

COURS DE CHIMIE THEORIQUE

M1

N.KOMIHA

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Présentation du cours

- La chimie théorique a un rôle de prédiction, d'explication et de rationalisation (modélisation) de la chimie.
- Ce cours se fera en une vingtaine d'heures et présentera
 - Les méthodes de résolution de la chimie quantique
 - Les fonctions d'onde moléculaires
 - Etats fondamental et excités (Interaction de configurations)

cours de chimie théorique.
N.Komiha

CHAPITRE I-METHODES DE RESOLUTIONS DE LA CHIMIE THEORIQUE :

- Une résolution exacte de l'équation de Schrödinger n'est possible que dans les cas les plus simples (particule libre, atome d'hydrogène, etc.).
- La plupart des problèmes de la chimie quantique sont résolus à l'aide de méthodes approchées.
- Les plus importantes méthodes sont les méthodes de variations et de perturbations.

cours de chimie théorique.
N.Komiha

1-Méthode de Variations :

- Elle est fondée sur le théorème suivant :
- Si H est l'hamiltonien du système et E_1 la plus faible valeur propre (c.à.d. l'énergie de l'état fondamental),
- alors pour toute fonction normalisée Ψ on a :
- $\langle E \rangle = \int \Psi^* H \Psi d\tau \geq E_1$
- Démonstration :
- La fonction Ψ peut être développée suivant la base des fonctions propres de l'hamiltonien :
- $\Psi = \sum_i c_i \Psi_i$ avec $H\Psi_i = E_i \Psi_i$

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Considérons maintenant l'intégrale :

- $\int \Psi^*(H-E_1)\Psi d\tau = \sum_i \sum_j c_i^* c_j \int \Psi_i^* (H-E_1) \Psi_j d\tau$
- $= \sum_i \sum_j c_i^* c_j (E_j - E_1) \int \Psi_i^* \Psi_j d\tau$
- $= \sum_i |c_i|^2 (E_i - E_1)$
- $|c_i|^2$ étant toujours positif ou nul et E_1 étant par hypothèse la plus faible valeur propre ($E_1 \leq E_i \forall i$) :
- $\int \Psi_i^* (H-E_1) \Psi_j d\tau \geq 0$
- Et donc $\langle E \rangle \geq E_1$

cours de chimie théorique.
N.Komiha

La fonction d'onde approchée ψ est dite fonction d'essai .

- Plus cette fonction d'essai est proche de la fonction exacte, plus l'énergie obtenue à l'aide de cette fonction est proche de la valeur réelle.
- Pour que la fonction soit plus 'souple' , on y introduit plusieurs paramètres variables c_1, c_2, \dots, c_n .
- Les valeurs de ces paramètres sont trouvés en minimisant l'énergie :

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial c_1} = 0; \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial c_2} = 0, \dots, \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial c_n} = 0$$

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Méthode variationnelle de RITZ :

- La fonction d'essai ψ est exprimée sous forme d'une combinaison linéaire de fonctions approchées :

$$\Psi = \sum_{i=1}^n c_i \Psi_i$$

- c_1, c_2, \dots, c_n étant des paramètres à faire varier .
- En substituant ψ dans l'expression de $\langle E \rangle$ et en considérant que ψ est normée , on obtient :

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_i \sum_j c_i^* c_j \int \varphi_i^* H \varphi_j d\tau}{\sum_i \sum_j c_i^* c_j \int \varphi_i^* \varphi_j d\tau}$$

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_i \sum_j c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_i \sum_j c_i^* c_j S_{ij}}$$

- Avec $H_{ij} = \int \varphi_i^* H \varphi_j d\tau$ élément de matrice de l'hamiltonien.
- Et $S_{ij} = \int \varphi_i^* \varphi_j d\tau$ élément de la matrice de recouvrement .
- La valeur minimale de l'énergie $\langle E \rangle$ est obtenue en écrivant les conditions de nullité des dérivées :

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial c_1} = 0; \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial c_2} = 0, \dots, \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial c_n} = 0$$

- Or $\langle E \rangle = U/V$

cours de chimie théorique.
N.Komiha

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial c_k} = \frac{UV - VU}{V^2} = 0$$

i

- Et donc: $\frac{U'}{V} = \frac{U}{V} = \langle E \rangle$
- $\sum_i c_i (H_{ik} - \langle E \rangle S_{ik}) = 0$
- Ce système d'équations linéaires et homogènes n'a de solutions non triviales que si le déterminant associé est nul :
- $|H_{ik} - \langle E \rangle S_{ik}| = 0$
- Ce déterminant est dit séculaire, il possède n racines E_1, E_2, \dots, E_n .
- La plus petite valeur correspond à l'énergie de l'état fondamental.
- Les autres valeurs correspondent aux états excités.
- Si on remplace E_1 par sa valeur dans le système d'équations, on détermine les coefficients de la fonction d'onde de l'état fondamental
- Les fonctions d'ondes des autres états sont déterminés de la même manière.

2-Théorie des perturbations :

- On considère que l'hamiltonien est la somme de 2 termes:
- Un terme H_0 d'ordre zéro
- et un terme de perturbation P(généralement moins important que H_0),
- Les valeurs propres E_n° et les fonctions propres correspondantes Ψ_n° de H_0 sont supposées connues:
- $H_0 \Psi_n^\circ = E_n^\circ \Psi_n^\circ$ (1)
- Le problème est alors de déterminer, partir des solutions de H_0 , les valeurs propres E_n et les fonctions propres correspondantes Ψ_n de H:
- $H \Psi_n = E_n \Psi_n$ (2)

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Méthode de Rayleigh-Schrödinger:

- On pose : $H=H_0 + \lambda P$ (3) avec λ petit
- On développe en série de λ les valeurs propres et fonctions propres correspondantes E_n, Ψ_n :
- $E_n=E_n^0+\lambda E_n^1+\lambda^2 E_n^2+\dots$ (4)
- $\Psi_n= \Psi_n^0+\lambda \Psi_n^1+\lambda^2 \Psi_n^2+\dots$ (5)
- On suppose tout d'abord, que tous les états Ψ_n sont non dégénérés.
- En reportant (4) et (5) dans (2) , on a :
- $(H_0 + \lambda P) (\Psi_n^0+\lambda \Psi_n^1+\lambda^2 \Psi_n^2+\dots)=(E_n^0+\lambda E_n^1+\lambda^2 E_n^2+\dots)(\Psi_n^0+\lambda \Psi_n^1+\lambda^2 \Psi_n^2+\dots)$ (6)

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Cette équation est satisfaite si les termes de même puissance de λ sont égaux dans les deux membres:

- $H_0 \Psi_n^0 = E_n^0 \Psi_n^0$
- $H_0 \Psi_n^1 + P\Psi_n^0 = E_n^0 \Psi_n^1 + E_n^1 \Psi_n^0$
- $H_0 \Psi_n^2 + P\Psi_n^1 = E_n^0 \Psi_n^2 + E_n^1 \Psi_n^1 + E_n^2 \Psi_n^0$ (7)
-
- $H_0 \Psi_n^k + P\Psi_n^{k-1} = E_n^0 \Psi_n^k + E_n^1 \Psi_n^{k-1} + E_n^2 \Psi_n^{k-2} + \dots + E_n^k \Psi_n^0$
- On suppose que les états propres de H_0 sont normalisés et orthogonaux à tous les états des différents ordres de perturbations :
- $\langle \Psi_n^0 | \Psi_n^0 \rangle = 1$; $\langle \Psi_n^i | \Psi_n^i \rangle = 1$; $\langle \Psi_n^0 | \Psi_n^i \rangle = 0 \forall i$ (8)

cours de chimie théorique.
N.Komiha

En multipliant à gauche par Ψ_n^{0*} chacune des équations précédentes et en intégrant, il vient que :

- $E_n^0 = \langle \Psi_n^0 | H_0 | \Psi_n^0 \rangle$ énergie non perturbée
- $E_n^1 = \langle \Psi_n^0 | P | \Psi_n^0 \rangle$ énergie de perturbation à l'ordre 1
-
- $E_n^2 = \langle \Psi_n^0 | P | \Psi_n^1 \rangle$ énergie de perturbation à l'ordre 2
-
- ...
- $E_n^k = \langle \Psi_n^0 | P | \Psi_n^{k-1} \rangle$ énergie de perturbation à l'ordre k
-
- On voit que la correction à l'ordre k pour l'énergie s'obtient par la simple connaissance de la correction à l'ordre k-1 de la fonction d'onde.

cours de chimie théorique.
N.Komiha

En sommant la série (4), l'énergie vraie s'écrit :

$$\begin{aligned}
 & \bullet E_n = E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots \\
 & \bullet = E_n^0 + \lambda \langle \Psi_n^0 | P | \Psi_n^0 \rangle + \lambda^2 \langle \Psi_n^0 | P | \Psi_n^1 \rangle + \dots \\
 & \bullet = E_n^0 + \lambda \langle \Psi_n^0 | P [| \Psi_n^0 \rangle + \lambda | \Psi_n^1 \rangle + \lambda^2 | \Psi_n^2 \rangle + \dots] \\
 & \bullet = E_n^0 + \lambda \langle \Psi_n^0 | P | \Psi_n \rangle
 \end{aligned}
 \tag{10}$$

- En incluant le paramètre λ dans P , on a :
- $E_n = E_n^0 + \langle \Psi_n^0 | P | \Psi_n \rangle = \langle \Psi_n^0 | H | \Psi_n \rangle$
- C'est une expression purement formelle car l'état vrai Ψ_n n'est pas connu.

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Détermination de la fonction d'onde à l'ordre k :

- Multiplions à gauche par Ψ_m^{0*} chacune des équations de (7) et intégrons :
- $\langle \Psi_m^0 | H_0 | \Psi_n^k \rangle + \langle \Psi_m^0 | P | \Psi_n^{k-1} \rangle =$
- $E_n^0 \langle \Psi_m^0 | \Psi_n^k \rangle + E_n^1 \langle \Psi_m^0 | \Psi_n^{k-1} \rangle + \dots + E_n^{k-1} \langle \Psi_m^0 | \Psi_n^1 \rangle$
- Car $E_n^k \langle \Psi_m^0 | \Psi_n^0 \rangle = 0$ du fait que Ψ_m^0 et Ψ_n^0 sont orthogonaux .
- On note que :
- $\langle \Psi_m^0 | H_0 | \Psi_n^k \rangle = E_m^0 \langle \Psi_m^0 | \Psi_n^k \rangle$ ce qui entraîne que :
- $\langle \Psi_m^0 | \Psi_n^k \rangle = 1 / (E_n^0 - E_m^0) [\langle \Psi_m^0 | P | \Psi_n^{k-1} \rangle - E_n^1 \langle \Psi_m^0 | \Psi_n^{k-1} \rangle + \dots + E_n^{k-1} \langle \Psi_m^0 | \Psi_n^1 \rangle]$ (12)

Or on peut écrire que :

$$\Psi_n^k = \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq n}}^{\infty} C_m |\Psi_m^0\rangle$$

- Avec :

$$C_m = \langle \Psi_m^0 | \Psi_n^k \rangle$$

- $m \neq n$ par hypothèse car :

$$\langle \Psi_m^0 | \Psi_n^k \rangle = 0$$

- $\forall k$, ce qui donne avec l'équation (12), l'état perturbé d'ordre k :
- $\Psi_n^k = \sum_{m \neq n} \{ 1 / (E_n^0 - E_m^0) [\langle \Psi_m^0 | P | \Psi_n^{k-1} \rangle \Psi_m^0 - E_n^1 \langle \Psi_m^0 | \Psi_n^{k-1} \rangle \Psi_m^0 + \dots + E_n^{k-1} \langle \Psi_m^0 | \Psi_n^1 \rangle \Psi_m^0] \}$ (13)

Application à l'ordre 1 :

- L'équation (10) donne :
- $E_n = E_n^0 + \lambda \langle \Psi_n^0 | P | \Psi_n^0 \rangle$ (14)
- Et l'équation (13) conduit à :

- $$\Psi_n^1 = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Psi_m^0 | P | \Psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} \Psi_m^0$$
 (15)

- Et donc :

- $$\Psi_n^1 = \Psi_n^0 + \lambda \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Psi_m^0 | P | \Psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} \Psi_m^0$$
 (16)

Application à l'ordre 2 :

- L'équation (10) donne :
- $E_n^2 = \langle \Psi_n^0 | P | \Psi_n^1 \rangle$
- Soit en tenant compte de (15):

$$E_n^2 = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Psi_n^0 | P | \Psi_m^0 \rangle \langle \Psi_m^0 | P | \Psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0}$$

- Et donc :

$$E_n = E_n^0 + \lambda \langle \Psi_n^0 | P | \Psi_n^0 \rangle + \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Psi_n^0 | P | \Psi_m^0 \rangle \langle \Psi_m^0 | P | \Psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0}$$

cours de chimie théorique.
N.Komiha

La fonction d'onde à l'ordre 2 est :

$$\Psi_n^2 = \sum_{m \neq n} \frac{1}{E_n^0 - E_m^0} [\langle \Psi_m^0 | P | \Psi_n^1 \rangle \langle \Psi_m^0 | \Psi_m^0 \rangle - E_n^1 \langle \Psi_n^0 | \Psi_n^1 \rangle \langle \Psi_m^0 | \Psi_m^0 \rangle]$$

- En remplaçant Ψ_n^1 par sa valeur on obtient :

$$\Psi_n^2 = \sum_{m \neq n} \left[\sum_{k \neq n} \frac{\langle \Psi_m^0 | P | \Psi_k^0 \rangle \langle \Psi_k^0 | P | \Psi_n^1 \rangle \langle \Psi_m^0 | \Psi_m^0 \rangle}{(E_n^0 - E_m^0)(E_n^0 - E_k^0)} - \sum_{k \neq n} \frac{\langle \Psi_m^0 | P | \Psi_k^0 \rangle \langle \Psi_m^0 | P | \Psi_n^1 \rangle}{(E_n^0 - E_m^0)^2} \right] \langle \Psi_m^0 | \Psi_m^0 \rangle$$

- Et donc:

$$\Psi_n^2 = \Psi_n^0 + \lambda \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Psi_m^0 | P | \Psi_n^0 \rangle}{(E_n^0 - E_m^0)} \Psi_m^0 + \lambda^2 \sum_{m \neq n} [\dots] \Psi_m^0$$

Chapitre II-Fonctions d'onde moléculaires Spin-orbitales et déterminants de Slater

- Dans la théorie des orbitales moléculaires(OM),la fonction d'onde totale est obtenue à partir des fonctions décrivant les électrons individuellement dans le champ crée par les autres électrons et par les noyaux .
- L'orbitale moléculaire est une fonction monoélectronique incluant une composante spatiale et une composante de spin(spin-orbitale):
- $\Psi(r_i, \sigma_i) = \varphi(r_i) \sigma_i$
- Chaque orbitale moléculaire est caractérisée par sa propre énergie e_i . Les électrons de la molécule sont distribués sur les OM (occupant doublement les plus basses dans le cas de l'état fondamental).
- La fonction d'onde totale du système est un déterminant de Slater construit sur ces OM.

cours de chimie théorique.
N.Komiha

a- La fonction d'onde utilisée est donc un déterminant de Slater (somme anti-symétrisée de tous les produits possibles d'OM)

- $\Psi(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p \varepsilon_p P_p \varphi_1(1)\varphi_2(2)\dots\varphi_N(N)$
- où P_p est un opérateur qui réalise la permutation de 2 électrons, ε_p un facteur qui vaut +1 ou -1 selon que la permutation est paire ou impaire et où la sommation est étendue à toutes les permutations possibles.

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Ce déterminant s'écrit aussi :

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

- Une fonction de cette forme tient compte des propriétés fondamentales d'un système d'électrons : indiscernabilité et anti-symétrie.
- C'est la représentation la plus simple du principe de Pauli : le déterminant s'annule si deux lignes sont identiques c.à.d. si 2 électrons sont décrits par la même spin orbitale et jouent le même rôle.
- Ce déterminant peut être noté :
- $\Psi = |\varphi_1(1)\varphi_2(2)\dots\varphi_N(N)|$

cours de chimie théorique.
N.Komiha

- Rappelons que dans l'approximation B-O l'hamiltonien s'écrit:

$$H_E = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{v=1}^n \Delta v + V_{NE} + V_{EE} + V_{NN}$$

- V_{NN} est un terme constant représentant la répulsion mutuelle des noyaux pour la géométrie considérée, nous le noterons H_0 dans la suite du cours.
- La somme des deux premiers termes de cette expression est habituellement appelée hamiltonien monoélectronique (énergie cinétique et attraction par les noyaux des électrons), noté $\sum_v H(v)$, dans la suite du cours.
- V_{EE} est un terme biélectronique (répulsion entre électrons), noté $\sum_{v < \mu} H(\mu, v)$.
- On peut donc écrire que $H_E = H_0 + \sum_v H(v) + \sum_{v < \mu} H(\mu, v)$

cours de chimie théorique.
N.Komiha

C-Calcul de l'énergie d'un déterminant de Slater

- L'énergie s'exprime de la manière suivante:

$$E = H_0 + \int \Psi^* \sum_v H(v) \Psi d\tau + \int \Psi^* \sum_{v < \mu} H(\mu, v) \Psi d\tau$$

- la constante H_0 n'intervient pas dans la résolution de l'équation électronique mais on n'oubliera pas l'existence de ce terme lors de calculs de grandeurs énergétiques font intervenir un changement de géométrie (ex: énergie de dissociation).

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Il faut donc calculer un certain nombre d'intégrales portant sur les spin-orbitales ϕ_i :

- $\int \phi_i^* O \phi_i d\tau$
où O désigne un des types d'opérateurs contenus dans l'hamiltonien (constant, mono-électronique ou bi-électronique).
- La spin-orbitale ϕ se décompose en une fonction d'espace et une fonction de spin de forme $\alpha(\sigma)$ ou $\beta(\sigma)$ selon que le spin de l'électron considéré est $+1/2$ ou $-1/2$:
- $\phi_i = \phi_i \alpha$ ou $\phi_i = \phi_i \beta$.
- Les fonctions de spin α et β sont elles-mêmes orthogonales:

$$\int \alpha^* \alpha d\sigma = \int \beta^* \beta d\sigma = 1 \text{ et } \int \alpha^* \beta d\sigma = \int \beta^* \alpha d\sigma = 0$$

- L'orthogonalité de 2 spin-orbitales peut résulter de l'orthogonalité des fonctions de spin, de celles des fonctions d'espace ou des deux à la fois.

En principe, pour calculer une intégrale telle $\int \Psi^* O \Psi d\tau$, on doit combiner chacune des permutations contenues dans Ψ^* avec chacune des permutations de Ψ

$$\int \Psi^* O \Psi d\tau = \int \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p \varepsilon_p P_p \phi_1^*(1) \phi_2^*(2) \dots \phi_N^*(N) O \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p \varepsilon_p P_p \phi_1(1) \phi_2(2) \dots \phi_N(N) d\tau.$$

- Il existe, toutefois, une simplification
- pour les opérateurs O qui agissent symétriquement sur un ensemble d'électrons,
- comme c'est le cas de l'opérateur $\sum_v H(v)$ qui est somme d'opérateurs mono-électroniques agissant de la même façon sur chaque électron,
- ou de l'opérateur $\sum_{\mu < \nu} H(\mu, \nu)$ qui est somme d'opérateurs bi-électroniques agissant de la même façon sur chaque paire d'électrons et de l'opérateur unité.

- On peut réduire le déterminant Ψ^* à sa diagonale principale à condition de supprimer les deux facteurs $1/\sqrt{N!}$:

- $\int \Psi^* O \Psi d\tau = \int \varphi_1^*(1)\varphi_2^*(2).. \varphi_N^*(N)$

$$O \sum_p \varepsilon_p P_p \varphi_1(1)\varphi_2(2).. \varphi_N(N) d\tau.$$

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Comme il y a $N!$ permutations dans Ψ^* , on peut montrer, en effet, que chaque terme se trouve répété $N!$ fois après intégration.

- i) Cas de l'opérateur unité (ou d'un opérateur scalaire)

- $\int \Psi^* \Psi d\tau = \int \varphi_1^*(1)\varphi_2^*(2).. \varphi_N^*(N) \times$
 $\sum_p \varepsilon_p P_p \varphi_1(1)\varphi_2(2).. \varphi_N(N) d\tau.$

- Le seul terme non nul est:

$$\int \varphi_1^*(1)\varphi_1(1) d\tau. \int \varphi_2^*(2) \times \varphi_2(1) d\tau.. \int \varphi_N^*(N) \varphi_N d\tau = 1.$$

- ii) Cas d'un opérateur somme d'opérateurs mono-électroniques

- Une telle intégrale s'écrit :

- $\int \Psi^* \sum_{\nu=1}^N H(\nu) \Psi d\tau = \int \varphi_1^*(1)\varphi_2^*(2).. \varphi_N^*(N) \sum_{\nu=1}^N H(\nu)$
 $\sum_p \varepsilon_p P_p \varphi_1(1)\varphi_2(2).. \varphi_N(N) d\tau.$

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Calculons le terme particulier :

$$\int \Psi^* H(\nu) \Psi \, d\tau = \int \varphi_1^*(1)\varphi_2^*(2)\dots\varphi_i^*(\nu)\dots\varphi_N^*(N) H(\nu) \varphi_1(1)\varphi_2(2)\dots\varphi_i(\nu)\dots\varphi_N(N) \, d\tau,$$

- où $\varphi_i(\nu)$ désigne l'orbitale affectée à l'électron ν dans la diagonale de Ψ .
- La seule permutation donnant un résultat non nul est l'identité :

$$\int \varphi_1^*(1)\varphi_2^*(2)\dots\varphi_i^*(\nu)\dots\varphi_N^*(N) H(\nu) \varphi_1(1)\varphi_2(2)\dots\varphi_i(\nu)\dots\varphi_N(N) \, d\tau$$

- = $\int \varphi_1^*(1)\varphi_1(1) \, d\tau_1 \times \int \varphi_2^*(2)\varphi_2(2) \, d\tau_2 \dots \int \varphi_i^*(\nu)H(\nu)\varphi_i(\nu) \, d\tau_\nu \dots \int \varphi_N^*(N)\varphi_N(N) \, d\tau_N = \int \varphi_i^*(\nu)H(\nu)\varphi_i(\nu) \, d\tau_\nu$
- puisque les orbitales sont normées à l'unité .
- Si l'on pose :
 $I_i = \int \varphi_i^*(\nu)H(\nu)\varphi_i(\nu) \, d\tau_\nu$
- = $\int \varphi_i^*(\nu)H(\nu)\varphi_i(\nu) \, d\tau_\nu$ où l'indice i se rapporte à la fonction et non l'électron.

On a donc :

$$\int \Psi^* \sum_{\nu=1}^N H(\nu) \Psi \, d\tau = \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^*(\nu)H(\nu)\varphi_i(\nu) \, d\tau_\nu = \sum_{i=1}^N I_i$$

- On remarque que la sommation contenue dans l'intégrale initiale se trouve transformée en une sommation sur les indices i des spin-orbitales.

iii) Cas d'un opérateur somme d'opérateurs bi-électroniques:

- Une telle intégrale s'écrit :

$$\int \Psi^* \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu \neq \mu} H(\mu, \nu) \Psi \, d\tau$$

- Calculons le terme particulier:

$$\int \varphi_1^*(1) \varphi_2^*(2) \dots \varphi_j^*(\nu) \cdot \varphi_j^*(\mu) \cdot \varphi_N^*(N) H(\mu, \nu) \sum_p \varepsilon_p P_p \varphi_1(1) \varphi_2(2) \dots \varphi_i(\nu) \dots \varphi_N(N) \, d\tau,$$

- L'opérateur $H(\mu, \nu)$ ne concerne que les électrons μ et ν donc:

$$\int \varphi_1^*(1) \varphi_1(1) \, d\tau_1 \times \int \varphi_2^*(2) \varphi_2(2) \, d\tau_2 \dots \int \varphi_N^*(N) \varphi_N(N) \, d\tau_N \cdot \int \varphi_i^*(\nu) \varphi_j^*(\mu) \cdot H(\mu, \nu) [\varphi_i(\nu) \varphi_j(\mu) - \varphi_i(\mu) \varphi_j(\nu)] \, d\tau_\mu \, d\tau_\nu.$$

Lors de l'intégration sur les coordonnées de spin des électrons μ et ν , deux cas peuvent se présenter :

- si dans la diagonale de Ψ les électrons μ et ν ont même spin, les deux termes donnent une contribution non nulle,

- mais si les spins de φ_i et φ_j sont différents, il ne subsiste que le premier terme car en permutant les électrons μ et ν on a :

$$\int \varphi_i^*(\nu) \varphi_i^*(\mu) \cdot H(\mu, \nu) \varphi_i(\mu) \varphi_i(\nu) \, d\tau_\mu \, d\tau_\nu - \int \varphi_i^*(\nu) \varphi_j^*(\mu) \cdot H(\mu, \nu) \varphi_i(\mu) \varphi_j(\nu) \, d\tau_\mu \, d\tau_\nu - \int \alpha^*(\sigma_\mu) \beta(\sigma_\mu) d\sigma_\mu \int \beta^*(\sigma_\nu) \alpha^*(\sigma_\nu) \, d\sigma_\nu = 0.$$

- Si l'on pose :

$$\int \varphi_i^*(\nu) \varphi_j^*(\mu) \cdot H(\mu, \nu) \varphi_i(\nu) \varphi_j(\mu) \, d\tau_\mu \, d\tau_\nu = J_{ij}$$

$$\int \varphi_i^*(\nu) \varphi_i^*(\mu) \cdot H(\mu, \nu) \cdot \varphi_i(\mu) \varphi_j(\nu) \, d\tau_\mu \, d\tau_\nu = K_{ij}$$

où les indices i et j réfèrent aux spin-orbitales.

- La contribution de l'opérateur $H(\mu, \nu)$ sera : $J_{ij} - K_{ij}$ ou bien J_{ij} selon que les électrons μ et ν ont ou pas le même spin dans la diagonale principale de Ψ .

Convenons d'affecter d'un indice i impair les spin-orbitales φ ayant une fonction de spin α et d'un indice j pair les spin-orbitales φ ayant une fonction de spin β .

- On obtient donc:

$$\int \Psi^* \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu=\mu}^N H(\mu, \nu) \Psi \, d\tau = \sum_{i < j}^N J_{ij} - \sum_{i < j \text{ impair}}^N K_{ij} - \sum_{i < j \text{ pair}}^N K_{ij}$$

où les sommations portent maintenant sur les indices des spin-orbitales.

- iiii) Expression de l'énergie totale :

- En résumé, l'énergie totale E d'un système de N électrons représenté par un déterminant de Slater est :

$$E = \sum_i^N h_i + \sum_{i < j}^N J_{ij} - \sum_{i < j \text{ impair}}^N K_{ij} - \sum_{i < j \text{ pair}}^N K_{ij} + H_0$$

- ou: $E = \sum_i^N h_i + 1/2 (\sum_{ij}^N J_{ij} - \sum_{i,j \text{ de même parité}}^N K_{ij}) + H_0$

Dans cette expression, toutes les sommations portent sur les indices des spin-orbitales figurant dans le déterminant de Slater.

- Les termes h_i représentent l'énergie cinétique et l'énergie d'attraction par les noyaux d'un électron v décrit par la spin-orbitale φ_i .
- Les termes J_{ij} représentent l'énergie de répulsion électrostatique de deux électrons μ et ν répartie dans tout l'espace avec des densités $\varphi_i^* \varphi_i$ et $\varphi_j^* \varphi_j$, ils sont appelés intégrales coulombiennes.
- Les termes K_{ij} , appelés intégrales d'échanges, n'ont pas d'interprétation physique classique, ils n'existent qu'entre électrons de même spin.
- J_{ij} représentent des forces répulsives et K_{ij} , affectées du signe moins, des forces attractives.

Energie d'un système à couches complètes:

- Considérons un système contenant un nombre pair d'électrons:
 $N=2n$, n électrons de spin α et n électrons de spin β :

- $\varphi_1 = \phi_1 \alpha = \phi_1$

$$\varphi_2 = \phi_1 \beta = \bar{\phi}_1$$

$$\varphi_3 = \phi_{11} \alpha = \phi_{11}$$

$$\varphi_4 = \phi_{11} \beta = \bar{\phi}_{11}$$

$$\dots$$

$$\varphi_N = \phi_n \beta = \bar{\phi}_n$$

cours de chimie théorique.
 N.Komiha

On peut donc écrire ,après intégration des coordonnées

de spin ,que : $l_1 = l_2 = l_1$; $l_3 = l_4 = l_{11}$ etc ...

$J_{12} = J_{11}$; $J_{23} = J_{11}$; $J_{34} = J_{11}$ etc ...

- L' énergie totale s'écrit donc :

$$E = \sum_{i=1}^n 2l_i + \sum_{i=1}^n J_{ii} - \sum_{i < j} (4 J_{ij} - 2 K_{ij}) + H_0$$

- où i se rapporte cette fois à l'indice des orbitales d'espace ϕ_i :
- le premier terme est l'Ec+Eattraction nucléaire d'un système d'orbitales ϕ_i doublement occupées;
- le deuxième terme est la répulsion coulombienne entre 2 électrons occupant la même orbitale ϕ_i ;
- $4 J_{ij}$ est la répulsion coulombienne entre 2 électrons occupant ϕ_i et deux électrons occupant ϕ_j ;
- $2 K_{ij}$ est un terme d'échange.
- Un tel système porte le nom d'un système à couches complètes ou fermées (closed shells system).

Du fait que $J_{ii}=K_{ii}$ et $J_{ij}=J_{ji}$ et $K_{ij}=K_{ji}$,

- on écrit souvent l'énergie d'un système à couches complètes :
 - $E = \sum_{i=1}^n 2I_i + \sum_{i,j} (2J_{ij} - K_{ij}) + H_0$
 - Pour un système à couches incomplètes (open-shells system) comprenant $2n+1$ électrons dont $n+1$ de spin α et n électrons de spin β , l'énergie s'écrit :
 - $E = \sum_{i=1}^n 2I_i + I_{n+1} + \sum_{i,j} (2J_{ij} - K_{ij}) + \sum_i (2J_{i,n+1} - K_{i,n+1}) + H_0$
- le dernier électron de spin α est affecté à l'orbitale ϕ_{n+1} .

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Approximation LCAO-MO :

- Si on s'intéresse à un système moléculaire et non à un atome, on adopte l'approximation LCAO-MO
- $\phi_i = \sum_{p=1}^m c_{pi} \chi_p$
dont les coefficients sont déterminés par un processus variationnel:
- $I_i = \sum_{p=1}^m \sum_{q=1}^m c_{pi}^* c_{qi} \int \chi_p^*(v) H(v) \chi_q(v) d\tau_v$
- $J_{ij} = \sum_{p=1}^m \sum_{q=1}^m \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m c_{pi}^* c_{qi} c_{rj}^* c_{sj} \int \chi_p^*(\mu) \chi_r^*(v) H(\mu, v) \chi_q(\mu) \chi_s(v) d\tau_\mu d\tau_v$
- $K_{ij} = \sum_{p=1}^m \sum_{q=1}^m \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m c_{pi}^* c_{qi} c_{rj}^* c_{sj} \int \chi_p^*(\mu) \chi_r^*(v) H(\mu, v) \chi_q(v) \chi_s(\mu) d\tau_v d\tau_\mu$

cours de chimie théorique.
N.Komiha

ou alors :

$$\begin{aligned}
 I_i &= \sum_{p=1}^m \sum_{q=1}^m c_{pi}^* c_{qi} I_{pq}; \\
 J_{ij} &= \sum_{p=1}^m \sum_{q=1}^m \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m c_{pi}^* c_{qi} c_{rj}^* c_{sj} (pq;rs) \\
 K_{ij} &= \sum_{p=1}^m \sum_{q=1}^m \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m c_{pi}^* c_{qi} c_{rj}^* c_{sj} (ps;rq)
 \end{aligned}$$

- Avec :

$$I_{pq} = \int \chi_p^*(v) H(v) \chi_q(v) d\tau_v$$

- et :

$$(pq;rs) = \int \chi_p^*(\mu) \chi_r^*(v) H(\mu, v) \chi_q(\mu) \chi_s(v) d\tau_\mu d\tau_v$$

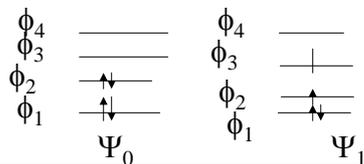
cours de chimie théorique.
N.Komiha

Chapitre III- ETATS EXCITES ET INTERACTION DE CONFIGURATIONS

cours de chimie théorique.
N.Komiha

1) Construction de fonctions d'onde moléculaire pour des états excités:

- La résolution des équations de H.F. fournit plus d'orbitales que nécessaire pour construire le déterminant de Slater de l'état fondamental.
- L'approximation LCAO-MO : $\phi_i = \sum_{p=1}^m c_{pi} \chi_p$ donne m orbitales ($m \geq n$),
- nous avons n orbitales occupées et m-n orbitales virtuelles :
- notation:



$$\Psi_0 = |\phi_1 \bar{\phi}_1 \phi_2 \bar{\phi}_2|$$

$$\Psi_1 = |\phi_1 \bar{\phi}_1 \phi_2 \phi_3|$$

La méthode de Hartree-Fock comporte des défauts:

- elle décrit imparfaitement la répulsion électronique,
- chaque électron évolue librement dans le champ des noyaux et le champ moyen des autres électrons, le mouvement d'un électron n'influe donc pas, comme il le devrait, sur la position instantanée d'un autre électron.
- Il manque l'énergie de corrélation électronique. En conséquence, la probabilité que 2 électrons soient proches est trop forte:

$$E_{\text{corrélation}} = (E_{\text{scf}} - E_{\text{exact}})$$

- les états électroniques ne peuvent pas toujours être décrits par un seul déterminant de Slater, ils ne sont pas toujours des états propres de S^2 et S_z .

2) Développement d'une fonction d'onde en série de configurations :

- Les fonctions d'onde décrivant correctement les états électroniques doivent être fonctions propres de l'hamiltonien exact H .
- Or les divers déterminants que l'on peut construire à partir des OM SCF ne satisfont pas cette condition.
- Les fonctions propres de H devront être trouvées en diagonalisant H dans la base formée par tous les déterminants possibles construits sur toutes les OM provenant des calculs SCF (interaction de configurations I.C.).
- Ces fonctions propres sont des combinaisons linéaires de déterminants (configurations).

cours de chimie théorique.
N.Komiha

- Les solutions exactes de l'équation de Schrödinger sont développables en séries infinies de déterminants de Slater Θ_K :
- $\Psi_\lambda = \sum_K d_{K\lambda} \Theta_K$
- Θ_K : configurations fondamentale et excitées obtenues par les différents arrangements des N électrons dans les différentes orbitales,
- $d_{K\lambda}$: coefficients numériques associés à chaque état λ .
- Dans la pratique la suite n'est pas infinies mais tronquée.
- Les coefficients $d_{K\lambda}$ sont déterminés par une méthode variationnelle qui minimise l'énergie.

L'expression de l'énergie moyenne est:

$$E_\lambda = \frac{\int \Psi_\lambda^* H \Psi_\lambda d\tau}{\int \Psi_\lambda^* \Psi_\lambda d\tau} = \frac{\sum_{K,L} d_{K\lambda}^* d_{L\lambda} H_{KL}}{\sum_{K,L} d_{K\lambda}^* d_{L\lambda} S_{KL}} = \frac{U}{V}$$

- Elle doit être minimum et donc :

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial d_{L\lambda}} = 0 = \frac{U V - V U}{V^2} = 0 \Rightarrow \frac{U}{V} = \frac{U'}{V'} = E_\lambda = \frac{\sum_L d_{K\lambda}^* H_{KL}}{\sum_L d_{K\lambda}^* S_{KL}}$$

- et donc nous obtenons le système d'équations suivant :

$$\sum_L d_{K\lambda}^* (H_{KL} - E_\lambda S_{KL}) = 0$$

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Pour obtenir des solutions non nulles pour ce système d'équations, nous devons avoir :

- **det | H_{KL} - E_λ S_{KL} | = 0 .**
- Les règles de Slater ,données ici,permettent de simplifier le calcul des intégrales H_{KL}:
- Les configurations correspondant à des états de spins orthogonaux n'interagissent pas entre elles (H ne contient pas de variables de spin),
- les configurations de symétries différentes n'interagissent pas entre elles (H est totalement symétrique),
- les mono-excitations n'interagissent pas directement avec la configuration fondamentale (théorème de Brillouin) mais interagissent avec les bi ou multi-excitées,
- les configurations différant de plus de deux spin-orbitales n'interagissent pas directement entre elles (H est au plus bi-électronique).

La méthode d'interaction de configuration permet :

- D'améliorer l'énergie des états calculés;
- Les états calculés étant fonctions propre de l'hamiltonien, ils sont aussi fonctions propres de S^2 et S_z . On obtient donc les états spectraux du système.
- Exemple : états de la molécule de H₂ (triplet, singulet).
- Dissociation de H₂..

cours de chimie théorique.
N.Komiha

CONCLUSION

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Définition de la modélisation moléculaire:

- Application des méthodes théoriques et méthodes de calcul pour résoudre des problèmes de structures et de réactivité chimique.
- Ces méthodes peuvent être simples et rapides ou ,au contraire ,être extrêmement complexes demandant de nombreuses heures de calculs sur super-ordinateur..

cours de chimie théorique.
N.Komiha

- Ces méthodes utilisent souvent des moyens infographiques très sophistiqués qui en facilitent l'utilisation et l'interprétation de la quantité impressionnante de nombres obtenus à l'issue de ces calculs.
- Transformations de ces nombres en représentations graphiques facilement interprétables.

cours de chimie théorique.
N.Komiha

La modélisation par ordinateur d'une molécule implique :

- Une présentation graphique de la géométrie, pour cela on utilise un logiciel infographique: Gaussview, Molden, Chemdraw..
- Suivie de l'application d'une méthode théorique : méthodes quantiques ab-initio, semi-empiriques ou encore la mécanique moléculaire pour déterminer les propriétés physiques et chimiques de la molécule.
- Ces méthodes sont implantées dans des logiciels commerciaux: Gaussian, Gamess, Molpro, turbomole , Spartan ..

cours de chimie théorique.
N.Komiha

- Avec les méthodes quantiques, on a accès à un ensemble de grandeurs qui aide à élucider la structure électronique de systèmes chimiques .
- Les concepts de : l'énergie orbitale , de recouvrement, de charges atomiques , d'ordre de liaison et de valence permettent d'interpréter et de comparer la solution SCF en termes d'idées bien connues de tous les chimistes .
- Il ne faut , cependant, pas oublier qu'en chimie quantique, certains de ces concepts sont définis à l'aide de formules arbitraires non vérifiables expérimentalement.
- Ils peuvent être utilisés pour étudier l'évolution d'une propriété dans une série de composés mais leur valeurs absolues doivent être interprétées avec circonspection.

cours de chimie théorique.
N.Komiha

Bibliographie

- A.Szabo,NS Ostlund, Modern Quantum Chemistry (1989)
- JA Polple ,DL Bevrige,Approximate Molecular Orbital theory (1970)
- PW Atkins, Molecular Quantum Mechanics,Oxford University Press.
- WJ Hehre,L Radom,P Schleyer ,JA Pople,Ab initio Molecular Orbital theory, Wiley(1986)
- JL Rivail ,Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes, Editions CNRS(1989)
- JB Foresman,A. Frisch, Exploring chemistry with Electronic Structure Methods,Gaussian Inc.,Pittsburgh(1993)
- P.Hohenberg,W.Kohn,Phys.Rev.B.,136,864,(1964)
- W.Kohn,LJ Sham,Phys.Rev.A,140,1133 (1965)
- SH Vosko,L.Wilk,M.Nusair,Can.J.Phys.58,1200,(1980)
- C.Lee,W.Yang,RG.Parr,Phys.Rev.B,37,785,(1988)

cours de chimie théorique.
N.Komiha