

CHAPITRE 5:

Généralisation de la
méthode des orbitales
moléculaires (OM) aux
systèmes polyélectroniques:
le modèle Hartree-Fock

Le modèle Hartree-Fock (HF), est basé sur le principe des variations et permet de déterminer les orbitales et les énergies associées d'un atome ou d'une molécule, en tenant compte de manière moyenne des interactions électrostatiques entre les électrons. Les méthodes numériques qui en découlent sont couramment utilisées en laboratoire dans les programmes de modélisation quantique. Ce modèle est ainsi au "cœur" des techniques de la chimie quantique moderne.

I- Principe du modèle Hartree- Fock:

I-1- Fonction d'onde

Le modèle Hartree-Fock consiste à déterminer la meilleure fonction d'onde décrivant l'état fondamental Ψ d'une molécule sous la forme d'un déterminant de Slater unique.

Pour un système comportant N électrons, on a la fonction des coordonnées des noyaux **et** des électrons suivante :

$$\Psi_{\text{tot}}(x_1, y_1, z_1, \dots, x_i, y_i, z_i, \dots)$$

Solution de l'équation de Schrödinger : $\mathcal{H}_{\text{tot}} \Psi_{\text{tot}} = \mathbf{E} \Psi_{\text{tot}}$

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{tot}} = & \sum_a^{\text{noyaux}} - \frac{\hbar^2}{2M_a} \Delta_a + \sum_a^{\text{noyaux}} \sum_{b \neq a}^{\text{noyaux}} \frac{Z_a Z_b e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ab}} \\ & + \sum_{i=1}^N - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \sum_{i=1}^N \sum_a^{\text{noyaux}} \frac{Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ia}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j < i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \end{aligned}$$

Passage aux unités atomiques (u.a.):

$$\hbar = 1 \quad m_e = 1 \quad e = 1 \quad 4\pi\epsilon_0 = 1$$

 1 u.a. = 627.5 kcal mol⁻¹

$$\hat{H}_{tot} = \sum_a^{\text{noyaux}} -\frac{1}{2M_a} \Delta_a + \sum_a^{\text{noyaux}} \sum_{b \langle a}^{\text{noyaux}} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}}$$

$$+ \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{i=1}^N \sum_a^{\text{noyaux}} \frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j \langle i}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

1ère approximation: Born-Oppenheimer:

Les noyaux sont supposés fixes par rapport aux électrons

$$\Psi_{\text{tot}} = \Psi_{\text{nuc}}(\text{coord. noyaux})\Psi_{\text{el}}(\text{coord. electrons})$$

Potentiel nucléaire:

$$V_{\text{nuc}} = \sum_a \sum_{b \langle a}^{\text{noyaux}} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} = \text{Constante pour un jeu de coordonnées nucléaires}$$

Equation de Schrödinger électronique: $\mathbf{H}_{\text{el}}\Psi_{\text{el}} = \mathbf{E}_{\text{el}}\Psi_{\text{el}}$

$$\hat{H}_{\text{el}} = V_{\text{nuc}} + \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_a^{\text{noyaux}} \frac{Z_a}{r_{ia}} \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j \langle i}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

$$\hat{H}_{el} = V_{nuc} + \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_a^{noyaux} \frac{Z_a}{r_{ia}} \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j \langle i}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

soit

$$\hat{H}_{el} = V_{nuc} + \sum_{i=1}^N \hat{h}(i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j \langle i}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

$$\sum \hat{h}(i) = \sum_i -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_a^{noyaux} \frac{Z_a}{r_{ia}}$$

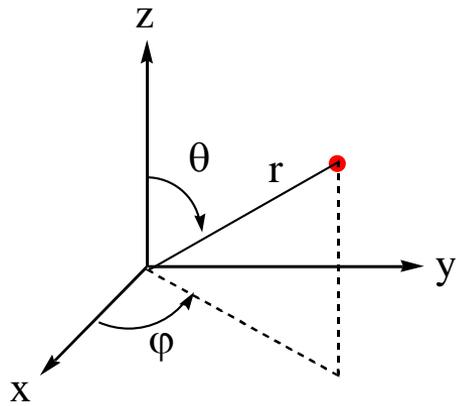
est une somme
d'opérateurs mono-
électroniques

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j \langle i}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

est une somme de termes se
rapportant à des paires d'électrons
(termes bi-électroniques)

Cette équation ne peut être résolue de façon exacte que pour l'atome à un électron.

Solution:
$$\Phi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$



n : nombre quantique principal

$l \leq n-1$: nombre quantique azimutal

l est associé au moment cinétique orbital \mathbf{L} .

$l=0,1,2,3,4,\dots \iff$ sous-couches s,p,d,f,...

$-l \leq m \leq +l$: nombre quantique magnétique

m est associé à L_z .

$$1s = \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \exp(-Zr)$$

$$2s = \frac{Z^{3/2}}{4\sqrt{2\pi}} (2 - Zr) \exp(-Zr/2)$$

$$2p_x = \frac{Z^{5/2}}{4\sqrt{2\pi}} r \exp(-Zr/2) \sin \theta \cos \varphi$$

$$3d_{xz} = \frac{Z^{7/2}}{81\sqrt{2\pi}} r^2 \exp(-Zr/3) \sin 2\theta \cos \varphi$$

Introduction du spin:

L'interprétation de la structure fine du spectre de l'hydrogène nécessite d'introduire un moment cinétique intrinsèque à l'électron, le spin \mathbf{S} , dont la norme est définie par le nombre quantique $1/2$:

La composante S_z de ce moment est $m_s \hbar$ ($m_s = \pm 1/2$).

La fonction d'onde φ de l'électron appelée **spinorbitale**, se met sous la forme d'un produit d'une fonction des coordonnées spatiales $\Phi_{n,l,m}(x,y,z)$ et d'une fonction des « coordonnées » de spin $\eta(m_s)$:

$$\varphi = \Phi(x, y, z) \eta(m_s)$$

$$\eta(m_s) = \alpha \text{ si } m_s = 1/2$$

$$\eta(m_s) = \beta \text{ si } m_s = -1/2$$

Système poly-électronique:

On ne peut plus obtenir de solution analytique exacte de la fonction d'onde



2ème Approximation: Approximation orbitalaire

Fonction d'onde totale exprimée **comme un produit de fonctions mono-électroniques**, c.à.d. dépendant chacune des coordonnées d'un seul électron. Ces fonctions mono-électroniques sont les spin-orbitales φ définies précédemment.

Mais ce produit n'est pas un simple produit ...

On a en effet,

- (i) Les électrons sont indiscernables
- (ii) Les électrons sont des fermions: la fonction d'onde Ψ doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons => Principe de Pauli (deux électrons ne peuvent pas avoir tous leurs nombres quantiques égaux)

*/La fonction d'onde est prise comme un produit antisymétrisé des spinorbitales, **le déterminant de Slater**.

*/ Les spinorbitales sont les **orbitales moléculaires** du système.


$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \dots & \varphi_N(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(N) & \varphi_2(N) & \dots & \varphi_N(N) \end{vmatrix}$$

orbitale
↓

← électron

I-2 Energie associée au déterminant de Slater :

D'après le principe des variations, Ψ est celle qui rend minimale l'expression de l'énergie électronique :

$$E = \int_{\text{espace}} \Psi \hat{H}_{el} \Psi dv$$

où l'intégration porte sur toutes les coordonnées des électrons.

$$E = \langle \Psi | \hat{H}_{el} | \Psi \rangle = V_{Nuc} + \left\langle \Psi \left| \sum_i \hat{h}(i) \right| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \left| \sum_i \sum_{j < i} \frac{1}{r_{ij}} \right| \Psi \right\rangle$$

Pour une configuration à couches complètes, les N électrons de la molécule peuplent les N orbitales orthonormées de plus basse énergie, avec appariement des spins sur chaque orbitale. Dans ce cas, l'énergie *Restricted Hartree-Fock* (RHF), peut s'écrire sous la forme :

$$E = \sum_{i=1}^N I_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij})$$

Avec:

$$I_i = \int \varphi_i^*(\nu) \hat{h}(\nu) \varphi_i(\nu) dV$$

L'intégrale monoélectronique I_i peut être interprétée comme l'énergie moyenne d'un électron décrit par l'orbitale φ_i dans le champ du noyau seul (énergie cinétique de l'électron + attraction coulombienne).

$$J_{ij} = \int \frac{\varphi_i^*(\mu)\varphi_i(\mu)\varphi_j^*(\nu)\varphi_j(\nu)}{r_{\mu\nu}} dV_\mu dV_\nu = \int \varphi_j^*(\mu) \hat{J}_i(\nu) \varphi_j(\nu) dV_\nu$$

L'intégrale biélectronique coulombienne J_{ij} représente l'énergie d'interaction de Coulomb entre les densités de charge électronique.

$$K_{ij} = \int \frac{\varphi_i^*(\mu)\varphi_i(\nu)\varphi_j^*(\nu)\varphi_j(\mu)}{r_{\mu\nu}} dV_\mu dV_\nu = \int \varphi_j^*(\nu) \hat{K}_i(\nu) \varphi_j(\nu) dV_\nu$$

L'intégrale biélectronique d'échange K_{ij} n'a pas d'équivalent classique : elle provient de la condition d'antisymétrie de la fonction d'onde. Elle mesure l'énergie due à l'échange de deux électrons entre les orbitales φ_i et φ_j .

Les deux dernières relations définissent de manière intégrale les opérateurs de Coulomb \mathbf{J}_i et d'échange \mathbf{K}_i . L'action de ces opérateurs sur une orbitale $\varphi_j(\nu)$ est donnée par:

$$\hat{J}_i(\nu)\varphi_j(\nu) = \left(\int \frac{\varphi_i^*(\mu)\varphi_i(\mu)}{r_{\mu\nu}} dV_\mu \right) \varphi_i(\nu)$$

$$\hat{K}_i(\nu)\varphi_j(\nu) = \left(\int \frac{\varphi_i^*(\mu)\varphi_j(\mu)}{r_{\mu\nu}} dV_\mu \right) \varphi_i(\nu)$$

$$\left\langle \varphi_i(\nu) \left| \hat{J}_j(\nu) \right| \varphi_i(\nu) \right\rangle = J_{ij}$$

$$\left\langle \varphi_i(\nu) \left| \hat{K}_j(\nu) \right| \varphi_i(\nu) \right\rangle = K_{ij}$$

On applique alors une méthode de résolution variationnelle: le meilleur choix de ψ est obtenu en minimisant l'énergie E par rapport à l'ensemble des paramètres définissant les orbitales moléculaires, avec la contrainte que les spinorbitales sont orthonormales, C'est-à-dire: $S_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = 0$

Ce qui nous amène aux équations de Hartree-Fock (équation aux valeurs propres de l'opérateur de Fock F):

I-3- Equation de Fock:

On peut montrer que les orbitales moléculaires optimisées sont fonctions propres de l'opérateur de Fock:

$$\hat{F}(1)|\varphi_i(1)\rangle = \varepsilon_i|\varphi_i(1)\rangle$$

Avec

$$\hat{F}(1) = \hat{h}(1) + \sum_j [\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)]$$

Ces équations sont appelées *équations de Fock*. Les valeurs propres ε_k sont les énergies associées aux orbitales φ_k . L'opérateur de Fock décrit le mouvement d'un électron dans le champ du noyau (terme \hat{h}), mais aussi dans le *champ électrostatique moyen* des autres électrons (dernier terme). Ce champ moyen dû aux autres électrons joue le rôle d'écran à l'attraction du noyau contenue dans \hat{h} .

L'équation de Fock n'est cependant pas une équation aux valeurs propres au sens habituel du terme, car l'opérateur de Fock est lui-même fonction des orbitales φ_k que l'on veut déterminer. La résolution de ce type d'équation **nécessite donc un procédé itératif** décrit par les étapes ci-dessous :

- On part d'un jeu d'orbitales d'essai $\varphi_i^{(0)}$ et on calcule l'énergie totale $E^{(0)}$.
- On construit l'opérateur $F^{(1)}$.
- On résout les équations de Hartree-Fock pour obtenir un nouveau jeu d'orbitales $\varphi_i^{(1)}$.
- On calcule une nouvelle énergie totale $E^{(1)}$ et un nouvel opérateur de Fock $F^{(2)}$.

Tant que l'énergie totale E ne converge pas vers une limite (condition de stationnarité) on recommence le processus. Lorsque cette condition est satisfaite, il y a cohérence (égalité) entre les orbitales qui ont été utilisées pour construire l'opérateur de Fock et celles que celui-ci a permis de déterminer. Cette méthode itérative, qui permet de déterminer l'énergie potentielle moyenne décrivant le mieux le système étudié, est appelée *méthode du champ auto-cohérent*, ou, en anglais, *Self Consistent Field (SCF)*. Les orbitales convergées, solutions de l'équation de Fock convergées sont appelées *orbitales canoniques* Hartree-Fock.

Le modèle de Hartree-Fock conduit à la résolution rigoureuse du problème correspondant à un système hypothétique dans lequel les interactions $1/r_{\mu\nu}$ sont remplacées par les interactions électrostatiques moyennes données par les opérateurs \hat{J} et \hat{K} . L'énergie ainsi obtenue est cependant supérieure à l'énergie exacte. La différence entre ces deux énergies est appelée *énergie de corrélation*.

Dans la pratique:

- 1/ on part d'un ensemble d'orbitales moléculaires φ_i d'essai, on construit le déterminant de Slater, on calcule l'énergie correspondante.
- 2/ Cela implique le calcul des intégrales monoélectroniques h_{ii} et des intégrales biélectroniques J_{ij} et K_{ij} .
- 3/ On diagonalise F , ce qui fournit un nouvel ensemble d'orbitales φ_i qui sont fonctions propres de F , et on répète le processus jusqu'à convergence.

Résolution des équations de Hartree-Fock:

- soit numérique (possible uniquement avec les atomes)
- soit analytique (en exprimant chaque orbitale moléculaire comme une combinaison linéaire de fonctions de base χ_p):

I-4- Développement des OM sur une base:

Développement sur une base de fonctions atomiques:

Roothan a proposé en 1959 de développer les orbitales φ_i sur une base de fonctions χ_p préalablement choisie :

$$\varphi_i = \sum_{p=1}^M c_{pi} \chi_p$$

où M est la dimension de la base et les facteurs C_{pi} sont les coefficients du développement. La détermination de φ_i revient alors à chercher les valeurs optimales des paramètres variationnels C_{pi} .

En toute rigueur, la base de fonctions χ_p doit être une base complète ($M = \infty$). Dans ce cas seulement les calculs aboutissent à la fonction d'onde ψ correspondant à l'énergie totale E_{HF} la plus basse possible. Cette valeur limite E_{HF} est appelée *limite Hartree-Fock*.

En pratique, il est bien entendu impossible de mener un calcul en utilisant une base de dimension infinie. Cependant, on sait à l'avance que les OM φ_i ne prendront des valeurs importantes qu'au voisinage des atomes ou sur les liaisons interatomiques. On peut donc restreindre le nombre de fonctions de base, et utiliser une base de dimension M finie, à condition de choisir des fonctions de base décrivant les orbitales des différents atomes de la molécule (on notera que le nombre de fonctions de base doit être au moins égal au nombre N d'orbitales φ_i de manière à pouvoir accommoder tous les électrons).

Les différents types de base:

L'énergie obtenue par différentes méthodes est toujours supérieure à la valeur limite E_{HF} , à moins d'utiliser une base de dimension infinie, ce qui est inconcevable en pratique. La qualité du résultat dépend donc directement du nombre et de la nature des fonctions χ_p . On utilise principalement deux types de fonctions de base pour les calculs numériques : les **orbitales de Slater** et les **fonctions gaussiennes**.

a/ Bases de Slater:

Les fonctions de Slater sont directement déduites des orbitales hydrogénoïdes (qui sont les solutions exactes pour l'atome d'hydrogène), en remplaçant dans les expressions hydrogénoïdes la charge Z du noyau par une charge effective ζ ($\zeta < Z$) traduisant l'effet d'écran dû à la présence de plusieurs électrons sur l'atome. Elles sont de la forme (en coordonnées sphériques) :

$$\chi_p^s(\mathbf{r}, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} \exp(-\zeta r)$$

L'inconvénient de ce type de fonctions est que le calcul des intégrales biélectroniques J_{ij} et K_{ij} est très complexe dès que les orbitales atomiques intervenant dans ces intégrales sont centrées sur des atomes différents.

b/ Bases de Gaussiennes:

Pour contourner ces difficultés calculatoires, on utilise des fonctions gaussiennes, dont l'expression est donnée par :

$$\chi_p^G(\mathbf{r}, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{2n-2-\ell} \exp(-\zeta r^2) : \begin{pmatrix} \text{Coordonnée} \\ \text{sphérique} \end{pmatrix}$$

$$\chi_p^G(x, y, z) = x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} \exp(-\zeta r^2) : \begin{pmatrix} \text{coordonnée} \\ \text{cartésienn e} \end{pmatrix}$$

L'usage des fonctions gaussiennes s'est imposé dans la plupart des programmes standards de chimie quantique, car le calcul des intégrales biélectroniques peut se faire de manière analytique.

L'ensemble des modèles reposant sur le développement des orbitales sur des bases de fonctions et pour lesquels les calculs sont effectués explicitement sont appelés *modèles ab initio*. Ces modèles conduisent à des propriétés calculées comparables quantitativement aux propriétés mesurées. En raison de la complexité des calculs, un bon accord quantitatif théorie-expérience n'est envisageable que pour des molécules de petite taille. Pour des systèmes plus importants, on se contente d'un accord qualitatif et de lois de tendances correctes.

I-4- L'approximation LCAO:

L'approximation LCAO consiste à écrire les OM comme des combinaisons linéaires des orbitales atomiques des différents atomes constituant la molécule. Chaque OA est décrite par une fonction de Slater unique. Le développement sur une base de M orbitales atomiques donne M orbitales moléculaires :

$$\varphi_i = \sum_{p=1}^M c_{pi} \chi_p$$

Choix des fonctions de bases:

3 considérations à prendre en compte:

- (i) La nature des fonctions doit avoir un sens d'un point de vue physique;
- (ii) Il faut choisir une forme de fonctions qui permet un calcul efficace des intégrales qui apparaissent dans les équations HF;
- (iii) Il faut garder un nombre de fonctions minimum (à cause de la progression de la longueur du calcul en N^4);

(i) Choix naturel: fonctions de Slater du type: $Y_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}\exp(-\zeta r)$

(ii) Cependant, les fonctions de Slater ne permettent pas un calcul aisé des intégrales, d'où l'idée de les remplacer par des fonctions gaussiennes de type:

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi)r^{2n-2-\ell}\exp(-\zeta r^2) : \begin{cases} \text{Coordonnée} \\ \text{sphérique} \end{cases}$$
$$\mathbf{x}^{l_x} \mathbf{y}^{l_y} \mathbf{z}^{l_z} \exp(-\zeta r^2) : \begin{cases} \text{coordonnée} \\ \text{cartezienn} \end{cases}$$

(iii) Le choix de fonctions gaussiennes conduirait, pour avoir des résultats pertinents, à un nombre total de fonctions très élevé, et par conséquent à un nombre d'intégrales également très élevé, d'où un coût de calcul rédhibitoire.

On a donc été conduit à regrouper ces fonctions de base dites « primitives » en groupes de fonctions dites « contractées », chaque fonction contractée étant une combinaison linéaire de fonctions primitives. Les χ_p intervenant dans les orbitales moléculaires sont donc les fonctions contractées.

$$\chi_p = \sum_s d_{sp} g_s$$

Les termes d_{sp} sont les coefficients de contraction de l'orbitale χ_p sur la base des primitives g_s et restent constant au cours du processus itératif. La qualité d'une base d'orbitale dépend donc:

*/ du nombre de fonctions utilisé (nombre de contractées et nombres de primitives par contractée).

*/ du choix des paramètres intervenant dans l'expression d'une fonction contractée à savoir ζ et d_{sp} .

On aboutit donc à la hiérarchisation suivante:

- gaussienne « primitive »: $g = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} (\exp - \zeta r^2)$

où $l_x + l_y + l_z$ détermine le type de fonction:

$l_x + l_y + l_z = 0$: fonction de type s

$l_x + l_y + l_z = 1$: fonction de type p

$l_x + l_y + l_z = 2$: fonction de type d

etc...

- fonction de base « contractée »:

$$\chi_p = \sum_s d_{sp} g_s$$

- orbitale moléculaire construite sur la base des fonctions contractées

$$\varphi_i = \sum_{p=1}^M c_{pi} \chi_p$$

La flexibilité de la base peut être augmentée par des fonctions de polarisation et des fonctions diffuses.

Fonctions de polarisation: fonctions ayant un nombre quantique azimutal supérieur à celui des orbitales de valence, c'est à dire des orbitales p pour H, d pour C, N, O, f pour les métaux de transition.

Fonctions diffuses: fonctions ayant un exposant très petit. Servent à décrire les régions loin du noyau, nécessaires pour décrire des anions.

1ère approximation: Born-Oppenheimer

Equation de Schrödinger électronique $H_{el}\Psi_{el} = E_{el}\Psi_{el}$

2ème Approximation: Approximation orbitalaire

$\Psi = \|\varphi\|$ = déterminant de Slater

Méthode de résolution variationnelle

Equations de Hartree-Fock

3ème Approximation: Approximation LCAO-MO

$$\varphi_i = \sum_{p=1}^M c_{pi} \chi_p$$

Algorithme de programmation

Choix de la base

Choix de la géométrie

Choix des OM d'essai $\rightarrow \|\varphi\|^{(n)} = \|\varphi\|^{(0)}$

Résolution des équations de Hartree-Fock

 $E^{(n)}, \|\varphi\|^{(n+1)}$

$\|\varphi\|^{(n+1)}$ suffisamment semblable à $\|\varphi\|^{(n)}$

$E^{(n-1)} - E^{(n)} \leq \text{seuil}$

non

oui

Fin du calcul, convergence

L'analyse de population

II-Densité électronique:

La méthode Hartree-Fock permet d'accéder aisément à la **densité électronique globale** ρ du nuage électronique de la molécule, définie comme la densité de probabilité de présence d'un électron quelconque, quelle que soit la position des autres. Cette densité électronique est mesurable par exemple à l'aide de techniques rayons X. Elle s'écrit comme la somme des densités orbitales :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^M n_i \rho_i(\vec{r})$$

où n_i est nombre d'occupation n_i pour chaque spinorbitale moléculaire (le nombre d'électrons : 0, 1 ou 2) sur l'OM φ_i .

La densité électronique (c.à.d. la probabilité de trouver un électron d'une spinorbitale moléculaire à une position \mathbf{r}) est donnée par le carré de cette spinorbitale:

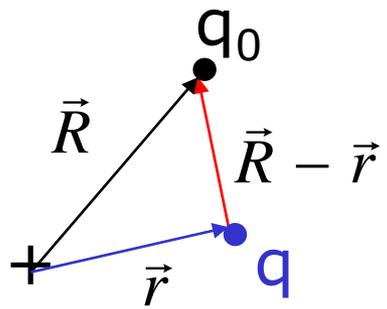
La densité électronique (c.à.d. la probabilité de trouver un électron d'une spinorbitale moléculaire à une position \mathbf{r}) est donnée par le carré de cette spinorbitale:

$$\rho_i(\vec{r}) = \varphi_i^2(\vec{r})$$

En intégrant la densité sur tout l'espace, on retrouve le nombre d'électrons N :

$$N = \int_{\text{espace}} \rho(\vec{r}) d\mathcal{V} = \sum_i^M n_i \int_{\text{espace}} \varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_i(\vec{r})$$

II-1- Potentiel électrostatique:

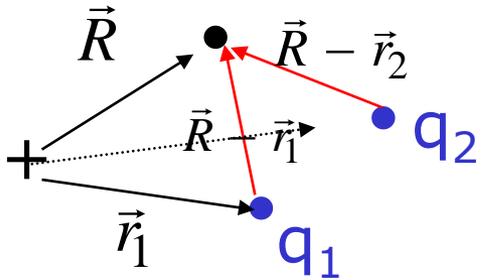


Energie potentielle électrostatique à \vec{R} de l'origine
 et à $\vec{R} - \vec{r}$ de la charge q :

$$\frac{q_0 q}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}|}$$

En u.a. : $q_0 q \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}|}$ Peut s'écrire: $q_0 V(\vec{R})$

Où $V(\vec{R})$ est le potentiel créé en \vec{R} par la charge q située en \vec{r}



$$E = q_0 \left(\frac{q_1}{|\vec{R} - \vec{r}_1|} + \frac{q_2}{|\vec{R} - \vec{r}_2|} \right) = q_0 V(\vec{R})$$

$$V(\vec{R}) = \left(\frac{q_1}{|\vec{R} - \vec{r}_1|} + \frac{q_2}{|\vec{R} - \vec{r}_2|} \right)$$

$$V(\vec{R}) = \sum_i \frac{q_i}{|\vec{R} - \vec{r}_i|}$$

Cas d'une distribution continue de charges: $V(\vec{R}) = \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{R} - \vec{r}|} d\tau$

Cas d'une molécule:

- contribution des noyaux: $\sum_A^{\text{noyaux}} \frac{Z_A}{|\vec{R} - \vec{r}_A|}$

- contribution de la densité électronique: $-\int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{R} - \vec{r}|} d\tau = -\int \frac{\Psi^2(\vec{r})}{|\vec{R} - \vec{r}|} d\tau$

$$V(\vec{R}) = \sum_A^{\text{noyaux}} \frac{Z_A}{|\vec{R} - \vec{r}_A|} - \int \frac{\Psi^2(\vec{r})}{|\vec{R} - \vec{r}|} d\tau$$

Analyse de population basée sur le potentiel électrostatique

On calcule le potentiel électrostatique de la molécule à partir de sa fonction d'onde, et on détermine les charges par ajustement entre ce potentiel électrostatique et un potentiel électrostatique obtenu à partir des charges, avec la contrainte que la somme des charges est égale à la charge totale de la molécule. Des contraintes supplémentaires peuvent être incluses, par exemple la reproduction du moment dipolaire.

II-2- La matrice densité de premier ordre:

Si on remplace les orbitales par leurs développements sur la base des fonctions χ_p :

$$\varphi_i = \sum_{p=1}^M c_{ip} \chi_p$$

$$\varphi_i^2 = \sum_p^M \sum_q^M C_{ip} C_{iq} \chi_p \chi_q$$

Si on somme sur toutes les spinorbitales moléculaires occupées et on intègre sur tout l'espace, on obtient le nombre total N d'électrons:

$$N = \sum_i^M \sum_p^M \sum_q^M n_i C_{ip}^* C_{iq} \chi_p^* \chi_q = \sum_{p=1}^M \sum_{q=1}^M D_{pq} S_{pq}$$

où les termes D_{pq} sont les éléments de la **matrice densité de premier ordre** dans la base des fonctions χ_p :

$$D_{pq} = \sum_i^M n_i C_{ip}^* C_{iq}$$

Cette décomposition de la densité électronique en contributions de paires exprime les multiples effets d'interférences entre fonctions atomiques qui conduisent à l'établissement du nuage électronique de la molécule.

II-3- Analyse de population de Mulliken:

En intégrant la densité, on peut faire apparaître un découpage du nombre d'électrons disponibles entre toutes les paires χ_p et χ_q .

$$\int_{\text{espace}} \rho(\vec{r}) d\nu = \sum_{p=1}^M \sum_{q=1}^M D_{pq} \int \chi_p^* \chi_q d\nu = \sum_{p=1}^M \sum_{q=1}^M D_{pq} S_{pq} = N$$

Le produit $D_{pq} S_{pq}$ donne la contribution du recouvrement entre les fonctions χ_p et χ_q à la densité électronique. Si les fonctions sont centrées sur le même atome, la contribution est dite atomique. Si les fonctions χ_p et χ_q appartiennent à deux atomes différents, $D_{pq} S_{pq}$ est une contribution de liaison. On peut réorganiser la double somme pour faire apparaître une somme des contributions de chaque fonction χ_p .

$$\int_{\text{espace}} \rho(\vec{r}) dV = \sum_{p=1}^M \sum_{q=1}^M D_{pq} S_{pq} = \sum_{p=1}^M \left(D_{pp} S_{pp} + \sum_{p \neq q}^M D_{pq} S_{pq} \right) = \sum_{p=1}^M Q_p = N$$

Q_p est la **population électronique de Mulliken** associée à la fonction χ_p . Cette quantité est associée à la population moyenne de χ_p dans un nuage électronique décrit par les orbitales φ_i .

- (i) Élément diagonal $D_{pp}S_{pp}$:
$$D_{pp}S_{pp} = \sum_i^M n_i C_{ip} C_{ip} \langle \chi_p | \chi_p \rangle = \sum_i^M n_i C_{ip}^2$$
- (ii) Élément non diagonal $D_{pq}S_{pq}$:
$$D_{pq}S_{pq} = \sum_i^M n_i C_{ip} C_{iq} \langle \chi_p | \chi_q \rangle$$

Inconvénients de l'analyse de population suivant Mulliken

- Éléments diagonaux peuvent être supérieurs à 2!
- Éléments non diagonaux peuvent devenir <0 !
- Pas de justification pour le partage égal des contributions non diagonales entre deux atomes. Les plus électronégatifs devraient recevoir une contribution plus importante.
- Lorsqu'on a de très petits exposants sur des fonctions centrées sur un atome, ces fonctions vont décrire la fonction d'onde loin de cet atome. La partition de Mulliken ré-attribue la densité correspondante à l'atome, ce qui peut conduire à des effets bizarres.

N'utiliser cette analyse de population que pour des comparaisons.

II-4- Charge atomique nette:

La somme des populations de Mulliken des fonctions χ_p centrées sur un même atome A permet d'obtenir la population électronique moyenne de l'atome :

$$n_A = \sum_{p \in A} Q_p$$

La charge partielle ou charge nette de l'atome A dans la molécule est alors (en nombre d'électrons) : $\delta_A = Z_A - n_A$

Si $\delta_A < 0$, A se charge négativement. C'est le signe que le nuage électronique de la molécule est déformé vers A. La méthode Hartree-Fock permet ainsi de prévoir l'**existence d'un déplacement de charge** et donc d'un **moment dipolaire**. L'existence de ce moment dipolaire reflète la différence d'électronégativité des deux atomes, qui est intimement liée à la nature et à l'énergie relative des fonctions atomiques.

II-5- Cas particulier: on néglige le recouvrement entre OA:

Dans le cas où les recouvrements S_{pq} entre fonctions χ_p sont négligés, les expressions ci-dessus se simplifient. La population moyenne d'une fonction χ_p s'écrit alors comme la somme des modules au carré des coefficients C_{pi} , pondérés par les occupations d'OM :

$$Q_p = D_{pp} S_{pp} = \sum_i^M n_i C_{ip} C_{ip} \langle \chi_p | \chi_p \rangle = \sum_i^M n_i |C_{ip}|^2$$

III- Analyse des couplages entre fonctions atomiques:

III-1-Nature liante, non liante ou anti-liante d'un couplage

La répartition électronique optimale dans la molécule rend compte de l'apparition des liaisons chimiques. Si on considère une liaison particulière, on dit que le nuage a un effet liant si les effets d'interférence sont globalement constructifs sur cette liaison. En analysant les effets d'interférence sur chaque paire de fonction χ_p et χ_q , on dit alors que :

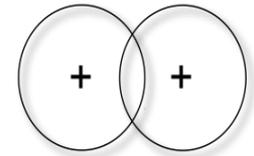
- le couplage entre les deux fonctions χ_p et χ_q est liant si l'effet d'interférence est constructif, c'est à dire le signe du produit $D_{pq} S_{pq}$ est positif
- le couplage entre les deux fonctions est antiliant si l'effet d'interférence est destructif, c'est à dire le signe du produit $D_{pq} S_{pq}$ est négatif
- le couplage entre les deux fonctions est non liant si l'effet d'interférence est nul, c'est à dire le signe du produit $D_{pq} S_{pq}$ est nul

En général, une liaison chimique met en jeu plusieurs paires de fonctions atomiques. Il peut donc y avoir compétition entre effets liants et antiliants sur une même liaison chimique conduisant à un caractère non liant par compensation

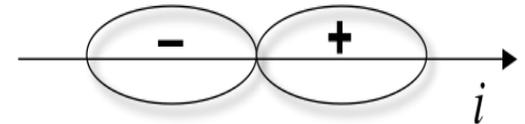
Signe conventionnel de S_{pq} :

On considère deux fonctions atomiques centrées sur deux noyaux différents A et B . A est à gauche de B .

*/ Une fonction $1s$ étant positive, l'intégrale de recouvrement S_{pq} entre deux OA $1s$ est donc toujours positive ($S_{pq} > 0$):



*/ Une orbitale $2p_i$ est orientée selon l'axe i , du lobe négatif vers le lobe positif dans le sens de l'axe.

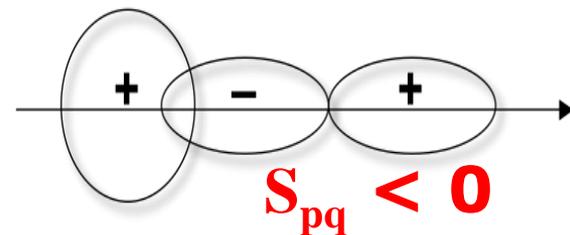
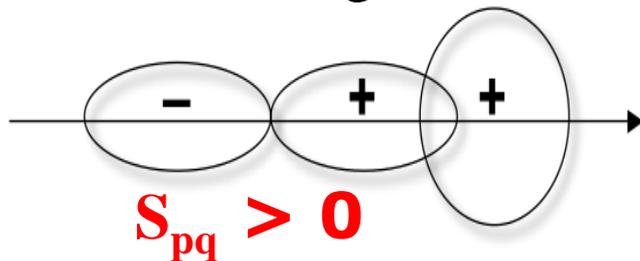


Le signe du recouvrement S_{pq} entre une OA $1s$ et une orbitale $2p$ dépend donc de leur position relative.

Dans le cas d'un recouvrement axial :

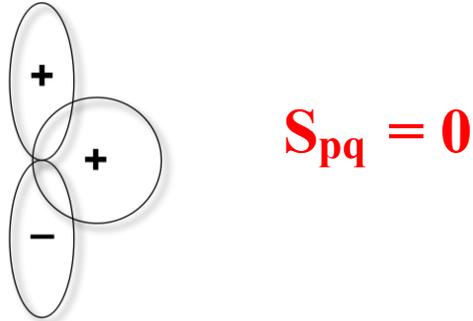
Si l'OA $1s$ est à droite de l'OA $2p$, le recouvrement S_{pq} est positif.

Si l'OA $1s$ est à gauche de l'OA $2p$, le recouvrement S_{pq} est négatif.

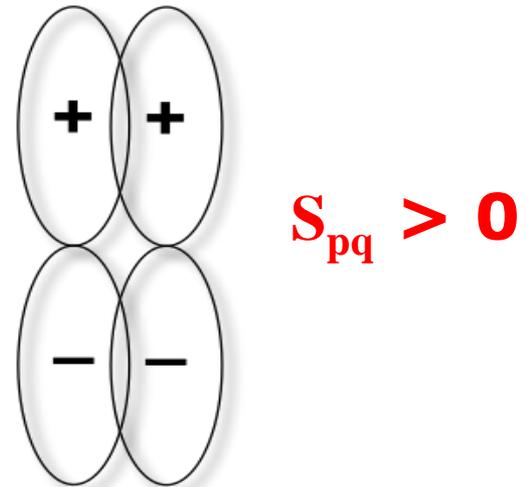
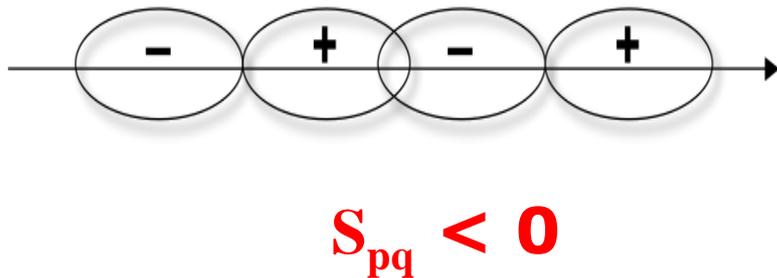


Dans le cas d'un recouvrement latéral :

Il y a exacte compensation entre les contributions positives et négatives : l'intégrale S_{pq} est nulle.



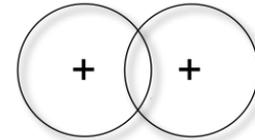
Le recouvrement axial ou latéral entre deux fonctions 2p est négatif :



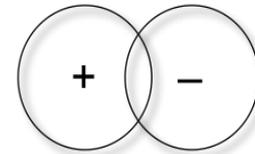
Exemples de couplages

On considère le couplage entre deux fonctions atomiques centrées sur deux noyaux différents A et B. A est à gauche de B. Les deux noyaux sont le long de l'axe x.

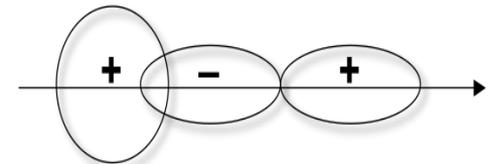
$1s_A + 1s_B$; $S_{pq} > 0$; $D_{pq} > 0 \rightarrow$ caractère
LIANT



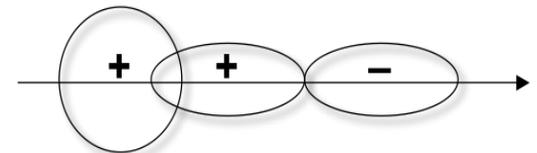
$1s_A - 1s_B$; $S_{pq} > 0$; $D_{pq} < 0 \rightarrow$ caractère
ANTI-LIANT



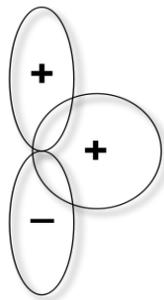
$1s_A + 2p_{xB}$; $S_{pq} < 0$; $D_{pq} > 0 \rightarrow$ caractère
ANTI-LIANT



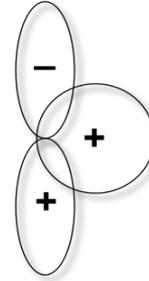
$1s_A - 2p_{xB}$; $S_{pq} < 0$; $D_{pq} < 0 \rightarrow$ caractère
LIANT



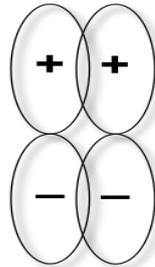
$2p_{yA} \pm 1s_B ; ; S_{pq} = 0 ; D_{pq} > 0$ ou $< 0 \rightarrow$ caractère **NON LIANT**



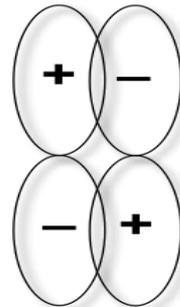
ou



$2p_{yA} + 2p_{yB} ; S_{pq} > 0 ; D_{pq} > 0 \rightarrow$ caractère **LIANT**



$2p_{yA} - 2p_{yB} ; S_{pq} > 0 ; D_{pq} < 0 \rightarrow$ caractère **ANTI-LIANT**



III-2- Nature liante ou antiliante d'une OM:

Cette notion n'a pas rigoureusement de sens puisque c'est l'état multiélectronique qui est liant ou antiliant au vu de sa courbe d'énergie potentielle. Mais il n'en demeure pas moins que plus seront peuplées des OM dans lesquelles les couplages liants sont forts, plus l'état sera liant.

Pour évaluer la nature liante ou anti-liante d'une OM on procède comme suit :

– On associe à chaque couplage d'OA le produit des coefficients LCAO $c_{pi} c_{qi}$ correspondant (p appartient à l'atome A, q à B). On fait alors la somme de ces contributions pour les couplages liants et antiliants. Si c'est la contribution liante qui l'emporte, on dit que l'OM est globalement liante ; dans le cas contraire elle est globalement anti-liante. Si tous les couplages sont liants, l'OM est totalement liante (inversement totalement anti-liante). Cette façon

de procéder reste cependant très qualitative et peut se révéler inexacte si l'importance des recouvrements change fortement avec la nature des orbitales atomiques mises en jeu.

– on peut ainsi classer les orbitales suivant leur symétrie et leur caractère liant.

Nomenclature :

σ et π pour les OM liantes ET σ^* et π^* pour les anti-liantes et on rajoute l'indice g ou u pour les molécules homonucléaires.

III-3- Diagramme de corrélation:

Les diagrammes de corrélation portent l'énergie des OM et les relient aux niveaux d'énergie des OA qui les composent.

En règle générale les OM liantes ont une énergie plus basse que celles des OA qui les composent et inversement les anti-liantes ont une énergie plus haute; ceci est dû à l'effet d'écran respectivement stabilisant et déstabilisant. C'est systématiquement vrai de la première OM qui est toujours totalement liante (et de symétrie σ) et

et de la dernière totalement anti-liante (σ). Les prédictions sont cependant plus délicates quand le caractère n'est que partiellement liant ou anti-liant.

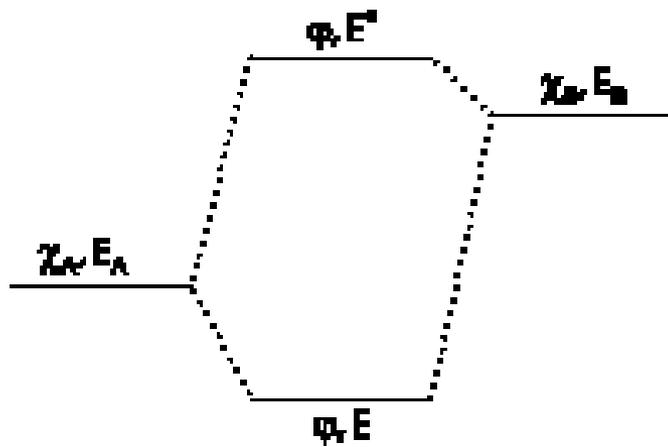
La configuration de l'état fondamental est obtenue en remplissant les niveaux dans l'ordre croissant d'énergie en respectant le principe de Pauli. La règle de Hund s'applique aussi car les OM sont orthogonales ; elle permet ainsi de prévoir l'état de spin de la molécule.

On distingue alors les molécules **diamagnétiques** pour lesquelles tous les spins sont appariés, et les molécules **paramagnétiques** pour lesquelles certaines OM sont simplement occupées. L'action d'un champ magnétique permet de distinguer entre ces deux types.

III-4- Intensité des couplages entre OA:

Considérons deux OA χ_A et χ_B d'énergies E_A et E_B ($E_A < E_B$) ; elles forment deux OM φ et φ^* d'énergies E et E^* ($E < E^*$), avec $E < E_B$ et $E > E_A$. La résolution de l'équation matricielle de Fock montre que le couplage entre χ_A et χ_B est d'autant plus important que leurs énergies sont proches. Si $|E_A - E_B|$ est grand, le couplage est peu intense.

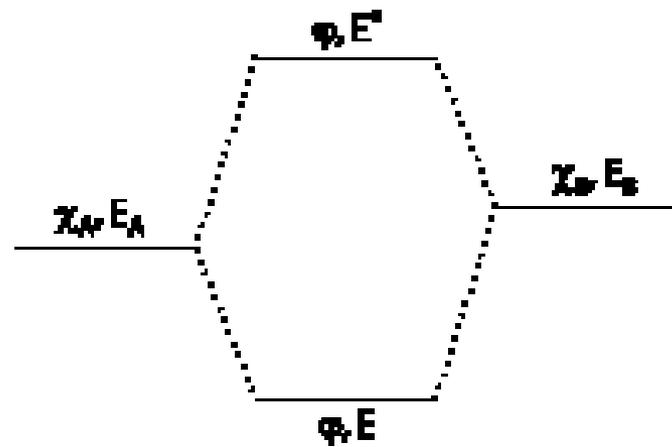
L'OM liante est alors peu stabilisée et l'OM antiliante peu déstabilisée. Le mélange des OA est faible, et les OM sont alors essentiellement les OA originelles. Dans le cas contraire où les OA ont des énergies voisines, les OM sont très différentes des OA de base.



Couplage faible :

$$\varphi = A(\chi_A + \varepsilon\chi_B) \text{ avec } \varepsilon \ll 1$$

$$\varphi^* = A(\varepsilon\chi_A + \chi_B)$$



Couplage intense :

$$\varphi = A_1\chi_A + A_2\chi_B \text{ avec } |A_1| > |A_2|$$

$$\varphi^* = B_1\chi_A + B_2\chi_B \text{ avec } |B_1| < |B_2|$$

φ ressemble plus à χ_A qu'à χ_B .

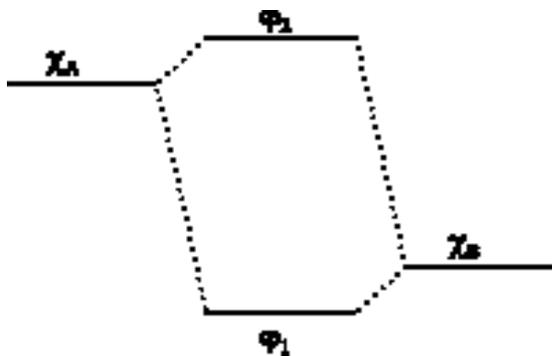
φ^* ressemble plus à χ_B qu'à χ_A .

III-5- Analyse simple des effets de transfert de charge:

On raisonne en général sur des problèmes à deux fragments A et B qui se combinent pour former une nouvelle molécule. En toute rigueur, il faut regarder comment s'est déformée la densité électronique dans AB par rapport à la somme des densités dans A et

dans B. On peut cependant raisonner qualitativement en ne considérant que la forme générale des orbitales que l'on crée. On utilise une orbitale par fragment ainsi que les deux OM liante et antiliante formées par ces deux orbitales de fragment. L'effet de transfert de charge (**effet inductif**) dépend alors de la position relative en énergie des orbitales des fragments ainsi que du nombre d'électrons mis en jeu (1, 2 ou 3).

Considérons le schéma suivant, caractéristique d'un couplage faible:



$$\varphi_1 = A_1\chi_A + A_2\chi_B \text{ avec } |A_1| < |A_2|$$

$$\varphi_2 = B_1\chi_A + B_2\chi_B \text{ avec } |B_1| > |B_2|$$

φ_1 ressemble plus à χ_B qu'à χ_A .

φ_2 ressemble plus à χ_A qu'à χ_B .

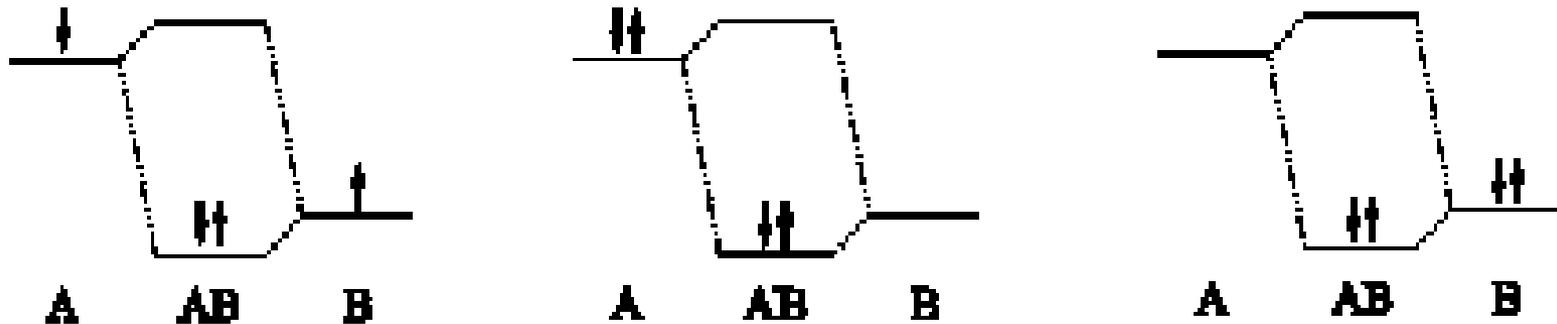
Problème à un électron:



Dans le premier cas, l'électron à l'origine sur B se délocalise partiellement sur A en passant sur l'orbitale moléculaire φ_1 : il y a un léger transfert de charge de B vers A.

Dans le second cas, l'électron à l'origine sur A se délocalise fortement sur B en passant sur l'orbitale moléculaire φ_2 : il y a fort transfert de charge de A vers B.

Problème à deux électrons:



Dans le premier cas, les deux électrons à l'origine répartis sur A et B se retrouvent sur φ_1 , où ils sont en moyenne plus souvent sur B : il y a transfert de charge de A vers B.

Dans le second cas, les deux électrons sur φ_1 sont en moyenne plus souvent sur B : il y a fort transfert de charge de A vers B.

Dans le troisième cas, les deux électrons sur φ_1 sont partiellement délocalisés sur A : il y a faible transfert de charge de B vers A.

Problème à trois électrons:



Dans le premier cas, les deux électrons sur φ_1 (que l'on peut considérer comme venant de B) sont partiellement délocalisés sur A; l'électron sur φ_2 (que l'on peut considérer comme venant de A) est partiellement délocalisé sur B : le transfert de charge résultant se fait de B vers A. Dans le second cas, il y a transfert de charge de A vers B.

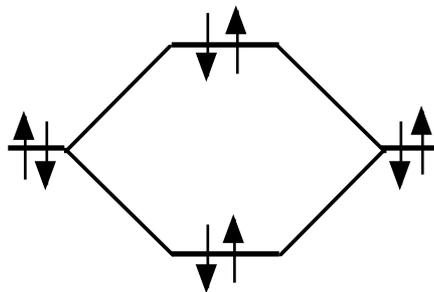
La méthode des OM permet ainsi de prévoir l'**existence d'un déplacement de charge** et donc d'un **moment dipolaire**. L'existence de ce moment dipolaire reflète la différence d'électronégativité des deux atomes, qui est intimement liée à la nature et à l'énergie relative des orbitales atomiques.

IV- La séparation « Cœur – valence »:

IV-1- Orbitales de cœur:

Les fonctions atomiques $1s$ des atomes lourds (au delà de la première ligne de la classification), très basses en énergie, ne se couplent pas aux orbitales de valence. On peut alors considérer en bonne approximation que **les cœurs atomiques ne sont pas affectés par la liaison chimique**.

Les orbitales de cœur ne se mélangent pas entre elles non plus. Le cas typique est celui du couplage entre deux OA $1s$ doublement occupées. Le diagramme de corrélation prend formellement l'allure suivant:



On obtient 2 orbitales « moléculaires » doublement occupées, combinaisons des deux orbitales atomiques de cœur. La propriété d'invariance orbitalaire permet dans ce cas de remplacer ces deux OM par les deux OA. On peut généraliser au delà de la diatomique et considérer en bonne approximation que les OM de plus basse énergie sont en fait les OA de cœur des différents atomes.

Remarque : dans une liaison entre deux atomes lourds, les OA 1s de cœur sont extrêmement compactes. En conséquence, elles interagissent très peu entre elles. Le couplage montré ci-dessus est très exagéré sur la figure.

IV-2- La partition cœur-valence: décomposition de l'énergie total:

Il est possible de décomposer l'énergie totale Hartree-Fock d'une molécule à couches complètes de façon à faire intervenir explicitement les termes impliquant orbitales de cœur et les autres orbitales que l'on appelle orbitales de valence :

$$E = \left(\sum_{i=1}^{N_{\text{cœur}}} I_i + \sum_{i=1}^{N_{\text{cœur}}} \sum_{j=1}^{N_{\text{cœur}}} (J_{ij} - K_{ij}) \right) + \left(\sum_{i=1}^{N_{\text{valence}}} I_i + \sum_{i=1}^{N_{\text{valence}}} \sum_{j=1}^{N_{\text{valence}}} (J_{ij} - K_{ij}) \right) + \sum_{i=1}^{N_{\text{valence}}} \sum_{j=1}^{N_{\text{cœur}}} (J_{ij} - K_{ij})$$

Où , le premier terme représente: **L'énergie des orbitales de cœur**; le deuxième terme: **L'énergie des orbitales de valence**; le dernier terme: **L'énergie d'interaction cœur/valence**.

Les orbitales de cœur n'étant pas (ou très peu) affectées par une modification du nuage électronique de valence, l'énergie de cœur peut être considérée comme constante additive pour une molécule donnée, quelle que soit sa conformation. De plus, en posant :

De plus, en posant:

$$I'_i = I_i + \sum_{j=1}^{N_{\text{coeur}}} (J_{ij} - K_{ij})$$

L'énergie totale s'écrit:

$$E = E^{\text{coeur}} + \sum_{i=1}^{N_{\text{valence}}} I'_i + \sum_{i=1}^{N_{\text{valence}}} \sum_{j=1}^{N_{\text{valence}}} (J_{ij} - K_{ij})$$

On obtient ainsi, à une constante additive E^{coeur} près, une expression similaire à l'énergie totale Hartree-Fock, mais dont les sommes portent uniquement sur les orbitales de valence. Dans cette expression, les intégrales I'_i sont « monoélectroniques », (elles sont relatives à un électron occupant l'orbitale i), mais intègrent les termes d'interaction moyenne entre cet électron et les électrons de coeur. Les termes I'_i peuvent ainsi être interprétés comme l'énergie moyenne d'un électron dans le champ électrostatique des noyaux et des électrons de coeur de la molécule. Ils tiennent donc compte de l'effet d'écran des électrons de coeur.

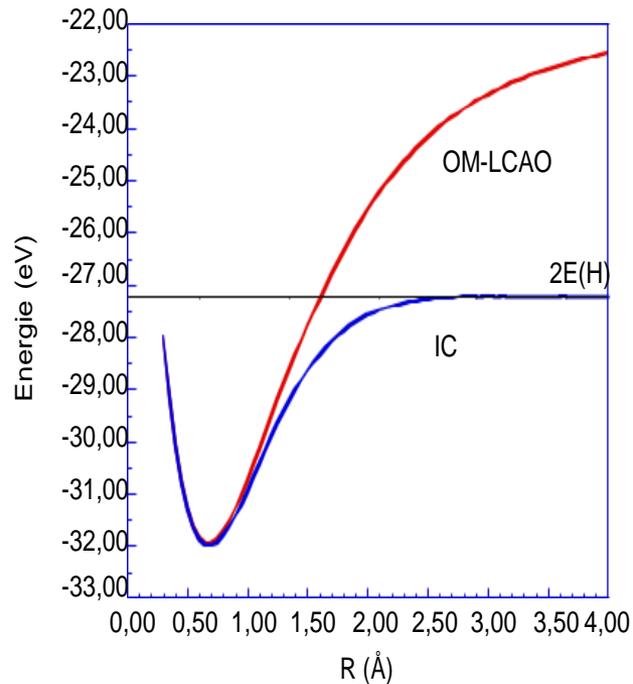
Si on tient compte de cet effet d'écran des cœurs atomiques, il n'est donc pas nécessaire de traiter explicitement des électrons de cœur pour décrire une liaison chimique. On peut alors utiliser le modèle des OM en ne considérant que les électrons de valence de la molécule, et en ne considérant que les OM formées à partir de fonctions atomiques de valence.

Cette approximation est implicite dans les modèles simples tels que celui développé par Lewis, dans lequel le décompte et l'organisation des seuls électrons de valence permet d'obtenir une vision qualitative du nuage électronique d'une molécule.

V- Le modèle Hartre -Fock: limites et extensions:

V-1 – Dissociation de H_2 :

L'énergie potentielle de la molécule H_2 obtenue dans l'approximation LCAO est calculable analytiquement. Elle est tracée ci-dessous en comparaison du résultat exact issu d'un modèle plus sophistiqué.



Le modèle HF prédit bien l'existence d'un puits d'énergie potentielle et donc la stabilité de la molécule. La distance d'équilibre dans l'approximation LCAO simple est de 1,6 Bohr, soit 0,84 Angström. La profondeur du puits relative à deux atomes d'hydrogène séparés à l'infini l'un de l'autre vaut 2,65 eV. Les valeurs expérimentales sont 0,74 Angström et 4,75 eV respectivement. Le modèle doit donc être amélioré pour reproduire

L'asymptote horizontale aux grandes distances internucléaires ne correspond pas à la somme des énergies de deux atomes d'hydrogène. Le modèle ne prédit pas correctement la rupture homolytique de la liaison covalente. C'est un défaut intrinsèque au modèle : la forme de la fonction d'onde est inadaptée pour décrire deux atomes d'hydrogène éloignés.

Le modèle des orbitales moléculaire permet donc de traduire la stabilité de la liaison covalente mais n'est pas adapté à la description de sa rupture et de sa formation.

La limitation de la méthode de Hartree-Fock provient du fait que la fonction d'onde ne contient aucune information sur la corrélation électronique autre que celle introduite par le principe d'antisymétrie (principe d'exclusion de Pauli). La fonction d'onde monoconfigurationnelle décrite par un déterminant de Slater unique correspond à une configuration électronique figée, dans laquelle les électrons sont affectés une fois pour toute à un jeu d'orbitales.

Ce manque de flexibilité de la fonction d'onde, interdisant tout mouvement électronique d'une orbitale à l'autre, est à l'origine de l'échec du modèle Hartree-Fock lorsque l'on cherche à décrire des effets électroniques fins intervenant par exemple dans la formation/rupture de liaisons covalentes ou la description de liaisons intermoléculaires faibles.

Les modèles multi-configurationnels, dans lesquels la fonction d'onde s'écrit non pas comme un déterminant de Slater unique mais comme une combinaison de plusieurs déterminants, chacun correspondant à une configuration électronique, permettent de pallier ce défaut en offrant la possibilité aux électrons de se déplacer sur les différentes orbitales.

Ainsi, dans le modèle des **Interactions de Configurations (IC)**, la fonction d'onde est une superposition de différents déterminants de Slater correspondant aux différentes occupations possibles des orbitales. Dans ce modèle, les orbitales ne dépendent pas de la

configuration électronique dans laquelle elles interviennent : on utilise les orbitales issues du calcul Hartree-Fock.

Mais ceci reste une approximation. En effet, on conçoit que les orbitales peuvent s'adapter aux variations d'occupation électronique. Un raffinement supplémentaire consiste donc à optimiser non seulement les coefficients de mélange des déterminants, mais aussi les différentes orbitales, simultanément. On parle alors de modèle **MC-SCF (Multi Configurational Self Consistent Field)**. Dans cette approche, la forme des OM est alors influencée par la corrélation des mouvements électronique.

V-2- L'interaction de configurations:

La méthode d'IC consiste à déterminer, pour décrire l'état fondamental électronique d'un système, la meilleure fonction d'onde approchée Ψ à N électrons sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants de Slater correspondant à toutes les occupations possibles des orbitales déterminées par la méthode Hartree-Fock. On écrit alors :

$$\Psi = a_0 \Psi_0 + \sum_n a_1^{(n)} \Psi_1^{(n)} + \sum_m a_2^{(m)} \Psi_2^{(m)} + \dots$$

où Ψ_0 correspond au déterminant de référence de la méthode HF, $\Psi_n^{(1)}$ est un déterminant caractérisant une monoexcitation (obtenu par promotion d'un électron d'une orbitale occupée vers une orbite virtuelle), $\Psi_m^{(2)}$ est un déterminant caractérisant une diexcitation, et ainsi de suite... On parle d'*IC totale* lorsque la fonction d'onde s'écrit comme le mélange de tous les déterminants possibles. Les coefficients $a_i^{(p)}$ du mélange sont appelés **coefficients d'IC**, et constituent les paramètres à optimiser lors du traitement post Hartree-Foc

Dans la méthode d'IC, les coefficients C_{pi} des orbitales moléculaires sont fixes, et seuls les coefficients $a_i^{(p)}$ sont déterminés variationnellement. On utilise donc la méthode des variations linéaire, et on obtient alors non seulement l'état électronique fondamental mais aussi un certain nombre d'états

électroniques excités. Cette méthode est adaptée à la description des propriétés spectroscopiques électroniques (UV/Visible).

Un calcul combinatoire montre cependant que le nombre d'excitations possibles croît très vite en fonction du ratio nombre d'électron (N) / dimension de la base (M). En pratique, il est généralement impossible d'effectuer un calcul d'IC *total*. On procède alors à une sélection du *type* d'excitation que l'on désire prendre en compte (on se limite très souvent aux simples et doubles excitations responsables à elles seules d'une grande partie de l'énergie de corrélation) et/ou à une sélection des orbitales moléculaires intervenant dans l'IC (on élimine généralement les OM de cœur, les OM de valence occupées profondes et les OM vacantes externes de haute énergie). La plage des OM utilisées dans l'IC est appelée *espace actif*.

V-3- La méthode MCSCF:

La méthode MCSCF (Multi Configurational Self Consistent Field) propose une correction à la méthode d'IC en optimisant simultanément les coefficients $a_i^{(p)}$ et la forme des orbitales moléculaires. La fonction d'onde MCSCF s'écrit donc de la même façon que la fonction d'onde d'IC, mais cette fois les coefficients $a_i^{(p)}$ ainsi que les coefficients C_{pi} des orbitales moléculaires sont déterminés variationnellement et simultanément.

Si on prend en compte les mêmes excitations et le même espace actif, cette méthode permet de rendre compte d'une plus grande partie de l'énergie de corrélation que ne le permet la méthode d'IC.

Approximation de Born-Oppenheimer

Méthodes de type fonction d'onde
 $E = F[\Psi(r)]$

 Equation de Schrödinger électronique $H_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el} \Rightarrow E_{el} = \frac{\langle \Psi_{el} | \mathbf{H} | \Psi_{el} \rangle}{\langle \Psi_{el} | \Psi_{el} \rangle}$
Approximation orbitalaire: $\Psi = \|\varphi\|$ = déterminant de Slater

Méthode de résolution variationnelle

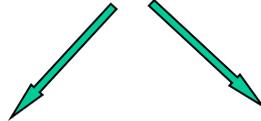


Equations de Hartree-Fock

Approximation LCAO-MO

Approximations supplémentaires

Méthodes semi-empiriques
(EHT, MNDO, AM1, PM3)



Addition de déterminants
supplémentaires

$$\Psi = \sum_i a_i \psi_i$$

Méthodes CI, MC-SCF, MPn, CC



Vers la solution exacte

Les méthodes de résolution

- méthodes CI
- méthodes MC-SCF
- méthodes perturbatives: MPn
- méthodes « Coupled Cluster »

Méthodes CI (1)

Ψ_1, Ψ_2, \dots déterminants "excités" dans lesquels un ou plusieurs électrons ont été déplacés (= "excités") des spinorbitales occupées vers les spinorbitales virtuelles.

=> simples, doubles, triples, ... excitations

$$\Psi = \Psi_{\text{HF}} + \sum_i^{\text{occ}} \sum_r^{\text{virt}} c_i^r \Psi_i^r + \sum_{i \langle j}^{\text{occ}} \sum_{r \langle s}^{\text{virt}} c_{ij}^{rs} \Psi_{ij}^{rs} + \dots$$

que l'on peut réécrire sous la forme:

$$\Psi = a_0 \Psi_0 + \sum_i a_i \Psi_i$$

Les orbitales moléculaires ne sont pas réoptimisées et la méthode des variations conduit à une équation séculaire du type:

$$\begin{pmatrix} H_{00} & -E & H_{01} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & H_{0i} & \cdot & \cdot & \cdot \\ H_{10} & & H_{11} & -E & & & & H_{1i} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \dots & & & & & & & \dots & & & \\ H_{i0} & & & & & & & H_{ii} & -E & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ \cdot \\ a_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \cdot \\ 0 \end{pmatrix}$$

qui permet d'obtenir les coefficients a_i

Il y a un grand nombre de configurations => on se limite généralement aux simples et doubles excitations: CISD

Méthodes MC-SCF

$$\Psi = \sum_{i=0}^M a_i \Psi_i$$

On optimise dans un processus variationnel les coefficients a_i et les orbitales moléculaires de chacun des Ψ_i

Calculs difficiles à mettre en œuvre

CASSCF, RASSCF

Méthodes perturbatives

$$H = H^{(0)} + \lambda V \quad H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$$

$$\Psi = \Psi^{(0)} + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^2\Psi^{(2)} + \lambda^3\Psi^{(3)} + \dots$$

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots$$

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$$

$$(H^{(0)} + \lambda V)|\Psi^{(0)} + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^2\Psi^{(2)} + \dots\rangle = (E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \dots)(\Psi^{(0)} + \lambda\Psi^{(1)} + \dots)$$

Equation devant être vérifiée quelque soit λ , \Rightarrow égalité pour chaque puissance de λ
On peut en déduire les corrections à chaque ordre de la perturbation. On aboutit à:

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(0)} | V | \Psi^{(0)} \rangle$$

$$E^{(2)} = \langle \Psi^{(0)} | V | \Psi^{(1)} \rangle$$

$$E^{(3)} = \langle \Psi^{(0)} | V | \Psi^{(2)} \rangle$$

Le calcul de $E^{(2)}$ demande donc la connaissance de $\Psi^{(1)}$

Cas particulier: Møller-Plesset

$$H_0 = \sum_i^{\text{électrons}} F_i \quad \text{avec} \quad H = H_0 + V$$

$$\Psi^{(0)} = \Psi_{\text{HF}}$$

$\Psi^{(0)}$ est une fonction propre de H_0 de même que tous les déterminants Ψ_k obtenus par excitations des orbitales occupées vers les virtuelles.

$\Psi^{(1)}$ peut être exprimée comme une combinaison linéaire de tous les Ψ_k :

$$\Psi^{(1)} = \sum_k c_k \Psi_k$$

En utilisant les relations développées précédemment:

$$E^{(0)} + E^{(1)} = \langle \Psi_{\text{HF}} | H | \Psi_{\text{HF}} \rangle = E_{\text{HF}}$$

$$E^{(2)} = \sum_{k \neq 0} \frac{|\langle \Psi_k | V | \Psi_{\text{HF}} \rangle|^2}{E^{(0)} - E_k}$$

Les méthodes CI et MC-SCF sont des méthodes variationnelles: on est sûr d'obtenir une limite supérieure de l'énergie exacte.

Par contre avec les méthodes MPn, rien ne garantit que l'on obtienne une borne supérieure de l'énergie de corrélation. De plus la convergence, en termes d'ordre de perturbation, est aléatoire.

Néanmoins la méthode MP2 et plus généralement les méthodes MPn restent une méthode de choix, notamment lorsqu'on doit traiter des interactions faibles.

Méthodes « Coupled Cluster »

$$\Psi = e^{\hat{T}} \Psi_{\text{HF}} \quad e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{1}{2} \hat{T}^2 + \frac{1}{6} \hat{T}^3 + \dots$$

où $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_N$

\hat{T}_i agissant sur la fonction d'onde HF génère tous les déterminants ayant i excitations

$$\hat{T}_1 \Psi_{\text{HF}} = \sum_i^{\text{occ}} \sum_r^{\text{virt}} t_i^r \Phi_i^r \quad \hat{T}_2 \Psi_{\text{HF}} = \sum_{i < j}^{\text{occ}} \sum_{r < s}^{\text{virt}} t_{ij}^{rs} \Phi_{ij}^{rs}$$

On peut en théorie inclure toutes les excitations d'un type donné ($i=1,2,3,\dots$) jusqu'à un ordre infini du développement de Taylor.

En fait, on doit se limiter et la troncature s'effectue au niveau de l'opérateur T .