2^{3/2} \sqrt{\alpha} \quad [Ryd] \end{aligned} \quad (71)$$

Calculons maintenant le point stationnaire de la fonction E_α , nous obtenons :

$$\begin{aligned} \frac{dE_\alpha}{d\alpha}(\alpha = \alpha_0) &= 0 \Leftrightarrow \sqrt{2\pi} - \frac{2^{3/2}}{2\sqrt{\alpha_0}} = 0 \\ \Rightarrow \alpha_0 &= \frac{1}{\pi} \end{aligned} \quad (72)$$

Injectons (72) dans (71) il vient :

$$E_{\alpha_0} = \frac{\sqrt{2} - 2^{3/2}}{\sqrt{\pi}} = -0.802 [Ryd] \times 13.60 \approx -11.00 [eV] \quad (73)$$

Ainsi, la fonction d'essai s'écrira :

$$\psi_{\alpha_0} = e^{-\alpha_0 r^2} = e^{-r^2/\pi} \quad (74)$$

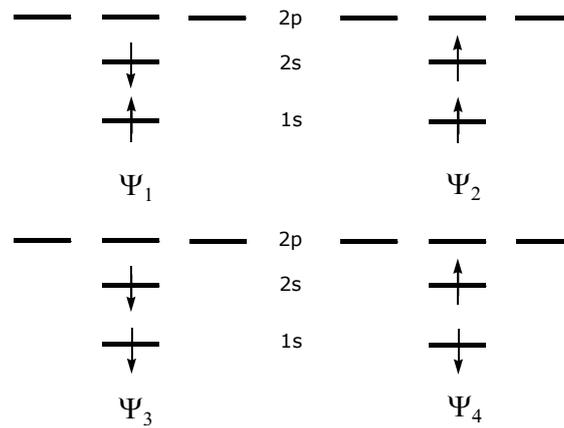
Par ailleurs, l'énergie exacte de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène vaut $E_n = -\frac{13.60}{n^2} [eV]$. Pour $n = 1 \Rightarrow E_n = -13.60 [eV]$. En comparant cette valeur à celle obtenue pour $E_{\alpha_0} = -11.00 [eV]$, soit :

$$\frac{|E_0 - E_{\alpha_0}|}{E_0} \simeq 13\%$$

Cette incertitude est raisonnable tenant compte des erreurs d'arrondi et le fait que l'orbitale atomique de l'atome d'hydrogène s'écrit plutôt pour sa partie radiale : $\psi(r) \simeq e^{-\alpha r}$.

Problème 5

1. Monter que l'écriture d'une fonction d'onde selon le déterminant de Slater vérifie la propriété d'antisymétrie et par conséquent le *principe de Pauli*.
2. Écrire et développer le déterminant de Slater de l'état fondamental pour l'atome de Hélio en tenant compte des configurations électroniques du premier état excité de l'atome en question.
3. Écrire et développer le déterminant de Slater de l'état fondamental pour l'atome de Lithium.



4. Écrire le déterminant de Slater de l'état fondamental pour l'atome de carbone. Si vous développez ce déterminant, combien de termes aura la combinaison linéaire des fonctions d'onde ?

1. Montrer que l'écriture d'une fonction d'onde selon le déterminant de Slater vérifie la propriété d'antisymétrie et par conséquent le principe de Pauli.

Dans le modèle des électrons indépendants, la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit des spin-orbitales. C'est le produit de Hartree :

$$\Psi(r) = \prod_{i=1}^N \phi_i(r) \quad (75)$$

Toutefois cette approximation s'est révélée incohérente ou incompatible avec le principe de Pauli¹, selon lequel une fonction d'onde doit être antisymétrique par rapport à l'échange de spin entre deux électrons. Cette incompatibilité est levée par l'écriture de la fonction d'onde totale du système étudié comme un déterminant de Slater. Selon ce dernier, la fonction d'onde² d'un système à deux électrons (1) et (2) $\uparrow\downarrow$ (ou $\downarrow\uparrow$) s'écrit selon le déterminant suivant :

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) \end{vmatrix} \Rightarrow \Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_2(1)\phi_1(2)] \quad (76)$$

Avec ϕ_i est une spin-orbitale³, c'est le produit d'une fonction spatiale (orbitale) par une fonction de spin :

$$\phi_i = \underbrace{\varphi_i}_{\text{fonction spatiale}} \times \underbrace{\sigma_i}_{\text{fonction de spin}} \quad \text{avec} \quad \sigma_1 = \alpha (\uparrow) \quad \sigma_2 = \beta (\downarrow) \quad (77)$$

Ce qui donne pour notre système à deux électrons les deux spin-orbitales $\phi_1 = \varphi_1 \times \alpha$ et $\phi_2 = \varphi_1 \times \beta$. L'orbitale spatiale φ_1 est une orbitale atomique de type $|1s\rangle$, ou $|2s\rangle$, ou

1. Chaque électron d'un atome à plusieurs électrons doit être décrit par une spin-orbitale différente
2. Selon la théorie quantique, on ne peut associer une trajectoire à un électron dans un atome. On définit plutôt une fonction d'onde qui est une fonction des coordonnées de la particule en question. Le carré de cette fonction d'onde représente la probabilité de présence de la particule en tout point de l'espace.
3. Une orbitale est une fonction d'onde mono-électronique, sa connaissance permet de déterminer l'énergie et la probabilité de présence de l'électron qui l'occupe. Une orbitale moléculaire est délocalisée spatialement sur l'ensemble de la molécule.

$|2p\rangle \dots$ etc. Le déterminant de Slater est réécrit selon :

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) \alpha(1) & \varphi_1(2) \alpha(2) \\ \varphi_1(1) \beta(1) & \varphi_1(2) \beta(2) \end{vmatrix} \quad (78)$$

$$\Rightarrow \Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1) \alpha(1) \varphi_1(2) \beta(2) - \varphi_1(1) \beta(1) \varphi_1(2) \alpha(2)] \quad (79)$$

Réécrivons le même déterminant en permutant les deux électrons, nous obtenons :

$$\Psi(2, 1) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(2) \alpha(2) & \varphi_1(1) \alpha(1) \\ \varphi_1(2) \beta(2) & \varphi_1(1) \beta(1) \end{vmatrix} \quad (80)$$

$$\Rightarrow \Psi(2, 1) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(2) \alpha(2) \varphi_1(1) \beta(1) - \varphi_1(2) \beta(2) \varphi_1(1) \alpha(1)] \quad (81)$$

En comparant les équations (79) et (81) il vient :

$$\Psi(1, 2) = -\Psi(2, 1) \quad (82)$$

Nous remarquons qu'en permettant les deux électrons, la fonction d'onde totale change de signe, par conséquent la fonction d'onde Ψ est antisymétrique et donc le principe de Pauli est respecté. Regardons maintenant que se passera-t-il si deux spin-orbitales sont occupées avec deux électrons de même spin soit avec la configuration électronique $\uparrow\uparrow$ ou bien $\downarrow\downarrow$. La fonction d'onde du système s'écrit :

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) \alpha(1) & \varphi_1(2) \alpha(2) \\ \varphi_1(1) \alpha(1) & \varphi_1(2) \alpha(2) \end{vmatrix} \quad (83)$$

$$\Rightarrow \Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1) \alpha(1) \varphi_1(2) \alpha(2) - \varphi_1(1) \alpha(1) \varphi_1(2) \alpha(2)] = 0 \quad (84)$$

$$\Rightarrow \text{la densité de probabilité de présence } \int_v |\Psi(1, 2)|^2 dv = 0 \quad (85)$$

Cela signifie que les configurations électroniques $\uparrow\uparrow$ et $\downarrow\downarrow$ sont interdites. Autrement dit les deux électrons (fermions) ne peuvent avoir le même état quantique, c'est-à-dire avoir les mêmes valeurs des quatre nombres quantiques. Ce principe impose par exemple que deux électrons de valence de deux atomes peuvent former une liaison chimique et limite aussi le nombre d'électron par couche électronique.

2. Écrire et développer le déterminant de Slater de l'état fondamental pour l'atome de Hélium. Écrire le déterminant de Slater pour chaque configuration électronique du premier état excité de l'atome en question.

Le déterminant de Slater pour la fonction d'onde à deux électrons de l'hélium s'écrit :

$$|\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s}(1)\alpha(1) & \varphi_{1s}(1)\beta(1) \\ \varphi_{1s}(2)\alpha(2) & \varphi_{1s}(2)\beta(2) \end{vmatrix} \quad (86)$$

Le déterminant est écrit de telle sorte que la coordonnée de l'électron change en passant d'une ligne à l'autre, et la spin-orbitale change en passant d'une colonne à l'autre. Comme les électrons sont des particules indiscernables, nous ne pouvons pas visualiser des électrons spécifiques affectés à des orbitales de spin spécifiques. Nous construisons plutôt des fonctions qui permettent de disperser la distribution de probabilité de chaque électron sur chaque spin-orbitale. La densité de charge totale décrite par une spin-orbitale ne peut

pas dépasser la charge d'un seul électron, et chaque électron du système contribue à une partie de cette densité de charge. Par ailleurs, les déterminants de Slater des quatre configurations électroniques de l'état excité sont :

$$|\Psi_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s}(1)\alpha(1) & \varphi_{2s}(1)\beta(1) \\ \varphi_{1s}(2)\alpha(2) & \varphi_{2s}(2)\beta(2) \end{vmatrix} \quad (87)$$

$$\Rightarrow |\Psi_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{1s}(1)\alpha(1)\varphi_{2s}(2)\beta(2) - \varphi_{2s}(1)\beta(1)\varphi_{1s}(2)\alpha(2)] \quad (88)$$

$$\Rightarrow |\Psi_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\rangle = \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{1s}(1)\varphi_{2s}(2) + \varphi_{2s}(1)\varphi_{1s}(2)]}_{\text{fonction spatiale}} \underbrace{[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]}_{\text{fonction de spin}} \quad (89)$$

$$|\Psi_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s}(1)\alpha(1) & \varphi_{2s}(1)\alpha(1) \\ \varphi_{1s}(2)\alpha(2) & \varphi_{2s}(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \quad (90)$$

$$|\Psi_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s}(1)\beta(1) & \varphi_{2s}(1)\beta(1) \\ \varphi_{1s}(2)\beta(2) & \varphi_{2s}(2)\beta(2) \end{vmatrix} \quad (91)$$

$$|\Psi_4(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s}(1)\beta(1) & \varphi_{2s}(1)\alpha(1) \\ \varphi_{1s}(2)\beta(2) & \varphi_{2s}(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \quad (92)$$

3. Écrire et développer le déterminant de Slater de l'état fondamental pour l'atome de Lithium.

$$\psi(1, 2, 3) = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s}\alpha(1) & \varphi_{1s}\beta(1) & \varphi_{2s}\alpha(1) \\ \varphi_{1s}\alpha(2) & \varphi_{1s}\beta(2) & \varphi_{2s}\alpha(2) \\ \varphi_{1s}\alpha(3) & \varphi_{1s}\beta(3) & \varphi_{2s}\alpha(3) \end{vmatrix} \quad (93)$$

$$\Rightarrow \psi(1, 2, 3) = \frac{1}{\sqrt{6}} [\varphi_{1s}\alpha(1)\varphi_{1s}\beta(2)\varphi_{2s}\alpha(3) - \varphi_{1s}\alpha(1)\varphi_{1s}\beta(3)\varphi_{2s}\alpha(2) + \varphi_{1s}\alpha(3)\varphi_{1s}\beta(1)\varphi_{2s}\alpha(2) - \varphi_{1s}\alpha(3)\varphi_{1s}\beta(2)\varphi_{2s}\alpha(1) + \varphi_{1s}\alpha(2)\varphi_{1s}\beta(3)\varphi_{2s}\alpha(3)] \quad (94)$$

4. Écrire le déterminant de Slater de l'état fondamental pour l'atome de carbone. Si vous développez ce déterminant, combien de termes aura la combinaison linéaire des fonctions d'onde ?.

Le carbone a six électrons qui occupent les orbitales $|1s\rangle$, $|2s\rangle$ et $|2p\rangle$. Chaque ligne du déterminant représente un électron différent et chaque colonne une spin-orbitale unique où l'électron pourrait se trouver. Il y a six lignes, une pour chaque électron, et six colonnes, avec les deux orbitales p possibles toutes deux alpha (spin up) dans le déterminant. Il y a deux colonnes pour chaque orbitales s afin de tenir compte des possibilités de spin alpha et bêta. Il y a deux orbitales p différentes parce que les électrons à l'état fondamental se trouveront dans des orbitales p différentes et les deux avec un spin-up (vers le haut).

$$\Psi = \frac{1}{720} \begin{vmatrix} \varphi_{1s}(1)\alpha(1) & \varphi_{1s}(1)\beta(1) & \varphi_{2s}(1)\alpha(1) & \varphi_{2s}(1)\beta(1) & \varphi_{2px}(1)\alpha(1) & \varphi_{2py}(1)\alpha(1) \\ \varphi_{1s}(2)\alpha(2) & \varphi_{1s}(2)\beta(2) & \varphi_{2s}(2)\alpha(2) & \varphi_{2s}(2)\beta(2) & \varphi_{2px}(2)\alpha(2) & \varphi_{2py}(2)\alpha(2) \\ \varphi_{1s}(3)\alpha(3) & \varphi_{1s}(3)\beta(3) & \varphi_{2s}(3)\alpha(3) & \varphi_{2s}(3)\beta(3) & \varphi_{2px}(3)\alpha(3) & \varphi_{2py}(3)\alpha(3) \\ \varphi_{1s}(4)\alpha(4) & \varphi_{1s}(4)\beta(4) & \varphi_{2s}(4)\alpha(4) & \varphi_{2s}(4)\beta(4) & \varphi_{2px}(4)\alpha(4) & \varphi_{2py}(4)\alpha(4) \\ \varphi_{1s}(5)\alpha(5) & \varphi_{1s}(5)\beta(5) & \varphi_{2s}(5)\alpha(5) & \varphi_{2s}(5)\beta(5) & \varphi_{2px}(5)\alpha(5) & \varphi_{2py}(5)\alpha(5) \\ \varphi_{1s}(6)\alpha(6) & \varphi_{1s}(6)\beta(6) & \varphi_{2s}(6)\alpha(6) & \varphi_{2s}(6)\beta(6) & \varphi_{2px}(6)\alpha(6) & \varphi_{2py}(6)\alpha(6) \end{vmatrix}$$

Le développement de ce déterminant aboutirait à une combinaison linéaire de fonctions contenant $6! = 720$ termes.

Problème 6

L'orbitale moléculaire d'une molécule diatomiques est donnée par :

$$\psi_{AB} = 0.85 \varphi_A + 0.28 \varphi_B \quad (95)$$

Où φ_A et φ_B sont les orbitales atomiques mono-électroniques centrées respectivement sur les atomes A et B . En outre, les orbitales atomiques sont normées. *Nous rappelons qu'une orbitale atomique est une fonction mathématique, solution de l'équation de Schrödinger, décrivant le comportement ondulatoire d'un électron d'un atome isolé.*

1. Les orbitales atomiques φ_A et φ_B sont-elles dégénérées ?
2. Calculer l'intégrale de recouvrement \hat{O}_{AB} (encore notée \hat{S}_{AB}). Commenter.
3. Exprimer la valeur attendue de l'hamiltonien $\langle \hat{H}_{AB} \rangle$ (ou simplement l'énergie de l'orbitale moléculaire) écrit dans la base des orbitales atomiques $\{\varphi_A, \varphi_B\}$ en fonction des énergies atomiques et de l'intégrale de recouvrement. Commenter.

1. *Les orbitales atomiques φ_A et φ_B sont-elles dégénérées ?*

Les deux coefficients correspondant aux deux orbitales atomiques étant différents, cela nous renseigne que les orbitales φ_A et φ_B ne sont pas dégénérées.

2. *Calculer l'intégrale de recouvrement \hat{O}_{AB} (encore notée \hat{S}_{AB}). Commenter.*

A partir de la condition de normalisation nous avons :

$$\langle \psi_{AB} | \psi_{AB} \rangle = 1 \quad (96)$$

Posons $c_A = 0.85$, $c_B = 0.28$ et injectons (95) dans (96) il vient :

$$\langle c_A \varphi_A + c_B \varphi_B | c_A \varphi_A + c_B \varphi_B \rangle = 1 \quad (97)$$

En distribuant terme par terme :

$$c_A^2 \underbrace{\langle \varphi_A | \varphi_A \rangle}_{=1} + c_B^2 \underbrace{\langle \varphi_B | \varphi_B \rangle}_{=1} + 2 c_A c_B \underbrace{\langle \varphi_A | \varphi_B \rangle}_{\hat{O}_{AB}} = 1 \quad (98)$$

$$\Rightarrow \hat{O}_{AB} = \frac{1 - [c_A^2 + c_B^2]}{2 c_A c_B} = \frac{1 - [0.85^2 + 0.28^2]}{2 \times 0.85 \times 0.25} \Rightarrow \hat{O}_{AB} = 0.4255 \quad (99)$$

Soit un recouvrement des deux orbitales atomiques de 42.55%. L'intégrale $\hat{O}_{AB} \neq 0$ signifie que les deux orbitales atomiques ne sont pas orthogonales, d'où le recouvrement. En outre, la contribution de chacun des atomes à la construction de l'orbitale moléculaire ψ_{AB} (donc la liaison chimique formée) est différente. L'atome A contribue à hauteur de $\frac{0.85}{0.85 + 0.28} \simeq 75\%$ et l'atome B contribue à hauteur de $\frac{0.28}{0.85 + 0.28} \simeq 25\%$. Soit environ trois fois plus pour l'atome A .

