

École de Chimie, Polymères et Matériaux de Strasbourg

Année scolaire 2017-2018 – Second semestre

Travaux dirigés de mécanique quantique

Emmanuel Fromager et Étienne Gindensperger

Applications du principe variationnel et de la condition de stationnarité

1. Atome d'hydrogène

L'équation de Schrödinger indépendante du temps s'écrit comme suit pour l'atome d'hydrogène :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \Psi(\mathbf{r}) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r}), \quad (1)$$

où m_e est la masse de l'électron, $\mathbf{r} \equiv (x, y, z)$, $\nabla_{\mathbf{r}}^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$ et $r = |\mathbf{r}|$. On travaillera dans la suite en algèbre réelle. On suppose que la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r})$ est normée soit $\int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} \Psi^2(\mathbf{r}) = 1$.

a) On pose

$$\tilde{\mathbf{r}} = \mathbf{r}/a_0, \quad \tilde{E} = \frac{E}{2E_1}, \quad \text{et} \quad \tilde{\Psi}(\tilde{\mathbf{r}}) = a_0^{3/2} \Psi(a_0 \tilde{\mathbf{r}}),$$

où $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \approx 0.529 \text{ \AA}$ est le rayon de Bohr et $E_1 = \frac{m_e e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \approx 13.6 \text{ eV}$ est l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène. Donner les unités, dans le système international, de E , \mathbf{r} , $\Psi(\mathbf{r})$, \tilde{E} , $\tilde{\mathbf{r}}$ et $\tilde{\Psi}(\tilde{\mathbf{r}})$.

b) Montrer que la fonction d'onde $\tilde{\Psi}(\tilde{\mathbf{r}})$ est normée au sens des unités atomiques, c'est-à-dire

$$\int_{\mathbb{R}^3} d\tilde{\mathbf{r}} \tilde{\Psi}^2(\tilde{\mathbf{r}}) = 1.$$

c) Montrer que $2E_1 = \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}$.

d) En remplaçant $\Psi(\mathbf{r})$ par $a_0^{-3/2} \tilde{\Psi}(\mathbf{r}/a_0)$ dans l'Eq. (1), montrer, en utilisant la question c), que

$$-\frac{1}{2} \nabla_{\tilde{\mathbf{r}}}^2 \tilde{\Psi}(\tilde{\mathbf{r}}) - \frac{1}{\tilde{r}} \tilde{\Psi}(\tilde{\mathbf{r}}) = \tilde{E} \tilde{\Psi}(\tilde{\mathbf{r}}).$$

Dans la suite on travaillera avec ce nouveau système d'unités dit "atomique" et **on enlèvera le symbole "tilde"**. Comment s'écrit l'hamiltonien \hat{H} dans ce cas ?

e) On s'intéresse désormais à l'état fondamental de l'atome d'hydrogène dont on sait qu'il est décrit par une fonction d'onde à symétrie sphérique $\Psi(\mathbf{r}) = \Psi(r)$. On rappelle que, dans ce cas, $\nabla_{\mathbf{r}}^2 \Psi(\mathbf{r}) = \nabla_{\mathbf{r}}^2 \Psi(r) = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r \Psi(r))$. Expliquer pourquoi la solution exacte doit satisfaire la condition dite de "cusp nucléaire"

$$\left. \frac{d\Psi(r)}{dr} \right|_{r=0} = -\Psi(0).$$

f) Soit la fonction d'onde d'essai $\Psi_\alpha(\mathbf{r}) = e^{-\alpha r}$ où α est un nombre réel strictement positif que nous utiliserons comme paramètre variationnel. Cette fonction vérifie-t-elle la condition de cusp nucléaire ? Déterminer la valeur de α optimale d'après le principe variationnel. La solution obtenue est-elle exacte ? Quelle est l'énergie associée (en unités atomiques) ? On utilisera les formules de l'appendice pour répondre à ces questions.

g) Reprendre la question f) en utilisant cette fois-ci une fonction d'onde d'essai de type gaussienne $\Psi_\alpha(\mathbf{r}) = e^{-\alpha r^2}$.

Appendice : formules d'intégrales pour $\alpha > 0$.

$$\int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} e^{-2\alpha r} = \frac{\pi}{\alpha^3}, \quad \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} \frac{e^{-2\alpha r}}{r} = \frac{\pi}{\alpha^2},$$

$$\int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} e^{-2\alpha r^2} = \left(\frac{\pi}{2\alpha}\right)^{3/2}, \quad \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} r^2 e^{-2\alpha r^2} = \frac{3\pi}{8\alpha^2} \left(\frac{\pi}{2\alpha}\right)^{1/2}, \quad \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} \frac{e^{-2\alpha r^2}}{r} = \frac{\pi}{\alpha}.$$

2. Méthode des variations et déterminant séculaire

On considère un sous-espace \mathcal{E}_M de l'espace des états quantiques complet sur lequel agit l'opérateur hamiltonien \hat{H} . L'indice M fait référence à la dimension (finie) de ce sous-espace et $\{|\Phi_I\rangle\}_{I=1,2,\dots,M}$ est une base de \mathcal{E}_M qui n'est pas nécessairement orthonormée. Soient $S_{IJ} = \langle \Phi_I | \Phi_J \rangle$ et $H_{IJ} = \langle \Phi_I | \hat{H} | \Phi_J \rangle$, avec $I, J = 1, 2, \dots, M$, les éléments des matrices de recouvrement et hamiltonienne, respectivement.

a) Soit $|\Psi(\tilde{\mathbf{C}})\rangle = \sum_{I=1}^M \tilde{C}_I |\Phi_I\rangle$ un état quantique d'essai dans \mathcal{E}_M où le vecteur colonne $\tilde{\mathbf{C}} = \begin{bmatrix} \tilde{C}_1 \\ \tilde{C}_2 \\ \vdots \\ \tilde{C}_M \end{bmatrix}$

est utilisé comme paramètre variationnel. Montrer que la valeur moyenne de l'énergie calculée pour $|\Psi(\tilde{\mathbf{C}})\rangle$ s'écrit

$$E(\tilde{\mathbf{C}}) = \frac{\tilde{\mathbf{C}}^T H \tilde{\mathbf{C}}}{\tilde{\mathbf{C}}^T S \tilde{\mathbf{C}}}.$$

b) Déterminer le vecteur $\frac{\partial \tilde{\mathbf{C}}}{\partial \tilde{C}_J}$ où $J = 1, \dots, M$. En déduire que

$$\frac{\partial \tilde{\mathbf{C}}^T H \tilde{\mathbf{C}}}{\partial \tilde{C}_J} = 2(H\tilde{\mathbf{C}})_J \quad \text{et} \quad \frac{\partial \tilde{\mathbf{C}}^T S \tilde{\mathbf{C}}}{\partial \tilde{C}_J} = 2(S\tilde{\mathbf{C}})_J,$$

où $(\dots)_J$ désigne la $J^{\text{ème}}$ composante du vecteur colonne considéré.

c) Déduire de la condition de stationnarité et de la question b) l'équation suivante qui conduit à la nullité du déterminant séculaire :

$$H\tilde{\mathbf{C}} = E(\tilde{\mathbf{C}})S\tilde{\mathbf{C}}.$$

Construction des orbitales moléculaires π du benzène, approximation de Hückel.

Dans ce TD, nous étudions les orbitales moléculaires (OMs) π du benzène dans le cadre de l'approximation de Hückel. Le benzène appartient au groupe de symétrie D_{6h} . Pour simplifier le calcul, nous utiliserons le sous-groupe ponctuel D_6 qui suffit à trouver les OMs π de cette molécule. On choisit l'axe des z perpendiculaire au plan de la molécule.

1. Symétries et orbitales moléculaires

- Placer sur une figure représentant la molécule de benzène, les éléments de symétrie du groupe D_6 (**Aide** : Les axes C' et C'' sont dans le plan de la molécule, C' passe par des atomes de carbone, C'' n'y passe pas). On notera les orbitales atomiques (OAs) $2p_z$ de chacun des 6 atomes de carbone p_1, p_2, \dots, p_6 . Donner la table de caractère de la représentation Γ ayant pour base ces OAs, c'est-à-dire calculer les caractères de cette représentation pour chaque opération de symétrie du groupe D_6 .
- Réduire cette représentation en représentations irréductibles (RIs) et donner les orbitales de symétrie qui forment une base de ces RIs. Ces orbitales de symétrie sont en réalité les OMs π recherchées de la molécule de benzène.

2. Calcul des énergies orbitales par la méthode de Hückel

- En utilisant les approximations de la méthode de Hückel, calculer les énergies des OMs trouvées dans la partie 1. Tracer le diagramme d'énergie des orbitales π du benzène et donner la configuration électronique de ce dernier dans l'état fondamental.
- On appelle énergie de résonance d'une molécule ayant un système π délocalisé la différence entre l'énergie totale du système π de cette molécule et la somme des énergies des liaisons π considérées comme indépendantes (c'est-à-dire localisées sur deux atomes de carbone comme indiqué dans la structure de Lewis de la molécule). Calculer l'énergie de résonance du benzène.

Table de caractères du groupe ponctuel D_6

	E	$2C_6(z)$	$2C_3(z)$	$C_2(z)$	$3C'_2$	$3C''_2$
A_1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	1	-1	-1	1
E_1	2	1	-1	-2	0	0
E_2	2	-1	-1	2	0	0

Orbitales moléculaires de N_2 : calcul des énergies par Hartree-Fock.

Dans ce TD, nous étudions la liaison dans la molécule N_2 dans le cadre de l'approximation de Hartree-Fock. La longueur de la liaison est fixée à sa valeur d'équilibre expérimentale, soit 1,097 Å. L'axe z est défini suivant l'axe de la molécule. Soient N_A (0;0;-0,5485 Å) et N_B (0;0;+0,5485 Å) les deux atomes d'azote. Les orbitales atomiques $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$ centrées sur N_A sont notées $1s_A$, $2s_A$, $2p_{xA}$, $2p_{yA}$ et $2p_{zA}$. Des notations similaires sont utilisées pour N_B . Pour chaque atome d'azote, les lobes positifs des orbitales $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$ sont choisis tels qu'ils pointent respectivement dans la même direction que les axes x , y et z . Finalement, nous supposons que les intégrales de recouvrement entre les orbitales atomiques sont nulles.

1. Symétrie et orbitales moléculaires

- En utilisant le groupe de symétrie D_{2h} , écrire la table de caractères pour les représentations réductibles $\Gamma_1(1s_A, 1s_B)$, $\Gamma_2(2s_A, 2s_B)$, $\Gamma_{2x}(2p_{xA}, 2p_{xB})$, $\Gamma_{2y}(2p_{yA}, 2p_{yB})$ et $\Gamma_{2z}(2p_{zA}, 2p_{zB})$. Donner leur décomposition en représentations irréductibles. (**Aide:** Utiliser la table de caractères donnée dans la feuille de calcul DALTON ci-jointe).
- Donner les orbitales de symétries, bases des représentations irréductibles, les dessiner et indiquer si elles sont liantes ou antiliantes.

2. Orbitales moléculaires Hartree-Fock et diagramme d'énergie

La feuille de calcul Hartree-Fock de la molécule N_2 (à la distance d'équilibre expérimentale) obtenue à l'aide du programme de chimie quantique DALTON (voir <http://www.daltonprogram.org/>) est donnée ci-joint. Elle sera analysée ici en utilisant les résultats de la partie 1.

- Quelles sont les noms et les énergies des orbitales moléculaires Hartree-Fock calculées par DALTON ? Ecrire ces orbitales dans la base des orbitales atomiques et indiquer, en utilisant la question 1.b, si elles sont liantes ou antiliantes.
- Ordonner les orbitales moléculaires par énergie croissante et placer ces orbitales dans un diagramme d'énergie.
- Indiquer les orbitales moléculaires occupées à l'état fondamental et donner la configuration électronique correspondante.
- Déduire des questions 2.a et 2.c, l'ordre de liaison de la molécule de diazote.

3. Analyse du calcul Hartree-Fock

Dans le calcul Hartree-Fock, les énergies ε_i des orbitales moléculaires φ_i sont obtenues en diagonalisant l'opérateur de Fock \hat{f} qui dépend de toutes les orbitales moléculaires occupées :

$$\hat{f}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i.$$

Une telle diagonalisation peut être significativement simplifiée en utilisant les symétries. En effet, le terme de couplage $\langle \psi^{\Gamma_i} | \hat{f} | \psi^{\Gamma_j} \rangle$ entre deux orbitales ψ^{Γ_i} et ψ^{Γ_j} appartenant à des représentations irréductibles différentes Γ_i et Γ_j est égal à zéro.

- a) En utilisant les questions 1.a et 2.a, expliquer pourquoi la représentation matricielle de l'opérateur de Fock dans la base des orbitales de symétries $\frac{1}{\sqrt{2}}(1s_A + 1s_B)$, $\frac{1}{\sqrt{2}}(2s_A + 2s_B)$, $\frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{zA} - 2p_{zB})$, $\frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{xA} + 2p_{xB})$, $\frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{yA} + 2p_{yB})$, $\frac{1}{\sqrt{2}}(1s_A - 1s_B)$, $\frac{1}{\sqrt{2}}(2s_A - 2s_B)$, $\frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{zA} + 2p_{zB})$, $\frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{xA} - 2p_{xB})$, $\frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{yA} - 2p_{yB})$, s'écrit de la façon suivante :

$$[\hat{f}] = \begin{pmatrix} \varepsilon_{1\sigma_g} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{g1} & \beta_g & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta_g & \alpha_{g2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{1\pi_{ux}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{1\pi_{uy}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{1\sigma_u} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha_{u1} & \beta_u & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_u & \alpha_{u2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{1\pi_{gx}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{1\pi_{gy}} \end{pmatrix}$$

- b) Quelles sont les valeurs numériques de $\varepsilon_{1\sigma_g}$, $\varepsilon_{1\pi_{ux}}$, $\varepsilon_{1\pi_{uy}}$, $\varepsilon_{1\sigma_u}$, $\varepsilon_{1\pi_{gx}}$ et $\varepsilon_{1\pi_{gy}}$?
- c) En pratique, les éléments matriciels α_{g1} , α_{g2} , β_g , α_{u1} , α_{u2} , et β_u sont calculés analytiquement, codés dans un logiciel de calcul tel que DALTON, et utilisés lors du calcul Hartree-Fock. Expliquer alors comment les énergies des orbitales moléculaires $2\sigma_g$, $3\sigma_g$, $2\sigma_u$ et $3\sigma_u$ peuvent être calculées.
- d) Calculer la somme des énergies des orbitales moléculaires occupées. Est-elle égale à l'énergie électronique de Hartree-Fock ? Commenter.

 ***** DALTON - An electronic structure program *****

This is output from DALTON (Release 2.0 rev. 0, Mar. 2005)

NOTE:

This is an experimental code for the evaluation of molecular properties using (MC)SCF and CC wave functions. The authors accept no responsibility for the performance of the code or for the correctness of the results.

The code (in whole or part) is provided under a licence and is not to be reproduced for further distribution without the written permission of the authors or their representatives.

See the home page "<http://www.kjemi.uio.no/software/dalton>" for further information.

If results obtained with this code are published, an appropriate citation would be:

"Dalton, a molecular electronic structure program, Release 2.0 (2005), see <http://www.kjemi.uio.no/software/dalton/dalton.html>"

Date and time (Linux) : Mon Apr 12 17:20:10 2010
 Host name : dhcp-35-88.u-strasbg.fr

* Work memory size : 128000000 = 976.56 megabytes.

 ***** Output from DALTON general input processing *****

Point group: D2h

* Character table

	I	E	C2z	C2y	C2x	i	Oxy	Oxz	Oyz
Ag		1	1	1	1	1	1	1	1
B3u		1	-1	-1	1	-1	1	1	-1
B2u		1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
B1g		1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
B1u		1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
B2g		1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
B3g		1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
Au		1	1	1	1	-1	-1	-1	-1

Bond distances (Angstrom):

	atom 1	atom 2	distance
bond distance:	NA	NB	1.097000

>>>> DIIS optimization of Hartree-Fock <<<<<

Iter	Total energy	Error norm	Delta(E)	DIIS dim.
1	-108.546662473	2.88141E+00	-1.09E+02	1
2	-108.696196368	2.62974E-01	-1.50E-01	2
3	-108.701912831	4.98287E-02	-5.72E-03	2
4	-108.702147036	3.92662E-03	-2.34E-04	2
5	-108.702148274	6.25838E-05	-1.24E-06	2
6	-108.702148274	6.16148E-06	-1.86E-10	2
7	-108.702148274	7.04908E-07	-3.44E-12	2

DIIS converged in 7 iterations !

*** SCF orbital energy analysis ***

Number of electrons : 14
 Orbital occupations : 3 1 1 0 2 0 0 0

Symmetry / Hartree-Fock molecular orbital energies

```

Ag      1sigma_g: -15.95311045, 2sigma_g: -1.62504091, 3sigma_g: -0.69619664
B3u     1pi_ux:  -0.71710004
B2u     1pi_uy:  -0.71710004
B1u     1sigma_u: -15.94990521, 2sigma_u: -0.86883564, 3sigma_u: 0.82135215
B2g     1pi_gx:  0.07773977
B3g     1pi_gy:  0.07773977

E(LUMO) :    0.07773977 au (symmetry 6)
- E(HOMO) :  -0.69619664 au (symmetry 1)
-----
gap      :    0.77393641 au
    
```

>>> FINAL RESULTS FROM SIRIUS <<<

```

Spin multiplicity:      1
Total charge of molecule: 0

Final Hartree-Fock energy:      -108.702148273850
Nuclear repulsion:             23.636903561258
Electronic Hartree-Fock energy: -132.339051835108
    
```

Molecular orbitals (M.Os) written in the basis of the atomic orbitals (A.Os)

```

-----
A.Os      / M.Os      1sigma_g  1sigma_u  2sigma_g  2sigma_u  1pi_ux  1pi_uy  3sigma_g
NA: 1s                0.7068   -0.7076   0.0000   0.0000   0.0000   0.0000   0.0000
NA: 2s                0.0000   0.0000   0.4483  -0.7037   0.0000   0.0000   0.4407
NA: 2px               0.0000   0.0000   0.0000   0.0000   0.0131   0.0000   0.0000
NA: 2py               0.0000   0.0000   0.0000   0.0000   0.0000   0.0131   0.0000
NA: 2pz               0.0000   0.0000  -0.2775  -0.2617   0.0000   0.0000   0.6440
NB: 1s                0.7068   0.7076   0.0000   0.0000   0.0000   0.0000   0.0000
NB: 2s                0.0000   0.0000   0.4483   0.7037   0.0000   0.0000   0.4407
NB: 2px               0.0000   0.0000   0.0000   0.0000   0.0131   0.0000   0.0000
NB: 2py               0.0000   0.0000   0.0000   0.0000   0.0000   0.0131   0.0000
NB: 2pz               0.0000   0.0000   0.2775  -0.2617   0.0000   0.0000  -0.6440

A.Os      / M.Os      1pi_gx   1pi_gy   3sigma_u
NA: 1s                0.0000   0.0000   0.0000
NA: 2s                0.0000   0.0000   1.2248
NA: 2px              -0.8895   0.0000   0.0000
NA: 2py               0.0000   0.8895   0.0000
NA: 2pz               0.0000   0.0000  -1.1212
NB: 1s                0.0000   0.0000   0.0000
NB: 2s                0.0000   0.0000  -1.2248
NB: 2px               0.8895   0.0000   0.0000
NB: 2py               0.0000  -0.8895   0.0000
NB: 2pz               0.0000   0.0000  -1.1212
    
```