Syllabus
du cours de

Chimie Physique

Bacc III - Physique

3ème année de Baccalauréat
Département de Physique

$$E_{HF} = 2\sum_{i=1}^{n}\left\langle \varphi_i \middle| -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_{ij}} \middle| \varphi_i \right\rangle + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} 2J_{kl} - K_{kl}$$

Par
Steve Juru De Cliff

Faculté des Sciences
Université du Burundi
Syllabus de cours - Edition 2025

Objectif

L'objectif global de ce cours de Chimie Physique est de donner à l'étudiant les outils mathématiques et physiques de développement de l'hamiltonien et de la fonction d'onde moléculaire qui sont utilisés dans les différentes techniques et programmes de calcul courant en chimie quantique.

L'objectif spécifique est de *montrer* à l'étudiant que, *en principe, toute réaction chimique peut être « calculée »* à priori. Cela parce que les méthodes modernes de calculs *ab initio*, largement développées à partir des ordinateurs les plus puissants, permettent maintenant de calculer la structure de la majorité des molécules, radicaux, constitués de plusieurs atomes, sans faire appel à la moindre expérience. Par exemple, on « calcule » aujourd'hui de nouveaux médicaments par ordinateur avant d'aller au laboratoire pour les synthétiser. Aussi sophistiquées que puissent être ces méthodes, elles procèdent cependant toujours avec la même logique que celle qui avait conduit Mendeliev à construire son fameux tableau périodique.

Programme

Introduction et rappel des approximations de base. Approximations utiles au calcul de la fonction d'onde moléculaire. La méthode Hartree-Fock du champ auto-cohérent (HF-SCF). Au-delà de HF-SCF: l'énergie de corrélation. Le problème de corrélation et l'interaction de configuration. Les bases d'orbitales atomiques. Principales méthodes d'interactions de configurations. Calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

TABLE DES MATIERES

Introduction..... 1

Chapitre 1:
Préalables utiles aux techniques de calcul *ab initio* sur des systèmes physico-chimiques

1.1. Généralités..... 4
1.1.1. L'équation de Schrödinger..... 4
1.1.2. L'hamiltonien d'un système moléculaire..... 5
1.2. L'approximation de Born-Oppenheimer..... 6
1.3. Exigences à la fonction d'onde électronique..... 10
1.3.1. Principe de Pauli ou principe d'antisymétrisation..... 10
1.3.2. Spin-orbitales..... 10
1.3.3. Approximation des particules indépendantes..... 12
1.3.3. Approximation orbitale..... 13
1.3.4. Théorèmes des déterminants..... 14
1.3.5. Principe d'indiscernabilité et déterminant de Slater..... 15
1.3.6. Déterminants de Slater d'un système à 2 électrons et 2 orbitales..... 18
1.3.7. Méthode CLOA..... 25
1.4. La méthode des variations..... 26
1.4.1. Cas simple de l'état fondamental sans paramètres variationnels..... 26
1.4.2. Exemple typique d'une fonction d'essai..... 29
1.4.3. Méthode variationnelle avec une fonction d'essai contenant des paramètres variationnels..... 32
1.4.4. Essai du principe variationnel sur un problème dont la solution n'est pas connue..... 37
1.4.5. Fonction d'essai dépendant linéairement des paramètres variationnels..... 39
1.4.6. Des fonctions d'essai comme combinaisons linéaires de fonctions qui contiennent elles-mêmes des paramètres variationnels..... 47
1.4.7. Extension de la méthode aux états supérieurs..... 48
1.5. La méthode des perturbations..... 51
1.5.1. Introduction..... 51
1.5.2. Perturbation d'un système non dégénéré..... 52
1.5.3. Perturbation de l'état fondamental de l'hélium..... 54
1.5.4. Variation et perturbation de l'état fondamental de l'hélium..... 57
1.6. Les données calculables..... 59
1.6.1. Energie potentielle..... 60
1.6.2. Optimisations de géométrie..... 60
1.6.3. Grandeurs thermodynamiques et cinétiques..... 64

1.6.4. Données spectroscopiques…….. 67
1.6.5. Structure électronique, indices de réactivité…….... 67
1.6.6. Systèmes chimiques calculables……..... 67

Chapitre 2:
Fondements des techniques de calcul *ab initio:* la méthode Hartree-Fock du champ auto-cohérent

2.1. Systèmes à plusieurs électrons…….. 69
2.1.1. Introduction…….. 69
2.1.2. L'hamiltonien d'un système à plusieurs électrons…… 70

2.2. La méthode Hartree-Fock du champ auto-cohérent…… 71
2.2.1. Hartree et l'approximation du champ central……..... 71
2.1.3. La contribution de Fock et Slater……..... 75

2.3. L'hamiltonien et la fonction d'onde dans les calculs Hartree-Fock……. 76
2.3.1. L'énergie Hartree-Fock…… 76
2.3.2. La fonction d'onde du système lithium……... 78
2.3.3. L'hamiltonien du système Lithium……... 81
2.3.4. L'énergie du système Lithium…….. 82
2.1.4. Généralisation pour un système à n électrons…….. 87

2.4. Méthodes combinant le processus SCF et les orbitales LCAO…… 87
2.4.1. Utilisation des orbitales LCAO dans la méthode SCF…….. 88
2.4.2. Méthodes SCF ab initio et semi-empiriques…….. 89
2.4.3. Méthodes avec contrainte de spin (RHF et ROHF) ou sans contrainte de spin (UHF)……..... 89

2.5. Limites de la méthode HF-SCF……... 90

Chapitre 3:
Au-delà de Hartree-Fock: l'énergie de corrélation

3.1. Notion de corrélation électronique…… 93
3.2. Conséquences de l'approximation orbitale…… 94
3.3. Les fonctions de base dans l'approximation LCAO-MO…….... 98
3.3.1. Types d'orbitales atomiques…… 99
3.3.2. Classification des bases et nomenclature…….. 102
3.3.3. Les bases de Dunning…….. 107
3.3.4. Les pseudo-potentiels……... 107

3.4. Méthodes d'interactions de configurations…… 108
3.4.1. Principe de la méthode (cas d'une seule configuration)…….. 108
3.4.2. Comment l'interaction de configurations traite-t-elle la corrélation?..... 110
3.4.3. Calcul de l'énergie asymptotique par interaction de configurations…. 113

3.5. Principales méthodes d'interactions de configurations…….. 113
3.5.1. Méthodes MCSCF et CASSCF…… 114
3.5.2. Interactions de configurations par perturbation : méthode MP2…… 114
3.5.3. Autres méthodes d'interaction de configuration…… 116

3.6. Problème de l'extensivité et bilan des méthodes IC…….. 118
3.6.1. Extensivité de l'énergie…… 118
3.6.2. Calculs modèles et performances des méthodes d'interactions de configurations…….. 120

Chapitre 4:
Méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

4.1. Principe de calculs DFT…… 123
4.1.1. L'énergie, fonctionnelle de la fonction d'onde et de la densité……... 123
4.1.2. Méthode de Kohn-Sham……... 126

4.2. Principales méthodes de la DFT…… 128
4.2.1. L'approximation de la densité locale……... 128
4.2.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)……..... 129

4.3. Fonctionnelles hybrides…… 129
4.3.1. Principe de construction des fonctionnelles hybrides……... 129
4.3.2. Fonctionnelle hybride de type B3LYP…… 131
4.3.3. Fonctionnelles hybrides de type PBE…….. 131
4.3.4. Les fonctionnelles hybrides PBE0 et HSE…… 132
4.3.5. Fonctionnelles Meta-hybrides à la GGA…… 133

4.4. Conclusion sur les méthodes DFT…… 134

Ouvrages de référence…… 136

INTRODUCTION

Le développement de la mécanique quantique a donné lieu à des progrès importants dans le domaine des études des systèmes électroniques et de leur interaction avec le rayonnement. La mécanique quantique a été élaborée à partir de la mécanique ondulatoire de Louis de Broglie et d'Ernest Schrödinger. Par après, Niels Bohr et W. Heisenberg en ont fait l'interprétation à partir d'un ensemble d'axiomes. Elle fournit une description probabiliste des systèmes. Les lois de la mécanique quantique et la seule connaissance de l'espèce chimique permettent de calculer, en principe, toute observable physique: c'est le domaine de la chimie quantique. Avec l'arrivée massive des ordinateurs se sont développé les simulations quantiques, qui permettent aujourd'hui de mieux explorer et comprendre les propriétés de la matière.

Les codes de chimie quantique sont basés sur de nombreuses méthodes qui permettent la résolution de l'équation de Schrödinger. Dans la mesure où elles cherchent à n'inclure aucun paramètre empirique ou semi-empirique dans leurs équations, on les désigne par le terme *ab initio*. Elles contiennent néanmoins certaines hypothèses, et introduisent des approches adaptées, en particulier pour résoudre le problème multiélectronique dans de bonnes conditions de temps de calcul et de taille mémoire. Une des méthodes de base pour le calcul *ab initio* est la méthode de Hartree-Fock. Cette approche fournit la fonction d'onde de départ pour de nombreuses méthodes, dites post-Hartree-Fock, prenant en compte la corrélation électronique.

Un des codes de calcul *ab initio* le plus connu est GAUSSIAN. Créé à l'origine par John Pople en 1970, il a depuis connu plusieurs versions. Le nom provient du fait que Pople a proposé d'utiliser les orbitales gaussiennes pour accélérer le calcul par rapport aux logiciels utilisant des orbitales de Slater. Il existe maintenant d'autres codes de chimie quantique, tels que **deMon**, MOLPRO ou GAMESS, qui permettent de calculer de multiples propriétés des systèmes électroniques. Les méthodes *ab initio* nécessitent d'établir un niveau d'application de la théorie et une base (au sens mathématique du terme, soit un ensemble de fonctions). En fait, des méthodes de

différents niveaux et des bases de fonctions variées sont intégrées dans les codes, qui rendent ces logiciels très efficaces.

Les propriétés recherchées par les calculs numériques sont la structure des composés, l'énergie totale, l'énergie d'interaction, les charges, dipôles, moments multipolaires, l'énergie des transitions électroniques, les énergies rota-vibrationnelles, la réactivité, etc. Les objets des études peuvent être des molécules, des solides, des clusters ou d'autres systèmes. Les propriétés structurales, électroniques ou dynamiques de la matière peuvent être explorées sans connaissance expérimentale *a priori* par les simulations quantiques. Avec les nouvelles générations d'ordinateurs et l'augmentation de la puissance de calcul, il est possible d'envisager des simulations qui n'étaient pas du tout abordables auparavant et d'effectuer des calculs sur des systèmes de plus en plus grands avec une précision accrue.

Les calculs *ab initio* constituent un support intéressant dans la modélisation des systèmes multiélectroniques, mais également de leurs spectres, qui sont une source prédominante de la connaissance des structures des systèmes moléculaires et de leur concentration. L'analyse des spectres et des processus induits par photo-absorption permettent en effet de comprendre beaucoup de phénomènes à l'échelle moléculaire. Le caractère prédictif des calculs permet de mettre en évidence de nouveaux systèmes ou bien des systèmes qui sont expérimentalement difficiles à observer. D'autre part, la comparaison des résultats obtenus avec les expériences disponibles permet de valider la pertinence des approches théoriques.

Chapitre 1:
Préalables utiles aux techniques de calcul *ab initio* sur des systèmes physico-chimiques

L'information que l'on peut obtenir sur un système constitué d'un ensemble de particules est contenue dans la fonction d'onde du système. A chaque grandeur physique mesurable sur le système, correspond un opérateur, agissant sur les fonctions. Les fonctions propres de l'opérateur hamiltonien $\hat{H}$ associé à l'énergie du système de particules décrivent des états du système. L'énergie du système est définie et égale à la valeur propre du $\hat{H}$. La recherche des fonctions propres de l'opérateur hamiltonien constitue donc une action fondamentale de la mécanique quantique et consiste à résoudre l'équation qu'on appelle équation de Schrödinger : $\hat{H}\Psi=E\Psi$. Et on désigne par le terme *ab initio* l'ensemble des méthodes qui permettent de la résoudre, et de déduire les propriétés d'un système physique de façon non paramétrique, à partir des équations physiques et mathématiques les plus fondamentales.

Seul un petit nombre de problèmes peuvent être résolus mathématiquement de façon explicite en utilisant ces relations. C'est la raison pour laquelle les méthodes *ab initio* contiennent également un certain nombre d'hypothèses et d'approximations afin de rendre possible la résolution des équations pour les systèmes poly-électroniques. En mécanique quantique et en chimie quantique, les méthodes approchées d'un principe fondamental appelé « principe variationnel », équivalent à l'équation de Schrödinger.

Dans la plupart des cas, la première étape de la résolution est constitué par la méthode MO-LCAO-SCF (Molecular Orbital-Linear Combination of Atomic Orbitals- Self Consistent Field): le calcul des orbitales moléculaires (MO) est recherché sous la forme d'une combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO) correspondant à la symétrie de la molécule et à la valeur minimale de l'énergie électronique. Une autre hypothèse classique est constituée par l'approximation de Born-Oppenheimer, selon laquelle le noyau de la molécule reste stationnaire dans l'ensemble de la chronologie

du mouvement des électrons, ce qui conduit à l'indépendance entre la fonction d'onde des électrons et le mouvement du noyau.

Cette partie du syllabus reprend brièvement les principales approximations et équations qui seront utilisées par la suite, et décrit les techniques de calcul numériques mises en place.

1.1. Généralités

1.1.1. L'équation de Schrödinger

On sait que l'état et toutes les propriétés observables d'un système quantique, atome, molécule, ensembles de molécules, macromolécule ou solide sont en principe déterminés par sa fonction d'onde Ψ. Celle-ci dépend des variables d'espace (position) et de spin de chaque particule soit 4 paramètres par particule, et doit satisfaire à l'équation de Schrödinger. L'équation de Schrödinger non relativiste indépendante du temps s'écrit :

$$\hat{H}\Psi(r,R)=E\Psi(r,R) \qquad (1.1)$$

où $\hat{H}$ est l'hamiltonien indépendant du temps, $\Psi(r,R)$ est la fonction d'onde indépendante du temps, r et R sont les coordonnées des électrons et des noyaux et E est l'énergie du système.

Cette équation ne pouvant être résolue que dans le cas de l'atome d'hydrogène et de l'ion moléculaire H_2^+, on est obligé de recourir à des solutions approchées. Les approximations classiques portent sur l'expression de l'hamiltonien lui-même et/ou sur la forme *a priori* de la fonction d'onde qui doit néanmoins satisfaire à certaines conditions physiques. On dispose alors de méthodes mathématiques, essentiellement la *méthode des variations ou le principe variationnel*, permettant d'obtenir la solution approchée optimale. Le cadre général de ces méthodes sera présenté un peu plus loin.

L'expression variationnelle est basée sur l'existence de la valeur moyenne de l'énergie du système, qui est une fonctionnelle dépendant de Ψ :

$$\bar{E}\Psi = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

La solution qui minimise l'énergie du système lorsque la fonctionnelle est stationnaire :

$$\delta \bar{E}(\Psi) = 0 \qquad \bar{E}(\Psi) = E \qquad \delta \langle \Psi | \Psi \rangle = 0 \qquad (1.2)$$

La recherche de la solution de l'équation de Schrödinger est donc équivalente à la recherche des points extrêmes sur la surface de l'énergie (1.2). Pour un problème particulier, il faut maintenant préciser la forme de l'hamiltonien.

En supposant le problème résolu, nous donnerons plus loin un aperçu des principales données physicochimiques aisément accessibles grâce aux programmes standard de chimie quantique.

1.1.2. L'hamiltonien d'un système moléculaire

L'hamiltonien d'un système de N noyaux et n électrons peut être présenté sous la forme suivante :

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee}$$

où $\hat{T}_N$ est l'opérateur associé à |'énergie cinétique des N noyaux et $\hat{T}_e$ l'opérateur de l'énergie cinétique des électrons, tandis que $\hat{V}_{ee}, \hat{V}_{NN}, \hat{V}_{Ne}$ sont les potentiels coulombiens entre les électrons, entre les noyaux et entre les électrons et noyaux respectivement. En unités atomiques, l'hamiltonien $\hat{H}$ s'écrit comme :

$$\hat{H} = -\sum_{A=1}^{N} \frac{\nabla_A}{2M_A} - \sum_{i=1}^{n} \frac{\nabla_i}{2m_i} - \sum_{A=1}^{N}\sum_{i=1}^{n} \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{A=1}^{N}\sum_{B>A}^{N} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} + \sum_{i=1}^{n}\sum_{j>i}^{n} \frac{1}{r_{ij}}$$

où les indices A et B sont associés aux noyaux et les indices i et j sont associés aux électrons, Z_x et M_x sont la charge et la masse d'un noyau x dans le système d'unités

choisi (on rappelle que, dans ce système d'unité, la masse d'un électron m_e= 1 u.a., $\hbar = e^2 = 1u.a$ et que $\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} = 1$ua

Le dernier terme est le terme de répulsions électroniques. En coordonnées cartésiennes, il s'écrit comme

$$r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$$

C'est un opérateur racine qui, comme on le sait, est un opérateur non linéaire, donc non séparable. Il est le seul terme qui empêche la solution analytique de l'équation de Schrôdinger et par conséquent l'obligation à recourir à des solutions approchées.

1.2. L'approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation est utilisée lorsqu'il y a plus d'un électron. Elle consiste à considérer que la masse des noyaux est beaucoup plus grande que celle des électrons (environ 1836 fois moins massif que les noyaux). On peut alors découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, en estimant que le mouvement de ceux-ci est beaucoup plus lent que celui des électrons : on les considère comme fixes dans l'étude du mouvement des électrons de la molécule. On traite alors les distances internucléaires comme des paramètres. L'hypothèse a une conséquence immédiate sur le calcul, qu'on appelle hypothèse adiabatique: le mouvement des électrons s'adapte instantanément au mouvement des noyaux.

Soit donc un système constitué de *N* noyaux de numéros atomique Z_K, de masse M_K et de ***n*** électrons de charge ***e*** et de masse ***m***. Leurs positions peuvent être repérées par les vecteurs $\boldsymbol{R}_K$ et $\boldsymbol{r}_i$, relatifs à une origine quelconque O.

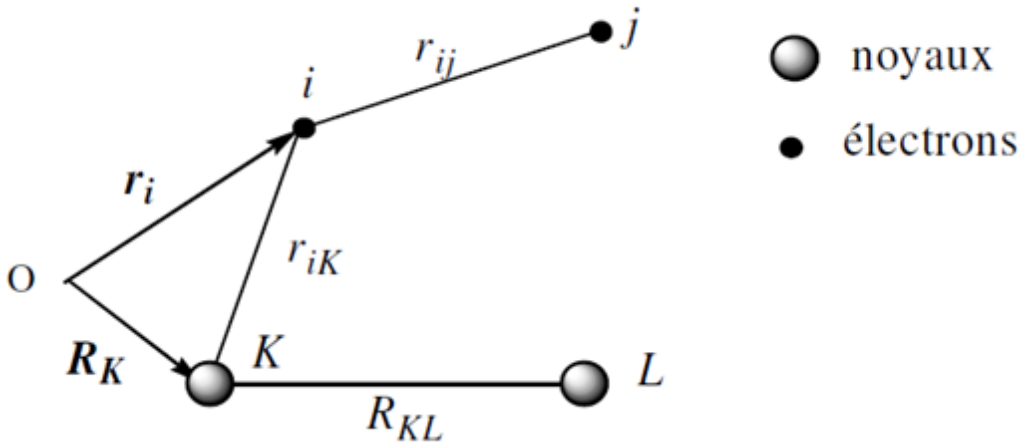


Figure 1 : Distances inter-particules dans un système d'électrons et de noyaux.

L'Hamiltonien $\hat{H}$ de ce système s'écrit sous la forme d'une somme d'opérateurs associés aux divers termes de l'énergie cinétique et potentielle (électrostatique).

a) énergie cinétique des noyaux :

$$\hat{T}_N = \sum_K -\frac{\hbar^2}{2M_K}\Delta(K)$$

où (K) signifie que le Laplacien s'applique aux variables R_K

b) énergie cinétique des électrons :

$$\hat{T}_e = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta(i)$$

où **(*i*)** signifie que le laplacien s'applique aux variables $\boldsymbol{r_i}$.

Les énergies électrostatiques font intervenir les distances entre les particules, pouvant s'exprimer en fonction des $\boldsymbol{R_K}$ et des $\boldsymbol{r_i}$, mais qui seront écrites selon les notations de la figure 1 pour alléger l'écriture.

c) interaction noyaux-noyaux :

$$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{K<L} \frac{e^2 Z_K Z_L}{R_{KL}}$$

où $R_{kl} = \left|\vec{R}_k - \vec{R}_L\right|$

d) interaction noyaux-électrons :

$$\hat{V}_{Ne} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_O} \sum_{i,K} \frac{-e^2}{r_{iK}}$$

où $r_{iK} = \left|\vec{r}_i - \vec{R}_K\right|$

e) interaction électrons-électrons :

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

où $r_{ij} = \left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|$

Au cours des réactions chimiques ou des processus impliquant des vibrations moléculaires, on pourra alors considérer, selon l'approximation classique de Born-Oppenheimer, que la répartition des électrons «s'adapte» pratiquement instantanément, lors des mouvements relatifs des noyaux, à la variation de l'hamiltonien qui en résulte. La fonction d'onde électronique peut donc être calculée, à un instant donné, en considérant que les noyaux sont immobiles. Il en résulte que :

$\hat{T}_N = 0$

$\hat{V}_{NN}$ = constante

Ennoncé : L'approximation de Born-Openheimer est une approximation qui consiste à ignorer la contribution des noyaux dans l'écriture d'un hamiltonien d'un système polyélectronique ($\hat{T}_{NN}$= 0) du fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons.

{$\boldsymbol{R}_K$} constitue alors un ensemble de *paramètres*, non de *variables*.

L'hamiltonien devient :

$\widehat{H'} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}$

$\widehat{H'} = \hat{H}_{él} + \hat{V}_{NN}$

où $\hat{H}_{el}$ est l'hamiltonien électronique. Il suffit de résoudre alors:

$$\hat{H}_{el}\left|\Psi\right\rangle = E_{el}\left|\Psi\right\rangle$$

On aura alors :

$$\hat{H}'\left|\psi\right\rangle = E_{e1}\left|\psi\right\rangle + V_{NN}\left|\psi\right\rangle$$

$$= (E_{e1} + V_{NN})\left|\psi\right\rangle$$

L'énergie totale est obtenue en ajoutant à E_{el} le terme V_{NN} de répulsion nucléaire.

1.3. Exigences à la fonction d'onde électronique

La fonction d'onde électronique doit satisfaire au *principe de Pauli* ; elle doit inclure le spin de l'électron, sous la forme de *spin-orbitale*. Sa détermination exigera en outre des approximations qui lui imposent une forme a priori : *l'approximation orbitale*, et le développement en une *combinaison linéaire* d'un nombre limité *d'orbitales atomiques* (LCAO).

1.3.1. Principe de Pauli ou principe d'antisymétrisation

On connaît sous le nom de principe de Pauli une condition à laquelle est soumise une fonction d'onde multiélectronique afin de satisfaire à l'indiscernabilité des électrons. Dans un système formé de *n* particules identiques, il n'existe pas de moyen physique de distinguer et de « suivre » l'une d'entre elle. La fonction d'onde du système $\Psi(1, 2…i…j…n)$ doit donc être telle que ses propriétés observables sont inchangées lors de la permutation des coordonnées de deux particules. En particulier, la densité de probabilité $|\Psi|^2$ doit être inchangée en tout point :

$\Psi^2(1, 2…i…j…) = \Psi^2(1, 2…j…i…)$

On suppose ici les fonctions réelles, soit: $\Psi(…i…j…n) = \pm \Psi(…j…i…n)$

La nature du signe dépend de type de corpuscule. Pour les électrons et autres particules de spin demi entier (*fermions*) c'est le signe (**–)** qui doit être retenu.

<u>Enoncé du principe de Pauli</u> :

« Une fonction d'onde multiélectronique doit être *antisymétrique* lors de la permutation de deux coordonnées de deux particules ».

1.3.2. Spin-orbitales

Rappelons qu'un électron, isolé ou non, possède un moment cinétique dont le carré du module vaut

$$|\vec{s}|^2 = s(s+1)$$

avec *s*, nombre de spin, égal à ½, d'où *s*(*s* + 1) = ¾, valeur propre de l'opérateur $\hat{s}^2$. Il existe deux fonctions propres $\boldsymbol{\alpha}\rangle$ et $\boldsymbol{\beta}\rangle$ de l'opérateur $\hat{s}_z$, projection du moment cinétique sur un axe z, associées respectivement aux valeurs propres m_s = +½ et m_s = – ½ (Fig. 2, partie gauche).

Un seul électron Ensemble d'électrons

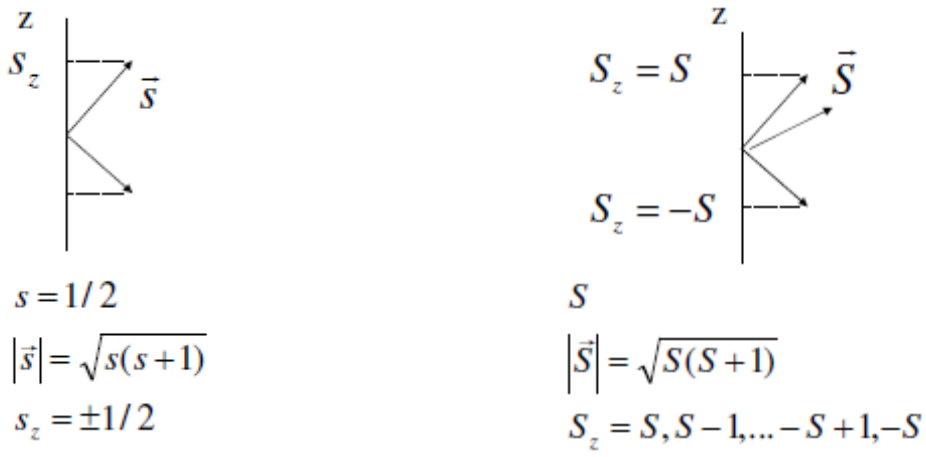


Figure 2: Spin d'un électron (à gauche) et d'un ensemble d'électrons (à droite).

Pour un électron dans un atome ou une molécule, s'il n'existe pas de terme énergétique dépendant à la fois de ses coordonnées spatiales et de son spin (*couplage spin-orbite* négligeable, cas des atomes légers), comme nous l'avons implicitement admis dans l'expression de $\hat{H}$ au §2, celui-ci peut se mettre sous la forme d'une somme de deux opérateurs dont l'un ne dépend que des coordonnées spatiales, $\hat{H}_{esp}$, et l'autre que de la coordonnée de spin, $\hat{H}_s$.

$$\hat{H} = \hat{H}_{esp} + \hat{H}_s$$

La fonction d'onde de l'électron peut alors se mettre sous la forme d'un produit $u = \phi_{esp}\sigma_s$, appelé *spin-orbitale,* d'une fonction ϕ_{esp} ne dépendant que des coordonnées d'espace et d'une fonction de spin σ_s. Il existe donc deux spin-orbitales associées à une fonction d'espace à φ_{esp}:

$u_1 = \varphi_{esp}\alpha$

$u_2 = \varphi_{esp}\beta$

1.3.3. *Approximation* des particules indépendantes

Il s'agit de l'expression *a priori* sous laquelle on exprimera les fonctions d'onde. Son origine sera montrée sur l'exemple d'un système à deux électrons : l'atome d'hélium, constitué d'un noyau $Z = 2$ pris pour origine et de deux électrons 1 et 2. L'hamiltonien s'écrit, avec les notations de la Fig. 1 et en unités atomiques :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}[\Delta(1)+\Delta(2)] - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}$$

On note que pour n'importe quel système multiélectronique, le nombre de termes de répulsions répond à la formule suivante :

$$\frac{\boldsymbol{n}!}{(\boldsymbol{n}-\boldsymbol{2})!\,\boldsymbol{2}!}$$

n étant le nombre d'électrons impliqués dans ces répulsions.

Même dans ce cas simple, la présence du terme en r_{12} rend impossible la résolution analytique de l'équation de Schrödinger, et difficile l'obtention de solutions approchées.

On peut cependant constater que, en l'absence de ce terme, les solutions pourraient s'obtenir de manière particulièrement simple. En effet $\hat{H}$ s'écrit alors :

$$\hat{H}'' = \hat{H}(1) + \hat{H}(2)$$

avec

$$\hat{H}(i) = -\frac{1}{2}\Delta(i) - \frac{Z}{r_i}$$

$\hat{H}(1)$ *et* $\hat{H}(2)$ ne dépendent que des coordonnées d'un seul électron (hamiltoniens monoélectroniques).

Enoncé : L'approximation qui consiste à écrire l'HAMILTONIEN d'un système *multiélectronique* sous la forme d'une *SOMME d'hamiltoniens mono-électroniques* s'appelle *approximation des particules indépendantes*.

$$\mathbf{H}'' = \boldsymbol{H}\,(\mathbf{1}) + \boldsymbol{H}\,(\mathbf{2}) + \cdots + \boldsymbol{H}\,(\boldsymbol{i}) + \ldots + \boldsymbol{H}\,(\boldsymbol{n}) = \sum \boldsymbol{H}\;(\boldsymbol{i})$$

1.3.4. *Approximation* orbitale

Si ϕ_1 et ϕ_2 sont des solutions respectives de $\hat{H}(1)$ *et* $\hat{H}(2)$ correspondant aux valeurs propres E_1 et E_2, le produit $\boldsymbol{\phi_1\phi_2}$, dans lequel on « place » chaque électron 1 et 2 dans chaque fonction, est une solution de $\hat{H}''$:

$$\hat{\mathrm{H}}''|\phi_1(1)\phi_2(2)\rangle = \hat{\mathrm{H}}(1)|\phi_1(1)\phi_2(2)\rangle + \hat{\mathrm{H}}(2)|\phi_1(1)\phi_2(2)\rangle$$
$$= \phi_2(2)\hat{\mathrm{H}}(1)\phi_1(1) + \phi_1(1)\hat{\mathrm{H}}(2)\phi_2(2)$$
$$= \mathrm{E}_1\phi_1(1)\,\phi_2(2) + \mathrm{E}_2\phi_2(2)\,\phi_1(1)$$
$$\hat{\mathrm{H}}''|\phi_1(1)\phi_2(2)\rangle = (\mathrm{E}_1+\mathrm{E}_2)\boldsymbol{\phi_1(1)\,\phi_2(2)}$$
$$\hat{\mathrm{H}}''\left|\phi''\right\rangle = E''\phi''$$

Avec :

$$\mathbf{H}'' = \boldsymbol{H}\,(\mathbf{1}) + \boldsymbol{H}\,(\mathbf{2})$$
$$\phi'' = \boldsymbol{\phi_1(1)\,\phi_2(2)}$$
$$E'' = \mathrm{E}_1 + \mathrm{E}_2$$

Enoncé : L'approximation qui consiste à écrire la FONCTION D'ONDE d'un système *multiélectronique* sous la forme d'un *PRODUIT de fonctions mono-électroniques* s'appelle *approximation orbitale (ou orbitalaire)*.

L'utilisation de cette approximation n'implique pas qu'on néglige l'énergie de répulsion électron-électron, ce qui serait inacceptable si on prétend à des résultats quantitatifs. Mais on se contentera d'évaluer leur énergie moyenne de répulsion en calculant l'énergie de l'état décrit par $\phi_1\phi_2$ avec l'hamiltonien complet $\hat{H}$:

$$\langle E\rangle=\langle\phi_1\phi_2|\hat{H}|\phi_1\phi_2\rangle=E_1+E_2+\left\langle\phi_1\phi_2\left|\frac{1}{r_{12}}\right|\phi_1\phi_2\right\rangle$$

Bien que l'on puisse optimiser $\phi_1$et ϕ_2 en tenant compte, autant que possible, du terme en r_{12}, l'approximation orbitale conduit néanmoins à une erreur systématique sur *E* , ce qui sera discuté ultérieurement. Dans le cas général du système décrit au § 1, l'approximation orbitale consiste donc à prendre les solutions sous la forme d'un produit :

$$\boldsymbol{\Psi=\phi_1\phi_2\ldots\phi_i\ldots\phi_n=\prod\phi_i}$$

où chaque ϕ_i ne dépend explicitement que des coordonnées d'un seul électron. Les $\{\phi_i\}$, solutions d'un hamiltonien monoélectronique, forment une base orthonormée.

Exercice : Expliquer en détail l'origine de l'approximation orbitale

Le spin électronique est pris en compte en introduisant une fonction de spin qui est développée sur la base des deux fonctions $\boldsymbol{\alpha}$ et $\boldsymbol{\beta}$ caractérisées par un nombre quantique de spin m_s. Le produit d'une orbitale et d'une fonction de spin constitue une spin-orbitale. Cette approximation présente la base de la description traditionnelle de la structure électronique.

1.3.4. Théorèmes des déterminants

Les déterminants sont un outil mathématique d'une extrême importance qui interviennent dans la résolution des équations à plusieurs inconnues. C'est le cas notamment des paramètres impliqués dans une combinaison linéaire, inévitable en MQ (voir postulats).

Un déterminant d'ordre n a la forme suivante :

$$\det(a_{ij}) = \sum_{i=1}^{n} a_{kl} c_{kl} = \sum_{i=1}^{n} a_{lk} c_{lk}$$

avec k=1,2,3, …

ou encore

$$det(a_{ij}) = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} \dots & a_{2n} \\ & \dots & \\ a_{n1} & a_{n2} \dots & a_{nn} \end{vmatrix}$$

Théorèmes:

(1) Si tout élément de ligne (colonne) est zéro, alors la valeur du déterminant est nulle (zéro).

(2) Interchanger deux lignes (colonnes) revient à multiplier le déterminant par (-1).

(3) Si n'importe quelles deux lignes (ou 2 colonnes) d'un déterminant sont identiques, alors le déterminant a la valeur zéro.

(4) Multiplier n'importe quelle ligne (ou colonne) par une constante k revient à multiplier le déterminant par la même constante k ;

(5) Additionner à chaque élément d'une ligne (ou colonne) d'une même constante multiple du même élément d'une autre ligne (ou colonne) laisse le déterminant inchangé.

(6) Interchanger toutes les lignes (ou colonnes) laisse la valeur du déterminant inchangée.

1.3.5. Principe d'indiscernabilité et déterminant de Slater

Ce concept prend son sens en mécanique quantique, il postule que les particules de même type sont indiscernables. La probabilité de présence $|\Psi(1,2,\dots)|^2$ ne dépend pas de la permutation de deux particules :

$$|\Psi(1,2,\dots)|^2 = |\Psi(2,1,\dots)|^2$$

La fonction décrivant l'ensemble des particules peut donc être soit symétrique $\Psi(1,2,\dots)=\Psi(2,1,\dots)$, soit antisymétrique $\Psi(1,2,\dots)=-\Psi(2,1,\dots)$. Il y a deux combinaisons linéaires qui peuvent satisfaire le principe d'indiscernabilité :

$$\Psi_S = \Psi(1,2,3,\dots)+\Psi(2,1,3,\dots)+\Psi(3,2,1,\dots)+\cdots$$
$$\Psi_A = \Psi(1,2,3,\dots)-\Psi(2,1,3,\dots)-\Psi(3,2,1,\dots)+\Psi(2,3,1,\dots)+\cdots$$

L'expression de $\boldsymbol{\Psi_S}$ permet que deux particules soient dans le même état quantique. Il en résulte que chaque état pour une particule peut être peuplé par un nombre quelconque de particules. Ces particules ont un spin nul ou entier; elles sont appelés **bosons**, et obéissent à la statistique de Bose-Einstein.

L'expression de $\boldsymbol{\Psi_A}$ ne permet pas que deux particules soient dans le même état quantique. Il en résulte que chaque état pour une particule peut être peuplé par une seule particule. Ces particules sont appelées **fermions** et ont un spin demi-entier. Elles obéissent à la statistique de Fermi-Dirac. Lors de l'échange de deux particules identiques, l'état quantique global d'un ensemble de bosons indiscernables n'est pas modifié alors que l'état d'un ensemble de fermions est changé en son opposé. Les électrons étant des fermions, ils doivent satisfaire le principe de Pauli: la fonction d'onde d'un système polyélectronique doit être antisymétrique par rapport à la permutation des cordonnées d'espace et de spin de deux électrons quelconques.

Principe de Pauli: « La fonction d'onde d'un système polyélectronique doit être antisymétrique par rapport à la permutation des cordonnées d'espace et de spin de deux électrons quelconques ».

Pour tenir compte du spin on peut donc, dans l'approximation orbitale écrire la fonction multiélectronique d'un système à n électrons sous la forme d'un produit de spin-orbitales :

$$\psi(1,2,\ldots n) = u_1(1)\ u_2(2)\ldots u_n(n)$$

Cependant, cette fonction ne satisfait pas à l'exigence d'antisymétrie. Si on permute les coordonnées 1 et 2, $u_1(1)\ u_2(2)$ est remplacé par $u_1(2)u_2(1)$ qui ne présentent en général aucune relation entre eux. C'est pourquoi on exprime Ψ sous la forme d'un déterminant, ***le déterminant de Slater***, construit de la façon suivante :

$$\boldsymbol{\Psi = N}\begin{vmatrix} \boldsymbol{u_1(1)} & \boldsymbol{u_2(1)} \ldots & \boldsymbol{u_n(1)} \\ \boldsymbol{u_1(2)} & \boldsymbol{u_2(2)} \ldots & \boldsymbol{u_n(2)} \\ \ldots & \ldots \ \ldots & \ldots \\ \boldsymbol{u_1(n)} & \boldsymbol{u_2(n)} \ldots & \boldsymbol{u_n(n)} \end{vmatrix}$$

Si on permute les coordonnées 1 et 2, on permute 2 lignes du déterminant et on change donc son signe. Par ailleurs, si deux électrons sont dans le même état quantique (même spin-orbitale), par exemple $u_1 = u_2$, le déterminant présente deux colonnes identiques et s'annule. On retrouve ainsi le principe d'exclusion de Pauli. Le développement de ce déterminant est une somme de $n!$ termes présentant toutes les permutations des coordonnées des électrons dans les fonctions u. On utilise souvent la notation condensée :

$$\psi = \mathrm{N}\left|u_1(1)u_2(2)\ldots u_n(n)\right|$$

Il reste à déterminer N, le facteur de normalisation.

$$1 = \langle\phi|\phi\rangle = N^2\langle u_1(1)u_2(2)\ldots u_n(n)|u_1(1)u_2(2)\ldots u_n(n)\rangle$$

En développant ce bracket, il apparaît des intégrales comportant le produit de toutes les permutations prises deux à deux :

$$\langle u_1(i)u_2(j)\ldots u_n(l)|u_1(p)u_2(q)\ldots u_r(i)\ldots n_n(s)\rangle$$

Si les deux permutations ne sont pas identiques dans le bra et le ket, ce terme est nul : en effet on peut séparer les variables et faire apparaître un produit d'intégrales. Dans l'exemple ci-dessus, il vient :

$$\langle u_1(i)|u_r(i)\rangle\langle\ |\ \rangle\ldots$$

Les *u* formant une base orthonormée, la première intégrale est nulle. Comme le déterminant présente n! permutations différentes, il y a n! termes non nuls égaux à 1, soit :

$$1 = N^2(n!) \quad \text{et} \quad N = \frac{1}{\sqrt{n!}}$$

où le facteur $\frac{\mathbf{1}}{\sqrt{\mathbf{n}!}}$ est le facteur de normalisation valable si les spin-orbitales sont elles-mêmes normées.

La permutation des cordonnées d'espace et de spin de deux électrons correspond à la permutation des deux lignes correspondantes du déterminant. **Le déterminant de Slater satisfait le principe d'antisymétrie car il change de signe lorsque l'on permute deux lignes ou deux colonnes.** Cette propriété est également valable pour une combinaison linéaire de déterminants. Les déterminants de Slater formés sur des spin-orbitales liées par une transformation unitaire sont égaux. Les spin-orbitales sont définies à une transformation unitaire près.

1.3.6. Déterminants de Slater d'un système à deux électrons et deux orbitales

Dans un ensemble de deux électrons de nombres de spins s_1 et s_2, le nombre de spin total peut varier par valeurs entières de $S = s_1 + s_2 = 1$ à $S = |s_1 + s_2| = 0$. Le module du moment cinétique résultant $\vec{S}$ est de zéro avec alors $S_z = 0$, état singulet, ou de 2, avec $S_z = +1$, 0 ou -1, état triplet (Fig. 2, partie droite).

Nous allons chercher les fonctions d'onde antisymétrisées que l'on peut construire dans l'approximation orbitale avec deux orbitales d'espace $\phi_1$et $\phi_2$et deux électrons de coordonnées notées 1 et 2. Elles correspondent aux configurations de la Fig. 3.

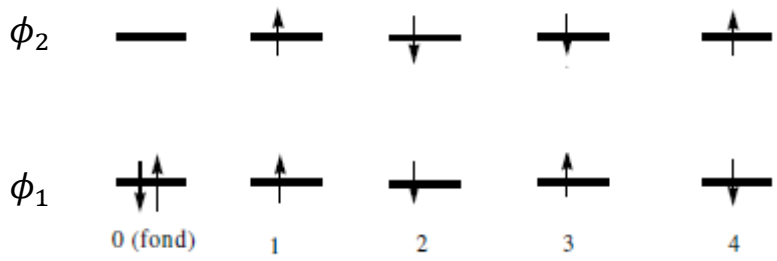


Figure 3 : Configurations d'un système de deux électrons et deux orbitales

Un tel système n'est pas aussi restrictif qu'il pourrait sembler. Il correspond au cas de l'atome d'hélium avec ses deux orbitales de plus basse énergie 1s et 2s, mais aussi à la molécule H_2, avec son couple d'OM σ et σ*, et décrit de façon approchée l'état fondamental et les états excités les plus bas de toute molécule à couches électronique complètes. Le déterminant de Slater est de la forme :

$$\Psi_i = \frac{\sqrt{2}}{2}\begin{vmatrix} u_1(1) & u_1(2) \\ u_2(1) & u_2(2) \end{vmatrix}$$

Etat fondamental

L'état fondamental (configuration 0, Fig. 3) présente les deux spin-orbitales

$$u_1 = \phi_1\alpha$$
$$u_2 = \phi_1\beta$$

et se développe selon

$$\Psi_0 = \frac{\sqrt{2}}{2}\begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_1(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

$$= \frac{\sqrt{2}}{2}\left[\phi_1(1)\alpha(1)\phi_1(2)\beta(2) - \phi_1(2)\alpha(2)\phi_1(1)\beta(1)\right]$$

$$= \phi_1(1)\phi_1(2)\left[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)\right]\frac{\sqrt{2}}{2}$$

La fonction totale se sépare en un produit d'une fonction d'espace, *symétrique* pour l'échange de 1 et 2, et d'une fonction de spin *antisymétrique*. La forme de la fonction de spin suggère que l'un des électrons a un spin ½ et l'autre – ½, et donc que la projection du spin total $S_z = s_{1z} + s_{2z}$ est nulle. On le vérifie en appliquant $\hat{S}_z$ à la fonction de spin :

$$\hat{S}_z\left|\alpha(1)\beta(1) - \beta(1)\alpha(2)\right\rangle = (\hat{s}_{1z} + \hat{s}_{2z})\left|\alpha(1)\beta(1) - \beta(1)\alpha(2)\right\rangle$$
$$= \beta(2)\hat{s}_{1z}\left|\alpha(1)\right\rangle + \alpha(1)\hat{s}_{2z}\left|\beta(2)\right\rangle - \alpha(2)\hat{s}_{1z}\left|\beta(1)\right\rangle$$

Soit en unités atomiques $\hbar$:

$$\frac{1}{2}\left|\alpha(1)\beta(2)\right\rangle - \frac{1}{2}\left|\alpha(1)\beta(2)\right\rangle + \frac{1}{2}\left|\beta(1)\alpha(2)\right\rangle - \frac{1}{2}\left|\alpha(1)\beta(2)\right\rangle = 0$$

$$S_z = 0$$

En appliquant à la même fonction de spin l'opérateur associé au carré du module du spin total

$$\hat{S}^2 = (\hat{s}_{1x} + \hat{s}_{2x})^2 + (\hat{s}_{1y} + \hat{s}_{2y})^2 + (\hat{s}_{1Z} + \hat{s}_{2Z})^2$$

on pourrait vérifier que c'est une fonction propre du spin de nombre $S = 0$. C'est donc un état singulet.

Etats excités

Pour les configurations 1 et 2 on a respectivement :

$$u_1 = \phi_1\alpha; \quad u_2 = \phi_2\alpha$$

$$u_1 = \phi_1\beta; \quad u_2 = \phi_2\beta$$

et on peut également exprimer les fonctions correspondantes Ψ_1 et Ψ_2 sous la forme d'un produit d'une fonction d'espace, cette fois antisymétrique, et d'une fonction de spin symétrique :

$$\Psi_1 = \frac{\sqrt{2}}{2}\begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_2(1)\alpha(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix}$$

$$= \frac{\sqrt{2}}{2}\left[\phi_1(1)\alpha(1)\phi_2(2)\alpha(2) - \phi_1(2)\alpha(2)\phi_2(1)\alpha(1)\right]$$

$$\Psi_1 = \frac{\sqrt{2}}{2}\left[\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_1(2)\phi_2(1)\right]\alpha(1)\alpha(2)$$

$$\Psi_2 = \frac{\sqrt{2}}{2}\begin{vmatrix} \phi_1(1)\beta(1) & \phi_2(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\beta(2) & \phi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

$$= \frac{\sqrt{2}}{2}\left[\phi_1(1)\beta(1)\phi_2(2)\beta(2) - \phi_1(2)\beta(2)\phi_2(1)\beta(1)\right]$$

$$\Psi_2 = \frac{\sqrt{2}}{2}\left[\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_1(2)\phi_2(1)\right]\beta(1)\beta(2)$$

On montre qu'elles sont fonctions propres de $\hat{S}_z$, avec des valeurs propres +1 et -1 respectivement et de $\hat{S}^2$, avec la même valeur propre $S(S + 1) = 2$, d'où $S = 1$. Elles appartiennent à un état triplet qui doit comporter un troisième état, de $S_z = 0$. En revanche, la séparation spin-espace ne peut s'effectuer avec les configurations 3 et 4.

$$\Psi_3 = \frac{\sqrt{2}}{2}\begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_2(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

$$= \frac{\sqrt{2}}{2}\left[\phi_1(1)\alpha(1)\phi_2(2)\beta(2) - \phi_1(2)\alpha(2)\phi_2(1)\beta(1)\right]$$

$$\Psi_4 = \frac{\sqrt{2}}{2}\begin{vmatrix} \phi_1(1)\beta(1) & \phi_2(1)\alpha(1) \\ \phi_1(2)\beta(2) & \phi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix}$$

$$= \frac{\sqrt{2}}{2}\left[\phi_1(1)\beta(1)\phi_2(2)\alpha(2) - \phi_1(2)\beta(2)\phi_2(1)\alpha(1)\right]$$

Les fonctions Ψ_3 et Ψ_4 sont des fonctions propres de $\hat{S}_z$ de valeur propre 0. Si on leur applique l'opérateur S^2 le calcul montre que :

$$\hat{S}^2|\psi_3\rangle = |\psi_3\rangle + |\psi_4\rangle$$

$$\hat{S}^2|\psi_4\rangle = |\psi_3\rangle + |\psi_4\rangle$$

Ψ_3 et Ψ_4 ne représentent donc pas des états propres du spin. La valeur moyenne du spin est obtenue en multipliant par le bra Ψ_3 :

$$\langle\psi_3|\hat{S}^2|\psi_3\rangle = \langle\psi_3|\psi_3\rangle + \langle\psi_3|\psi_4\rangle = 1$$

On a donc un mélange d'états de spin correspondant à $S = 1$, soit

$$\left|\vec{S}^2\right| = S(S+1) = 2$$

et S = 0, soit

$$\left|\vec{S}^2\right| = S(S+1) = 0$$

En revanche, on constate immédiatement que les combinaisons

$$|\psi_3\rangle + |\psi_4\rangle$$

et

$$|\psi_3\rangle - |\psi_4\rangle$$

sont des fonctions propres de $\hat{S}^2$:

$$\hat{S}^2|\psi_3 + \psi_4\rangle = 2|\psi_3 + \psi_4\rangle$$

$$\hat{S}^2|\psi_3 - \psi_4\rangle = 0$$

La première combinaison correspond au nombre de spin $S = 1$, la deuxième à $S = 0$. En l'absence de champ magnétique et de couplage spin-orbite, les états de spin sont dégénérés. Il est donc possible de remplacer Ψ_3 et Ψ_4 par les combinaisons précédentes normalisées. On constate dans ce cas que les fonctions d'espace et de spin se séparent à nouveau :

$$\frac{\sqrt{2}}{2}(\Psi_3 + \Psi_4) = \frac{\sqrt{2}}{2}\frac{\sqrt{2}}{2}\{\phi_1(1)\phi_2(2)[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] - \phi_1(2)\phi_2(1)[\beta(1)\alpha(2) - \beta(2)\alpha(1)]\}$$

$$= \frac{\sqrt{2}}{2}[\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_1(2)\phi_2(1)]\frac{\sqrt{2}}{2}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$$

et de même

$$\frac{\sqrt{2}}{2}(\Psi_3 - \Psi_4) = \frac{\sqrt{2}}{2}[\phi_1(1)\phi_2(2) + \phi_1(2)\phi_2(1)]\frac{\sqrt{2}}{2}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

Ces combinaisons sont les *fonctions adaptées au spin*.

Finalement

- à l'état fondamental comportant deux électrons appariés dans la même orbitale est associé *une seule* fonction de spin

$$\frac{\sqrt{2}}{2}[\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)]$$

C'est un état *singulet*.

- à l'état excité, on peut avoir soit une fonction d'espace symétrique

$$\frac{\sqrt{2}}{2}[\phi_1(1)\phi_2(2)+\phi_1(2)\phi_2(1)]$$

à laquelle est associée la même fonction de spin

$$\frac{\sqrt{2}}{2}[\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)]$$

C'est également un état *singulet*. On peut avoir aussi une fonction d'espace antisymétrique

$$\frac{\sqrt{2}}{2}[\phi_1(1)\phi_2(2)-\phi_1(2)\phi_2(1)]$$

à laquelle on peut associer *trois* fonctions de spin symétriques linéairement indépendantes

$$\alpha(1)\alpha(2)$$

$$\frac{\sqrt{2}}{2}[\alpha(1)\beta(2)+\beta(1)\alpha(2)]$$

$$\beta(1)\beta(2)$$

C'est un état *triplet*. Ces fonctions correspondent respectivement aux valeurs +1, 0 et -1 de S_z.

1.3.7. Méthode LCAO

La partie d'espace ϕ des spin-orbitales peut être prise *a priori* sous la forme d'une *combinaison linéaire d'orbitales atomiques* χ dont l'ensemble constitue une base

(normée, mais pas orthogonale). C'est le cas dans la quasi-totalité des programmes de chimie quantique:

$$\phi_p = \sum_q c_{qp}\chi_q$$

La méthode est connue sous le sigle CLOA, en anglais LCAO. En réalité, comme on le verra plus loin, ces orbitales de base peuvent être assez différentes des seules orbitales atomiques connues exactement, à savoir les OA de l'hydrogène et des hydrogénoïdes. Le choix de cette base est un des éléments essentiels de la qualité du résultat des calculs de chimie quantique. Les diverses étapes de la construction des fonctions moléculaires dans les approximations orbitales-LCAO sont résumées dans la figure 4.

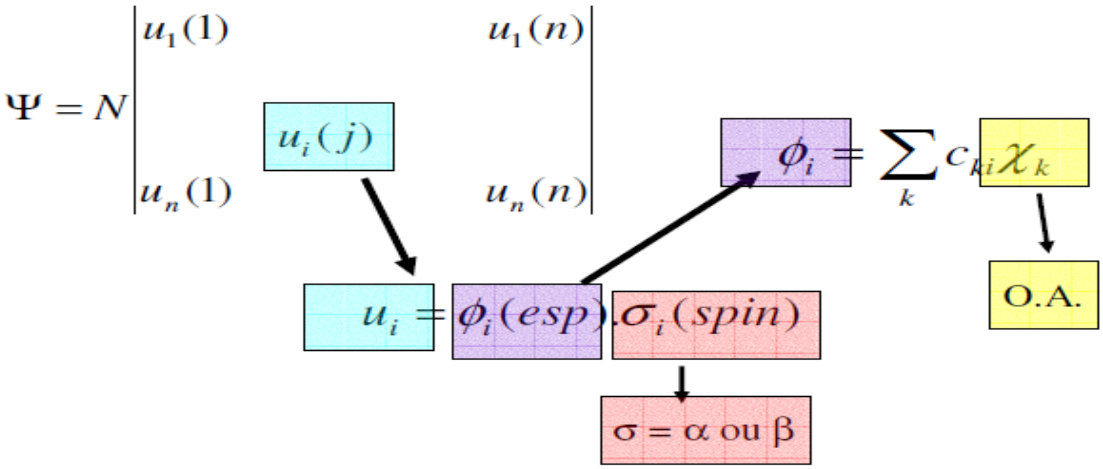


Figure 4 : Expression de la fonction d'onde Y de n électrons dans l'approximation orbitale-CLOA.

1.4. La méthode des variations

La méthode des variations aussi appelée « le principe variationnel », nous permet d'obtenir une approximation des énergies de l'état fondamental d'un système sans

qu'on soit obligé de résoudre l'équation de Schrödinger. La méthode des variations se fonde sur le théorème suivant :

« *Etant donné un système avec un opérateur hamiltonien* $\hat{H}$, *si* $\boldsymbol{\varphi}$ *est n'importe quelle fonction qui satisfait aux conditions limites du système, alors*

$$\boldsymbol{E_{\varphi}} = \frac{\int \boldsymbol{\varphi}^* \hat{\boldsymbol{H}} \boldsymbol{\varphi} \boldsymbol{d\tau}}{\int \boldsymbol{\varphi}^* \boldsymbol{\varphi} \boldsymbol{d\tau}} \qquad (3.1)$$

tel que l'énergie $\boldsymbol{E_{\varphi}}$ sera toujours plus élevée que E_0, *l'énergie de l'état fondamental et aussi la vraie énergie de la plus petite valeur propre énergie de* $\hat{H}$ ». Ce qui s'écrit encore

$$\boldsymbol{E_{\varphi}} \geq \mathbf{E_0} \qquad (7.4)$$

On note que l'équation (3.1) se réduit à $\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau \geq E_0$ lorsque la fonction d'essai $\boldsymbol{\varphi}$ choisie est normalisée.

1.4.1. ***Cas simple de l'état fondamental sans paramètres variationnels***

La satisfaction de ce théorème est tel qu'il permet de calculer la limite supérieure pour l'énergie à l'état fondamental. Nous allons prouver cette équation dans le cas d'une fonction d'essai $\boldsymbol{\varphi}$ normalisée en définissant l'intégrale **I** de la fonction suivante :

$$I = \int \varphi^* (\hat{H} - E_0)\, \varphi d\tau \qquad (3.2)$$

$$= \int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau - E_0 \int \varphi^* \varphi d\tau$$

$$= \int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau - E_0 \qquad (3.3)$$

puisque φ est normalisée.

Si nous pouvons prouver que $I \geq 0$, alors nous aurons prouvé l'équation (3.1).

Maintenant, laissons les ψ_i et E_i être les vraies fonctions et valeurs propres de $\hat{H}$:

$$\hat{H}\psi_i = E_i \psi_i \qquad (3.4)$$

Puisque les fonctions ψ_i forment un ensemble complet (postulat N° 4), nous pouvons développer φ en termes de ψ_i:

$$\varphi = \sum_i a_k \psi_k \tag{3.5}$$

à condition bien sûr que ψ_i satisfasse les mêmes conditions aux limites que φ.

Nous substituons alors dans (3.2) pour avoir :

$$I = \int \sum_k a_k^* \psi_k^* (\hat{H} - E_0) \sum_j a_j \psi_j d\tau$$
$$= \int \sum_k a_k^* \psi_k^* \sum_j (\hat{H} - E_0) a_j \psi_j d\tau \tag{3.6}$$

En utilisant (3.4) dans l'équation précédente, en assumant la validité d'interchanger les sommations et les intégrations infinies, nous obtenons :

$$I = \int \sum_k a_k^* \psi_k^* \sum_j a_j (E_j - E_0) \psi_j d\tau$$
$$= \sum_k \sum_j a_k^* a_j (E_j - E_0) \int \psi_k^* \psi_j d\tau \tag{3.7}$$

En faisant recours à l'orthonormalité des fonctions propres, nous obtenons :

$$I = \sum_k \sum_j a_k^* a_j (E_j - E_0)\, \delta_{kj} \tag{3.8}$$

Nous faisons la sommation sur les j et le delta de Kronecker rend tous les termes nuls sauf pour j=k où le delta de Kronecker est égale à 1 :

$$I = \sum_j a_k^* a_j \left(E_j - E_0\right) = \sum_j |a_k|^2 \left(E_j - E_0\right) \tag{3.9}$$

Par hypothèse, E_0 est la plus petite valeur propre. De plus, $|a_k|^2 \geq 0$ et donc les termes dans la sommation à droite de (3.9) sont non négatifs ou purement positifs, et nous avons le résultat désireux, à savoir que $\mathrm{I} \geq 0$.

Supposons maintenant que nous avons une fonction qui est non normalisée. Pour appliquer le théorème des variations, nous multiplions φ par une constante de normalisation N tel que N φ soit normalisée. En remplaçant alors φ par N φ dans (3.1) on obtient :

$$|N|^2 \int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau \geq 0 \qquad (3.10)$$

La constante N est déterminée de la façon suivante :

$$\int (N\varphi)^* N\varphi d\tau = |N|^2 \int \varphi^* \varphi d\tau = 1 \qquad (3.11)$$

$$|N|^2 = \frac{1}{\int \varphi^* \varphi d\tau} \qquad (3.12)$$

puisque

$$\boldsymbol{E_\varphi = \frac{\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau}{\int \varphi^* \varphi d\tau}} \geq \mathrm{E}_0 \qquad (3.13)$$

où φ est, rappelons-le, n'importe quelle « bonne » fonction (pas nécessairement normalisée) qui satisfait aux conditions de limites du problème.

La fonction φ est appelée ***fonction variationnelle*** d'essai et l'intégrale (3.1) est appelée ***intégrale variationnelle***.

En effet, pour arriver à une bonne approximation de E_0 de l'état fondamental, on doit essayer plusieurs fonctions variationnelles d'essai et chercher une qui donne la plus basse valeur de l'intégrale variationnelle. De l'équation (3.1), plus la valeur de l'intégrale variationnelle est basse, mieux sera l'approximation sur E_0.

Maintenant, laissons ψ_0 être la fonction propre de l'état fondamental.

$$\hat{H}\psi_0 = E_0\psi_0 \qquad (3.14)$$

Si on pouvait avoir la chance que la fonction variationnelle d'essaie soit ψ_0, alors en utilisant (3.14) dans (3.1), nous voyons que l'intégrale variationnelle est égale à E_0

$$\int \psi_0{}^* \hat{H}\psi_0 \mathrm{d}\tau = E_0$$

Par conséquent, la fonction d'onde de l'état fondamental donne une valeur minimum de l'intégrale variationnelle. Nous nous attendons à ce que plus la valeur de l'intégrale variationnelle sera basse, plus la fonction variationnelle d'essai sera plus proche de la vraie fonction fonction propre de l'état fondamental. Toutefois, il s'avère que l'intégrale variationnelle approche E_0 un peu plus vite que la fonction variationnelle φ. Ceci nous rassure parce qu'il est alors possible d'avoir une bonne approximation sur E_0 en utilisant une fonction φ plutôt de mauvaise qualité (pauvre).

Dans la pratique, ce qu'on fait en général est de mettre plusieurs paramètres dans la fonction d'essai φ et ensuite faire varier ces paramètres de façon à minimiser l'intégrale variationnelle. Le succès de la méthode dépend de l'habileté à faire un choix judicieux des fonctions d'essai.

*1.4.2. **Exemple typique d'une fonction d'essai***

Nous allons ici considérer un problème solvable et de cette façon il nous sera possible de juger de la validité de la méthode. Nous allons pour cela considérer la particule dans une boîte unidimensionnelle de longueur l. La fonction d'onde est 0 en dehors de la boîte et les conditions aux limites exigent alors que : φ = 0 à x=0 et x=l. La fonction variationnelle d'essai doit satisfaire à ces conditions aux limites.

Une fonction simple qui satisfait à ces conditions est la fonction parabolique :

$$\boldsymbol{\varphi = x(l - x) = xl - x^2}$$

Puisque nous n'avons pas normalisé φ, nous utilisons (3.13), cad :

$$\frac{\int \boldsymbol{\varphi^* \hat{H} \varphi dx}}{\int \boldsymbol{\varphi^* \varphi dx}} \geq \mathrm{E_0}$$

A l'intérieur de la boîte, l'hamiltonien est :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}$$

Pour le numérateur et le dénominateur de (3.13), nous avons successivement

$$\int \boldsymbol{\varphi^* \hat{H} \varphi dx} = -\frac{\hbar^2}{2m}\int_0^l (lx - x^2)\frac{d^2}{dx^2}(lx - x^2)dx$$

$$= -\frac{\hbar^2}{m}\int_0^l (x^2 - lx)dx = -\frac{\hbar^2}{m}\left[\int_0^l x^2 dx - l\int_0^l x\,dx\right]$$

$$= -\frac{\hbar^2}{m}\left(\frac{l^3}{3} - \frac{l^3}{2}\right) = -\frac{\hbar^2}{m}\frac{2l^3 - 3l^3}{6} = \frac{\hbar^2 l^3}{6m}$$

$$\int \boldsymbol{\varphi^* \varphi dx} = \int_0^l x^2(l - x)^2 dx$$

$$= \int_0^l x^2(l^2 - 2xl + x^2)\ dx$$

$$= \int_0^l (x^2 l^2 - 2x^3 l + x^4\ )dx$$

$$= \frac{l^5}{3} - \frac{2l^5}{4} + \frac{l^5}{5} = \frac{10l^5 - 15l^5 + 6l^5}{30} = \frac{l^5}{30}$$

En substituant dans (3.13), nous obtenons alors

$$\frac{\hbar^2 \boldsymbol{l^3}}{\boldsymbol{6m}} \times \frac{\boldsymbol{30}}{\boldsymbol{l^5}} = \frac{\boldsymbol{5\hbar^2}}{\boldsymbol{ml^2}} \geq \boldsymbol{E_0}?$$

Ou encore puisque $\hbar = \frac{\boldsymbol{h}}{\boldsymbol{2\pi}}$

$$\boldsymbol{E_\varphi = \frac{5h^2}{4\pi^2 ml^2}}$$

Pour la particule dans une boite unidimensionnelle, la solution de l'équation de Schrödinger est :

$$E = \frac{n^2 h^2}{8ml^2}$$

n entier 1, 2, 3, …

Pour l'état fondamental (n=1) :

$$\boldsymbol{E_0 = \frac{h^2}{8ml^2}}$$

Faisons alors la différence avec le résultat variationnel précédent :

$$\frac{5h^2}{4\pi^2 ml^2} - \frac{h^2}{8ml^2} = \frac{10h^2 - h^2\pi^2}{8\pi^2 ml^2} = \frac{h^2(10 - \pi^2)}{8\pi^2 ml^2}$$

L'erreur $\Delta E = \frac{\boldsymbol{E_\varphi - E_0}}{E_0} 100$ est alors

$$\Delta E = \frac{h^2(10-\pi^2)}{8\pi^2 ml^2}\frac{8ml^2}{h^2}100 = \frac{10-\pi^2}{\pi^2}100 = \frac{10-9{,}89}{9{,}89}100 = \mathbf{1.4}\%$$

L'exemple que nous venons de voir n'avait pas de paramètres dans la fonction d'essai. Nous pourrions utiliser l'exemple de l'oscillateur harmonique pour valider cette méthode avec des paramètres dans la fonction d'essai.

1.4.3. Méthode variationnelle avec une fonction d'essai contenant des paramètres variationnels

Le théorème du principe variationnel dit que pour n'importe quelle fonction d'essai dont nous savons les conditions aux limites, nous pouvons calculer l'énergie $\boldsymbol{E_\varphi}$ en utilisant l'intégralle variationnelle suivante :

$$E_\varphi = \frac{\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau}{\int \varphi^* \varphi d\tau} \qquad (7.3)$$

où E_φ sera toujours plus élevée que que l'énergie de l'état fondamental E_0

$$E_\varphi \geq \mathrm{E}_0 \qquad (7.4)$$

Plus φ sera proche de ψ_0 plus $\boldsymbol{E_\varphi}$ sera aussi proche de E_0. Contrairement à l'exemple typique vu précédemment, il est possible de choisir une fonction d'essai dépendant elle-même de quelques paramètres arbitraires $\alpha, \beta, \gamma, \ldots$ appelés « paramètres variationnels ». L'énergie calculée avec une telle fonction d'essaie dépendra elle aussi de ces paramètres variationnels et l'équation (7.4) devient

$$\boldsymbol{E_\varphi}(\alpha, \beta, \gamma, \ldots) \geq \mathbf{E_0} \qquad (7.5)$$

On peut alors minimiser par rapport à chacun de ces paramètres variationnels et par conséquent déterminer la meilleure énergie $\boldsymbol{E_{\varphi\,(min)}}$ de l'état fondamental qui peut être obtenue de notre fonction d'essai.

Comme exemple spécifique, considérons l'état fondamental de l'atome d'hydrogène dont, une fois de plus, nous connaissons la solution exacte. L'hamiltonien pour l'état fondamental de l'hydrogène est :

$$\hat{\mathrm{H}} = -\frac{\hbar^2}{2\mathrm{m_e r^2}}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dr}}\left(\mathrm{r}^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dr}}\right) - \frac{\mathrm{e}^2}{4\pi\varepsilon_0 \mathrm{r}} \qquad (7.6)$$

La fonction d'onde diminue jusqu'à être nulle lorsque la distance r augmente. On peut alors choisir la gaussienne $\boldsymbol{\varphi(\mathrm{r}) = \mathrm{e}^{-\alpha \mathrm{r}^2}}$ comme fonction d'essai, dans laquelle $\boldsymbol{\alpha}$ est le paramètre variationnel.

Pour l'état fondamental de l'hydrogène, la fonction d'essai s'annule quand r augmente. Les conditions aux limites exigent donc que la fonction d'essaie $\varphi(\mathrm{r}) = \mathrm{e}^{-\alpha \mathrm{r}^2}$ s'annule pour r=0 et r=∞.

La solution de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène est:

$$\boldsymbol{E_n = -\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2} = -\frac{1}{2}\left(\frac{m_e e^4}{16\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2 n^2}\right)}$$

L'énergie fondamentale (minimale) est obtenue pour n=1

$\boldsymbol{E_0 = -\frac{1}{2}\left(\frac{m_e e^4}{16\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\right)}$. C'est donc la vraie valeur de l'énergie de l'état fondamental et qui servira de comparaison avec l'énergie calculée. L'intégrale variationnelle est:

$$\boldsymbol{\frac{\int \varphi^* \hat{\mathrm{H}} \varphi \, \mathrm{d}\tau}{\int \varphi^* \varphi \, \mathrm{d}\tau} = \mathrm{E}_\varphi \geq \mathrm{E}_0}$$

Dans ce problème, il faudra surveiller la présence des **intégrales usuelles** suivantes

$$\int_0^\infty \mathrm{e}^{-\alpha \mathrm{r}^2}\mathrm{dr} = \left(\frac{\pi}{4\alpha}\right)^{1/2}$$

$$\int_0^\infty \mathrm{r}^{2n}\mathrm{e}^{-\alpha \mathrm{r}^2}\mathrm{dr} = \frac{1.3.5\ldots(2n-1)}{2^{n+1}\alpha^n}\left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/2}$$

$$\int_0^\infty \mathrm{r}^{2n+1}\mathrm{e}^{-\alpha \mathrm{r}^2}\,\mathrm{dr} = \frac{n!}{2\alpha^{n+1}}$$

$$\int_0^\infty r^n e^{-\alpha r}\,dr = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}$$

Dans l'intégrale variationnelle, $\mathbf{d\tau}$ représente le volume élémentaire d'une sphère de rayon **r** et d'épaisseur **dr**. En coordonnées sphériques, il se décompose comme suit:

$$\mathrm{d}\tau = \mathrm{r}^2 \sin\theta\, \mathrm{dr}\, \mathrm{d}\theta\, \mathrm{d}\phi$$

Sin on intègre d'abord sur θ et ϕ

$$\mathrm{d}\tau = \mathrm{r}^2\mathrm{dr}\int_0^\pi \sin\theta\,\mathrm{d}\theta \int_0^{2\pi}\mathrm{d}\phi = 4\pi\mathrm{r}^2\mathrm{dr}$$

On rappelle aussi que si **f** est une fonction dérivable, la dérivée première d'une fonction de type $\mathbf{e^f}$ est égale à $\mathbf{f'e^f}$.

Avec tous ces pré-requis, on peut alors procéder à la résolution du problème, étape par étape.

Etape 1: On évalue d'abord le numérateur et le dénominateur:

$$\int \varphi^* \hat{\mathrm{H}}\varphi\,\mathrm{d}\tau = \int_0^\infty 4\pi\mathrm{r}^2\mathrm{dr}\,\mathrm{e}^{-\alpha\mathrm{r}^2}\left[-\frac{\hbar^2}{2\mathrm{m_e r}^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dr}}\left(\mathrm{r}^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dr}}\right) - \frac{\mathrm{e}^2}{4\pi\varepsilon_0 \mathrm{r}}\right]\mathrm{e}^{-\alpha\mathrm{r}^2}$$

$$= -\frac{4\pi\hbar^2}{2\mathrm{m_e}}\int_0^\infty \mathrm{dr}(4\alpha^2\mathrm{r}^4 - 6\alpha\mathrm{r}^2)\mathrm{e}^{-2\alpha\mathrm{r}^2} - \frac{\mathrm{e}^2}{\varepsilon_0}\int_0^\infty \mathrm{dr}\,\mathrm{r}\,\mathrm{e}^{-2\alpha\mathrm{r}^2}$$

$$= -\frac{4\pi\hbar^2}{2\mathrm{m_e}}\left[-\frac{3}{8}\left(\frac{\pi}{2\alpha}\right)^{1/2}\right] - \frac{e^2}{\varepsilon_0}\left(\frac{1}{4\alpha}\right)$$

On procède de la même façon pour le dénominateur :

$$\int \varphi^{*}\varphi \, dr = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 dr \, e^{-2\alpha r^2}$$

$$= \frac{4\pi}{8\alpha}\left(\frac{\pi}{2\alpha}\right)^{1/2}$$

Etape 2: On écrit l'expression de l'énergie variationnelle $\mathbf{E_{\varphi}}$:

$$E_{\varphi} = \frac{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\left[-\frac{3}{8}\left(\frac{\pi}{2\alpha}\right)^{1/2}\right] - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{4\alpha}\right)}{\frac{1}{8\alpha}\left(\frac{\pi}{2\alpha}\right)^{1/2}}$$

$$= \frac{3\hbar^2\alpha}{2m_e} - \frac{e^2\alpha^{1/2}}{2^{1/2}\varepsilon_0\pi^{3/2}}$$

On constate que l'énergie E_{φ} est fonction de α.

Etape 3: Cela veut dire que pour toutes les valeurs de α il y en a une pour laquelle E_{φ} est minimale, disons E_{min}. L'expression de α pour laquelle l'énergie $\mathbf{E_{\varphi}}$est minimale doit satisfaire la condition suivante:

$$\frac{dE_{\varphi}}{d\alpha} = \frac{3\hbar^2}{2m_e} - \frac{e^2}{(2\pi)^{3/2}\varepsilon_0 {\alpha_{min}}^{1/2}} = 0$$

Ce qui donne alors :

$$\alpha = \frac{m_e^2 e^4}{18\pi^3\varepsilon_0^2\hbar^4}$$

Etape 4: Il suffit alors de reporter α dans l'expression de E_{φ} pour avoir l'énergie minimale E_{min}

$$\mathrm{E_{min}} = -\frac{\mathrm{m_e e^4}}{12\pi^3\varepsilon_0^2\hbar^2} = -\frac{4}{3\pi}\left(\frac{\mathrm{m_e e^4}}{16\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\right) = -0.424\left(\frac{\mathrm{m_e e^4}}{16\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\right)$$

Cette énergie peut être comparée à celle issue de la résolution de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène :

$$E_0 = -\frac{1}{2}\left(\frac{m_e e^4}{16\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\right) = -0.500\left(\frac{\mathrm{m_e e^4}}{16\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\right)$$

Pour vérifie si $\mathrm{E_{min}} \geq \mathrm{E_0}$, il suffit de constater que $-0.424 \geq -0.500$.

Enfin, pour savoir si nous avons utilisé une « bonne » fonction d'essai, nous devons calculer l'écart relatif d'énergie entre E_0 et $\mathrm{E_{min}}$ et son rapport par rapport à E_0 ou encore la précision $\Delta E = \frac{E_{min}-E_0}{E_0}100$:

$$\Delta E = \frac{-\frac{4}{3\pi}\left(\frac{\mathrm{m_e e^4}}{16\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\right) - (-\frac{1}{2})\left(\frac{\mathrm{m_e e^4}}{16\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\right)}{-\frac{1}{2}\frac{m_e e^4}{16\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}} \times 100$$

$$= \left|\frac{-0.424 + 0.500}{-0.500}\right| \times 100 = 15.0\%$$

Cette erreur est « relativement » élevée. Une bonne fonction d'essai devrait donner une énergie variationnelle à, au plus, 0.01% près. Toutefois, ce résultat est obtenu en utilisant un seul paramètre variationnel. On peut améliorer progressivement ce résultat en utilisant des fonctions d'essai plus flexibles pour accepter plus d'un paramètre variationnel.

La fonction d'essai normalisée est donnée par $\varphi(r) = (2\alpha/\pi)^{3/4}e^{-\alpha r^2}$, où α est donné par l'équation (7.8) et la fonction d'onde exacte (l'orbital 1s de l'atome d'hydrogène) est donnée par

$$\psi_{1s} = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}}\, e^{-r/a_0}$$

où $\boldsymbol{a_0} = \frac{\boldsymbol{4\pi\epsilon_0\hbar^2}}{\boldsymbol{m_e e^2}}$ est le rayon de Bohr.

On peut comparer ces deux fonctions en exprimant, dans un premier temps, $\boldsymbol{\alpha}$ en termes de $\boldsymbol{a_0}$:

$$\alpha = \frac{m_e^2 e^4}{18\pi^3 \varepsilon_0^2 \hbar^4} = \frac{16}{18\pi}\frac{m_e^2 e^4}{16\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^4} = \frac{8}{9\pi}\frac{1}{a_0^2}$$

On peut alors écrire la fonction d'essai normalisée comme

$$\varphi(r) = \frac{8}{3^{3/2}\pi}\left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} e^{-\frac{(8/9\pi)}{a_0^2}r^2}$$

1.4.4. Essai du principe variationnel sur un problème dont la solution n'est pas connue

Jusqu'à présent, nous avons appliqué la méthode variationnelle ou le principe variationnel sur des problèmes dont les solutions exactes étaient connues, ce qui facilitait la vérification du principe (de la méthode). L'exemple qui suit consiste à appliquer la méthode (principe) sur un problème dont nous ne connaissons pas la solution : l'atome d'hélium.

L'opérateur hamiltonien de l'atome d'hélium est

$$\hat{\mathrm{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_{12}} \qquad (7.11)$$

L'équation de Schrödinger ne peut être résolue de façon exacte à cause du terme $\boldsymbol{r_{12}}$.

L'équation (7.11) peut être écrite sous la forme

$$\hat{H} = \hat{H}_H(1) + \hat{H}_H(2) + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_{12}} \qquad (7.12)$$

où

$$\hat{H}_H(j) = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_j^2 - \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_j} \qquad \text{j=1 et 2} \qquad (7.13)$$

est l'opérateur Hamiltonien pour un seul électron autour du noyau d'hélium. Par conséquent, $\hat{H}_H(1)$ et $\hat{H}_H(2)$ satisfont à l'équation

$$\hat{H}_H(j)\psi_H(r_j,\theta_j,\phi_j) = E_j\psi_H(r_j,\theta_j,\phi_j) \qquad (7.14)$$

où $\psi_H(r_j,\theta_j,\phi_j)$ est la fonction d'un hydrogénoïde dans lequel un atome d'hélium a perdu un électron et où les E_j sont données par

$$\boldsymbol{E_j = \frac{Z^2 m_e e^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2 n_j^2}} \qquad \text{j=1 ou 2} \qquad (7.15)$$

avec z=2. Si on ignore le terme de répulsions interélectroniques $\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_{12}}$ alors l'opérateur Hamiltonien devient séparable et la fonction d'onde de l'état fondamental peut s'écrire

$$\phi_0(r_1,r_2) = \psi_{1s}(r_1)\psi_{1s}(r_2) \qquad (7.16)$$

avec (cfr Table)

$$\psi_{1s}(r_j) = \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} e^{-Zr_j/a_0} \qquad \text{j=1 ou 2} \qquad (7.17)$$

où $\boldsymbol{a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}}$. On peut alors utiliser les équations 7.16 et 7.17 comme des fonctions d'essai dans lesquelles Z est pris pour une constante variationnelle. Par conséquent, on doit évaluer

$$E(Z) = \int \phi_0(r_1,r_2)\hat{H}\phi_0(r_1,r_2)dr_1dr_2 \qquad (7.18)$$

avec $\hat{H}$ donné par l'équation 7.11. L'intégrale est assez longue bien qu'assez simple. Le résultat est

$$E(Z) = \frac{m_e e^4}{16\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\left(Z^2 - \frac{27}{8}Z\right) \qquad (7.19)$$

L'équation 7.19 suggère d'exprimer E(Z) en unités de $\frac{m_e e^4}{16\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}$, et on peut réécrire l'équation 7.19 comme

$$E(Z) = Z^2 - \frac{27}{8}Z \qquad (7.20)$$

Si on minimise E(Z) par rapport à Z, on trouve $Z_{min} = 27/16$ qu'on substitue dans 7.20 pour obtenir

$$E_{min} = -\left(\frac{27}{16}\right)^2 = -2.8477 \qquad (7.21)$$

Que l'on compare avec la valeur de -2.9037 (en unités de $\frac{m_e e^4}{16\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}$) elle-même calculée mais beaucoup plus précise, très en encore avec la valeur expérimentale de -2.9033. On arrive ainsi à un assez bon résultat, si on considère la simplicité de la fonction d'essai utilisée.

Physiquement, la valeur de Z qui minimise E peut être interprétée comme la « charge nucléaire effective ». Le fait que Z s'avère être inférieur à 2 reflète le fait que chaque électron masque partiellement le noyau de l'autre à tel point que la charge nucléaire nette est réduite de 2 à 27/16.

1.4.5. **Fonction d'essai dépendant linéairement des paramètres variationnels**

Considérons encore une fois une particule dans une boite unidimensionnelle. Même sans aucune connaissance exacte de l'état fondamental de la fonction d'onde, on peut présumer une fonction symétrique par rapport à x=a/2 et qui s'annule sur les murs. Parmi les fonctions simples remplissant ces exigences, on note les fonctions paraboliques de la forme $\boldsymbol{x^n(a-x)^n}$ où n est un entier positif. La plus simple de ces fonctions est la fonction parabolique $\boldsymbol{x\,(l-x)}$ que nous avons utilisé au début de cette section pour illustrer l'efficacité de la méthode variationnelle. Par conséquent, évaluons l'énergie E_0 en utilisant

$$\phi = c_1 x(a-x) + c_2 x^2(a-x)^2 \qquad (7.22)$$

comme une fonction d'essai avec c_1 et c_2 des paramètres à déterminer variationnellement, c'est-à-dire que c_1 et c_2 sont des paramètres variationnels. Nous

reviendrons plus loin sur la solution du problème impliquant l'équation 7.22. Pour l'instant, il est important d'observer que la fonction de l'équation 7.22 est une combinaison linéaire de fonctions

$$\phi = \sum_{n=1}^{N} c_n f_n \tag{7.25}$$

Où les c_n sont des paramètres variationnels et les f_n des fonctions arbitraires connues. Pour question de simplicité, on choisit N=2, et les c_n et f_n sont des réels. Considérons alors

$$\phi = c_1 f_1 + c_2 f_2$$

Le numérateur de l'intégrale variationnelle de l'équation 7.3 s'écrit

$$\begin{aligned}\int \phi\, \hat{H}\, \phi\, d\tau &= \int (c_1 f_1 + c_2 f_2)\hat{H}\,(c_1 f_1 + c_2 f_2)\, d\tau \\ &= c_1^2 \int f_1 \hat{H} f_1 d\tau + c_1 c_2 \int f_1 \hat{H} f_2\, d\tau + c_2 c_1 \int f_2 \hat{H} f_1\, d\tau + c_2^2 \int f_2 \hat{H} f_2 d\tau \\ &= c_1^2 H_{11} + c_1 c_2 H_{12} + c_1 c_2 H_{21} + c_2^2 H_{22} \end{aligned} \tag{7.26}$$

où

$$H_{ij} = \int f_i \hat{H} f_j\, d\tau \tag{7.27}$$

Nous savons qu'en Mécanique Quantique les opérateurs doivent être Hermitiens pour garantir que les valeurs propres soient réelles. Cette condition est donnée par l'égalité suivante

$$\int f_i \hat{H} f_j\, d\tau = \int f_j \hat{H} f_i\, d\tau \tag{7.28}$$

En termes de la quantité H_{ij} apparaissant dans l'équation 7.28, l'équation 7.28 dit que $H_{ij} = H_{ji}$. Et si on utilise ce résultat, l'équation 7.26 devient alors

$$\int \phi\, \hat{H}\, \phi\, d\tau = c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22} \tag{7.29}$$

De façon similaire, nous avons

$$\int \phi^2 \, d\tau = c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22} \tag{7.30}$$

où

$$S_{ij} = S_{ji} = \int f_i f_j \, d\tau \tag{7.31}$$

Les quantités $\boldsymbol{H_{ij}}$ et $\boldsymbol{S_{ij}}$ sont appelées « **éléments de matrice** ». En substituant les équations 7.29 et 7.30 dans l'équation 7.3, on trouve

$$E(c_1, c_2) = \frac{c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}} \tag{7.32}$$

Où nous insistons sur le fait que E est une fonction des paramètres variationnels c_1 et c_2.

Avant de procéder à la différentiation de $\boldsymbol{E(c_1, c_2)}$ dans l'équation 7.32 par rapport à c_1 et c_2, il est commode d'écrire l'équation 7.32 sous la forme

$$E(c_1, c_2)(c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}) = c_1^2 H_1^1 + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22} \tag{7.33}$$

En différenciant l'équation 7.33 par rapport à c_1 on trouve

$$(2c_1 S_{11} + 2c_2 S_{12})E + \frac{\partial E}{\partial c_1}(c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}) = 2c_1 H_{11} + 2c_2 H_{12} \tag{7.34}$$

Puisque nous minimisons E par rapport à c_1, alors $\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0$ et par conséquent, l'équation 7.34 devient

$$\boldsymbol{c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{12} - ES_{12}) = 0} \tag{7.35}$$

De façon similaire, en différenciant cette fois $E(c_1, c_2)$ par rapport à c_2, on trouve

$$\boldsymbol{c_1(H_{12} - ES_{12}) + c_2(H_{22} - ES_{22}) = 0} \tag{7.36}$$

Les équations 7.35 et 7.36 constituent une paire d'équations algébriques linéaires pour c_1 et c_2. Il existe une solution non triviale, cad une solution qui n'est pas $c_1 = c_2 = 0$ si et seulement si le déterminant suivant de l'équation 7.37 est nul :

$$\begin{vmatrix} \boldsymbol{H_{11} - ES_{11}} & \boldsymbol{H_{12} - ES_{12}} \\ \boldsymbol{H_{12} - ES_{12}} & \boldsymbol{H_{22} - ES_{22}} \end{vmatrix} = \mathbf{0} \qquad (7.37)$$

Ce déterminant est appelé « **déterminant séculaire** », nous fait conclure que toute fonction d'essai dépendant linéairement des paramètres variationnels conduit à un déterminant séculaire. En développant ce déterminant d'ordre 2 (2x2), on obtient une équation quadratique en E, appelée « **équation séculaire** ». La résolution de cette équation donne deux valeurs pour E et on prend la plus petite des deux comme approximation variationnelle à l'énergie de l'état fondamentale.

Nous pouvons maintenant étendre ce problème simple qui donne un déterminant d'ordre 2 (2x2), à un problème plus complexe d'ordre N. Nous utilisons pour cela une combinaison linéaire de N fonctions comme dans l'équation 7.25 au lieu de seulement deux fonctions, nous obtenons N équations linéaires algébriques simultanées pour les $\boldsymbol{c_j}$ paramètres variationnels:

$$\begin{aligned}
&c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{21} - ES_{21}) + \ldots + c_N(H_{N1} - ES_{N1} = 0 \\
&c_1(H_{12} - ES_{12}) + c_2(H_{22} - ES_{22}) + \ldots + c_N(H_{N2} - ES_{N2} = 0 \\
&c_1(H_{13} - ES_{13}) + c_2(H_{23} - ES_{23}) + \ldots + c_N(H_{N3} - ES_{N3} = 0 \\
&\quad\vdots \qquad\qquad\qquad \vdots \qquad\qquad\qquad \vdots \\
&c_1(H_{1N} - ES_{1N}) + c_2(H_{2N} - ES_{2N}) + \cdots + c_N(H_{NN} - ES_{NN} = 0
\end{aligned} \qquad (7.39)$$

Pour avoir une solution non triviale à cet ensemble d'équations homogènes, nous devons avoir

$$\begin{vmatrix} H_{11}-ES_{11} & H_{12}-ES_{12} & \dots & H_{1N}-ES_{1N} \\ H_{12}-ES_{12} & H_{22}-ES_{22} & \dots & H_{2N}-ES_{2N} \\ H_{13}-ES_{13} & H_{23}-ES_{23} & \dots & H_{3N}-ES_{3N} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ H_{1N}-ES_{1N} & H_{2N}-ES_{2N} & \dots & H_{NN}-ES_{NN} \end{vmatrix} = 0 \qquad (7.40)$$

En écrivant l'équation 7.40, nous utilisons le fait que $\hat{H}$ est un opérateur Hermitien, cad que $H_{ij} = H_{ji}$. L'équation séculaire associée à ce déterminant séculaire est un polynôme de degré N en E. De toutes les N valeurs de E, nous choisissons la plus petite racine comme approximation à l'énergie de l'état fondamental. Cela est fait numériquement et il existe une multitude de programmes informatiques pour cela. Une fois que cette petite racine de l'équation 7.40 est identifiée, nous devons la substituer dans l'équation 7.39 pour trouver les différents $\boldsymbol{c_j}$ paramètres variationnels. On sait que seules N-1 de ces équations sont indépendantes, et nous pouvons alors déterminer les quotients ou rapports $\frac{c_2}{c_1}$, $\frac{c_3}{c_1}$, …, $\frac{c_N}{c_1}$, par exemple. On peut alors trouver $\boldsymbol{c_1}$ en rendant $\boldsymbol{\phi}$ normalisée comme nous l'avons déjà fait plus un peu avant.

Pour illustrer l'usage de l'équation 7.37, revenons au problème de la particule dans une boite unidimensionnelle de l'équation 7.22. Pour des besoins de convenance, nous posons a=1.

$$\boldsymbol{\varphi = c_1 x(1-x) + c_2 x^2 (1-x)^2}$$

Pour la particule dans une boite unidimensionnelle, on rappelle l'hamiltonien

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}$$

Les deux composantes de la fonction d'essai sont

$\phi_1 = x(1-x)$ et $\phi_2 = x^2(1-x)^2$ (7.38)

$$\hat{H}\phi_1 = \frac{\hbar^2}{m}$$

$$\hat{H}\phi_2 = -\frac{\hbar^2}{m}(1 - 6x + 6x^2)$$

On cherche les éléments de matrice H_{ij} et S_{ij} en utilisant, pour chaque élément, de matrice, l'intégrale usuelle :

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

$$H_{11} = \frac{\hbar^2}{m}\int_0^1 x(1-x)dx = \frac{\hbar^2}{m}\frac{1}{3!} = \frac{\hbar^2}{6m}$$

$$H_{12} = -\frac{\hbar^2}{m}\int_0^1 x(1-x)(1-6x+6x^2)dx$$

$$= -\frac{\hbar^2}{m}\left(\frac{1}{6} - 6\frac{1}{12} + 6\frac{3!}{5!}\right) = \frac{\hbar^2}{30m}$$

$$H_{21} = \frac{\hbar^2}{m}\int_0^1 x^2(1-x)^2 dx = \frac{\hbar^2}{m}\frac{2.2}{5!} = \frac{\hbar^2}{30m}$$

$$H_{22} = -\frac{\hbar^2}{m}\int_0^1 x^2(1-x)^2\,(1-6x+6x^2)dx$$

$$= -\frac{\hbar^2}{m}\left(\frac{1}{30} - 6\frac{3!\,2!}{6!} + 6\frac{4!\,2!}{7!}\right) = \frac{\hbar^2}{105m}$$

$$S_{11} = \int_0^1 x^2(1-x)^2 dx = \frac{2.2}{5!} = \frac{1}{30}$$

$$S_{12} = S_{21} = \int_0^1 x^3(1-x)^3 dx = \frac{6.6}{7!} = \frac{1}{140}$$

$$S_{22} = \int_0^1 x^4(1-x)^4 dx = \frac{4!\,4!}{9!} = \frac{1}{630}$$

Pour trouver l'énergie variationnelle minimale, il suffit de substituer les éléments de matrice trouvés en (b) dans le déterminant séculaire écrit en (a). On trouve l'équation séculaire, une équation quadratique en E :

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{6}-\frac{E'}{30} & \frac{1}{30}-\frac{E'}{140} \\ \frac{1}{30}-\frac{E'}{140} & \frac{1}{105}-\frac{E'}{630} \end{vmatrix} = 0$$

où $E' = Em/\hbar^2$. L'équation séculaire correspondante est

$$E'^2 - 56E' + 252 = 0$$

Elle a pour racines

$$E' = \frac{56 \pm \sqrt{2128}}{2} = \cancel{51.065}\ ou\ 4.93487$$

On choisit la plus petite des deux racines :

$$E_{min} = 4.93487\frac{\hbar^2}{m} = 0.125002\frac{h^2}{m}$$

Ce résultat est en excellent agrément avec l'énergie exacte qui est

$$E_{exact} = \frac{h^2}{8m} = 0.125000\frac{h^2}{m} \text{ et } E_{min} > E_{exact}$$

Pour trouver la fonction d'essai normalisée, on doit déterminer les paramètres $\boldsymbol{c_1}$ et $\boldsymbol{c_2}$ dans la fonction d'essai. Pour cela, on doit d'abord trouver la valeur du quotient

$$\frac{c_2}{c_1} = -\frac{H_{11}-ES_{11}}{H_{12}-ES_{12}} = -\frac{\frac{\hbar^2}{6m} - \left(4.93487\frac{\hbar^2}{m}\right)\frac{1}{30}}{\frac{\hbar^2}{30m} - \left(4.93487\frac{\hbar^2}{m}\right)\frac{1}{140}} = 1.133$$

ou encore $\boldsymbol{c_2 = 1.133 c_1}$

$$\boldsymbol{\varphi(x) = c_1[x(1-x) + 1.133x^2(1-x)^2]}$$

On détermine $\boldsymbol{c_1}$ en normalisant l'équation précédente $\boldsymbol{\varphi(x)}$

$$\int_0^1 \boldsymbol{\varphi}(\boldsymbol{x})^2 dx = 1$$

$$= c_1^2 \int_0^1 [x^2(1-x)^2 + 2.266x^3(1-x)^3 + 1.284x^4(1-x)^4]\, dx$$

$$= c_1^2 \left[\frac{2!\,2!}{5!} + 2.266\frac{3!\,3!}{7!} + 1.284\frac{4!\,4!}{9:}\right] = 0.05156c_1^2 = 1$$

Ceci donne $\boldsymbol{c_1 = 4.404}$ et la fonction d'essai normalisée s'écrit :

$$\boldsymbol{\varphi(x) = 4.404\, x(1-x) + 4.990x^2(1-x)^2}$$

Travaux dirigés :

1. Utilisez la fonction d'essai de la forme $\boldsymbol{\varphi = e^{-\frac{\alpha x^2}{2}}}$ pour calculer l'énergie de l'état fondamental d'un oscillateur quartique de potentiel $\mathbf{V(x) = cx^4}$. L'opérateur hamiltonien pour un oscillateur quartique est $\boldsymbol{\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2} + cx^4}$

SOLUTION :

On utilise le principe variationnel pour trouver que $E_\varphi = \frac{\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau}{\int \varphi^* \varphi d\tau} \geq E_0$

On travaille d'abord avec le numérateur

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(-\alpha e^{-\alpha x^2} + \alpha^2 x^2 e^{-\alpha x^2}\right) dx + \int_{-\infty}^{\infty} dx\, cx^4 e^{-\alpha x^2}$$

$$= \frac{\hbar^2 \alpha}{\mu}\int_0^{\infty} dx\, e^{-\alpha x^2} - \frac{\hbar^2 \alpha^2}{\mu}\int_0^{\infty} dx\, x^2 e^{-\alpha x^2} + 2c\int_0^{\infty} dx\, x^4 e^{-\alpha x^2}$$

$$= \frac{\hbar^2 \alpha}{\mu}\left(\frac{\pi}{4\alpha}\right)^{\frac{1}{2}} - \frac{\hbar^2 \alpha}{4\mu}\left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{1}{2}} + \frac{6c}{8\alpha^2}\left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$= \left(\frac{\hbar^2 \alpha}{4\mu} + \frac{3c}{4\alpha^2}\right)\left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Et le dénominateur,

$$\int \varphi^* \varphi d\tau = 2\int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} = \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Et donc

$$\mathrm{E}_{\varphi} = \frac{\int \varphi^* \hat{\mathrm{H}} \varphi \, \mathrm{d}\tau}{\int \varphi^* \varphi \, \mathrm{d}\tau} = \frac{\hbar^2 \alpha}{4\mu} + \frac{3c}{4\alpha^2}$$

La valeur minimum de α est alors obtenu par

$$\frac{dE}{d\alpha} = \frac{\hbar^2}{4\mu} - \frac{3c}{2\alpha_{min}^3} = 0$$

$$\alpha_{min} = \left(\frac{6\mu c}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{3}}$$

Ce qui donne

$$\boldsymbol{E_{min} = \frac{3}{8} 6^{1/3} \frac{c^{1/3} \hbar^{4/3}}{\mu^{2/3}}}$$

1.4.6. Des fonctions d'essai comme combinaisons linéaires de fonctions qui contiennent elles-mêmes des paramètres variationnels

C'est une pratique assez courante d'utiliser une fonction d'essai de la forme

$$\boldsymbol{\phi = \sum_{j=1}^{N} c_j f_j}$$

où les $\boldsymbol{f_j}$ contiennent elles-mêmes des paramètres variationnelles. Un exemple d'une telle fonction d'essai pour l'atome d'hydrogène est la Gaussienne suivante

$$\boldsymbol{\phi = \sum_{j=1}^{N} c_j e^{-\alpha_j r^2}}$$

dans laquelle les $\boldsymbol{c_j}$ et $\boldsymbol{\alpha_j}$ sont traités comme des paramètres variationnels. Nous avons déjà vu dans un problème avec un seul terme de $\boldsymbol{\alpha}$ donnait une énergie $\mathrm{E}_{\mathrm{min}} = -0.424\left(\frac{\mathrm{m_e e^4}}{16\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2}\right)$ comparée à la valeur exacte de $E_0 = -0.500\left(\frac{\mathrm{m_e e^4}}{16\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2}\right)$. Le tableau

qui suit donne des résultats de l'énergie lorsqu'on utilise plus de termes. On peut voir que, au fur et à mesure que N augment, on approche la valeur exacte. Toutefois dans ce cas, on n'obtient pas un simple déterminant séculaire, du fait que $\boldsymbol{\phi}$ est seulement linéaire par rapport aux $\boldsymbol{c_j}$ mais pas par rapport aux $\boldsymbol{\alpha_j}$. La minimisation de E par rapport à $\boldsymbol{c_j}$ et $\boldsymbol{\alpha_j}$ est quelque peu compliquée et fait appel à 2N paramètres, et par conséquent doit être calculée de façon numérique. Fort heureusement, beaucoup d'algorithmes sont disponibles pour le faire.

Table 7.1. L'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène en utilisant la fonction d'essai de la forme $\boldsymbol{\phi} = \sum_{j=1}^{N} \boldsymbol{c_j} e^{-\alpha_j r^2}$ dans laquelle les $\boldsymbol{c_j}$ et $\boldsymbol{\alpha_j}$ sont traités comme des paramètres variationnels. Valeur exacte : -0.500000.

N	$\mathbf{E_{min}} / \left(\frac{\mathbf{m_e e^4}}{\mathbf{16\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2}}\right)$	$\triangle \boldsymbol{E_{min}}(\%)$
1	-0.424413	15.117
2	-0.485813	2.837
3	-0.496967	0.607
4	-0.499276	0.142
5	-0.499760	0.048
6	-0.499880	0.024
8	-0.499920	0.016
16	-0.499980	0.004

1.4.7. ***Extension de la méthode aux états supérieurs***

La méthode variationnelle a deux limitations majeures :

(1) Elle fournit des informations seulement sur la limite supérieure de l'énergie de l'état fondamental et de la fonction d'onde ;

(2) Elle donne la limite supérieure de l'énergie à l'état fondamental.

Comment alors étendre la méthode pour avoir par exemple une estimation de l'énergie du 1er état excité ? Nous numérotons les états stationnaires du système de 0, 1, 2, 3, … dans l'ordre croissant de l'énergie $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \ldots$, étant d'ailleurs entendu que la valeur moyenne E de la solution approchée est toujours supérieure à l'énergie E_0 de l'état fondamental. En d'autres mots, si une solution approchée Ψ de l'état fondamental d'un système dépend d'un paramètre ajustable λ, l'énergie moyenne correspondante $E(\lambda)$ est d'autant plus proche de la valeur exacte E_0 qu'elle sera plus faible. On cherchera donc λ qui minimise $E(\lambda)$, ce qui implique la *condition nécessaire (mais non suffisante) :*

$$\frac{\partial E(\lambda)}{\partial \lambda} = 0$$

La démonstration est donnée à titre documentaire. Soit Ψ une solution approchée normalisée d'un hamiltonien $\hat{H}$ dont les solutions exactes sont $|0\rangle$, $|1\rangle$,... $|i\rangle$ … et les valeurs propres correspondantes E_0 , E_1, ... E_i,... par ordre croissant d'énergie. La valeur moyenne E de Ψ est

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$$

Comme Ψ est normalisée, on peut écrire :

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - E_0 &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - E_0 \langle \Psi | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - \langle \Psi | E_0 | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | \hat{H} - E_0 | \Psi \rangle \end{aligned}$$

Les fonctions propres de $\hat{H}$ forment une base orthonormée dans laquelle on peut exprimer Ψ

$$|\Psi\rangle = \sum_i c_i |i\rangle$$

d'où

$$\left(\sum_i c_i^* \langle i|\right)\left|\hat{H}-E_0\right|\left(\sum_j c_j|j\rangle\right)=\sum_i c_i^* c_i\left(\langle i|\hat{H}|i\rangle-\langle i|E_0|i\rangle\right)$$
$$=\sum_i c_i^* c_i\left(\langle i|E_i-E_0|i\rangle\right)$$
$$=\sum_i c_i^* c_i\left(E_i-E_0\right)$$

Comme par hypothèse $E_0 < E_i$, la valeur moyenne E de la solution approchée est toujours supérieure à l'énergie E_0 de l'état fondamental.

Revenons maintenant à la question de départ, à savoir comment étendre la méthode variationnelle aux états excités. Pour ce faire, nous définissons

$$I_1 = \int \varphi^*(\hat{H}-E_1)\varphi d\tau$$

φ étant une fonction normalisée satisfaisant aux conditions limites du problème.

Nous exprimons φ comme $\varphi = \sum_k a_k\psi_k$ où les $\psi_k$sont de « vraies » fonctions d'onde. En faisant de la même façon comme nous l'avons fait pour l'équation (3.5) nous sommes amenés à une équation qui est la même que (3.9) sauf que E_0 est remplacé par E_1 :

$$I_1 = \sum_k |a_k|^2(E_k-E_1)$$
$$= |a_0|^2(E_0-E_1)+|a_2|^2(E_2-E_1)+|a_3|^2(E_3-E_1)+\cdots \qquad (3.19)$$

Tous les termes de (3.19) sont non négatifs sauf le premier. Les coefficients apparaissant dans (3.19) sont donnés par

$$\boldsymbol{a_k = \int \psi_k^* \varphi d\tau} \qquad (3.20)$$

Si nous nous limitons aux fonctions variationnelles $\boldsymbol{\varphi}$ qui sont orthogonales à la vraie fonction d'onde à l'état fondamental ψ_0, l'équation (3.20), devient alors

$$\boldsymbol{a_0 = \int \psi_0^* \varphi d\tau = 0} \qquad (3.21)$$

Pour des fonctions d'essai normalisées orthogonales à ψ_0, le 1er terme dans la sommation de (3.19) s'annule et nous en concluons que $\mathbf{I_1 \geq 0}$, ou alors

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau \geq E_1 \qquad (3.22)$$

$$si \int \varphi^* \varphi d\tau = 0$$

Par conséquent, l'équation (3.22) fournit une méthode pour obtenir la plus grande limite pour l'énergie du 1er état excité E_1. Toutefois, la restriction imposée par l'équation (3.22) rend la méthode très difficile à apprécier.

Exercices:

1) Pour l'état fondamental de l'atome d'hydrogène, utiliser le principe variationnel $\frac{\int \boldsymbol{\varphi^* \hat{H} \varphi d\tau}}{\int \boldsymbol{\varphi^* \varphi d\tau}} \geq \mathbf{E_0}$ et la fonction d'essai $\varphi = e^{-cr^2/a_0^2}$ pour trouver le minimum c et l'erreur sur l'énergie E_0.
2) Utiliser la fonction d'essai normalisée $\varphi = \left(\frac{3}{l^3}\right)^{1/2} x^2$ pour la particule dans une boite unidimensionnelle si $\frac{\int \boldsymbol{\varphi^* \hat{H} \varphi dx}}{\int \boldsymbol{\varphi^* \varphi dx}} \geq \mathbf{E_0}$.

1.5. La méthode des perturbations

1.5.1. Introduction

Supposons que nous avons un hamiltonien $\hat{H}$ associé à un système avec l'équation de Schrödinger

$$\boldsymbol{\hat{H}\psi_n = E_n \psi_n} \qquad (4.1)$$

dont il nous est impossible de résoudre. Supposons aussi que $\hat{H}$ est légèrement différent de l'hamiltonien $\hat{H}^0$ d'un système dont l'équation de Schrödinger

$$\hat{H}^0\psi_n^0 = E_n^0\psi_n^0 \qquad (4.2)$$

a des solutions connues.

Nous appelons le système avec un hamiltonien $\hat{H}^0$, le système non perturbé ; le système avec un hamiltonien $\hat{H}$ le système perturbé ; et la différence entre les 2 hamiltoniens est la perturbation $\hat{H}'$,

$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^0$ ou encore $\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}'$ (4.3)

Notre tâche consiste alors à relier les fonctions et valeurs propres inconnues du système perturbé aux fonctions et valeurs propres connues du système non perturbé.

ASTUCE !

Nous supposons que la perturbation est appliquée en petites étapes, ce qui donne un changement continu dans un système non perturbé. Mathématiquement, cela revient à introduire un paramètre dans l'hamiltonien $\hat{H}^0$,

cad $\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda\hat{H}'$ (4.4)

Quand $\lambda = 0$, système non perturbé. En faisant varier λ jusqu'à 1, on a toute la perturbation au complet (perturbation fully turned on).

1.5.2. Perturbation d'un système non dégénéré

De l'équation (4.1) et (4.4) nous pouvons écrire

$$\left(\hat{H}^0 + \lambda\hat{H}'\right)\psi_n = E_n\psi_n \qquad (4.5)$$

Puisque $\hat{H}$ dans (4.5) dépend du paramètre λ, alors la fonction propre ψ_n et la valeur propre E_n dépendent aussi du paramètre λ. Donc on peut écrire

$\psi_n = \psi_n(\lambda, q)$

et

$E_n = E_n(\lambda, q)$

où q indique un système de coordonnées spatiales. Nous pouvons alors développer ψ_n et E_n en séries de Taylor de puissance λ:

$$\psi_n = \psi_n|_{\lambda=0} + \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda}\Big|_{\lambda=0} \lambda + \frac{\partial^2 \psi_n}{\partial \lambda^2}\Big|_{\lambda=0} \frac{\lambda^2}{2!} + \frac{\partial^3 \psi_n}{\partial \lambda^3}\Big|_{\lambda=0} \frac{\lambda^3}{3!} + \cdots \quad (4.6)$$

$$E_n = E_n|_{\lambda=0} + \frac{\partial E_n}{\partial \lambda}\Big|_{\lambda=0} \lambda + \frac{\partial^2 E_n}{\partial \lambda^2}\Big|_{\lambda=0} \frac{\lambda^2}{2!} + \frac{\partial^3 E_n}{\partial \lambda^3}\Big|_{\lambda=0} \frac{\lambda^3}{3!} + \cdots \quad (4.7)$$

Par hypothèse, quand $\lambda \to 0$, $\psi_n$et E_n tendent vers ψ_n^0 et E_n^0 respectivement. C'est-à-dire que $\psi_n|_{\lambda=0} = \psi_n^0$

et $E_n|_{\lambda=0} = E_n^0$

Pour simplifier les écritures, nous écrivons donc :

$$\psi_n^k = \sum_k \frac{\lambda^k}{k!} \frac{\partial^k \psi_n}{\partial \lambda^k}\Big|_{\lambda=0}$$

$$E_n^k = \sum_k \frac{\lambda^k}{k!} \frac{\partial^k E_n}{\partial \psi_n^0 \lambda^k}\Big|_{\lambda=0}$$

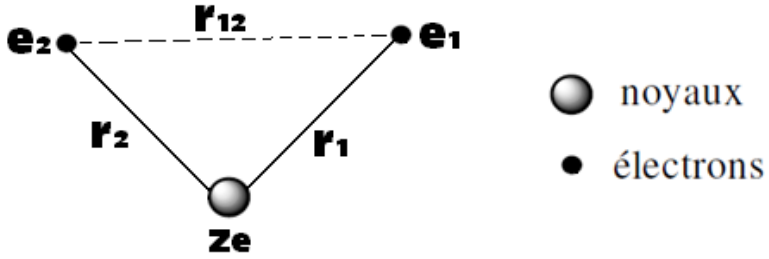
Les équations (4.6) et (4.7) peuvent alors s'écrire :

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \lambda^3 \psi_n^{(3)} + \cdots$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \lambda^3 E_n^{(3)} + \cdots$$

1.5.3. Perturbation de l'état fondamental de l'hélium

L'atome d'hélium (He) de numéro atomique Z=2, a deux électrons et un noyau de charge positif $+2^e$ ($e=1{,}602 \times 10^{-19}$ C). La charge nucléaire est donc égale à Ze. Le système est grossièrement représenté par la figure suivante :



L'hamiltonien pour le système hélium est

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{\mathrm{Ze}^2}{\mathrm{r}_1} - \frac{\mathrm{Ze}^2}{\mathrm{r}_2} + \frac{\mathrm{e}^2}{\mathrm{r}_{12}}$$

Où m est la masse de l'électron, r_1 et r_2 les distances entre le noyau et les électrons 1 et 2 respectivement ; r_{12} est la distance entre les électrons e_1 et e_2 de l'hélium. Les deux premiers termes de l'hamiltonien sont les opérateurs énergie cinétique des électrons 1 et 2 respectivement ; le 3ème et 4ème termes sont les opérateurs d'énergie potentielle d'attraction entre le noyau et les électrons ; enfin, le dernier terme, c'est le terme de répulsion électronique entre les deux électrons de même charge négative.

L'équation de Schrödinger fait apparaître six variables indépendantes, cad 3 coordonnées pour chaque électron, soit $\psi(r_1, \theta_1, \varphi_1, r_2, \theta_2, \varphi_2)$. La variable r_{12} en système de coordonnées cartésiennes est égale à

$$r_{12} = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}$$

On peut utiliser la relation qui existe entre le système de coordonnées sphériques et coordonnées cartésiennes et exprimer r_{12} en termes de coordonnées

$(r_1, \theta_1, \varphi_1, r_2, \theta_2, \varphi_2)$. Toutefois, à cause de ce terme en r_{12}, l'équation de Schrödinger pour l'hélium ne peut pas être séparable (donc non intégrable). Nous devons donc utiliser des méthodes d'approximation pour trouver une solution approchée. La théorie des perturbations nous semble être la mieux indiquée. Pour ce faire, nous devons séparer l'hamiltonien en deux parties $\hat{H}^0$ et $\hat{H}'$, étant entendu que nous avons des solutions exactes pour $\hat{H}^0$

$$\hat{H}^0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{\mathrm{Ze}^2}{\mathrm{r}_1} - \frac{\mathrm{Ze}^2}{\mathrm{r}_2}$$

$$\hat{H}' = \frac{\mathrm{e}^2}{\mathrm{r}_{12}}$$

Nous choisissons alors $\hat{H}^0$ qui est la somme des 2 hamiltoniens pour un hydrogénoïde et pour chaque électron :

$$\hat{H}^0 = \left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\mathrm{Ze}^2}{\mathrm{r}_1}\right\} + \left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{\mathrm{Ze}^2}{\mathrm{r}_2}\right\}$$

La signification physique du système non perturbé de l'He est un système dans lequel les deux électrons n'exercent aucune force l'un sur l'autre :

$\psi^{(0)} = f_1 f_2$

$E^{(0)} = E_1 + E_2$

$\hat{H}_1^0 f_1 = E_1 f_1 \quad et \quad \hat{H}_2^0 f_2 = E_2 f_2$

Puisque les hamiltoniens $\hat{H}_1^0$ et $\hat{H}_2^0$ sont semblables à ceux d'un hydrogénoïde, les solutions sont donc connues :

$$E_1 = \frac{-Z^2 e^2}{n_1^2 . 2a_0} \quad \text{et} \quad E_2 = \frac{-Z^2 e^2}{n_2^2 . 2a_0}$$

Nous pouvons donc exprimer l'énergie de l'état fondamental E' = E_1 + E_2

$$E' = -Z^2\left[\frac{1}{n_1^2}+\frac{1}{n_2^2}\right].\frac{e^2}{2a_0}$$

où $a_0 = 0{,}5292\text{Å}$ (le rayon de Bohr).

Les niveaux d'énergie les plus basses sont, pour l'électron e_1, n_1=1 ; et pour l'électron e_2, n_2=1 également.

L'énergie de l'état fondamental de ce système non perturbé est donc :

$$E_{1s^2}^{(0)} = -Z^2(2)\frac{e^2}{2a_0}$$

La quantité $-\frac{\boldsymbol{e^2}}{\boldsymbol{2a_0}}$ est l'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène. Elle est égale à -13,606 eV. Pour l'hélium avec Z=2, alors l'énergie

$$\boldsymbol{E_{1s^2}^{(0)} = -4\times(2)\times 13.606 = -108{,}8\,eV}$$

De la même manière, on trouve la fonction d'onde d'ordre zéro :

$$\boldsymbol{\psi_{1s^2}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left[\frac{Z}{a_0}\right]^{3/2} e^{-Zr_1/a_0}\times\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left[\frac{Z}{a_0}\right]^{3/2} e^{-Zr_2/a_0}}$$

à cause que $\psi_{1s^2}^{(0)} = f_1 \times f_2$

Il nous faut maintenant déterminer comment cette énergie d'ordre zéro dans le calcul des perturbations se compare avec la **vraie énergie** de l'état fondamental de l'hélium. L'énergie expérimentale de première ionisation de l'He est +24,6 eV. La valeur de 2ème ionisation est facile à estimer puisque l'H_e^+ se comporte alors comme l'atome d'hydrogène. Elle est égale à $= -[-(2)^2\times 13{,}606] = +54{,}4$ **eV**. Si nous choisissons la valeur zéro comme l'énergie de l'He complètement ionisée, alors l'énergie de l'état fondamental de He sera : **-(24,6 + 54,4) eV = -79,0 eV**

Par conséquent, l'énergie d'ordre zéro obtenue par ce traitement est en erronée de 38%, soit (-79,0-(-108,8))/79,0 x 100 = 38%. On s'attend à une telle erreur non négligeable par ailleurs, puisque le terme en r_{12} a été ignoré.

La seconde étape consiste à évaluer la correction à la perturbation d'ordre 1 à l'énergie. Pour cela, nous écrivons :

$$\int E^{(1)} = \int \psi^{(0)^*} \hat{H}' \psi^{(0)} d\tau = \cdots = \frac{5Z}{8}\left(\frac{e^2}{a_0}\right)$$

= 34,0 eV

$$\boldsymbol{E^{(0)} + E^{(1)} = -108,8 + 34,0 = -74,8\ eV}$$

Cette énergie est en erreur de 5,3%, ce qui est une nette amélioration par rapport à 38% précédemment trouvée en considérant la correction d'ordre 1. On pourrait continuer avec les ordres supérieurs et l'erreur sera de plus en plus petite.

1.5.4. Variation et perturbation de l'état fondamental de l'hélium

Même s'il semble à première vue que les méthodes des variations et de perturbation représentent des approches différentes, elles sont pourtant liées de plusieurs façons. Supposons par exemple que nous nous intéressons aux énergies de l'état fondamental d'un système avec un hamiltonien $\hat{H}$. L'approche par perturbations va séparer en deux parties, càd $\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}'$ et ensuite résoudre pour un système non perturbé : $\hat{H}^0 \psi_g^{(0)} = E_g^{(0)} \psi_g^{(0)}$, les indices 0 et g (ground) référant respectivement au système non perturbé (0) et à l'état fondamental (g).

Si on prend seulement la correction à l'énergie de perturbation de 1er ordre, on aura :

$$E_g \approx E_g^{(0)} + \int \psi_g^{(0)^*} \hat{H}' \psi_g^{(0)} d\tau$$

La méthode variationnelle doit alors essayer d'utiliser quelques fonctions normalisées φ afin de minimiser l'intégrale variationnelle :

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau \geq E_g$$

Supposons que nous utilisons comme fonction variationnele d'essai qui provient d'un traitement de perturbation d'ordre zéro, càd $\varphi = \psi_g^{(0)}$. L'intégrale variationnelle sera alors :

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau = \int \psi_g^{(0)^*} (\hat{H}^0 + \hat{H}') \psi_g^{(0)} d\tau$$

$$= \int \psi_g^{(0)^*} (E_g^{(0)} + \hat{H}') \psi_g^{(0)} d\tau$$

(car $\hat{H}^0 \psi_g^{(0)} = E_g^{(0)} \psi_g^{(0)}$)

$$= E_g^{(0)} + \int \psi_g^{(0)^*} \hat{H}' \psi_g^{(0)} d\tau$$

ceci parce que les $\psi_g^{(0)}$ sont normalisées.

En comparant avec les méthodes de perturbations, on voit que la méthode variationnelle donne le même résultat si nous utilisons $\psi_g^{(0)}$ comme la fonction variationnelle d'essai :

$$E_g \approx E_g^{(0)} + \int \psi_g^{(0)^*} \hat{H}' \psi_g^{(0)} d\tau$$

(résultat obtenu par la méthode des perturbation).

Cela veut dire que si nous utilisons comme la fonction variationnelle d'essai, nous devrions trouver la même énergie -74,8 eV pour la perturbation de 1er ordre. Pour améliorer ce résultat, nous utilisons une fonction d'essai de la forme :

$$\boldsymbol{\varphi = \frac{1}{\pi}\left(\frac{\xi}{a_0}\right)^3 e^{-\frac{\xi r_1}{a_0}} . e^{-\frac{\xi r_2}{a_0}}}$$

mais avec un paramètre variationnel où nous avons remplacé la vraie valeur du nombre atomique Z par $\boldsymbol{\xi}$.

Nous pouvons donc réécrire l'hamiltonien de l'équation :

$$\hat{H} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\xi e^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{\xi e^2}{r_2}\right] + \frac{(\xi - Z)e^2}{r_1} + \frac{(\xi - Z)e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$$

Nous avons ajouté et soustrait les termes contenant $\boldsymbol{\xi}$. Les termes entre crochets sont les sommes de deux hamiltoniens pour un hydrogénoïdes. De plus, la fonction d'essai est le produit de deux fonction 1s pour un hydrogénïde de charge $\boldsymbol{\xi}$. Par conséquent, lorsque ces termes opèrent sur $\boldsymbol{\varphi}$ on aura une équation aux valeurs et fonctions propres pour deux hydrogénoïdes :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\xi e^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{\xi e^2}{r_2}\right]\boldsymbol{\varphi} = -\xi^2(2)\frac{e^2}{2a_0}\boldsymbol{\varphi}$$

1.6. Les données calculables

En théorie, une fois la fonction d'onde Ψ calculée, on peut obtenir n'importe quelle grandeur physique $\boldsymbol{a}$ à laquelle est associé l'opérateur*, l'observable*, $\hat{A}$:

soit Ψ est une fonction propre de $\hat{A}$, et $\boldsymbol{a}$ est alors égale à la valeur propre correspondante, soit Ψ n'est pas une fonction propre de $\hat{A}$ et on peut calculer la valeur moyenne de $\boldsymbol{a}$ selon le postulat de la mécanique quantique :

$$\langle a \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

Nous signalons les grandeurs principales d'importance chimique, aisément accessibles avec les programmes usuels de chimie quantique.

1.6.1. Energie potentielle

Pour une position donnée des noyaux, l'énergie est obtenue, pour ainsi dire « automatiquement », puisque cette grandeur constitue le critère d'optimisation de la fonction d'onde. Il s'agit de *l'énergie potentielle*, puisque, selon l'approximation de Born-Oppenheimer, les noyaux sont supposés immobiles. Leurs énergies cinétiques de vibration, rotation et translation sont donc omises, le calcul donnant la somme de l'énergie électrostatique (potentielle) totale et de l'énergie cinétique des seuls électrons.

1.6.2. Optimisations de géométrie

a) Exemple d'une réaction à deux paramètres géométriques

La figure 4 illustre les notions de points stationnaires et de coordonnée de réaction, dans le cas d'une réaction de transposition ne faisant intervenir que deux paramètres géométriques r_{BC} et r_{AC} (la distance A-B est supposée constante). La surface d'énergie potentielle est représentée par des courbes de niveau. Les points R (réactif) et P (produit).

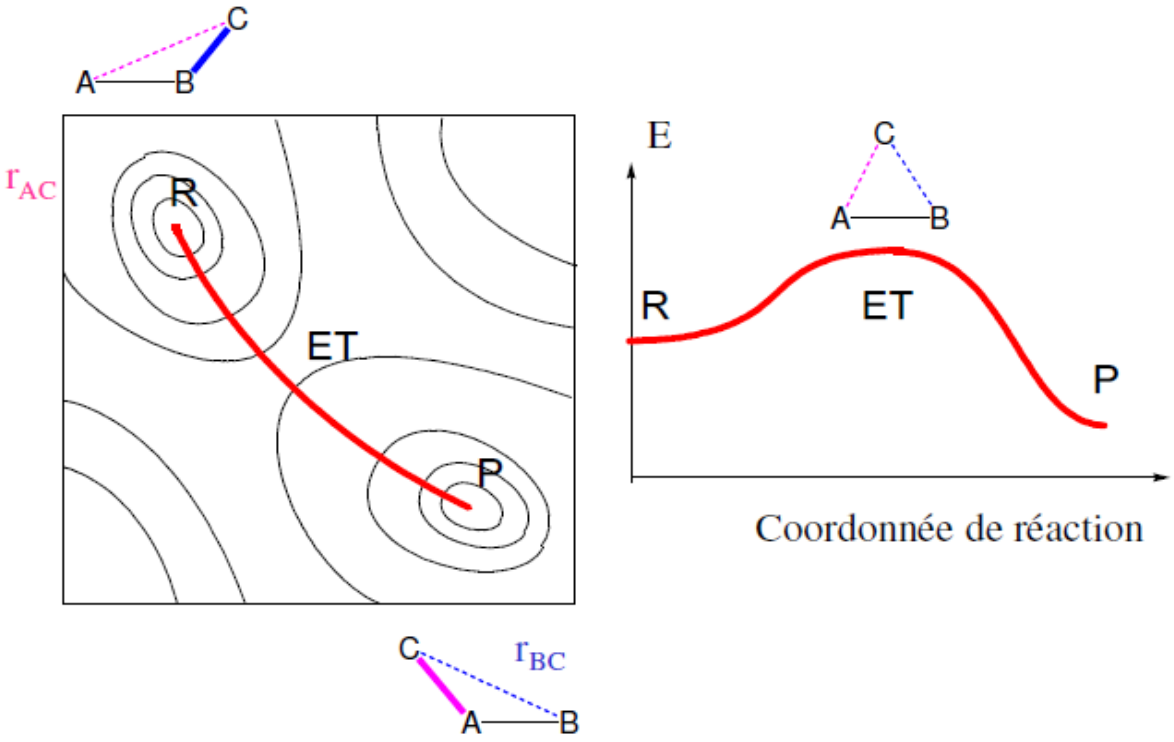


Figure 4 : Coordonnée de réaction sur une surface d'énergie potentielle

sont des minimums vis-à-vis de toute déformation géométrique, fonction de r_{BC} et r_{AC}, et en particulier selon les deux modes de déformation normaux Q_1 et Q_2. L'état de transition ET est un minimum pour la déformation Q_1, mais un maximum pour la déformation Q_r : ce mode correspond au déplacement des atomes franchissant le «col». Il est aussi appelé vecteur de transition.

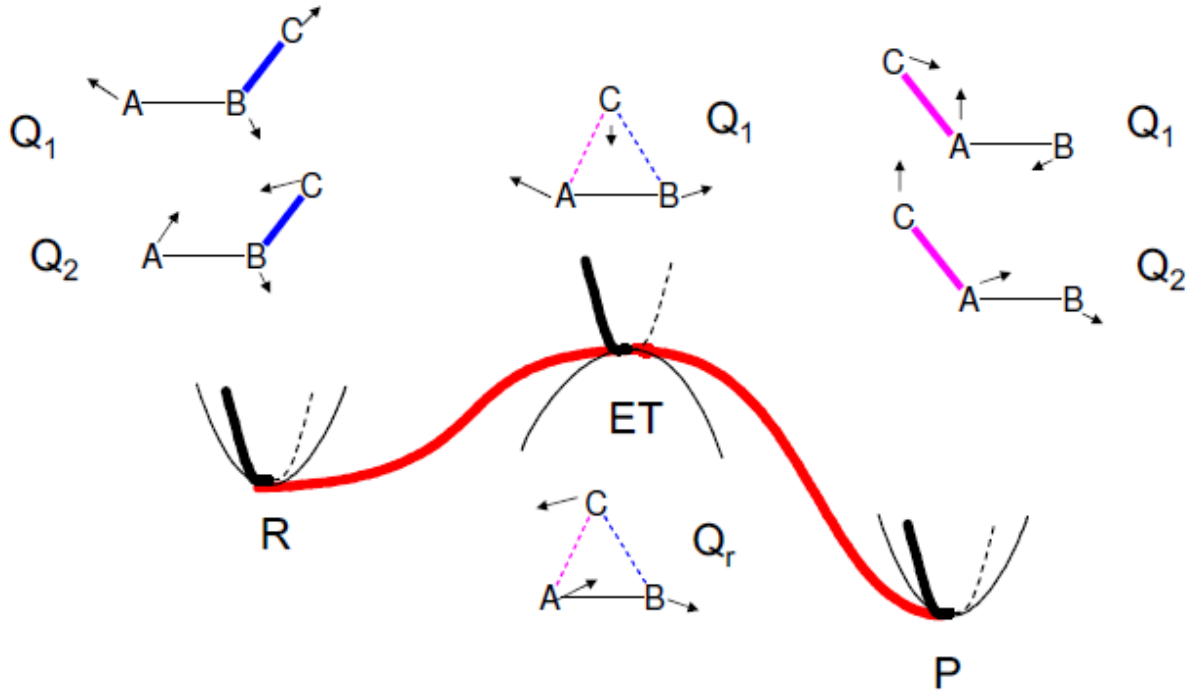


Figure 5 : Variations locales de l'énergie en R, P et ET en fonction des modes de déformation

b) Géométrie d'équilibre, point stationnaire d'ordre 0

Dans le cas général, la *géométrie d'équilibre* d'une molécule correspond à un minimum d'énergie potentielle. Elle est donc caractérisée par les relations suivantes pour toute déformation q_i du squelette nucléaire :

$$\frac{\partial E}{\partial q_i} = 0$$

en tant qu'extremum (au point stationnaire)

$$\frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} > 0$$

en tant que *minimum.*

Si les déformations correspondent aux coordonnées normales Q_i, la variation de E au voisinage du minimum peut être considérée comme parabolique (approximation harmonique) le long de chaque Q_i :

$$E = \frac{1}{2} k_i Q_i^2$$

La deuxième condition devient

$$\frac{\partial^2 E}{\partial Q_i^2} = k_i > 0$$

La fréquence de vibration associée à cette coordonnée normale étant :

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_i}{\mu_i}}$$

la condition $k_i>0$ équivaut à ν_i *réel*. Un minimum sur une surface d'énergie potentielle est donc tel que toutes ses fréquences ($3N–6$, pour N noyaux) de vibrations du système sont réelles. On parle de *point stationnaire d'ordre zéro*.

Les programmes de chimie quantique contiennent des algorithmes d'optimisation de géométrie. Avec la géométrie approchée donnée par l'utilisateur, l'énergie potentielle est calculée. Le programme calcule ensuite la dérivée de l'énergie par rapport à tous les paramètres géométriques. Le signe et la valeur absolue de chaque dérivée déterminent une variation du paramètre correspondant, donc une nouvelle géométrie, et le processus est itéré jusqu'à ce que les dérivées soient suffisamment petites. On obtient ainsi un *extremum* (point stationnaire) dont rien ne garantit que ce soit un *minimum*. Seul le calcul des fréquences permet de contrôler la nature de ce point stationnaire.

c) Etat de transition, point stationnaire d'ordre 1

Un état de transition représente sur la surface d'énergie potentielle un « col » ou «point-selle» qui est un maximum le long de la coordonnée de réaction connectant

deux entités chimiques, c'est-à-dire deux points stationnaires d'ordre 0. C'est aussi un point stationnaire qui est un *maximum* pour la seule déformation Q_r correspondant au franchissement du col et un *minimum* pour toutes les autres. Ces conditions s'écrivent, dans le système des coordonnées normales :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial Q_{i\neq r}^2} = k_i > 0$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial Q_r^2} = k_r < 0$$

La dernière condition implique que l'une des fréquences de vibration est imaginaire alors que les $3N - 7$ autres sont réelles. Un état de transition est un point stationnaire d'ordre 1.

Si les programmes ont des algorithmes d'optimisation de la géométrie d'états de transition, celle-ci est souvent plus délicate, et il est indispensable de contrôler la nature du point stationnaire obtenu par le calcul des fréquences. On définit de même des points stationnaires d'ordres 2, 3 etc. comme présentant respectivement 2, 3 etc. fréquences imaginaires.

1.6.3. Grandeurs thermodynamiques et cinétiques

a) *Correction d'énergie vibrationnelle à zéro K (ZPE)*

On sait que l'énergie de vibration d'un mode normal *i* de fréquence ν_i est :

$$E_{v_i} = h\nu_i\left(v_i + \frac{1}{2}\right)$$

où le nombre quantique de vibration ν_i est un entier positif ou nul. Donc, même à zéro Kelvin où ν_i = 0, il existe une énergie de vibration non nulle. Après calcul des fréquences, cette *énergie de zéro* (ZPE, *zero point energy*)

$$\Delta E_{ZPE} = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N-6} h\nu_i$$

ajoutée à l'énergie potentielle fournit l'énergie interne *U* à zéro K. En revanche, les énergies de rotation et de translation sont nulles à cette température. Pour une réaction chimique, on calcule $\Delta_r U$ par différence des énergies des produits et des réactifs corrigées de l'énergie de zéro.

b) Corrections de température

A une température *T* > 0, il faut ajouter les termes correspondant aux diverses formes d'énergie de la molécule. La figure 6 montre les ordres de grandeurs de ces diverses contributions de l'énergie pour une molécule diatomique.

A la température ambiante (300 K), la population de molécules dans les états électroniques excités est en général totalement négligeable; la population d'états vibrationnels excités est faible (de l'ordre de quelques %): elle est négligée dans la correction ZPE; en revanche les énergies rotationnelles et translationelles présentent une large gamme de valeurs.

Le programme *Gaussian* évalue la partition de l'énergie à une température *T* sur les divers niveaux moléculaires, donc donne une valeur approchée de l'entropie et de l'enthalpie libre.

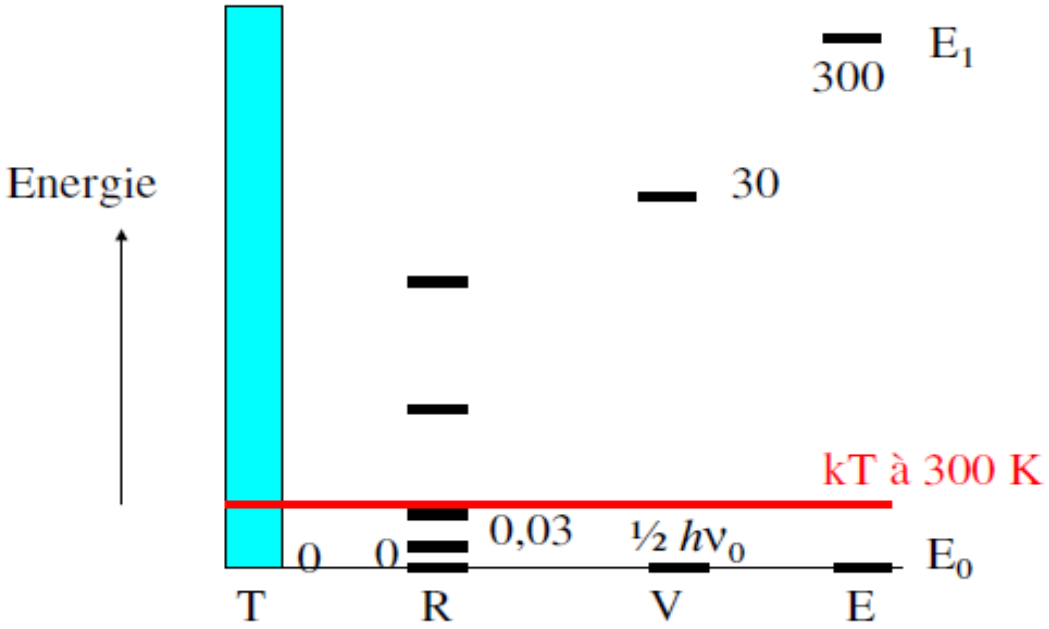


Figure 6 : Ordre de grandeurs des diverses formes d'énergies moléculaires: T, translation ; R rotation: l'état rotationnel fondamental est d'énergie nulle et le premier niveau excité est de l'ordre de 0,03 kJ/mol ; V vibration: le niveau fondamental est d'énergie non nulle et le premier niveau excité lui est supérieur d'environ 30 kJ/mol ; E, potentielle : E_0 dans l'état électronique fondamental ; le premier niveau excité E_1 est de l'ordre de 300 KJ/mol au-dessus de E_0.

Les mêmes calculs sur les états de transition donnent accès à des données cinétiques. Cependant, ils supposent une idéalisation du processus réactionnel dans lequel toutes les molécules réagissant suivraient exactement le même chemin en passant par des états de transition de géométrie rigoureusement identique, de sorte que l'on ne peut ainsi déterminer des constantes de vitesse de bonne qualité. Ceci requiert des calculs de *dynamique*, existant dans certains programmes (comme *Gaussian* 03), mais beaucoup plus coûteux en temps de calcul.

1.6.4. Données spectroscopiques

Outre les fréquences de vibration déjà évoquées, on peut, grâce aux interactions de configurations, calculer l'énergie des états excités et donc les énergies de transitions électroniques (absorption ou émission). Des méthodes de calcul des constantes d'écran magnétique donnent les déplacements chimiques de RMN. Le calcul des constantes de couplages est disponible dans les versions les plus récentes.

1.6.5. Structure électronique, indices de réactivité

La fonction d'onde donne la densité électronique en tout point. On peut en tracer les surfaces d'isodensité, calculer le moment dipolaire et les charges atomiques, bien que ces dernières, n'étant pas des observables, nécessitent une partition plus ou moins arbitraire des électrons entre les divers noyaux. Les orbitales moléculaires sont données, des logiciels permettant d'en représenter les isodensités. On dispose ainsi d'index de réactivité, en particulier grâce à l'énergie et à la structure des orbitales frontalières (HO et BV).

1.6.6. Systèmes chimiques calculables

Les programmes de chimie quantique ont été longtemps limités à des atomes en nombre fini (molécules ou ensemble de molécules), donc décrivant implicitement des systèmes isolés, dans le vide. La présence du solvant peut être simulée par un continuum d'un constant diélectrique différent de celle du vide, ou en disposant un certain nombre de molécules de ce solvant autour du soluté.

Pour les systèmes moléculaires, citons les programmes GAUSSIAN, GAMESS, HONDO, MOLPRO. La suite de ce cours (dernier chapitre) sera accompagnée d'une initiation à l'utilisation de GAUSSIAN dans ses versions 98 ou 03.

Il existe aussi plusieurs programmes permettant de traiter des systèmes infinis (périodiques) tels que CRYSTAL et VASP. Le logiciel MOLDEN, téléchargeable gratuitement en versions LINUX ou WINDOWS lit les fichiers de résultats de Gaussian

et permet de visualiser la géométrie des molécules et leur optimisation, les fréquences de vibration, les isodensités des orbitales moléculaires, entre autres.

Chapitre 2:

Fondements des techniques de calcul *ab initio:* la méthode Hartree-Fock du champ auto-cohérent

2.1. Systèmes à plusieurs électrons

2.1.1. Introduction

Pour l'hydrogène, la fonction d'onde exacte est connue. Pour l'hélium et le lithium, des fonctions d'onde très précises ont été calculées en tenant compte des distances inter-électroniques dans les fonctions de variation (méthode variationnelle). Pour des atomes avec un grand nombre atomique Z (c.à.d. avec beaucoup d'électrons) l'hamiltonien inclut des termes qui rendent les méthodes d'approximation courantes (méthode variationnelle et méthode des perturbations) inopérantes à elles seules. D'autres approches ou astuces de calcul sont donc nécessaires.

Les techniques de calcul quantiques peuvent être divisées en deux grandes classes : les techniques dites *ab initio* et les techniques dites semi-empiriques. Les techniques *ab initio* utilisent un vrai hamiltonien pour le système considéré et tentent de trouver des solutions sans faire recours aux données expérimentales. Par contre, les techniques semi-empiriques utilisent un hamiltonien approximatif au lieu d'un vrai hamiltonien moléculaire réel et incorporent dans les calculs des paramètres empruntés des résultats expérimentaux ou des paramètres qui peuvent être ajustés pour corréler avec des données expérimentales connues. Certaines techniques semi-empiriques ajustent leurs paramètres à ceux obtenus par un calcul *ab initio*.

Dans le cas des molécules polyatomiques, la présence de plusieurs noyaux causent d'énormes difficultés de calcul. Toutefois, la fonction d'onde électronique pour des

molécules diatomiques est fonction seulement d'un seul paramètre : la distance internucléaire. Par contre, la fonction d'onde électronique pour des molécules polyatomiques dépend simultanément de plusieurs paramètres : les longueurs de liaison et les angles de liaison.

2.1.2. L'hamiltonien d'un système à plusieurs électrons

Il faut distinguer le cas d'un atome à plusieurs électrons et le cas d'une molécule à plusieurs atomes et par conséquent électrons aussi. Dans le cas général d'une molécule polyatomique, on écrit l'hamiltonien de la façon suivante :

$$\widehat{\boldsymbol{H}} = -\frac{\hbar^2}{2\boldsymbol{m}}\sum_{\boldsymbol{i=1}}^{\boldsymbol{n}}\boldsymbol{\nabla_i^2} - \sum_{\boldsymbol{i}}^{\boldsymbol{n}}\sum_{\boldsymbol{\alpha}}^{\boldsymbol{N}}\frac{\boldsymbol{Z_\alpha e^2}}{\boldsymbol{r_{i\alpha}}} + \sum_{\boldsymbol{i}}^{\boldsymbol{n}}\sum_{\boldsymbol{j>i}}^{\boldsymbol{n}}\frac{\boldsymbol{e^2}}{\boldsymbol{r_{ij}}} + \sum_{\boldsymbol{i=1}}^{\boldsymbol{n}}\sum_{\boldsymbol{\alpha}}\boldsymbol{Z_\alpha L_{i_\alpha} S_{i_\alpha}}$$

(1) Le 1er terme contient l'opérateur énergie cinétique pour les n électrons.

(2) Le 2ème terme est l'opérateur énergie potentielle dû aux attractions entre les électrons et le noyau d'indice α et de charge Z (d'indice α aussi). La double sommation dans ce terme signifie qu'on cherche ces attractions pour chaque noyau avec chaque électron, et ensuite on les additionne pour tous les noyaux. Le 1er et le 2ème terme forment l'hamiltonien non pertubé :

$$\widehat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{n}\nabla_i^2 - \sum_{i}^{n}\sum_{\alpha}\frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}}$$

(3) Le 3ème terme est l'opérateur énergie potentielle dû aux répulsions inter électroniques (ou entre les électrons). La restriction j>i vient pour éviter un double comptage d'une même répulsion (en effet i↔j est identique à j↔i) et aussi pour éviter les termes n'ayant pas de sens physique comme $\frac{e^2}{r_{ii}}$ (càd i↔i)

$$\widehat{H}_{rép}\sum_{i}^{n}\sum_{j>i}^{n}\frac{e^2}{r_{ij}}$$

(4) Le 4ème terme représente les interactions spin-orbitales. Jusqu'à présent, nous avions toujours considéré un hamiltonien qui ne tient pas compte du spin de

l'électron. En réalité, la présence d'un spin ajoute un terme additionnel généralement petit à l'hamiltonien $\widehat{H}$ mais dont les effets ne sont plus négligeables pour Z très grand (effets relativistes).

$$\widehat{H}_{SO} = \sum_{i=1}^{n} \sum_{\alpha} Z_{\alpha} L_{i_\alpha} S_{i_\alpha}$$

Dans le cas de la méthode des perturbations, les deux derniers termes $\widehat{H}_{rép}$ et $\widehat{H}_{SO}$ forment le terme de perturbation $\widehat{H}'$.

2.2. La méthode Hartree-Fock du champ auto-cohérent

La méthode Hartree-Fock du champ auto-cohérent (The Hartree-Fock Self Consistent Field method, HF-SCF) est la méthode *ab initio* la plus connue et la plus utilisée. Elle est la base de construction d'autres méthodes qui, généralement, lui dérivent. Elle a été développée par Hartree en 1928, et améliorée par Fock et Slater en 1930. Ce dernier a développé des fonctions d'ondes qui portent son nom : « Slater type orbitals, STO », qu'on utilise dans la méthode HF sous forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques HF résultant d'un calcul utilisant un algorithme de type itératif dit SCF (Self Consistent Field). On parlera alors souvent de la méthode LCAO-HF-SCF (Linear Combination of Atomic Orbitals-…).

2.3.2. L'approximation du champ central

L'idée de Hartree consistait à « prendre un électron » et de le mettre dans une fonction d'onde $\psi_1(1)$ et laisser les autres électrons former une distribution de charge statique dans lequel l'électron numéroté 1 se déplace. Ceci revient à chercher la moyenne des interactions instantanées entre l'électron 1 et les autres électrons.

Une question se pose alors : comment déterminer $\psi_1(1)$?

- Résoudre l'équation de Schrödinger pour un système à un électron ;
- Utiliser pour cela un hamiltonien composé de l'opérateur énergie cinétique et l'opérateur énergie potentielle pour 1 électron. En unité atomique (ua), cela revient à résoudre l'équation de Schrödinger suivante:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2+V_1\right)\psi_1(1)=\varepsilon_1\psi_1(1)$$

Mais alors, quoi mettre dans V_1 le potentiel dû à l'attraction électronique entre l'électron 1 et le champ statique créé par l'ensemble des autres électrons et des noyaux?

$$\sum_{i\neq1}^{n}\sum\frac{Z_\alpha\text{-}1}{r_{ij}}$$

(On rappelle que tous ces hamiltoniens sont en ua pour abréger les écritures)

Hartree s'est alors dit que pour chaque électron i, disons l'électron 1, on a une fonction d'onde ψ_1 tel que :

$$\psi_1(1)=\psi_2(2)\times\psi_3(3)\times\psi_4(4)\times\ldots\psi_n(n)$$

qui est le produit des orbitales à un électron. Ce qui donne une distribution de la densité de charge électronique (probabilité que l'électron i se trouve dans un volume v_i) :

$$\rho_2=\psi_2^2(2)\ ;\ \rho_3=\psi_3^2(3)\ ;\ \rho_4=\psi_4^2(4)\ ;\ldots;\ \rho_3=\psi_n^2(n)$$

Ce qui donne :

$$\sum_{i=2}\rho_i(i)=\sum_{i=2}\psi_i^2(i)$$

On choisit les $\psi_{i\neq1}$ pour l'atome d'hydrogène et elles seront des fonctions normalisées, produit des orbitales à 1 électron. Quant au potentiel effectif V_1 qui agit sur l'électron 1, il est une fonction de la distance r_1 qui sépare l'électron 1 et les autres électrons. Ce formalisme est connu sous le nom « d'approximation du champ central » (central field approximation).

Enoncé : L'approximation du champ central est une approximation qui consiste à considérer que 1 seul électron se déplace autour d'un champ électrostatique créé par une distribution de charge créée par les autres électrons considérés comme immobiles et la charge positive des noyaux, ce qui donne un potentiel sphérique V1 auquel s'ajoute l'énergie cinétique T1 de cet électron, le tout donne un hamiltonien mono-électronique.

Hartree a alors mis ce potentiel dans l'équation de Schrödinger à 1 électron pour laquelle la solution existe :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2+V_1(r)\right]g_1(1)=\varepsilon_1 g_1(1)$$

A chaque calcul, on obtient des fonctions $g_1(1)$ améliorées, mais aussi un potentiel V_1 amélioré, qu'on remet dans l'équation de Schrödinger pour remplacer les valeurs précédentes, et ainsi de suite. A la longue, on trouve ε_1, $g_1(1)$, V_1 améliorés, cohérents. On a alors une équation de Schrödinger pour laquelle nous pouvons à tout moment trouver les $g_1(1)$ et les $\varepsilon_1(1)$ toujours améliorés par rapports aux valeurs précédentes. A cette étape d'approximation, il est important de savoir que $\varepsilon_1(1)$ est l'énergie de l'orbitale $g_1(1)$ à 1 électron.

Puisque le potentiel $V_1(r_1)$ est sphériquement symétrique, le facteur angulaire dans $g_1(1)$ est une harmonique sphérique avec les nombres quantiques l_1 et m_1. Le facteur radial $R(r_1)$ dans $g_1(1)$ est la solution de l'équation de Schrödinger unidimensionnelle. On obtient alors un ensemble de solutions $R(r_1)$ où le nombre de nœuds k à l'intérieur des limites (r=0 et r=∞) commence par k=0 pour la plus basse énergie et augmente d'une unité pour les énergies supérieures. On définit alors le nombre quantique n comme étant n=l+1+k avec k=0,1,2, … Ce qui nous donne les orbitales 1s, 2s, 2p, … comme dans un hydrogénoide, et le nombre de nœuds radiaux à l'intérieur (des limites) est n-l-1 qui est le même que dans un hydrogénoide.

Toutefois, puisque $V_1(r_1)$ n'est pas un *véritable* potentiel coulombien, le facteur radial $R(r_1)$ n'est pas non plus une fonction hydrogénoïde *pure*. De l'ensemble des solutions $R(r_1)$, nous prenons seulement une qui correspond le mieux possible à l'orbitale que nous voulons améliorer. Par exemple, si l'électron 1 est un électron 1s dans Be ($1s^2 2s^2$), alors $V_1(r_1)$ est calculé à partir des orbitales plus proches de l'électron 1s et de deux électrons 2s en utilisant la solution radiale pour k=0 (pas de nœuds) pour trouver une orbitale 1s améliorée.

Une fois terminé pour l'électron 1, on fait la même chose et la même procédure pour l'électron 2, et ainsi de suite jusqu'à l'électron n. On continue cette procédure jusqu'à ce qu'on ait un ensemble d'orbitales (set of orbitals) $g_i(i)$ améliorées pour les n électrons. On retourne ensuite à l'électron 1 pour avoir une fonction $\psi_1(1)$ améliorée en appliquant l'approximation orbitale tel que

$$\psi_1(1) \approx g_1(1) = g_2(2) \times g_3(3) \times g_4(4) \times \ldots \times g_n(n)$$

où les g(i), rappelons-le, sont des fonctions d'essai choisies pour chaque électron, de façon à minimiser l'intégrale variationnelle.

On continue ce processus jusqu'à ce qu'on n'observe plus de différence entre les $g_i(i)$ nouvelles et les précédentes, c.à.d. jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de changement entre deux itérations (la précédente et la suivante). L'ensemble des fonctions orbitales obtenues donne ce qu'on appelle les fonctions d'onde de Hartree, notée $\psi_{\text{H-SCF}}$, et le processus s'appelle « self consistent field ou champ auto-cohérent ». C'est le principe même d'un calcul *ab initio*, c.à.d. qu'il n'y a pas de paramètre externe introduit dans les calculs, l'optimisation se faisant avec des paramètres nouveaux optimisés itérativement (les anciennes valeurs sont systématiquement remplacées par des valeurs nouvellement calculées), de même que le champ central.

2.3.3. La contribution de Fock et Slater

La question qui se pose maintenant consiste à trouver l'énergie avec l'approximation H-SCF. Il semble, *a priori*, plus naturel de prendre $E=\varepsilon_1+\varepsilon_2+\varepsilon_3+\ldots$ Ceci est faux parce que les ε_i ont été obtenues par la solution d'une pseudo-équation de Schrödinger pour un électron. En réalité, le potentiel $V(r_i)$ inclut l'énergie de répulsion entre les électrons 1 et 2, 1 et 3, 2 et 3, …, i et j. Il en sera alors de même pour les ε_i. Si l'on considère l'énergie de l'atome comme la somme des ε_i, nous comptons alors deux fois chaque répulsion électronique. Pour avoir l'énergie totale correcte, nous devons prendre

$$E = \sum_{i=1}^{n} \boldsymbol{\varepsilon_i} - \sum_{i=1}^{n}\sum_{j>i} \iint \frac{e^2|g_i(i)|^2 \times |g_j(j)|^2}{r_{ij}} d\tau_i d\tau_j$$

$$= \sum_{i=1}^{n} \boldsymbol{\varepsilon_i} - \sum_{i=1}^{n}\sum_{j>i} \boldsymbol{J_{ij}}$$

dans laquelle nous soustrayons les répulsions moyennes des électrons de la somme des énergies orbitalaires et où nous utilisons la notation $\mathbf{J_{ij}}$ pour les intégrales coulombiennes.

On rappelle que les $\mathbf{g_i}$ et $\mathbf{g_j}$ sont des fonctions choisies pour chaque électron, de façon à minimiser l'intégrale variationnelle

$$\frac{\int g^* \hat{H} g \; d\tau}{\int g^* g d\tau}$$

tel que

$$\psi_i \approx g_i = \prod_{j \neq i} g_j(r_j, \theta_j, \varphi_j)$$

La fonction d'onde qu'on cherche (la vraie fonction d'onde ψ) est obtenue par un calcul itératif à partir des fonctions variationnelles de ces $\mathbf{g_i}$.

La difficulté majeure avec le calcul variationnel déjà vu aux chapitres précédents provient du fait que les $\boldsymbol{\psi_i}$ ne contiennent plus seulement des paramètres à varier,

mais plutôt et en plus des fonctions $\mathbf{g_i}$ et $\mathbf{g_j}$ à optimiser (varier) par des calculs itératifs SCF.

En outre, ce processus SCF souffre d'un autre grand problème : toute approximation d'une fonction d'onde réelle doit inclure explicitement le spin de l'électron et doit être antisymétrique pour permettre l'échange des électrons. Par conséquent, plutôt que d'utiliser les orbitales spatiales $g_j(r_j,\theta_j,\varphi_j)$, nous devons utiliser les spin-orbitales et tenir compte d'une combinaison linéaire des produits de ces spin-orbitales antisymétriques. Cette idée a été suggérée par Fock et Slater en 1930, et le processus SCF qui utilise les spins-orbitales antisymétriques est appelé « Calcul Hartree-Fock-SCF », en abrégé HF-SCF. L'énergie E obtenue avec cette nouvelle approche s'appelle l'énergie de Hartree-Fock (E_{HF}).

2.3. L'hamiltonien et la fonction d'onde dans les calculs Hartree-Fock

2.4.2. L'énergie de Hartree-Fock

L'objectif ultime consiste donc à trouver l'énergie Hartree-Fock. Pour ce faire, on devra résoudre l'intégrale variationnelle

$$E_\phi = \frac{\langle\phi|H|\phi\rangle}{\langle\phi|\phi\rangle} \geq E_0$$

L'intégrale $\langle\phi|\phi\rangle$ au dénominateur est égale à 1 pour un déterminant normalisé construit à partir des orbitales orthogonales. Il faut minimiser l'énergie à partir d'une fonction d'essai. Pour cela, on aura besoin des fonctions d'onde moléculaire et d'un hamiltonien H qui sera écrit sous sa forme générale suivante (en u.a):

$$H = \sum -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{i,\alpha}\frac{Z_\alpha}{r_{i,\alpha}} + \sum\frac{1}{r_{ij}}$$

On rappelle que la méthode HF est une généralisation de Hartree, avec une fonction d'onde moléculaire qui tient compte, non plus d'un seul électron à la fois, mais de tous les électrons en même temps sous forme d'un seul déterminant de Slater :

$\phi(1,2,3,...,n)=\|\{\varphi_i(i)\}\|$

En effet, dans Hartree, il y avait une seule orbitale spatiale, alors que dans Hartree-Fock on a n spin-orbitales. Cela revient donc à résoudre un ensemble d'équations à n inconnues :

$$\{\varphi_i(i)\} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \varphi_1(3) & \dots & \varphi_1(n) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \varphi_2(3) & \dots & \varphi_2(n) \\ \varphi_3(1) & \varphi_3(2) & \varphi_3(3) & \dots & \varphi_3(n) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \varphi_n(1) & \varphi_n(2) & \varphi_n(3) & \dots & \varphi_n(n) \end{vmatrix}$$

Convention :

Sur une ligne : même fonction d'onde avec des électrons de 1 à n.

Sur une colonne : même électron pour des spin-orbitales allant de 1 à n.

Dans le cas d'une couche fermé (nombre paire d'électrons) on aura alors n/2 orbitales doublement occupées :

$\varphi_i = \varphi_i\alpha$ et $\bar{\varphi}_i = \varphi_i\beta$

$$\{\varphi_i(i)\} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \varphi_1(3) & \dots & \varphi_1(n) \\ \bar{\varphi}_1(1) & \bar{\varphi}_1(2) & \bar{\varphi}_1(3) & \dots & \bar{\varphi}_1(n) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \varphi_2(3) & \dots & \varphi_2(n) \\ \bar{\varphi}_2(1) & \bar{\varphi}_2(2) & \bar{\varphi}_2(3) & \dots & \bar{\varphi}_2(n) \\ \varphi_3(1) & \varphi_3(2) & \varphi_3(3) & \dots & \varphi_3(n) \\ \bar{\varphi}_3(1) & \bar{\varphi}_3(2) & \bar{\varphi}_3(3) & \dots & \bar{\varphi}_3(n) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \varphi_N(1) & \varphi_N(2) & \varphi_N(3) & \dots & \varphi_{N/2}(N) \\ \bar{\varphi}_N(1) & \bar{\varphi}_N(2) & \bar{\varphi}_N(3) & \dots & \bar{\varphi}_{N/2}(N) \end{vmatrix}$$

On rappelle que changer une ligne ou une colonne aboutit à un changement du signe du déterminant.

Pour mieux comprendre ce cas général, voyons d'abord le cas simple d'un système à trois électrons, le système lithium.

2.4.3. La fonction d'onde du système lithium

Pour le lithium donc, la fonction d'onde moléculaire sera:

$$\phi(1,2,3) = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} \mathbf{1s(1)} & 1s(2) & 1s(3) \\ 1\bar{s}(1) & \mathbf{1\bar{s}(2)} & 1\bar{s}(3) \\ 2s(1) & 2s(2) & \mathbf{2s(3)} \end{vmatrix}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{6}} \left\{ 1s(1) \begin{vmatrix} 1\bar{s}(2) & 1\bar{s}(3) \\ 2s(2) & 2s(3) \end{vmatrix} - 1s(2) \begin{vmatrix} 1\bar{s}(1) & 1\bar{s}(3) \\ 2s(1) & 2s(3) \end{vmatrix} + 1s(3) \begin{vmatrix} 1\bar{s}(1) & 1\bar{s}(2) \\ 2s(1) & 2s(2) \end{vmatrix} \right| \quad \}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{6}} \{ 1s(1)\{1\bar{s}(2)2s(3) - 1\bar{s}(3)2s(2)\} - \cdots | \quad \}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{k=1}^{3!} (-1)^{p_k} P_k[1s(1)1\bar{s}(2)2s(3)]$$

Généralisation:

$$\phi(1,2,3,\dots,n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_{k=1}^{n!} (-1)^{p_k} P_k[1s(1)1\bar{s}(2)2s(3)\dots]$$

Signification des termes :

$1s(1)$: un électron dans l'orbitale 1s avec un spin α

$1\bar{s}(1)$: un électron dans l'orbitale 1s avec un spin β

On fait la sommation sur la diagonale parce que seule la diagonale fait varier en même temps la fonction d'onde et la position de l'électron.

p_k : Indicateur de phase ou facteur d'échange qui prend les valeurs 0 ou 1: il garantit l'antisymétrie de la fonction d'onde et par conséquent l'échange des électrons.
p_k = 0 correspond à la permutation d'un nombre impair d'électrons ; P1 est la permutation de référence et p_k prend par convention la valeur 0.
p_k =+1 correspond à la permutation d'un nombre pair d'électrons.

P_k : Opérateur permutation : il garantit l'indiscernabilité des électrons qui sont appelés à occuper à tour de rôle une même orbitale. Il découle du principe d'incertitude.

$\sum_k$: Indique toutes les permutations possibles, c'est-à-dire le nombre de possibilités de placer les n électrons dans les n orbitales. Dans le cas de Li (Z=3), on aura n! = 6 permutations, càd 6 possibilités de placer les 3 électrons dans les 3 orbitales.

Par définition aussi :

P_1 est la permutation identité, c.-à-d. le fait de ne rien faire.

$[P_k]^{-1}$ est la permutation inverse, càd une permutation qui défait les autres.

Le tableau qui suit récapitule toute la situation :

Nombre de permutations	Electrons permutés	Indicateur de phase p_k	Signe de la fonction
P1	1 2 3	0	+
P2	2 1 3	1	-
P3	1 3 2	1	-
P4	2 3 1	0	+
P5	3 1 2	0	+
P6	3 2 1	1	-

A partir de ce tableau, on peut écrire la fonction d'onde moléculaire détaillée par rapports aux six différentes possibilités de placer les électrons dans les orbitales (colonne du milieu). La troisième colonne va déterminer le signe des termes en terme de puissance $(-1)^{pk}$:

$$\phi(1,2,3) = \frac{1}{\sqrt{6}}\{+1s(1)1\bar{s}(2)2s(3) - 1s(2)1\bar{s}(1)2s(3) - 1s(1)1\bar{s}(3)2s(2) + 1s(2)1\bar{s}(3)2s(1) + 1s(3)1\bar{s}(1)2s(2) - 1s(3)1\bar{s}(2)2s(1)\}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{6}}\{1s(1)1\bar{s}(2)2s(3) - 1\bar{s}(1)1s(2)2s(3) - 1s(1)2s(2)1\bar{s}(3) + 2s(1)1s(2)1\bar{s}(3) + 1\bar{s}(1)2s(2)1s(3) - 1\bar{s}(2)2s(1)1s(3)\}$$

On a alors pas besoin d'aller résourdre le determinant de Slater qui, pour un système plus complexe, serait très difficile à résoudre, puisque la formule généralisée nous donne le résultat direct.

2.4.4. L'hamiltonien du système Lithium

Nous avons déjà donné sa forme générale en début de section. On rappelle seulement que les électrons sont des particules identiques, par conséquent l'hamiltonien sera toujours invariant à toute permutation des électrons :

H(123) = H(213) = H(321) = …

Dans le cas du Lithium, il s'écrit :

$$H(123) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{2}\nabla_3^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} - \frac{Z}{r_3} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{23}}$$

2.4.5. L'énergie du système Lithium

$$\boldsymbol{E_{HF}} = \frac{\langle \boldsymbol{\phi}|\boldsymbol{H}|\boldsymbol{\phi}\rangle}{\langle \boldsymbol{\phi}|\boldsymbol{\phi}\rangle} = \langle \boldsymbol{\phi}|\boldsymbol{H}|\boldsymbol{\phi}\rangle$$

$$= \frac{1}{6}\langle \textstyle\sum_{k=1}^{6} (-1)^{p_k} P_k[1s(1)1\bar{s}(2)1s(3)] \big| H(123) \big| \sum_{k=1}^{6} (-1)^{p_k} P_k[1s(1)1\bar{s}(2)1s(3)]\rangle$$

L'intégrale $\langle \phi|\phi\rangle$ au numérateur est égale à 1 pour un déterminant normalisé construit à partir des orbitales orthogonales. Il y a 6x6=36 termes à évaluer. De façon générale pour un système à n électrons, il y aura n! x n! termes à évaluer. Pour Z=4, 4! X 4!=576 termes ; Z=5, 14400 termes, etc.

Séparons d'abord les termes dans le bra :

(a) <u>Terme biélectronique</u> :

$$\left\langle [1s(1)1\bar{s}(2)2s(3)] \middle| \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \middle| \sum_k (-1)^{p_k} [1s(1)1\bar{s}(2)2s(3)] \right\rangle$$

Intégrons sur tous les électrons, sauf i et j, et constatons que tous les électrons, sauf i et j, doivent occuper les mêmes spin-orbitales dans le ket que dans le bra. Il y a seulement 2 permutations qui laissent tous les électrons inchangés sauf i et j : c'est la permutation identité I et la permutation P_{ij} (qui échange i et j). Si on échange les autres électrons, on a l'intégrale qui s'annule. Dans le cas de Li :

$$\left\langle [1s(1)1\bar{s}(2)2s(3)] \middle| \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \middle| \sum_k (-1)^{p_k} [1s(1)1\bar{s}(2)2s(3)] \right\rangle$$

$$= \sum_{i<j} \left\langle \varphi_i \varphi_j \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \varphi_i \varphi_j \right\rangle - \left\langle \varphi_i \varphi_j \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \varphi_j \varphi_i \right\rangle \quad = J_{ij} - K_{ij}$$

J_{ij} : l'intégrale coulombienne de répulsion ;

K_{ij} : l'intégrale d'échange.

Le signe (-) vient du fait que la fonction change de signe lorsqu'on permute deux électrons. K_{ij} provient du fait que les électrons sont des fermions. Il est de nature purement quantique et provient de l'échange entre deux électrons (antisymétrie).

$$= \langle 1s1\bar{s}|1s1\bar{s}\rangle - \langle 1s1\bar{s}|1\bar{s}1s\rangle + \langle 1s2s|1s2s\rangle - \langle 1s2s|2s1s\rangle + \langle 1\bar{s}2s|1\bar{s}2s\rangle$$
$$-\langle 1\bar{s}2s|2s1\bar{s}\rangle$$

2.4.6. Généralisation pour un système à n électrons

Pour N électrons dans N spin-orbitales :

$$\left\langle \phi(1,2,3,\ldots N) \left| \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \right| \phi(1,2,3,\ldots N) \right\rangle$$
$$= \sum_{i<j} \left(\langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_j \varphi_i \rangle \right)$$
$$= \sum_{i<j} \left(J_{ij} - K_{ij} \right)$$

Noter que $K_{ij} = 0$ si φ_i et φ_j ne sont pas du même spin.

$\varphi_i(1) \equiv \chi_i(\mathrm{x}_1, \mathrm{y}_1, \mathrm{z}_1).\eta_\mathrm{i}(\mathrm{s})$

$\eta_\mathrm{i}(\mathrm{s})$ la fonction spin $\boldsymbol{\alpha}$ ou $\boldsymbol{\beta}$ avec $\langle \boldsymbol{\alpha}|\boldsymbol{\alpha}\rangle = 1 = \langle \boldsymbol{\beta}|\boldsymbol{\beta}\rangle$ et $\langle \boldsymbol{\alpha}|\boldsymbol{\beta}\rangle = \langle \boldsymbol{\beta}|\boldsymbol{\alpha}\rangle = 0$

Dans le cas d'une couche fermée : N=2n électrons

(1) Partie coulombienne de répulsion :

$$\sum_{i<j}^{N}\langle\varphi_i\varphi_j|\varphi_i\varphi_j\rangle = \sum_{k<l}^{N}\langle\varphi_k\varphi_l|\varphi_k\varphi_l\rangle + \langle\varphi_k\bar{\varphi}_l|\varphi_k\bar{\varphi}_l\rangle + \langle\bar{\varphi}_k\varphi_l|\bar{\varphi}_k\varphi_l\rangle$$

$$+\langle\bar{\varphi}_k\bar{\varphi}_l|\bar{\varphi}_k\bar{\varphi}_l\rangle + \sum_{k}^{N}\langle\varphi_k\bar{\varphi}_k|\varphi_k\bar{\varphi}_k\rangle$$

$$= \sum_{k<l}^{N} 4J_{kl} + \sum_{k} J_{kk}$$

(2) Partie d'échange :

$$-\sum_{i<j}^{N}\langle\varphi_i\varphi_j|\varphi_j\varphi_i\rangle = \sum_{k<l}^{N}\langle\varphi_k\varphi_l|\varphi_l\varphi_k\rangle + \langle\varphi_k\bar{\varphi}_l|\bar{\varphi}_l\varphi_k\rangle + \langle\bar{\varphi}_k\varphi_l|\varphi_l\bar{\varphi}_k\rangle$$

$$+\langle\bar{\varphi}_k\bar{\varphi}_l|\bar{\varphi}_l\bar{\varphi}_k\rangle - \sum_{k}^{N}\langle\varphi_k\bar{\varphi}_k|\bar{\varphi}_k\varphi_k\rangle$$

$$= \sum_{k<l}^{N} 2K_{kl}$$

On a une certaine dissymétrie entre J_{kl} et K_{kl}

(3) Partie coulombienne + Partie échange

$$\sum_{k<l}^{N}(4J_{kl} - 2K_{kl}) + \sum_{k} J_{kk}$$

Réalisons que $J_{kl}=J_{lk}$ et $K_{kl}=K_{lk}$. Cela implique alors que

$$\sum_{k\neq l}^{N}(2J_{kl} - K_{kl}) + \sum_{k} J_{kk}$$

Or, $J_{kk}=K_{kk}$, cela implique encore que

$$\sum_{k\neq l}^{N}(2J_{kl}-K_{kl})+\sum_{k}(2J_{kk}-K_{kk})=\sum_{k}^{N}\sum_{l}^{N}(2J_{kl}-K_{kl})$$

(4) Energie de Hartree-Fock

$$E=\langle\emptyset(1,2,3,\dots,2n)|H(1,2,3,\dots,2n)|\emptyset(1,2,3,\dots,2n)\rangle$$

$$\boldsymbol{E_{HF}=2\sum_{i=1}^{n}\left\langle\varphi_i\left|-\frac{1}{2}\nabla_i^2-\frac{Z}{r_{ij}}\right|\varphi_i\right\rangle+\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}2J_{kl}-K_{kl}}$$

Dans l'expression de $\boldsymbol{E_{HF}}$, nous avons les $\boldsymbol{\varphi_i}$ qui peuvent nous permettre de calculer cette énergie. Le problème est que nous ne connaissons pas la forme analytique de ces $\boldsymbol{\varphi_i}$. Nous devons donc trouver les meilleurs $\{\boldsymbol{\varphi_i}\}$, c'est-à-dire un ensemble de $\boldsymbol{\varphi_i}$ qui minimise l'énergie :

$$\frac{\partial}{\partial\varphi_i}\langle E_{HF}\rangle=\frac{\partial}{\partial\varphi_i}\langle\varphi_1\dots\varphi_N|H|\varphi_1\dots\varphi_N\rangle=0$$

Remarquez qu'il faut toujours garder la contrainte d'orthogonalité : $\langle\varphi_i|\varphi_j\rangle=\delta_{ij}$. On utilise ainsi les multiplicateurs de Lagrange :

$$\delta\langle E\rangle-2\delta\sum_{i}\sum_{j}\varepsilon_{ij}\langle\varphi_i|\varphi_j\rangle=0$$

valable pour toute variation $\delta\varphi_i$ dans une orbitale.

$$\langle E\rangle = 2\left\langle \varphi_i \middle| H^{Core} \middle| \varphi_i \right\rangle + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}(2\langle\varphi_i|J|\varphi_i\rangle - \langle\varphi_i|K|\varphi_i\rangle)$$

On obtient :

$$2\sum\langle\delta\varphi_i|H^{Core} + \sum_j(2J_j - K_j)\,|\varphi_i\rangle - 2\sum_i^N\sum_j^N \varepsilon_{ij}\,\langle\delta\varphi_i|\varphi_j\rangle$$

$$+ 2\sum\langle\varphi_i|H^{Core} + \sum(2J_j - K_i\,|\delta\varphi_i\rangle - 2\sum_i^N\sum_j^N \varepsilon_j^*\,\langle\varphi_j|\delta\varphi_i\rangle = 0$$

Cette égalité doit être vraie pour toute variation arbitraire $\delta\varphi_i$. Donc, il faut que :

$$\left(H^{Core} + \sum_j \left(2J_j(1) - K_j(1)\right)\right)\varphi_i(1) = \sum_j \varepsilon_{ij}\,\varphi_j(1)$$

L'opérateur à gauche dans cette équation aux valeurs propres est l'opérateur de Fock, l'équation en soi est l'équation dite de Hartree-Fock qui s'écrit de façon simplifiée:

$$\hat{\mathbf{F}}(\mathbf{1})\boldsymbol{\varphi}_\mathbf{i}(\mathbf{1}) = \sum_\mathbf{j} \boldsymbol{\varepsilon}_\mathbf{ij}\,\boldsymbol{\varphi}_\mathbf{j}(\mathbf{1})$$

Ce n'est toutefois pas une équation aux valeurs propres :

$$\hat{F}(\mathbf{1}) = -\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}}\boldsymbol{\nabla}_\mathbf{1}^\mathbf{2} - \sum_\mathbf{M}\frac{\mathbf{Z_M}}{\mathbf{r_M}} + \sum_{\mathbf{j=1}}^{\mathbf{n}}\left(\mathbf{2}\hat{\mathbf{J}}_\mathbf{j}(\mathbf{1}) - \hat{\mathbf{K}}_\mathbf{j}(\mathbf{1})\right)$$

$\hat{F}(1)$ est un opérateur monoélectronique (c'est-à-dire que les effets sont moyennés pour un seul électron) :

(1) Le premier terme est le terme d'énergie cinétique de l'électron (1).
(2) Le second terme : contribution coulombienne de chaque orbitale occupée
(3) Le troisième terme : potentiel coulombien correspondant à cette distribution de charge due aux autres électrons.
(4) Il faut donc connaître les φ_i pour écrire J_j et K_j : processus SCF.

Au départ : (1) choisir un ensemble d'orbitales occupées « acceptables »
(2) former les J_j et K_j
(3) retourner dans (1)

Cela revient à résoudre l'équation suivante qui, cette fois-ci, est une équation aux valeurs et fonctions propres: $\hat{\mathbf{F}}\boldsymbol{\varphi}_\mathbf{i}(\mathbf{1}) = \boldsymbol{\varepsilon}_\mathbf{i}\boldsymbol{\varphi}_\mathbf{i}$ dans laquelle les $\boldsymbol{\varepsilon}_\mathbf{i}$ sont des énergies orbitalaires:

$$\varepsilon_i = \langle \varphi_\mathrm{i} | \hat{F} | \varphi_\mathrm{i} \rangle \quad \text{(puisqu'on connaît } \hat{\mathrm{F}} \text{)}$$

$$= \left\langle \varphi_\mathrm{i} \middle| \frac{1}{2}\nabla_i^2 \middle| \varphi_\mathrm{i} \right\rangle - \left\langle \sum_M \varphi_\mathrm{i} \middle| \frac{\mathrm{Z_M}}{\mathrm{r_M}} \middle| \varphi_\mathrm{i} \right\rangle + \langle \varphi_\mathrm{i} | \sum_{j=1}(2J_{ij} - K_{ij}) | \varphi_\mathrm{i} \rangle$$

Avec le dernier terme, il n'y a pas de contrainte, c'est-à-dire qu'on compte aussi j=i. Regardons alors un terme avec i≠j :

$2J_{ij}$: répulsion coulombienne entre l'électron (1) dans φ_i avec les 2 autres électrons dans φ_j : $(\mathbf{1} \leftrightarrow 1\downarrow)$

K_{ij} : terme d'échange entre l'électron (1) dans φ_i avec l'autre électron dans l'orbitale φ_j

K_{ij} et **J_{ij}** : Regardons alors le terme avec i=j. $2J_{ij}$-K_{ij} est équivalent à $2J_{ii}$-K_{ii}, or K_{ii}=J_{ii}. Donc J_{ii} représente la répulsion entre les deux électrons dans φ_i

Remarque : L'énergie totale n'est plus la somme des énergies orbitalaires ($E \neq \sum \varepsilon_i$)

Les énergies orbitales ont aussi un sens physique direct : leur valeur est approximativement égale à la valeur du potentiel d'ionisation nécessaire à

l'enlèvement d'un électron de l'orbitale fi (théorème de Koopmans). L'opérateur de Fock dépendant de la solution, le problème posé est donc implicite.

En quoi consiste la méthode HF-SCF : La méthode de résolution la plus utilisée est la méthode du champ auto-cohérent (Self Consistent Field -SCF). Elle est mise en oeuvre au moyen d'un algorithme itératif où l'opérateur de Fock est mis à jour à chaque itération avec les spin-orbitales calculées à l'itération précédente. Le calcul est arrêté lorsqu'une convergence satisfaisante (sur l'énergie, sur la fonction d'onde, sur le potentiel, . . .) est obtenue.

2.4. Méthodes combinant le processus SCF et les orbitales LCAO

2.4.1. Utilisation des orbitales LCAO dans la méthode SCF

Les orbitales d'espace ϕ_k sont elles-mêmes une combinaison d'orbitales atomiques (méthodes CLOA)

$$\phi_k = \sum_q c_{qk} \left| \chi_q \right\rangle$$

Il faut donc exprimer la matrice de l'opérateur de Fock dans la base des χ. L'équation (4) devient :

$$\hat{F} \sum_q c_{qk} \left| \chi_q \right\rangle = \varepsilon_k \sum_q c_{qk} \left| \chi_q \right\rangle$$

$$\sum_q c_{qk} \hat{F} \left| \chi_q \right\rangle = \varepsilon_k \sum_q c_{qk} \left| \chi_q \right\rangle$$

En multipliant les deux membres par le bra χ_r, on obtient l'élément *r*, *q* de la matrice à diagonaliser :

$$\sum_q c_{qk} \langle \chi_r | \hat{F} | \chi_q \rangle = \varepsilon_k \sum_q c_{qk} \langle \chi_r | \chi_q \rangle$$

$$\sum_q c_{qk} \left(F_{rq} - \varepsilon_k S_{rs} \right) = 0$$

2.4.2. Méthodes SCF ab initio et semi-empiriques

L'utilisation de ces OM ne va pas sans poser un certain nombre de problèmes. Ainsi, si la base des $\{u\}$ est orthogonale, il n'en va pas de même de celles des χ_q : deux OA de 2 atomes différents ont en général un recouvrement non nul. Ensuite, les intégrales *J* et *K* étant développées en fonction des OA, on est amené à calculer un grand nombre d'intégrales du genre:

$$\left\langle \chi_p(1)\chi_q(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_r(1)\chi_s(2) \right\rangle$$

Si les OA appartiennent à des atomes éloignés, elles ont une valeur négligeable puisque le produit des fonctions est très petit : quand l'une est grande (au voisinage de son noyau), l'autre est très petite (loin de son noyau).

Dans les méthodes *ab initio*, toutes ces intégrales sont cependant calculées sur toutes les OA, y compris celles des électrons internes (1s…). Dans les méthodes *semi-empiriques*, en revanche, on simplifie le calcul par diverses approximations :

- on néglige les électrons internes en ne considérant que les électrons de valence, pour lesquels on utilise une base minimale de type Slater;
- on pourra négliger des intégrales faisant intervenir des atomes « éloignés » ;
- certaines intégrales sont évaluées à l'aide de paramètres ou de formules empiriques.

Si on récrit l'intégrale précédente sous sa forme classique

$$\iiint_\infty \frac{\chi_p(1)\chi_q(2)\chi_r(1)\chi_s(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 = \iiint_\infty \frac{\chi_p(1)\chi_r(1)dv_1 \chi_q(2)\chi_s(2)dv_2}{r_{12}}$$

$$= \iiint_\infty \frac{1}{r_{12}} dS_{pr} dS_{qs}$$

on fait ainsi apparaître des termes du type dS_{pr}, élément différentiel (*differential overlap*) de l'intégrale de recouvrement S_{pr}.

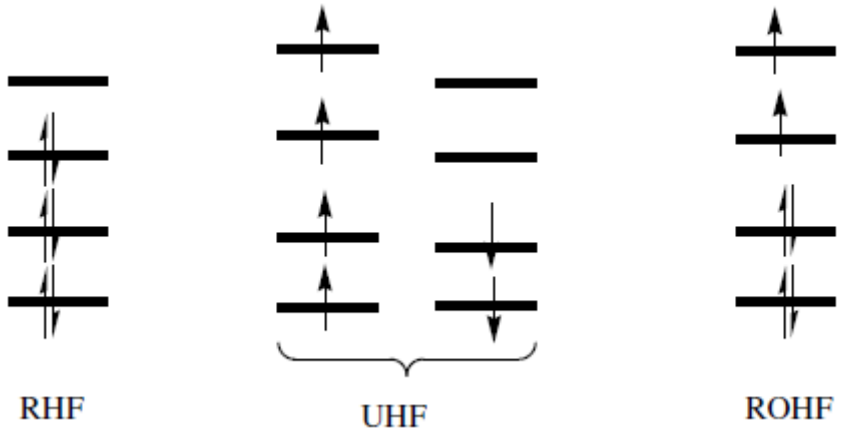
Une des approximations les plus sévères consiste à négliger ces termes lorsque $p \neq r$. C'est la méthode CNDO (*Complete Neglect of Differential Overlap*). Des approximations plus douces conduisent aux méthodes INDO (*Intermediate Neglect*...), MNDO (*Modified Neglect* …). Deux variantes de cette dernières sont d'un très bon rapport qualité/prix et sont largement utilisées dans le calcul des molécules organiques, les méthodes AM1 et PM3, disponibles dans le programme GAUSSIAN.

2.4.3. Méthodes avec contrainte de spin (RHF et ROHF) ou sans contrainte de spin (UHF)

Fonction d'onde restreinte et non-restreinte.

Les développements précédents n'impliquent aucune hypothèse concernant les spinorbitales autre que celle de leur orthogonalité mutuelle. Comme on a vu, chaque spinorbitale fi (eq.2.17) est composée d'une fonction spatiale f+(r) et d'une fonction de spin (a (si = +1/2)), ou bien f−(r) et d'une fonction de spin (b (si = −1/2)). On peut écrire les opérateurs de Fock pour les électrons a et b de la façon suivante :

Avec un système à couches électroniques complètes *(closed-shell*), chaque électron est soumis à la répulsion d'un ensemble de paires électroniques, plus l'électron de spin opposé occupant la même OM. Les OM des électrons α et β sont donc deux à deux dans un environnement identique et on leur attribue *a priori* les mêmes coefficients : c'est la méthode *RHF* (*Restricted Hartree-Fock*, H-F avec contrainte de spin).



Configurations dans les méthodes RHF, UHF et ROHF

Dans des systèmes possédant des couches incomplètes (*open-shell*), les électrons α et β ne sont pas soumis à la même répulsion, car ils ne « voient » pas le même nombre d'électrons de chaque spin. On peut donc optimiser indépendamment leurs coefficients orbitalaires au cours du processus SCF : c'est la méthode *UHF* (sans contrainte de spin, *Unrestricted H-F*). L'énergie s'en trouve améliorée, mais il existe un risque que la fonction ne soit plus une fonction propre de $\boldsymbol{S^2}$. Par exemple, au chapitre I, nous avons vu que les configurations 3 et 4, qui sont des fonctions UHF (les électrons de spin α et β n'ont pas la même fonction d'espace) sont des mélanges de singulet et de triplet. Ce phénomène est connu sous le nom de *contamination de spin* et peut être détecté en regardant la valeur moyenne de $\boldsymbol{S^2}$ fournie par le programme.

Cet inconvénient est évité en imposant l'égalité des coefficients des OM de toutes les paires $\alpha\beta$: c'est la méthode ROHF (*Restricted Open-shell H-F*).

2.5. Limites de la méthode HF-SCF

La méthode de Hartree-Fock comporte des défauts majeurs :

- elle décrit imparfaitement la répulsion électronique ;

- Chaque électron évolue librement dans un champ des noyaux et le champ moyen des autres électrons : le mouvement d'un électron n'influence donc pas, comme il le devrait, sur la position instantanée d'un autre électron ;
- Il manque l'énergie de corrélation électronique et, par conséquent, la probabilité que 2 électrons soient proches est trop forte : $E_{corr} = E_{scf} – E_{exact}$
- Les états électroniques ne peuvent pas toujours être décrits par un seul déterminant de Slater.

La précision des calculs basés sur les considérations précédentes dépend de l'étendue de la base ainsi que du choix des fonctions constituant cette base. La valeur de l'énergie qui est obtenue par un calcul variationnel tend vers une limite (limite de Hartree-Fock), qui approche la valeur exacte par valeurs supérieures, du fait de l'approximation orbitale.

Les méthodes dites post-Hartree-Fock introduisent donc une correction prenant en compte la corrélation qui existe entre le mouvement des divers électrons et qui entraîne l'énergie calculée vers une valeur supérieure à la valeur exacte. Cette différence est connue sous le nom d'énergie de corrélation électronique. Parmi les nombreuses propositions existant dans la littérature, on retiendra quelques grandes classes de théories:

- les théories de perturbation (Rayleigh-Schrödinger perturbation theory, RS-PT ; Møller-Plesset, MPn) ;
- la théorie de l'espace actif complet (Complete Active Space, CAS ; Complete Active Space Perturbation Theory, CASPT) ;
- l'interaction de configuration (CI) : les clusters couplés (CC), le champ multi-configurationnel auto-cohérent (MCSCF), la configuration d'interaction multi-référence (Multi-reference configuration interaction, MRCI) ;
- la théorie de la fonctionnelle de densité (Density Function Theory, DFT).

On va présenter dans les chapitres qui suivent les méthodes suivantes : CI et DFT. Mais avant d'en arriver là, il importe d'abord de voir cette corrélation électronique en un chapitre à part.

Chapitre 3:

Au-delà de Hartree-Fock: l'énergie de corrélation

3.1. Notion de corrélation électronique

Les énergies calculées avec la méthode Hartree-Fock sont typiquement en erreur d'environ 1% (0.01 eV). En valeur absolue, cette erreur semble être négligeable. Mais pour les chimistes, c'est énorme ! Par exemple, l'énergie totale pour l'atome de carbone est d'environ 1000 eV. Or, les énergies des liaisons chimiques sont généralement autour de 100 kcal/mol, soit environ 5 eV/mol. Par conséquent, toute tentative de calculer l'énergie de liaison par la simple différence entre l'énergie moléculaire et les énergies atomiques obtenues par la méthode HF-SCF, qui sont erronées de plusieurs eV même pour les petits atomes serait une procédure non convenable. Nous devons alors chercher une façon appropriée pour améliorer les énergies et les fonctions d'onde de HF-SCF.

Une fonction d'onde HF-SFC prend généralement en compte seulement les interactions moyennes entre les électrons. En fait, nous devons considérer les interactions instantanées entre les électrons, parce que les positions des électrons sont corrélées : c'est la corrélation électronique. Puisque les électrons se repoussent mutuellement, ils ont tendance à s'éloigner les uns des autres. Par exemple, dans l'hélium (He), si un électron est près du noyau à un instant donné, il devient énergétiquement plus favorable pour l'autre électron d'être éloigné du noyau à ce même instant. Ainsi, la présence d'un électron en un point donné de l'espace diminue la probabilité de présence d'un second électron à proximité, *a fortiori* d'un autre électron de même spin. On donne parfois de ce phénomène une représentation imagée selon laquelle un électron est entouré d'un «trou de Coulomb» ou d'un «trou

de Fermi» ou « une ligne rouge », qui annihile plus ou moins, respectivement, l'apparition dans son voisinage d'une particule négative et d'une particule de même spin.

Cette erreur systématique sur l'énergie HF-SCF est donc due à l'approximation du champ central et à l'approximation orbitale, qui ne tiennent pas compte du fait que les positions des électrons sont *corrélées*. D'une façon générale, on dit que deux évènements 1 et 2 sont corrélés si la probabilité de l'un est modifiée par la survenue de l'autre. Or, les électrons sont corrélés à un double titre :

- en tant que corpuscules chargés négativement, ils se repoussent ;
- en tant que fermions, ils se repoussent quand ils sont de même spin.

3.2. Conséquences de l'approximation orbitale

Quand on a affaire à un seul électron 1, repéré par le vecteur $\boldsymbol{r}_1$, le carré du module de sa fonction d'onde indique la densité de probabilité de sa présence (ou densité électronique) en ce point

$$|\Psi(\vec{r}_1)|^2 = \rho(\vec{r}_1)$$

la probabilité de présence dans un volume $d\upsilon_1$ centré en ce point étant :

$$dP_1(\vec{r}_1) = \rho(\vec{r}_1)d\upsilon_1$$

Lorsque plusieurs électrons sont présents, par exemple deux électrons 1 ($\boldsymbol{r}_1$) et 2 ($\boldsymbol{r}_2$), le carré de leur fonction d'onde représente une *densité de probabilité simultanée*, celle de trouver *à la fois* l'électron 1 en $\mathbf{r}_1$ *et* l'électron 2 en $\boldsymbol{r}_2$.

$$|\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 = \rho_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

Avec

$$d^2P_{12}(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \rho_{12}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)dv_1dv_2$$

probabilité de trouver *à la fois* l'électron 1 dans dv_1 *et* l'électron 2 dans dv_2. La corrélation impose que ces grandeurs dépendent de r_{12}, donc de $\boldsymbol{r}_1$ *et* $\boldsymbol{r}_2$. Si on cherche la probabilité totale de trouver l'électron 1 dans $dv1$ quelle que soit la position de 2, il faut intégrer ρ_{12} sur toutes ces positions :

$$dP_1(\vec{r}_1) = \left[\int \rho_{12}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\, dv_2\right] dv_1$$

La probabilité totale de trouver un électron *quelconque* dans dv_1 est le double de cette quantité, les électrons étant indiscernables. Dans l'approximation orbitale, la fonction d'onde est de la forme (en négligeant provisoirement la condition d'antisymétrisation)

$$\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)$$

D'où

$$\begin{aligned} d^2P_{12}(\vec{r}_1,\vec{r}_2) &= |\phi_1(\vec{r}_1)|^2 dv_1 |\phi_2(\vec{r}_2)|^2 dv_2 \\ &= dP_1(\vec{r}_1).dP_2(\vec{r}_2) \end{aligned}$$

La probabilité simultanée P_{12} apparaît comme le produit de deux probabilités simples, ce qui caractérise les évènements non corrélés. Pour comprendre l'incidence de ce résultat sur l'énergie, considérons (Fig. 1) un système tel que H_2 à l'état fondamental, de fonction d'onde d'espace $\sigma(1)\sigma(2)$ (avec une fonction de spin antisymétrique).

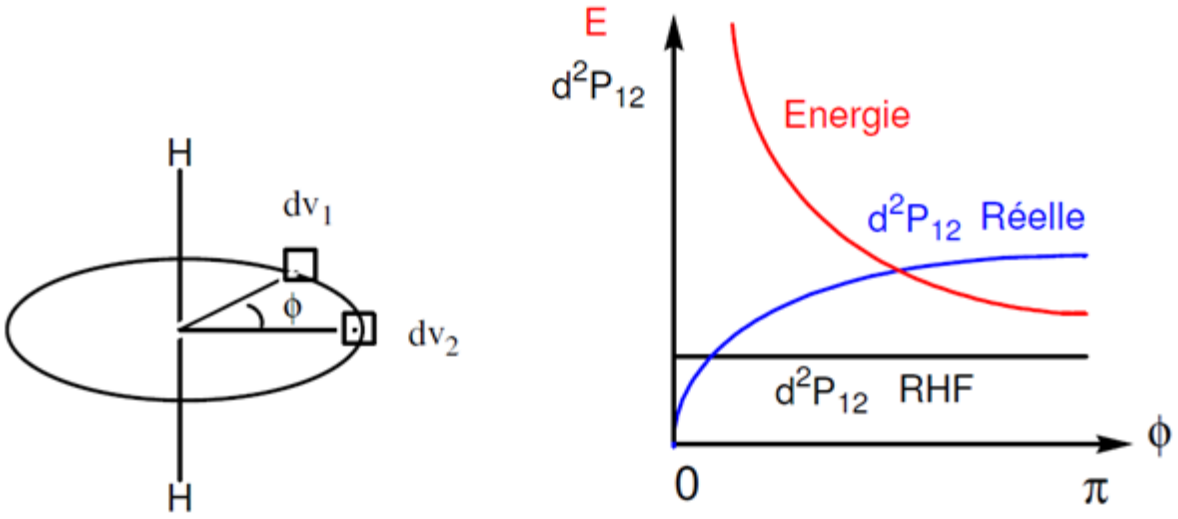


Figure 1 : Probabilité de paire des deux électrons de H_2 correlés et non correlés sur un cercle d'axe H-H en fonction de l'angle ϕ

En raison de sa symétrie axiale, σ^2 est constante le long d'un cercle quelconque d'axe H-H. La probabilité simultanée de trouver un électron dans dv_1 tandis que l'autre est dans dv_2

$$d^2P_{12}(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = |\sigma(\vec{r}_1)|^2 dv_1 |\sigma(\vec{r}_2)|^2 dv_2$$
$$= dP_1(\vec{r}_1).dP_2(\vec{r}_2)$$

est indépendante de l'angle ϕ repérant la position relative de ces volumes, alors qu'elle devrait être maximale pour $\Phi = \phi$ et tendre vers zéro pour $\phi = 0$. Il en résulte que la probabilité des situations où les électrons sont proches est toujours surévaluée, donnant donc une énergie trop grande.

Si le « trou de Coulomb » n'est pas pris en compte par l'approximation orbitale, puisque, comme on vient de le voir, un électron **α** et un électron **β** peuvent se «rencontrer», l'antisymétrisation de la fonction totale interdit à deux électrons de même spin de se situer au même point. Considérons en effet la fonction d'espace antisymétrique associée à une fonction de spin triplet :

$$\frac{\sqrt{2}}{2}[\phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) - \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)]$$

Cette fonction s'annule quand $\boldsymbol{r}_1 = \boldsymbol{r}_2$.

Ainsi, la méthode HF-SCF donne-t-elle une énergie totale systématiquement trop élevée. La différence entre la limite Hartree-Fock (base infinie) et l'énergie réelle est appelée *énergie de corrélation*. Elle est évaluée pour H_2 à 0.0422 ua (V.1).

Il faut donc trouver un moyen d'introduire la corrélation électronique instantanée dans la fonction d'onde.

A vrai dire, la fonction Ψ_{HF-SFC} a « quelques » corrélations instantanées en elle-même. En effet, une fonction HF-SCF satisfait la condition de l'antisymétrie en vertu du principe de Pauli. Pour une fonction HF-SCF, il y a donc peu de probabilité que les électrons de même spin se retrouvent dans la même région de l'espace. Par conséquent, une fonction HF-SCF a en elle quelques corrélations des mouvements de même spin.

L'énergie de corrélation définit donc tout ce qui n'est pas inclus dans l'énergie E_{HF-SCF}. C'est aussi la différence entre l'énergie exacte non relativiste et l'énergie calculée suivant la méthode HF-SCF :

$$\boldsymbol{E_{corr} = E_{non-rel} - E_{HF-SCF}}$$

3.3. Les fonctions de base dans l'approximation LCAO-MO

Une première stratégie d'introduire les effets de corrélation électronique instantanée consiste naturellement à inclure la distance interatomique r_{ij} dans la fonction d'onde. Mais cette méthode n'est pratique que pour des atomes avec Z petit (très peu d'électrons).

La deuxième approche, la plus utilisée, consiste à faire interagir les configurations électroniques : c'est la méthode d'interaction de configuration (Configuration Interaction, CI). Et la meilleure façon de faire une CI consiste à choisir un ensemble complet de fonctions de base, appelé « base ». Cette nouvelle approche a été proposée en 1951 par Roothan, qui a suggéré que les orbitales moléculaires soient exprimées sous forme de combinaison linéaire de ces fonctions de base. De cette façon, les équations HF sont résolues et développées (expansion) en termes d'orbitales atomiques.

$$\phi_i = \sum_{\alpha}^{M} c_{\alpha i}\chi_\alpha$$

ϕ_i: fonction d'onde moléculaire

$c_{\alpha i}$: coefficients d'expansion

χ_α: fonctions de base (OA)

M : nombre de fonctions de base

Cette équation est donc une fonction de variation linéaire pour laquelle on minimise l'intégrale variationnelle pour trouver les coefficients $c_{\alpha i}$, appelés « coefficients d'expansion », qui sont donc des paramètres variationnels.

- M$\geq n = \frac{N}{2}$:le nombre de fonctions de base est au moins égale au nombre d'orbitales doublement occupées ;
- les $\phi_i(MO)$ ne sont pas connues à l'avance (au départ). Elles décrivent les MO

comme combinaison linéaire des fonctions OA (χ), qui elles sont connues.

- Lorsque $M \to \infty$, on atteint la limite de la base complète (ce n'est pas une approximation) ;
- Quand M est fini, la représentation est alors approximative.

Combien et quels types de fonctions on pourra mettre dans la base ? Deux critères pour la sélection de « bonnes » fonctions de base :

- La qualité de la base, c'est-à-dire la précision sur les orbitales moléculaires. Elles doivent donc avoir une signification physique ;
- Le coût des calculs : les intégrales doivent être d'une bonne souplesse (facile à faire) car, du fait de l'application du principe variationnel, on aura intérêt à mettre plus de fonctions, mais malheureusement le coût de calcul augmente aussi ;
- Le calcul doit être faisable.

3.3.1. Types d'orbitales atomiques

a) Les orbitales de Slater (Slater Type Orbitals, STO)

Les STO ont la forme suivante :

$$\chi_{\zeta,n,lm}(r,\theta,\varphi) = NY_{l,m}(\theta,\varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r}$$

Les STO dépendent des nombres quantiques n,l,m et de l'exposant **zéta ζ**.

$Y_{l,m}(\theta,\varphi)$ sont des harmoniques sphériques ;

N est la constante de normalisation.

Avantages des STO :

1. Physiquement, la dépendance de l'exponentiel près du noyau est très proche des orbitales hydrogénoides.
2. Elles garantissent une assez bonne convergence lorsque le nombre de fonctions augmente.

Désavantage des STO:

1. Trois ou quatre centres d'intégrales ne peuvent pas être calculés analytiquement ;
2. Pas de nœuds radiaux (toutefois, les nœuds peuvent être introduits en faisant une combinaison linéaire des STO) ;
3. Mathématiquement mauvais (intégrales difficiles à résoudre).

Usages pratiques des STO :

1. Calculs de très haute précision sur des systèmes atomiques et diatomiques.
2. Usage dans les méthodes semi-empiriques où 3 ou 4 centres d'intégration sont négligés.

b) Les orbitales gaussiennes (Gaussian Type Orbitals, GTO)

En coordonnées polaires, les GTO ont la forme suivante :

$$\chi_{\zeta,n,lm}(r,\theta,\varphi) = NY_{l,m}(\theta,\varphi)r^{2n-2-l}e^{-\zeta r^2}$$

Les GTO dépendent alors des nombres quantiques n,l,m et de l'exposant **zéta ζ.** En coordonnées polaires, les fonctions d ont cinq composantes : $Y_{2,2}$, $Y_{2,1}$, $Y_{2,0}$, $Y_{2,1}$ et $Y_{2,2}$.

En coordonnées cartésiennes, les GTO ont la forme suivante :

$$\chi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(x,y,z) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}(\theta,\varphi)r^{2n-2-l}e^{-\zeta r^2}$$

En coordonnées cartésiennes, la dépendance angulaire sur les GTO est calculées par la somme des l_x, l_y et l_z ($l_x+l_y+l_z$ =1, pour une orbitale p).

- Les fonctions d ont six composantes (x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz) en coordonnées cartésiennes. Ils peuvent être transformées en fonctions sphériques plus une fonction supplémentaire de type s : $x^2+y^2+z^2$.
- Les fonctions f ont dix composantes, qui peuvent être transformées en 7 « pures »

fonctions sphériques, plus 3 fonctions de type p.

c) Comparaison GTO vs STO

Il est évident que les GTO sont qualitativement moins « bons » par rapport aux STO pour au moins trois raisons :

1. Au voisinage du noyau, les GTO ont une pente nulle, alors que les STO ont un « cusp » (forme en corne). Le comportement de la fonction près du noyau sera pauvrement représenté. Le cusp permet aux électrons f ou g d'échanger leurs positions avec les électrons 1s, très proche du noyau (très proche de l'origine 0).
2. Les GTO diminuent très rapidement avec la distance r et ont une allure de « tail » (queue). Ce comportement en queue représente mal la fonction.
3. Les fonctions supplémentaires d-, f-, g- etc. (voir représentation cartésienne) pourraient conduire à une dépendance linéaire de l'ensemble des fonctions de base. Ceci exige l'utilisation de bases plus étendues (donc trop de temps de calcul).

d) Un avantage très important des GTO :

Par contre, les GTO sont mathématiquement avantageux par rapport aux STO parce qu'ils ont des solutions analytiques (facilement intégrables). On peut alors utiliser une combinaison linéaire de GTO pour simuler des STO et ainsi surmonter leurs autres déficiences. En général, il en faudra 3 GTO pour simuler suffisamment de caractéristiques d'une STO :

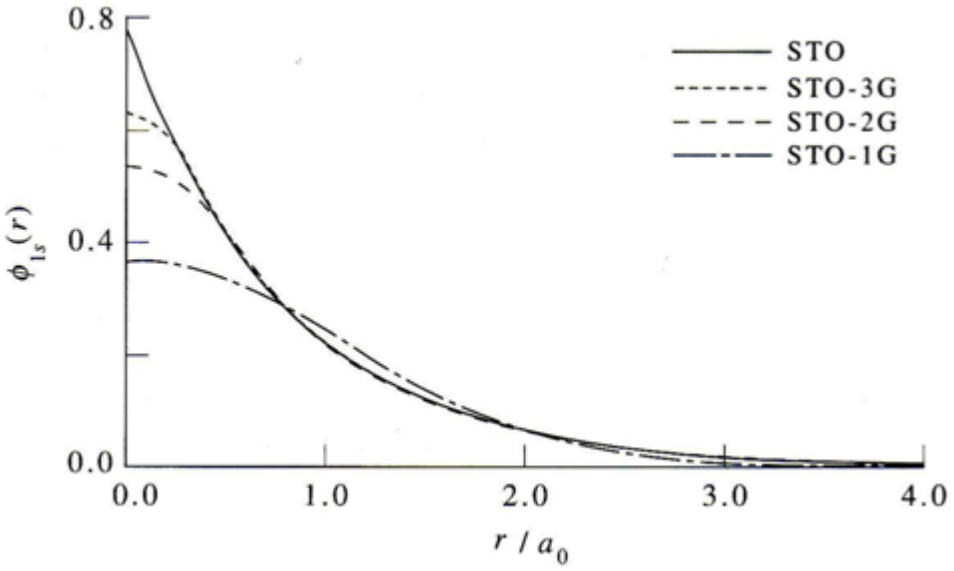


Figure 2 : Simulation d'une STO par des GTO

Les fonctions GTO utilisées pour simuler une STO constituent ce qu'on appelle « une base » et s'écrit : $\{\boldsymbol{GTO_i}\}$

3.3.2. Classification des bases et nomenclature

a) Base minimale

Dans une base minimale, on s'assure d'utiliser juste assez de fonctions de base pour contenir les seuls électrons de l'atome neutre, souvent de cœur et de valence.

- 1ère rangée : 1s, 2s, 2p 5-OA
- 2ème range : 1s, 2s, 3s, 2p, 3p 9-OA

Outre la base minimale STO-3G, un jeu de bases très utilisé est symbolisé par

n-n'n''...(++)G(**)

n désigne le nombre de gaussiennes de la couche interne.

n'n''... indiquent le nombre de gaussiennes utilisée dans chaque couche de valence.

++ (facultatif) désigne un (+) ou deux (++) ensembles de diffuses

** (facultatif) désigne pour la première * des fonctions *d* sur les atomes de la deuxième période et des fonction *p* sur H. Une notation équivalente est n-n'n''...G(*d*,*p*).

Par exemple, la base très utilisée 6-31G** comporte, pour le carbone, 6 gaussiennes pour l'orbitale 1*s*, un double ensemble de valence, 2s' 2p' décrit par 3 gaussiennes et 2s'' 2p'' décrit par 1 gaussienne, avec des orbitales de polarisation *d* (*p* sur les hydrogènes). Ce code est reconnu par le programme GAUSSIAN.

Exemples :

La base 6-31G** de l'oxygène

α_i	d_i (*S et D*)	d_i (*P*)	*Code*
S			
.5484671660D+04	.1831074430D-02		
.8252349460D+03	.1395017220D-01		
.1880469580D+03	.6844507810D-01		6–
.5296450000D+02	.2327143360D+00		
.1689757040D+02	.4701928980D+00		
.5799635340D+01	.3585208530D+00		
SP			
.1553961625D+02	-.1107775490D+00	.7087426820D-01	
.3599933586D+01	-.1480262620D+00	.3397528390D+00	3
.1013761750D+01	.1130767010D+01	.7271585770D+00	
SP			
.2700058226D+00	.1000000000D+01	.1000000000D+01	1
D			
.8000000000D+00	.1000000000D+01		*

La base 6-31G** de l'hydrogène

	α_i	d_i
S		
	.1873113696D+02	.3349460434D-01
	.2825394365D+01	.2347269535D+00
	.6401216923D+00	.8137573262D+00
S		
	.1612777588D+00	.1000000000D+01
P		
	.1100000000D+01	.1000000000D+01

Les atomes de la deuxième période comportent donc 14 fonctions de base, l'hydrogène 5. La base 6-311G** possède une triple couche de valence.

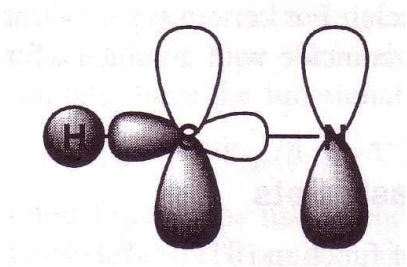
b) Base double zeta (DZ)

Comme son nom l'indique, les OA sont doublées. Par exemple,

- H aura 1s et 1s' : 2-AO
- Li-Ne auront : 1s et 1s', 2s et 2s', 2p et 2p' : 10-OA

Les 1s et 1s' sont des fonctions internes et externes. Les premières (inner) seront attribuées de larges exposant zéta et sont dites « contractées », les seconds (outer) seront attribuées des zéta plus petits, donc « diffuse ». Les bases DZ offrent une meilleure description de charge comparées à la base minimale.

Considérons la molécule de HCN,



La distribution de charge est différente dans les différentes parties de la molécule

Pour cette molécule de HCN:

- La liaison σ-CH est faite des orbitales 1s de H et des orbitales $2p_x$ de C ;
- La liaison π-CN est faite des orbitales $2p_x$ de N et C, et aussi des orbitales $2p_y$ des de N et C également.
- Du fait que la liaison π- est plus diffuse, l'exponentiel zéta pour p_x (p_y) devrait être plus petit que pour les orbitales p_z plus délocalisées.

Les bases DZ ont de la flexibilité (ce que n'ont pas les bases minimales) pour décrire la distribution de charge des deux côtés de la molécule. Les coefficients optimisés des OA (dans l'expansion des OM) des fonctions « internes » (contractées) sur le carbone seront plus larges pour la liaison C-H. Les plus diffuses fonctions p_x et p_y « externes » auront de larges coefficients pour la liaison π.

c) Les bases « Split Valence » (split valence basis set)

En doublant le nombre de fonctions de base, on améliore beaucoup mieux la description de la liaison dans la région de valence. En doublant le nombre de fonctions pour la région du « cœur » (core region) on améliore la description de la molécule en termes d'énergie, mais cette région d'électrons de cœur est chimiquement presque sans intérêt (parce que la contribution de ces électrons à la formation des liaisons est très négligeable).

La base « split valence » améliore la flexibilité de la région de valence et utilise un ensemble simple de fonctions contractées pour représenter le cœur. En nomenclature, on utilisera :

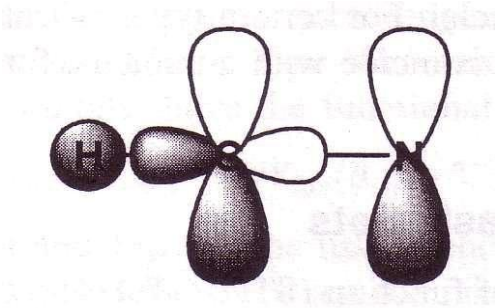
VDZ double zéta 2x le nombre de fonctions de base dans la région de valence.

VTZ triple zéta 3x le nombre de fonctions de base dans la région de valence

Et ainsi de suite : VQZ (4), V5Z, V6Z, etc.

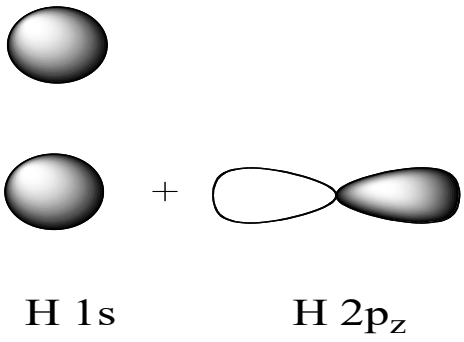
d) Les fonctions de polarisation

Ici, nous allons considérer encore une fois la molécule de HCN :



La liaison σ-CH :

La distribution des électrons le long de la liaison est différente de celle faite dans la direction perpendiculaire à cette liaison. L'orbitale 1s de H ne peut pas décrire ce comportement.



Si des fonctions p sont ajoutées à l'hydrogène, alors l'OA p_z pourra améliorer la description de la liaison σ-CH.

Les fonctions p induisent une polarisation des orbitales s ; les fonctions d induisent celle des orbitales p, etc.

Pour décrire les effets de polarisation à un niveau SCF, on ajoute :

- les fonctions p à H (un seul set) ;
- les fonctions d à Li-Ne, Na-Ar (un set à la 1ère rangée, 1 à 2 sets à la 2ème rangée)

Pour récupérer une fraction plus large de l'énergie de corrélation dynamique, plusieurs fonctions de large moment angulaire (d,f,g,h,…) sont essentielles.

e) Les fonctions diffuses spécifiques

On pourra aussi ajouter des fonctions diffuses **s, p,** et aussi d, avec des exposants très petits pour des buts spécifiques : calculs sur des anions, moment dipolaire, polarisabilité, etc.

3.3.3. Les bases de Dunning

Une autre famille de bases de bonne qualité est celle de Dunning. Elles sont codées cc-PVDZ, cc-PVTZ, cc-PVQZ, cc-PV5Z, cc-PV6Z :
- cc signifie *correlation consistent* (voir plus loin le problème de la corrélation),
- PV pour *Polarisation Valence*
- XZ, pour Double, Triple, Quadruple ... Zêta.

Les bases DZ et TZ sont usuellement utilisées sur des systèmes de l'ordre de 10 à 20 atomes. A titre indicatif, la base cc-PVTZ de l'oxygène comporte 30 orbitales dont 2 ensembles *d* et 1ensemble *f* de polarisation. Les bases 5Z et au-delà sont en pratique inutilisables sauf avec de très petits systèmes :
la base 5Z de H comporte 55 fonctions, dont 3*d*, 2*f*, 1*g*, sa base 6Z 91 fonctions avec 5*d*, 3*f*, 2*g* et 1*h* !
Le préfixe « aug- » enrichit la base en orbitales diffuses (ex : aug-cc-pvtz).
Une autre famille aussi populaire est celle de Huzinaga.

3.3.4. Les pseudo-potentiels

La notion de pseudo-potentiel (ou potentiel modèle) est basée sur l'observation que les électrons de cœur sont relativement peu affectés par l'environnement chimique d'un atome. Ainsi, on suppose que leur contribution à l'énergie de liaison totale ne change pas lorsque les atomes isolés se réunissent pour former une molécule ou un crystal. Dans les calculs ab initio comme c'est le cas avec les calculs HF-SCF, inclure ces électrons de cœur dans l'amiltonien augmentera énormément le temps de calcul pour rien.

La méthode des pseudo-potentiels utilise un hamiltonien électronique qui aura la forme suivante :

$$\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{e,pseudo}$$

où $\hat{T}_e$ est la somme de tous les opérateurs-énergie de valence seulement, $\hat{V}_{ee}$ contient toutes les répulsions des électrons de valence, $\hat{V}_{Ne}$ tient compte des répulsions entre les électrons de valence et les noyaux, et enfin $\hat{V}_{e,pseudo}$ le terme qui est censé tenir compte de l'influence des électrons de cœur.

3.4. Méthodes d'interactions de configurations

3.4.1. Principe de la méthode (cas d'une seule configuration de référence)

La méthode d'interaction de configurations (IC, en anglais *configuration interaction*, *CI*) consiste à optimiser une fonction d'onde formée d'une combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater. Après l'étape HF-SCF, dans laquelle les OM ont été calculées pour minimiser l'énergie d'une configuration Ψ_0 (qui sera la *configuration de référence*), la fonction d'onde Φ est prise sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants incluant Ψ_0 et d'autres déterminants Ψ_1, Ψ_2 etc. déduits de celui-ci en déplaçant des électrons d'OM initialement occupée dans des OM initialement vacantes (Fig. 2).

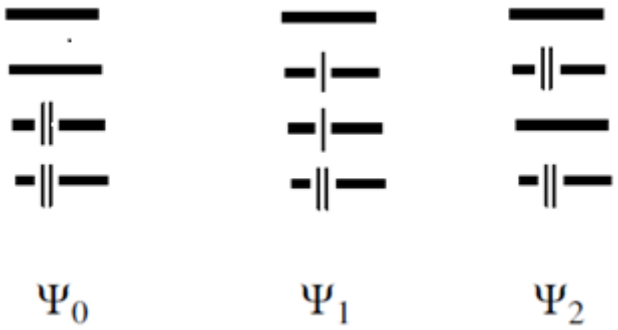


Figure 3 : Configurations en interactions

Soit

$$\Phi = \lambda_0\Psi_0 + \lambda_1\Psi_1 + \lambda_2\Psi_2 + \lambda_3\Psi_3 + \cdots$$

Ce « déplacement » d'électron(s) rappelle le phénomène d'excitation électronique (induit, par exemple par absorption d'un photon) : on parle donc de déterminants *monoexcités* (Ψ_1), *biexcités* (Ψ_2), etc…

Les coefficients λ_i peuvent être déterminés par la méthode variationnelle. Le calcul est formellement identique à celui de la méthode de Hückel généralisée (EHMO) avec la différence cependant que les Ψ_i sont orthogonaux, contrairement aux OA intervenant dans la méthode de Hückel. Les λ_i sont solution d'un système linéaire homogène dont le déterminant de terme général:

$$\left|\langle\Psi_i|\hat{H}|\Psi_j\rangle - E\delta_{ij}\right| = 0$$

doit être nul.

Le spectre de valeurs de *E* donne l'énergie de l'état fondamental (la plus basse, naturellement), et les énergies des états excités successifs. Les éléments de matrice $\langle\Psi_i|\hat{H}|\Psi_j\rangle$ peuvent s'exprimer et fonction des intégrales *J* et *K*; ils sont nuls dans un certain nombre de cas :

- si Ψ_i et Ψ_j ont des fonctions de spin différentes, car ces dernières sont orthogonales. Ainsi, les configurations singulet n'interagissent qu'avec des configurations singulet etc.
- si Ψ_i et Ψ_j sont de symétrie différente. La symétrie de Ψ_i s'obtient en faisant le produit des symétries des orbitales occupées. Dans le cas d'un système à couches complètes, Ψ_0 est totalement symétrique (A_1), et donne donc des éléments $\langle\Psi_i|\hat{H}|\Psi_j\rangle$ non nuls par symétrie avec tous les Ψ_j biexcités à couches complètes.
- $\langle\Psi_i|\hat{H}|\Psi_j\rangle$ =0 lorsque Ψ_j est une monoexcitation, si, comme nous l'avons envisagé ici, les OM proviennent d'un calcul HF-SCF de la configuration Ψ_0. Ce résultat, connu sous le nom de *théorème de Brillouin* résulte de la condition Hartree-Fock d'extremum (II. Appendice B). Cela ne signifie pas que le coefficient de Ψ_j est nul dans l'expression de Φ. En effet le monoexcité Ψ_j peut présenter un élément de matrice non nul avec un troisième déterminant Ψ_k qui

interagit lui-même avec Ψ_0. Cependant, ce coefficient, et donc la participation des monoexcitations à la fonction Φ est généralement faible.

- si Ψ_i et Ψ_j diffèrent de plus de deux orbitales (cf. formules de Slater, II, Appendice C). Ainsi, un déterminant triexcité, tétraexcité etc. donne un élément de matrice nul avec Ψ_0. Comme précédemment, cela ne signifie pas que le coefficient d'un tel déterminant soit nul dans l'expression de Φ.

3.4.2. Comment l'interaction de configurations traite-t-elle la corrélation?

a) Calcul SCF sur H_2

En base minimale, un calcul HF de l'état fondamental donne les deux OM, σ liante et σ* antiliante de symétrie σ_g et σ_u respectivement. La fonction d'onde HF correspond à la configuration 0 (Fig. 3) :

$$\begin{aligned}\sigma(1)\sigma(2) &= N(\chi_1(1)+\chi_2(1))(\chi_1(2)+\chi_2(2)) \\ &= N[\chi_2(1)\chi_1(2)+\chi_1(1)\chi_2(2)] + N[\chi_1(1)\chi_1(2)+\chi_2(1)\chi_2(2)] \\ &= N(\Psi_{\text{cov}}+\Psi_{\text{ion}})\end{aligned}$$

où *N* est la constante de normalisation (ce calcul ne diffère de celui effectué en V.2.1 que par la valeur de cette constante). Dans le premier crochet (terme « covalent » Ψ_{cov}), les électrons n'occupent pas la même OA. Les électrons y sont assez *fortement corrélés*, puisque là où la probabilité de présence d'un électron est grande, au voisinage d'un des noyaux, la probabilité de présence de l'autre y est faible, loin de l'autre noyau. Dans le deuxième crochet (terme ionique Ψ_{ion}), en revanche, les deux électrons occupent la même OA. Ils y sont *faiblement corrélés*, ayant une forte probabilité de se situer tous les deux à proximité l'un de l'autre, près d'un des noyaux. Les termes ionique et covalent ont dans ce calcul le même poids.

b) Interaction de configurations

On peut donc à partir des OM fournies par le calcul SCF construire les 6 déterminants de la Fig. 3.

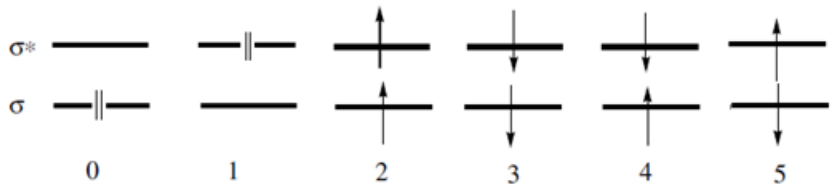


Figure 3 : Configuration de H_2 en base minimale

Si on recherche l'énergie de l'état fondamental, on examine les configurations interagissant avec Ψ_0 de symétrie σ_g : Ψ_2,Ψ_3,Ψ_4 et Ψ_5 n'interagissent pas en raison de leur symétrie (σ_u) et du théorème de Brillouin ; les deux premières sont en outre des triplets. Finalement l'interaction se réduit à une combinaison linéaire des configurations 0, $\sigma(1)\sigma(2)$ et 1, $\sigma^*(1)\sigma^*(2)$. En remplaçant ces fonctions par leur expression en fonction des AO, on a, en regroupant les termes covalents et les termes ioniques :

$$\Phi = \lambda_0[\chi_1(1)+\chi_2(1)][\chi_1(2)+\chi_2(2)] + \lambda_1[\chi_1(1)-\chi_2(1)][\chi_1(2)-\chi_2(2)]$$
$$= (\lambda_0-\lambda_1)[\chi_1(1)\chi_2(2)+\chi_2(1)\chi_1(2)] + (\lambda_0+\lambda_1)[\chi_1(1)\chi_1(2)+$$
$$\chi_2(1)\chi_2(2)]$$
$$= (\lambda_0-\lambda_1)\Psi_{\text{cov}} + (\lambda_0+\lambda_1)\Psi_{\text{ion}}$$

On peut cette fois grâce aux deux paramètres λ_0 et λ_1 modifier les poids relatifs des formes covalente et ionique. Le calcul montre, comme on pouvait s'y attendre, que la fonction HF a un poids de fonctions ioniques (peu corrélées) trop important et que l'IC donne donc $\lambda_1 < 0$ avec $\lambda_0 > 0$.

Une IC est obtenue grâce au mot-clé *CI*. Pour limiter l'importance du calcul on peut restreindre les configurations excitées aux simples et doubles, *CISD* ou jusqu'aux quadruples *CISDQ*. Examinons les résultats obtenus pour H_2 en base minimale STO-3G (Annexe 1).

Le processus numérique de diagonalisation est ici itératif. On lit à la dernière itération l'énergie totale après IC :

E(CI) = -1.1373 ua

que l'on peut comparer au résultat SCF : -1.1168. La différence provenant de l'IC est:

ΔE(CI) = -0.0205 ua.

Les configurations dominantes, configurations excitées qui présentent les plus grands coefficients λ_i, sont précisées ensuite selon :

I, J, ... n° des OM « dépeuplées »
A, B, ... n° des OM « peuplées »

lors de l'excitation.

Dans ce cas particulier, les deux électrons de σ (I = 1 et J =1) sont placés dans σ^* (A= 2 et B = 2), ce qui correspond à la configuration σ^{*2}. *Value* est la valeur correspondante de λ_i. D'où l'expression de la fonction d'onde :

$\Phi = 0.987\ \Psi_0 - 0.113\ \Psi_1$.

Le coefficient λ_i a été calculé par la condition de normalisation :

$\lambda_i^2 = 1 - \lambda_1^2$

Le coefficient négatif de Ψ_1 tend bien à réduire l'importance relative des termes ioniques. La configuration Ψ_0 demeure cependant largement prédominante. On dira que ce système est essentiellement *monoconfigurationnel*.

3.4.3. Calcul de l'énergie asymptotique par interaction de configurations

Nous avons déjà établi dans les chapitres précédents que le calcul RHF singulet de deux atomes H à l'infini donnait un résultat aberrant à cause de la présence de termes ioniques, la fonction exacte étant la fonction Ψ_{cov} (V.2.3). L'interaction de configurations permet de retrouver cette dernière avec $\lambda_1 = -\lambda_0$, soit, après normalisation :

$$\Phi = \Psi_{cov} = \frac{\sqrt{2}}{2}(\Psi_0 - \Psi_1)$$

Ce résultat est généralisable à tout biradical symétrique: l'état fondamental singulet est un mélange à poids égaux de deux configurations, en général $(HO)^2\ (BV)^0$ et $(HO)^0\ (BV)^2$. De tels systèmes sont strictement *biconfigurationnels*. Dans le cas précédent de H_2 à l'équilibre, la fonction d'onde Ψ_0 représentait assez bien le système à elle seule (disons à environ 90%) et l'IC n'intervenait que pour « corriger » l'énergie: on parle ici de *corrélation dynamique*. Dans le cas de H_2 à l'infini, la fonction Ψ_0 seule est une fonction intrinsèquement mauvaise du système: on parle de *corrélation non dynamique* ou *corrélation droite-gauche*. Toutes les situations intermédiaires entre le système mono- et biconfigurationnel peuvent évidemment être rencontrées pour des distances intermédiaires, de sorte que la distinction de ces deux types de corrélations peut n'être pas toujours très nette. Elle est cependant commode car certaines méthodes de calcul de l'énergie de corrélation sont plus ou moins efficaces dans chaque cas.

3.5. Principales méthodes d'interactions de configurations

L'énergie exacte est obtenue en théorie avec une IC complète (*full CI*), c'est à dire incluant tous les déterminants excités possibles, avec une base infinie. Ceci ne peut évidemment être réalisé en pratique. La durée du calcul IC complète, même avec une base (forcément) limitée, est telle qu'on ne peut l'effectuer qu'avec de très petits systèmes (quelques atomes). C'est pourquoi un certain nombre de méthodes

approchées ont été mises au point pour assurer une efficacité maximale à un moindre coût, selon le problème rencontré.

3.5.1. Méthodes MCSCF et CASSCF

La méthode d'IC classique déjà exposée aux paragraphes précédentes utilise les OM dont les coefficients c_i proviennent d'une étape SCF préliminaire qui a optimisé l'énergie de la configuration Ψ_0, dite *configuration de référence*. Ces coefficients sont conservés lors de l'IC au cours de laquelle les $\lambda_i$sont optimisés. Cette méthode est valide lorsque cette configuration est largement prédominante (systèmes monoconfigurationnels). Mais lorsque l'énergie d'OM vacantes se rapproche de celle des d'OM occupées, le système devient de moins en moins monoconfigurationnel. A la limite du biradical symétrique, la HO et la BV sont de même énergie, de sorte que les configurations $(HO)^2$ $(BV)^0$ et $(HO)^0$ $(BV)^2$ le sont également. Il est donc préférable d'effectuer un calcul SCF optimisant l'énergie d'une combinaison de plusieurs déterminants, impliquant donc plusieurs configurations de référence : c'est le calcul *MCSCF* (*MultiConfiguration SCF*). Alors, les c_i et les $\lambda_i$sont optimisés *simultanément* pour minimiser l'énergie de E. Voir exemple de calcul dans le chapitre V.

3.5.2. Interactions de configurations par perturbation : méthode MP2

Nous avons déjà vu que H_2 à l'équilibre constituait un système monoconfigurationnel pour lequel le déterminant excité n'intervenait qu'avec un faible coefficient. D'où l'idée de substituer au lourd calcul de *diagonalisation* de l'IC classique un calcul de perturbation qui permet d'inclure un grand nombre de configurations excitées pour un coût bien moindre. Le principe de ce calcul utilise pour $\hat{H}_0$ «l'hamiltonien de Fock»

$$\hat{F} = \sum_i \hat{F}(i)$$

où les *i* sont les coordonnées des électrons. On connaît en effet les fonctions propres f_k et valeurs propres ε_k des opérateurs de Fock et le déterminant Ψ_0 est une fonction

propre de l'hamiltonien de Fock. L'opérateur $\hat{H}'$est « ce qui manque » pour obtenir l'hamiltonien complet $\hat{H}$, soit :

$$\hat{H}_0 = \hat{F}$$
$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{F}$$

Nous donnons sans démonstration les résultats du calcul. La perturbation à l'ordre zéro est la somme des valeurs propres de l'opérateur de Fock correspondant aux OM occupées dans Ψ_0 :

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{F}(1) | \Psi_0 \rangle$$
$$= \sum_k \langle u_k(1) | \hat{F}(1) | u_k(1) \rangle$$
$$= \sum_k \epsilon_k$$

puisque u_k est la fonction propre de $\hat{F}$ de valeur propre ϵ_k. Avec la perturbation à l'ordre 1 on retrouve l'énergie HF :

$$E_0 + E_1 = \langle \Psi_0 | \hat{F} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{H}' | \Psi_0 \rangle$$
$$= \langle \Psi_0 | \hat{F} + \hat{H}' | \Psi_0 \rangle$$
$$= \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle$$
$$= E_{HF}$$

La perturbation à l'ordre 2 est le premier terme correspondant à l'énergie de corrélation et a pour expression :

$$\sum_{lt} \sum_{rs} \frac{\left| \left\langle \Psi_0 \left| \sum \frac{1}{r_{ij}} \right| \Psi_{lt}^{rs} \right\rangle \right|^2}{\epsilon_r + \varepsilon_s - \varepsilon_l - \varepsilon_t}$$

Le ket est un déterminant doublement excité où ϕ_l et ϕ_t sont remplacées par ϕ_r et ϕ_s. La méthode est connue sous le sigle MP2 (méthode de Møller-Plesset à l'ordre 2). La perturbation peut être poursuivie à l'ordre 3 (MP3), ce qui n'apporte qu'une faible amélioration des résultats, ou à l'ordre 4 (MP4) donnant une très bonne évaluation de l'énergie de corrélation, mais au prix d'un calcul coûteux. La méthode MP2 (mot-clé MP2 dans *Gaussian*) avec une base assez étendue constitue souvent le meilleur compromis de calcul de systèmes monoconfigurationnels de taille moyenne (de l'ordre de la vingtaine d'atomes lourds).

3.5.3. Autres méthodes d'interaction de configuration

a) Méthodes MRCI

Après un calcul MCSCF, les orbitales obtenues peuvent être utilisées pour engendrer des déterminants excités qui interagissent avec les déterminants de référence, comme dans l'IC classique. Cette méthode n'est pas disponible dans *Gaussian*, mais figure dans MOLPRO.

b) Méthode CASMP2

Après un calcul CAS, l'interaction des déterminants hors de l'espace actif est traitée par perturbation MP2. Cette méthode excellente mais coûteuse traite au mieux la corrélation non dynamique dans l'étape CAS et la corrélation dynamique dans l'étape MP2. Elle est disponible dans *Gaussian* par les mots-clés CAS(n,p), MP2.

c) Méthodes «coupled-cluster (CC)»

Cette méthode utilise un formalisme d'engendrement d'excitations à l'aide d'un opérateur exp(T) développé en série selon :

$$e^{T} = 1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \cdots$$

L'opérateur T est lui-même sous la forme :

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \cdots + \hat{T}_n$$

L'opérateur T_1 transforme le déterminant HF de référence Ψ_0 en une combinaison linéaire de *tous* les déterminants monoexcités, T_2 engendre toutes les biexcitation etc. (l'indice maximum est celui du nombre total n d'électrons). Comme dans le développement de l'exponentielle apparaissent des produits d'opérateurs T_i, toutes les excitations possibles se réalisent. Ainsi

$$\hat{T}_2^2\Psi_0 = \hat{\mathrm{T}}_2(\hat{\mathrm{T}}_2\Psi_0)$$

engendre les diexcitations de déterminants diexcités. On peut montrer que

$$\Phi = \mathrm{e}^{\hat{T}}\Psi_0$$

est l'expression d'une IC complète, dont il resterait à déterminer les coefficients affectés à chaque excitation. Les méthodes CC représentent diverses approximations de cette fonction en ne considérant que quelques termes de *T*.

Ainsi, avec $T \cong T_2$, on a la méthode CCD (coupled cluster avec doubles excitations) ; avec $T \cong T_1 + T_2$, la méthode CCSD (simples et doubles), avec $T \cong T_1 + T_2 + T_3$ la méthode CCSDT (simples, doubles et triples) etc. Le calcul devient rapidement prohibitif avec cette dernière, un bon compromis étant obtenu par la méthode CCSD(T), la parenthèse indiquant que les triples excitations sont traitées comme une perturbation.

C'est sans doute la méthode la meilleure (mais la plus coûteuse) méthode de calcul des systèmes monodéterminantaux ou ne s'en écartant pas trop.

3.6. Problème de l'extensivité et bilan des méthodes IC

3.6.1. Extensivité de l'énergie

L'utilisation d'un nombre limité de configurations (IC tronquée) pose l'importante difficulté de *l'extensivité* de la méthode. On doit attendre qu'une méthode de calcul respecte le caractère de grandeur extensive de l'énergie: si un calcul donne pour une molécule A une énergie E_A, un calcul de même niveau doit donner exactement $2E_A$ pour deux molécules A sans interaction (à grande distance l'une de l'autre). Reprenons l'exemple de H_2. La fonction d'onde est

$$\Phi = \lambda_0 \Psi_0 + \lambda_1 \Psi_1$$

où Ψ_0 est la configuration σ^2 et Ψ_1 la configuration biexcitée σ^{*2}. Cette fonction est une solution approchée de l'hamiltonien $\hat{H}$.

Soit une seconde molécule H_2' de fonction d'onde Φ', solution de $\hat{H}'$. L'ensemble de ces deux molécules à l'infini (par exemple à 100 Å), donc supposées sans interaction admet comme hamiltonien la simple somme $\hat{H}+\hat{H}'$: puisque les électrons et les noyaux d'une des molécules sont très loin de ceux de l'autre, on peut négliger les termes impliquant leurs distances. Dans ce cas, la solution de cet hamiltonien est le produit des fonctions ΦΦ'. En effet, si *E* et *E'* sont les valeurs propres de $\hat{H}$ et de $\hat{H}'$ respectivement et en remarquant que chaque hamiltonien n'agit que sur une des fonctions :

$$\begin{aligned}\left(\hat{\mathrm{H}} + \hat{\mathrm{H}}'\right)\Phi\Phi' &= \hat{\mathrm{H}}\Phi\Phi' + \hat{H}'\Phi\Phi' \\ &= \Phi'\hat{H}\Phi + \Phi\hat{\mathrm{H}}'\Phi' \\ &= \Phi\Phi'(\mathrm{E} + \mathrm{E}')\end{aligned}$$

En développant le produit Φ'Φ' des fonctions :

$$\Phi'\Phi' = (\lambda_0\Psi_0 + \lambda_1\Psi_1)(\lambda_0\Psi_0' + \lambda_1\Psi_1')$$
$$= \lambda_0^2\Psi_0\Psi_0' + \lambda_1\lambda_0\Psi_0\Psi_1' + \lambda_1\lambda_0\Psi_0'\Psi_1' + \lambda_1^2\Psi_1\Psi_1'$$

Le premier terme est la fonction de l'état « fondamental », les deux suivants sont les biexcitations de chaque molécule et le quatrième est la configuration $\sigma^{*2}\sigma'^{*2}$, soit une *quadruple excitation*.

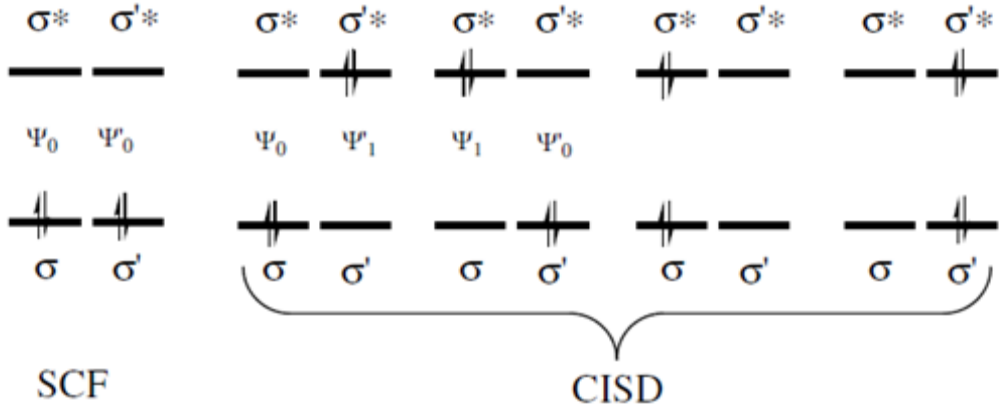


Figure 4 : Déterminant excité dans le CISD de deux molécules H_2 à l'infini

Une IC limitée aux doubles excitations (CISD, Fig. 4) ignore ce dernier terme et l'énergie des deux molécules est alors supérieure à la somme des énergies de chaque molécule isolée. L'erreur est encore plus importante avec un CAS(2,2) qui n'inclut qu'une seule des configurations diexcitées obtenue par CISD, pouvant être, au gré de l'ordre d'écriture des OM d'essai, $\Psi_0\Psi_1'$, $\Psi_1'\Psi_1$ ou l'une des configurations aberrantes $\sigma^2\sigma^{*2}$ et $\sigma^{*2}\sigma'^{*2}$ représentant des états ioniques $H_2^{2+} + H_2^{2-}$, très peu corrélés, dont l'effet sur l'énergie de corrélation est pratiquement nul. L'extensivité n'est recouvrée ici que par un CAS(4,4).

Exemple

H_2 au niveau CAS(2,2)/STO-3G E1 = -1.13728

soit 2E1= - 2.27457

H_2 + H_2 à 5 Å, CAS(2,2)/STO-3G E2 = - 2.23771

H_2 + H_2 à 5 Å, CAS(4,4)/STO-3G E3 = -2. 27466

Les méthodes HF, MP2, CC sont extensives. Les méthodes d'IC non complètes ne le sont pas.

3.6.2. Calculs modèles et performances des méthodes d'interactions de configurations

Le tableau qui suit montre quelques propriétés de H_2 calculées avec une base cc-PVTZ (comme leur nom l'indique cette famille de base est spécialement adaptée au calcul de l'énergie de corrélation). Les durées de calcul, comprenant l'optimisation de géométrie à partir de la valeur de 0.74 Å et le calcul de la fréquence, sont indicatives et dépendant évidemment de la machine utilisée. On remarque que *d* est trop faible au niveau SCF. C'est généralement le cas des longueurs de liaison, car l'énergie augmente trop vite lors de leur élongation, tendant vers une valeur asymptotique beaucoup trop grande.

Avec une seule configuration excitée du CAS(2,2), cette distance devient au contraire trop grade ; l'augmentation de l'espace actif dans le CAS(2,6) fournit de très bonnes valeurs de *d* et *n*, ainsi que de l'énergie totale. Il faut cependant remarquer que deux électrons seulement étant présents, un espace restreint est suffisant pour traiter l'essentiel de la corrélation. Le fait que la durée du calcul soit identique dans les deux CAS tient essentiellement au fait qu'à partir de 0.74 Å, l'optimisation a été plus longue en CAS(2,2) pour atteindre la valeur finale d'équilibre.

Tableau 1. Distance d'équilibre *d*, fréquence de vibration n, énergie totale absolue *E* et durée du calcul *t* de H_2 à divers niveau (base cc-PVTZ).

	***d*(Å)**	**n(cm^{-1})**	***E*(ua)**	***t*(s)**
SCF	0.7344	4588	-1.13299	18
CAS(2,2)	0.7553	4227	-1.15155	25

CAS(2,6)	0.7435	4382	-1.16947	26
MP2	0.7371	4525	-1.1665	27
CISD	0.7425	4411	-1.17234	49
CCSD	0.7425	4411	-1.17234	78
DFT :				
SVWN	0.7641	4204	-1.1727	19
B3LYP	0.7428	4421	-1.1800	21
Exp.	**0.7416**	**4395**	**-1.1762**	

Dans ce cas particulier, les méthodes CCSD (il n'y a pas de triple excitations : CCSD(T) est superflu!) et CISD sont équivalentes et donnent des résultats strictement identiques, avec un temps de calcul différent tenant à la nature des algorithmes utilisés. Ces méthodes fournissent *d* à moins de 0.2 % près, n à moins de 0.5 % près et l'énergie de liaison à 10 kJ (2.5 %) près. Si, dans le cas de H_2 les données expérimentales sont extrêmement précises, il n'en est pas toujours de même et les calculs quantiques de qualité peuvent alors s'y substituer avec succès.

Enfin, sur un plan pratique, le calcul analytique des dérivées de l'énergie au niveau CCSD(T) n'est pas disponible dans *Gaussian*. Ces grandeurs sont calculées par de petites variations de géométrie ce qui rend très longue la détermination des géométries d'équilibre (et a fortiori des fréquences). Un bon compromis consiste à optimiser la géométrie à un niveau inférieur (MP2 ou CAS) et de l'utiliser telle quelle pour un calcul CC. La convention suivante est parfois utilisée pour caractériser un calcul de ce type, par exemple :

CCSD(T)/cc-PVTZ//MP2/6-31G**

signifie que

1) la géométrie à été optimisée au niveau MP2/6-31G** (décrire la base) et

2) l'énergie est obtenue par un calcul unique CCSD(T) *single point calculation*) utilisant la base cc-PVTZ (décrire la base) et utilisant cette géométrie (distances interatomique et fréquences de vibration).
3) Les doubles bars // séparent les méthodes et une bar unique sépare la méthode avec sa base

Le tableau 1 montre un rapport de 10 entre les méthodes SCF et CCSD pour les distances d'équilibre d et les énergies E; et dans un rapport de 20 pour les fréquences de vibration n . Cet écart se creuse rapidement pour de plus grands systèmes. On observe (Tableau 2) la dépendance suivante entre la durée du calcul et la dimension du système : *N* est le nombre d'atomes de la deuxième période ; la base utilisée est de type DZ+polarisation (ex. 6-31G**) ; N_{max} l'ordre de grandeur de la taille maximale envisageable.

Tableau 2

Méthode	**t**	**N_{max}**
IC complète	N!	3
CCSD(T)	N^7	10
CCSD	N^6	15
MP2	N^5	30
SCF	N^3-N^2	100
AM1,PM3	N^3- N^2	centaines
Méca. mol.		Milliers

Chapitre 4:
Méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

A la différence des méthodes présentées précédemment pour traiter du problème de la corrélation électronique, la théorie de la fonctionnelle de la densité propose quant à elle une approche totalement différente. Les méthodes de DFT ont acquis une popularité grandissante dans les dernières années, et elles constituent une alternative de choix aux méthodes ab initio présentées précédemment. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn sont à la base des méthodes de DFT. Celles-ci utilisent la densité électronique en lieu et place de la fonction d'onde à n électrons comme variable du système. Ceci ramène alors un problème de 3n dimensions à un problème à n dimensions seulement. Ce qui réduit en même temps le nombre d'intégrales à évaluer. L'énergie y apparaît alors comme étant une fonctionnelle (une fonction de fonction) de la densité électronique et s'écrit E[ρ]. Ceci permet la substitution de la fonction d'onde polyélectronique compliquée $\Psi(r_1, r_2, \ldots, r_n)$ et son équation de Schrödinger associée, $H\Psi = E\Psi$, par la densité électronique, de forme plus simple, $\boldsymbol{\rho(r)}$ et son mode de calcul associé.

Du fait que l'utilisation de la densité électronique en lieu et place de la fonction d'onde, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est actuellement la seule permettant l'étude de systèmes chimiques de grande taille avec la prise en compte des effets de la corrélation électronique de manière satisfaisante.

4.1. Principe de calculs DFT

4.1.1. L'énergie, fonctionnelle de la fonction d'onde et de la densité

Une *fonction f* d'une variable *x* associe un *scalaire y* = f(x) à tout *scalaire* x. Une *fonctionnelle* associe un *scalaire x* = *F*[*f*] à toute *fonction f*. Une fonctionnelle est donc

une fonction d'une autre fonction. Une intégrale définie de $f(x)$, par exemple, est une fonctionnelle de f.

Les méthodes de calcul de la structure électronique des molécules et des solides de cette théorie reposent sur une approche assez différente du type Hartree-Fock SCF. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) décrit un système en considérant la densité $\rho(r)$ comme variable de base. Cela ramène le problème à n électrons dans l'espace de dimension 3, à un problème à n dimensions au lieu de l'espace de dimension 3n de la fonction d'onde $\Psi(r_1, r_2, \ldots, r_n)$.

Fonctionnelle et dérivée fonctionnelle sont des entités mathématiques de première importance dans la théorie DFT. Mathématiquement, on désigne par « fonctionnelle» une entité qui fait correspondre un nombre à chaque fonction provenant d'une classe définie. En d'autres termes, c'est une fonction de fonction. La notation d'une fonctionnelle est F[f(r)], où r est une variable de la fonction f. La dérivée fonctionnelle est la quantité $\frac{\delta F}{\delta f}$ telle que :

$$\delta F = F[f + \delta f] = \int \delta f \frac{\delta F[f]}{\delta f} dr + \cdots$$

représente la série coupée jusqu'au terme linéaire de $\delta\rho$.

Le fondement des méthodes de DFT se trouve dans deux théorèmes de Hohenberg et Kohn. Le premier théorème démontre l'existence d'une fonctionnelle de la densité ρ et le deuxième théorème stipule que le principe variationnel peut être étendu à la densité ρ.

Théorème 1 :

Le premier théorème démontre que pour un système électronique décrit par un hamiltonien H de la forme de celui utilisé en début de ce cours, le potentiel externe v(r) est déterminé, à une constante additive près, par la densité électronique $\rho(r)$ du système. Comme $\rho(r)$ détermine le nombre d'électrons, la densité nous permet donc

d'accéder à toutes les propriétés électroniques relatives à l'état fondamental du système. On peut alors utiliser la densité électronique comme variable de base pour la résolution de l'équation de Schrödinger électronique. Etant donné que ρ(r) est liée au nombre d'électrons du système, elle peut en effet également déterminer les fonctions propres $\Psi(r_1, r_2, \ldots, r_n)$ de l'état fondamental ainsi que toutes les autres propriétés électroniques du système ; si N est le nombre d'électrons du système, on sait que :

$$\int \boldsymbol{\rho}(\mathbf{r})\mathbf{dr} = \mathbf{N}$$

Connaissant la densité électronique ρ(r) d'un système, on a donc accès au nombre d'électrons, au potentiel externe, ainsi qu'à l'énergie totale $E_v[\rho]$. Celle-ci peut s'écrire sous la forme :

$$E_v[\rho] = T[\rho] + \int \rho V(\mathrm{r})\mathrm{dr} + V_{ee}[\rho] = \int \rho V(\mathrm{r})\mathrm{dr} + F_{HK}[\rho]$$

où $F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

$F_{HK}[\rho]$ est une fonctionnelle prenant en compte tous les effets interélectroniques ; elle est indépendante du potentiel externe, et elle est donc valable quel que soit le système étudié. La connaissance de $F_{HK}[\rho]$ permet l'étude de tous les systèmes moléculaires, malheureusement la forme exacte de cette fonctionnelle est à l'heure actuelle loin d'être connue, et il faut avoir recours (une fois de plus) à des approximations.

Théorème 2 :

Le second théorème établit le principe variationnel de l'énergie $E_v[\rho]$. Pour une densité électronique d'essai, $\tilde{\rho}(r)$, telle que $\tilde{\rho}(r) \geq 0$ et $\int \tilde{\rho}(\mathrm{r})\mathrm{dr} = \mathrm{N}$, on a toujours :

$$E_v[\rho] < E_v[\tilde{\rho}]$$

La condition pour qu'une fonctionnelle telle que $E_v[\rho]$ admette un extremum est que sa dérivée fonctionnelle s'annule.

Des théorèmes dus à Kohn, Sham et Hohenberg établissent les faits suivants :

- Un système à l'état fondamental, avec toutes ses propriétés observables, est entièrement déterminé par la donnée de sa **densité électronique totale ρ(*x, y, z*)** en tout point. L'énergie, en particulier, est donc une fonctionnelle de la densité :

$$E = F[\rho]$$

- Cet état fondamental est tel que **ρ(*x, y, z*)** minimise l'énergie. C'est l'équivalent pour la densité du théorème des variations pour les fonctions d'onde.

Calculer l'énergie à partir de la densité est *a priori* tentant, puisqu'on passe d'une fonction **Φ** à 3*n* variables d'espace à une fonction **ρ** à 3 variables. L'ennui, c'est qu'on ne connaît pratiquement rien de **F**, hormis le fait qu'elle doit exister.

4.1.2. Méthode de Kohn-Sham

L'énergie est décomposée comme suit en termes d'énergie cinétique *T*, d'énergie potentielle noyaux-électrons V_{Ne} et électrons-électrons V_{ee}, tous fonctionnelles de ρ.

$$E = T[\rho] + V_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho]$$

Seul, le deuxième terme s'exprime aisément : la charge d'un volume élémentaire de coordonnée $\mathbf{r}_1$ étant $\rho(r_1)dv_1$, on a, avec les mêmes notations qu'en I.1 :

$$V_{Ne}[\rho] = \int_{\infty} \sum_{i,K} \frac{Z_K \rho(\vec{r}_1) dv_1}{R_{iK}}$$

Les deux autres fonctionnelles sont inconnues. Une partie de l'énergie électrons-électrons peut s'exprimer sous la forme de la répulsion de deux charges ρ*dv* placées en deux points distants de r_{12}, soit :

$$J[\rho] = \iint_{\infty} \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} dv_1 dv_2$$

Mais ce terme, entre autres inconvénients, n'est pas corrélé, puisque le produit des densités de probabilité devrait être modulé en fonction de r_{12}. L'énergie d'échange (trou de Fermi) n'y est pas non plus incluse. En outre, tous les électrons participant à la densité totale, un même électron a une certaine densité en r_1 et en r_2, de sorte que cette relation le fait interagir avec lui-même (*self interaction*) !

Suivant la méthode de Kohn-Sham, la densité est exprimée le plus souvent en fonction d'un déterminant de Slater d'orbitales moléculaires (monoélectroniques). Ces orbitales φ_i dites *de Kohn-Sham* ne sont pas identiques aux orbitales HF : ce sont celles d'un système fictif d'électrons sans interaction, mais possédant la même densité que le système réel. Ceci permet d'exprimer sans approximation les termes V_{Ne} et J. L'énergie cinétique de ce système, puisque l'opérateur associé est monoélectronique est

$$T_0 = -\frac{1}{2}\sum_i \langle \varphi_i|\Delta|\varphi_i\rangle$$

Mais elle n'est pas égale à l'énergie cinétique du système réel. Tout « le reste » de l'énergie est regroupé dans un terme E_{xc} d'échange corrélation, soit finalement, en exprimant les densités en fonction des OM de Kohn-Sham (KS) :

$$\mathbf{E_{KS}} = -\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}}\sum_{\mathbf{i}} \langle \boldsymbol{\varphi}_\mathbf{i}|\Delta|\boldsymbol{\varphi}_\mathbf{i}\rangle + \\ + \sum_{\mathbf{i}} \int_{\infty} \sum_{\mathbf{i,K}} \frac{\mathbf{Z_K}|\boldsymbol{\varphi}_\mathbf{i}(\vec{\mathbf{r}}_\mathbf{1})|^2 \mathbf{dv_1}}{\mathbf{R_{iK}}} \\ + \sum_{\mathbf{i,j}>i} \iint_{\infty} |\boldsymbol{\varphi}_\mathbf{i}(\vec{\mathbf{r}}_\mathbf{1})|^2 \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{r_{12}}} |\boldsymbol{\varphi}_\mathbf{i}(\vec{\mathbf{r}}_\mathbf{2})|^2 \mathbf{dv_1 dv_2}$$

$$+\mathbf{E_{xc}}[\boldsymbol{\rho}(\vec{\mathbf{r}})]$$

Le terme $\mathbf{E_{xc}}[\boldsymbol{\rho}(\vec{\mathbf{r}})]$ d'échange corrélation, encore appelée « fonctionnelle d'échange-corrélation » [la lettre **x** réfère à la prononciation mot anglais « **ex**change » qui est la même prononciation pour la lettre **x** en anglais (**ex**); la lettre **c** est naturellement associée au mot **c**orrélation] doit dépendre *explicitement* de $\boldsymbol{r}_1$ et $\boldsymbol{r}_2$. Tout comme dans la méthode Hartree-Fock, son expression représente la principale difficulté de la méthode, et de nombreuses approximations ont été proposées. Ensuite, on est dans une situation assez semblable à celle du SCF (Self Consistent Field). Une énergie à minimiser est exprimée en fonction des orbitales KS, également inconnues *a priori*. Une méthode itérative est donc utilisée, à partir de fonctions d'essai, et fournit directement l'énergie corrélée.

4.2. Principales méthodes de la DFT

Il existe de nombreuses approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation ; elles sont désignées dans *Gaussian* par un groupe de lettres (souvent les initiales des auteurs) dont la première partie désigne la méthode de calcul de l'*échange* et la deuxième celle de la *corrélation*. Lorsque les deux dernières lettres, là où elles se trouvent, désignent généralement l'année de publication de cette fonctionnelle dans les journaux scientifiques.

4.2.1. L'approximation de la densité locale

Dans un seul cas modèle, celui du gaz uniforme d'électrons (correspondant assez bien aux électrons de la bande de conduction d'un métal), on connaît les expressions exactes ou avec une excellente approximation des termes d'échange et de corrélation respectivement. Dans cette approximation LDA (*Local Density Approximation*), la densité électronique est supposée localement uniforme et la fonctionnelle d'échange-corrélation est de la forme :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{XC}\rho(\vec{r})\, dv$$

Son extension aux systèmes sans contrainte de spin (*unrestricted*) prend le nom de LSD (*Local Spin Density*). La fonctionnelle d'échange-corrélation distingue les densités **α** et **β** sous la forme :

$$E_{XC}^{LSD}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{XC}(\rho_\alpha(\vec{r})\, \rho_\beta(\vec{r}))dv$$

Le mot-clé correspondant dans Gaussian est SVWN (échange : Slater type orbitals (STO); corrélation: Vosko, Wilk, Nusair) et SVWN5. Ces méthodes fournissent souvent d'assez bonnes propriétés moléculaires (géométrie, fréquences) mais conduisent généralement à de très mauvaises données en termes d'énergie telles que les énergies de liaison, etc.

4.2.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

Pour pallier aux défauts des méthodes LDA et LSD, l'approximation du gradient généralisé considère des fonctions d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient (la dérivée première de la densité de spin local) par rapport à la forme générale:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta)dv$$

La partie d'échange est en général la fonctionnelle de Becke (B), la partie de corrélation celle de Lee, Yang et Parr (LYP) ou celle de Perdew-Wang (PW) avec les variantes 86 et 91, d'où finalement les mots-clés BLYP, BPW86 et BPW91.

4.3. Fonctionnelles hybrides

4.3.1. Principe de construction des fonctionnelles hybrides

Enfin, il s'est avéré que dans les méthodes LDA, il y avait du bon à prendre, que d'autre part, comme on l'on sait, la méthode HF-SCI-CI (Méthodes post-HF avec l'interaction de configuration pour traiter la corrélation électronique introduite par le terme $\frac{1}{r_{ij}}$ de répulsion électronique) traitait correctement l'énergie d'échange, d'où des méthodes hybrides basées sur une combinaison empirique de ces énergies avec l'énergie GGA.

Les fonctionnelles hybrides sont une classe d'approximations à la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation de type DFT. Le principe d'hybridation des fonctionnelles consiste à faire un mélange entre les fonctionnelles DFT et celles issues d'un calcul HF-SCF-CI. Ces fonctionnelles hybrides incorporent donc une portion de l'énergie d'échange de Hartree-Fock (exacte) avec des énergies de corrélation provenant d'autres sources (ab initio ou empirique). L'approche de construction des fonctionnelles hybrides a été introduite par Axel Becke en 1993 et cette approche par l'hybridation (mélange) de l'énergie d'échange obtenue par un calcul HF-SCF pour améliorer les propriétés moléculaires telles que les énergies d'atomisation, les longueurs de liaison, et les fréquences de vibration, qui sont généralement mal décrites par des fonctionnelles DFT pures (LDA, LSD, GGA, etc.).

Une fonctionnelle d'échange-corrélation est habituellement issue d'une combinaison linéaire de la fonctionnelle exact de Hartree-Fock

$$E_x^{HF} = -\frac{1}{2}\sum_{i,j}\int\int \psi_i^*(r_1)\psi_j(r_1)\frac{1}{r_{12}}\psi_i^*(r_2)\psi_j(r_2)dr_1dr_1$$

avec un nombre varié de fonctionnelles d'échange-corrélation de type DFT. La valeur des paramètres qui déterminent le poids (la contribution) de chaque fonctionnelle individuelle sont obtenues par un fitting de ces fonctionnelles avec des valeurs expérimentales ou par des valeurs précises issues des données thermodynamiques connues.

Parmi les fonctionnelles hybrides les plus populaires, les plus connues sont celles de Perdew et Wang (PW86). Une autre fonctionnelle plus répandue est celle proposée par Becke en 1988 (d'où sa dénomination par B88), dont sa variante la plus largement utilisée est la fonctionnelle de « Becke à trois paramètres » (B3) ou B3LYP.

4.3.2. Fonctionnelles hybrides de type B3LYP

La fonctionnelle B3LYP utilise la fonctionnelle LYP pour la partie GGA. Becke s'est arrangé pour fitter (ajuster) les paramètres pour les faire reproduire la plupart des valeurs des énergies d'atomisation connues. La partie GGA peut être également les fonctionnelles PW91 et PW86.

$$\mathrm{E_{xc}^{B3LYP}} = \mathrm{E_{xc}^{LDA}} + \mathrm{a_0}\left(\mathrm{E_x^{HF}} - \mathrm{E_x^{LDA}}\right) + \mathrm{a_x}\left(\mathrm{E_x^{GGA}} - \mathrm{E_x^{LDA}}\right) + \mathrm{E_c^{LDA}} + \mathrm{a_c}\left(\mathrm{E_c^{GGA}} - \mathrm{E_c^{LDA}}\right)$$

où les trois paramètres sont fixés respectivement à $\mathrm{a_0} = 0.20$, $\mathrm{a_x} = 0.72$ et $\mathrm{a_c} = 0.81$. Ces trois paramètres ont été établis par Becke et sont utilisés ainsi dans les calculs. Becke les a lui-même ajustés à partir des paramètres analogues d'une autre fonctionnelle hybride, la B3PW91 pour le calcul des énergies d'atomisation, les potentiels d'ionisation, les affinités aux protons et les énergies atomiques totales.

4.3.3. Fonctionnelles hybrides de type PBE

Dans les fonctionnelles PBE (Perdew, Burke et Ernzerhof), les parties d'échange et de corrélation sont décrites par les équations suivantes :

La partie « échange »

$$E_x^{PBE}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \frac{E_x[2\rho_\uparrow] + E_x[2\rho_\downarrow]}{2}$$

$$E_x^{PBE}[\rho\,] = \int \rho \epsilon^{unif}(\rho) F_x(s) dr$$

avec $F_x^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1+\frac{\mu}{\kappa}s^2}$

La partie « corrélation »

$$E_c^{PBE}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int \rho\left[\epsilon_c^{unif}(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)\right]dr$$

avec $$H(r_s, \zeta, t) = \gamma\phi^3 ln\left(1 + \frac{\beta}{\gamma}\frac{t^3+At^4}{1+At^2+A^2t^4}\right)$$

Les valeurs des paramètres dans les équations précédentes dépendent de la propriété physique qu'on veut obtenir. Le tableau qui suit donne quelques valeurs de ces paramètres :

Paramètre	Recherche du sens physique		Ajustés avec des données empiriques	
	Pour restaurer le gradient d'échange de 2ème ordre	Problème de self-interacation dans H	Energie d'échange dans les atomes	Données atomiques et moléculaires
μ	10/81	0.276	0.21951	0.23214
κ	0.804	0.804	1.245	0.91954
β	0.046	$3\mu/\pi^2$	0.066725	0.089809

4.3.4. Les fonctionnelles hybrides PBE0 et HSE

La fonctionnelle PBE0 est un mélange de l'énergie d'échange PBE et l'énergie d'change de Hartree-Fock dans des packages en proportion de 3 à 1, en utilisant pour « solution » de mélange l'énergie de corrélation PBE complète :

$$\boldsymbol{E_{xc}^{PBE0} = \frac{1}{4}E_x^{HF} + \frac{3}{4}E_x^{PBE} + E_c^{PBE}}$$

où $\boldsymbol{E_x^{HF}}$ est la fonctionnelle d'échange exacte de Hartree-Fock, $\boldsymbol{E_x^{PBE}}$ la fonctionnelle d'échange PBE et $\boldsymbol{E_c^{PBE}}$ la fonctionnelle de corrélation PBE.

Il existe une autre fonctionnelle hybride d'échange-corrélation notée HSE (Heyd-Scuseria-Ernzerhof) qui utilise une fonction d'erreur sur le potentielle de Coulomb pour

calculer la portion d'échange sur l'énergie afin d'améliorer le rendement de calcul, surtout pour les systèmes métalliques :

$$E_{xc}^{\omega PBEh} = \alpha E_x^{HF,SR} + (1-\alpha)E_x^{PBE,SR} + E_x^{PBE,LR} + E_c^{PBE}$$

où α est un paramètre de mixage et ω un paramètre d'ajustage pour contrôler les interactions de courte portée (SR: short range). Il va donc de soi que l'énergie d'échange est fonction de ω ce qui veut dire que dans l'équation qui précède on devrait écrire $E_x(\omega)$, ce qu'on n'a pas voulu faire pour alléger l'écriture. Les valeurs standards sont $\alpha = \frac{1}{4}$ et $\omega = 0.25$ pour la fonctionnelle hybride généralement notée HSE06. La fonctionnelle d'échange-corrélation HSE dégénère en une fonctionnelle hybride HSE0 pour $\omega = 0$ La fonctionnelle $\mathrm{E_x^{HF,SR}}(\omega)$ est la fonctionnelle exacte de Hartree-Fock pour les interactions courtes. Les fonctionnelles $\mathrm{E_x^{PBE,SR}}(\omega)$ et $\mathrm{E_x^{PBE,LR}}(\omega)$ sont des composantes courte portée (SR : short range) et longue postée (LR : long range) de la fonctionnelle d'échange PBE ; et la $\mathrm{E_x^{PBE}}(\omega)$ est la fonctionnelle PBE de corrélation.

4.3.5. Fonctionnelles Meta-hybrides à la GGA

La série des fonctionnelles hybrides M06 est un ensemble de 4 fonctionnelles méta-hybrides méta-GGA et meta-GGA. Elles sont construites à partir des paramètres ajustés sur des données empiriques. Cette famille de fonctionnelles inclut les M06-L, M06, M06-2X et M06-HF, avec une certaine quantité d'échange dans chacune. La M06-L est 100% locale sans aucun échange de type HF, par conséquent ne peut pas être considéré comme hybride. La M06 est à 27% $\mathrm{E_x^{HF}}$, M06-2X 54% et M06-HF 100%.

Les avantages et utilités des fonctionnelles méta-hybrides sont :

- M06-L: Rapide. Bon pour les métaux de transition, composés inorganiques et organométalliques ;
- M06: Bon pour la groupes principaux. Les composés organometalliques, le calculs des propriétés cinétiques et pour des liaisons non-covalentes ;

- M06-2X: Groupes principaux. Propriétés cinétiques.
- M06-HF: Pour le transfert de charge. Systèmes où les self-interactions deviennent « pathologiques ».

4.4. Conclusion sur les méthodes DFT

Les méthodes DFT ont connu un succès foudroyant. On estime généralement que leur qualité équivaut à MP2, pour un coût un peu supérieur à HF. En particulier, la méthode B3LYP s'est avérée très efficace pour un grand nombre de systèmes organiques et inorganiques.

Toutes ces méthodes DFT basées sur une fonctionnelle hybride souffrent cependant d'un certain nombre de faiblesses par rapport aux méthodes HF et « post HF » :

i) On sait – du moins en théorie – ce qu'il faut faire pour tendre vers l'énergie exacte en HF-SCF-CI : augmenter la base et le nombre de configurations pour améliorer la fonction d'onde, puisqu'on opère avec un hamiltonien exact. Il n'en est pas de même avec les méthodes DFT limitées par l'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Si les performances augmentent (généralement, mais pas toujours) avec la taille de la base, leur limite est atteinte plus rapidement qu'avec les méthodes HF-CI.
ii) L'énergie « absolue » n'a plus, en DFT, le caractère de critère qu'elle a avec les méthodes variationnelles classiques, toujours en raison de l'approximation sur la fonctionnelle E_{XC} et, pour les méthodes hybrides, le choix des paramètres empiriques. Cette énergie « absolue » peut varier dans de très larges limites selon la fonctionnelle utilisée. Ainsi, l'énergie de H peut-elle même être inférieure à sa valeur exacte de -0.5 ua.
iii) Le fait que des paramètres empiriques soient ajustés en fonction d'une grandeur physique particulière ne garantit pas des performances équivalentes lors du calcul

d'autres grandeurs. Le vaste choix des fonctionnelles avec les possibilités de panachage qui sont offertes par les programmes comme *Gaussian* peuvent désorienter l'utilisateur. Si B3LYP est rarement totalement décevante, il faut souvent se reporter à la littérature ou se résoudre à des tâtonnements pour déterminer le meilleur choix dans un type de problème donné.

iv) Les systèmes non monodéterminantaux sont mal traités par la DFT bien que la corrélation soit censée être prise en compte, toujours en raison des approximations sur la fonctionnelle et parce que la fonction d'essai est un unique déterminant provenant d'un calcul HF. La solution UHF avec guess=mix (brisure de symétrie) est cependant toujours envisageable, par exemple pour le calcul des biradicaux, avec les mêmes risques qu'en HF.

REFERENCES

[1] Levine I.N. Quantum Chemistry, 7th Edition, 2013.

[2] Jensen, F. ; "*Introduction to Computational Chemistry*", John Wiley & Sons: Chichester, 1999.

[3] Szabo, A., Ostlung, N.A.; "*Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*", McGraw-Hill: New York, 1989.

[4] Lowe J.; "*Quantum Chemistry*", Academic Press Inc.: New York, 1978.

[5] McQuarrie D.A., Simon J.A. ; « *Physical Chemistry : A Molecular Approach*", University Science Books: Sausalito, 1997.