

Chapitre II

Principe de la méthode de Hartree-Fock (HF) du champ auto-cohérent (SCF)

1. Energie moyenne associée à un déterminant de Slater

1.1. Position du problème

L'approximation de Born-Oppenheimer nous amène à chercher des solutions (approchées) de l'hamiltonien électronique (en unités atomiques) :

$$\begin{aligned}\hat{H}_{el} &= \sum_i -\frac{1}{2} \Delta(i) - \sum_{i,K} \frac{Z_K}{r_{iK}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \\ &= \sum \hat{H}(i) + \sum \hat{H}(i, j)\end{aligned}$$

Les deux premiers termes font intervenir les coordonnées spatiales d'un seul électron i , par exemple sous la forme de ses coordonnées cartésiennes ou d'un vecteur. Leur somme sera généralement notée $\sum \hat{H}(i)$, *opérateur monoélectronique*. Le troisième terme fait intervenir les coordonnées de deux électrons i et j , puisque

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

C'est un *opérateur biélectronique*. Il peut être noté $\sum \hat{H}(i, j)$.

L'énergie moyenne associée à un déterminant de Slater (DS) normalisé

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} |u_1(1) \dots u_n(n)|$$

a pour expression :

$$\left\langle \frac{1}{\sqrt{n!}} |u_1(1) \dots u_n(n)\rangle \left| \hat{H}_{el} \right| \frac{1}{\sqrt{n!}} |u_1(1) \dots u_n(n)\rangle \right\rangle$$

Le calcul dans le cas général apparaît assez complexe, puisque le bra et le ket contiennent les $n!$ permutations des coordonnées de n électrons. Le résultat est heureusement simplifié par l'orthonormalité des spin-orbitales qui entraîne la nullité d'un grand nombre de termes. Nous le développerons dans le cas simple de deux électrons, puis nous donnerons le résultat dans le cas général, avec sa démonstration à titre documentaire (appendice A).

1.2. Système à deux électrons

L'hamiltonien se réduit, avec les notations précédentes à

$$\hat{H} = \hat{H}(1) + \hat{H}(2) + \frac{1}{r_{12}}$$

et la fonction d'onde s'exprime en fonction de deux spin-orbitales orthonormales u_1 et u_2 :

$$\Psi = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{vmatrix} u_1(1) & u_1(2) \\ u_2(1) & u_2(2) \end{vmatrix} = \frac{\sqrt{2}}{2} [u_1(1)u_2(2) - u_2(1)u_1(2)]$$

L'énergie se décompose en intégrales monoélectroniques et biélectroniques :

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H}(1) + \hat{H}(2) | \Psi \rangle + \langle \Psi | \frac{1}{r_{12}} | \Psi \rangle$$

que nous envisagerons successivement. Les termes monoélectroniques se développent selon un premier bracket en $\hat{H}(1)$:

$$\begin{aligned} & \left\langle \frac{\sqrt{2}}{2} [u_1(1)u_2(2) - u_2(1)u_1(2)] \left| \hat{H}(1) \right| \frac{\sqrt{2}}{2} [u_1(1)u_2(2) - u_2(1)u_1(2)] \right\rangle \\ &= \frac{1}{2} \langle u_1(1)u_2(2) | \hat{H}(1) | u_1(1)u_2(2) \rangle + \frac{1}{2} \langle u_2(1)u_1(2) | \hat{H}(1) | u_2(1)u_1(2) \rangle \\ & \quad - \frac{1}{2} \langle u_1(1)u_2(2) | \hat{H}(1) | u_2(1)u_1(2) \rangle - \frac{1}{2} \langle u_2(1)u_1(2) | \hat{H}(1) | u_1(1)u_2(2) \rangle \\ &= \frac{1}{2} \langle u_1(1) | \hat{H}(1) | u_1(1) \rangle \langle u_2(2) | u_2(2) \rangle + \frac{1}{2} \langle u_2(1) | \hat{H}(1) | u_2(1) \rangle \langle u_1(2) | u_1(2) \rangle \\ & \quad - \frac{1}{2} \langle u_1(1) | \hat{H}(1) | u_2(1) \rangle \langle u_2(2) | u_1(2) \rangle - \frac{1}{2} \langle u_2(1) | \hat{H}(1) | u_1(1) \rangle \langle u_1(2) | u_2(2) \rangle \end{aligned}$$

En raison de l'orthonormalité des spin-orbitales, les deux termes de la dernière ligne sont nuls ; et on obtient finalement :

$$\frac{1}{2} \langle u_1(1) | \hat{H}(1) | u_1(1) \rangle + \frac{1}{2} \langle u_2(1) | \hat{H}(1) | u_2(1) \rangle$$

Le terme en $\hat{H}(2)$ donne des termes analogues, la variable 2 remplaçant la variable 1, soit finalement :

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{H}(1) + \hat{H}(2) | \Psi \rangle &= \frac{1}{2} \langle u_1(1) | \hat{H}(1) | u_1(1) \rangle + \frac{1}{2} \langle u_2(1) | \hat{H}(1) | u_2(1) \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \langle u_1(2) | \hat{H}(2) | u_1(2) \rangle + \frac{1}{2} \langle u_2(2) | \hat{H}(2) | u_2(2) \rangle \end{aligned}$$

Rappelons que ces quatre termes sont des intégrales définies, donc des *nombre*s qui dépendent de la nature de la *fonction* u , mais non du *nom de la variable* d'intégration. On pose donc :

$$\begin{aligned} \langle u_1(1) | \hat{H}(1) | u_1(1) \rangle &= \langle u_1(2) | \hat{H}(2) | u_1(2) \rangle = H_1 \\ \langle u_2(1) | \hat{H}(1) | u_2(1) \rangle &= \langle u_2(2) | \hat{H}(2) | u_2(2) \rangle = H_2 \end{aligned}$$

L'indice i du nombre H_i se réfère alors à la fonction u_i . Le terme monoélectronique est finalement :

$$\langle \Psi | \hat{H}(1) + \hat{H}(2) | \Psi \rangle = H_1 + H_2$$

Les termes biélectroniques se développent selon :

$$\begin{aligned} &\left\langle \frac{\sqrt{2}}{2} [u_1(1)u_2(2) - u_2(1)u_1(2)] \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \frac{\sqrt{2}}{2} [u_1(1)u_2(2) - u_2(1)u_1(2)] \right\rangle = \\ &\frac{1}{2} \langle u_1(1)u_2(2) | \frac{1}{r_{12}} | u_1(1)u_2(2) \rangle + \frac{1}{2} \langle u_2(1)u_1(2) | \frac{1}{r_{12}} | u_2(1)u_1(2) \rangle \\ &- \frac{1}{2} \langle u_1(1)u_2(2) | \frac{1}{r_{12}} | u_2(1)u_1(2) \rangle - \frac{1}{2} \langle u_2(1)u_1(2) | \frac{1}{r_{12}} | u_1(1)u_2(2) \rangle \end{aligned}$$

Les deux premiers termes ne diffèrent entre eux que par la permutation des variables 1 et 2 ; ici encore on remarque que la valeur d'une intégrale ne dépend pas du nom des variables d'intégration¹ et ces intégrales sont égales. Il en est de même des deux dernières. On pose :

$$\begin{aligned} \langle u_1(1)u_2(2) | \frac{1}{r_{12}} | u_1(1)u_2(2) \rangle &= \langle u_2(1)u_1(2) | \frac{1}{r_{12}} | u_2(1)u_1(2) \rangle = \langle 12 | 12 \rangle \\ \langle u_1(1)u_2(2) | \frac{1}{r_{12}} | u_2(1)u_1(2) \rangle &= \langle u_2(1)u_1(2) | \frac{1}{r_{12}} | u_1(1)u_2(2) \rangle = \langle 12 | 21 \rangle \end{aligned}$$

Dans la notation $\langle ij | kl \rangle$, les indices s'appliquent aux *fonctions* et signifient que la fonction u_i et la fonction u_k sont affectées d'une première variable 1 alors que les fonctions u_j et u_l sont affectées d'une seconde variable 2. Le terme biélectronique est donc au total :

$$\langle 12 | 12 \rangle - \langle 12 | 21 \rangle$$

¹ C'est pourquoi on pourra toujours noter 1 la variable d'une intégrale monoélectronique, et 1 et 2 les variables d'une intégrale biélectronique.

Si on écrit les spin-orbitales sous la forme d'un produit de la fonction d'espace ϕ_1 et ϕ_2 et de spin σ_1 et σ_2 ($\sigma = \alpha$ ou β), la première intégrale s'écrit, en séparant les variables d'espace et de spin :

$$\begin{aligned}\langle 12|12\rangle &= \langle \phi_1(1)\sigma_1(1)\phi_2(2)\sigma_2(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_1(1)\sigma_1(1)\phi_2(2)\sigma_2(2) \rangle \\ &= \langle \phi_1(1)\phi_2(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_1(1)\phi_2(2) \rangle \langle \sigma_1(1) | \sigma_1(1) \rangle \langle \sigma_2(2) | \sigma_2(2) \rangle \\ &= \langle \phi_1(1)\phi_2(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_1(1)\phi_2(2) \rangle \\ &= J_{12}\end{aligned}$$

J_{12} est appelée *intégrale coulombienne*. La deuxième intégrale s'écrit :

$$\begin{aligned}\langle 12|21\rangle &= \langle \phi_1(1)\sigma_1(1)\phi_2(2)\sigma_2(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_2(1)\sigma_2(1)\phi_1(2)\sigma_1(2) \rangle \\ &= \langle \phi_1(1)\phi_2(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_2(1)\phi_1(2) \rangle \langle \sigma_1(1) | \sigma_2(1) \rangle \langle \sigma_2(2) | \sigma_1(2) \rangle\end{aligned}$$

Elle est nulle si σ_1 est différent de σ_2 , comme dans le cas des configurations 0, 3 et 4 du I.2.5.

(Fig. 2). Dans le cas contraire, on pose :

$$\langle \phi_1(1)\phi_2(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_2(1)\phi_1(2) \rangle = K_{12}$$

K_{12} est appelée *intégrale d'échange*.

On peut remarquer que l'intégrale $\langle 12|21\rangle$ et par conséquent l'intégrale d'échange proviennent uniquement de la condition d'antisymétrisation dans *l'échange* de deux particules (d'où son nom). Elle n'existerait pas, en effet, si la fonction d'onde pouvait être prise sous la forme d'un simple produit $u_1(1)u_2(2)$.

L'expression complète de l'énergie moyenne des deux électrons est donc

$$E = H_1 + H_2 + \langle 12|12\rangle - \langle 12|21\rangle$$

2.3. Cas général d'un système à n électrons ; systèmes à couche complètes

L'énergie électronique moyenne est donnée par la formule de Slater² :

$$E = \sum_{i=1}^n H_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i} (\langle ij|ij \rangle - \langle ij|ji \rangle)$$

L'énergie totale est obtenue en ajoutant le terme d'interaction nucléaire V_{NN} considéré comme un paramètre dans l'approximation de Born-Oppenheimer (cf. Chap. 1 § 2).

Dans le cas d'un système à couches complètes, le nombre n d'électrons est pair et $n/2$ orbitales d'espaces ϕ sont occupées chacune par 2 électrons de spins respectifs α et β .

$$u_1 = \phi_1\alpha; \quad u_2 = \phi_1\beta; \quad u_3 = \phi_2\alpha; \quad u_4 = \phi_2\beta; \quad \text{etc...} \quad u_n = \phi_{n/2}\beta$$

Les termes monoélectroniques donnent deux fois le même H_i : par exemple, u_1 et u_2 donnent le même H_1 .

Les termes $\langle ij|ij \rangle$ donnent 4 fois le même J . Par exemple :

$$\langle 13|13 \rangle = \langle 23|23 \rangle = \langle 14|14 \rangle = \langle 24|24 \rangle = J_{12}$$

Les termes $\langle ij|ji \rangle$ donnent seulement 2 fois le même K :

$$\langle 13|13 \rangle = \langle 24|24 \rangle = K_{12}$$

car, à cause du spin, comme $\langle \alpha|\beta \rangle = 0$:

$$\langle 23|23 \rangle = \langle 14|14 \rangle = 0$$

L'énergie moyenne peut alors se mettre sous la forme :

$$E = 2 \sum_{i=1}^{n/2} H_i + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij})$$

la sommation portant, sans la restriction précédente ($i < j$) sur toutes les orbitales d'espace occupées. Il apparaît ainsi des intégrales J_{11} et K_{11} , égales.

2. Méthode HF-SCF : équations de Hartree-Fock

Soit un système décrit de manière approchée par un D.S. Ψ construit sur un ensemble $\{u\}$ de spin-orbitales. Il lui est associé une énergie moyenne $\langle E \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$. D'après le théorème

² Voir appendice C les formules générales de Slater

de variations l'ensemble $\{u\}$ sera optimal quand $\langle E \rangle$ sera minimal. Donc toute modification de :

$$u \quad \text{en} \quad u + \delta u$$

soit de

$$\Psi \quad \text{en} \quad \Psi' = \Psi + \delta\Psi$$

doit transformer

$$\langle E \rangle \quad \text{en} \quad \langle E \rangle ; (\delta E = 0)$$

On montre ainsi (cf. appendice B) que cette condition revient à résoudre l'équation aux valeurs propres d'un opérateur *monoélectronique*, appelé opérateur de Fock :

$$\hat{F}(1)|u_k(1)\rangle = \varepsilon_k|u_k(1)\rangle$$

Cet opérateur est défini selon

$$\hat{F}(1) = \hat{H}(1) + \sum_i [\hat{J}_i(1) - \hat{K}_i(1)]$$

où :

$\hat{H}(1)$ est l'opérateur monoélectronique défini en 1.1. L'action des deux autres sur une fonction quelconque $u_t(1)$ est la suivante :

$$\hat{J}_i(1)|u_t(1)\rangle = u_t(1) \int_2 u_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} u_i(2) dv_2$$

$$\hat{K}_i(1)|u_t(1)\rangle = u_i(1) \int_2 u_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} u_t(2) dv_2$$

Le fait important ressortant de ces expressions est que l'opérateur \hat{F} dont on cherche les fonctions propres u_k est défini à partir des fonctions $\{u\}$ elles-mêmes. On doit donc utiliser une *méthode itérative* (ou auto-cohérente, *self consistent*). Un ensemble de *fonctions d'essai* (*initial guess*) $\{u\}_0$ (obtenues souvent par la méthode de Hückel généralisée, EHT) fournit une valeur de l'énergie moyenne $\langle E \rangle_0$ et permet de calculer \hat{F}_0 , dont la diagonalisation fournit un nouveau jeu de fonctions $\{u\}_1$ qui donne une nouvelle valeur $\langle E \rangle_1$ et un nouvel ensemble $\{u\}_2$ etc. On arrête ce processus lorsque deux valeurs consécutives de l'énergie diffèrent de moins d'une valeur fixée d'avance, généralement de 10^{-5} à 10^{-8} hartree.

3. Méthodes SCF-LCAO : méthodes ab initio et semi-empiriques

3.1. Utilisation d'orbitales LCAO dans la méthode SCF

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

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

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

$$\begin{aligned} \hat{F} \sum_q c_{qk} |\chi_q\rangle &= \varepsilon_k \sum_q c_{qk} |\chi_q\rangle \\ \sum_q c_{qk} \hat{F} |\chi_q\rangle &= \varepsilon_k \sum_q c_{qk} |\chi_q\rangle \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \sum_q c_{qk} \langle \chi_r | \hat{F} | \chi_q \rangle &= \varepsilon_k \sum_q c_{qk} \langle \chi_r | \chi_q \rangle \\ \sum_q c_{qk} (F_{rq} - \varepsilon_k S_{rs}) &= 0 \end{aligned}$$

3.2. 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 $\{u\}$ était 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 :

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

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 (cf. chapitre III)
- 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 apparaître des termes du type dS_{pr} , élément différentiel (*differential overlap*) de l'intégrale de recouvrement S_{pr} .

Une des approximation 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 dernière 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.

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

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).

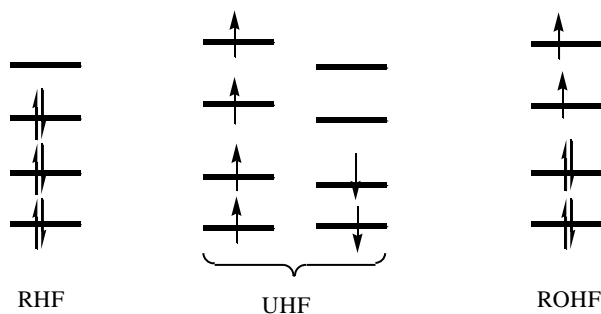


Figure 1. Configurations dans les méthodes RHF, UHF, ROHF

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 orbitaux 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 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 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*).

4. Energies des orbitales H-F

4.1. Energie des orbitales occupées

Les orbitales H-F sont les solutions de l'équation aux valeurs propres :

$$\hat{F}|\varphi_k\rangle = \varepsilon_k|\varphi_k\rangle$$

Ces orbitales sont appelées orbitales canoniques. Dans un système à couches complètes, ces orbitales d'espace sont deux à deux identiques. On a donc :

$$\langle\varphi_k|\hat{F}|\varphi_k\rangle = \varepsilon_k$$

avec

$$\hat{F} = \hat{H} + \sum_i [\hat{J}_i - \hat{K}_i]$$

Soit :

$$\varepsilon_k = \langle \varphi_k | \hat{H} | \varphi_k \rangle + \left\langle \varphi_k \left| \sum_i^{occ} (\hat{J}_i - \hat{K}_i) \right| \varphi_k \right\rangle = H_k + \sum_i^{occ} (J_{ik} - K_{ik})$$

H_k représente la somme de l'énergie cinétique de l'électron dans la spin-orbitale k et de son énergie d'interaction avec les noyaux. Le deuxième terme, si on se rappelle que $J_{kk} - K_{kk} = 0$, peut être écrit sous la forme :

$$\sum_{i \neq k}^{occ} (J_{ik} - K_{ik})$$

ce qui fait apparaître le fait qu'il représente l'énergie d'interaction de l'électron de l'OM k avec tous les électrons occupant les autres spin-orbitales i .

Contrairement aux énergies orbitales de la méthode de Hückel (où les électrons sont sans interaction), la somme des énergies orbitales occupées n'est pas égale à l'énergie totale. En effet :

$$\sum_k^{occ} \varepsilon_k = \sum_k^{occ} H_k + \sum_k^{occ} \sum_{i \neq k}^{occ} (J_{ik} - K_{ik}) = \sum_k^{occ} H_k + \sum_{i,k}^{occ} (J_{ik} - K_{ik})$$

Cette expression représente bien la somme des énergies cinétique T_k et des énergies interactions V_{Ne} noyau-électrons (termes H_k), mais le deuxième contient deux fois l'énergie d'interaction électrons-électrons, puisqu'on va obtenir, outre chaque terme en ij , un terme égal en ji .

En outre, l'énergie totale E_t doit être complétée par le terme V_{NN} d'interaction nucléaire (cf. Chapitre I, § 2). En résumant :

$$E_t = T + V_{Ne} + V_{ee} + V_{NN}$$

$$\sum_k^{occ} \varepsilon_k = T + V_{Ne} + 2V_{ee}$$

4.2. Théorème de Koopmans

On peut démontrer que l'énergie orbitale H-F ε_k d'un système à couche complètes à n électrons d'énergie E_n associée à un déterminant D_n se met sous la forme :

$$\varepsilon_k = E_n - E_{n-1}^k$$

où E_{n-1}^k est l'énergie associée à un déterminant à $n - 1$ électrons, construit sur les mêmes OM que D_n , avec une fonction k en moins. Si on admet que le second déterminant représente approximativement l'énergie de l'ion ayant perdu un électron dans l'orbitale k , ε_k représente

l'opposé de l'énergie d'ionisation du niveau k . Ce résultat implique deux approximations. D'une part, on néglige le réarrangement des OM qui se produirait dans l'ion (approximation des orbitales gelées) ; d'autre part on néglige l'énergie de corrélation (cf. Chapitre VI). Ces deux termes se compensent partiellement, de sorte qu'on obtient des résultats acceptables, notamment avec des méthodes semi-empiriques.

4.3. Energie des orbitales vacantes

Elle s'exprime de manière analogue à celle des OM occupées : c'est l'énergie qu'aurait un électron placé dans cette OM vacante en présence des autres électrons, ce qui implique la présence de $n + 1$ électrons. L'énergie correspondante ne satisfait pas au théorème de Koopmans. De plus on peut montrer qu'avec une base (cf. Chapitre III) idéale, c'est-à-dire infinie, l'énergie de l'OM vacante de plus basse énergie tend vers zéro. Pour toutes ces raisons, on ne peut attribuer en théorie un sens physique à l'énergie des orbitales vacantes. Cependant on constate empiriquement que l'énergie de la BV est souvent corrélée de façon satisfaisante avec l'opposé de l'affinité électronique, notamment avec des méthodes semi-empiriques.

L'énergie de première ionisation et l'affinité électronique étant caractéristiques respectivement du pouvoir nucléophile et électrophile des molécules, l'énergie des HO et BV est à la base de l'interprétation qualitative ou semi quantitative de la réactivité chimique connue sous le nom de « chimie orbitale ».

Appendice A : énergie moyenne associée à un déterminant de Slater

1. Termes monoélectroniques

Ils proviennent du développement de

$$\left\langle \frac{1}{\sqrt{n!}} |u_1(1) \dots u_n(n)\rangle \sum_i \hat{H}(i) \left| \frac{1}{\sqrt{n!}} |u_1(1) \dots u_n(n)\rangle \right. \right\rangle$$

On obtient une somme de termes dont les bra et les kets sont chacun une permutation quelconque des coordonnées dans l'ensemble des fonctions u . Si ces 2 permutations sont identiques, par exemple :

$$\begin{aligned} P_1 &= \langle u_1(1)u_2(2)\dots u_n(n) | \hat{H}(1) + \hat{H}(2) + \hat{H}(3) + \dots | u_1(1)u_2(2)\dots u_n(n) \rangle = \\ &\langle u_1(1)u_2(2)\dots u_n(n) | \hat{H}(1) | u_1(1)u_2(2)\dots u_n(n) \rangle + \\ &\langle u_1(1)u_2(2)\dots u_n(n) | \hat{H}(2) | u_1(1)u_2(2)\dots u_n(n) \rangle + \dots \end{aligned}$$

Dans le premier terme, $\hat{H}(1)$ agit sur les coordonnées de 1, et l'intégrale s'exprime en un produit d'intégrales :

$$\langle u_1(1) | \hat{H}(1) | u_1(1) \rangle \langle u_2(2) | u_2(2) \rangle \dots \langle u_n(n) | u_n(n) \rangle$$

Toutes les intégrales, sauf la première, sont égales à 1 car les u sont orthonormés. Ce terme se réduit à :

$$\langle u_1(1) | \hat{H}(1) | u_1(1) \rangle = H_1$$

c'est un nombre, où l'indice de H_1 se réfère à la fonction u_1 , et non à celui de la variable.

Dans P_1 , chaque $\hat{H}(i)$ « s'insère » dans un bracket contenant la variable i et finalement :

$$P_1 = \sum H_i$$

Il existe $n!$ permutations et chaque permutation « rencontre » une fois son identique : la quantité H_1 apparaît donc $n!$ fois. La valeur de cette intégrale ne dépend en effet que de la nature de la fonction u et non du nom de la variable d'intégration. Ainsi, quel que soit p , on a :

$$\langle u_1(1) | \hat{H}(1) | u_1(1) \rangle = \langle u_1(p) | \hat{H}(p) | u_1(p) \rangle = H_1$$

Il en est de même pour tous les H_i et compte tenu du coefficient de normalisation de Ψ , il vient :

$$\langle \Psi | \hat{H}(i) | \Psi \rangle = \sum H_i$$

Si les deux termes diffèrent d'une permutation, par exemple :

P. Chaquin (LCT-UPMC) *Pratique de la Chimie Théorique*

$$\begin{aligned} & \langle u_1(1)u_2(2)\dots u_n(n) | \hat{H}(1) | u_1(2)u_2(1)\dots u_n(n) \rangle = \\ & \langle u_1(1) | \hat{H}(1) | u_2(1) \rangle \langle u_2(2) | u_1(2) \rangle \langle \dots \rangle \end{aligned}$$

le deuxième terme est nul parce que les u_i sont orthogonaux. Les termes qui diffèrent de plus d'une permutation sont, a fortiori, nuls.

2. Termes biélectroniques $\sum \hat{H}(i, j) = \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}$

i) Nous envisageons tout d'abord les termes provenant de deux permutations identiques dans le bra et le ket, par exemple :

$$\begin{aligned} P'_1 &= \langle u_1(1)u_2(2)u_3(3)\dots u_n(n) | \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \dots | u_1(1)u_2(2)u_3(3)\dots u_n(n) \rangle = \\ & \langle u_1(1)u_2(2) | \frac{1}{r_{12}} | u_1(1)u_2(2) \rangle \langle \dots | u_n(n) | u_n(n) \rangle + \langle u_1(1)u_3(3) | \frac{1}{r_{13}} | u_1(1)u_3(3) \rangle \langle u_2(2) | u_2(2) \rangle \dots \langle u_n(n) | u_n(n) \rangle + \dots \end{aligned}$$

Cette fois, la première intégrale contient à la fois u_1 et u_2 auxquelles sont affectées les coordonnées de 1 (\vec{r}_1) et de 2 (\vec{r}_2) ainsi que l'opérateur $1/r_{12}$ qui implique ces deux coordonnées.

Toutes les autres intégrales sont égales à 1 et le terme vaut :

$$\langle u_1(1)u_2(2) | \frac{1}{r_{12}} | u_1(1)u_2(2) \rangle = \langle 12 | 12 \rangle$$

en notation abrégée. Dans cette notation, les indices se réfèrent aux fonctions, les coordonnées électroniques étant implicites : dans chaque bra ou ket, la coordonnée 1 pour la première fonction, 2 pour la deuxième fonction. Les autres termes du développement de P'_1 (en $1/r_{13}$, $1/r_{14}$ etc.) sont égaux à $\langle 13 | 13 \rangle, \langle 14 | 14 \rangle$, etc. soit, compte tenu du facteur de normalisation du déterminant :

$$P'_1 = \frac{1}{n!} \sum_{i<j} \langle ij | ij \rangle$$

Cette valeur se retrouve $n!$ fois, avec les $n!$ permutations identiques du bra et du ket, puisque, à nouveau, la valeur d'une intégrale ne dépend pas du nom donné aux variables :

$$\langle u_1(p)u_2(q) | \frac{1}{r_{pq}} | u_1(p)u_2(q) \rangle = \langle 12 | 12 \rangle$$

ii) Envisageons maintenant des permutations différentes du bra et du ket. Tout d'abord, le bra diffère du ket par la seule permutation des électrons 1 et 2, par exemple :

$$P'_2 = \langle u_1(1)u_2(2)\dots u_n(n) | \frac{1}{r_{12}} | u_1(2)u_2(1)\dots u_n(n) \rangle =$$

$$\langle u_1(1)u_2(2) | \frac{1}{r_{12}} | u_1(2)u_2(1) \rangle \langle \dots \rangle \dots \langle u_n(n) | u_n(n) \rangle = \langle 12 | 21 \rangle$$

Ce terme intervient avec le signe – car c'est une permutation impaire. Les autres termes de P'_2 (en $1/r_{13}$, etc.) sont nuls, car ils contiennent au moins une intégrale nulle, en $u_1(1) u_2(1)$ ou $u_1(2) u_2(2)$. Mais avec le même ket, il existe une permutation du bra donnant un terme non nul qui implique chaque couple $u_i u_j$ et $1/r_{ij}$ quand ce bra ne diffère du ket que de la seule permutation des variables affectées à ces fonctions, soit au total :

$$\frac{1}{n!} \sum_{i < j} \langle ij | ji \rangle$$

Cette somme se rencontre en tout $n!$ fois, pour chaque permutation du ket.

Enfin, lorsque le bra et le ket diffèrent de plus d'une permutation, tous les termes du développement du bracket sont nuls, car ils contiennent au moins deux intégrales nulles.

Finalement

$$E = \sum_{i=1}^n H_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i} (\langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle)$$

Appendice B : opérateur de Fock

Soit un système décrit de manière approchée par un D.S. Ψ construit sur un ensemble $\{u\}$ de spin-orbitales. Il lui est associé une énergie moyenne $\langle E \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$. Cette énergie est toujours supérieure à celle E de la solution exacte puisque le système réel adopte la fonction d'énergie minimale. L'ensemble $\{u\}$ sera donc optimal quand $\langle E \rangle$ sera minimal.

Donc toute modification de :

$$u \quad \text{en} \quad u + \delta u$$

soit de

$$\Psi \quad \text{en} \quad \Psi' = \Psi + \delta \Psi$$

doit transformer

$$\langle E \rangle \quad \text{en} \quad \langle E \rangle ; (\delta E = 0)$$

La variation de u doit, en tout cas, conserver sa norme pour respecter la normalisation de la fonction Ψ , et rester orthogonale à l'ensemble des spin-orbitales. On peut la construire de la façon suivante : l'une quelconque des fonctions u_l de $\{u\}$ est changée en :

$$u'_l = u_l + \varepsilon_l u_t$$

Où u_t est une autre spin-orbitale de la base, orthogonale à u_l et non encore « utilisée » dans le déterminant, (voir plus loin) et ε un infiniment petit du premier ordre. Ainsi, u'_l est normée au deuxième ordre ε_t^2 près :

$$\begin{aligned} \langle u'_l | u'_l \rangle &= \langle u_l + \varepsilon_l u_t | u_l + \varepsilon_l u_t \rangle \\ &= \langle u_l | u_l \rangle + 2\varepsilon_l \langle u_l | u_t \rangle + \varepsilon_l^2 \langle u_t | u_t \rangle \approx 1 \end{aligned}$$

En outre, u'_l est orthogonale aux $n-1$ autres spin-orbitales.

On a alors :

$$\Psi' = \Psi + \varepsilon_l \Psi_l^t$$

Ψ_l^t est le déterminant se déduisant de Ψ par la substitution de la colonne u_l par la colonne u_t . (si u_t figurait déjà dans le déterminant Ψ , Ψ_l^t posséderait 2 colonnes identiques et s'annulerait ; il n'y aurait pas de variation).

$$\begin{aligned} \delta E &= \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle - \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + 2\varepsilon_l \langle \Psi | \hat{H} | \Psi_l^t \rangle + \varepsilon_l^2 \langle \Psi_l^t | \hat{H} | \Psi_l^t \rangle - \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \\ \delta E_{ll} &= 2\varepsilon_l \langle \Psi | \hat{H} | \Psi_l^t \rangle \end{aligned}$$

au premier ordre. On pose :

$$F_{lt} = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi_l^t \rangle$$

soit en séparant l'hamiltonien en opérateurs mono et biélectroniques :

$$F_{lt} = \langle \Psi | \sum_i H(i) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} | \Psi_l^t \rangle \quad (1)$$

Une condition nécessaire pour que E soit minimal est que $F_{lt} = 0$ quel que soit $l \neq t$ (quand $l = t$, F_{ll} représente l'énergie déterminant Ψ cherché). F_{lt} peut être considéré comme un élément, sur la base des u d'une matrice représentant un opérateur \hat{F} , appelé *opérateur de Fock*.

$$F_{lt} = \langle u_l | \hat{F} | u_t \rangle \quad (2)$$

En développant l'expression (1) :

$$F_{it} = \langle \Psi | \sum_i \hat{H}(i) | \Psi_t \rangle + \langle \Psi | \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} | \Psi_t \rangle$$

Le calcul de F_{it} diffère de celui présenté dans l'appendice A en ce sens que le bra et le ket sont des déterminants différant d'une colonne. Le terme en $H(i)$ n'est non nul que si u_l et u_t interviennent avec la même variable i (sans quoi il apparaîtra dans le produit des intégrales au moins un terme nul $\langle u_l(j) | u_t(j) \rangle$), tous les autres termes étant identiques dans le bra et le ket. On n'obtient ainsi qu'une intégrale non nulle par permutation, et compte tenu du facteur de normalisation des déterminants :

$$H_{it} = \langle u_l(1) | \hat{H}(1) | u_t(1) \rangle.$$

(la variable d'intégration étant notée 1).

Dans les termes biélectroniques dont on peut appeler les variables 1 et 2, avec donc $1/r_{12}$, les intégrales non nulles contiennent obligatoirement :

-soit u_l et u_t affectées de la variable 1 dans le bra et le ket, et une autre spin-orbitale u_i avec la variable 2 dans le bra et le ket,

-soit u_l et u_t affectées des variables 1 et 2 dans le bra et le ket, et une autre spin-orbitale u_i avec les variables 2 et 1 respectivement dans le bra et le ket,

Dans les deux cas, les autres termes du bra et du ket doivent être identiques.

Finalement³ :

$$F_{it} = \langle u_l(1) | \hat{H}(1) | u_t(1) \rangle + \sum_i \left[\langle u_l(1) u_i(2) | \frac{1}{r_{12}} | u_t(1) u_i(2) \rangle - \langle u_l(1) u_i(2) | \frac{1}{r_{12}} | u_i(1) u_t(2) \rangle \right] \quad (3)$$

Les trois termes de l'opérateur de Fock sont posés sous la forme :

$$\hat{F}(1) = \hat{H}(1) + \sum_i [\hat{J}_i(1) - \hat{K}_i(1)]$$

et l'on identifie l'expression (3) dérivée de (1) avec l'élément de matrice (2) :

$$\langle u_l | \hat{F}(1) | u_t \rangle = \langle u_l | \hat{H}(1) | u_t \rangle + \sum_i [\langle u_l | \hat{J}_i(1) | u_t \rangle - \langle u_l | \hat{K}_i(1) | u_t \rangle]$$

$\hat{H}(1)$ est l'opérateur monoélectroniques (énergie cinétique plus interaction électron noyaux) ; son élément de matrice est

$$H_{it} = \langle u_l(1) | \hat{H}(1) | u_t(1) \rangle$$

$\hat{J}_i(1)$ doit être tel que :

³ On peut aussi se reporter à l'appendice C : formules de Slater avec un déterminant monoexcité

$$J_{it} = \langle u_t(1) | \hat{J}_i(1) | u_t(1) \rangle = \int \int u_t^*(1) u_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} u_t(1) u_i(2) dv_1 dv_2$$

$\hat{J}_i(1)$ s'identifie donc à :

$$\hat{J}_i(1) = \int u_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} u_i(2) dv_2$$

$\hat{K}_i(1)$ doit être tel que :

$$K_{it} = \langle u_t(1) | \hat{K}_i(1) | u_t(1) \rangle = \int \int u_t^*(1) u_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} u_i(1) u_t(2) dv_1 dv_2$$

donc son action sur une fonction quelconque $|u_t(1)\rangle$ doit donner :

$$\hat{K}_i(1) |u_t(1)\rangle = u_t(1) \int u_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} u_i(2) dv_2$$

La condition $F_{lt} = 0$ ($\forall l \neq t$) exprime que \hat{F} est représenté par une matrice diagonale dans la base des $\{u\}$ donc que les $\{u\}$ sont des fonctions propres de \hat{F}

$$\hat{F} |u_k\rangle = \varepsilon_k |u_k\rangle \quad (4)$$

Appendice C : formules de Slater

Elles donnent l'expression de

$$\langle \Psi_0 | \hat{O} | \Psi_{lmp\dots}^{tuv\dots} \rangle$$

où les Ψ sont des déterminants de Slater construits sur n spin-orbitales

$$|1\rangle, |2\rangle, \dots, |a\rangle, |b\rangle, \dots$$

le deuxième pouvant différer du premier par la substitution des spin orbitales $l, m, p \dots$ par les spin orbitales $t, u, v \dots$, (mono, bi, tri...excitations) ; \hat{O} est soit l'opérateur monoélectroniques, fonction des coordonnées $1, 2, \dots, i, j$. de n électrons :

$$\hat{O}_1 = \sum_i \hat{H}(i)$$

soit l'opérateur biélectronique

$$\hat{O}_2 = \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}$$

Déterminants identiques

$$\langle \Psi_0 | \hat{O}_1 | \Psi_0 \rangle = \sum_{a=1}^n \langle a | \hat{O}_1 | a \rangle$$

$$\langle \Psi_0 | \hat{O}_2 | \Psi_0 \rangle = \sum_{a=1}^n \sum_{b>a} [\langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle]$$

Un déterminant monoexcité

$$\langle \Psi_0 | \hat{O}_1 | \Psi_i^t \rangle = \langle l | \hat{H}(1) | t \rangle$$

$$\langle \Psi_0 | \hat{O}_2 | \Psi_i^t \rangle = \sum_{a=1}^n [\langle la | ta \rangle - \langle la | at \rangle]$$

Un déterminant diexcité

$$\langle \Psi_0 | \hat{O}_1 | \Psi_{lm}^{tu} \rangle = 0$$

$$\langle \Psi_0 | \hat{O}_2 | \Psi_{lm}^{tu} \rangle = \langle lt | mu \rangle - \langle lu | mt \rangle$$

Un déterminant triexcité ou au-delà

$$\langle \Psi_0 | \hat{O}_1 | \Psi_{lmp}^{tuv} \rangle = 0$$

$$\langle \Psi_0 | \hat{O}_2 | \Psi_{lmp}^{tuv} \rangle = 0$$