

# Introduction à la spectroscopie théorique : éléments de théorie de la structure électronique

*Emmanuel Fromager*



Institut de Chimie de Strasbourg - Laboratoire de Chimie Quantique -  
Université de Strasbourg /CNRS

## Théorie de la structure électronique : motivation

- Nous nous focaliserons dans cette dernière partie du cours sur la résolution (approchée) de l'équation de Schrödinger électronique :

$$\left( \hat{H}_e + \hat{H}_{ne} \right) \Psi_e(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) = E_e(\mathbf{Q}) \Psi_e(\mathbf{q}, \mathbf{Q}).$$

- Cette équation se résout *pour une géométrie donnée*  $\mathbf{Q}$  de la molécule (que l'on peut faire varier).
- L'énergie (quantique) électronique  $E_e(\mathbf{Q})$  contribue à l'énergie potentielle totale de la molécule :

$$V(\mathbf{Q}) = \sum_{I < J=1}^M \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + E_e(\mathbf{Q}).$$

- Cette dernière permet de déterminer la *géométrie d'équilibre* et les *fréquences de vibration*.
- En résumé, les énergies propres  $E_e(\mathbf{Q}) \equiv E_{e,n}(\mathbf{Q})$  [ $n = 0, 1, 2, \dots$ ] de l'hamiltonien électronique jouent un rôle déterminant non seulement en *spectroscopie électronique*, mais également en *spectroscopie vibrationnelle et rotationnelle*.

## Notations

— Dans la suite on notera simplement

$$\hat{H} \equiv \hat{H}_e + \hat{H}_{ne}, \quad E \equiv E_e(\mathbf{Q}), \quad \Psi \equiv \Psi_e(\mathbf{q}, \mathbf{Q}).$$

— La géométrie  $\mathbf{Q}$  étant fixée, elle n'apparaît plus comme variable dans la suite.

— L'hamiltonien électronique  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{W}_{ee} + \hat{V}$  comporte *trois termes bien distincts*.

— L'opérateur *énergie cinétique* électronique :

$$\hat{T} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_{\mathbf{r}_i}^2.$$

— L'opérateur (multiplicatif) énergie potentielle de *répulsion électronique* :

$$\hat{W}_{ee} \equiv \sum_{1 \leq i < j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \times .$$

— L'opérateur (multiplicatif) énergie potentielle d'*attraction électrons-noyaux* :

$$\hat{V} \equiv \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) \times, \quad v(\mathbf{r}) = -\sum_{I=1}^M \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|}.$$

## Théorie de l'état fondamental

— Soient  $\{|\Psi_I\rangle\}_{I=0,1,2,\dots}$  les *états propres* orthonormés d'un hamiltonien quelconque  $\hat{H}$  :

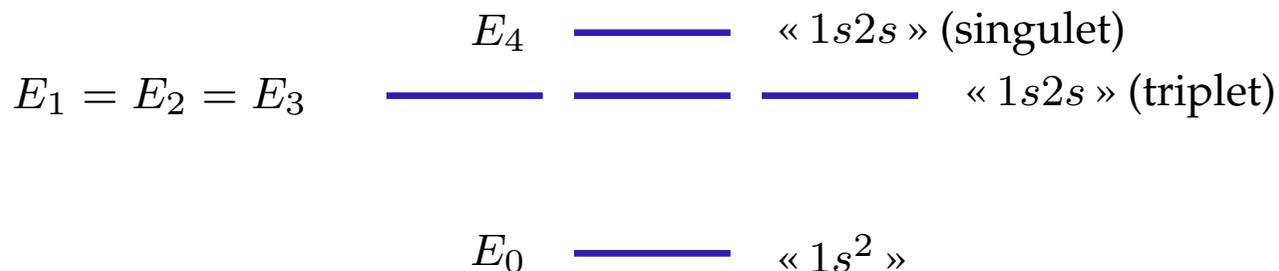
$$\boxed{\hat{H}|\Psi_I\rangle = E_I|\Psi_I\rangle}, \quad \langle\Psi_I|\Psi_J\rangle = \delta_{IJ}.$$

— Ces états sont les solutions *exactes* de l'équation de Schrödinger (indépendante du temps).

— Dans la suite  $|\Psi_0\rangle$  désigne l'*état fondamental* c'est-à-dire l'état propre de *plus basse énergie*. Pour simplifier, on supposera qu'il n'est pas dégénéré soit

$$E_I > E_0 \quad \text{si} \quad I > 0.$$

Exemple : les cinq premiers états de l'*atome d'hélium* peuvent être représentés qualitativement comme suit



## Principe variationnel de Rayleigh–Ritz

**Énoncé** : l'énergie *exacte* de l'*état fondamental* est le *minimum* de la valeur moyenne de l'énergie calculée pour un état quantique quelconque  $|\Psi\rangle$ . Ce minimum est atteint lorsque  $|\Psi\rangle$  est égal à l'état fondamental  $|\Psi_0\rangle$  :

$$E_0 = \min_{\Psi} \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle}.$$

Preuve : L'ensemble des solutions  $|\Psi_I\rangle$  de l'équation de Schrödinger forme une base complète. Ainsi n'importe quel état quantique  $|\Psi\rangle$  peut se décomposer dans cette base :  $|\Psi\rangle = \sum_{I \geq 0} C_I |\Psi_I\rangle$  où

$$\langle \Psi_J | \Psi \rangle = \sum_{I \geq 0} C_I \langle \Psi_J | \Psi_I \rangle = \sum_{I \geq 0} C_I \delta_{JI} = C_J. \text{ Ainsi}$$

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - E_0 \langle \Psi | \Psi \rangle &= \sum_{I \geq 0} C_I \left[ \underbrace{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi_I \rangle}_{E_I \langle \Psi | \Psi_I \rangle} - E_0 \langle \Psi | \Psi_I \rangle \right] = \sum_{I \geq 0} C_I (E_I - E_0) \underbrace{\langle \Psi | \Psi_I \rangle}_{\langle \Psi_I | \Psi \rangle^* = C_I^*} \\ &= \sum_{I \geq 0} |C_I|^2 \underbrace{(E_I - E_0)}_{\substack{\geq 0 \\ > 0}} \geq 0, \end{aligned}$$

soit  $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \geq E_0 \langle \Psi | \Psi \rangle$ , ou encore  $E_0 \leq \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$  CQFD !

## Cas de deux électrons *non-interagissants*

- *Supposons* que les électrons *ne se repoussent pas* (!) soit  $\hat{W}_{ee} \equiv 0$ .
- Si l'on sait résoudre l'équation de Schrödinger pour *un électron* dans son état fondamental,

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + v(\mathbf{r}) \right) \varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon \varphi(\mathbf{r})$$

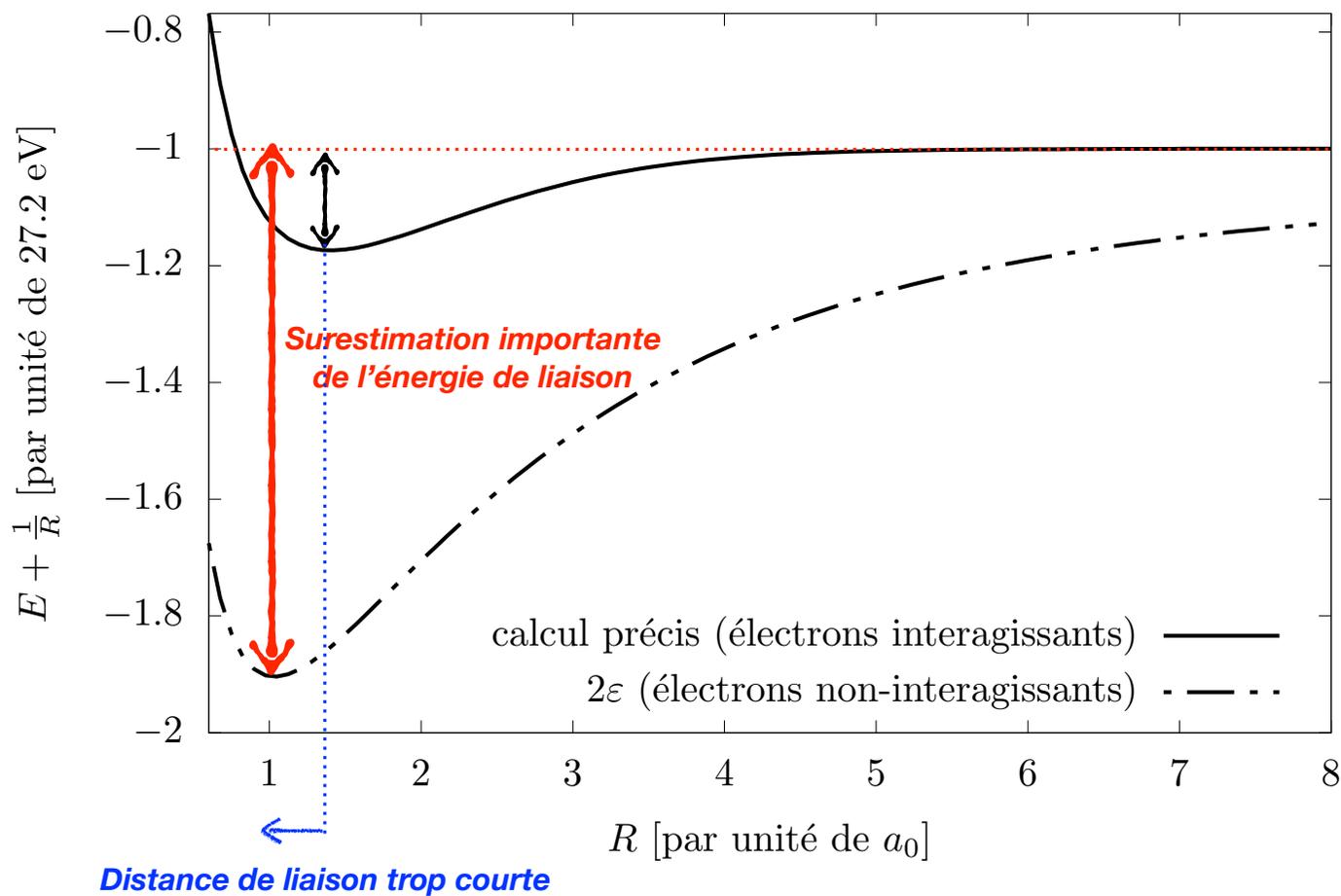
alors une solution triviale de l'équation de Schrödinger pour deux électrons dans l'état fondamental est  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2)$  et  $E = 2\varepsilon$ .

Preuve :

$$\begin{aligned} (\hat{T} + \hat{V}) \varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2) &= \varphi(\mathbf{r}_2) \left[ \left( -\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_1}^2 + v(\mathbf{r}_1) \right) \varphi(\mathbf{r}_1) \right] + \varphi(\mathbf{r}_1) \left[ \left( -\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_2}^2 + v(\mathbf{r}_2) \right) \varphi(\mathbf{r}_2) \right] \\ &= \varphi(\mathbf{r}_2) \varepsilon \varphi(\mathbf{r}_1) + \varphi(\mathbf{r}_1) \varepsilon \varphi(\mathbf{r}_2) \\ &= 2\varepsilon \varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2) \qquad \text{CQFD.} \end{aligned}$$

## Importance de la répulsion électronique

H<sub>2</sub>



### Cas de deux électrons *interagissants*

- Décrire deux *électrons interagissants* ( $\hat{W}_{ee} \neq 0$ ) est plus réaliste mais *plus compliqué*. En effet, dans ce cas, une *solution exacte*  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  de l'équation de Schrödinger *ne peut s'écrire* sous la forme  $\varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2)$  :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \neq \varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2).$$

Preuve : *Supposons* qu'il existe une orbitale  $\varphi(\mathbf{r})$  telle que  $\hat{H}(\varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2)) = E\varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2)$ , et ce, pour n'importe quelles valeurs de  $\mathbf{r}_1$  et  $\mathbf{r}_2$ , alors

$$\hat{W}_{ee}(\varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2)) = E\varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2) - (\hat{T} + \hat{V})\varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2).$$

En utilisant la définition des opérateurs puis en divisant par  $\varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2)$  on obtient finalement

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = E + \frac{1}{2} \frac{\nabla_{\mathbf{r}_1}^2 \varphi(\mathbf{r}_1)}{\varphi(\mathbf{r}_1)} + \frac{1}{2} \frac{\nabla_{\mathbf{r}_2}^2 \varphi(\mathbf{r}_2)}{\varphi(\mathbf{r}_2)} - v(\mathbf{r}_1) - v(\mathbf{r}_2).$$

Dans la limite  $\mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_1 = \mathbf{r}$ , il vient  $\forall \mathbf{r}, E + \frac{\nabla_{\mathbf{r}}^2 \varphi(\mathbf{r})}{\varphi(\mathbf{r})} - 2v(\mathbf{r}) \rightarrow +\infty$  *absurde !*

## Approximation Hartree–Fock

- Même si le produit  $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2)$  ne peut satisfaire exactement l'équation de Schrödinger, il peut néanmoins être utilisé pour *approcher* la fonction d'onde de l'état fondamental.
- L'orbitale  $\varphi(\mathbf{r})$  « optimale » est obtenue en appliquant le *principe variationnel* à la valeur moyenne de l'énergie associée au produit  $\Phi$ . On obtient ainsi une énergie de l'état fondamental approchée appelée *énergie Hartree–Fock* (HF) :

$$E_{\text{HF}} = \min_{\varphi} \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle}.$$

- On « rappelle » que  $\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \varphi^*(\mathbf{r}_1)\varphi^*(\mathbf{r}_2)\hat{H}(\varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2))$

$$\text{et } \langle \Phi | \Phi \rangle = \left[ \int d\mathbf{r}_1 |\varphi(\mathbf{r}_1)|^2 \right]^2.$$

- On peut montrer que l'orbitale optimale (notée  $\varphi_1$ ) vérifie l'*équation dite de Hartree–Fock* :

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}}^2 + v(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\varphi_1^2(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \varphi_1(\mathbf{r}) = \varepsilon_1 \varphi_1(\mathbf{r}).$$

### Approximation Hartree–Fock

- On appelle énergie de *corrélacion électronique*  $E_c$  (de l'état fondamental) la différence entre l'énergie exacte  $E_0$  de l'état fondamental et l'énergie HF :

$$E_c = E_0 - E_{\text{HF}} < 0.$$

- « Décrire la corrélation électronique » signifie « aller *au delà* de l'approximation HF ».
- Une fonction d'onde électronique *exacte* (fondamentale ou excitée) est *forcément* corrélée.
- Cela revient à dire qu'elle *ne peut pas* être *décrite* par *une seule* et unique *configuration électronique*.
- Même si la configuration  $|1s^2|$  décrit bien l'état fondamental de l'hélium, il s'agit néanmoins d'une *approximation*.

## Approximation Hartree–Fock

- *Équations HF* dans le *cas (plus) général* de  $N/2$  orbitales (réelles) doublement occupées :

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + v(\mathbf{r}) + 2 \sum_{j=1}^{N/2} \int d\mathbf{r}' \frac{\varphi_j^2(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right] \varphi_i(\mathbf{r}) - \sum_{j=1}^{N/2} \int d\mathbf{r}' \frac{\varphi_j(\mathbf{r}') \varphi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}).$$

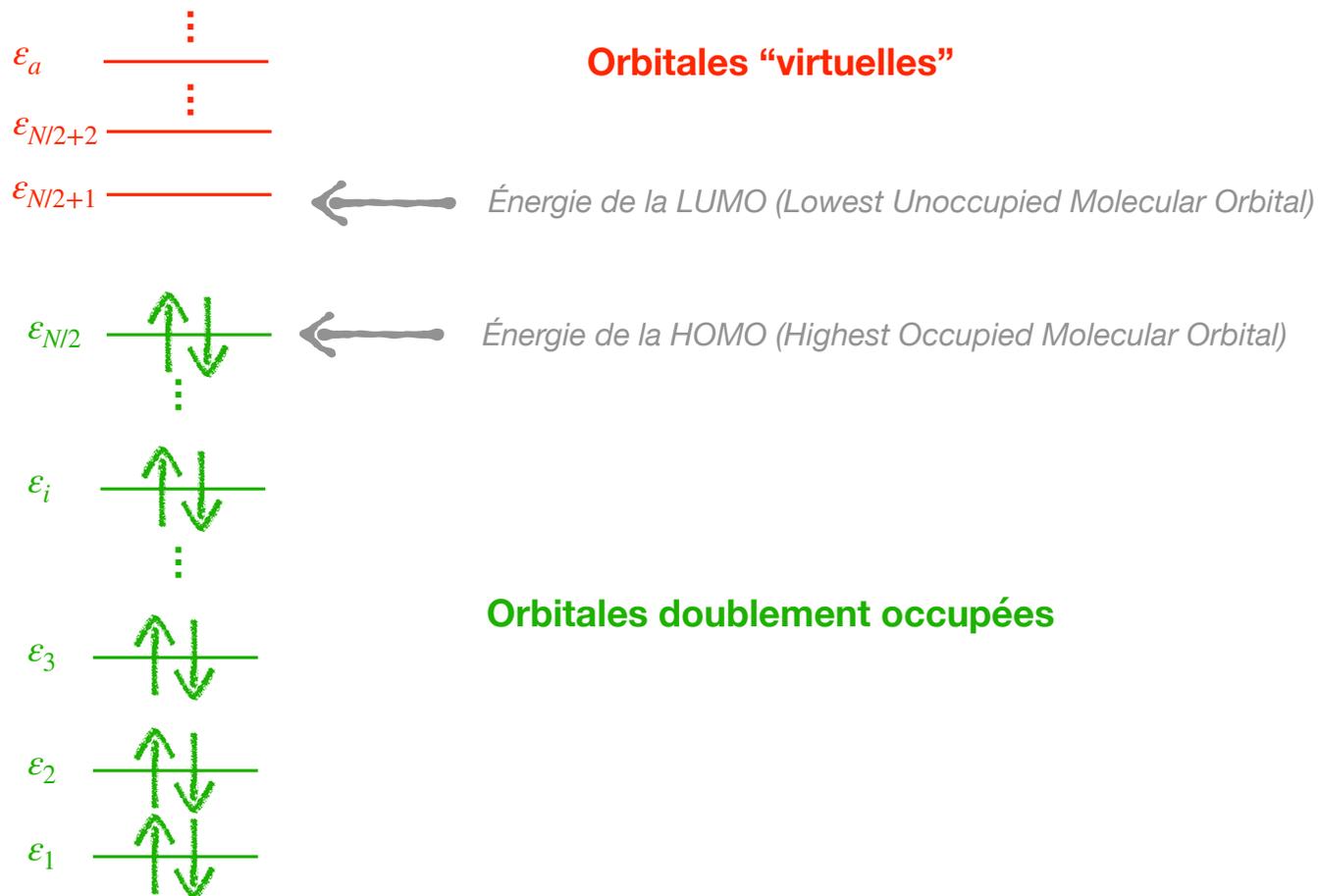
- Même si ces équations peuvent être réécrites sous la forme d'une *équation* de Schrödinger *pour un électron*,

$$\hat{f} \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}),$$

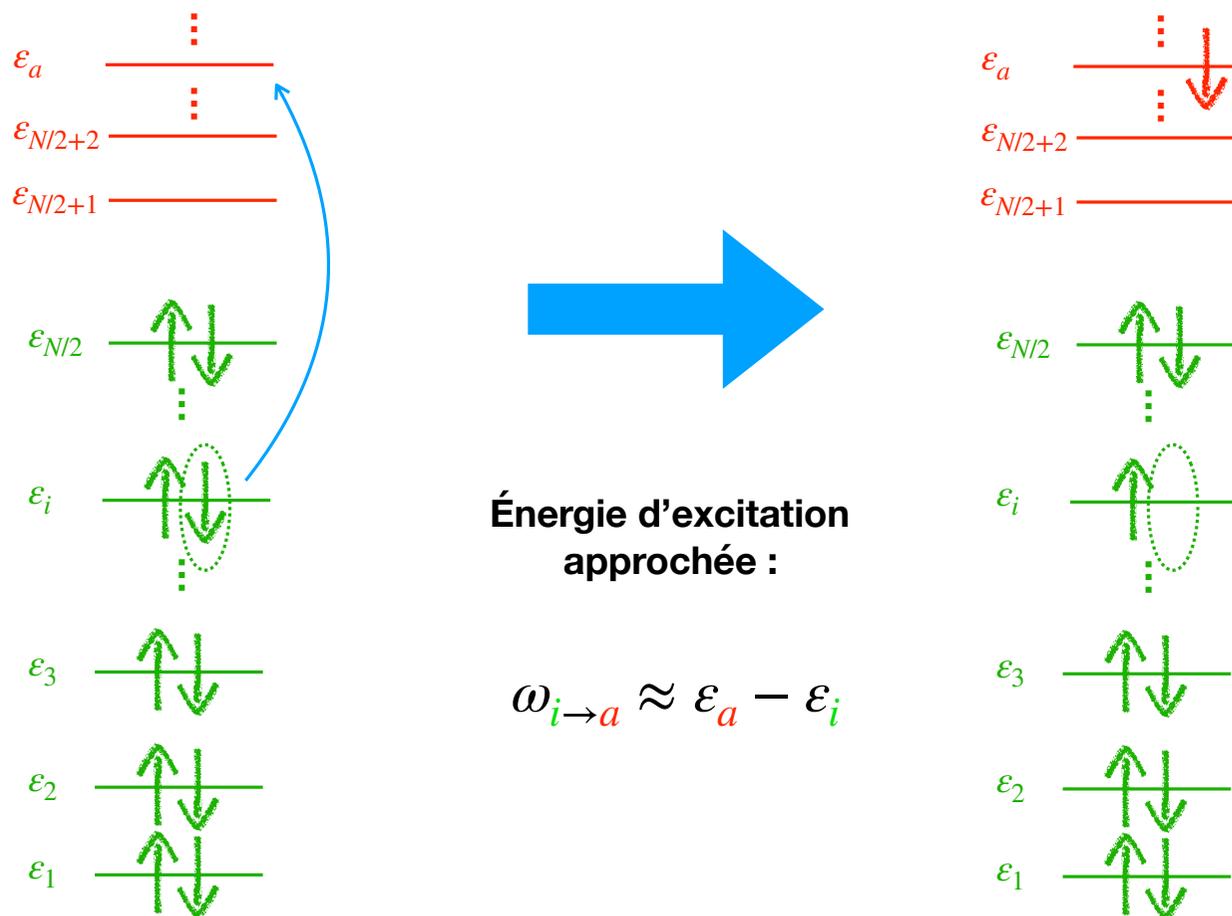
il ne s'agit pas du même problème.

- En effet, l'hamiltonien  $\hat{f}$ , que l'on appelle opérateur de Fock, dépend des orbitales cherchées  $\varphi_j(\mathbf{r})$ .
- Les équations HF ne sont *pas linéaires*, contrairement à une équation de Schrödinger standard.
- On les qualifie d'équations *auto-cohérentes*.
- Elles sont résolues numériquement de façon *itérative*.

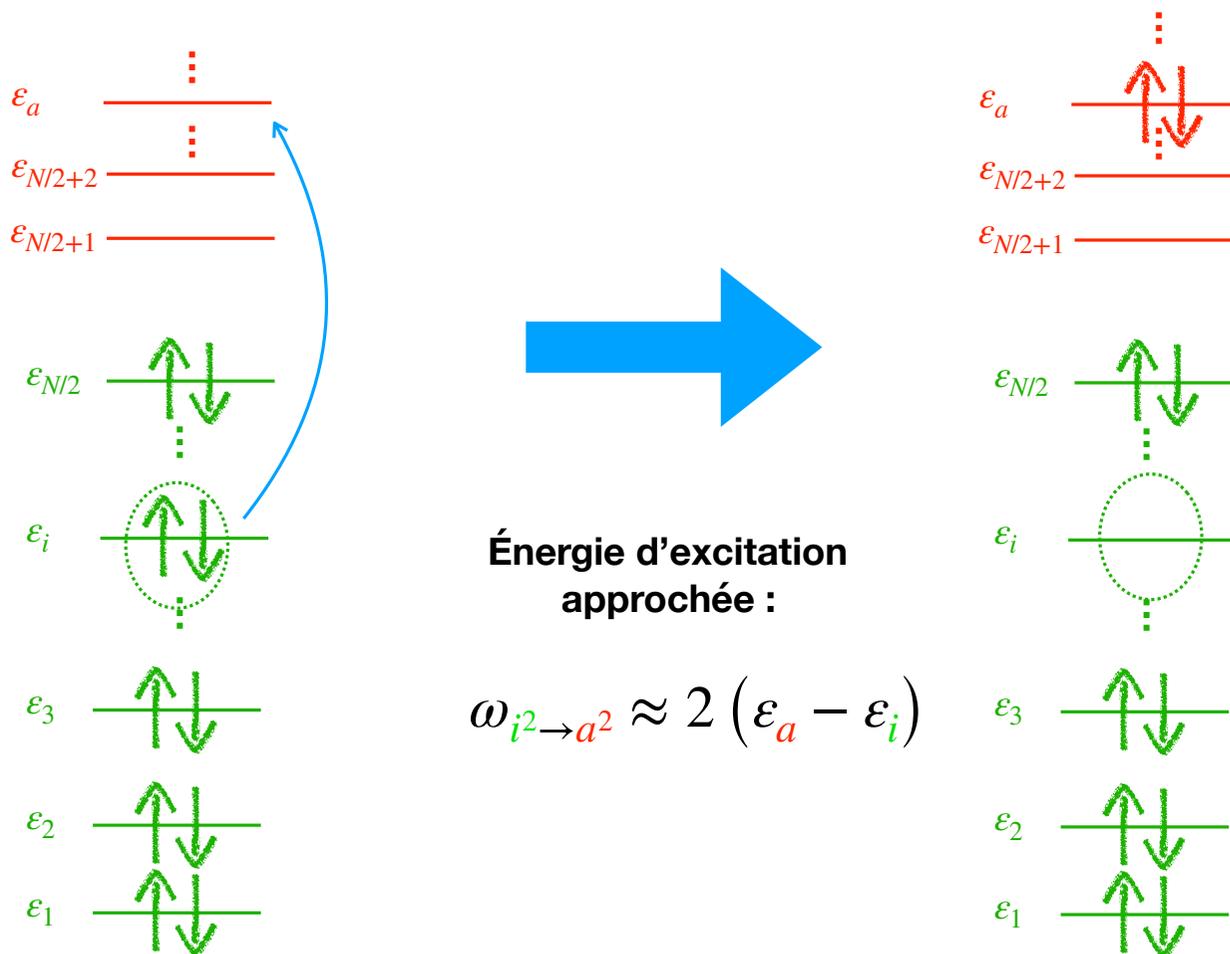
## L'état fondamental selon Hartree-Fock



## Excitation simple au niveau Hartree-Fock

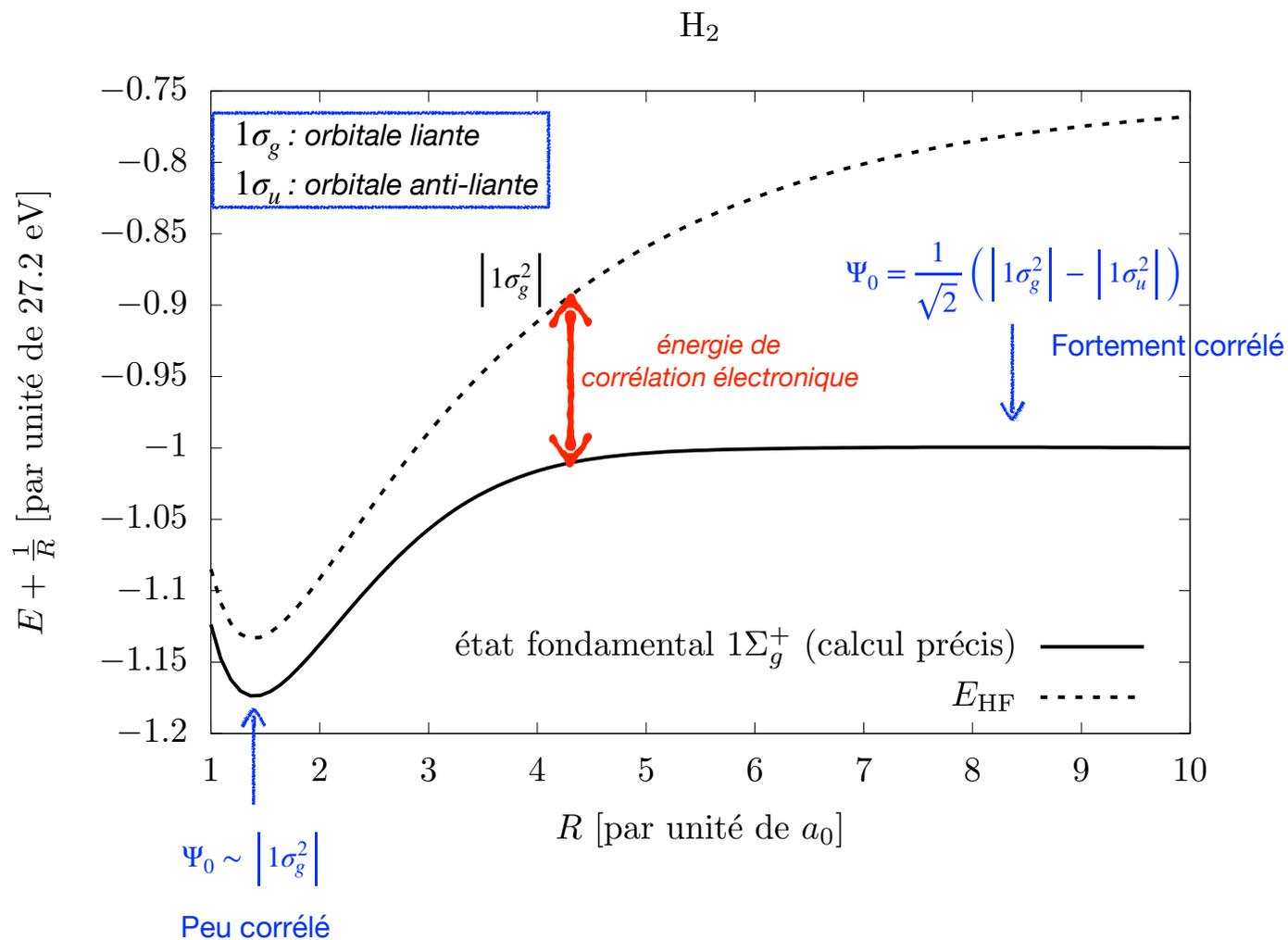


## Excitation double au niveau Hartree-Fock

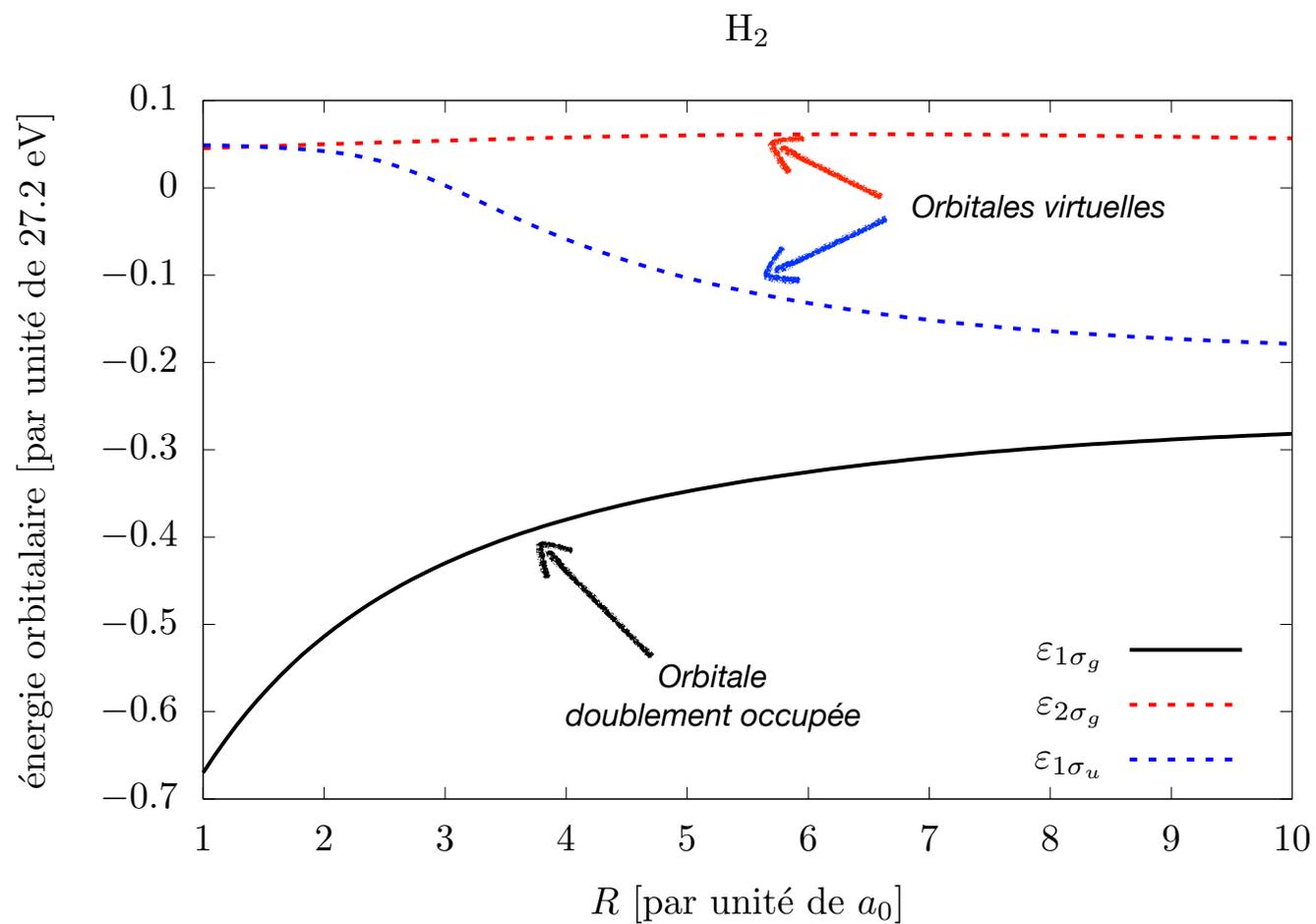


*Application à la molécule d'hydrogène  
le long de la coordonnée de dissociation*

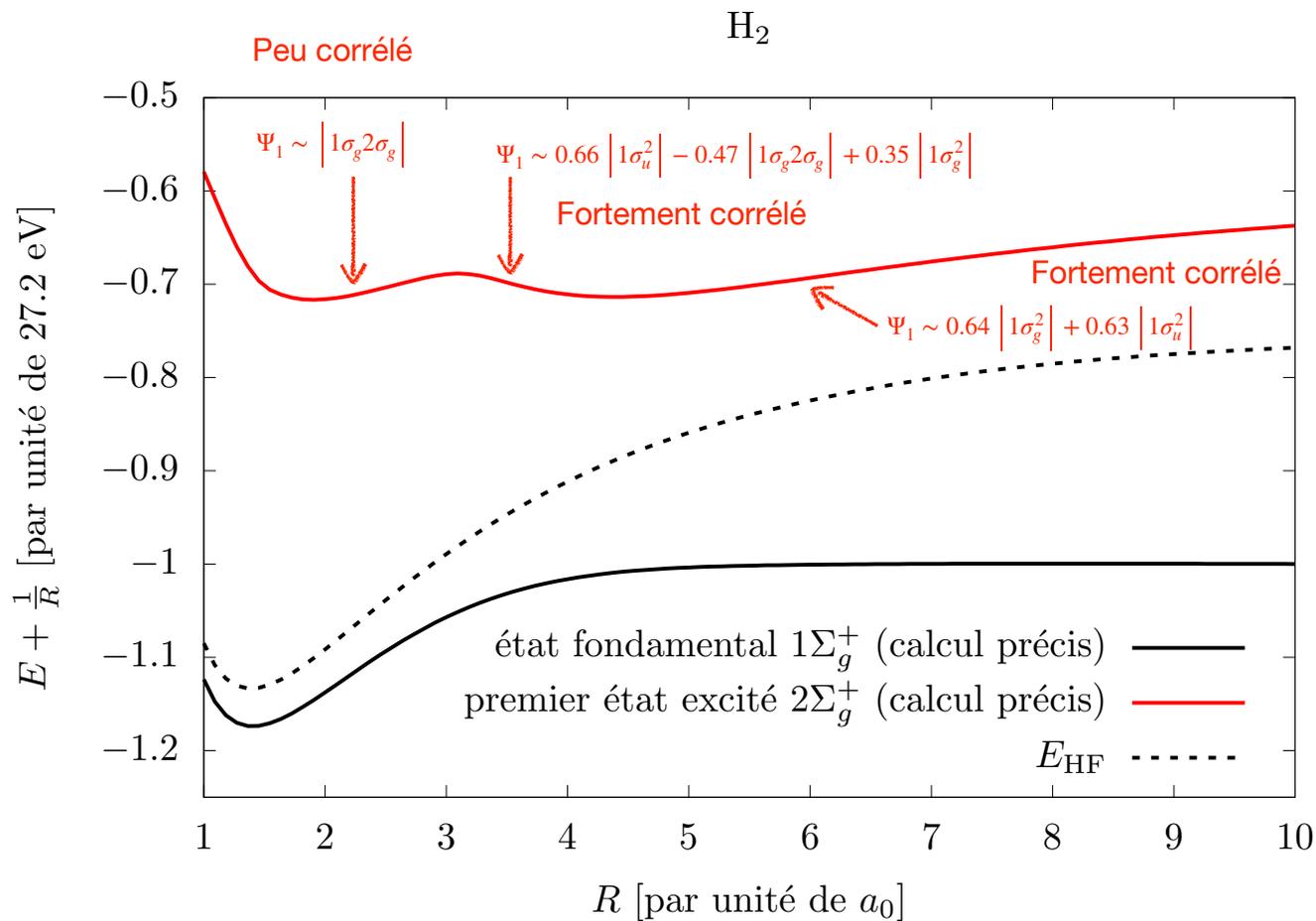
## Corrélation électronique dans l'état fondamental



**Diagramme d'énergies orbitales Hartree-Fock**



## Corrélation électronique dans l'état excité



## Mise en garde sur l'utilisation des énergies orbitales

