

LICENCE ET MAITRISE DE CHIMIE-PHYSIQUE

**MÉTHODES QUANTIQUES :**  
**ÉLEMENTS DE CHIMIE**  
**QUANTIQUE**

BERNARD SILVI



# Table des matières

<b>I</b>	<b>Importance de la théorie de la liaison chimique.</b>	<b>7</b>
<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>9</b>
1.1	Nécessité d'une théorie de la liaison chimique . . . . .	9
1.2	Évolution des théories . . . . .	10
1.2.1	La chimie aristotélicienne . . . . .	10
1.2.2	La chimie newtonienne . . . . .	11
1.2.3	Dalton et le renouveau de l'atomisme . . . . .	12
1.2.4	L'évolution des idées au XIX <sup>e</sup> . . . . .	12
1.2.5	Les modèles préquantiques de l'atome au début du XX <sup>e</sup> siècle . . . . .	13
1.2.6	Théorie de Lewis de la valence . . . . .	14
1.2.7	Importance de la Mécanique quantique . . . . .	15
<b>II</b>	<b>Mécanique Quantique des systèmes polyélectroniques</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>L'équation de Shrödinger et la fonction d'onde.</b>	<b>19</b>
2.1	Construction de l'opérateur hamiltonien . . . . .	19
2.2	L'indiscernabilité des électrons et le principe d'antisymétrie . . . . .	20
2.3	Relations d'Heisenberg et d'Ehrenfest . . . . .	21
2.4	Théorème du viriel . . . . .	22
2.5	Théorème d'Hellmann-Feynman . . . . .	23
2.6	Théorie des perturbations . . . . .	23
2.6.1	Perturbations statiques. . . . .	23
2.6.2	Perturbation dépendant du temps. . . . .	26
2.7	Principe variationnel . . . . .	29
2.7.1	Exemple : . . . . .	30
2.8	Propriétés locales. . . . .	30
2.8.1	Matrices densité. . . . .	30
2.8.2	Densité de propriété. . . . .	31
<b>3</b>	<b>Symétrie d'espace</b>	<b>33</b>
3.1	Groupes de symétrie . . . . .	33
3.1.1	Groupes ponctuels . . . . .	33
3.1.2	Exemple : le groupe $C_{3v}$ de la molécule $\text{NH}_3$ . . . . .	35
3.2	Transformation des fonctions d'onde . . . . .	36
3.3	Représentations . . . . .	37
3.3.1	Représentations réductibles et irréductibles . . . . .	37
3.3.2	Caractère d'une opération . . . . .	37
3.3.3	Réduction des représentations . . . . .	38
3.4	Utilisation de la symétrie moléculaire . . . . .	39

3.4.1	Evaluation d'intégrales . . . . .	39
3.4.2	Construction de fonctions de symétrie . . . . .	40
<b>4</b>	<b>Séparation des mouvements électroniques et nucléaires</b> . . . . .	<b>43</b>
4.1	Position du problème . . . . .	43
4.1.1	Approximation adiabatique . . . . .	44
4.1.2	Approximation de Born-Oppenheimer . . . . .	44
<b>5</b>	<b>Une molécule monoélectronique <math>H_2^+</math></b> . . . . .	<b>45</b>
5.1	Fonction d'onde exacte . . . . .	45
5.1.1	Symétrie des orbitales moléculaires . . . . .	47
5.1.2	Orbitales liantes et antiliantes . . . . .	48
5.2	Fonctions d'onde variationnelles . . . . .	49
5.2.1	La fonction de Guillemin et Zener . . . . .	49
5.2.2	La fonction de James . . . . .	50
5.2.3	Les fonctions LCAO . . . . .	50
5.2.4	Les développements monocentriques . . . . .	50
5.3	Energie locale et potentiel de fluctuation . . . . .	51
<b>6</b>	<b>Le spin électronique dans les molécules polyélectroniques</b> . . . . .	<b>53</b>
6.1	Théorie du spin de Pauli . . . . .	53
6.1.1	Les fonctions de spin . . . . .	53
6.1.2	Représentation matricielle de l'opérateur moment cinétique de spin . . . . .	53
6.2	Principe d'antisymétrie et ses conséquences. . . . .	54
6.2.1	Principe d'antisymétrie. . . . .	54
6.2.2	Opérateurs de spin total . . . . .	55
6.2.3	Cas des systèmes à deux électrons . . . . .	55
6.2.4	Cas des systèmes à plus de deux électrons . . . . .	56
6.2.5	Spinorbitales et déterminants de Slater . . . . .	56
6.2.6	Action des opérateurs $S^2$ et $S_z$ sur les déterminants de Slater. . . . .	57
6.2.7	Opérateur d'antisymétrisation et règles de Slater . . . . .	59
<b>7</b>	<b>La molécule de dihydrogène <math>H_2</math></b> . . . . .	<b>63</b>
7.1	La fonction d'onde de Heitler et London . . . . .	63
7.1.1	Evaluation de l'énergie . . . . .	64
7.2	Méthode des orbitales moléculaires . . . . .	65
7.2.1	Evaluation de l'énergie . . . . .	66
7.2.2	Comparaison des fonctions VB et MO . . . . .	68
7.3	Interaction de configuration . . . . .	68
7.4	La fonction d'onde de James et Coolidge . . . . .	69
<b>8</b>	<b>La méthode Hartree-Fock</b> . . . . .	<b>71</b>
8.1	Approximations de champ moyen (électrons indépendants) . . . . .	71
8.1.1	Développement de la fonction d'onde sur une base de déterminants . . . . .	71
8.1.2	Invariance des déterminants, non-invariance des spinorbitales . . . . .	71
8.1.3	Equations Hartree-Fock et formulation LCAO de Roothaan . . . . .	71
8.1.4	Résolution des équations Hartree-Fock . . . . .	74
8.1.5	Limitations de la méthode Hartree-Fock . . . . .	75
8.1.6	Qualité des calculs SCF . . . . .	76
8.1.7	Pseudopotentiels de cœur . . . . .	79
8.1.8	Méthode Hartree-Fock périodique . . . . .	79
8.1.9	Propriétés des fonctions Hartree-Fock . . . . .	80

<b>9</b>	<b>Les Méthodes semiempiriques</b>	<b>83</b>
9.1	Méthodes autocohérentes . . . . .	83
9.2	Un exemple de méthode approchée : la méthode de Hückel . . . . .	83
9.2.1	Description de la méthode. . . . .	83
9.2.2	Exemple d'application : polyènes. . . . .	84
<b>10</b>	<b>Au delà de l'approximation Hartree-Fock</b>	<b>87</b>
10.1	La corrélation électronique . . . . .	87
10.2	Développement sur une base de déterminants . . . . .	87
10.2.1	MCSCF et CASSCF . . . . .	88
10.2.2	Interaction de configuration variationnelle . . . . .	88
10.2.3	Approche perturbative . . . . .	89
10.3	Fonctions corrélées . . . . .	89
10.3.1	Monte-Carlo variationnel (VQMC) . . . . .	89
10.3.2	Fonctionnelle de Colle et Salvetti . . . . .	90
10.3.3	Méthode des cluster couplés . . . . .	90
10.4	Méthode de la fonctionnelle de la densité . . . . .	90
10.4.1	Théorie . . . . .	90
10.4.2	Approximation de la densité locale (LDA) . . . . .	91
10.4.3	Méthode de Car et Parrinello . . . . .	92
<b>III</b>	<b>La Théorie des atomes dans les molécules</b>	<b>93</b>
10.5	La densité observable de l'espace direct . . . . .	95
10.6	Topologie de la densité . . . . .	95
10.7	Régions liantes et antiliantes : théorème de Berlin . . . . .	95
10.8	Propriétés des atomes dans les molécules . . . . .	95
10.9	Le laplacien de la densité . . . . .	95
10.10	Les électrons sont-ils appariés? . . . . .	95
<b>IV</b>	<b>Annexes</b>	<b>97</b>
<b>A</b>	<b>Systèmes de coordonnées</b>	<b>99</b>
A.1	Coordonnées orthogonales généralisées . . . . .	99
A.1.1	Expression des opérateurs vectoriels. . . . .	99
A.1.2	Coordonnées cylindriques . . . . .	100
A.1.3	Coordonnées sphériques . . . . .	101
A.1.4	Coordonnées paraboliques . . . . .	102
A.1.5	Coordonnées elliptiques . . . . .	103
<b>B</b>	<b>Intégrales utiles</b>	<b>105</b>



## Première partie

# Importance de la théorie de la liaison chimique.



# Chapitre 1

## Introduction

L'un des buts principaux de la Chimie est de décrire la matière à l'échelle microscopique et corrélativement de comprendre les mécanismes qui en assurent la cohésion. La rationalisation des connaissances en Chimie s'est longtemps heurtée à l'insuffisance des connaissances, insuffisance due aux limites des techniques expérimentales disponibles, à l'imprécision des résultats et au succès de schémas de pensée qui se sont vite révélés erronés.

### 1.1 Nécessité d'une théorie de la liaison chimique

Pour répondre aux deux questions essentielles :

Comment la matière est-elle organisée ?

Comment les corps réagissent-ils entre eux ?

la pratique expérimentale, seule, ne peut fournir qu'un catalogue de données qui devront ensuite être classées afin de dégager des tendances. Dès ses origines la chimie s'est intéressée à une infinie variété de substances complexes. Pour classer et rationaliser les connaissances, un cadre théorique est nécessaire. Ce cadre a d'abord été fourni par la Métaphysique, puis par la Physique. En 1699 Fontenelle écrivait : «La Chymie par des opérations visibles, résout les corps en certains principes grossiers et palpables, sels, soufres etc . . . , mais la Physique, par des spéculations délicates, agit sur les principes comme la Chymie a fait sur les corps; elle les résout eux-mêmes en d'autres principes encore plus simples, en petits corps mus et figurés d'une infinité de façons . . . L'esprit de la Chymie est plus confus, plus enveloppé; il ressemble aux mixtes, où les principes sont plus embarrassés les uns avec les autres; l'esprit de Physique est plus simple, plus dégagé, enfin il remonte jusqu'aux premières origines, l'autre ne va pas jusqu'au bout.» En 1699, bien que la théorie métaphysique des quatre éléments aristotéliens soit toujours prépondérante, le texte de Fontenelle témoigne des rapports privilégiés entre Chimie et Physique et annonce le rôle que jouera cette dernière discipline dans l'avènement d'une véritable théorie scientifique en Chimie. Il suffit d'actualiser certains termes, de remplacer principe par élément, petit corps par atome ou par électron, pour s'en convaincre.

Dans ces conditions, pour que la Chimie ait le statut de science exacte, il est nécessaire de disposer d'une théorie non-empirique de la liaison chimique. Les buts d'une telle théorie sont :

1. de permettre une compréhension systématique des structures et des mécanismes réactionnels à l'échelle microscopique atomique et moléculaire
2. de fournir des définitions rigoureuses aux termes spécifiques de la chimie utilisés pour décrire les structures moléculaires et désigner les propriétés des atomes et des molécules. Afin que ces grandeurs soient quantifiables, il faudra être capable d'en donner, si possible, une formulation mathématique.
3. de permettre le calcul des propriétés des molécules et ainsi de servir de fondation à la construction des outils de modélisation qui sont de plus en plus utilisés en recherche développement pour créer des molécules ou des matériaux nouveaux ayant des propriétés spécifiques.

L'élaboration d'une théorie satisfaisant ce cahier des charges est une tâche difficile. Pour s'en convaincre il suffit de mesurer la difficulté que nous avons à définir les mots mêmes de *liaison chimique*. La définition la plus répandue, parce que sans doute la moins mauvaise est celle de Linus Pauling: «*there is a chemical bond between two atoms or groups of atoms in case that the forces acting between them are such as to lead to the formation of an aggregate with sufficient stability to make it convenient for the chemist to consider it as an independent molecular species.*»

Cette définition qui a les apparences d'une définition scientifique ne résiste pas à la critique. Elle implique tout d'abord que l'on sache définir un atome dans une molécule, de ce point de vue il aurait été préférable de considérer les forces agissant sur les noyaux. Il est dangereux de relier la liaison chimique aux forces s'exerçant sur les noyaux, en effet, pour un système stable et donc à l'équilibre, la condition d'équilibre impose à la valeur moyenne de la résultante des forces d'être nulle. Si l'on s'en tient aux termes de la définition de Pauling il ne pourrait exister de liaison chimique au sein d'une molécule stable. Si les noyaux sont écartés de leur position d'équilibre, pour la plupart des systèmes polyatomiques la décomposition des résultantes suivant les directions internucléaires est arbitraire et il est donc impossible de décider si deux atomes sont ou non liés. En fait dans cette définition, la décision ultime revient au chimiste.

## 1.2 Évolution des théories

### 1.2.1 La chimie aristotélicienne

Les grecs ont été les premiers à s'interroger sur la nature de la matière. S'ils sont observateurs, il ne sont pas pour autant expérimentateurs et leur réflexion reste uniquement philosophique. Pour Thalès de Milet il existe une *prima materia*, l'eau, dont les différentes substances sont la manifestation de la diversité. Anaximandre de Milet pense que cette *prima materia* contient des contraires et est divisée par le mouvement perpétuel. Plus tard, Empédocle introduira la théorie pluraliste des quatre éléments : la terre, l'eau, l'air et le feu. Toutes ces théories métaphysiques participent d'une description continue de la nature. Les partisans du discontinu, comme Leucippe et son élève Démocrite d'Abdère, introduisent le concept d'atome. Les atomes sont des solides homogènes, en nombre d'espèce fini et en nombre fini. Ils sont spontanément animés de mouvement et leurs interactions quand ils se déplacent dans le vide forment le monde sensible.

Les élèves de Socrate, Platon et Aristote ne partagent pas le point de vue atomiste. Pour eux, il existe cinq éléments, dont quatre terrestres, auxquels correspondent les cinq polyèdres réguliers. Il existe de plus pour Aristote, quatre qualités : le chaud, le froid, le sec et l'humide. Chaque élément terrestre possède deux qualités. La transmutation d'un élément en un autre est possible par échange de deux qualités. La théorie

Feu	tétraèdre	chaud et sec
Air	octaèdre	chaud et humide
Terre	cube	froid et sec
Eau	icosaèdre	froid et humide
Éther ou quintessence	do-décaèdre	

TABLE 1.1: Correspondance entre éléments, polyèdres réguliers et qualités.

des quatre éléments va durer sous différentes formes jusqu'à la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle. A la Renaissance, Paracelse énonce une théorie où les quatre éléments sont complétés par trois principes : le sel, le soufre et le mercure. Ces trois principes ont pour origine l'alchimie arabe et décrivent le comportement de la

matière vis à vis du feu : le soufre est associé à la combustion, le mercure au changement d'état physique et le sel à l'inertie.

### 1.2.2 La chimie newtonienne

La théorie des quatre éléments est attaquée au début du XVII<sup>e</sup> siècle, d'abord par van Helmont qui le premier invente le concept de gaz après avoir préparé du dioxyde de carbone (gaz sylvestre) et des mélanges d'hydrocarbures (gaz pingue). Il distingue ces gaz de l'air ordinaire montrant ainsi l'insuffisance de cet élément générique.

René Descartes décrit la matière comme un ensemble de corpuscules en mouvement susceptibles de se transformer, de se regrouper, de se diviser sous l'effet des chocs. Il n'existe pas de force d'interaction entre ces particules en raison de l'absence d'un support à une telle force. La constitution de produits à partir de réactifs est expliquée en invoquant des facteurs de forme, on invoque des atomes crochus pour expliquer la formation des mixtes, ainsi pour Lhémery les acides sont des solides munis de pointes pouvant s'emboîter dans les trous des bases.

La première théorie explicative de la liaison chimique est due à Isaac Newton. Newton s'est surtout intéressé à la chimie et à rechercher un principe expliquant pourquoi les substances chimiques réagissent entre elles, cela l'a amené à étudier le mouvement des planètes et à formuler la théorie de la gravitation universelle. Avant Newton, le mouvement des planètes est expliqué en invoquant une force d'interaction entre le soleil et chaque planète. Pour Newton il faut considérer le système solaire dans son ensemble et tenir compte de l'interaction mutuelle des astres qui s'exprime à l'aide d'une force universelle en  $1/r^2$  et qui est proportionnelle aux masses des astres. Newton pense que les lois de la gravitation universelle s'appliquent également à la Chimie, il faut considérer les systèmes dans leur ensemble, ainsi quand un solvant rend une réaction possible, des particules insociables ont été rendues sociables par la médiation d'un tiers.

La force qui agit entre les corps chimiques est l'affinité, ainsi définie par Berthollet : « Les puissances qui produisent les phénomènes chimiques sont toutes dérivées de l'attraction mutuelle des molécules à laquelle on a donné nom d'affinité, pour la distinguer de l'attraction astronomique. Il est probable que l'une et l'autre ne soit qu'une même propriété. »

Le modèle newtonien est perfectionné par Roger Boscovich qui en 1758 publie la « Théorie de la Philosophie Naturelle » où il assimile les corps chimiques à des masses ponctuelles formant des édifices compliqués. Il pense que la loi d'attraction en  $1/r^2$  n'est valable qu'aux grandes distances. Aux courtes distances les forces peuvent être attractives ou répulsives. Les forces d'attraction qui caractérisent les rapports entre deux corps sont spécifiques parce que déterminées par l'édifice, elles sont la résultante des forces dont chaque point est porteur.

Pour Buffon les corps chimiques ne peuvent être réduits à un système de masses ponctuelles et la force d'attraction étant en  $1/r^2$ , la spécificité et la diversité des actions chimiques s'expliquent par la diversité des figures des corps. Il pense qu'un jour on sera capable de déduire les affinités à partir des figures des particules et de prévoir les réactions par le calcul.

Pour découvrir les rapports entre les substances, les chimistes du XVIII<sup>e</sup> siècle étudient les réactions de déplacement dans lesquelles un acide ou une base est remplacé par un autre acide ou une autre base dans un sel. Les premières tables d'affinité ont été établies par Geoffroy en 1718. T. Bergman, cinquante ans plus tard fait entrer les conditions de réaction dans les tables d'affinité et introduit le concept d'affinité élective.

La théorie de l'affinité ne s'est pas substituée à la théorie des quatre éléments qui sert de base à la théorie du phlogiston développée par Stahl pour expliquer la combustion. Cette théorie forme un système cohérent qui est capable d'expliquer qualitativement la plupart des connaissances chimiques du XVIII<sup>e</sup> siècle. Cette théorie conserve les quatre éléments aristotéliens et introduit un principe sans masse, le phlogiston qui est perdu par les corps au cours des combustions et qui est acquis par réduction. Pour Kant, Stahl est un héros de la méthode expérimentale. En 1766, Pierre Joseph Macquer écrit dans le « Dictionnaire de Chymie » : « On reconnaîtra sans doute avec étonnement que nous admettons à présent comme principes de tous les composés les quatre éléments, le feu, l'air, l'eau et la terre, qu'Aristote

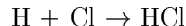
### 1.2.3 Dalton et le renouveau de l'atomisme

Le coup fatal à la théorie des quatre éléments est porté à la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle par Lavoisier. Parallèlement à la mise en place du système métrique, un effort de rationalisation est entrepris en Chimie par l'élaboration d'une nouvelle nomenclature. En établissant cette nomenclature, Lavoisier et ses collègues Fourcroy, Guyton de Morveau et Berthollet rejettent les quatre éléments classiques et publient une table comprenant trente trois éléments, dont la lumière et le calorique. Les éléments entrent dans la composition des corps purs, un seul élément participe à un corps simple.

Dalton adhère à cette nouvelle nomenclature, et revitalise la théorie atomiste. A chaque élément correspond un atome constitué d'un petit corps solide entouré d'une enveloppe de calorique. En 1803, il publie une première table de masses atomiques. La théorie atomiste de Dalton trouve des justifications expérimentales dans la loi des proportions définies. Cette théorie va permettre de proposer des stœchiométries pour les différents composés.

Comme l'a noté G. N. Lewis, la loi des proportions définies a transformé une spéculation philosophique en une théorie scientifique féconde. La théorie atomiste et moléculaire est à l'origine non seulement de la chimie structurale mais aussi de la thermodynamique statistique. Les travaux de Dalton ont fait évoluer la conception de la matière d'une vision continue à une description discontinue. La fin du XIX<sup>e</sup> siècle apportera les preuves expérimentales directes de la discontinuité de la matière.

La théorie atomiste de Dalton rend compte de la loi des proportions multiples, mais ne permet pas de comprendre la loi de Gay-Lussac de combinaison des gaz en volume. Si l'on suppose comme Berzelius que des volumes égaux de gaz contiennent le même nombre d'atomes (atome signifiant la plus petite particule d'un composé) on aboutit à une absurdité pour un grand nombre de réactions. Dans le cas de la combinaison de l'hydrogène et du chlore



l'hypothèse de Berzelius suggère que les atomes d'hydrogène et de chlore se divisent en deux ce qui est contraire au point de vue de la théorie atomiste.

Cette difficulté a été surmontée en 1811 par Amedeo Avogadro qui introduit la notion de molécule. Une molécule est la plus petite quantité de matière physiquement isolable, c'est à dire existant à l'état libre en phase gazeuse. Les molécules sont constituées d'atomes isolés ou de groupements d'atomes liés.

La conjecture de Prout est une autre idée féconde du XIX<sup>e</sup> siècle. En 1815, en examinant les valeurs les masses atomiques déjà proposées Prout remarque qu'elles sont à peu près des multiples entiers de la masse atomique de l'hydrogène. Il en déduit que l'hydrogène est la *primera materia* à partir de laquelle les différents éléments sont constitués.

Avec la connaissance de plus en plus précise d'un plus grand nombre de masses atomiques des écarts significatifs à la loi de Prout ont été mis en évidence. Cependant, un calcul de probabilité montre que la loi de Prout ne peut être accidentelle. Rydberg a calculé en 1887, qu'il n'y a qu'une chance sur un milliard pour que les vingt deux premiers éléments aient des masses atomiques aussi proches de nombres entiers.

### 1.2.4 L'évolution des idées au XIX<sup>e</sup>

Au XIX<sup>e</sup> siècle on assiste à un essor considérable de la Chimie. Du point de vue de la Chimie générale le progrès le plus significatif est réalisé par Berzelius qui introduit le système de notation moderne et qui détermine avec une grande précision les masses des équivalents qui deviendront par la suite les masses atomiques.

Les expériences de Davy (1778-1829) sur les effets du courant l'électrique sur les substances chimiques suggèrent que l'électricité joue un rôle primordial dans la liaison chimique. Pour lui l'affinité chimique est de nature électrostatique. A partir de cette idée, Berzelius développe en 1819 une théorie électrochimique (ou dualistique) de la matière qui sera la théorie dominante de la première partie du XIX<sup>e</sup> siècle. D'après la théorie dualistique, lorsqu'un atome entre en contact avec un autre atome plus électronégatif, il se

produit un flux d'électricité tel que l'un des atomes se charge positivement et l'autre négativement. La cohésion de l'édifice moléculaire ainsi formé est alors due aux forces électrostatiques attractives entre atomes portant des charges opposées. Comme on peut le remarquer, cette théorie est très proche du modèle contemporain de la liaison ionique.

La théorie dualistique est appliquée avec succès aux sels et aux composés minéraux. Quand la théorie électrochimique fut proposée, on ignorait encore que beaucoup de molécules fortement liées sont constituées d'atomes identiques comme c'est le cas du dihydrogène et du diazote. L'existence de telles molécules est en contradiction avec les hypothèses de la théorie dualistique qui suppose une asymétrie de la liaison. Le développement de la chimie organique a également contribué à la critique de la théorie dualistique. En particulier, le fait que l'hydrogène réputé électropositif puisse être substitué par un halogène électronégatif sans changer notablement les propriétés d'un composé organique, ne peut être expliqué par la théorie électrochimique.

Faraday a montré en 1833 que la loi des proportions multiples s'applique non seulement aux masses et aux volumes mais également à la charge électrique. Il a fallu plusieurs décennies avant que l'on ne réalise que la loi de Faraday implique la discontinuité de la charge électrique. Helmholtz, le premier en 1881, émit l'hypothèse de l'existence d'un «atome» d'électricité qui sera confirmée expérimentalement par la découverte en 1897 de l'électron par Joseph John Thomson. Les expériences de Thomson ont permis de mesurer le rapport  $e/m$ . La charge de l'électron sera mesurée par la suite par Thomson, H. A. Wilson et Millikan. Il est intéressant de constater qu'il était possible de calculer la charge de l'électron dès 1865 à partir de la loi de Faraday et du nombre de Loschmidt.<sup>1</sup>

Le développement de la Chimie organique a d'autres conséquences très importantes : l'introduction du concept de valence par Frankland et Kolbe vers 1850, puis la mise au point de formules développées par Couper et Kekulé. Plus tard, la découverte d'isomères optiques par Pasteur conduira Le Bel et Van't Hoff à formuler l'hypothèse du carbone tétraédrique : la structure moléculaire moderne est née. La théorie de la stéréochimie est étendue aux complexes inorganiques par Werner.

Les réflexions sur la valence, qui est supposée alors avoir une valeur unique et caractéristique pour chaque élément, sur les masses atomiques, sur les similarités de propriétés physico-chimiques, menées dans le contexte de l'explosion démographique des éléments du XIX<sup>e</sup> siècle se concrétiseront dans la classification périodique des éléments de Mendeleev.

### 1.2.5 Les modèles préquantiques de l'atome au début du XX<sup>e</sup> siècle

Après la mise en évidence de l'électron par Joseph John Thomson en 1897, un grand nombre de modèles de l'atome ont été proposés. Parmi ceux-ci nous décrivons le modèle de Thomson lui-même datant de 1904, où les électrons sont immergés à l'intérieur d'une sphère uniformément chargée d'électricité positive et celui de Lewis où ils sont disposés aux sommets d'un cube. Dans le modèle de Thomson les électrons gravitent sur des anneaux, lorsque le nombre d'électrons d'un anneau devient supérieur à une limite donnée, cet anneau se divise en deux anneaux concentriques. Ce modèle rend ainsi compte des propriétés atomiques issues de la classification périodique. Dans son modèle de 1902, non publié, Lewis formule quatre hypothèses principales :

1. Les électrons sont disposés suivant des cubes concentriques
2. L'atome neutre d'un élément possède un électron de plus que l'atome neutre de l'élément précédent
3. Le cube à huit électrons est atteint pour les atomes de gaz rare, ce cube est le noyau autour duquel s'organise le plus grand cube électronique de la ligne suivante

---

<sup>1</sup>En 1865, Loschmidt calcule le nombre de molécules contenues dans 1 cm<sup>3</sup> de gaz à 0° C et sous 1 atmosphère à partir de la théorie cinétique des gaz.

$$\begin{aligned}\mathcal{L} &= 2.691 \cdot 10^{19} \text{molécules cm}^{-3} \\ e &= \mathcal{F}/\mathcal{L} \times 22414 = 96500/2.691 \cdot 10^{19} \times 22414 \\ &= 1.5999 \cdot 10^{-19} \text{C}\end{aligned}$$

Cette valeur est à comparer à la valeur des tables:  $1.6021917 \cdot 10^{-19}$  C.

4. les électrons d'un cube externe incomplet peuvent être cédés à un autre atome afin qu'il complète son cube externe à huit électrons.

La première publication faisant état de la stabilité du groupe de huit électrons est due à Abegg en 1904.

En 1911 Rutherford découvre l'existence du noyau. L'atome devient une structure ouverte constituée d'un noyau chargé positivement et d'électrons. Nagaoka a montré, dès 1904, qu'une telle structure est stable si l'attraction électron-noyau est forte et si les électrons sont animés d'un mouvement rapide.

En 1916, G. N. Lewis améliore son modèle de couches cubiques maintenant concentriques autour du noyau. La première couche contient deux électrons. La même année, Kossel propose un modèle équivalent constitué d'orbites circulaires concentriques.

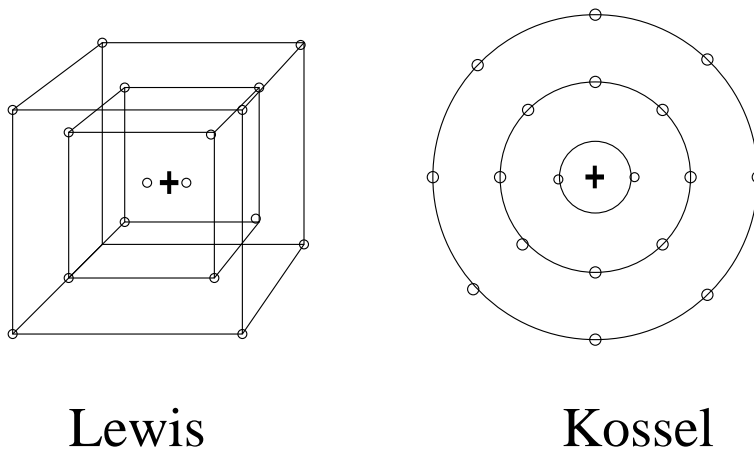


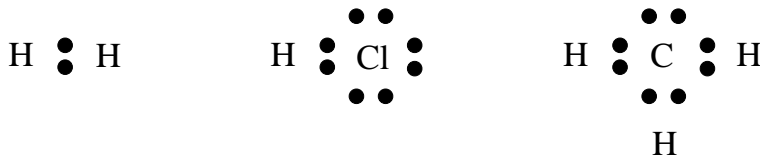
FIG. 1.1: Représentation de l'atome d'argon suivant Lewis et Kossel

En 1913, Bohr propose le premier modèle quantique pour l'hydrogène qui donne une interprétation qualitative du spectre atomique.

### 1.2.6 Théorie de Lewis de la valence

La connaissance de la structure de l'atome montre que seules les forces électrostatiques peuvent être invoquées pour expliquer la stabilité des molécules. De ce point de vue la théorie dualistique de Berzelius était satisfaisante, mais il s'agit maintenant d'en corriger les insuffisances. En 1907, J.J. Thomson a suggéré que deux atomes neutres pouvaient être liés par des forces électrostatiques sans qu'il y ait transfert d'électricité de l'un vers l'autre. Pour cela, il considère deux sphères identiques d'électrisation uniforme se recouvrant partiellement. En 1908, Ramsay pense que des électrons peuvent être partagés entre deux atomes. Cette approche est développée par Stark dans le cadre de sa théorie dynamique atomique. Dans ce modèle, les électrons sont localisés entre les deux atomes et forment la liaison chimique.

L'idée de Lewis est que dans une molécule les atomes tendent à saturer leur couche de valence à huit électrons, non seulement par transfert d'un atome à l'autre, mais aussi en partageant une ou plusieurs paires d'électrons. Ces électrons partagés sont considérés comme appartenant aux couches externes de chacun des atomes. L'originalité de Lewis a été de substituer une règle de paire à la règle de l'octet ce qui permet de rendre compte de la structure électronique de l'hélium et des composés hydrogénés. D'autre part, la plupart des molécules stables ont un nombre pair d'électrons. La représentation que Lewis se fait de la liaison chimique est celle de deux électrons appariés appartenant aux couches externes des deux atomes liés. Dans les schémas de Lewis, chaque électron de valence est représenté par un point:



La polarité des liaisons est représentée en déplaçant le doublet électronique d'un centre atomique vers l'autre.

Cette intuition géniale des paires d'électrons trouvera sa justification plus tard avec la découverte du spin électronique et des propriétés des fermions. La théorie de Lewis explique qualitativement l'existence des liaisons multiples. Dans cette théorie, la valence d'un atome dans une molécule est égale au nombre de paires qu'il partage avec les autres atomes. La théorie de Lewis rend compte des exceptions à la règle de l'octet tant pour les atomes hypervalents comme S dans SF<sub>6</sub> que pour les atomes trivalents comme le bore.

Cette théorie a apporté de nouvelles idées non seulement en ce qui concerne la structure moléculaire mais aussi sur la réactivité comme l'atteste la définition des bases et des acides proposée par Lewis. Une base est une substance qui possède une paire d'électrons susceptible d'être cédée à un autre atome afin d'en compléter la couche externe. Un acide est une substance susceptible d'utiliser une paire d'électrons.

### 1.2.7 Importance de la Mécanique quantique

Le modèle quantique de l'atome proposé en 1913 est le premier à donner une base non-empirique à la formule de Balmer. Il permet de prévoir avec une très grande précision les longueurs d'onde des transitions électroniques de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogénoïdes, par là il s'avère prédictif. La série de Pickering, observée dans le spectre de l'étoile ζ-Puppis qui avait été attribuée par erreur à l'hydrogène est attribuée à He<sup>+</sup>. Le modèle de Bohr est amélioré en 1918 par Sommerfeld qui introduit des orbites elliptique afin de rendre compte de la structure fine des niveaux d'énergie de l'hydrogène et des ions hydrogénoïdes. Les modèles de Bohr et de Sommerfeld sont limités à des cas particulier bien qu'important et de ce fait ils ne sauraient servir de base à une description quantique de la liaison chimique.

Le fondement axiomatique de la mécanique quantique est apporté par Louis de Broglie en 1924 avec la relation

$$\lambda = h/mv$$

qui postule la dualité onde corpuscule. Cette relation est le point d'appui de l'équation de Schrödinger publiée en 1926. Avec l'équation de Schrödinger complétée par le principe de Pauli il devient, en principe, possible de traiter *exactement* de façon non relativiste tout système microscopique de particules. L'équation de Dirac qui est l'équivalent relativiste de l'équation de Schrödinger introduit naturellement, c'est à dire sans en postuler l'existence, le spin de l'électron. Les premières applications aux molécules datent de 1926 en ce qui concerne l'ion moléculaire H<sub>2</sub><sup>+</sup> traité par Burrau et de 1927 pour la molécule de dihydrogène étudiée indépendamment par Condon et par Heitler et London. Dans le cas du dihydrogène, il n'existe pas de solutions exactes à l'équation de Schrödinger ce qui contraint à faire des approximations. L'approximation des orbitales moléculaires utilisée par Condon et l'approximation *valence-bond* d'Heitler et London sont devenus les points de départ méthodologiques de toute étude de systèmes polyélectroniques. Elles sont aussi à l'origine des théories qualitatives et explicatives de la liaison chimique: théorie de la formation des orbitales moléculaires à partir d'orbitales atomiques, théories de Pauling de l'hybridation et de la résonance. Des solutions approchées de bien meilleure qualité ont été proposées, d'abord pour l'hélium par Hylleraas puis en 1933 pour le dihydrogène par James et Coolidge. Bien que de tels calculs permettent d'atteindre la précision spectroscopique, ils n'ont pas suscité de généralisation qualitative.

Du point de vue de la Chimie quantique quantitative, les progrès de l'électronique et de l'informatique ont entraîné la mise au point de puissants logiciels de calcul des structures électroniques.

Un progrès théorique très important a eu lieu en 1964 avec le théorème de Hohenberg et Kohn qui est le théorème d'existence de la fonctionnelle de la densité. La théorie de la fonctionnelle de la densité fournit une alternative à la résolution de l'équation de Schrödinger.

Les théories explicatives, évoquées précédemment souffrent d'après moi, du fait qu'elles dérivent d'une description avec les mots de la Physique de modes opératoires, eux-mêmes tributaires d'approximations. Paradoxalement, elles sont mal adaptées à la description de la fonction d'onde exacte ou même à celle d'une fonction d'onde approchée de bonne qualité. La théorie des loges de R. Daudel est beaucoup plus rigoureuse, mais difficilement quantifiable, elle n'a pas eu le rayonnement qu'elle mérite. La théorie de Bader des atomes dans les molécules est une théorie explicative rigoureuse qui réconcilie le point de vue localisé de la chimie et la délocalisation propre à la mécanique ondulatoire.

Le vieux projet de Newton et de Buffon se réalise grâce à la mécanique quantique. On dispose d'une théorie physique qui permet en principe d'expliquer toute la chimie microscopique et de faire des calculs prédictifs.

Deuxième partie

Mécanique Quantique des systèmes  
polyélectroniques



# Chapitre 2

## L'équation de Shrödinger et la fonction d'onde.

L'application de la mécanique quantique aux systèmes constitués par plusieurs particules comme les atomes, les molécules ou les cristaux sera abordé dans ce chapitre dans le cadre non-relativiste de l'équation de Schrödinger. Comme nous le verrons, il s'agit principalement d'une généralisation du cas à une particule complétée par un ensemble de conditions rendant compte de la nature physique du système considéré.

### 2.1 Construction de l'opérateur hamiltonien

Une molécule est un système quantique constitué de  $M$  noyaux de masse  $M_A$ , de charge  $+Z_A e$  repérés par les vecteurs position  $\mathbf{R}_A$  et de  $N$  électrons de masse  $m_e$ , de charge  $-e$  et de position  $\mathbf{r}_i$ . Dans le cas le plus général, l'hamiltonien électronique d'un système moléculaire s'écrit sous la forme d'une somme de contributions :

$$H = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{e,e} + \hat{V}_{e,N} + \hat{V}_{N,N} + \hat{V}_{N,ext} + \hat{V}_{e,ext} \quad (2.1)$$

Dans cette expression  $\hat{T}_N$  et  $\hat{T}_e$  sont les opérateurs énergie cinétique des noyaux et des électrons qui s'expriment tout deux sous la forme de sommes de contributions individuelles :

$$\hat{T}_N = - \sum_A^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_{\mathbf{R}_A}^2 \quad (2.2)$$

$$\hat{T}_e = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 \quad (2.3)$$

Les opérateurs énergie potentielle électron-noyau, noyau-noyau et électron-électron sont les sommes des interactions coulombiennes entre particules chargées :

$$\hat{V}_{e,N} = - \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} \quad (2.4)$$

$$\hat{V}_{N,N} = \sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{|\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A|} \quad (2.5)$$

$$\hat{V}_{e,e} = \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} \quad (2.6)$$

Enfin  $V_{N,ext}$  et  $V_{e,ext}$  sont les énergies potentielle d'interaction des noyaux et des électrons avec le champ électromagnétique externe dont nous ne donnons ici que l'expression formelle :

$$V_{N,ext} = \sum_A^M V^{ext}(\mathbf{R}_A, \sigma_A) \quad (2.7)$$

$$\hat{V}_{e,ext} = \sum_i^N V^{ext}(\mathbf{r}_i, \sigma_i) \quad (2.8)$$

afin de faire apparaître les coordonnées de spin  $\sigma_A$  et  $\sigma_i$  ainsi que le caractère additif de ces potentiels. Même si l'on néglige la plupart du temps les potentiels de couplage avec un champ externe, leur expression montre que la fonction d'onde totale solution de l'équation de Schrödinger est une fonction de  $4(M+N)+1$  variables :  $3(M+N)+1$  variables d'espace,  $(M+N)$  variables de spin et le temps :

$$\Psi(\{\mathbf{R}_A, \sigma_A\}, \{\mathbf{r}_i, \sigma_i\}, t) \quad (2.9)$$

Il est commode de regrouper les coordonnées d'espace et de spin de chaque particule dans un vecteur à quatre composantes qui sera désigné par  $\mathbf{X}_A$  s'il s'agit d'un noyau et par  $\mathbf{x}_i$  s'il s'agit d'un électron.

$$\mathbf{X}_A = \begin{pmatrix} \mathbf{R}_A \\ \sigma_A \end{pmatrix}, \quad \mathbf{x}_i = \begin{pmatrix} \mathbf{r}_i \\ \sigma_i \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

L'équation de Schrödinger dépendant du temps a alors pour expression :

$$H\Psi(\{\mathbf{X}_A\}, \{\mathbf{x}_i\}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\{\mathbf{X}_A\}, \{\mathbf{x}_i\}, t) \quad (2.11)$$

Toutes les fonctions  $\Psi(\{\mathbf{X}_A\}, \{\mathbf{x}_i\}, t)$  solution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps ne sont pas acceptables du point de vue de la physique. L'interprétation statistique de la mécanique quantique implique que  $\Psi^*(\{\mathbf{X}_A\}, \{\mathbf{x}_i\}, t)\Psi(\{\mathbf{X}_A\}, \{\mathbf{x}_i\}, t)$  représente la probabilité de trouver le système au temps  $t$  dans la configuration de la donnée des coordonnées  $\{\mathbf{X}_A\}, \{\mathbf{x}_i\}$ , en d'autre termes la fonction d'onde doit avoir une valeur finie en tout point de l'espace à  $4(M+N)$  dimensions. L'origine des principales autres conditions sont la nature des particules, le spin et la symétrie du potentiel nucléaire.

## 2.2 L'indiscernabilité des électrons et le principe d'antisymétrie

à quatre composantes noté  $\mathbf{x}_i$ : La fonction d'onde électronique du système est une fonction des variables  $\mathbf{x}_i$ :

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N)$$

. Comme les électrons sont indiscernables, la permutation de deux quelconques d'entre eux ne modifie pas la situation physique du système. Cette permutation est réalisée en appliquant l'opérateur de transposition  $P_{ij}$  à la fonction d'onde électronique. L'opérateur de transposition permute avec l'opérateur hamiltonien parceque d'une part l'addition est commutative et que d'autre part  $|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ . Les fonctions propres de  $H$  doivent être également fonctions propres de  $P_{ij}$ . Désignons par  $a$  la valeur propre de  $P_{ij}$  associée à la fonction propre  $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N)$ .

$$\begin{aligned} P_{ij}\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) &= \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N) \\ &= a\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) \end{aligned} \quad (2.12)$$

Les transposition  $P_{ij}$  sont des éléments d'un groupe, appelé groupe des permutations et noté  $S_N$ , plus précisément ce sont les générateurs du groupe. Comme  $P_{ij}$  est son propre inverse  $P_{ij} \times P_{ij} = E$ , où  $E$  est l'identité, la valeur de  $a$  peut être déterminée en appliquant deux fois  $P_{ij}$ :

$$\begin{aligned} P_{ij}P_{ij}\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) &= a^2\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) \\ &= \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) \end{aligned} \quad (2.13)$$

Ce qui implique:

$$a = \pm 1 \quad (2.14)$$

La valeur propre +1 correspond au système de spin entier, les bosons, tandis que la valeur propre -1 correspond aux fermions (particules de spin demi-entier). Les électrons sont des fermions et la fonction d'onde électronique est donc antisymétrique par rapport à la permutation des coordonnées d'espace et de spin de deux électrons quelconques:

$$P_{ij}\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = -\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (2.15)$$

L'équation 2.15 exprime le principe d'antisymétrie ou principe de Pauli. Une conséquence importante est que deux électrons de spins parallèles ne peuvent pas occuper la même position. Supposons  $\mathbf{x}_j = \mathbf{x}_i$ , alors

$$\begin{aligned} P_{ij}\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) &= \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \mathbf{x}_N) \\ &= -\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_i, \mathbf{x}_N) \end{aligned} \quad (2.16)$$

relation qui ne peut être vérifiée que si:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = 0 \quad (2.17)$$

Par contre pour des électrons de spins antiparallèles

$$x_i = \begin{pmatrix} \mathbf{r}_i \\ \sigma_i \end{pmatrix}, \quad x_j = \begin{pmatrix} \mathbf{r}_i \\ -\sigma_i \end{pmatrix}, \quad \text{donc, } x_j \neq x_i$$

la fonction d'onde ne s'annule pas obligatoirement parce que la divergence introduite par l'opérateur  $\hat{V}_{e,e}$  est exactement compensée par l'énergie cinétique. Physiquement tout se passe comme si les électrons de spins parallèles étaient soumis aux courtes distances à un potentiel répulsif plus fort que le potentiel coulombien classique. Cette contribution purement quantique est appelée répulsion de Pauli.

## 2.3 Relations d'Heisenberg et d'Ehrenfest

La dérivée par rapport au temps de la valeur moyenne de l'observable  $\hat{A}$  est donnée par la relation d'Heisenberg :

$$d\langle \hat{A} \rangle / dt = (i/\hbar) \langle \Psi | [\hat{H}, \hat{A}] | \Psi \rangle + \langle \partial \hat{A} / \partial t \rangle \quad (2.18)$$

En dérivant  $\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle$  par rapport au temps on obtient :

$$\frac{d}{dt} \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \langle \frac{\partial \Psi}{\partial t} | \hat{A} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{A} | \frac{\partial \Psi}{\partial t} \rangle + \langle \Psi | \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} | \Psi \rangle \quad (2.19)$$

Les dérivées du bra et du ket sont évaluées directement à partir de l'équation de Schrödinger dépendant du temps

$$\hat{H} | \Psi \rangle = i\hbar | \frac{\partial \Psi}{\partial t} \rangle \quad (2.20)$$

et

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle \Psi | \hat{H} \hat{A} | \Psi \rangle - \frac{i}{\hbar} \langle \Psi | \hat{A} \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} | \Psi \rangle \quad (2.21)$$

$$= \frac{i}{\hbar} \langle \Psi | [\hat{H}, \hat{A}] | \Psi \rangle + \langle \Psi | \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} | \Psi \rangle \quad (2.22)$$

Une observable  $\hat{B}$  telle que

$$[\hat{H}, \hat{B}] = 0, \quad \partial \hat{B} / \partial t = 0 \quad (2.23)$$

est appelée constante du mouvement.

La première relation d'Ehrenfest est obtenue en choisissant  $\hat{A} = \mathbf{r}$  :

$$m[\hat{H}, \hat{\mathbf{r}}] = \frac{\hbar}{i}(-i\hbar\nabla) = \frac{\hbar}{i}\hat{\mathbf{p}} \quad (2.24)$$

et

$$m\frac{d}{dt}\langle\hat{\mathbf{r}}\rangle = \langle\hat{\mathbf{p}}\rangle \quad (2.25)$$

Avec  $\hat{A} = \hat{\mathbf{p}}$

$$[\hat{H}, \hat{\mathbf{p}}] = i\hbar\nabla\hat{V}(\mathbf{r}) = -i\hbar\hat{\mathbf{F}}(\mathbf{r}) \quad (2.26)$$

et

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{\mathbf{p}}\rangle = \langle\hat{\mathbf{F}}(\mathbf{r})\rangle \quad (2.27)$$

dans cette expression, la deuxième relation d'Ehrenfest,  $\hat{\mathbf{F}}(\mathbf{r})$  est l'opérateur correspondant à la force.

En combinant ces deux relations, on obtient une équation analogue à l'équation de Newton :

$$m\frac{d^2}{dt^2}\langle\hat{\mathbf{r}}\rangle = \langle\hat{\mathbf{F}}(\mathbf{r})\rangle \quad (2.28)$$

## 2.4 Théorème du viriel

En appliquant l'équation d'Heisenberg à l'opérateur

$$\hat{A} = \hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}} \quad (2.29)$$

on obtient :

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}}\rangle = \frac{i}{\hbar}\langle[[\hat{H}, \hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}}]]\rangle \quad (2.30)$$

avec

$$\frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}}] = (-\frac{\hbar^2}{m}\nabla^2 - \mathbf{r} \cdot \nabla\hat{V}) = 2\hat{T} - \mathbf{r} \cdot \nabla\hat{V} \quad (2.31)$$

où  $\hat{T}$  désigne l'opérateur énergie cinétique.

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}}\rangle = 2\langle\hat{T}\rangle + \langle-\mathbf{r} \cdot \nabla\hat{V}\rangle \quad (2.32)$$

pour un état stationnaire où

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}}\rangle = 0 \quad (2.33)$$

on obtient le théorème du viriel

$$2\langle\hat{T}\rangle - \langle\mathbf{r} \cdot \nabla\hat{V}\rangle = 0 \quad (2.34)$$

Si l'opérateur énergie potentielle  $\hat{V}$  est une fonction homogène de degré  $n$  des coordonnées  $\{\mathbf{r}\}$  le théorème d'Euler<sup>1</sup> permet d'écrire

$$\mathbf{r} \cdot \nabla\hat{V} = n\hat{V} \quad (2.35)$$

et

$$2\langle\hat{T}\rangle = n\langle\hat{V}\rangle \quad (2.36)$$

Pour un atome isolé l'opérateur  $\hat{V}$  est de degré -1

$$2\langle\hat{T}\rangle = -\langle\hat{V}\rangle \quad (2.37)$$

---

<sup>1</sup> $F(x, y, z)$  est une fonction homogène des variables  $x, y, z$  de degré  $n$  si

$$f(tx, ty, tz) = t^n F(x, y, z)$$

Alors

$$x\frac{\partial F}{\partial x} + y\frac{\partial F}{\partial y} + z\frac{\partial F}{\partial z} = nF(x, y, z)$$

## 2.5 Théorème de Hellmann-Feynman

Si l'hamiltonien d'un système dépend d'un paramètre  $\lambda$  alors :

$$\frac{d}{d\lambda}E(\lambda) = \langle \Psi(\lambda) | \frac{d\hat{H}(\lambda)}{d\lambda} | \Psi(\lambda) \rangle \quad (2.38)$$

L'équation de Schrödinger implique :

$$\langle \Psi(\lambda) | \hat{H}(\lambda) - E(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle = 0 \quad (2.39)$$

donc

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\lambda} \langle \Psi(\lambda) | \hat{H}(\lambda) - E(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle &= \left\langle \frac{d\Psi(\lambda)}{d\lambda} | \hat{H}(\lambda) - E(\lambda) | \Psi(\lambda) \right\rangle + \langle \Psi(\lambda) | \hat{H}(\lambda) - E(\lambda) | \frac{d\Psi(\lambda)}{d\lambda} \rangle + \\ &\langle \Psi(\lambda) | \frac{d\hat{H}(\lambda)}{d\lambda} - \frac{dE(\lambda)}{d\lambda} | \Psi(\lambda) \rangle = 0 \end{aligned} \quad (2.40)$$

comme

$$(\hat{H}(\lambda) - E(\lambda)) | \Psi(\lambda) \rangle = 0 \quad (2.41)$$

que  $E(\lambda)$  est un scalaire et en choisissant  $|\Psi(\lambda)\rangle$  normée

$$\frac{d}{d\lambda}E(\lambda) = \langle \Psi(\lambda) | \frac{d\hat{H}(\lambda)}{d\lambda} | \Psi(\lambda) \rangle \quad (2.42)$$

## 2.6 Théorie des perturbations

La méthode de perturbation permet de calculer les fonctions propres et les valeurs propres approchées d'un hamiltonien  $\hat{H}$  quelconque mais voisin d'un hamiltonien  $\hat{H}^{(0)}$  dont on connaît les fonctions propres et les valeurs propres. En désignant par  $\lambda$  un paramètre arbitraire, appelé paramètre de perturbation et qui sera supposé petit,  $\hat{H}$  s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}^{(1)} \quad (2.43)$$

$\hat{H}$  et  $\hat{H}^{(0)}$  étant hermitiques,  $\hat{H}^{(1)}$  l'est également. Si  $\hat{H}^{(1)}$  est indépendant du temps, la théorie des perturbations est dite statique. Si  $\hat{H}^{(1)}$  dépend du temps, elle est appelée théorie des perturbations dépendant du temps ou perturbation dynamique.

### 2.6.1 Perturbations statiques.

#### États non dégénérés

Pour résoudre l'équation de Schrödinger dans le cas d'un état non dégénéré

$$(\hat{H} - E_i) | \Psi_i \rangle = (\hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}^{(1)} - E_i) | \Psi_i \rangle = 0 \quad (2.44)$$

on développe  $E_i$  et  $|\Psi_i\rangle$  en série de  $\lambda$

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k E_i^{(k)} \quad (2.45)$$

$$|\Psi_i\rangle = |\Psi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k |\Psi_i^{(k)}\rangle \quad (2.46)$$

en substituant dans l'équation 2.44, on obtient

$$\sum_{k=1}^{\infty} \lambda^k \left( H^{(0)} | \Psi_i^{(k)} \rangle + \hat{H}^{(1)} | \Psi_i^{(k-1)} \rangle - \sum_{j=0}^k E_i^{(j)} | \Psi_i^{(k-j)} \rangle \right) = 0 \quad (2.47)$$

pour que cette equation soit verifiee independamment de  $\lambda$ , il faut que tous les coefficients de  $\lambda^k$  soit nuls, ce qui engendre la suite d'equations

$$(\hat{H}^{(0)} - E_i^{(0)})|\Psi_i^{(k)}\rangle + (\hat{H}^{(1)} - E_i^{(1)})|\Psi_i^{(k-1)}\rangle - \sum_{j=2}^k E_i^{(j)}|\Psi_i^{(k-j)}\rangle = 0 \quad (2.48)$$

La normalisation de  $|\Psi_i^{(0)}\rangle$  et de  $|\Psi_i\rangle$  implique <sup>2</sup>

$$\sum_{k=1}^{\infty} \lambda^k \sum_{j=0}^k \langle \Psi_i^{(j)} | \Psi_i^{(k-j)} \rangle = 0 \quad (2.49)$$

en multipliant à gauche l'équation 2.48 par  $\langle \Psi_i^{(0)} |$

$$\langle \Psi_i^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_i^{(k-1)} \rangle = \sum_{j=1}^k E_i^{(j)} \langle \Psi_i^{(0)} | \Psi_i^{(k-j)} \rangle \quad (2.50)$$

comme  $\hat{H}^{(1)}$  est hermitique

$$\langle \Psi_i^{(k-1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_i^{(0)} \rangle = \sum_{j=1}^k E_i^{(j)} \langle \Psi_i^{(k-j)} | \Psi_i^{(0)} \rangle \quad (2.51)$$

donc

$$\langle \Psi_i^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_i^{(k-1)} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^k E_i^{(j)} \{ \langle \Psi_i^{(0)} | \Psi_i^{(k-j)} \rangle + \langle \Psi_i^{(k-j)} | \Psi_i^{(0)} \rangle \} \quad (2.52)$$

en particulier

$$E_i^{(1)} = \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_i^{(0)} \rangle \quad (2.53)$$

$$E_i^{(2)} = \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_i^{(1)} \rangle \quad (2.54)$$

La résolution analytique des équations 2.48 n'est pas toujours possible. Pour résoudre on utilisera le fait que les fonctions propres de l'opérateur hermitique  $\hat{H}^{(0)}$  forment une base complète sur laquelle on peut projeter  $|\Psi_i^{(k)}\rangle$ . En introduisant le projecteur  $\sum_i |\Psi_i^{(0)}\rangle\langle\Psi_i^{(0)}|$  dans 2.48 il vient

$$\sum_i \left[ (\hat{H}^{(0)} - E_i^{(0)})|\Psi_i^{(0)}\rangle\langle\Psi_i^{(0)}|\Psi_i^{(k)}\rangle + (\hat{H}^{(1)} - E_i^{(1)})|\Psi_i^{(0)}\rangle\langle\Psi_i^{(0)}|\Psi_i^{(k-1)}\rangle - \sum_{j=2}^k E_i^{(j)}|\Psi_i^{(0)}\rangle\langle\Psi_i^{(0)}|\Psi_i^{(k-j)}\rangle \right] = 0 \quad (2.55)$$

Au premier ordre

$$\sum_i (\hat{H}^{(0)} - E_i^{(0)})|\Psi_i^{(0)}\rangle\langle\Psi_i^{(0)}|\Psi_i^{(1)}\rangle + |\Psi_i^{(0)}\rangle\langle\Psi_i^{(0)}|\hat{H}^{(1)}|\Psi_i^{(0)}\rangle = 0 \quad (2.56)$$

---

<sup>2</sup>Un autre type de normalisation est très utilisé. Il impose que les corrections à la fonction d'onde  $|\Psi_i^{(k)}\rangle$  soient orthogonales à  $|\Psi_i^{(0)}\rangle$ .

$$\langle \Psi_i^{(0)} | \Psi_i^{(k)} \rangle = 0$$

dans ces conditions

$$E_i^{(k)} = \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_i^{(k-1)} \rangle$$

donc

$$|\Psi_i^{(1)}\rangle = \sum_l \frac{|\Psi_l^{(0)}\rangle \langle \Psi_l^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_l^{(0)}} \quad (2.57)$$

et

$$E_i^{(2)} = \sum_l \frac{\langle \Psi_i^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_l^{(0)} \rangle \langle \Psi_l^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_l^{(0)}} \quad (2.58)$$

### États dégénérés

Pour un état  $d$  fois dégénéré, les dénominateurs des équations 2.57 et 2.58 peuvent être nuls sans que les numérateurs le soient. Dans ce cas la correction de la fonction d'onde au premier ordre ainsi que la correction du deuxième ordre à l'énergie divergent, et ne sont donc pas physiques. Deux méthodes peuvent être utilisées pour traiter le cas des niveaux dégénérés.

Dans la première méthode, on recherche une transformation unitaire  $\mathbf{U}$  des fonctions  $|\Psi_{i\alpha}^{(0)}\rangle$ , avec  $\alpha = 1, \dots, d$

$$\Phi = \Psi \mathbf{U} \quad (2.59)$$

telle que la matrice

$$\mathbf{H}^{(1)}(\Phi) = \begin{pmatrix} \langle \Phi_{i1} | H^{(1)} | \Phi_{i1} \rangle & \dots & \langle \Phi_{i1} | H^{(1)} | \Phi_{id} \rangle \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle \Phi_{id} | H^{(1)} | \Phi_{i1} \rangle & \dots & \langle \Phi_{id} | H^{(1)} | \Phi_{id} \rangle \end{pmatrix} \quad (2.60)$$

soit diagonale.  $\mathbf{U}$  est la matrice des vecteurs propres de la matrice

$$\mathbf{H}^{(1)}(\Psi) = \begin{pmatrix} \langle \Psi_{i1} | H^{(1)} | \Psi_{i1} \rangle & \dots & \langle \Psi_{i1} | H^{(1)} | \Psi_{id} \rangle \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle \Psi_{id} | H^{(1)} | \Psi_{i1} \rangle & \dots & \langle \Psi_{id} | H^{(1)} | \Psi_{id} \rangle \end{pmatrix} \quad (2.61)$$

En utilisant les fonctions  $|\Phi_{i\alpha}\rangle$  on obtient

$$(\hat{H}^{(0)} - E_i^{(0)})|\Phi_{i\alpha}^{(1)}\rangle + H^{(1)}|\Phi_{i\alpha}^{(0)}\rangle - |\Phi_{i\alpha}^{(0)}\rangle \langle \Phi_{i\alpha}^{(0)} | H^{(1)} | \Phi_{i\alpha}^{(0)} \rangle = 0 \quad (2.62)$$

$$|\Phi_{i\alpha}^{(1)}\rangle = \sum_l \frac{|\Psi_l^{(0)}\rangle \langle \Psi_l^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Phi_{i\alpha}^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_l^{(0)}} \quad (2.63)$$

et

$$E_{i\alpha}^{(2)} = \sum_l \frac{\langle \Phi_{i\alpha}^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_l^{(0)} \rangle \langle \Psi_l^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Phi_{i\alpha}^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_l^{(0)}} \quad (2.64)$$

Les termes correspondant à  $E_i^{(0)} = E_l^{(0)}$  sont exclus des sommes.

$\hat{H}^{(1)}$  est diagonal sur la base des  $|\Phi_{i\alpha}\rangle$ , donc

$$\sum_{\delta=1}^d |\Phi_{i\delta}\rangle \langle \Phi_{i\delta} | \hat{H}^{(1)} | \Phi_{i\beta}\rangle = |\Phi_{i\beta}\rangle \langle \Phi_{i\beta} | \hat{H}^{(1)} | \Phi_{i\beta}\rangle \quad (2.65)$$

En substituant dans l'équation 2.62, en multipliant par les coefficients  $u_{\beta\alpha}^*$ , en sommant sur l'indice  $\beta$  et en utilisant l'égalité des projecteurs

$$\sum_{\beta=1}^d |\Psi_{i\beta}^{(0)}\rangle \langle \Psi_{i\beta}^{(0)}| = \sum_{\beta=1}^d |\Phi_{i\beta}^{(0)}\rangle \langle \Phi_{i\beta}^{(0)}| \quad (2.66)$$

$$\begin{aligned}
(\hat{H}^{(0)} - E_i^{(0)}) \sum_{\beta=1}^d u_{\beta\alpha}^* |\Phi_{i\beta}^{(1)}\rangle + H^{(1)} \sum_{\beta=1}^d u_{\beta\alpha}^* |\Phi_{i\beta}^{(0)}\rangle - \sum_{\beta=1}^d \sum_{\delta=1}^d u_{\beta\alpha}^* |\Phi_{i\delta}^{(0)}\rangle \langle \Phi_{i\delta}^{(0)} | H^{(1)} | \Phi_{i\beta}^{(0)} \rangle &= \\
(\hat{H}^{(0)} - E_i^{(0)}) |\Psi_{i\alpha}^{(1)}\rangle + H^{(1)} |\Psi_{i\alpha}^{(0)}\rangle - \sum_{\beta=1}^d |\Psi_{i\beta}^{(0)}\rangle \langle \Psi_{i\beta}^{(0)} | H^{(1)} | \Psi_{i\beta}^{(0)} \rangle &= 0 \quad (2.67)
\end{aligned}$$

### Exemple : l'effet Stark

Si un atome d'hydrogène est soumis à un champ électrique externe, la fréquence de la transition Lyman- $\alpha$  ( $1s \rightarrow 2p$ ) est déplacée d'une quantité proportionnelle au champ électrique, pour des intensités de champ inférieures à  $10^4$  kilovolts/m.

$$\Delta\nu(\text{cm}^{-1}) = -12.8 \mathcal{E} \quad (2.68)$$

L'intensité du champ électrique est exprimée en kilovolts/m. Pour des champs plus intenses des effets non-linéaires apparaissent. La théorie des perturbations au premier ordre permet d'expliquer ce phénomène quantitativement. Le potentiel de perturbation est

$$\hat{H}^{(1)} = -z = r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_1^0 \quad (2.69)$$

et  $\mathcal{E}$  est assimilé au paramètre de perturbation. La correction au premier ordre de l'énergie de l'état  $s$  est

$$E_{1s}^{(1)} = \langle 1s | x | 1s \rangle = 0 \quad (2.70)$$

Le niveau  $n = 2$  est dégénéré, si l'on choisit d'orienter le champ électrique suivant  $z$ , seuls les éléments de matrice  $\langle 2s | z | 2p_z \rangle$  et  $\langle 2p_z | z | 2s \rangle$  ne sont pas nuls, ils sont égaux à 3 u.a. La diagonalisation de la matrice  $\mathbf{H}^{(1)}$  est immédiate et

$$E_2^{(1)} = -3 \quad (2.71)$$

donc

$$\Delta\nu = (E_2^{(1)} - E_{1s}^{(1)})\mathcal{E} = -3.0 \text{ u.a.} = -12.834 \mathcal{E} \quad (2.72)$$

quand  $\Delta\nu$  est exprimé en  $\text{cm}^{-1}$  et  $\mathcal{E}$  en kvolt/m.

## 2.6.2 Perturbation dépendant du temps.

Deux méthodes peuvent être utilisées pour traiter la perturbation dépendant du temps: la méthode de variation des constantes et la méthode de variation perturbation.

### Méthode de variation des constantes.

Considérons un système quantique se trouvant avant la perturbation ( $t < t_0$ ) dans l'état stationnaire d'énergie  $E_i$ , auquel correspond:

$$|\Psi_i^{(0)}(\mathbf{r}, t)\rangle = |\phi_i(\mathbf{r})\rangle \exp(-iE_i t/\hbar) \quad (2.73)$$

la fonction  $|\Psi_i(\mathbf{r}, t)\rangle$  satisfait à l'équation de Schrödinger dépendant du temps:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi_i^{(0)}(\mathbf{r}, t)\rangle = \hat{H}^{(0)}(\mathbf{r}) |\Psi_i^{(0)}(\mathbf{r}, t)\rangle \quad (2.74)$$

Supposons maintenant, que la perturbation dépendant du temps  $\hat{H}^{(1)}(\mathbf{r}, t)$  soit appliquée à l'instant  $t = 0$  et supprimée à l'instant  $t = \tau$ . L'état du système perturbé sera décrit par  $|\Psi_i(\mathbf{r}, t)\rangle$ . L'indice  $i$  n'est pas

relatif à la situation après la perturbation mais, à la situation originelle. La fonction d'onde  $|\Psi_i(\mathbf{r}, t)\rangle$  est solution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi_i(\mathbf{r}, t)\rangle = (\hat{H}^{(0)}(\mathbf{r}) + \hat{H}^{(1)}(\mathbf{r}, t)) |\Psi_i(\mathbf{r}, t)\rangle \quad (2.75)$$

Quand la perturbation est supprimée le système revient à un état stationnaire et la structure primitive en niveaux d'énergie est rétablie. Pourtant, si avant la perturbation, le système occupait le  $i$ -ième niveau d'énergie, il peut, une fois celle-ci supprimée occuper le  $f$ -ième. Dans ce cas on dit que la perturbation  $\hat{H}^{(1)}(\mathbf{r}, t)$  induit la transition quantique  $i \rightarrow f$ .

Le principe de superposition permet de représenter l'état perturbé  $|\Psi_i(\mathbf{r}, t)\rangle$  en fonction des états propres de  $\hat{H}^{(0)}$ :

$$|\Psi_i(\mathbf{r}, t)\rangle = \sum_l c_{il}(t) |\Psi_l^{(0)}(\mathbf{r}, t)\rangle = \sum_l c_{il}(t) |\Phi_l(\mathbf{r})\rangle \exp(-iE_l t/\hbar) \quad (2.76)$$

En substituant 2.76 dans 2.75 on obtient:

$$i\hbar \sum_l \frac{d}{dt} c_{il}(t) |\Psi_l^{(0)}(\mathbf{r}, t)\rangle + i\hbar \sum_l c_{il}(t) \frac{d}{dt} |\Psi_l^{(0)}(\mathbf{r}, t)\rangle = \sum_l c_{il}(t) \hat{H}^{(0)}(\mathbf{r}) |\Psi_l^{(0)}(\mathbf{r}, t)\rangle + \sum_l c_{il}(t) \hat{H}^{(1)}(\mathbf{r}, t) |\Psi_l^{(0)}(\mathbf{r}, t)\rangle \quad (2.77)$$

En éliminant les termes correspondant à l'équation de Schrödinger non perturbée il reste:

$$i\hbar \sum_l \frac{d}{dt} c_{il}(t) |\Psi_l^{(0)}(\mathbf{r}, t)\rangle = \sum_l c_{il}(t) \hat{H}^{(1)}(\mathbf{r}, t) |\Psi_l^{(0)}(\mathbf{r}, t)\rangle \quad (2.78)$$

En multipliant à gauche par  $\langle \Psi_m^{(0)}(\mathbf{r}, t) |$ , il vient:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} c_{im}(t) &= \sum_l c_{il}(t) \langle \Psi_m^{(0)}(\mathbf{r}, t) | \hat{H}^{(1)}(\mathbf{r}, t) | \Psi_l^{(0)}(\mathbf{r}, t) \rangle \\ &= \sum_l c_{il}(t) \langle \Phi_m^{(0)}(\mathbf{r}) | \hat{H}^{(1)}(\mathbf{r}, t) | \Phi_l^{(0)}(\mathbf{r}) \rangle \exp(i(E_m - E_l)t/\hbar) \end{aligned} \quad (2.79)$$

Les coefficients  $c_{il}(t)$  sont alors développés en série

$$c_{il}(t) = c_{il}^{(0)}(t) + c_{il}^{(1)}(t) + \dots \quad (2.80)$$

avec

$$c_{il}^{(0)}(t) = \delta_{il} \quad (2.81)$$

donc

$$\frac{d}{dt} c_{il}^{(0)}(t) = 0 \quad (2.82)$$

et

$$c_{il}^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \langle \Phi_l^{(0)}(\mathbf{r}) | \hat{H}^{(1)}(\mathbf{r}, t') | \Phi_i^{(0)}(\mathbf{r}) \rangle \exp(i(E_l - E_i)t'/\hbar) dt' \quad (2.83)$$

### Méthode de variation perturbation.

La méthode de variation des constantes ne permet pas de retrouver les équations de la perturbation statique, dans la limite où  $\hat{H}^{(1)}$  est indépendant du temps. Dans la méthode de variation perturbation, l'équation de Schrödinger perturbée s'écrit:

$$\left[ \hat{H}^{(0)}(\mathbf{r}) + \lambda \hat{H}^{(1)}(\mathbf{r}, t) \right] |\Psi_i(\mathbf{r}, t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi_i(\mathbf{r}, t)\rangle \quad (2.84)$$

et la fonction propre  $|\Psi_i(\mathbf{r}, t)\rangle$  est développée en série du paramètre de perturbation  $\lambda$ :

$$|\Psi_i(\mathbf{r}, t)\rangle = \exp(-i\varphi(t)) \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k |\chi_i^k(\mathbf{r}, t)\rangle \quad (2.85)$$

où le facteur de phase  $\varphi(t)$  est lui-même développé en série de  $\lambda$

$$\varphi(t) = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \varphi^k(t) \quad (2.86)$$

$|\chi_i^{(0)}(\mathbf{r}, t)\rangle$  est choisi tel qu'il soit fonction propre de l'équation de Schrödinger non perturbée:

$$|\chi_i^{(0)}(\mathbf{r}, t)\rangle = |\Phi_i^{(0)}(\mathbf{r})\rangle \quad (2.87)$$

ce qui implique

$$\varphi^{(0)} = E_i^{(0)}t/\hbar \quad (2.88)$$

De plus on impose à  $|\Psi_i(\mathbf{r}, t)\rangle$  d'être normée. En substituant 2.85 et 2.86 dans 2.84 il vient:

$$\begin{aligned} \left[ \hat{H}^{(0)}(\mathbf{r}) + \lambda \hat{H}^{(1)}(\mathbf{r}, t) \right] \left( \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k |\chi_i^k(\mathbf{r}, t)\rangle \right) \exp(-i\varphi(t)) = & \left( \sum_{k=0}^{\infty} \hbar \lambda^k \frac{\partial}{\partial t} \varphi^k(t) \right) \left( \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k |\chi_i^k(\mathbf{r}, t)\rangle \right) \exp(-i\varphi(t)) \\ & + i\hbar \left( \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \frac{\partial}{\partial t} |\chi_i^k(\mathbf{r}, t)\rangle \right) \exp(-i\varphi(t)) \end{aligned} \quad (2.89)$$

En conservant les termes de degré homogène en  $\lambda$ , on obtient pour le premier ordre:

$$(\hat{H}^{(0)}(\mathbf{r}) - E_i^{(0)})|\chi_i^1(\mathbf{r}, t)\rangle + \hat{H}^{(1)}(\mathbf{r}, t)|\Phi_i^{(0)}(\mathbf{r})\rangle = \hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi^1(t) |\Phi_i^{(0)}(\mathbf{r})\rangle + i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\chi_i^1(\mathbf{r}, t)\rangle \quad (2.90)$$

En multipliant à gauche par  $\langle \Phi_i^{(0)}(\mathbf{r}) |$ , on trouve :

$$\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi^1(t) = \langle \Phi_i^{(0)}(\mathbf{r}) | \hat{H}^{(1)}(\mathbf{r}, t) | \Phi_i^{(0)}(\mathbf{r}) \rangle - i\hbar \langle \Phi_i^{(0)}(\mathbf{r}) | \frac{\partial}{\partial t} \chi_i^1(\mathbf{r}, t) \rangle \quad (2.91)$$

En substituant dans 2.90 on obtient:

$$\begin{aligned} (\hat{H}^{(0)}(\mathbf{r}) - E_i^{(0)})|\chi_i^1(\mathbf{r}, t)\rangle + \hat{H}^{(1)}(\mathbf{r}, t)|\Phi_i^{(0)}(\mathbf{r})\rangle - |\Phi_i^{(0)}(\mathbf{r})\rangle \langle \Phi_i^{(0)}(\mathbf{r}) | \hat{H}^{(1)}(\mathbf{r}, t) | \Phi_i^{(0)}(\mathbf{r}) \rangle = \\ - i\hbar |\Phi_i^{(0)}(\mathbf{r})\rangle \langle \Phi_i^{(0)}(\mathbf{r}) | \frac{\partial}{\partial t} \chi_i^1(\mathbf{r}, t) \rangle + i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\chi_i^1(\mathbf{r}, t)\rangle \end{aligned} \quad (2.92)$$

Si  $\hat{H}^1$  est indépendant du temps, l'équation 2.92 se ramène à celle de la perturbation statique:

$$(\hat{H}^{(0)}(\mathbf{r}) - E_i^{(0)})|\Phi_i^1(\mathbf{r})\rangle + \hat{H}^{(1)}(\mathbf{r})|\Phi_i^{(0)}(\mathbf{r})\rangle - |\Phi_i^{(0)}(\mathbf{r})\rangle \langle \Phi_i^{(0)}(\mathbf{r}) | \hat{H}^{(1)}(\mathbf{r}) | \Phi_i^{(0)}(\mathbf{r}) \rangle = 0 \quad (2.93)$$

La fonction d'onde perturbée est alors évaluée à l'aide des mêmes techniques que dans le cas de la perturbation indépendant du temps.

### Exemple: calcul de la polarisabilité dynamique.

considérons le cas où le potentiel de perturbation  $\lambda \hat{H}^{(1)}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{r} \mathcal{E}(t)$  est due un champ oscillant de fréquence  $\omega$ :

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}^{(\prime)} [\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)] \quad (2.94)$$

avec, implicitement

$$\lambda = \mathcal{E}^{(\prime)} \quad (2.95)$$

$$c_{mi}^1 = \langle \Phi_m^0 | \mathbf{r} | \Phi_i^0 \rangle \int_0^t [\exp(i(E_m - E_i + \hbar\omega)t'/\hbar) + \exp(i(E_m - E_i - \hbar\omega)t'/\hbar)] dt' \quad (2.96)$$

dans la limite  $t \rightarrow 0$

$$c_{mi}^1 = \langle \Phi_m^0 | \mathbf{r} | \Phi_i^0 \rangle \left[ \frac{1}{E_m - E_i + \hbar\omega} + \frac{1}{E_m - E_i - \hbar\omega} \right] \quad (2.97)$$

et

$$\alpha(\omega) = \sum_m |\langle \Phi_m^0 | \mathbf{r} | \Phi_i^0 \rangle|^2 \left[ \frac{1}{E_m - E_i + \hbar\omega} + \frac{1}{E_m - E_i - \hbar\omega} \right] \quad (2.98)$$

**Méthode de variation perturbative** La fonction d'onde perturbée au premier ordre est écrite sous la forme de la somme de deux composantes:

$$|\chi_i^1(\mathbf{r}, t)\rangle = |\Phi_+^1(\mathbf{r})\rangle \exp(i\omega t) + |\Phi_-^1(\mathbf{r})\rangle \exp(-i\omega t) \quad (2.99)$$

En substituant dans 2.92, on obtient pour  $|\Phi_+^1\rangle$  et  $|\Phi_-^1\rangle$

$$(H^0 - E_i^0 \pm \hbar\omega) |\Phi_{\pm}^1\rangle - |\Phi_i^0\rangle \langle \Phi_i^0 | \mathbf{r} | \Phi_i^0 \rangle = 0 \quad (2.100)$$

En développant sur les fonctions propres de  $\hat{H}^0$ :

$$|\Phi_{\pm}^1\rangle = \sum_m \frac{|\Phi_m^0\rangle \langle \Phi_m^0 | \mathbf{r} | \Phi_i^0 \rangle}{E_m - E_i^0 \pm \hbar\omega} \quad (2.101)$$

et

$$\alpha(\omega) = \sum_m |\langle \Phi_m^0 | \mathbf{r} | \Phi_i^0 \rangle|^2 \left[ \frac{1}{E_m - E_i + \hbar\omega} + \frac{1}{E_m - E_i - \hbar\omega} \right] \quad (2.102)$$

## 2.7 Principe variationnel

La méthode variationnelle est une autre technique de calcul de fonctions d'onde approchées dans laquelle le principe variationnel est utilisé pour minimiser une fonctionnelle dont la valeur est optimale pour la fonction d'onde exacte.

Les valeurs propres de l'hamiltonien  $\hat{H}$  sont classées par ordre croissant

$$E_{i+1} \geq E_i \quad (2.103)$$

La plus petite valeur propre,  $E_0$  est celle de l'état fondamental. Si  $|\Phi\rangle$  est une fonction d'onde approchée qui peut être choisie normée, alors

$$\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle \geq E_0 \quad (2.104)$$

Les fonctions propres  $|\Psi_i\rangle$  de  $\hat{H}$  forment une base complète sur laquelle on développe  $|\Phi\rangle$ ,

$$|\Phi\rangle = \sum_i |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i | \Phi \rangle \quad (2.105)$$

et

$$\langle \Phi | \hat{H} - E_0 | \Phi \rangle = \sum_i \sum_j \langle \Psi_i | \hat{H} - E_0 | \Psi_j \rangle = \sum_i (E_i - E_0) |\langle \Psi_i | \Phi \rangle|^2 \quad (2.106)$$

d'où

$$\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = E_0 + \sum_i (E_i - E_0) |\langle \Psi_i | \Phi \rangle|^2 \geq E_0 \quad (2.107)$$

en effet les facteurs apparaissant dans la somme sont tous positifs. L'énergie de l'état fondamental est une borne inférieure à la valeur moyenne de  $\hat{H}$  par rapport à une fonction d'onde approchée. Si  $|\Phi\rangle$  dépend des paramètres  $\{\zeta_i\}$  les valeurs optimales de ces paramètres seront celles pour lesquelles

$$\frac{\partial}{\partial \zeta_i} \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = 0 \quad (2.108)$$

### 2.7.1 Exemple :

On sait que la fonction d'onde exacte de l'état fondamental d'un ion hydrogénoïde est  $\left(\frac{Z^3}{\pi}\right)^{1/2} \exp(-Zr)$ , l'énergie de l'état fondamental est  $-\frac{Z^2}{2}$ . Pour retrouver ces résultats à partir du principe variationnel, on choisit une fonction d'onde d'essai

$$|\Phi\rangle = \left(\frac{\zeta^3}{\pi}\right)^{1/2} \exp(-\zeta r) \quad (2.109)$$

où  $\zeta$  est le paramètre à optimiser

$$\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = \frac{1}{2} \zeta^2 - Z\zeta \quad (2.110)$$

et

$$\frac{\partial}{\partial \zeta} \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = \zeta - Z \quad (2.111)$$

la valeur optimale de  $\zeta$  est  $Z$ , ce qui permet de retrouver la fonction d'onde exacte.

## 2.8 Propriétés locales.

### 2.8.1 Matrices densité.

Pour un système à  $N$  particules de coordonnées d'espace et de spin  $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N$  représenté par la fonction d'onde  $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$  la fonction

$$\Gamma^{(N)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}'_N) = \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \times \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}'_N) \quad (2.112)$$

est appelée matrice densité du système totale. Plus généralement, on définira les matrices densité d'ordre  $k$  par les fonctions:

$$\Gamma^{(k)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_k; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}'_k) = \frac{N!}{(N-k)!} \int d\tau_{k+1} \int d\tau_{k+2} \dots \int d\tau_N \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \times \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}'_N) \quad (2.113)$$

En particulier les matrices densité du second et du premier ordres ont pour expressions:

$$\Gamma^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) = N(N-1) \int d\tau_3 \int d\tau_4 \dots \int d\tau_N \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \times \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}'_N) \quad (2.114)$$

et

$$\Gamma^{(1)}(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) = N \int d\tau_2 \int d\tau_3 \dots \int d\tau_N \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \times \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}'_N) \quad (2.115)$$

La densité électronique est égale aux éléments diagonaux de  $\Gamma^{(1)}(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1)$ :

$$\rho(\mathbf{r}) = \Gamma^{(1)}(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_1) = N \int d\tau' \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \times \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}'_N) \quad (2.116)$$

où  $d\tau'$  indique que l'intégration est effectuée sur les coordonnées d'espace et de spin de tous les électrons sauf un.

### 2.8.2 Densité de propriété.

Pour la propriété représenté par l'opérateur  $\hat{A}$  la densité de propriété  $\rho_A(\mathbf{r})$  est définie par la relation:

$$\rho_A(\mathbf{r}) = \frac{N}{2} \int d\tau' \left\{ \Psi^* \hat{A} \Psi + (\hat{A} \Psi)^* \Psi \right\} \quad (2.117)$$

#### Cas de l'énergie cinétique.

La densité d'énergie cinétique  $K(\mathbf{r})$  est définie par la relation:

$$K(\mathbf{r}) = \frac{N}{2} \int d\tau' \left\{ \Psi^* \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 \right] \Psi + \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 \Psi \right)^* \Psi \right\} \quad (2.118)$$

Comme

$$\begin{aligned} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) &= \nabla \{ (\nabla \Psi^*) \Psi + \Psi^* (\nabla \Psi) \} \\ &= (\nabla^2 \Psi^*) \Psi + \Psi^* \nabla^2 \Psi + 2 \nabla \Psi^* \nabla \Psi \end{aligned} \quad (2.119)$$

alors:

$$\begin{aligned} K(\mathbf{r}) &= \frac{N}{2} \int d\tau' \nabla \Psi^* \nabla \Psi - \frac{1}{4} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) \\ &= G(\mathbf{r}) + L(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.120)$$



# Chapitre 3

## Symétrie d'espace

### 3.1 Groupes de symétrie

Les noyaux d'une molécule dans une configuration donnée forment un ensemble de points qui peuvent se transformer les uns dans les autres sous l'action d'opérations de symétrie. Ainsi, peut-on permuter les quatre hydrogènes d'une molécule de méthane.

#### 3.1.1 Groupes ponctuels

Les opérations de symétrie, qui seront notés  $P_i$ , forment un groupe. Un groupe  $G$  est un ensemble fini ou infini d'éléments pour lesquels on définit une loi de composition interne notée  $\times$ . Si cette loi satisfait les conditions suivante l'ensemble est un groupe.

1. A chaque couple d'éléments  $P_i$  et  $P_j$  correspond un unique élément  $P_k$

$$P_k = P_i \times P_j \quad (3.1)$$

$P_k$  est appelé produit de  $P_i$  et  $P_j$ .

2. la loi de composition interne est associative

$$(P_i \times P_j) \times P_k = P_i \times (P_j \times P_k) \quad (3.2)$$

3. il existe un élément neutre, l'identité  $E$

$$P_i \times E = E \times P_i = P_i \quad (3.3)$$

4. chaque élément possède un inverse noté  $P^{-1}$

$$P_i \times P_i^{-1} = P_i^{-1} \times P_i = E \quad (3.4)$$

Si la loi de composition est commutative

$$P_i \times P_j = P_j \times P_i \quad (3.5)$$

le groupe est abélien.

Les éléments  $P_i$  et  $P_j$  commutent si

$$P_i \times P_j = P_j \times P_i \quad (3.6)$$

L'ordre  $h$  du groupe est égal au nombre d'opération du groupe. Soit  $P_i$  est un éléments de  $G$ , si toutes les puissances de  $P_i$  sont des éléments distincts de  $G$ , l'élément  $P_i$  est d'ordre infini, sinon il existe un entier  $k$  tel que

$$P_i^k = E \quad (3.7)$$

$k$  est l'ordre de de  $P_i$ . L'élément neutre est le seul élément d'ordre 1. les ordres d'un élément et de son inverse sont identiques.

Un sous groupe  $H$  est un sous ensemble d'éléments de  $G$  qui forment un groupe à eux seuls.

Il existe deux types d'opération de symétrie :

1. les rotations pures :

l'identité  $E$

les rotations  $C_n^m$  de  $2m\pi/n$  autour d'un axe d'ordre  $n$  noté  $C_n$ . L'axe de symétrie principal correspond à la plus grande valeur de  $n$ .

Les rotations pures sont des opérations propres, c'est à dire qu'elles effectuent des transformations congruentes.

2. les rotations impropres

l'inversion  $i$

les plans de symétrie  $\sigma$ , ils sont désignés par  $\sigma_h$  si le plan est perpendiculaire à l'axe principal,  $\sigma_v$  s'il contient cet axe et  $\sigma_d$  si c'est le plan bissecteur de l'angle formé par deux axes  $C_2$  perpendiculaires à l'axe principal, les rotations inversion  $S_n = \sigma C_n$  qui correspondent à la rotation  $C_n$  suivi d'une réflexion  $\sigma$  dans un plan perpendiculaire à l'axe, les opérations  $S_n^m$  correspondent à  $m$  fois l'opération  $S_n$ .

Les opérations impropres transforment un objet en son enantiomorphe.

Symbole de Schoenflies	opérations de symétrie
$C_{\infty v}$	$E, C(\phi), \sigma_v$ linéaire
$D_{\infty h}$	$E, C(\phi), C_2(\alpha), S(\pi + \phi), i, \sigma_v, \sigma_h$ linéaire
$C_1$	$E$
$C_s$	$E, \sigma$
$C_i$	$E, i$
$C_n$	$E, C_n$
$C_{nh}$	$E, C_n, \sigma_h$
$C_{nv}$	$E, C_n, \sigma_v$
$S_{2n}$	$E, C_n, S_{2n}$
$D_n$	$E, C_n, C_2'$
$D_{nh}$	$E, C_n, C_2', \sigma_h$
$D_{nd}$	$E, C_n, C_2', \sigma_d$
$T$	$E, C_n, C_3'$
$T_h$	$E, C_n, C_3', i$
$T_d$	$E, C_n, C_3', \sigma_d$
$O$	$E, C_n, C_4'$
$O_h$	$E, C_n, C_4', i$
$I$	$E, C_n, C_5'$
$I_h$	$E, C_n, C_5', i$

TABLE 3.1: Signification des symboles de Schoenflies

Un groupe d'ordre fini est un groupe fini, un groupe d'ordre infini est dit continu.

Les différentes opérations d'un groupe de symétrie laissent au moins un point invariant, ce point est commun aux différents éléments de symétrie. Les groupes de symétrie sont appelés groupes ponctuels pour cette raison. Les groupes ponctuels sont désignés par leur symbole de Schoenflies (Ex :  $C_{2v}, T_d, I_h, D_{\infty h}, \dots$ ). Les symboles de Schoenflies sont constitués d'une lettre majuscule  $C, D, S, O, T, I$  et d'un indice inférieur. Le tableau 3.1 donne la signification des symboles utilisés.

Les groupes ponctuels finis d'ordre  $n$  sont isomorphes d'un sous groupe du groupe de permutation  $S_n$  (théorème de Cayley).

### 3.1.2 Exemple : le groupe $C_{3v}$ de la molécule $\text{NH}_3$

Les éléments de symétrie du groupe permettent de permuer les noyaux des hydrogènes  $\text{H}_1$ ,  $\text{H}_2$  et  $\text{H}_3$  et laissent le noyau de l'azote invariant<sup>1</sup>. La figure 3.1 définit la numérotation des atomes. L'axe  $C_3$  est l'axe  $z$ , les plans  $\sigma_{v_i}$  sont définis par l'axe  $z$  et les liaisons  $\text{N-H}_i$ .

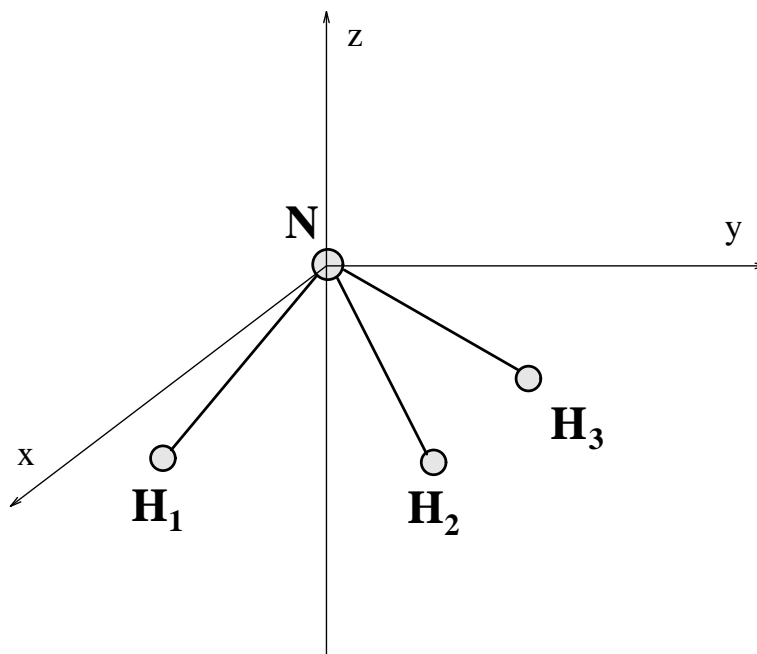


FIG. 3.1: Molécule  $\text{NH}_3$

Le groupe  $C_{3v}$  est isomorphe du groupe de permutation  $S_3$ , aux  $3!$  permutations de  $S_3$  correspondent les six opérations de symétrie. La correspondance entre les opérations de symétrie et les permutations des atomes d'hydrogène est donné par le tableau 3.2.

élément de symétrie	opération de symétrie	permutation
axe $z$ rotation de $2\pi$	$E$	(1)(2)(3)
plan ( $z\text{NH}_1$ )	$\sigma_{v_1}$	(1)(23)
plan ( $z\text{NH}_2$ )	$\sigma_{v_2}$	(2)(13)
plan ( $z\text{NH}_3$ )	$\sigma_{v_3}$	(12)(3)
axe $z$ rotation de $2\pi/3$	$C_3^1$	(123)
axe $z$ rotation de $4\pi/3$	$C_3^2$	(132)

TAB. 3.2: Opérations de symétrie et permutation des hydrogènes de  $\text{NH}_3$

Le produit de chaque paire d'opérations est donné par la table de multiplication du groupe. Le résultat de deux transformations congruentes successives est congruent, celui de deux transformations énantiomorphe est également congruent parceque l'image miroir de l'image miroir d'un objet est congruente à cet objet. Le type du produit de deux opérations de symétrie est donné par la règle :

$$\begin{aligned}
 \text{propre} \times \text{propre} &= \text{impropre} \times \text{impropre} = \text{propre} \\
 \text{propre} \times \text{impropre} &= \text{impropre} \times \text{propre} = \text{impropre}
 \end{aligned}
 \tag{3.8}$$

D'après la table 3.3, il est clair que le groupe  $C_{3v}$  n'est pas abélien.

<sup>1</sup>une permutation notée  $(\alpha\beta\gamma\delta)$  correspond à  $\alpha \rightarrow \beta, \beta \rightarrow \gamma, \gamma \rightarrow \delta, \delta \rightarrow \alpha$

	$E$	$\sigma_{v_1}$	$\sigma_{v_2}$	$\sigma_{v_3}$	$C_3^1$	$C_3^2$
$E$	$E$	$\sigma_{v_1}$	$\sigma_{v_2}$	$\sigma_{v_3}$	$C_3^1$	$C_3^2$
$\sigma_{v_1}$	$\sigma_{v_1}$	$E$	$C_3^1$	$C_3^2$	$\sigma_{v_2}$	$\sigma_{v_3}$
$\sigma_{v_2}$	$\sigma_{v_2}$	$C_3^2$	$E$	$C_3^1$	$\sigma_{v_3}$	$\sigma_{v_1}$
$\sigma_{v_3}$	$\sigma_{v_3}$	$C_3^1$	$C_3^2$	$E$	$\sigma_{v_1}$	$\sigma_{v_2}$
$C_3^1$	$C_3^1$	$\sigma_{v_3}$	$\sigma_{v_1}$	$\sigma_{v_2}$	$E$	$C_3^2$
$C_3^2$	$C_3^2$	$\sigma_{v_2}$	$\sigma_{v_3}$	$\sigma_{v_1}$	$C_3^1$	$E$

TABLE 3.3: Table de multiplication du groupe  $C_{3v}$

## 3.2 Transformation des fonctions d'onde

Les opérations de symétrie transforment les coordonnées d'espace des particules. Si l'on considère un ensemble de  $N$  particules repérées par les vecteurs position  $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ , opération  $P_i$  transforme ces points en :

$$\begin{aligned} \mathbf{r}'_1 &= P_i \mathbf{r}_1 \\ &\dots \\ \mathbf{r}'_N &= P_i \mathbf{r}_N \end{aligned} \quad (3.9)$$

A chaque opération de symétrie  $P_i$  on associe un opérateur  $O_{P_i}$  agissant sur l'espace des fonctions des variables  $\{\mathbf{r}\}$  et défini par l'identité

$$O_{P_i} f(P_i \mathbf{r}_1, \dots, P_i \mathbf{r}_N) \equiv f(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (3.10)$$

où  $f$  est une fonction quelconque.

Les opérateurs  $O_P$  sont linéaires

$$O_P (af + bg) = aO_P f + bO_P g \quad (3.11)$$

et conservent le produit scalaire

$$\langle O_P f | O_P g \rangle = \langle f | g \rangle \quad (3.12)$$

ils forment un groupe isomorphe du groupe ponctuel de symétrie, en effet

$$P_k = P_i \times P_j \quad (3.13)$$

implique

$$O_{P_k} = O_{P_i} \times O_{P_j} \quad (3.14)$$

Les opérateurs  $O_P$  commutent avec  $\hat{H}$

$$[\hat{H}, O_P] = 0 \quad (3.15)$$

donc

$$O_P \hat{H} |\Psi\rangle = \hat{H} O_P |\Psi\rangle = E O_P |\Psi\rangle \quad (3.16)$$

si  $|\Psi\rangle$  est fonction propre de  $\hat{H}$ ,  $O_P |\Psi\rangle$  l'est également pour un niveau non dégénéré, donc

$$O_P |\Psi\rangle = D |\Psi\rangle \quad (3.17)$$

dans cette équation  $D$  est une constante multiplicative égale à  $\pm 1$  si  $O_P |\Psi\rangle$  est normée.

### 3.3 Représentations

Pour un niveau  $f$ -fois dégénéré, il existe  $f$  fonctions propres linéairement indépendantes correspondant à la même valeur propre  $E$ , et dans ce cas

$$O_P|\Psi_i\rangle = \sum_{k=1}^f D_{ki}(P)|\Psi_k\rangle \quad (i = 1, 2, \dots, f) \quad (3.18)$$

L'équation 3.18 associe une matrice  $f \times f$   $\mathbf{D}(P)$  à chaque opération de symétrie du groupe, en faisant agir l'opérateur  $O_{P'}$  sur 3.18

$$\begin{aligned} O_{P'}O_P|\Psi\rangle &= \sum_{k=1}^f D_{ki}(P)O_{P'}|\Psi_k\rangle = \sum_{k=1}^f D_{ki}(P) \sum_{l=1}^f D_{lk}(P')|\Psi_l\rangle \\ &= \sum_{k=1}^f \sum_{l=1}^f D_{lk}(P')D_{ki}(P)|\Psi_l\rangle = \sum_{k=1}^f D_{ki}(P' \times P)|\Psi_k\rangle \end{aligned} \quad (3.19)$$

donc

$$\mathbf{D}(P' \times P) = \mathbf{D}(P')\mathbf{D}(P) \quad (3.20)$$

La matrice correspondant au produit de deux opérations de symétrie est égale au produit des matrices associées à chacune de ces opérations. L'ensemble des matrices  $\mathbf{D}(P_i)$   $i = 1, \dots, n$  forment une représentation de dimension  $f$  du groupe, et les fonctions  $|\Psi_i\rangle$  une base pour cette représentation. Les représentations sont désignées par le symbole  $\Gamma$  que l'on indice ( $\Gamma_1, \Gamma_2, \dots$ ) pour distinguer les représentations les unes des autres.

#### 3.3.1 Représentations réductibles et irréductibles

Si l'on considère les représentations  $\Gamma_1\{\mathbf{D}_1(P)\}$  et  $\Gamma_2\{\mathbf{D}_2(P)\}$ , de dimension  $f_1$  et  $f_2$ , on peut construire des matrices  $\mathbf{D}(P)$  de dimension  $f_1 + f_2$

$$\mathbf{D}(P) = \begin{pmatrix} \mathbf{D}_1(P) & \\ & \mathbf{D}_2(P) \end{pmatrix} \quad (3.21)$$

On obtient ainsi une nouvelle représentation de dimension  $f_1 + f_2$  qui est la somme des représentations  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$ . De même si toutes les matrices d'une représentation  $\Gamma$  d'une dimension  $f$  peuvent être mises sous forme de blocs diagonaux de dimensions  $f_1, f_2, \dots$  par une même transformation unitaire de la base on dit que la représentation  $\Gamma$  est réductible. Une représentation irréductible est une représentation pour laquelle il n'existe aucune transformation de ce type.

#### 3.3.2 Caractère d'une opération

La trace de la matrice  $\mathbf{D}(P_i)$  de la représentation  $\Gamma$  est appelée caractère de l'opération  $P_i$  dans  $\Gamma$  et est notée  $\chi_\Gamma(P_i)$ .

Le caractère d'une opération est invariant par transformation unitaire de la base, en effet si  $\mathbf{U}$  est une matrice unitaire

$$\text{tr}\mathbf{U}^\dagger\mathbf{D}\mathbf{U} = \text{tr}\mathbf{D} \quad (3.22)$$

si

$$\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2 \quad \text{alors} \quad \chi_\Gamma(P) = \chi_{\Gamma_1}(P) + \chi_{\Gamma_2}(P) \quad (3.23)$$

Les représentations irréductibles sont désignées par leur symbole de Mulliken composé d'une lettre majuscule et d'indices supérieurs et inférieurs. La correspondance entre les caractères des opérations et les symboles de Mulliken est indiquée dans le tableau 3.4 Pour chaque groupe les caractères des opérations

sont donnés pour chaque représentation irréductible par la table de caractère du groupe. La première ligne de la table de caractères indique les opérations du groupe, la première colonne les représentations irréductibles, les deux dernières colonnes indiquent la symétrie des fonction de  $x, y$  et  $z$  des premiers et second degrés centrées au point invariant. La représentation irréductible dont tous les caractères sont égaux à 1 est appelée représentation totalement symétrique. La table de caractères du groupe  $C_{3v}$  est reproduite dans le tableau 3.5.

symbole de Mulliken	carctères des opérations							
	$E$	$C_n$	$C_2 (\perp C_n)$	$C_2' (\perp C_n)$	$C_2'' (\perp C_n)$	$\sigma_h$	$\iota$	$\sigma_v$
lettre								
$A$	1	1						
$B$	1	-1						
$E$	2							
$F$	3							
indice inférieur								
1			1					
2				1				
3					1			
$g$							1	
$u$							-1	
indice supérieur								
'						1		
"						-1		
+								1
-								-1

TAB. 3.4: Correspondance des symboles de Mulliken et des caractères pour les groupes finis

La représentation totalement symétrique du groupe  $C_{3v}$  est la représentation  $A_1$ .

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$		
$A_1$	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2 + z^2$
$A_2$	1	1	-1		
$E$	2	-1	0	$(x, y)$	$(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$

TAB. 3.5: Table de caractère du groupe  $C_{3v}$

### 3.3.3 Réduction des représentations

Une représentation réductible  $\Gamma$  est la somme de représentations irréductibles  $\Gamma_i$

$$\Gamma = \sum_i m_i \Gamma_i \quad (3.24)$$

le caractère de l'opération  $P$  dans la représentation  $\Gamma$  est donc

$$\chi(P) = \sum_i m_i \chi_{\Gamma_i}(P) \quad (3.25)$$

inversement les coefficients  $m_i$  peuvent être calculés en appliquant la relation

$$m_i = \frac{1}{h} \sum_P \chi_{\Gamma_i}^*(P) \chi(P) \quad (3.26)$$

$n$  est l'ordre du groupe et la somme est effectuée sur toutes les opérations du groupe.

Le produit direct de représentation est une application importante de la réduction de représentations. Si les fonctions  $\{\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_f\}$  forment une base de la représentation  $\Gamma_1$  de dimension  $f$  et les fonctions  $\{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_g\}$  une base de la représentation  $\Gamma_2$  de dimension  $g$ , les fonctions  $\phi_k \varphi_m$  ( $k = 1, f; m = 1, g$ ) forment une base de dimension  $fg$  de la représentation produit direct

$$\Gamma_1 \otimes \Gamma_2$$

Les caractères de la représentation  $\Gamma_1 \otimes \Gamma_2$  sont égaux aux produits des caractères des représentations d'origine

$$\chi_{\Gamma_1 \otimes \Gamma_2}(P) = \chi_{\Gamma_1}(P)\chi_{\Gamma_2}(P) \quad (3.27)$$

Ce résultat est utilisé pour construire, en appliquant l'équation 3.26 des tables qui donnent les réductions de représentation des produit directs des représentations irréductibles d'un groupe ponctuel. La réduction de représentation des produits directs des représentations irréductibles du groupe  $C_{3v}$  est donnée dans le tableau 3.6.

	$A_1$	$A_2$	$E$
$A_1$	$A_1$	$A_2$	$E$
$A_2$	$A_2$	$A_1$	$E$
$E$	$E$	$E$	$A_1 + A_2 + E$

TABLE 3.6: Réduction des produits directs des représentations du groupe  $C_{3v}$

## 3.4 Utilisation de la symétrie moléculaire

L'opérateur hamiltonien d'un atome ou d'une molécule est invariant par permutation des noyaux donc par rapport aux opérations du groupe ponctuel, ses fonctions propres forment des bases pour toutes les représentations irréductibles du groupe. Dans le cas d'états dégénérés, la dégénérescence est égale à la dimension de la représentation correspondante.

### 3.4.1 Evaluation d'intégrales

Une propriété importante concerne la valeur d'une intégrale de la forme

$$\langle f|\hat{G}|g\rangle$$

Si  $f, g$  et  $\hat{G}$  sont des vecteurs de base des représentations  $\Gamma_1, \Gamma_2$  et  $\Gamma_3$ , l'intégrale  $\langle f|\hat{G}|g\rangle$  est non nulle si le produit direct

$$\Gamma_1 \otimes \Gamma_2 \otimes \Gamma_3$$

contient la représentation totalement symétrique du groupe.

Cette propriété permet de déduire les règles de sélection en spectroscopie, en effet, la probabilité de transition entre les états  $i$  et  $j$  est proportionnelle à l'intégrale

$$\langle \Psi_i|\hat{G}|\Psi_j\rangle$$

dans ce cas  $\hat{G}$  est l'opérateur qui couple l'hamiltonien non-perturbé du système au champ externe qui induit la transition. Dans le cas des transitions photoniques cet opérateur est l'opérateur moment dipolaire.  $|\Psi_i\rangle$  et  $|\Psi_j\rangle$  sont fonctions propres de  $\hat{H}$  et donc fonctions de base de représentations irréductibles  $\Gamma_i$  et  $\Gamma_j$  du groupe. L'opérateur  $\hat{G}$  peut toujours être associé à une représentation réductible ou irréductible du groupe,  $\Gamma_G$  si le produit direct

$$\Gamma_i \otimes \Gamma_G \otimes \Gamma_j$$

ne contient pas la représentation totalementement symétrique du groupe

$$\langle \Psi_i | \hat{G} | \Psi_j \rangle = 0 \quad (3.28)$$

et la transition est dite interdite.

### 3.4.2 Construction de fonctions de symétrie

Pour construire des fonctions de symétrie à partir de fonctions de base, il faut d'abord construire la base, puis procéder à la réduction de la représentation décrite par la base et enfin trouver la transformation unitaire correspondante. Pour construire la base on choisit une ou plusieurs fonctions sur lesquelles on fait agir les opérations du groupe. Dans le cas de la molécule  $\text{NH}_3$ , par exemple, à partir d'une fonction  $1s(1)$  centrée sur  $\text{H}_1$  les différentes opérations engendrent les fonctions suivantes :

$$\begin{aligned} O_E 1s(1) &= 1s(1) \\ O_{C_3^1} 1s(1) &= 1s(2) \\ O_{C_3^2} 1s(1) &= 1s(3) \\ O_{\sigma_{v_1}} 1s(1) &= 1s(1) \\ O_{\sigma_{v_2}} 1s(1) &= 1s(2) \\ O_{\sigma_{v_3}} 1s(1) &= 1s(3) \end{aligned} \quad (3.29)$$

La base est de dimension trois et les matrices de transformation sont :

$$\begin{aligned} D(E) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & D(C_3^1) &= \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ D(C_3^2) &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} & D(\sigma_{v_1}) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \\ D(\sigma_{v_2}) &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} & D(\sigma_{v_3}) &= \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.30)$$

Les caractères des différentes opérations sont

$$\chi(E) = 3, \quad \chi(C_3) = 0, \quad \chi(\sigma_v) = 1 \quad (3.31)$$

En appliquant l'équation 3.26, on trouve :

$$\begin{aligned} m_{A_1} &= \frac{1}{6}(1 \times 3 + 2 \times 1 \times 0 + 3 \times 1 \times 1) = 1 \\ m_{A_2} &= \frac{1}{6}(1 \times 3 + 2 \times 1 \times 0 + 3 \times -1 \times 1) = 0 \\ m_E &= \frac{1}{6}(2 \times 3 + 2 \times -1 \times 0 + 3 \times 0 \times 1) = 1 \end{aligned} \quad (3.32)$$

donc

$$\Gamma = A_1 + E \quad (3.33)$$

Pour trouver les fonctions de symétrie  $\phi_i^{(\gamma)}$ , on utilise la relation

$$\phi_{ij}^{(\Gamma)} = \sum_P D_{ij}^{(\Gamma)}(P) O_P \psi \quad (3.34)$$

où  $\psi$  est une fonction de base génératrice, et les  $D_{ij}^{(\nu)}$  ( $P$ ) sont les éléments de matrices définis par l'équation 3.18 pour la représentation irréductible  $\Gamma$ . Pour le groupe  $C_{3v}$  ces matrices sont données dans le tableau 3.7. On obtient par cette méthode

$$\begin{aligned}
 \phi_{11}^{(A_1)} &= 2(1s(1) + 1s(2) + 1s(3)) \\
 \phi_{11}^{(A_2)} &= 0 \\
 \phi_{11}^{(E)} &= 21s(1) - 1s(2) - 1s(3) \\
 \phi_{21}^{(E)} &= \sqrt{3}(1s(2) - 1s(3))
 \end{aligned} \tag{3.35}$$

$\Gamma$	$E$	$C_3^1$	$C_3^2$	$\sigma_{v_1}$	$\sigma_{v_2}$	$\sigma_{v_3}$
$A_1$	1	1	1	1	1	1
$A_2$	1	1	1	-1	-1	-1
$E$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$
$\chi(E)$	2	-1	-1	0	0	0

TABLE 3.7: Représentations irréductibles de  $C_{3v}$



# Chapitre 4

## Séparation des mouvements électroniques et nucléaires

### 4.1 Position du problème

Une molécule est constituée de deux types de particules :

- les noyaux de masse  $M_A$ , de charge  $Z_A e$ , qui peuvent être des fermions ou des bosons
- les électrons de masse  $m_e$ , de charge  $-e$  qui sont des fermions.

En unités atomiques, l'hamiltonien correspondant à un tel système a pour expression :

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A}}_{\hat{T}_N} - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2}_{\hat{T}_{el}} + \underbrace{\sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{\hat{V}(\mathbf{R}, \mathbf{r})} \quad (4.1)$$

L'opérateur  $\hat{H}$  classique dépend uniquement des variables d'espace : les coordonnées  $\{\mathbf{R}_A\}$  des noyaux et  $\{\mathbf{r}_i\}$  des électrons. Le caractère fermionique ou bosonique des particules n'apparaît pas dans l'opérateur.

Le premier problème à résoudre va être d'essayer de séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons. Ceci est d'autant plus justifié que ces particules ont des masses très différentes et qu'elles peuvent avoir des spins différents.  $\hat{H}$  peut être décomposé en une contribution cinétique purement nucléaire  $\hat{T}_N$  et un hamiltonien électronique :

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_{el} + \hat{V}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (4.2)$$

qui est un opérateur hermitique paramétrique en  $\mathbf{R}$ . L'ensemble de ses fonctions propres  $\{\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \Sigma)\}$  –  $\Sigma$  désigne l'ensemble des variables de spin électronique  $\sigma_i$  – forme une base complète sur laquelle on pourra développer la fonction d'onde totale du système  $|\Psi\rangle$

$$|\Psi\rangle = \sum_{n'} \Phi_{n'}(\mathbf{R}) |\psi_{n'}(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \Sigma)\rangle \quad (4.3)$$

où les  $\Phi(\mathbf{R})$  sont des coefficients paramétriques. En substituant dans l'équation de Schrödinger totale on obtient :

$$\sum_{n'} \{\hat{T}_N + \hat{H}_{el}\} \Phi_{n'}(\mathbf{R}) |\psi_{n'}(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \Sigma)\rangle = E \sum_{n'} \Phi_{n'}(\mathbf{R}) |\psi_{n'}(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \Sigma)\rangle \quad (4.4)$$

comme :

$$\hat{H}_{el} |\psi_{n'}(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \Sigma)\rangle = E_{n'} |\psi_{n'}(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \Sigma)\rangle \quad (4.5)$$

$$\sum_{n'} \{\hat{T}_N + E_{n'}\} \Phi_{n'}(\mathbf{R}) |\psi_{n'}(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \Sigma)\rangle = E \sum_{n'} \Phi_{n'}(\mathbf{R}) |\psi_{n'}(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \Sigma)\rangle \quad (4.6)$$

en multipliant à gauche par  $\langle \psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \Sigma) |$  on obtient :

$$\{\hat{T}_N + U_n(\mathbf{R}) - E\}|\psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \Sigma)\rangle = - \sum_{n' \neq n} C_{nn'}(\mathbf{R}, \mathbf{P})\Phi_{n'}(\mathbf{R}) \quad (4.7)$$

avec :

$$U_n(\mathbf{R}) = E_n(\mathbf{R}) + \Delta_n(\mathbf{R}) \quad (4.8)$$

$$\Delta_n(\mathbf{R}) = \langle \psi_n | \hat{T}_N | \psi_n \rangle \quad (4.9)$$

et

$$C_{nn'}(\mathbf{R}, \mathbf{P}) = \langle \psi_n | \hat{T}_N | \psi_{n'} \rangle + \sum_A \frac{1}{M_A} (\langle \psi_n | \hat{\mathbf{P}}_A | \psi_{n'} \rangle) \quad (4.10)$$

A cause du second membre on doit connaître le spectre complet des états propres de  $\hat{H}_{el}$ .

### 4.1.1 Approximation adiabatique

Dans l'approximation adiabatique on suppose que

$$\sum_{n' \neq n} C_{nn'}(\mathbf{R}, \mathbf{P})\Phi_{n'}(\mathbf{R}) = 0 \quad (4.11)$$

On a donc à résoudre l'équation de Schrödinger électronique pour différentes configurations nucléaires, puis l'équation nucléaire :

$$\{\hat{T}_N + U_n(\mathbf{R})\}|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle \quad (4.12)$$

La fonction d'onde totale s'écrit sous la forme d'un produit :

$$|\Psi\rangle = |\Phi\rangle|\psi\rangle \quad (4.13)$$

$|\Phi\rangle$  peut maintenant être identifiée à la fonction d'onde nucléaire et  $|\psi\rangle$  à la fonction d'onde électronique. Cette approximation est excellente si :

$$\frac{m}{M} \times \frac{\text{séparation des niveaux de vibration}}{\text{séparation des niveaux électroniques}} \approx 10^{-7} \quad (4.14)$$

### 4.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Dans l'approximation de Born Oppenheimer on néglige  $\Delta_n(\mathbf{R})$  et l'équation de Schrödinger nucléaire devient :

$$\{\hat{T}_N + E_n(\mathbf{R})\}|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle \quad (4.15)$$

La surface définie par  $E_n(\mathbf{R})$  est appelée surface de Born-Oppenheimer.

# Chapitre 5

## Une molécule monoélectronique $\text{H}_2^+$

L'ion moléculaire  $\text{H}_2^+$  est la molécule la plus simple. Dans l'approximation adiabatique, il existe des solutions analytiques exactes à l'équation de Schrödinger électronique. De plus, dans les cas limites correspondant aux distances internucléaires nulles ou infinies, ces solutions s'expriment simplement à partir des orbitales atomiques des ions hydrogénoïdes. La nomenclature utilisée pour nommer les orbitales moléculaires de  $\text{H}_2^+$  a d'abord été étendue aux molécules diatomiques, puis à toutes les molécules.

### 5.1 Fonction d'onde exacte

L'hamiltonien électronique de l'ion moléculaire  $\text{H}_2^+$  est

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} - \frac{1}{R} \quad (5.1)$$

où  $R$  désigne la distance internucléaire,  $r_a$  et  $r_b$  les distances entre l'électron et les noyaux  $A$  et  $B$ . pour résoudre l'équation de Schrödinger, on se place en coordonnées elliptiques  $\xi, \eta, \varphi$ .

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{r_a + r_b}{R}, & 1 \leq \xi \leq \infty \\ \eta &= \frac{r_a - r_b}{R}, & -1 \leq \eta \leq 1 \end{aligned} \quad (5.2)$$

$\varphi$  est l'angle azimutal autour de l'axe internucléaire, son domaine de variation est

$$0 \leq \varphi \leq 2\pi$$

Dans le repère cartésien, les noyaux  $A$  et  $B$  ont pour coordonnées respectives  $(0, 0, -R/2)$  et  $(0, 0, R/2)$ . En coordonnées elliptiques l'hamiltonien s'écrit<sup>1</sup>

$$\hat{H} = -\frac{2}{R^2(\xi^2 - \eta^2)} \left\{ \frac{\partial}{\partial \xi} \left[ (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right] + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[ (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right] + \left[ \frac{\xi^2 - \eta^2}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] + 2\xi R - \frac{R}{2}(\xi^2 - \eta^2) \right\} \quad (5.3)$$

En coordonnées elliptiques, la fonction d'onde électronique s'exprime sous la forme d'un produit

$$\psi(\xi, \eta, \varphi) = G(\xi)H(\eta)\Phi(\varphi) \quad (5.4)$$

Les fonctions  $G(\xi)$ ,  $H(\eta)$  et  $\Phi[\varphi]$  sont solutions des équations différentielles

$$\left\{ \frac{d}{d\xi} \left[ (\xi^2 - 1) \frac{d}{d\xi} \right] + \left[ -\lambda^2 \xi^2 + 2R\xi - \frac{m^2}{(\xi^2 - 1)} + \mu \right] \right\} G(\xi) = 0 \quad (5.5)$$

---

<sup>1</sup>L'expression du laplacien dans différents systèmes de coordonnées est donné dans l'annexe A.

$$\left\{ \frac{u}{d\eta} \left[ (1-\eta^2) \frac{u}{d\eta} \right] + \left[ \lambda^2 \eta^2 - \frac{m}{(1-\eta^2)} - \mu \right] \right\} H(\eta) = 0 \quad (5.6)$$

$$\frac{d^2}{d\varphi^2} \Phi(\varphi) + m^2 \Phi(\varphi) = 0 \quad (5.7)$$

$$(5.8)$$

dans cette équation  $\mu$  est la constante de séparation, et

$$\lambda = -\frac{R^2}{2}E + \frac{1}{2R} \quad (5.9)$$

La composante suivant l'axe internucléaire de l'opérateur moment angulaire est  $L_z = -i\frac{\partial}{\partial\varphi}$ , comme  $L_z$  et  $\hat{H}$  commutent,  $\Phi(\varphi)$  doit être fonction propre de  $L_z$

$$L_z \Phi(\varphi) = m \Phi(\varphi), \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (5.10)$$

et

$$\Phi(\varphi) = \exp(im\varphi) \quad (5.11)$$

Par analogie avec la nomenclature des orbitales atomiques ( $s, p, d, f, \dots$ ) les orbitales moléculaires de  $H_2^+$  seront désignées par les lettres grecques  $\sigma, \pi, \delta, \phi, \dots$  pour  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ . Les formes analytiques des fonctions  $G(\xi)$  et  $H(\eta)$  sont beaucoup plus compliquées

$$G(\xi) = \exp(-p\xi)(\xi+1)^\sigma(\xi^2-1)^{|m|/2} \mathcal{G}(\xi) \quad (5.12)$$

avec

$$p = \sqrt{\lambda}, \quad \sigma = \frac{R}{p} - |m| - 1$$

et

$$\mathcal{G} = \sum_{n=0}^{\infty} C_n \left[ \frac{\xi-1}{\xi+1} \right]^n \quad (5.13)$$

Les coefficients  $C_n$  satisfont la relation de récurrence

$$C_{n-1} = u_n C_n + v_n C_{n+1} \quad (5.14)$$

où

$$\begin{aligned} u_{n+1} &= \frac{[2n(n+1) + 2(2p - \sigma + 1)(n+1) - q]}{[n(n-1) - n(2\sigma + |m| - 1) + \sigma(\sigma + |m|)]} \\ v_{n+1} &= -\frac{(n+2)(n|m|+2)}{[n(n-1) - n(2\sigma + |m| - 1) + \sigma(\sigma + |m|)]} \\ q &= -p^2 + 2p\sigma + \sigma(|m|+1) + \nu \\ \nu &= |m|(|m|+1) + \mu \end{aligned} \quad (5.15)$$

$H(\eta)$  a pour expression

$$H(\eta) = \sum_{l=|m|}^{\infty} a_l P_l^{|m|}(\eta) \quad (5.16)$$

où les  $P_l^{|m|}$  sont les fonctions associées de Legendre d'ordre  $l$  et de degré  $|m|$ . La relation de récurrence des coefficients  $a_l$  est

$$a_l + \alpha_{l+2} a_{l+2} + \beta_{l+2} a_{l+4} = 0 \quad (5.17)$$

avec

$$\begin{aligned}
\alpha_{l+2} &= \frac{(2l+1)(2l+3)}{(l-|m|+1)(l-|m|+2)} \\
&\times \left[ \frac{(l+3-|m|)(l+3+|m|)}{(2l+5)(2l+7)} + \frac{(l+2-|m|)(l+2+|m|)}{(2l+3)(2l+5)} - \frac{\mu+(l+2)(l+3)}{\lambda} \right] \\
\beta_{l+2} &= \frac{(2l+1)(2l+3)(l+|m|+3)(l+|m|+4)}{(l-|m|+1)(l-|m|+2)(2l+7)(2l+9)}
\end{aligned} \tag{5.18}$$

D'après l'équation 5.17, il existe deux séries possibles de coefficients  $a_l$ , l'une correspondant à  $l$  pair, l'autre à  $l$  impair.

Pour  $R = 0$ , les fonctions d'onde de l'ion moléculaire  $\text{H}_2^+$  et de l'ion  $\text{He}^+$  sont identiques. Les fonctions de l'atome uni seront utilisées pour nommer les différents états de la molécule.

### 5.1.1 Symétrie des orbitales moléculaires

Le groupe de symétrie de l'ion moléculaire  $\text{H}_2^+$  est le groupe ponctuel  $D_{\infty h}$ . Les opérations du groupe ainsi que leur action sur les coordonnées elliptiques sont présentées dans le tableau 5.1 Les représentations

opération	description	$R\xi$	$R\eta$	$R\varphi$
$E$	identité	$\xi$	$\eta$	$\varphi$
$C(\pm\phi)$	rotation de $\pm\phi$ autour de l'axe internucléaire	$\xi$	$\eta$	$\varphi \pm \phi$
$C(\pi)$	rotation de $\pi$ autour de l'axe internucléaire	$\xi$	$\eta$	$\varphi + \pi$
$C'_\alpha(\pi)$	rotation de $\pi$ autour d'un axe du plan $xy$ et d'azimuth $\alpha/2$	$\xi$	$-\eta$	$\alpha - \varphi$
$i$	inversion	$\xi$	$-\eta$	$\varphi + \pi$
$S(\pi \pm \phi)$	$S(\pi + \phi) = iC(\phi)$ , $S(\pi - \phi) = iC(-\phi)$	$\xi$	$-\eta$	$\varphi + \pi \pm \phi$
$\sigma_h$	plan miroir $xy$ , $\sigma_h = iC(\pi)$	$\xi$	$-\eta$	$\varphi$
$\sigma_v$	plan miroir contenant l'axe $C(\pm\phi)$	$\xi$	$\eta$	$\alpha + \pi - \varphi$

TAB. 5.1: Opérations de symétrie du groupe ponctuel  $D_{\infty h}$

irréductibles et les caractères des opérations du groupes sont présentés dans le tableau 5.2 La table 5.1 indique que les différentes opérations du groupe laissent  $\xi$  invariant, mais par contre que  $\eta$  change de signe sous l'effet de l'inversion, des rotations  $C'_\alpha(\pi)$ , des rotations inversion  $S(\pi - \pm\phi)$  et des plan miroirs  $\sigma_v$ . La symétrie de la fonction d'onde est déterminée par les fonctions  $H(\eta)$  et  $\Phi(\varphi)$ . Dans le cas où les coefficients du développement de  $H(\eta)$  non nuls correspondent aux valeurs paires de  $l$

$$H(-\eta) = \sum_{l=|m|}^{\infty} a_l P_l^{|m|}(-\eta) = \sum_{l=|m|}^{\infty} (-1)^{l+|m|} P_l^{|m|}(\eta) = (-1)^{|m|} H(\eta) \tag{5.19}$$

dans le cas où ces coefficients sont impairs

$$H(-\eta) = \sum_{l=|m|}^{\infty} a_l P_l^{|m|}(-\eta) = \sum_{l=|m|}^{\infty} (-1)^{l+|m|} P_l^{|m|}(\eta) = (-1)^{|m|+1} H(\eta) \tag{5.20}$$

D'autre part,

$$\Phi(\varphi + \pi) = \exp(im\varphi) \exp(im\pi) = (-1)^m \Phi(\varphi) \tag{5.21}$$

Les fonctions  $g$ , c'est à dire symétriques par rapport à l'inversion sont celles qui correspondent à une même parité de  $m$  et des coefficients du développement de  $H(\eta)$ . Les fonctions  $u$  antisymétriques correspondent à des parités différentes<sup>2</sup>. Les orbitales moléculaires de  $\text{H}_2^+$  sont  $A$  ou  $E$  suivant que  $m$  est

<sup>2</sup>Les indices  $g$  et  $u$  sont les abréviations de gerade et ungerade.

ou non nul,  $g$  ou  $u$  suivant que la fonction est symétrique ou antisymétrique par rapport à l'inversion. Les symboles  $\sigma, \pi, \dots$  qui caractérisent la valeur de  $|m|$  sont utilisés à la place des symboles de Mulliken  $A$  et  $E$ .

représentation	$E$	$2C(\phi)$	$C'_\alpha(\pi)$	$i$	$S(\pi \pm \phi)$	$\sigma_v$
$A_{1g} \Sigma_g^+$	1	1	1	1	1	1
$A_{1u} \Sigma_u^+$	1	1	-1	-1	-1	1
$A_{2g} \Sigma_g^-$	1	1	-1	1	-1	-1
$A_{2u} \Sigma_u^-$	1	1	1	-1	-1	-1
$E_{1g} \Pi_g$	2	$2 \cos \phi$	0	1	$2 \cos \phi$	0
$E_{1u} \Pi_u$	2	$2 \cos \phi$	0	-1	$-2 \cos \phi$	0
$E_{2g} \Delta_g$	2	$2 \cos 2\phi$	0	1	$2 \cos 2\phi$	0
$E_{2u} \Delta_u$	2	$2 \cos 2\phi$	0	-1	$2 \cos 2\phi$	0
$E_{3g} \Phi_g$	2	$2 \cos 3\phi$	0	1	$2 \cos 3\phi$	0
$E_{3u} \Phi_u$	2	$2 \cos 3\phi$	0	-1	$-2 \cos 3\phi$	0
$\vdots$					$\vdots$	
$E_{\lambda g}$	2	$2 \cos \lambda\phi$	0	1	$2 \cos \lambda\phi$	0
$E_{\lambda u}$	2	$2 \cos \lambda\phi$	0	-1	$-2 \cos \lambda\phi$	0

TAB. 5.2: Représentations irréductibles et caractères des opérations du groupe ponctuel  $D_{\infty h}$

A chaque orbitale moléculaire correspond un état de l'atome uni qui est utilisé pour désigner l'état de  $H_2^+$ . Ainsi a-t-on pour les dix premiers états

$$1s\sigma_g, 2s\sigma_g, 3s\sigma_g, 2p\sigma_u, 3p\sigma_u, 4p\sigma_u, 3d\sigma_g, 4f\sigma_u, 3p\pi_u, 3d\pi_g \quad (5.22)$$

atome uni	atomes séparés
$1s\sigma_g$	$\sigma(1s)$
$2s\sigma_g$	$\sigma(2s)$
$3s\sigma_g$	$\sigma(3s)$
$2p\sigma_u$	$\sigma^*(1s)$
$3p\sigma_u$	$\sigma^*(2s)$
$4p\sigma_u$	$\sigma^*(3s)$
$3d\sigma_g$	$\sigma(2p)$
$4f\sigma_u$	$\sigma^*(2p)$
$2p\pi_u$	$\pi(2p)$
$3d\pi_g$	$\pi^*(2p)$

TAB. 5.3: Corrélations entre les états de l'atome uni et les états des atomes séparés de l'ion  $H_2^+$

### 5.1.2 Orbitales liantes et antiliantes

Le comportement des orbitales moléculaires pour  $R \rightarrow \infty$  fournit des renseignements sur leur caractère liant ou antiliant. Par exemple les états  $1s\sigma_g$  et  $2p\sigma_u$  correspondent tous les deux à l'état  $1s$  des atomes séparés comme le montrent les courbes de l'énergie électronique en fonction de la distance internucléaire (figure 5.1).

En tenant compte de la symétrie par rapport à l'inversion on peut écrire

$$\begin{aligned} 1s\sigma_g &\approx 1s_a + 1s_b \approx \sigma_g(1s) = \sigma(1s) \\ 2p\sigma_u &\approx 1s_a - 1s_b \approx \sigma_u(1s) = \sigma^*(1s) \end{aligned} \quad (5.23)$$

Les symboles  $\sigma_g(1s)$ ,  $\sigma_u(1s)$ ,  $\sigma_g(2s)$  et  $\sigma_u(2s)$  sont ceux utilisés pour désigner les orbitales moléculaires en fonction des états des atomes séparés. L'astérisque indique que l'orbitale est antiliante. Une orbitale antiliante est une orbitale pour laquelle le plan bissecteur  $\sigma_h$  est une surface nodale, c'est à dire une surface où la fonction d'onde s'annule pour changer de signe. Le plan  $\sigma_h$  est le plan  $\eta = 0$ . Si  $H(\eta)$  est une fonction impaire  $\sigma_h$  est un plan nodal, l'orbitale est antiliante, si  $H(\eta)$  est paire  $\sigma_h$  n'est pas un plan nodal et l'orbitale est liante.

Pour les orbitales liantes la dérivée de l'énergie électronique par rapport à la distance internucléaire est positive au voisinage de  $R = 0$ .

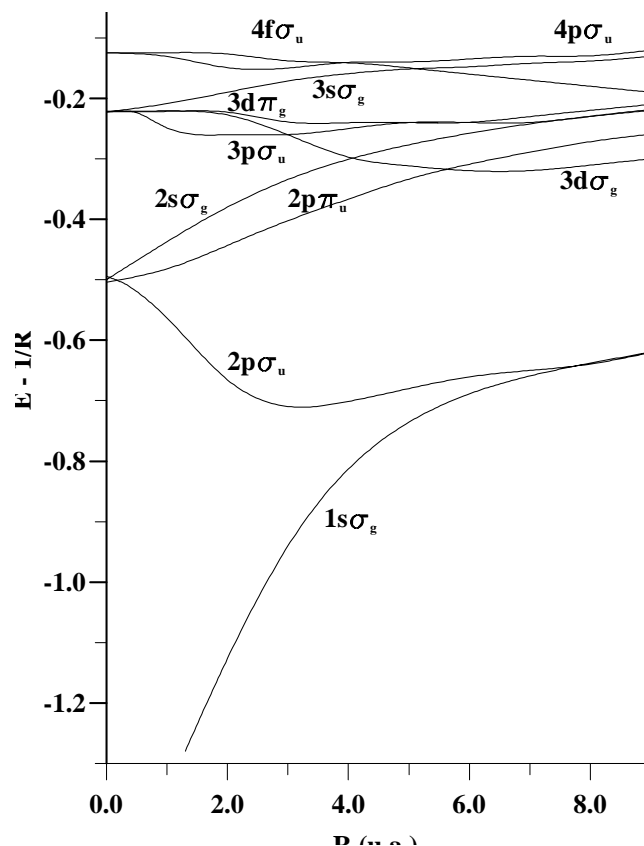


FIG. 5.1: Energie des états purement électroniques de  $H_2^+$

## 5.2 Fonctions d'onde variationnelles

Il n'existe pas de fonctions d'onde analytiques exactes pour des systèmes autres que les ions moléculaires monoélectroniques. Il est donc nécessaire dans le cas de systèmes polyélectroniques d'utiliser des fonctions d'onde approchées. Les performances de diverses techniques d'approximation peuvent être testées sur l'ion moléculaire  $H_2^+$  dont la fonction d'onde exacte constitue une référence.

### 5.2.1 La fonction de Guillemin et Zener

La fonction d'onde approchée la plus simple pour l'état fondamental de  $H_2^+$  qui tend vers la fonction d'onde exacte de l'atome uni ( $R = 0$ ) et des atomes séparés, est la fonction de Guillemin et Zener à un paramètre variationnel. L'addition d'un second paramètre variationnel améliore de façon très significative

la description de l'état fondamental aux distances intermédiaires. Cette fonction a pour expression en coordonnées elliptiques :

$$\Psi_g = N \exp(-\alpha\xi) \cosh \beta\eta \quad (5.24)$$

où  $\alpha$  et  $\beta$  sont les paramètres variationnels. Le facteur de normalisation  $N$  est calculé en utilisant les intégrales  $A_n$  et  $B_n$  fournies dans l'annexe B.

$$N^{-2} = \frac{\pi R^3}{16} \left[ A_2(2\alpha) [B_0(2\beta) + B_0(-2\beta) + 4] - A_0(2\alpha) \left[ B_2(2\beta) + B_2(-2\beta) + \frac{4}{3} \right] \right] \quad (5.25)$$

Les paramètres variationnels sont fonction de la distance internucléaire  $R$ , la valeur optimale est

$$\begin{cases} R = 2.0 \\ \alpha = 1.36 \\ \beta = 0.45 \end{cases}$$

L'énergie électronique calculée avec ces paramètres est supérieure de  $2 \cdot 10^{-4}$  u.a. à l'énergie exacte.

### 5.2.2 La fonction de James

La fonction de James est une fonction à deux paramètres variationnels

$$\Psi_g = N \exp(-\alpha\xi)(1 + \beta\eta^2) \quad (5.26)$$

qui donne aux distances intermédiaires et pour l'atome uni des résultats de qualité comparable à la fonction de Guillemin et Zener. La fonction de James n'a pas la forme asymptotique correcte pour  $R$  grand.

On remarquera que la dépendance en  $\eta$  de la fonction de James correspond aux deux premiers termes du développement en série du cosinus hyperbolique. Les paramètres optimaux de la fonction de James sont :

$$\begin{cases} R = 2.0 \\ \alpha = 1.30 \\ \beta = 0.44475 \end{cases}$$

### 5.2.3 Les fonctions LCAO

La fonction de Guillemin et Zener à un seul paramètre  $\alpha = \beta$  correspond à la combinaison de deux orbitales  $1s$ , d'exposant  $\zeta = 2\alpha/R$  :

$$\Psi_g = N (\exp(-\zeta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)) + \exp(-\zeta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B))) \quad (5.27)$$

où  $\mathbf{r}$ ,  $\mathbf{R}_A$  et  $\mathbf{R}_B$  désignent les vecteurs position de l'électron et des noyaux. La valeur optimale de l'exposant  $\zeta = 1.228$  permet de trouver une énergie  $1.5 \cdot 10^{-2}$  u.a. supérieure à l'énergie exacte et de prévoir la distance internucléaire correcte.

Si l'on supprime le paramètre variationnel, en fixant  $\zeta = 1.0$ , la distance d'équilibre calculée augmente de  $0.5$  u.a. et l'énergie variationnelle de  $2.22 \cdot 10^{-2}$  u.a.

### 5.2.4 Les développements monocentriques

Une autre méthode de construction de fonction d'onde approchée est le développement sur une base finie et donc incomplète de fonctions centrées au milieu de la liaison. Avec des fonctions de base de Slater

$$S_{nlm} = (2\zeta)^{n+1/2} [(2N)!]^{-1/2} r^{n-1} Y_l^m(\Omega) \quad (5.28)$$

L'état fondamental est de symétrie  $\sigma_g$ , le développement ne contient que des fonctions de base pour lesquelles  $l$  est pair et  $m = 0$ . On trouve les résultats reportés dans le tableau 5.4 qui montrent que la

convergence est assez rapide. Le comportement asymptotique de la convergence en fonction du plus grand nombre quantique orbitale utilisé dans le développement est de la forme :

$$\epsilon_l \sim \frac{1}{l^4} \quad (5.29)$$

développement	énergie électronique	convergence $\epsilon_l$
4s	-1.01850	
4s4d	-1.08367	0.06517
4s4d2g	-1.09640	0.01273
4s4d2g2i	-1.09992	0.00354
4s4d2g2i2k	-1.10121	0.00127
exact	-1.10263	

TAB. 5.4: Energie électronique de  $H_2^+$  calculée par des développements monocentriques.

### 5.3 Energie locale et potentiel de fluctuation

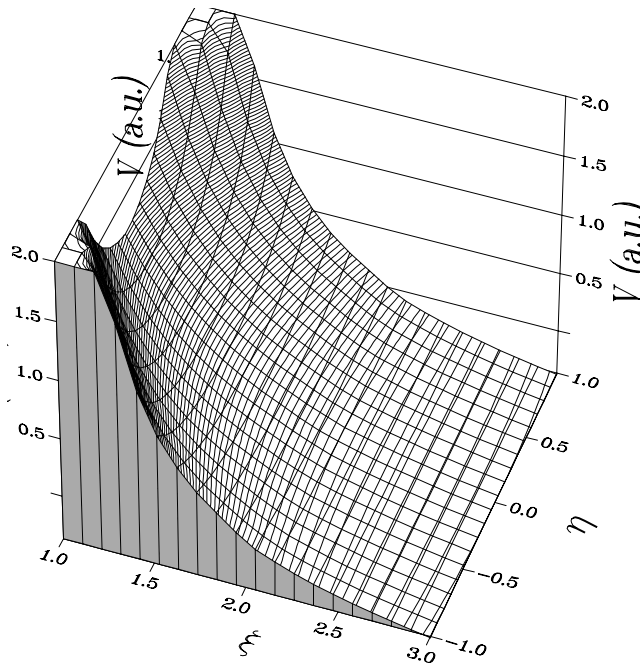


FIG. 5.2: Potentiel de fluctuation de la fonction LCAO ( $\zeta = 1$ ) de  $H_2^+$

On peut rendre compte de la qualité des fonctions d'onde approchées en étudiant les fluctuations de l'énergie locale. Pour une fonction d'onde approchée, l'énergie locale est une fonction des coordonnées instantanées des particules

$$E(\mathbf{r}) = \frac{\hat{H}\Psi(\mathbf{r})}{\Psi(\mathbf{r})} \quad (5.30)$$

Pour une fonction d'onde exacte, l'équation de Schrödinger implique que l'énergie locale est constante. Le potentiel de fluctuation est la différence entre l'hamiltonien exact et l'énergie locale.

$$V_{fluct}(\mathbf{r}) = \hat{H} - \frac{\hat{H}\Psi(\mathbf{r})}{\Psi(\mathbf{r})} \quad (5.31)$$

La figure 5.2 montre que la fonction LCAO simple est très mauvaise pour les faibles valeurs de  $\xi$  et en particulier au voisinage des noyaux où elle diverge.

# Chapitre 6

## Le spin électronique dans les molécules polyélectroniques

### 6.1 Théorie du spin de Pauli

#### 6.1.1 Les fonctions de spin

Dans la théorie classique du spin électronique on introduit une variable de spin  $\sigma$  qui ne peut prendre que les valeurs discrètes

$$\sigma = \pm \frac{1}{2} \quad (6.1)$$

et deux fonctions de spin  $\alpha(\sigma)$  et  $\beta(\sigma)$ , qui forment une base complète et ont pour valeur :

$$\begin{aligned} \alpha\left(\frac{1}{2}\right) &= 1 & \alpha\left(-\frac{1}{2}\right) &= 0 \\ \beta\left(\frac{1}{2}\right) &= 0 & \beta\left(-\frac{1}{2}\right) &= 1 \end{aligned}$$

Ces fonctions sont orthonormées :

$$\int \alpha(\sigma)\alpha(\sigma)d\sigma = \sum_{\sigma} \alpha^2(\sigma) = 0^2 + 1^2 = 1 \quad (6.2)$$

$$\int \beta(\sigma)\beta(\sigma)d\sigma = \sum_{\sigma} \beta^2(\sigma) = 1^2 + 0^2 = 1 \quad (6.3)$$

$$\int \alpha(\sigma)\beta(\sigma)d\sigma = \sum_{\sigma} \alpha(\sigma)\beta(\sigma) = 0 \times 1 + 1 \times 0 = 0 \quad (6.4)$$

et sont fonctions propres des opérateurs  $s^2$  et  $s_z$

$$\begin{aligned} s^2\alpha(\sigma) &= \frac{3}{4}\hbar^2\alpha(\sigma) & s_z\alpha(\sigma) &= \frac{1}{2}\hbar\alpha(\sigma) \\ s^2\beta(\sigma) &= \frac{3}{4}\hbar^2\beta(\sigma) & s_z\beta(\sigma) &= -\frac{1}{2}\hbar\beta(\sigma) \end{aligned}$$

#### 6.1.2 Représentation matricielle de l'opérateur moment cinétique de spin

L'opérateur moment cinétique de spin noté  $\mathbf{s}$

$$\mathbf{s} = \begin{pmatrix} s_x \\ s_y \\ s_z \end{pmatrix} \quad (6.5)$$

possède trois composantes qui satisfont les relations de commutation :

$$[s_x, s_y] = i\hbar s_z \quad (6.6)$$

$$[s_y, s_z] = i\hbar s_x \quad (6.7)$$

$$[s_z, s_x] = i\hbar s_y \quad (6.8)$$

on introduit également les opérateurs de création et d'annihilation

$$\begin{aligned} s_+ &= s_x + is_y & s_+ \alpha(\sigma) &= 0 & s_+ \beta(\sigma) &= \hbar \alpha(\sigma) \\ s_- &= s_x - is_y & s_- \alpha(\sigma) &= \hbar \beta(\sigma) & s_- \beta(\sigma) &= 0 \end{aligned} \quad (6.9)$$

la représentation matricielle de ces opérateurs est :

$$\begin{aligned} s^2 &= \frac{3\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} & s_z &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \\ s_+ &= \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} & s_- &= \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ s_x &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} & s_y &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

## 6.2 Principe d'antisymétrie et ses conséquences.

### 6.2.1 Principe d'antisymétrie.

Pour un système à deux fermions la fonction d'onde totale (fonction des variables d'espace et de spin) est antisymétrique par rapport à la permutation des deux particules :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \sigma_1, \sigma_2) = -\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \sigma_2, \sigma_1) \quad (6.10)$$

$\hat{H}$  et  $\mathbf{s}$  n'agissent pas sur les mêmes coordonnées donc

$$[\hat{H}, \mathbf{s}] = 0 \quad (6.11)$$

La généralisation de ce postulat aux systèmes polyélectroniques de dimension supérieure constitue le principe d'antisymétrie ou principe de Pauli :

La fonction d'onde d'un système à  $n$  particules est antisymétrique par rapport à la permutation de deux particules quelconques. Si l'on désigne par  $\Omega_i$  l'ensemble des coordonnées d'espace et de spin de la particule  $i$ , alors

$$\Psi(\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_i, \dots, \Omega_j, \dots, \Omega_n) = -\Psi(\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_j, \dots, \Omega_i, \dots, \Omega_n) \quad (6.12)$$

Le principe de Pauli est un principe d'exclusion, en effet, si deux particules ont les mêmes coordonnées d'espace et de spin  $\Omega_i \equiv \Omega_j$ , alors

$$\begin{aligned} \Psi(\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_i, \dots, \Omega_j, \dots, \Omega_n) &= -\Psi(\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_j, \dots, \Omega_i, \dots, \Omega_n) \\ &= \Psi(\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_i, \dots, \Omega_i, \dots, \Omega_n) \end{aligned} \quad (6.13)$$

ce qui ne peut être satisfait que si

$$\Psi(\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_i, \dots, \Omega_i, \dots, \Omega_n) = 0 \quad (6.14)$$

Deux fermions de même spin ne peuvent pas occuper la même position. Le spin d'une particule crée autour d'elle une zone d'exclusion pour les particules de même spini appelé trou de Fermi.

### 6.2.2 Opérateurs de spin total

Pour un système à  $n$  particules on définit le moment de spin total en sommant sur toutes les particules

$$\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}^{(i)} = \sum_i \begin{pmatrix} s_x^{(i)} \\ s_y^{(i)} \\ s_z^{(i)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{pmatrix} \quad (6.15)$$

on définit également les opérateurs  $S_+$  et  $S_-$

Ces différents opérateurs commutent avec  $\hat{H}$  et les fonctions propres de  $\hat{H}$  doivent l'être également de  $S^2$  ainsi que de l'une des composantes de  $\mathbf{S}$ , on choisit en général la composante suivant  $z$ .

A partir des opérateurs  $S_x$  et  $S_y$  on construit les opérateurs

$$\begin{aligned} S_+ &= S_x + iS_y \\ S_- &= S_x - iS_y \end{aligned} \quad (6.16)$$

En désignant par  $\Theta(S, M_S)$  les fonctions propres de  $S^2$ , l'action des différent opérateurs s'écrit

$$S^2 \Theta(S, M_S) = S(S+1)\hbar^2 \Theta(S, M_S) \quad S_z \Theta(S, M_S) = M_S \hbar \Theta(S, M_S) \quad (6.17)$$

$$\begin{aligned} S_+ \Theta(S, M_S) &= \sqrt{S(S+1) - M_S(M_S+1)} \hbar \Theta(S, M_S+1) \\ S_- \Theta(S, M_S) &= \sqrt{S(S+1) - M_S(M_S-1)} \hbar \Theta(S, M_S-1) \end{aligned} \quad (6.18)$$

L'opérateur  $S^2$  ne peut pas être écrit sous la forme d'une somme d'opérateurs monoélectroniques, mais il peut être exprimé à partir des opérateurs linéaires  $S_z, S_-$  et  $S_+$ .

$$S^2 = S_- S_+ + S_z^2 + \hbar S_z \quad (6.19)$$

$$S^2 = S_+ S_- + S_z^2 - \hbar S_z \quad (6.20)$$

### 6.2.3 Cas des systèmes à deux électrons

Dans les systèmes à deux électrons on peut former à partir des quatre fonctions de spin possibles:

$$\alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2); \quad \alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2); \quad \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2); \quad \beta(\sigma_1)\beta(\sigma_2) \quad (6.21)$$

une fonction normée antisymétrique

$$\Theta(0, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)) \quad (6.22)$$

et trois fonctions symétriques

$$\begin{aligned} \Theta(1, 1) &= \alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2) \\ \Theta(1, 0) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) + \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)) \\ \Theta(1, -1) &= \beta(\sigma_1)\beta(\sigma_2) \end{aligned} \quad (6.23)$$

Les fonctions d'espace  $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  solutions de l'équation de Schrödinger peuvent être symétriques ou antisymétriques par rapport à la permutation des coordonnées électroniques  $\mathbf{r}_1$  et  $\mathbf{r}_2$ . Les fonctions d'onde  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \sigma_1, \sigma_2)$  satisfaisant le principe d'antisymétrisation sont construites en multipliant une fonction d'espace par une fonction de spin de symétrie opposée.

### 6.2.4 Cas des systèmes à plus de deux électrons

Pour un système à trois électrons il peut exister des fonctions propres de  $H$  symétriques par rapport à la permutation des coordonnées d'espace :

$$\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = \varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2) = \varphi(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = \varphi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) \quad (6.24)$$

Pour obtenir une fonction d'onde totale

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3) = \varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)\Theta(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3) \quad (6.25)$$

qui satisfasse au principe de Pauli, la fonction  $\Theta$  devra avoir la propriété suivante :

$$\Theta(\sigma_1, \sigma_3, \sigma_2) = \Theta(\sigma_3, \sigma_2, \sigma_1) = \Theta(\sigma_2, \sigma_1, \sigma_3) = -\Theta(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3) \quad (6.26)$$

Il est impossible de construire une telle fonction à partir des fonctions de spin  $\alpha(\sigma)$  et  $\beta(\sigma)$ , aussi la fonction d'espace totalement symétrique n'a aucune signification physique.

Cet exemple montre qu'une autre méthode doit être trouvée si l'on veut pouvoir traiter des systèmes polyélectroniques.

### 6.2.5 Spinorbitales et déterminants de Slater

La méthode des déterminants de Slater permet de résoudre ce problème dans le cas le plus général.

#### Spinorbitale

Une spinorbitale est une fonction monoélectronique des variables d'espace et de spin. De manière très générale cette fonction a pour expression :

$$\phi(x) = \varphi_+(\mathbf{r})\alpha(\sigma) + \varphi_-(\mathbf{r})\beta(\sigma) \quad (6.27)$$

Les parties d'espace  $\varphi_+(\mathbf{r})$  et  $\varphi_-(\mathbf{r})$  sont appelées orbitales. Dans la plupart des applications on utilise une version simplifiée de la formule précédente :

$$\phi(x) = \begin{cases} \varphi(\mathbf{r})\alpha(\sigma) \\ \text{ou} \\ \varphi(\mathbf{r})\beta(\sigma) \end{cases} \quad (6.28)$$

où une même orbitale  $\varphi(\mathbf{r})$  permet de construire deux spinorbitales orthogonales. On trouve souvent la notation :

$$\phi(x) = \varphi(\mathbf{r})\alpha(\sigma) \quad \bar{\phi}(x) = \varphi(\mathbf{r})\beta(\sigma) \quad (6.29)$$

qui permet de distinguer les deux spinorbitales. si  $\phi$  et  $\bar{\phi}$  sont normées alors

$$\begin{aligned} \int \phi^*(x)\phi(x)dx &= \int \bar{\phi}^*(x)\bar{\phi}(x)dx = 1 \\ \int \bar{\phi}^*(x)\phi(x)dx &= \int \phi^*(x)\bar{\phi}(x)dx = 0 \end{aligned} \quad (6.30)$$

#### Déterminant de Slater.

On appelle déterminant de Slater d'ordre  $N$  un déterminant d'ordre  $N$  formée sur  $N$  spinorbitales distinctes.

$$D_K = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{k_1}(1) & \phi_{k_2}(1) & \dots & \phi_{k_N}(1) \\ \phi_{k_1}(2) & \phi_{k_2}(2) & \dots & \phi_{k_N}(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_{k_1}(N) & \phi_{k_2}(N) & \dots & \phi_{k_N}(N) \end{vmatrix} \quad (6.31)$$

le facteur  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  est un facteur de normalisation si les spinorbitales sont elles-mêmes normées. A la permutation des coordonnées d'espace et de spin de deux électrons correspond la permutation des deux lignes correspondantes du déterminant. Les déterminants de Slater satisfont le principe d'antisymétrie, en effet un déterminant change de signe lorsque l'on permute deux lignes ou deux colonnes. Cette propriété est également valable pour une combinaison linéaire de déterminants.

Différentes notations sont utilisées pour les déterminants de Slater :

$$\begin{aligned} D_K &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \{k_1(1), k_2(2), \dots, k_N(N)\} \\ &= |k_1(1), k_2(2), \dots, k_N(N)| \\ &= \mathcal{A}k_1(1)k_2(2) \dots k_N(N) \end{aligned} \quad (6.32)$$

Cette dernière expression utilise l'opérateur d'antisymétrisation  $\mathcal{A}$  qui est étudié au paragraphe suivant.

### 6.2.6 Action des opérateurs $S^2$ et $S_z$ sur les déterminants de Slater.

L'action de l'opérateur  $S_z$  sur un déterminant de Slater est de multiplier ce déterminant par  $(n_\alpha - n_\beta)/2$ , où  $n_\alpha$  et  $n_\beta$  désignent les nombres de spinorbitales  $\alpha$  et  $\beta$

$$\begin{aligned} S_z |k_1(1), k_2(2), \dots, k_N(N)| &= s_z(1)|k_1(1), k_2(2), \dots, k_N(N)| + s_z(2)|k_1(1), k_2(2), \dots, k_N(N)| + \dots \\ &\quad + s_z(N)|k_1(1), k_2(2), \dots, k_N(N)| \\ &= \frac{1}{2}(n_\alpha - n_\beta)|k_1(1), k_2(2), \dots, k_N(N)| \end{aligned} \quad (6.33)$$

Pour faire agir  $S^2$  on utilise les relations 6.19, 6.20 et en général on obtient une combinaison linéaire de déterminants de Slater. Si un déterminant de Slater est toujours fonction propre de  $S_z$ , il n'est pas toujours fonction propre de  $S^2$ . Pour obtenir des fonctions propres de  $S^2$ , on doit faire des combinaisons linéaires de déterminants de Slater. Dans le cas des systèmes à couches complètes, les orbitales (fonctions d'espace) sont toutes doublement occupées, c'est à dire qu'à chaque spinorbitale  $\alpha$ ,  $\phi_k$ , correspond une spinorbitale  $\bar{\phi}_k$  de spin  $\beta$  ayant la même partie spatiale.

$$D = |\phi_1(1)\bar{\phi}_1(2) \dots \phi_N(2N-1)\bar{\phi}_N(2N)| \quad (6.34)$$

et

$$\begin{aligned} S_z D &= 0 \\ S^2 D &= S_+ S_- D = S_- S_+ D = 0 \end{aligned} \quad (6.35)$$

en effet

$$\begin{aligned} S_+ D &= |\bar{\phi}_1(1)\bar{\phi}_1(2) \dots \phi_N(2N-1)\bar{\phi}_N(2N)| + \dots + |\phi_1(1)\bar{\phi}_1(2) \dots \bar{\phi}_N(2N-1)\bar{\phi}_N(2N)| = 0 \\ S_- D &= |\phi_1(1)\bar{\phi}_1(2) \dots \phi_N(2N-1)\bar{\phi}_N(2N)| + \dots + |\phi_1(1)\bar{\phi}_1(2) \dots \bar{\phi}_N(2N-1)\bar{\phi}_N(2N)| = 0 \end{aligned} \quad (6.36)$$

parce que les déterminants qui apparaissent dans les sommes ont tous deux spinorbitales identiques, donc deux lignes identiques et sont donc nuls. Le déterminant d'un système à couches complètes est fonction propre de  $S^2$  et de  $S_z$  avec les valeurs propres  $S = 0$ ,  $M_S = 0$ , c'est un état singulet.

On appelle système à couches ouvertes, un système où  $N$  orbitales sont monooccupées. Pour construire les fonctions propres de spin, il suffit de raisonner sur les  $2^N$  déterminants construits sur orbitales simplement occupées. Le déterminant ne comprenant que des spinorbitales  $\alpha$  est fonction propre de  $L_z$  avec la valeur propre  $M_S = N/2$ , il est également fonction propre de  $L^2$  puisque :

$$S_+ |\phi_1(1)\phi_2(2) \dots \phi_N(N)| = 0 \quad (6.37)$$

ce qui entraîne

$$S^2 |\phi_1(1)\phi_2(2)\dots\phi_N(N)| = (S_- S_+ + S_z^2 + S_z) |\phi_1(1)\phi_2(2)\dots\phi_N(N)| = \frac{N}{2} \left( \frac{N}{2} + 1 \right) |\phi_1(1)\phi_2(2)\dots\phi_N(N)| \quad (6.38)$$

et  $S = \frac{N}{2}$

Pour trouver les autres composantes du multiplet on fait agir l'opérateur  $S_-$  de façon successive. Les fonctions propres de  $S^2$  correspondant aux valeurs de  $S$  plus petites sont déterminées en formant des combinaisons linéaires de déterminants comme dans l'exemple suivant.

### Système à trois couches ouvertes.

On peut former  $N^3 = 8$  déterminants :

$$\begin{aligned} M_S = \frac{3}{2} & & D_1 &= |\phi_1(1)\phi_2(2)\phi_3(3)| \\ M_S = \frac{1}{2} & & D_2 &= |\bar{\phi}_1(1)\phi_2(2)\phi_3(3)| & D_3 &= |\phi_1(1)\bar{\phi}_2(2)\phi_3(3)| & D_4 &= |\phi_1(1)\phi_2(2)\bar{\phi}_3(3)| \\ M_S = -\frac{1}{2} & & D_5 &= |\bar{\phi}_1(1)\bar{\phi}_2(2)\phi_3(3)| & D_6 &= |\bar{\phi}_1(1)\phi_2(2)\bar{\phi}_3(3)| & D_7 &= |\phi_1(1)\bar{\phi}_2(2)\bar{\phi}_3(3)| \\ M_S = -\frac{3}{2} & & D_8 &= |\bar{\phi}_1(1)\bar{\phi}_2(2)\bar{\phi}_3(3)| \end{aligned}$$

Les déterminants  $D_1$  et  $D_8$  sont fonctions propres de  $S^2$  avec la valeur propre  $S = \frac{3}{2}$ .

$$\begin{aligned} S^2 D_1 &= (S_- S_+ + S_z^2 + S_z) D_1 = 0 + \frac{9}{4} D_1 + \frac{3}{2} D_1 = \frac{15}{4} D_1 \\ S^2 D_8 &= (S_+ S_- + S_z^2 - S_z) D_8 = 0 + \frac{9}{4} D_8 + \frac{3}{2} D_8 = \frac{15}{4} D_8 \end{aligned} \quad (6.39)$$

En faisant agir  $S_-$  on obtient :

$$\begin{aligned} \Theta\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right) &= \frac{1}{\sqrt{3}} D_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} (D_2 + D_3 + D_4) \\ \Theta\left(\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\right) &= \frac{1}{2} \Theta\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right) = \frac{1}{\sqrt{3}} (D_5 + D_6 + D_7) \end{aligned} \quad (6.40)$$

Les composantes du doublet  $S = \frac{1}{2}$  sont calculées en formant des combinaisons linéaires de déterminants orthogonales à  $\Theta\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right)$  et à  $\Theta\left(\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\right)$

$$\begin{aligned} \Theta\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) &= aD_2 + bD_3 + cD_4 \\ \Theta\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) &= dD_5 + eD_6 + fD_7 \end{aligned} \quad (6.41)$$

comme

$$\begin{aligned} S_+ \Theta\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) &= 0 \\ S_- \Theta\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) &= 0 \end{aligned} \quad (6.42)$$

$$\begin{aligned} a + b + c &= 0 \\ d + e + f &= 0 \end{aligned} \quad (6.43)$$

Un choix possible est

$$\begin{aligned} \Theta\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) &= \frac{1}{2} (D_3 - D_4) \\ \Theta\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) &= \frac{1}{2} (D_6 - D_7) \end{aligned} \quad (6.44)$$

**Le groupe des permutations  $S_N$ .**

L'ensemble des  $n$  permutations de  $n$  objet forme un groupe appelé groupe symétrique et noté  $S_N$ . Les permutations de deux objets sont appelées transpositions. Le groupe  $S_N$  contient  $n(n-1)/2$  transpositions notées  $(a b)$ . Les  $n-1$  transpositions  $(1 2), (1 3), \dots, (1 n)$  sont les générateurs du groupe. Une permutation paire est décomposable en un nombre pair de transpositions, une permutation impaire l'est en un nombre impair.

Exemple : le groupe  $S_3$

Le groupe  $S_3$  contient  $3! = 6$  éléments

$$\begin{aligned}
 P_1 &= (1)(2)(3) &= (1 2)(1 2) &= (1 3)(1 3) && \text{pair} \\
 P_2 &= (1 2) &&&& \text{impair} \\
 P_3 &= (1 3) &&&& \text{impair} \\
 P_4 &= (2 3) &= (1 2)(1 3)(1 2) &&& \text{impair} \\
 P_5 &= (1 2 3) &= (1 2)(2 3) &&& \text{pair} \\
 P_6 &= (1 3 2) &= (1 3)(2 3) &&& \text{pair}
 \end{aligned} \tag{6.45}$$

**L'opérateur d'antisymétrisation.**

L'opérateur antisymétriseur  $\mathcal{A}$  est défini par la relation :

$$\mathcal{A} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \epsilon_P P \tag{6.46}$$

la somme est effectuée sur les  $N$  permutations  $P$  du groupe  $S_N$ ,  $\epsilon_P = +1$  pour les permutations paires,  $\epsilon_P = -1$  pour les permutations impaires. Dans le cas du groupe  $S_3$  on a :

$$\mathcal{A} = \frac{1}{\sqrt{6}} [P_1 - P_2 - P_3 - P_4 + P_5 + P_6] \tag{6.47}$$

Nous mentionnerons ici les propriétés de  $\mathcal{A}$  qui seront utiles par la suite :

1. Si  $Q$  est un élément de  $S_N$  alors :

$$Q\mathcal{A} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \epsilon_P QP = \epsilon_Q \sum_R \epsilon_R R = \epsilon_Q \mathcal{A} \tag{6.48}$$

- 2.

$$\mathcal{A}^2 = \frac{1}{N!} \sum_P \sum_Q \epsilon_P \epsilon_Q PQ = \sqrt{N!} \mathcal{A} \tag{6.49}$$

3.  $\mathcal{A}$  est hermitique  $\mathcal{A}^\dagger = \mathcal{A}$

Nous pouvons maintenant voir pourquoi  $\mathcal{A}$  est appelé antisymétriseur. Soit la fonction à  $N$  électrons  $\Psi(1, 2, \dots, N)$  obtenue par action de  $\mathcal{A}$  sur  $\Phi(1, 2, \dots, N)$

$$\begin{aligned}
 Q\Psi(1, 2, \dots, N) &= Q\mathcal{A}\Phi(1, 2, \dots, N) \\
 &= \epsilon_Q \mathcal{A}\Phi(1, 2, \dots, N) \\
 &= \epsilon_Q \Psi(1, 2, \dots, N)
 \end{aligned} \tag{6.50}$$

## Règles de Slater

Pour des déterminants de Slater construits sur des spinorbitales orthogonales les valeurs des éléments de matrice des opérateurs monoélectroniques  $Q(i)$  et biélectroniques  $G(i, j)$  sont données par les règles de Slater.

L'opérateur  $\hat{H}$  est la somme de contributions monoélectroniques (énergie cinétique interaction coulombienne électron-noyaux) et biélectroniques (répulsion électronique). Tous les opérateurs ayant une signification physique sont symétriques par rapport aux permutations des électrons. Si  $\hat{Q}$  est un opérateur quelconque ayant cette propriété il commute avec  $\mathcal{A}$ :

$$[\mathcal{A}, \hat{Q}] = [\hat{Q}, \mathcal{A}] = 0 \quad (6.51)$$

L'élément de matrice de l'opérateur  $\hat{Q}$  a pour expression:

$$\begin{aligned} \langle D_K | \hat{Q} | D_L \rangle &= \int \{ \mathcal{A} k_1^*(1) \dots k_N^*(N) \} \hat{Q} \{ \mathcal{A} l_1(1) \dots l_N(N) \} d\tau \\ &= \int \{ k_1^*(1) \dots k_N^*(N) \} \mathcal{A}^\dagger \hat{Q} \{ \mathcal{A} l_1(1) \dots l_N(N) \} d\tau \\ &= \int \{ k_1^*(1) \dots k_N^*(N) \} \hat{Q} \mathcal{A}^2 \{ l_1(1) \dots l_N(N) \} d\tau \\ &= \sqrt{N!} \int \{ k_1^*(1) \dots k_N^*(N) \} Q \{ \mathcal{A} l_1(1) \dots l_N(N) \} d\tau \\ &= \int \{ k_1^*(1) \dots k_N^*(N) \} \hat{Q} \det \{ l_1(1) \dots l_N(N) \} d\tau \end{aligned} \quad (6.52)$$

Considérons d'abord le cas où l'opérateur  $\hat{Q}$  est une constante que l'on pourra prendre égale à 1. L'élément de matrice  $Q_{KL}$  est alors l'intégrale de recouvrement entre deux déterminants de Slater :

$$S_{KL} = \int k_1^*(1) \dots k_N^*(N) \det \{ l_1(1) \dots l_N(N) \} d\tau \quad (6.53)$$

La multiplication de tous les éléments d'une ligne par un facteur multiplie la valeur de ce déterminant par ce même facteur. Les facteurs  $k_1^*(1) \dots k_N^*(N)$  peuvent être attribués à chaque ligne de sorte que :

$$S_{KL} = \int D_{KL} d\tau \quad (6.54)$$

avec :

$$D_{KL} = \begin{vmatrix} k_1^*(1)l_1(1) & k_1^*(1)l_2(1) & \dots & k_1^*(1)l_N(1) \\ k_2^*(2)l_1(2) & k_2^*(2)l_2(2) & \dots & k_2^*(2)l_N(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ k_N^*(N)l_1(N) & k_N^*(N)l_2(N) & \dots & k_N^*(N)l_N(N) \end{vmatrix} \quad (6.55)$$

d'où l'on tire :

$$S_{KL} = \begin{vmatrix} (k_1|l_1) & (k_1|l_2) & \dots & (k_1|l_N) \\ (k_2|l_1) & (k_2|l_2) & \dots & (k_2|l_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ (k_N|l_1) & (k_N|l_2) & \dots & (k_N|l_N) \end{vmatrix} \quad (6.56)$$

Dans cette expression  $(k_i|l_j)$  représente l'intégrale de recouvrement des spinorbitales  $k_i$  et  $l_j$ .

Pour calculer les éléments de matrice d'opérateurs monoélectroniques on utilisera le développement de Laplace du déterminant  $D_{KL}$  :

$$D_{KL} = \sum_{m=1}^N k_i^*(i) l_m(i) D_{KL}^{im} \quad (6.57)$$

où les  $k_i^*(i)l_m(i)$  sont les éléments de la  $m^{\text{ème}}$  colonne et les  $D_{KL}^{im}$  les cofacteurs correspondants.  $D_{KL}^{im}$  est une fonction de toutes les variables électroniques à l'exception de celles de l'électron  $i$ .

Si  $\hat{Q}$  est un opérateur monoélectronique de la forme :

$$\hat{Q} = \sum_{i=1}^N q(i) \quad (6.58)$$

alors :

$$\langle D_K | \hat{Q} | D_L \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{m=1}^N \int k_i^*(i) q(i) l_m(i) D_{KL}^{im} d\tau = \sum_{i=1}^N \sum_{m=1}^N (k_i | q | l_m) S_{KL}^{im} \quad (6.59)$$

où :

$$(k_i | q | l_m) = \int k_i^*(i) q(i) l_m(i) d\tau_i \quad (6.60)$$

En appliquant le développement de Laplace aux cofacteurs  $D_{KL}^{im}$  de  $D_{KL}$  il vient :

$$D_{KL}^{im} = \sum_{n=1, n \neq m}^N k_j^*(j) l_n(j) D_{KL}^{ij, mn} \quad (6.61)$$

d'où :

$$\begin{aligned} D_{KL} &= \sum_{m < n}^N \begin{vmatrix} k_i^*(i) l_m(i) & k_i^*(i) l_n(i) \\ k_j^*(j) l_m(j) & k_j^*(j) l_n(j) \end{vmatrix} D_{KL}^{ij, mn} \\ &= \sum_{m < n}^N k_i^*(i) k_j^*(j) \{ l_m(i) l_n(j) - l_n(i) l_m(j) \} D_{KL}^{ij, mn} \end{aligned} \quad (6.62)$$

Si l'on considère l'opérateur biélectronique symétrique :

$$\hat{G} = \sum_{i < j}^N g(i, j) \quad (6.63)$$

on obtient :

$$\begin{aligned} \langle D_K | \hat{G} | D_L \rangle &= \sum_{i < j}^N \sum_{m < n}^N \int k_i^*(i) k_j^*(j) g(i, j) \{ l_m(i) l_n(j) - l_n(i) l_m(j) \} D_{KL}^{ij, mn} d\tau \\ &= \sum_{i < j}^N \sum_{m < n}^N [\langle k_i k_j | g | l_m l_n \rangle - \langle k_i k_j | g | l_n l_m \rangle] S_{KL}^{ij, mn} \end{aligned} \quad (6.64)$$

où :

$$\langle k_i k_j | g | l_m l_n \rangle = [k_i l_m | g | k_j l_n] = \int k_i^*(i) k_j^*(j) g(i, j) l_m(i) l_n(j) d\tau_i d\tau_j \quad (6.65)$$

Les expressions ci dessus se simplifient considérablement si les déterminants  $D_K$  et  $D_L$  sont construits sur une base orthonormalisée de spinorbitales. Dans ce cas les intégrales de recouvrement  $(k_i | l_j)$  sont nulles si les spinorbitales  $k_i$  et  $l_j$  sont différentes. On peut ordonner le déterminant  $D_L$  de sorte que toutes les spinorbitales communes avec  $D_K$  soient situées dans les mêmes colonnes dans les deux déterminants, ce qui entraîne :

$$(k_i | l_j) = 0 \quad \forall i \neq j \quad (6.66)$$

Le déterminant des recouvrements  $S_{KL}$  est alors diagonal; ses éléments diagonaux sont égaux à 1 pour les spinorbitales qui coïncident et nuls pour celles qui ne coïncident pas. Les déterminants construits sur

des spinorbitales orthonormées sont normales, s'ils sont orthogonaux entre eux. De plus tous les cofacteurs non diagonaux sont nuls et :

$$S_{KL}^{im} = \Delta_i \delta_{im} \quad (6.67)$$

avec  $\Delta_i = 1$  si  $D_K$  et  $D_L$  ne diffèrent que par leur  $i^{\text{ème}}$  spinorbitale, sinon  $\Delta_i = 0$ . De même :

$$S_{KL}^{ij,mn} = \Delta_{ij} \delta_{im} \delta_{jn} \quad (6.68)$$

avec  $\Delta_{ij} = 1$  si  $D_K$  et  $D_L$  ne diffèrent que par leur  $i^{\text{ème}}$  et  $j^{\text{ème}}$  spinorbitale, sinon  $\Delta_{ij} = 0$ .

L'expression des éléments de matrice mono et bi-électroniques deviennent respectivement :

$$\langle D_K | \hat{Q} | D_L \rangle = \sum_{i=1}^N \langle k_i | q | l_i \rangle \Delta_i \quad (6.69)$$

et

$$\langle D_K | \hat{G} | D_L \rangle = \sum_{i < j}^N [\langle k_i k_j | g | l_i l_j \rangle - \langle k_i k_j | g | l_j l_i \rangle] \Delta_{ij} \quad (6.70)$$

Pour que les éléments de matrice ne soient pas nuls il y a trois possibilités :

1.  $D_K \equiv D_L$

$$\langle D_K | \hat{Q} | D_L \rangle = \sum_{i=1}^N \langle k_i | q | l_i \rangle \quad (6.71)$$

$$\langle D_K | \hat{G} | D_L \rangle = \sum_{i < j}^N [\langle k_i k_j | g | l_i l_j \rangle - \langle k_i k_j | g | l_j l_i \rangle] \quad (6.72)$$

2.  $D_K$  et  $D_L$  diffèrent par la  $i^{\text{ème}}$  spinorbitale

$$\langle D_K | \hat{Q} | D_L \rangle = \langle k_i | q | l_i \rangle \quad (6.73)$$

$$\langle D_K | \hat{G} | D_L \rangle = \sum_{j \neq i}^N [\langle k_i k_j | g | l_i l_j \rangle - \langle k_i k_j | g | l_j l_i \rangle] \quad (6.74)$$

3.  $D_K$  et  $D_L$  diffèrent par deux spinorbitales

$$\langle D_K | \hat{G} | D_L \rangle = \langle k_i k_j | g | l_i l_j \rangle - \langle k_i k_j | g | l_j l_i \rangle \quad (6.75)$$

# Chapitre 7

## La molécule de dihydrogène H<sub>2</sub>

L'hamiltonien électronique de la molécule de dihydrogène a pour expression :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A|} - \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_B|} - \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_A|} - \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_B|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} + \frac{1}{|\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A|} \quad (7.1)$$

### 7.1 La fonction d'onde de Heitler et London

La molécule de dihydrogène possédant deux électrons on peut écrire sa fonction d'onde sous la forme du produit d'une fonction d'espace et d'une fonction de spin construite sur les fonctions  $\alpha$  et  $\beta$ .

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \sigma_1, \sigma_2) = \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\Theta(S, M_S) \quad (7.2)$$

Une solution approchée simple est la fonction de Heitler et London :

$$\Phi_{\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1s_A(\mathbf{r}_1)1s_B(\mathbf{r}_2) \pm 1s_A(\mathbf{r}_2)1s_B(\mathbf{r}_1)}{\sqrt{2(1 \pm S^2)}} \quad (7.3)$$

où  $1s_A$  et  $1s_B$  désignent des fonctions  $1s$  centrées sur les noyaux  $A$  et  $B$  et  $S$  l'intégrale de recouvrement :

$$S = \int 1s_A(\mathbf{r})1s_B(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (7.4)$$

Si l'on permute les coordonnées d'espace des deux électrons

$$\begin{aligned} \Phi_+(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) &= \Phi_+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) && \text{symétrique} \\ \Phi_-(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) &= -\Phi_-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) && \text{antisymétrique} \end{aligned} \quad (7.5)$$

Les fonctions totales satisfaisant le principe d'antisymétrie sont d'une part le singulet

$${}^1\Psi_g = \frac{1}{\sqrt{2}}\Phi_+(\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \alpha(\sigma_2)\beta(\sigma_1)) \quad (7.6)$$

et les trois composantes du triplet

$${}^3\Psi_u = \Phi_- \begin{cases} \alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) + \alpha(\sigma_2)\beta(\sigma_1)) \\ \beta(\sigma_1)\beta(\sigma_2) \end{cases} \quad (7.7)$$

La fonction de Heitler et London tend vers la fonction d'onde exacte quand la distance internucléaire  $R$  tend vers l'infini.

### 7.1.1 Evaluation de l'énergie

L'énergie du système a pour expression

$$E_{\pm} = \langle \Phi_{\pm} | \hat{H} | \Phi_{\pm} \rangle = -1 + \frac{Q \pm A}{1 \pm S^2} \quad (7.8)$$

avec

$$\begin{aligned} Q &= \iint 1s_A(\mathbf{r}_1)1s_B(\mathbf{r}_2) \left[ -\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_B|} - \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_A|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} + \frac{1}{|\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A|} \right] 1s_A(\mathbf{r}_1)1s_B(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ A &= \iint 1s_A(\mathbf{r}_1)1s_B(\mathbf{r}_2) \left[ -\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_B|} - \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_A|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} + \frac{1}{|\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A|} \right] 1s_B(\mathbf{r}_1)1s_A(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \end{aligned} \quad (7.9)$$

ou en détaillant

$$\begin{aligned} Q &= -\int \frac{1s_B^2(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_A|} d\mathbf{r}_2 - \int \frac{1s_A^2(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_B|} d\mathbf{r}_1 + \iint 1s_A(\mathbf{r}_1)1s_A(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} 1s_B(\mathbf{r}_2)1s_B(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &\quad + \frac{1}{|\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A|} \\ A &= -S \int \frac{1s_A(\mathbf{r}_2)1s_B(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_A|} d\mathbf{r}_2 - S \int \frac{1s_A(\mathbf{r}_1)1s_B(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_B|} d\mathbf{r}_1 \\ &\quad + \iint 1s_A(\mathbf{r}_1)1s_B(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} 1s_A(\mathbf{r}_2)1s_B(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \frac{S^2}{|\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A|} \end{aligned} \quad (7.10)$$

L'intégrale

$$(aa|bb) = \iint 1s_A(\mathbf{r}_1)1s_A(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} 1s_B(\mathbf{r}_2)1s_B(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (7.11)$$

est appelée intégrale coulombienne, et

$$(ab|ab) = \iint 1s_A(\mathbf{r}_1)1s_B(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} 1s_A(\mathbf{r}_2)1s_B(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (7.12)$$

intégrale d'échange. Dans la fonction d'onde de Heitler-London, l'exposant des orbitales  $1s_A$  et  $1s_B$  est égal à 1.0, si l'exposant des fonctions de base est pris comme paramètre variationnel, on améliore sensiblement les résultats, et en particulier la distance internucléaire d'équilibre, comme le montre la tableau 7.1

	$\zeta = 1.0$	$\zeta = 1.166$	exact
$D_e$ (e.V.)	3.20	3.78	4.75
$R_e$ (u.a.)	1.64	1.41	1.40

TAB. 7.1: Energie de dissociation et distance d'équilibre calculées par les fonctions d'Heitler-London, sans et avec optimisation de l'exposant

La fonction d'Heitler et London ne peut pas être écrite sous la forme d'un déterminant de Slater, elle appartient à un type de fonctions approchées appelées valence-bond (VB).

Les fonctions VB  $\Phi_+$  et  $\Phi_-$  font apparaître des produits de fonctions de base, centrées sur des noyaux différents et sont pour cette raison appelées fonctions covalentes. En plus de ces deux fonctions covalentes on peut former deux fonctions ioniques :

$$\Phi_{i\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1s_A(\mathbf{r}_1)1s_A(\mathbf{r}_2) \pm 1s_B(\mathbf{r}_2)1s_B(\mathbf{r}_1)}{\sqrt{2(1 \pm S^2)}} \quad (7.13)$$

qui correspondent aux situations où les deux électrons sont localisés sur l'un des noyaux.

La fonction covalente  $\Phi_+$ , ne possède pas de plan nodal, elle est de symétrie  $\Sigma_g^+$  et correspond à l'état singulet  $^1\Sigma_g^+$ , la fonction  $\Phi_-$  possède un plan nodal et correspond au triplet  $^3\Sigma_u^+$ .

## 7.2 Méthode des orbitales moléculaires

Pour  $H_2^+$  les orbitales moléculaires les plus simples construites à partir de fonctions de base centrées sur les noyaux sont :

$$\begin{aligned}\varphi_g(\mathbf{r}) &= \frac{1s_A(\mathbf{r}) + 1s_B(\mathbf{r})}{\sqrt{2(1+S)}} \\ \varphi_u(\mathbf{r}) &= \frac{1s_A(\mathbf{r}) - 1s_B(\mathbf{r})}{\sqrt{2(1-S)}}\end{aligned}\quad (7.14)$$

A partir de ces orbitales on construit les spinorbitales

$$\begin{aligned}\phi_g(1) &= \varphi_g(\mathbf{r}_1)\alpha(\sigma_1) \\ \phi_u(1) &= \varphi_u(\mathbf{r}_1)\alpha(\sigma_1) \\ \bar{\phi}_g(1) &= \varphi_g(\mathbf{r}_1)\beta(\sigma_1) \\ \bar{\phi}_u(1) &= \varphi_u(\mathbf{r}_1)\beta(\sigma_1)\end{aligned}\quad (7.15)$$

et les déterminants de Slater

$$\begin{aligned}D_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}|\phi_g(1)\bar{\phi}_g(2)| = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_g(1)\bar{\phi}_g(2) - \bar{\phi}_g(1)\phi_g(2)] \\ D_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}|\phi_g(1)\phi_u(2)| \\ D_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}}|\phi_g(1)\bar{\phi}_u(2)| \\ D_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}}|\bar{\phi}_g(1)\phi_u(2)| \\ D_5 &= \frac{1}{\sqrt{2}}|\bar{\phi}_g(1)\bar{\phi}_u(2)| \\ D_6 &= \frac{1}{\sqrt{2}}|\phi_u(1)\bar{\phi}_u(2)|\end{aligned}\quad (7.16)$$

à partir desquels on forme les fonctions d'onde de trois états singulets

$$\begin{aligned}^1\Psi_1(1, 2) &= D_1 && \text{état fondamental singulet } ^1\Sigma_g^+ \\ ^1\Psi_2(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(D_3 - D_4) && \text{état excité singulet } ^1\Sigma_u^+ \\ ^1\Psi_3(1, 2) &= D_6 && \text{état excité singulet } ^1\Sigma_g^+\end{aligned}\quad (7.17)$$

et les trois composantes du triplet  $^3\Sigma_u^+$

$$\begin{aligned}^3\Psi_1(1, 2) &= D_2 \\ ^3\Psi_2(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(D_3 + D_4) \\ ^3\Psi_3(1, 2) &= D_5\end{aligned}\quad (7.18)$$

### 7.2.1 Evaluation de l'énergie

L'opérateur hamiltonien du système peut être décomposé en quatre termes

$$\hat{H} = h^1(1) + h^1(2) + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \quad (7.19)$$

avec

$$\begin{aligned} h^1(1) &= -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A|} - \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_B|} \\ h^1(2) &= -\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_A|} - \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_B|} \end{aligned} \quad (7.20)$$

Les énergies des différents états sont données par les relations :

$$\begin{aligned} E_0(^1\Sigma_g^+) &= \langle D_1 | \hat{H} | D_1 \rangle \\ E_1(^1\Sigma_u^+) &= \frac{1}{2} \left( \langle D_3 | \hat{H} | D_3 \rangle - 2\langle D_3 | \hat{H} | D_4 \rangle + \langle D_4 | \hat{H} | D_4 \rangle \right) \\ E_2(^1\Sigma_g^+) &= \langle D_6 | \hat{H} | D_6 \rangle \\ E_3(^3\Sigma_u^+) &= \frac{1}{2} \left( \langle D_3 | \hat{H} | D_3 \rangle + 2\langle D_3 | \hat{H} | D_4 \rangle + \langle D_4 | \hat{H} | D_4 \rangle \right) \end{aligned} \quad (7.21)$$

et évalués en fonction des intégrales sur les spinorbitales à l'aide des règles de Slater :

$$\begin{aligned} E_0(^1\Sigma_g^+) &= \langle \phi_g | h^1 | \phi_g \rangle + \langle \bar{\phi}_g | h^1 | \bar{\phi}_g \rangle + \langle \phi_g \bar{\phi}_g | \phi_g \bar{\phi}_g \rangle - \langle \phi_g \bar{\phi}_g | \bar{\phi}_g \phi_g \rangle = 2\langle \phi_g | h^1 | \phi_g \rangle + \langle \phi_g \bar{\phi}_g | \phi_g \bar{\phi}_g \rangle \\ E_1(^1\Sigma_u^+) &= \langle \phi_g | h^1 | \phi_g \rangle + \langle \phi_u | h^1 | \phi_u \rangle + \langle \phi_g \bar{\phi}_u | \phi_g \bar{\phi}_u \rangle - \langle \phi_g \bar{\phi}_u | \phi_u \bar{\phi}_g \rangle \\ E_2(^1\Sigma_g^+) &= 2\langle \phi_u | h^1 | \phi_u \rangle + \langle \phi_u \bar{\phi}_u | \phi_u \bar{\phi}_u \rangle \\ E_3(^3\Sigma_u^+) &= \langle \phi_g | h^1 | \phi_g \rangle + \langle \phi_u | h^1 | \phi_u \rangle + \langle \phi_g \bar{\phi}_u | \phi_g \bar{\phi}_u \rangle + \langle \phi_g \bar{\phi}_u | \phi_u \bar{\phi}_g \rangle \end{aligned} \quad (7.22)$$

qui sont à leur tour évaluées sur les fonctions de base  $1s_A \equiv a$ ,  $1s_B \equiv b$ , avec cette convention :

$$\begin{aligned} \langle \phi_g | h^1 | \phi_g \rangle &= \frac{1}{1+S} [(a|h^1|a) + (a|h^1|b)] \\ \langle \phi_u | h^1 | \phi_u \rangle &= \frac{1}{1-S} [(a|h^1|a) - (a|h^1|b)] \\ \langle \phi_g \bar{\phi}_g | \phi_g \bar{\phi}_g \rangle &= \frac{1}{2(1+S)^2} [(aa|aa) + 4(aa|ab) + (aa|bb) + 2(ab|ab)] \\ \langle \phi_g \bar{\phi}_u | \phi_g \bar{\phi}_u \rangle &= \frac{1}{2(1-S^2)} [(aa|aa) + (aa|bb) - 2(ab|ab)] \\ \langle \phi_g \bar{\phi}_u | \phi_u \bar{\phi}_g \rangle &= \frac{1}{2(1-S^2)} [(aa|aa) - (aa|bb)] \\ \langle \phi_u \bar{\phi}_u | \phi_u \bar{\phi}_u \rangle &= \frac{1}{2(1-S)^2} [(aa|aa) - 4(aa|ab) + (aa|bb) + 2(ab|ab)] \end{aligned} \quad (7.23)$$

où

$$\begin{aligned} (a|h^1|b) &= \int a(\mathbf{r}_1) h^1(\mathbf{r}_1) b(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \\ (ab|cd) &= \iint a^*(\mathbf{r}_1) b(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} c^*(\mathbf{r}_2) d(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \end{aligned} \quad (7.24)$$

La notation  $(ab|cd)$  des intégrales biélectroniques fait apparaître l'interaction de deux distributions de charges, une autre notation est également utilisée :

$$[ab|cd] = \iint a^*(\mathbf{r}_1) b^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} c(\mathbf{r}_1) d(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (7.25)$$

Le graphe de l'énergie de ces états en fonction de la distance internucleaire  $R$  est présentée figure 7.1 La courbe représentant l'état fondamental  $^1\Sigma_g^+$  présente son minimum pour  $R = 1.6$  u.a., valeur voisine de la valeur expérimentale 1.4 u.a. Cependant l'énergie de dissociation calculée  $D_e = 2.65$  eV ne représente que 55% de la valeur expérimentale, et est inférieure à la valeur calculée avec la fonction de Heitler et London. Aux grandes valeurs de  $R$ , l'erreur sur l'énergie est bien plus grande (8.5 eV pour  $R = \infty$ ) et le calcul prédit la dissociation ionique  $H^+ + H^-$ . Les courbes des états  $^1\Sigma_u^+$  et  $^3\Sigma_u^+$  sont qualitativement correctes. L'énergie d'excitation calculée pour l'état singulet,  $T_e = 13.0$  eV est en accord satisfaisant avec sa valeur expérimentale 11.4 eV.

On peut améliorer de façon significative la fonction d'onde approchée de l'état fondamental en optimisant l'exposant des fonctions  $1s$ . Avec  $\zeta = 1.197$ , l'énergie de dissociation est  $D_e = 3.488$  eV et la distance d'équilibre  $R = 1.38$  u.a.

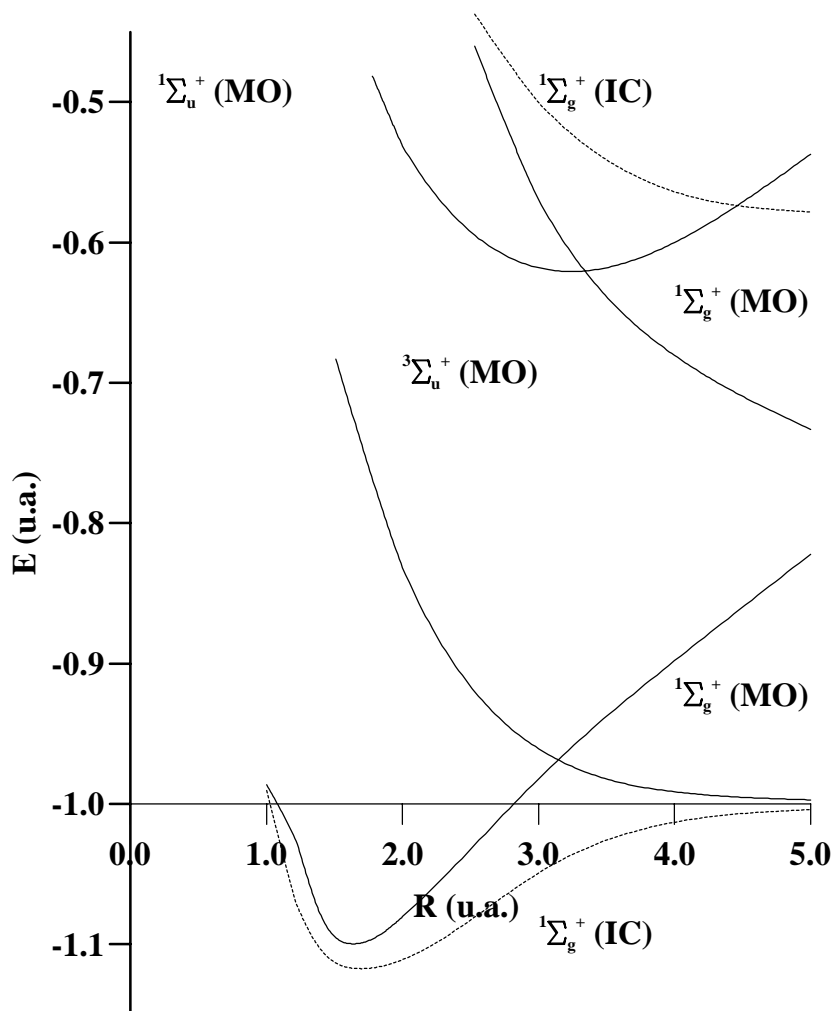


FIG. 7.1: Courbes d'énergie potentielle des états  $^1\Sigma_g^+$ ,  $^1\Sigma_u^+$  et  $^3\Sigma_u^+$  de la molécule  $H_2$

### 7.2.2 Comparaison des fonctions VB et MO

Les fonctions MO décrites précédemment peuvent être exprimées sous la forme de combinaisons linéaires de fonctions valence-bond. Ainsi :

$$\begin{aligned}
 {}^1\Psi_1(1, 2) &\propto (1s_A(1) + 1s_B(1))(1s_A(2) + 1s_B(2))(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)) \\
 &\propto [(1s_A(1)1s_A(2) + 1s_B(1)1s_B(2)) + (1s_A(1)1s_B(2) + 1s_B(1)1s_A(2))](\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)) \\
 &\propto [\Phi_{i+} + \Phi_+](\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)) \tag{7.26}
 \end{aligned}$$

La fonction d'onde MO contient une contribution de la fonction valence bond ionique, ce qui explique pourquoi l'énergie de dissociation calculée par la méthode des orbitales moléculaire est inférieure à la valeur valence bond.

De même :

$$\begin{aligned}
 {}^1\Psi_2(1, 2) &\propto [\Phi_{i-} - \Phi_-](\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)) \\
 {}^1\Psi_3(1, 2) &\propto [\Phi_{i+} - \Phi_+](\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)) \\
 {}^3\Psi_1(1, 2) &\propto \Phi_- \alpha(1)\alpha(2) \tag{7.27}
 \end{aligned}$$

## 7.3 Interaction de configuration

Au lieu de construire la fonction d'onde sur un seul déterminant ou sur une seule fonction VB on peut utiliser une combinaison linéaire de fonctions de même symétrie. Les coefficients du développement sont de nouveaux paramètres variationnels. Ainsi, avec les fonctions d'espace VB on exprimera la fonction d'espace IC de l'état fondamental par la combinaison linéaire :

$$\Phi = c_1 \Phi_+ + c_2 \Phi_{i+} \tag{7.28}$$

Pour déterminer les coefficients  $c_1$  et  $c_2$  on doit minimiser la fonctionnelle

$$E = \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \tag{7.29}$$

En posant

$$\begin{aligned}
 H_{11} &= \langle \Phi_+ | \hat{H} | \Phi_+ \rangle \\
 H_{12} &= H_{21} = \langle \Phi_+ | \hat{H} | \Phi_{i+} \rangle \\
 H_{22} &= \langle \Phi_{i+} | \hat{H} | \Phi_{i+} \rangle \\
 S_{11} &= \langle \Phi_+ | \Phi_+ \rangle \\
 S_{12} &= S_{21} = \langle \Phi_+ | \Phi_{i+} \rangle \\
 S_{22} &= \langle \Phi_{i+} | \Phi_{i+} \rangle \tag{7.30}
 \end{aligned}$$

$$E = \frac{c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}} \tag{7.31}$$

soit

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

Les valeurs optimales des coefficients correspondent à la condition variationnelle

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = \frac{\partial E}{\partial c_2} = 0 \tag{7.33}$$

en derivant par rapport a  $c_1$  et  $c_2$

$$\begin{aligned} 2E(c_1 S_{11} + c_2 S_{12}) + (c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}) \frac{\partial E}{\partial c_1} &= 2c_1 H_{11} + 2c_2 H_{12} \\ 2E(c_1 S_{12} + c_2 S_{22}) + (c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}) \frac{\partial E}{\partial c_2} &= 2c_1 H_{12} + 2c_2 H_{22} \end{aligned} \quad (7.34)$$

soit, en tenant compte de la condition variatinnelle 7.33

$$\begin{aligned} (H_{11} - ES_{11})c_1 + (H_{12} - ES_{12})c_2 &= 0 \\ (H_{12} - ES_{12})c_1 + (H_{22} - ES_{22})c_2 &= 0 \end{aligned} \quad (7.35)$$

En apparence, ce système est indéterminé parcequ'il y a trois inconnues,  $E$ ,  $c_1$  et  $c_2$  pour deux equations. En fait  $c_1$  et  $c_2$  ne sont pas indépendents en raison de la normalisation

$$c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22} = 1 \quad (7.36)$$

Pour résoudre on prend le rapport  $c_2/c_1$  comme variable auxilliaire

$$\frac{c_1}{c_2} = -\frac{H_{11} - ES_{11}}{H_{12} - ES_{12}} = -\frac{H_{12} - ES_{12}}{H_{22} - ES_{22}} \quad (7.37)$$

ce qui impose

$$(H_{11} - ES_{11})(H_{22} - ES_{22}) - (H_{12} - ES_{12})^2 = 0 \quad (7.38)$$

La résolution de cette équation est équivalente à la résolution du déterminant séculaire

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad (7.39)$$

En utilisant des fonctions VB à exposant optimisés, on trouve  $R_e = 1.43$  u.a. et  $D_e = 4.025$  eV, ce qui constitue une amélioration des résultats obtenues avec une fonction VB simple.

## 7.4 La fonction d'onde de James et Coolidge

Les différentes fonctions d'onde décrites précédement divergent toutes pour  $r_{12} = 0$ , la nature de cette singularité peut être analysée en ne considérant que les termes important de l'hamiltonien quand  $r_{12} \rightarrow 0$ , ce qui correspond à l'équation de Schrödinger approchée

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 + \frac{1}{r_{12}} \right) \Phi = E\Phi \quad (7.40)$$

que l'on peut transformer en introduisant les coordonnées du "centre de gravité"

$$\mathbf{R} = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2) \quad \mathbf{r} = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \quad r = r_{12} \quad (7.41)$$

et après séparation des mouvements

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla_r^2 + \frac{1}{r} \right) \Phi = E\Phi \quad (7.42)$$

En développant  $\Phi$  en série de  $r$

$$\Phi = a + br + cr^2 + \dots \quad (7.43)$$

En substituant dans l'équation 7.42 et en s'arrêtant au premier ordre on trouve

$$b = \frac{1}{2}a \quad (7.44)$$

Une fonction d'onde approchée de très bonne qualité doit donc contenir des termes linéaires en  $r_{12}$ . James et Coolidge ont optimisé une fonction en coordonnées elliptiques de cette forme

$$\Phi(1, 2) = \frac{1}{2\pi} \exp(-0.75(\xi_1 + \xi_2)) \{2.23779 + 0.80483 (\eta_1^2 + \eta_2^2) - 0.5599\xi_1\xi_2 - 0.60985 (\xi_1 + \xi_2) + 0.56906r_{12}\} \quad (7.45)$$

Cette fonction permet de calculer une énergie de dissociation  $D_e = 4.53$  eV. La valeur expérimentale non-relativiste a été calculée par Kolos et Wolniewicz avec une fonction du type James Coolidge comprenant 80 termes.

# Chapitre 8

## La méthode Hartree-Fock

### 8.1 Approximations de champ moyen (électrons indépendants)

#### 8.1.1 Développement de la fonction d'onde sur une base de déterminants

Une propriété importante des déterminants de Slater est le théorème d'expansion : les déterminants de Slater d'ordre  $N$  construits sur une base complète de spinorbitales forment une base complète pour les fonctions antisymétriques à  $N$ -fermions. Cette base de spinorbitales est formée par l'ensemble des fonctions propres d'un opérateur monoélectronique qui reste à définir. Le problème à résoudre est donc de trouver un tel opérateur.

#### 8.1.2 Invariance des déterminants, non-invariance des spinorbitales

Considérons deux ensembles de  $N$  spinorbitales  $\{\varphi\}$  et  $\{\varphi'\}$ , tels que les  $\varphi'$  soit des combinaisons linéaires des  $\varphi$  :

$$\varphi' = \varphi \mathbf{A} \quad (8.1)$$

$$\begin{aligned} D &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \varphi \\ D' &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \varphi' \end{aligned} \quad (8.2)$$

En substituant  $\varphi$  par son expression en fonction de  $\varphi$  :

$$\begin{aligned} D' &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \varphi \mathbf{A} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \varphi \det \mathbf{A} \\ &= D \times \det \mathbf{A} \end{aligned} \quad (8.3)$$

Les deux déterminants sont égaux à une constante multiplicative près. Ils représentent la même situation physique, de plus si  $\varphi$  et  $\varphi'$  sont tout deux normés, alors  $D$  et  $D'$  sont identiques.

#### 8.1.3 Equations Hartree-Fock et formulation LCAO de Roothaan

Comme nous l'avons déjà souligné, l'hamiltonien électronique est indépendant des variables de spin électronique. La fonction d'onde, elle, dépend à la fois des variables d'espace et des variables de spin. Cela a deux conséquences :

1.  $|\Psi\rangle$  est fonction propre des operateurs de spin total  $S^z$  et  $S_z$  :

$$S^2|\Psi\rangle = S(S+1)|\Psi\rangle$$

$$S_z|\Psi\rangle = M_S|\Psi\rangle$$

2. les électrons étant des fermions, la fonction d'onde doit être antisymétrique par rapport à la permutation de deux particules quelconques :

$$P_{ij}|\Psi\rangle = -|\Psi\rangle$$

Compte tenu de ces remarques la structure mathématique la plus simple pour une solution approchée de l'équation d'onde électronique est celle d'une somme de déterminants de Slater construits sur des spinorbitales.

$$|\Psi\rangle \approx \sum_K C_K D_K \quad (8.4)$$

les coefficients  $C_K$  sont déterminés à partir des contraintes liées au spin et à la symétrie d'espace, pour un système à  $N$  électrons les déterminants de Slater  $D_K$  ont pour expression :

$$D_K = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{k_1}(1) & \phi_{k_2}(1) & \dots & \phi_{k_N}(1) \\ \phi_{k_1}(2) & \phi_{k_2}(2) & \dots & \phi_{k_N}(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{k_1}(N) & \phi_{k_2}(N) & \dots & \phi_{k_N}(N) \end{vmatrix} \quad (8.5)$$

**Exemple : l'état fondamental de  $H_2$**

$$\begin{aligned} \Psi(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \bar{\phi}_1(1) \\ \phi_1(2) & \bar{\phi}_1(2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \phi_1(1)\bar{\phi}_1(2) - \phi_1(2)\bar{\phi}_1(1) \} \end{aligned} \quad (8.6)$$

En raison des contraintes de symétrie d'espace les spinorbitales ont la même partie spatiale.

La dérivation des équations Hartree-Fock peut d'abord être effectuée dans le cas d'un seul déterminant construit sur des spinorbitales orthonormées, puis généralisée au cas des combinaisons linéaires de déterminants. La dérivation esquissée ici correspond à ce premier cas (UHF).

Considérons une fonction d'onde approchée de la forme :

$$|\Psi\rangle \approx |D\rangle$$

le principe variationnel stipule que  $\frac{\langle D|\hat{H}|D\rangle}{\langle D|D\rangle}$  est une borne supérieure de l'énergie de l'état le plus stable de la symétrie considérée :

$$\frac{\langle D|\hat{H}|D\rangle}{\langle D|D\rangle} \geq E$$

La détermination des spinorbitales peut donc être effectuée en minimisant  $\langle D|\hat{H}|D\rangle$  tout en maintenant les spinorbitales orthonormées. On utilisera donc une méthode de minimisation avec contrainte où sont introduits des multiplicateurs de Lagrange. La fonctionnelle à minimiser est :

$$\langle D|\hat{H}|D\rangle - \sum_{i,j}^N \lambda_{ij} \langle i|j\rangle \quad (8.7)$$

L'application du principe variationnelle à cette fonctionnelle s'écrit :

$$\delta \left\{ \langle D | \hat{H} | D \rangle - \sum_{i,j}^N \lambda_{ij} \langle i | j \rangle \right\} \quad (8.8)$$

avec

$$\begin{aligned} \delta \langle D | \hat{H} | D \rangle &= \sum_{i=1}^N \{ \langle \delta \varphi_i | h^1 | \varphi_i \rangle + \langle \varphi_i | h^1 | \delta \varphi_i \rangle \} \\ &+ \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \left\{ \langle \delta \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \delta \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j \varphi_i \rangle \right. \\ &\left. + \langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \delta \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j \delta \varphi_i \rangle \right\} \\ &= \sum_{i=1}^N \langle \delta \varphi_i | \hat{F} | \varphi_i \rangle + \langle \varphi_i | \hat{F} | \delta \varphi_i \rangle \end{aligned} \quad (8.9)$$

On montre facilement que :

$$\delta \langle D | \hat{H} | D \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \delta \phi_i | \hat{F} | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | \hat{F} | \delta \phi_i \rangle \quad (8.10)$$

où  $\hat{F}$  est un opérateur monoélectronique :

$$\hat{F} = \underbrace{-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{h^1(i)} + \sum_{j=1}^N \hat{J}_j - \hat{K}_j \quad (8.11)$$

qui contient la contribution cinétique et potentielle électron-noyaux et où la répulsion électron-électron est remplacée par sa moyenne. Les opérateurs de Coulomb,  $\hat{J}$ , et d'échange,  $\hat{K}$ , ont pour expression :

$$\hat{J}_j(1) \phi(1) = \left( \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2) d\tau_2 \right) \phi(1) \quad (8.12)$$

$$\hat{K}_j(1) \phi(1) = \left( \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi(2) d\tau_2 \right) \phi_j(1) \quad (8.13)$$

Finalement on obtient un système de  $N$  pseudo-équations aux valeurs propres :

$$\hat{F} | \phi_i \rangle = \epsilon_i | \phi_i \rangle \quad (i = 1, N) \quad (8.14)$$

L'opérateur  $\hat{F}$  est un opérateur hermitique, ses fonctions propres forment une base complète et infinie.

l'énergie totale du système est donnée par :

$$E_{tot}^{HF} = \sum_{i=1}^N \langle i | h^1 | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \{ \langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle \} + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (8.15)$$

Ces équations sont facilement généralisables aux cas (RHF) où les contraintes de spin et de symétrie spatiale sont prises en compte. En particulier pour les systèmes à couches fermées, le cas de l'état fondamental de la plupart des molécules, la contrainte de symétrie impose qu'à chaque spinorbitale  $\alpha$  corresponde une spinorbitale  $\beta$  ayant la même partie spatiale. Le déterminant s'écrit alors :

$$D = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \{ \phi_1 \bar{\phi}_1 \phi_2 \bar{\phi}_2 \dots \phi_M \bar{\phi}_M \} \quad \text{avec} \quad M = \frac{N}{2} \quad (8.16)$$

L'opérateur de Fock devient :

$$\hat{F} = h^1 + \sum_{j=1}^M 2\hat{J}_j - \hat{K}_j \quad (8.17)$$

et l'on doit résoudre  $M$  équations de la forme :

$$\hat{F}|\phi_i\rangle = \epsilon_i|\phi_i\rangle \quad (8.18)$$

Dans le cas des systèmes à couches ouvertes les équations RHF sont plus difficiles à établir. Souvent on se contentera d'une approximation UHF sans contrainte de spin.

### 8.1.4 Résolution des équations Hartree-Fock

L'opérateur de Fock dépend de ses solutions au travers des opérateurs coulombien et d'échange. Les équations Hartree-Fock forment un système d'équations intégral-différentielles couplées qui doivent être résolues simultanément. Dans la pratique on utilise une méthode itérative appelée méthode du champ autocohérent, en anglais SCF (Self Consistent Field). A l'itération 0 l'opérateur  $\hat{F}^{(0)}$  est construit à partir d'un jeu d'orbitales d'essai  $|\phi^{(0)}\rangle$ . Ce premier fockien est utilisé pour calculer un nouveau jeu d'orbitales,  $|\phi^{(1)}\rangle$  qui sera utilisé pour construire  $\hat{F}^{(1)}$  et ainsi de suite jusqu'à l'obtention d'une bonne convergence sur l'énergie (les valeurs propres, la matrice densité) :

$$\begin{aligned} \hat{F}^{(0)}|\phi_i^{(1)}\rangle &= \epsilon_i^{(1)}|\phi_i^{(1)}\rangle \\ \hat{F}^{(1)}|\phi_i^{(2)}\rangle &= \epsilon_i^{(2)}|\phi_i^{(2)}\rangle \\ &\vdots \\ \hat{F}^{(n-1)}|\phi_i^{(n)}\rangle &= \epsilon_i^{(n)}|\phi_i^{(n)}\rangle \end{aligned} \quad (8.19)$$

Dans la pratique les équations Hartree-Fock sont résolues de façon approchée en développant les solutions sur une base finie, donc incomplète, de fonctions connues  $\{\chi\}$ . Ces fonctions sont en général centrées sur les atomes et sont pour cette raison appelées orbitales atomiques de base. Sous forme matricielle on a :

$$\begin{aligned} \Phi &= \chi C \\ \hat{F}\chi C &= \epsilon\chi C \end{aligned} \quad (8.20)$$

En multipliant à gauche par  $\chi^\dagger$  :

$$\begin{aligned} \chi^\dagger \hat{F}\chi C &= \epsilon\chi^\dagger \chi C \\ \hat{F}\chi C &= \epsilon\chi C \end{aligned} \quad (8.21)$$

En multipliant à gauche par  $\chi^\dagger$  :

$$\chi^\dagger \hat{F}\chi C = \epsilon\chi^\dagger \chi C \quad (8.22)$$

avec

$$\chi^\dagger \chi = \mathbf{S} \quad (8.23)$$

et

$$\chi^\dagger F\chi = \mathbf{F} \quad (8.24)$$

il vient :

$$\mathbf{FC} = \epsilon\mathbf{SC} \quad (8.25)$$

où  $\epsilon$  est la matrice des énergies orbitales. En posant :

$$\mathbf{D} = \mathbf{S}^{1/2}\mathbf{C} \quad \text{ou} \quad \mathbf{C} = \mathbf{S}^{-1/2}\mathbf{D} \quad (8.26)$$

on trouve :

$$\mathbf{S}^{-1/2}\mathbf{FS}^{-1/2}\mathbf{D} = \epsilon\mathbf{S}^{-1/2}\mathbf{S}^{1/2}\mathbf{D} = \epsilon\mathbf{D} \quad (8.27)$$

On est alors ramené à la diagonalisation d'une matrice symétrique.

Pour les systèmes à couches fermées, l'expression explicite des éléments de la matrice de Fock en fonction des intégrales sur les fonctions de base est donnée par la relation :

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda,\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma) \right] \quad (8.28)$$

où

$$\begin{aligned} H_{\mu\nu} &= \int \chi_\mu(\mathbf{r}) H^1 \chi_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ (\mu\nu|\lambda\sigma) &= \int \int \chi_\mu(\mathbf{r}_1) H^1 \chi_\nu(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_\lambda(\mathbf{r}_2) H^1 \chi_\sigma(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ P_{\mu\nu} &= 2 \sum_i^{\text{occ}} c_{i\mu} c_{i\nu} \end{aligned} \quad (8.29)$$

Les  $P_{\mu\nu}$  sont les éléments de la matrice densité. L'énergie totale a pour expression :

$$E = \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu} \sum_{\lambda,\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma) \right] + \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (8.30)$$

### 8.1.5 Limitations de la méthode Hartree-Fock

1. La méthode Hartree-Fock est une méthode variationnelle. Elle permet de calculer une fonction d'onde approchée pour l'état fondamental mais un calcul de même qualité est impossible pour les états excités de même symétrie et de même multiplicité de spin.
2. La méthode Hartree-Fock favorise la dissociation ionique des molécules. Cela a deux conséquences : les distances internucléaires entre atomes liés sont calculées trop courtes, les constantes de force d'élongation sont surestimées d'environ 20%. ceci peut être montré sur le cas de  $\text{H}_2$

Les opérateurs de Fock pour  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}^-$  et l'hamiltonien de  $\text{H}$  sont respectivement :

$$\begin{aligned} \hat{F} &= -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_{iA}} - \frac{1}{r_{iB}} + \hat{J} \\ \hat{F} &= -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_{iA}} + \hat{J} \\ \hat{H} &= -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_{iA}} \end{aligned} \quad (8.31)$$

Pour une distance  $R_{AB}$  tendant vers l'infini, l'opérateur de Fock de  $\text{H}_2$  tend vers celui de  $\text{H}^- + \text{H}^+$  et non vers l'hamiltonien de deux atomes d'hydrogène sans interaction.

3. La méthode Hartree-Fock est une méthode à particules indépendantes ce qui veut dire que deux électrons de spins antiparallèles peuvent occuper simultanément la même position. Cela a pour conséquence d'augmenter la répulsion coulombienne électron-électron de manière non physique. Une fonction d'onde satisfaisant les conditions aux limites physiques doit s'annuler lorsque plusieurs particules occupent la même position. Il existe autour de chaque particule un volume dans lequel la probabilité de trouver une autre particule est négligeable. Deux causes physiques peuvent intervenir :
  - (a) la répulsion coulombienne qui explique la formation du trou de Coulomb
  - (b) la répulsion de Pauli entre particules de spin parallèle responsable de la formation du trou de Fermi qui est pris en compte par l'approximation Hartree-Fock.

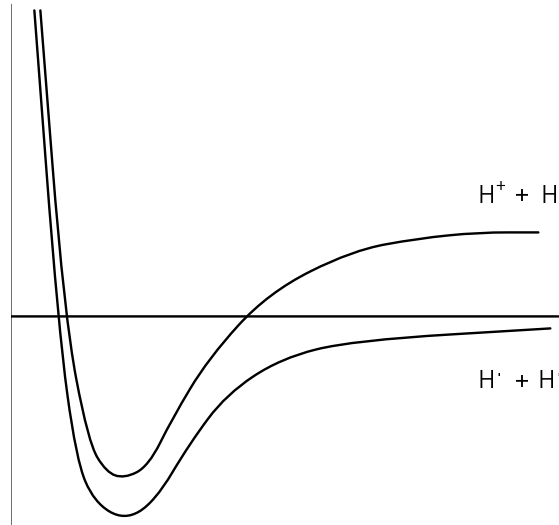


FIG. 8.1: Energie de l'état fondamental de  $H_2$

### 8.1.6 Qualité des calculs SCF

On peut obtenir des fonctions Hartree-Fock exactes, on parle alors de limite Hartree-Fock, par des méthodes numériques limitées essentiellement aux atomes et aux molécules diatomiques. Tous les calculs effectués avec des bases finies donnent des énergies supérieures à la limite Hartree-Fock. C'est le choix de la base qui permet de présumer de la qualité d'un calcul SCF. Le choix de la base est l'étape cruciale dont dépend le coût du calcul. Le temps de calcul est proportionnel à  $N_b^4$ ,  $N_b$  désignant la dimension de la base. Le coût des étapes post SCF est proportionnel à  $N_b^5$ . Il y a une limitation à la fois physique et économique à l'augmentation de la taille des bases. L'expérience a montré que des fonctions de base optimisées sur les atomes isolés conviennent très bien aux calculs moléculaires. On distingue deux types principaux d'orbitales atomiques :

- 1 Les orbitales de Slater ou STO

$$\chi_{nlm}(r; \zeta) = N_{nlm} r^{n-1} \exp(-\zeta r) Y_l^m(\theta, \phi)$$

Ces orbitales ont un comportement correct à la fois pour  $r \rightarrow 0$  et  $r \rightarrow \infty$ .

Selon le nombre d'orbitales de Slater utilisées pour décrire un niveau occupé de l'atome on distinguera les bases :

- simple- $\zeta$  ou minimales dont les exposants sont déterminés par les règles d'écrantage de Slater ou de Clementi et Raimondi
- double- $\zeta$  comme les bases de Clementi et Roetti
- triple- $\zeta$

Les orbitales de Slater ont été longtemps utilisées pour des calculs sur des molécules diatomiques ou linéaires (programme ALCHEMY). Le calcul des intégrales multicentriques qui interviennent dans la construction de la matrice de Fock est très laborieux et pour cette raison il n'existe pratiquement aucun logiciel les utilisant pour des calculs moléculaires.

- 2 Les orbitales gaussiennes ou GTO

$$\chi_{lmn}(r; \alpha) = N_{lmn} (x - X_A)^l (y - Y_A)^m (z - Z_A)^n \exp(-\alpha r^2)$$

permettent un calcul efficace des intégrales multicentriques et c'est la raison principale de leur succes. Cependant leur comportement au voisinage du noyau aussi bien qu'à grande distance est incorrect. Pour atteindre une qualité semblable à celle d'un calcul effectué avec des orbitales de Slater, il faut une base beaucoup plus grande. Afin de limiter le nombre d'intégrales on utilise des contractions de gaussiennes :

$$v_{lmn}(r) = \sum_{i=1}^{n_c} C_i \chi_{lmn}(r; \alpha_i)$$

La terminologie utilisée pour les orbitales de Slater a été étendue aux gaussiennes, mais dans ce cas "zeta" signifie contraction. Dans le cas des bases minimales, Pople a introduit la nomenclature STO- $n$ G qui signifie que chaque contraction représentant une orbitale de Slater est constituée de  $n$  primitives.

On appelle base split-valence, une base où les orbitales atomiques des cœurs sont décrites par une seule contraction, alors que les orbitales de valence le sont par au moins deux.

On peut améliorer la base en introduisant des *orbitales de polarisation*. Les orbitales de polarisation sont des orbitales dont le nombre quantique angulaire  $\ell$  est plus grand que ceux des orbitales occupées de l'atome, par exemple des orbitales  $p$  sur l'hydrogène,  $d$  sur le carbone.

### Critères pour le choix des bases

Le choix de la base dépend essentiellement de ce que l'on désire calculer. On peut cependant énoncer quelques règles générales.

1. Examen de la littérature sur la même molécule ou sur des composés voisins. Theochem publie chaque année une bibliographie complète des calculs *ab initio*.
2. Homogénéité de la base. On doit veiller à ce que la qualité des fonctions de bases soit uniforme sur tous les atomes.
3. Balance : si l'on introduit des fonctions de polarisation il faut en introduire sur tous les atomes.

### Quelques indications sur les bases les plus utilisées

Les bases les plus utilisées sont les bases de Pople *et al* dans lesquelles les exposants des fonctions  $s$  et  $p$  d'une même couche sont égaux. la nomenclature est la suivante :

Bases minimales : STO- $n$ G             $n = 3, 4, \dots, 6$

Bases split-valence :

-  $n$ -21 G                     $n = 3, 4, \dots, 6$

-  $n$ -31 G

-  $n$ -311 G

Les orbitales de polarisation sur les atomes lourds sont indiquées par une étoile, sur les hydrogènes par une seconde étoile :

Exemple 6-31 G\*, 4-31G\*\*

L'addition d'orbitales diffuses est signalée par un + : 6-31G\*\*+ Les bases minimales STO- $n$ G, principalement la base STO-3G, sont surtout utilisées au calcul de systèmes comprenant plusieurs dizaines d'atomes, et pour lesquels on recherche des résultats qualitatifs concernant la structure. Les surfaces d'énergie potentielles et les propriétés électriques calculées avec ces bases sont peu fiables.

Les bases split-valence sont, aujourd'hui les bases les plus utilisées, pour la plupart des problèmes de physico-chimie la présence d'orbitales de polarisation est nécessaire dès que l'on désire des résultats semi-quantitatifs. Les bases  $n$ -311 G sont plus spécifiquement adaptées aux calculs tenant compte de la corrélation électronique. Pour calculer des anions il est nécessaire d'introduire des orbitales diffuses

Bases de Huzinaga et contractions de Dunning : (9s5p) / [4s3p], (10s6p) / [5s4p]

Les bases MINI et MIDI d'Huzinaga.

Les bases de van Duijneveldt (13s8p)

base	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	HF
STO-3G	-39.727	-55.454	-74.963	-98.571
4-31G	-40.140	-56.102	-75.907	-99.887
6-31G*	-40.195	-56.184	-76.011	-100.003
6-31G**	-40.202	-56.195	-76.023	-100.011
limite HF	-40.225	-56.225	-76.065	-100.071

TAB. 8.1: Energies de molécules à dix électrons (a.u.)

base	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	HF
STO-3G	2.047	1.952	1.871	1.807
4-31G	2.043	1.873	1.797	1.742
6-31G*	2.048	1.897	1.791	1.722
6-31G**	2.048	1.897	1.782	1.703
limite HF	2.048	1.890	1.776	1.696
Exp.	2.050	1.912	1.809	1.733

TAB. 8.2: Distances d'équilibre (u.a.)

Les bases de van Duijneveld sont un bon point de départ lorsque l'on veut approcher la limite Hartree-Fock. Dans ce cas il faudra introduire plusieurs orbitales de polarisation. Les performances de bases de différente qualité peuvent être évaluées en examinant les tableaux 8.1, 8.2, 8.3.

Les résultats reportés dans le tableau 8.1 montrent que l'énergie converge assez rapidement vers la limite Hartree-Fock, le fait d'utiliser une base split-valence abaisse l'énergie de 0.4 à 1.3 u.a., le gain obtenu en ajoutant des orbitales de polarisation est plus modeste, de l'ordre de 0.1 hartree.

L'erreur sur les distances interatomique est toujours très faible, inférieure à 0.1 Å, avec des bases split-valence polarisées elle est de l'ordre du centième d'ångström.

La valeur calculée du moment dipolaire est très sensible à la nature de la base. En général, les bases minimales ont tendance à sous estimer le moment dipolaire, tandis que les bases split-valence le surestime. L'addition d'orbitale de polarisation a pour effet d'abaisser la valeur calculée du moment dipolaire et de la faire tendre vers la limite Hartree-Fock. Pour obtenir un accord excellent entre valeurs expérimentales et calculées il faut faire intervenir la corrélation électronique.

Il existe un artefact dû aux bases incomplètes lors du calcul de molécules en interaction : l'erreur de superposition ou BSSE. L'énergie d'interaction d'un complexe AB est :

$$E_{\text{int}} = E_{AB} - E_A - E_B$$

avec une base complète il n'y aurait aucun problème mais les bases utilisées pour calculer  $E_{AB}$ ,  $E_A$ ,  $E_B$  sont de dimension différentes donc incomplètes de façon différente. Dans le complexe, les molécules A et B sont mieux décrites que dans les monomères parce que les orbitales de la molécule partenaire jouent le rôle d'orbitales de polarisation.

base	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	HF
STO-3G	0.703	0.679	0.507
4-31G	0.905	1.026	0.897
6-31G*	0.768	0.876	0.780
6-31G**	0.744	0.860	0.776
limite HF	0.653	0.785	0.716
Exp.	0.579	0.728	0.716

TAB. 8.3: Moments dipolaires (u.a.)

La méthode de Boys Bernardi (counterpoise) est très utilisée pour estimer l'erreur de superposition. L'énergie du complexe et des monomères est calculée avec la même base  $A \cup B$ , c'est à dire dans la base du complexe.

$$E_{\text{int}}^{CP} E_{AB} - E_A(A \cup B) - E_B(A \cup B)$$

### 8.1.7 Pseudopotentiels de cœur

Tous les électrons d'un atome ne jouent pas le même rôle. Ceux des couches internes (électrons de cœur) ne participent pas aux liaisons chimiques, alors que les électrons de la couche de valence sont les plus actifs. Il est avantageux de remplacer les cœurs des atomes par des potentiels effectifs. En ne traitant explicitement que les électrons de valence on ne perd pratiquement aucune information sur les propriétés physico-chimiques des molécules, mais l'on réduit de façon très significative le volume des calculs à effectuer, surtout si le système étudié contient des atomes lourds.

Dans le formalisme des pseudopotentiels de cœur les électrons des couches internes sont simulés par un opérateur monoélectronique appelé pseudopotentiel et qui est extrait en inversant l'équation de Schrödinger atomique.

On distingue trois types de pseudopotentiels de cœur :

- Les pseudopotentiels locaux, c'est à dire de la forme :

$$W_{PS}(r)$$

- Les pseudopotentiels semi-locaux :

$$W_{PS} = -\frac{Z_{eff}}{r} + \sum_{\ell=0}^{\ell_{max}} V_{\ell}(r) \sum_{m=-\ell}^{+\ell} |Y_{\ell}^m\rangle \langle Y_{\ell}^m|$$

- Les pseudopotentiels non locaux :

$$W_{PS} = -\frac{Z_{eff}}{r} + \sum_k |\chi(r, \theta, \phi)\rangle \langle \chi(r, \theta, \phi)|$$

Parmi les pseudopotentiels de cœur les plus utilisés je citerai ceux du groupe de Toulouse (Durand et Barthelat), ceux de Preuss, Stoll, Igel-Mann, ceux de Hay et Wadt, ceux de Huzinaga et Sakai et ceux de Bachelet, Schlüter et Hamman.

Un avantage supplémentaire des pseudopotentiels est que les effets relativistes peuvent être introduits dans le pseudopotentiel lui-même et de ce fait un programme moléculaire non relativiste peut être utilisé au calcul de molécules contenant des atomes des quatrième et cinquième lignes.

### 8.1.8 Méthode Hartree-Fock périodique

Le nombre d'électrons d'un cristal parfait est infini, celui d'une molécule est fini. Pour traiter les cristaux, les surfaces périodiques et les polymères, on profite de la symétrie de translation pour se ramener à un nombre fini de particules, celles de la maille élémentaire.

Dans la méthode Hartree-Fock périodique les orbitales cristallines sont représentées par des combinaisons linéaires de fonctions de Bloch, elles-mêmes développées sur les fonctions atomiques de base de chaque maille élémentaire :

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{k}; \mathbf{r}) &= \sum_j a_{ij}(\mathbf{k}) \phi_j(\mathbf{k}; \mathbf{r}) \\ \Phi(\mathbf{k}; \mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{n}} \chi_j^{\mathbf{n}}(\mathbf{r}) \exp(\mathbf{k}\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (8.32)$$

où  $\chi_j^{\mathbf{n}}(\mathbf{r})$  représente la  $j^{\text{ème}}$  orbitale de la maille caractérisée par le vecteur de translation  $\mathbf{n}$  du réseau direct. Les coefficients  $a_{ij}$  sont calculés en résolvant pour chaque vecteur  $\mathbf{k}$  du réseau réciproque de la zone de Brillouin :

$$\mathbf{F}(\mathbf{k})\mathbf{A}(\mathbf{k}) = \mathbf{E}(\mathbf{k})\mathbf{S}(\mathbf{k})\mathbf{C}(\mathbf{k}) \quad (8.33)$$

En fait on utilise une grille de points  $\mathbf{k}$  dont la dimension varie avec la nature du réseau.

Cette méthode permet de calculer la structure électronique de systèmes périodiques en 1-2-3 dimensions. Elle est bien adaptée aux systèmes covalents et ioniques, les résultats sur les métaux sont en général moins bons.

Cette méthode a été utilisée avec succès pour calculer des surfaces d'énergie en fonction des paramètres cristallographiques, pour étudier les transitions de phase à l'état solide, pour calculer des constantes d'élasticité et des modules de rigidité, pour tracer des cartes de densité électronique et de potentiel électrostatique ainsi que pour calculer des profils de Compton et des facteurs de structure.

### 8.1.9 Propriétés des fonctions Hartree-Fock

#### Théorème de Koopmans

Si un système quantique est décrit par le déterminant Hartree-Fock d'ordre  $N$

$$D = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_{k-1} \varphi_k \varphi_{k+1} \dots \varphi_N\} \quad (8.34)$$

La description approchée la plus simple du même système ionisé est un déterminant d'ordre  $N - 1$  construit sur les mêmes spinorbitales moins une :

$$D_{\text{ion}} = a_k^- D = \frac{1}{\sqrt{(N-1)!}} \det\{\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_{k-1} \varphi_{k+1} \dots \varphi_N\} \quad (8.35)$$

où  $a_k^-$  est un opérateur d'annihilation. Le potentiel d'ionisation  $I_p$  est égal à la différence des énergies électroniques du système après et avant l'ionisation; dans le cadre de cette approximation :

$$\begin{aligned} I_p &\approx \langle D_{\text{ion}} | H | D_{\text{ion}} \rangle - \langle D | H | D \rangle \\ &\approx -\langle k | h^1 | k \rangle - \sum_{j=1}^N \{ \langle k j | k j \rangle - \langle k j | j k \rangle \} \\ &\approx -\langle k | F | k \rangle = -\epsilon_k \end{aligned} \quad (8.36)$$

Cette expression approchée des potentiels d'ionisation permet de donner une signification physique aux énergies orbitales.

#### Théorème de Brillouin

On appelle déterminant monoexcité  $D_k^\mu$  du déterminant  $D$ , le déterminant construit sur les mêmes spinorbitales à l'exception de la spinorbitale  $\varphi_k$  remplacée par une spinorbitale virtuelle  $\varphi_\mu$ .

$$D_k^\mu = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_\mu \dots \varphi_N\} \quad (8.37)$$

ou encore

$$D_k^\mu = a_k^- a_\mu^+ D \quad (8.38)$$

dans cette équation la substitution de la spinorbitale  $\varphi_k$  par la spinorbitale  $\varphi_\mu$  est exprimée à l'aide des opérateurs d'annihilation  $a_k^-$  et de création  $a_\mu^+$ .

L'application des règles de Slater permet de calculer l'élément de matrice de l'opérateur  $H$  :

$$\begin{aligned} \langle D_k^\mu | H | D \rangle &= \langle \mu | h^1 | k \rangle + \sum_{i=1}^N \langle \mu i | k i \rangle - \langle \mu i | i k \rangle \\ &= \langle \mu | F | k \rangle \\ &= 0 \end{aligned} \quad (8.39)$$

Le théorème d'hellmann-Feynman permet de calculer la dérivée première de l'énergie par rapport à un paramètre  $\alpha$  dont dépend l'hamiltonien (coordonnées nucléaires, champs externes, etc...), pour une fonction d'onde exacte :

$$\frac{dE}{d\alpha} = \langle \Psi | \frac{\partial H}{\partial \alpha} | \Psi \rangle \quad (8.40)$$

Cette relation reste valable pour une fonction d'onde Hartree-Fock en effet :

$$\frac{dE}{d\alpha} = \langle D | \frac{\partial H}{\partial \alpha} | D \rangle + \langle \frac{\partial D}{\partial \alpha} | H | D \rangle + \langle D | H | \frac{\partial D}{\partial \alpha} \rangle \quad (8.41)$$

les deux derniers termes correspondent à une variation infinitésimale de la fonction d'onde Hartree-Fock :

$$\delta \langle D | H | D \rangle = \langle \delta D | H | D \rangle + \langle D | H | \delta D \rangle \quad (8.42)$$

quantité nulle par définition des spinorbitales Hartree-Fock, donc :

$$\frac{dE}{d\alpha} = \langle D | \frac{\partial H}{\partial \alpha} | D \rangle \quad (8.43)$$

### Matrice densité et densité électronique

La fonction

$$\rho(x, x') = \sum_{i=1}^N \varphi_i(x) \varphi_i^*(x') \quad (8.44)$$

est appelée matrice densité de Fock-Dirac. Cette fonction est invariante par transformation linéaire des spinorbitales. Les spinorbitales étant orthonormées on a :

$$\begin{aligned} \int \rho(x, \xi) \rho(\xi, x') d\xi &= \sum_i \sum_j \varphi_i(x) \varphi_j^*(x') \int \varphi_i^*(\xi) \varphi_j(\xi) d\xi \\ &= \sum_i \sum_j \varphi_i(x) \varphi_j^*(x') \delta_{ij} \\ &= \sum_i \varphi_i(x) \varphi_i^*(x') = \rho(x, x') \end{aligned} \quad (8.45)$$

et

$$\int \rho(x, x) dx = \sum_{i=1}^N \int \varphi_i(x) \varphi_i^*(x) dx = N \quad (8.46)$$

La densité électronique correspond à :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_i^*(\mathbf{r}) \quad (8.47)$$

Pour un système à couches fermées son développement sur les fonctions de base est donné par :

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{\mu, \nu} \sum_i^{\text{occ}} c_{i\mu} c_{i\nu} \chi_{\mu}(\mathbf{r}) \chi_{\nu}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} \chi_{\mu}(\mathbf{r}) \chi_{\nu}(\mathbf{r}) \quad (8.48)$$

## Populations de Mulliken

En développant l'équation 8.46 sur les fonctions de base il vient :

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} \int \chi_{\mu}(\mathbf{r}) \chi_{\nu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{\mu} (\mathbf{PS})_{\mu\mu} = N \quad (8.49)$$

la matrice  $\mathbf{PS}$  est interprétée comme étant la représentation de la densité électronique sur la base. Ses éléments peuvent être regroupés en fonctions des atomes sur lesquels les fonctions de base sont centrées :

$$\sum_{\mu} (\mathbf{PS})_{\mu\mu} = \sum_A \sum_{\mu \in A} (\mathbf{PS})_{\mu\mu} = \sum_A Q_A = N \quad (8.50)$$

$Q_A$  est la population électronique de l'atome  $A$ . La charge nette de Mulliken est donnée par la relation :

$$q_A = Z_A - Q_A \quad (8.51)$$

Les charges de Mulliken ne sont définies qu'en fonction de la base utilisée. Leur valeur dépend donc de la façon dont le calcul a été effectué, ainsi à deux densités identiques, l'une obtenue par un développement monocentrique et l'autre par un développement multicentrique correspondent des charges de Mulliken totalement différentes. Les charges de Mulliken n'ont aucune signification physique intrinsèque.

# Chapitre 9

## Les Méthodes semiempiriques

### 9.1 Méthodes autocohérentes

La résolution des équations Hatre-Fock par la technique de développement sur une base de fonctions connues suppose tout d'abord la construction de la matrice de Fock dont l'expression pour les systèmes à couches fermées:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda,\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma) \right] \quad (9.1)$$

requiert l'évaluation de nombreuses intégrales mono et biélectroniques. En particulier, pour une base de dimension  $N$  on doit évaluer  $N(N+1)(N^2+N+2)/8$  intégrales biélectroniques. D'autre par la complexité algorythmique de la construction de la matrice de Fock est proportionnelle à  $N^3$ . Il est donc utile de disposer de méthodes approchées permettant d'obtenir à moindre coût de calcul des résultats semi-quantitatifs. Diverses méthodes semi empiriques ont été développées dans ce but. Nous citerons les méthodes CNDO, CNDO/2, INDO, MINDO, MNDO et la méthode de Hückel.

### 9.2 Un exemple de méthode approchée : la méthode de Hückel

#### 9.2.1 Description de la méthode.

La méthode de Hückel s'applique aux systèmes moléculaires organiques possédant un plan de symétrie  $\sigma$ , c'est à dire pour lesquels  $C_s$  est un sous groupe. Les orbitales, dans ce cas sont soit de symétrie  $A'$  soit de symétrie  $A''$ . L'opérateur de Fock est totalement symétrique et par suite, les éléments de la matrice de Fock entre fonctions de symétrie différentes sont nuls. La diagonalisation de la matrice de Fock peut alors factorisée par blocs. Dans la méthode de Hückel on ne considère que les fonctions de symétrie  $A''$ , ce qui correspond au système  $\pi$  des molécules. La base est constitué d'une orbitale  $p_z$  par atome. D'autre part on néglige le recouvrement entre orbitales différentes, ce qui correspond à choisir

$$\mathbf{S} = \mathbf{1} \quad (9.2)$$

on doit donc résoudre l'équation au valeurs propres

$$\mathbf{HC} = \epsilon\mathbf{C} \quad (9.3)$$

Les éléments de la matrice  $\mathbf{H}$  ont une forme extrêmement simplifiée:

$$H_{\mu\mu} = \alpha_X \quad (9.4)$$

$$H_{\mu\nu} = \beta_{XC} \quad \text{atomes adjacents} \quad (9.4)$$

$$H_{\mu\nu} = 0 \quad \text{sinon} \quad (9.5)$$

$$\alpha_C = -11.26eV \quad (9.6)$$

$$\beta_{CC} = -2.5eV \quad (9.7)$$

pour un hétéroatome (X=N,O)

$$\alpha_X = \alpha_C + h_X \beta_{CC} \quad (9.8)$$

$$\beta_{XC} = k_{CX} \beta_{CC} \quad (9.9)$$

avec

	$h_X$	$k_{CX}$
=O	1.0	1.0
-O	2.0	0.8
=N	0.5	1.0
-N	1.5	0.8

Les orbitales moléculaires de symétrie  $\pi$  s'expriment en fonction des orbitales de base ( $2p_z$ )  $\chi_\mu$ :

$$\varphi_i = \sum_{\mu} c_{i\mu} \chi_{\mu} \quad (9.10)$$

L'énergie totale du système  $\pi$  est:

$$E_T = \sum_{i=1}^{n_{occ}} n_i \epsilon_i \quad (9.11)$$

où  $n_i$  représente l'occupation de la  $i$ ème orbitale et  $\epsilon_i$  son énergie. La charge de l'atome  $\mu$  (où est centrée la fonction de base  $\chi_\mu$ ) est donnée par la relation:

$$Q_{\mu} = \sum_{i=1}^{n_{occ}} n_i c_{i\mu} \quad (9.12)$$

enfin l'indice de liaison  $\pi$  entre les atomes indicés  $\mu$  et  $\nu$  est:

$$P_{\mu\nu} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_{occ}} n_i (c_{\mu i}^* c_{\nu i} + c_{\nu i}^* c_{\mu i}) \quad (9.13)$$

La méthode de Hückel est très intéressante pour étudier les systèmes aromatiques pour lesquels on définit l'énergie de délocalisation:

$$E_{deloc.} = E_T - m \times (2\alpha + 2\beta) \quad (9.14)$$

$m$  est le nombre de double liaison et  $2\alpha + 2\beta$  est l'énergie d'une liaison  $\pi$  dans le cas d'un système sans délocalisation comme l'éthylène. Dans le cas d'un radical on compte  $\alpha + \beta$  par électron  $\pi$  célibataire.

## 9.2.2 Exemple d'application : polyènes.

Dans le cas des polyènes alternés, la matrice de Hückel s'écrit:

$$H = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \beta & \alpha \end{pmatrix} \quad (9.15)$$

en faisant le changement de variable  $x = \frac{\alpha}{\beta}$

$$\det H = \beta^n D_n \quad (9.16)$$

avec

$$H = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & x \end{vmatrix} \quad (9.17)$$

Le déterminant  $D_n$  satisfait la relation de récurrence:

$$D_n = xD_{n-1} - D_{n-2} \quad (9.18)$$

Pour le butadiène ( $n=4$ ), les racines de l'équation séculaire sont

$$\begin{aligned} x_1 &= \frac{1}{2}(1 + \sqrt{5}) \\ x_2 &= -\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5}) \\ x_3 &= \frac{1}{2}(1 - \sqrt{5}) \\ x_4 &= -\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5}) \end{aligned} \quad (9.19)$$

les énergies des orbitales occupées sont:

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= \alpha + \frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})\beta \\ \epsilon_2 &= \alpha + \frac{1}{2}(\sqrt{5} - 1)\beta \end{aligned} \quad (9.20)$$

L'énergie totale est donnée par

$$E_T = 4\alpha + 2\sqrt{5}\beta \quad (9.21)$$

et l'énergie de délocalisation par

$$E_{deloc} = (2\sqrt{5} - 4)\beta = 0.47\beta \quad (9.22)$$



# Chapitre 10

## Au delà de l'approximation Hartree-Fock

### 10.1 La corrélation électronique

Nous avons déjà montré quelles étaient les limites de la méthode Hartree-Fock, nous allons maintenant examiner les stratégies qui permettent d'améliorer la fonction d'onde en prenant l'approximation Hartree-Fock comme point de départ.

L'énergie de corrélation est définie par :

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exact-NR}} - E_{HF}$$

C'est la quantité importante de toutes les méthodes post-SCF. Deux stratégies peuvent être utilisées pour aller au delà de l'approximation Hartree-Fock et calculer l'énergie de corrélation :

1. Développer la fonction d'onde sur plusieurs déterminants :

$$|\Psi\rangle = \sum_K C_K D_K$$

C'est la technique employée par les méthodes IC, MCSCF, CASSCF, MP/2, MP/4.

2. Prémultiplier la fonction Hartree-Fock par un préfacteur de Jastrow qui a pour fonction de corrélérer les particules et de créer le trou de Coulomb :

$$|\Psi\rangle \approx \exp\left(\sum_{ij} f(r_{ij})\right) \times |\Psi_{HF}\rangle$$

Cette approche est utilisée dans la méthode Monte-Carlo variationnelle (VQMC), dans la fonctionnelle de Colle et Salvetti et dans la méthode des clusters couplés.

### 10.2 Développement sur une base de déterminants

A partir des équations Hartree-Fock on peut construire deux types de spinorbitale :

les  $N$  spinorbitales occupées qui sont utilisées pour la fonction  $|\Psi_{HF}\rangle$

les spinorbitales virtuelles orthogonales aux spinorbitales occupées, il en existe une infinité.

L'ensemble des spinorbitales occupées et virtuelles forment une base complète parce que l'opérateur de Fock est hermitique. A partir du déterminant Hartree-Fock  $D_0$  on peut construire des déterminants monoexcités  $D_i^s$ , diexcités  $D_{ij}^{st}$ , triexcités  $D_{ijk}^{stu}$ , quadriexcités  $D_{ijkl}^{stuv}$  etc..., dans lesquels une spinorbitale

occupée  $i$  est remplacée par une spinorbitale virtuelle  $s$ . Ces déterminants sont symbolisés par leur initiale  $S, D, T, Q$ .

Les différentes méthodes consistent, avec des techniques différentes, à calculer les coefficients du développement.

### 10.2.1 MCSCF et CASSCF

Dans ces deux méthodes on utilise un très petit nombre de déterminants. En contre partie, les spinorbitales sont optimisées simultanément au calcul des coefficients du développement.

Dans la méthode MCSCF, les déterminants sont choisis par l'utilisateur en fonction de critères physiques et de son expérience. Dans la méthode CASSCF (Complete Active Space Self Consistent Field) on effectue d'abord une partition des spinorbitales en trois groupes :

- les spinorbitales de cœur,
- les spinorbitales actives qui comprennent les spinorbitales de valence ainsi que quelques spinorbitales virtuelles jugées importantes,
- les autres spinorbitales virtuelles.

On génère ensuite tous les déterminants possibles à partir des spinorbitales actives et en gelant les orbitales de cœur. Le calcul MCSCF est ensuite effectué sur ces déterminants.

### 10.2.2 Interaction de configuration variationnelle

On appelle configuration un groupe de déterminants correspondant à une valeur propre dégénérée de l'opérateur de Fock. La fonction d'onde étant représentée par le développement :

$$|\Psi\rangle = \sum_K |\Phi_K\rangle$$

où  $|\Phi_K\rangle$  est une configuration, le calcul variationnel des coefficients du développement revient à diagonaliser la matrice  $\mathbf{H}$  dont les éléments sont :

$$H_{IJ} = \langle \Phi_I | \hat{H} | \Phi_J \rangle$$

Un grand nombre de ces éléments de matrice sont nuls. Les règles de Slater permettent de déterminer si un déterminant est nul ou non.

- les éléments de matrice entre déterminants qui diffèrent par plus de deux spinorbitales sont tous nuls,
- les configurations monoexcitées n'interagissent pas avec le déterminant de référence,
- les éléments de matrice entre déterminants de spins différents sont nuls.

La matrice  $\mathbf{H}$  se présente sous la forme :

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle & 0 & \langle \Phi_0 | \hat{H} | D \rangle & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \langle S | \hat{H} | S \rangle & \langle S | \hat{H} | D \rangle & \langle S | \hat{H} | T \rangle & 0 & \dots \\ \langle D | \hat{H} | \Phi_0 \rangle & \langle D | \hat{H} | S \rangle & \langle D | \hat{H} | D \rangle & \langle D | \hat{H} | T \rangle & \langle D | \hat{H} | Q \rangle & \dots \\ 0 & \langle T | \hat{H} | S \rangle & \langle T | \hat{H} | D \rangle & \langle T | \hat{H} | T \rangle & \langle T | \hat{H} | Q \rangle & \dots \\ 0 & 0 & \langle Q | \hat{H} | D \rangle & \langle Q | \hat{H} | T \rangle & \langle Q | \hat{H} | Q \rangle & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \quad (10.1)$$

Si l'on utilise une base complète de configurations, la valeur propre la plus basse correspond à une borne supérieure de l'énergie non relativiste de l'état fondamental, les valeurs propres suivantes à des bornes supérieures des états excités.

Les coefficients prépondérants du développement sont d'abord celui de la configuration de référence, puis ceux qui correspondent aux diexcitations.

Dans la pratique, on utilise un nombre fini d'orbitales virtuelles qui est déterminé par la dimension de la base. Beaucoup de calculs sont limités aux seules mono et diexcitations (CISD). Si les configurations sont

générees a partir de plusieurs configurations (ou parents), le calcul est appelé multiréférentiel (MRDCI, MRDSDCI). Dans les calculs MRDCI on utilise les diexcitations des configurations de référence, dans le MRSDCI les mono et diexcitations.

### 10.2.3 Approche perturbative

Le calcul des coefficients du développement de la fonction d'onde peut être alternativement effectué à l'aide d'une méthode de perturbation. La partition de l'hamiltonien, en un hamiltonien d'ordre zéro et un potentiel de perturbation, la plus utilisée est celle de Møller et Plesset :

$$\hat{H}_{\text{exact}} = \hat{H}_{HF}^{(0)} + \hat{V} \quad (10.2)$$

L'hamiltonien d'ordre zéro est l'hamiltonien Hartree-Fock dont on sait calculer les états propres et le potentiel de perturbation est donné par :

$$\hat{V} = \hat{H}_{\text{exact}} - \hat{H}_{HF} = \sum_{i < j}^N \left\{ \frac{1}{r_{ij}} - J_j - K_j \right\} \quad (10.3)$$

La fonction d'onde perturbée au premier ordre ne fait intervenir que les configurations diexcitées par rapport à la configuration de référence. Les monoexcitations sont prises en compte au troisième ordre de perturbation, les tri et quadriexcitations n'interviennent qu'au quatrième ordre. Selon l'ordre de perturbation les calculs sont désignés MP/2, MP/3 et MP/4.

## 10.3 Fonctions corrélées

La corrélation électronique faisant apparaître le trou de Coulomb peut être introduite dans les fonctions de base elles mêmes. C'est possible pour les systèmes à deux électrons mais difficilement généralisable. Pour He les fonctions d'onde de Hylleraas et de Pekeris sont de ce type ainsi que les fonctions de James et Coolidge et de Kolos et Wolniewicz pour la molécule d'hydrogène.

Pour les systèmes polyélectroniques il est plus avantageux de multiplier le déterminant de Slater (HF) par une fonction des distances entre électrons appelée préfacteur de Jastrow :

$$\prod_{i < j} \exp(f(r_{ij}))$$

Les fonctions de corrélation  $f(r_{ij})$  tendent vers  $-\infty$  quand  $r_{ij}$  tend vers zéro, d'autre part, afin de ne pas compter deux fois le trou de Fermi pour des électrons de spins antiparallèles, ces fonctions sont affectées d'un coefficient suivant la nature des spins.

Ce formalisme se prête mal à une résolution directe d'équations intégral-différentielles et différentes techniques peuvent être utilisées pour optimiser les paramètres du préfacteur de Jastrow.

### 10.3.1 Monte-Carlo variationnel (VQMC)

Dans cette méthode, pour chaque configuration  $\{i\}$  des particules, ici configuration signifie ensemble de positions instantanées, on définit une grandeur appelée énergie locale :

$$E(\{i\}) = \frac{\hat{\Psi}(\{i\})}{\Psi(\{i\})} \quad (10.4)$$

Pour une fonction d'onde exacte, cette grandeur est constante et égale à la valeur propre de l'opérateur  $\hat{H}$ . Pour une fonction d'onde approchée, l'énergie locale fluctue autour d'une valeur moyenne. La meilleure

fonction approchée est celle qui minimise les fluctuations de l'énergie locale et on est amené à minimiser la fonctionnelle :

$$\sigma_{\text{opt}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N_{\text{opt}}} (E(\{i\}) - \bar{E})^2 \omega(\{i\})}{\sum_{i=1}^{N_{\text{opt}}} \omega(\{i\})} \quad (10.5)$$

qui correspond à la variance de l'énergie locale.  $\bar{E}$  est la moyenne de l'énergie locale sur l'ensemble des  $N_{\text{opt}}$  configurations retenues et

$$\omega(\{i\}) = \left| \frac{\Psi(\{i\})}{\Psi_0(\{i\})} \right|^2$$

une fonction de pondération où  $\Psi_0(\{i\})$  est la fonction de départ avant minimisation. Les  $N_{\text{opt}}$  configurations sont engendrées par l'algorithme de Metropolis.

### 10.3.2 Fonctionnelle de Colle et Salvetti

Dans cette méthode, le préfacteur de Jastrow ne contient pas de paramètres variationnels et l'énergie de corrélation peut être calculée directement en utilisant une fonctionnelle de la densité Hartree-Fock. Ce type de correction est applicable aux systèmes périodiques pour lesquels le développement en série de déterminants est impossible.

### 10.3.3 Méthode des cluster couplés

Dans cette méthode qui peut être également présentée comme un développement en série de déterminants, le préfacteur de Jastrow a la forme d'un opérateur :

$$|\Psi\rangle = \exp(\hat{T})|\Phi\rangle \quad (10.6)$$

où  $|\Phi\rangle$  représente la fonction Hartree-Fock et  $\hat{T}$  est un opérateur faisant intervenir des opérateurs de création et annihilation dans un formalisme trou-particule. Les éléments de matrices sont évalués à l'aide de techniques diagrammatiques. En fait la fonction d'onde peut être réécrite sous la forme d'un développement :

$$|\Psi\rangle = \sum_{i=1}^N \hat{C}_i |\Phi\rangle \quad (10.7)$$

où les opérateurs  $\hat{C}_i$  qui ont pour expression :

$$\begin{aligned} \hat{C}_1 &= \hat{T}_1 \\ \hat{C}_2 &= \hat{T}_2 + \frac{\hat{T}_1 \hat{T}_1}{2!} \\ \hat{C}_3 &= \hat{T}_3 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{\hat{T}_1 \hat{T}_1 \hat{T}_1}{2!} \end{aligned} \quad (10.8)$$

génèrent des configurations mono, di, triexcités etc. La méthode des clusters couplés appartient à la fois aux techniques de préfacteur et de développement.

## 10.4 Méthode de la fonctionnelle de la densité

### 10.4.1 Théorie

En 1964, Hohenberg et Kohn ont montré qu'il existe une fonctionnelle universelle permettant de calculer l'énergie d'un système quantique à  $N$  particules à partir de la densité :

$$\rho(\mathbf{r}) = \Psi^*(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r})$$

pour un potentiel donne  $v(\mathbf{r})$  l'énergie de l'état fondamental est :

$$E[\rho] \equiv \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho] \quad (10.9)$$

Pour un système constitué d'électrons et de noyaux,  $v(\mathbf{r})$  correspond à l'attraction coulombienne électron-noyaux et  $F[\rho]$  à la somme des contributions des énergies cinétique, coulombienne électron-électron, d'échange et de corrélation. Il est possible de réécrire cette équation sous la forme :

$$E[\rho] \equiv \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + G[\rho] \quad (10.10)$$

avec  $G[\rho] = T[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho]$

$T[\rho]$  est la contribution cinétique et  $E_{\text{xc}}$  la contribution d'échange-corrélation. Pour une densité uniforme on montre que :

$$E_{\text{xc}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{\text{xc}}(\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (10.11)$$

où  $\epsilon_{\text{xc}}(\rho(\mathbf{r}))$  est l'énergie d'échange et de corrélation par électron appartenant à un gaz d'électron de densité uniforme  $\rho$ . Si la densité présente des fluctuations on développe  $E_{\text{xc}}[\rho]$  en série ce qui fait apparaître des corrections dépendant des gradients successifs de la densité.

Pour un système à  $N$  électrons, Kohn et Sham ont dérivé une expression variationnelle qui permet de calculer la densité. Si l'on représente la fonction d'onde du système par un déterminant construit sur des spinorbitales orthonormées  $\phi_i$ , alors :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) \quad (10.12)$$

L'application du principe variationnel à l'équation 10.10 conduit à un système de  $N$  équations couplées :

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + \varphi(\mathbf{r}) + \mu_{\text{xc}}(\rho(\mathbf{r})) \right\} |\phi_i\rangle = \epsilon_i |\phi_i\rangle \quad (10.13)$$

similaires aux équations Hartree-Fock et appelées équations de Kohn-Sham, dans cette expression

$$\varphi(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (10.14)$$

et

$$\mu_{\text{xc}}(\rho(\mathbf{r})) = \frac{d}{d\rho(\mathbf{r})} (\rho(\mathbf{r})\epsilon_{\text{xc}}(\rho(\mathbf{r}))) \quad (10.15)$$

Le problème crucial à résoudre est la détermination de la fonctionnelle  $\mu_{\text{xc}}(\rho(\mathbf{r}))$  pour laquelle il n'existe pas d'expression analytique.

## 10.4.2 Approximation de la densité locale (LDA)

Bien qu'il n'existe pas de forme analytique de la fonctionnelle  $\mu_{\text{xc}}(\rho)$ , on peut dériver des expressions approchées dans le cas du gaz d'électrons de densité uniforme. Cette technique permet de paramétrer une expression de la fonctionnelle à partir de différentes valeurs de la densité. Dans le cas des systèmes réels où la densité n'est pas uniforme, cette approximation n'est que localement valable. Les corrections de gradient permettent de représenter correctement les régions de grande fluctuation.

Dans le cas des systèmes de fermions l'approximation LSD (Local Spin Density) permet d'introduire la densité de spin en partitionnant la densité totale en une contribution des électrons de spin  $\alpha$  et une contribution des électrons de spin  $\beta$ . Les fonctionnelles les plus précises ont été dérivées par Perdew et Zunger à partir des calculs Monte-Carlo quantique de Cepperley et Alder sur le gaz d'électrons. Plus récemment Perdew a proposé une approximation de gradient généralisé très satisfaisante dans les régions de grande variation de la densité.

### 10.4.3 Méthode de Car et Parrinello

Les méthodes de fonctionnelle de la densité sont encore très peu exploitées par les quantochimistes pour effectuer des calculs moléculaires, par contre, en physique, du solide cette méthode est beaucoup utilisée. Parmi ces méthodes, celle de Car et Parrinello suscite un grand intérêt et semble promise à beaucoup d'avenir.

Les orbitales cristallines de Kohn-Sham sont développées sur une base d'onde planes. La recherche des coefficients des fonctions de base n'est pas effectuée par la diagonalisation successive de la matrice de l'hamiltonien effectif, mais par une dynamique moléculaire où ces paramètres sont assimilés aux positions de pseudo particules de masse fictive. Afin de trouver le minimum absolu, cette dynamique est effectuée à différentes températures fictives afin de simuler un recuit (méthode du recuit simulé). L'avantage de la technique de Car et Parrinello est qu'il est possible d'optimiser la structure, c'est à dire les positions des noyaux, simultanément. Pour cela, une dynamique moléculaire est effectuée sur les noyaux dans le champs des électrons. Le volume des calculs reste raisonnable parce que les fonctions de base sont indépendantes des positions des noyaux.

Troisième partie

**La Théorie des atomes dans les  
molécules**



## 10.5 La densité observable de l'espace direct

1. Définition de la densité
2. Mesure de la densité (facteurs de structure)
3. Calcul de la densité

## 10.6 Topologie de la densité

1. gradient de la densité et points critiques
2. Surfaces de flux nul et définition de l'atome
3. Structure et géométrie : chemin de liaison
4. Changements de structure

## 10.7 Régions liantes et antiliantes : théorème de Berlin

## 10.8 Propriétés des atomes dans les molécules

1. Energie d'un atome dans une molécule et énergie de liaison
2. Charge
3. additivité des propriétés atomiques
4. électronégativité

## 10.9 Le laplacien de la densité

1. Signification physique du laplacien
2. Surface  $\nabla^2\rho = 0$
3. Le laplacien de la densité et la réactivité chimique
  - Réactions acido-basique au sens de Lewis
  - Définition des centres électrophiles
4. Caractérisation des différents types de liaison

## 10.10 Les électrons sont-ils appariés ?

1. Le trou de Fermi
2. La densité de paire et la localisation des électrons
3. Théorie des loges
4. Fonctions de localisation des électrons.
5. Justification de la théorie VSEPR



## Quatrième partie

# Annexes



# Annexe A

## Systèmes de coordonnées

### A.1 Coordonnées orthogonales généralisées

Les coordonnées orthogonales généralisées  $\{x_1, x_2, x_3\}$  sont définies par les vecteurs unitaires  $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$ . L'élément différentiel  $ds$  s'exprime, en fonction de  $dx_1, dx_2, dx_3$  et des coefficients  $h_1, h_2, h_3$

$$ds = \mathbf{e}_1 h_1 dx_1 + \mathbf{e}_2 h_2 dx_2 + \mathbf{e}_3 h_3 dx_3 \quad (\text{A.1})$$

et

$$ds^2 = h_1^2 dx_1^2 + h_2^2 dx_2^2 + h_3^2 dx_3^2 \quad (\text{A.2})$$

les coefficients  $h_s$  sont déterminés par la relation suivante :

$$h_s \mathbf{e}_1 = \mathbf{i} \frac{\partial x}{\partial x_s} + \mathbf{j} \frac{\partial y}{\partial x_s} + \mathbf{k} \frac{\partial z}{\partial x_s} \quad (\text{A.3})$$

donc

$$h_1 \mathbf{e}_1 = \mathbf{i} \frac{\partial x}{\partial x_1} + \mathbf{j} \frac{\partial y}{\partial x_1} + \mathbf{k} \frac{\partial z}{\partial x_1} \quad (\text{A.4})$$

$$h_2 \mathbf{e}_2 = \mathbf{i} \frac{\partial x}{\partial x_2} + \mathbf{j} \frac{\partial y}{\partial x_2} + \mathbf{k} \frac{\partial z}{\partial x_2} \quad (\text{A.5})$$

$$h_3 \mathbf{e}_3 = \mathbf{i} \frac{\partial x}{\partial x_3} + \mathbf{j} \frac{\partial y}{\partial x_3} + \mathbf{k} \frac{\partial z}{\partial x_3} \quad (\text{A.6})$$

comme  $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2$  et  $\mathbf{e}_3$  sont orthogonaux

$$h_s^2 = \left(\frac{\partial x}{\partial x_s}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial x_s}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial x_s}\right)^2 \quad (\text{A.7})$$

#### A.1.1 Expression des opérateurs vectoriels.

**gradient**

$$\nabla u = \frac{\mathbf{e}_1}{h_1} \frac{\partial u}{\partial x_1} + \frac{\mathbf{e}_2}{h_2} \frac{\partial u}{\partial x_2} + \frac{\mathbf{e}_3}{h_3} \frac{\partial u}{\partial x_3} \quad (\text{A.8})$$

**divergence**

$$\nabla \cdot \mathbf{V} = \frac{1}{h_1 h_2 h_3} \left[ \frac{\partial}{\partial x_1} (h_2 h_3 V_1) + \frac{\partial}{\partial x_2} (h_1 h_3 V_2) + \frac{\partial}{\partial x_3} (h_1 h_2 V_3) \right] \quad (\text{A.9})$$

laplacien

$$\nabla^2 u = \frac{1}{h_1 h_2 h_3} \left[ \frac{\partial}{\partial x_1} \left( \frac{h_2 h_3}{h_1} \frac{\partial}{\partial x_1} u \right) + \frac{\partial}{\partial x_2} \left( \frac{h_1 h_3}{h_2} \frac{\partial}{\partial x_2} u \right) + \frac{\partial}{\partial x_3} \left( \frac{h_1 h_2}{h_3} \frac{\partial}{\partial x_3} u \right) \right] \quad (\text{A.10})$$

rotationnel

$$\nabla \wedge \mathbf{V} = \frac{1}{h_1 h_2 h_3} \begin{vmatrix} h_1 \mathbf{e}_1 & h_2 \mathbf{e}_2 & h_3 \mathbf{e}_3 \\ \frac{\partial}{\partial x_1} & \frac{\partial}{\partial x_2} & \frac{\partial}{\partial x_3} \\ h_1 V_1 & h_2 V_2 & h_3 V_3 \end{vmatrix} \quad (\text{A.11})$$

élément d'intégration

$$d\tau = h_1 h_2 h_3 dx_1 dx_2 dx_3 \quad (\text{A.12})$$

### A.1.2 Coordonnées cylindriques

$$x = r \cos \theta \quad y = r \sin \theta \quad (\text{A.13})$$

$$h_r \mathbf{e}_r = \mathbf{i} \cos \theta + \mathbf{j} \sin \theta \quad (\text{A.14})$$

$$h_\theta \mathbf{e}_\theta = -\mathbf{i} r \sin \theta + \mathbf{j} r \cos \theta \quad (\text{A.15})$$

$$h_z \mathbf{e}_z = \mathbf{k} \quad (\text{A.16})$$

$$h_r^2 = \cos^2 \theta + \sin^2 \theta = 1 \quad (\text{A.17})$$

$$h_\theta^2 = r^2 \sin^2 \theta + r^2 \cos^2 \theta = r^2 \quad (\text{A.18})$$

$$h_z^2 = 1 \quad (\text{A.19})$$

$$h_r = 1 \quad (\text{A.20})$$

$$h_\theta = r \quad (\text{A.21})$$

$$h_z = 1 \quad (\text{A.22})$$

$$\nabla u = \frac{1}{r} \left[ \mathbf{e}_r \frac{\partial u}{\partial r} + \mathbf{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial \theta} + \mathbf{e}_z \frac{\partial u}{\partial z} \right] \quad (\text{A.23})$$

$$\nabla^2 u = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} u + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} u + \frac{\partial^2}{\partial z^2} u \quad (\text{A.24})$$

$$d\tau = r dr d\theta dz \quad (\text{A.25})$$

$$x = r \sin \theta \cos \phi \quad (\text{A.26})$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi \quad (\text{A.27})$$

$$z = r \cos \theta \quad (\text{A.28})$$

$$h_r \mathbf{e}_r = \mathbf{i} \sin \theta \cos \phi + \mathbf{j} \sin \theta \sin \phi + \mathbf{k} \cos \theta \quad (\text{A.29})$$

$$h_\theta \mathbf{e}_\theta = \mathbf{i} r \cos \theta \cos \phi + \mathbf{j} r \cos \theta \sin \phi - \mathbf{k} r \sin \theta \quad (\text{A.30})$$

$$h_\phi \mathbf{e}_\phi = -\mathbf{i} r \sin \theta \sin \phi + \mathbf{j} r \sin \theta \cos \phi \quad (\text{A.31})$$

$$h_r^2 = \sin^2 \theta \cos^2 \phi + \sin^2 \theta \sin^2 \phi + \cos^2 \theta = 1 \quad (\text{A.32})$$

$$h_\theta^2 = r^2 (\cos^2 \theta \cos^2 \phi + \cos^2 \theta \sin^2 \phi + \sin^2 \theta) = r^2 \quad (\text{A.33})$$

$$h_\phi^2 = r^2 \sin^2 \theta (\sin^2 \phi + \cos^2 \phi) = r^2 \sin^2 \theta \quad (\text{A.34})$$

$$h_r = 1 \quad (\text{A.35})$$

$$h_\theta = r \quad (\text{A.36})$$

$$h_\phi = r \sin \theta \quad (\text{A.37})$$

$$\nabla u = \mathbf{e}_r \frac{\partial}{\partial r} u + \mathbf{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} u + \mathbf{e}_\phi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} u \quad (\text{A.38})$$

$$\nabla^2 u = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} u + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} u + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} u \quad (\text{A.39})$$

$$d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \quad (\text{A.40})$$

$$x = \sqrt{\lambda\mu} \cos \phi \quad (\text{A.41})$$

$$y = \sqrt{\lambda\mu} \sin \phi \quad (\text{A.42})$$

$$z = \frac{\mu - \lambda}{2} \quad (\text{A.43})$$

$$h_\lambda \mathbf{e}_\lambda = \mathbf{i} \sqrt{\frac{\mu}{4\lambda}} \cos \phi + \mathbf{j} \sqrt{\frac{\mu}{4\lambda}} \sin \phi - \mathbf{k} \frac{1}{2} \quad (\text{A.44})$$

$$h_\mu \mathbf{e}_\mu = \mathbf{i} \sqrt{\frac{\lambda}{4\mu}} \cos \phi + \mathbf{j} \sqrt{\frac{\lambda}{4\mu}} \sin \phi + \mathbf{k} \frac{1}{2} \quad (\text{A.45})$$

$$h_\phi \mathbf{e}_\phi = -\mathbf{i} \sqrt{\lambda\mu} \sin \phi + \mathbf{j} \sqrt{\lambda\mu} \cos \phi \quad (\text{A.46})$$

$$h_\lambda^2 = \frac{\mu}{4\lambda} \cos^2 \phi + \frac{\mu}{4\lambda} \sin^2 \phi + \frac{1}{4} = \frac{\mu + \lambda}{4\lambda} \quad (\text{A.47})$$

$$h_\mu^2 = \frac{\lambda}{4\mu} \cos^2 \phi + \frac{\lambda}{4\mu} \sin^2 \phi + \frac{1}{4} = \frac{\mu + \lambda}{4\mu} \quad (\text{A.48})$$

$$h_\phi^2 = \lambda\mu(\sin^2 \phi + \cos^2 \phi) = \lambda\mu \quad (\text{A.49})$$

$$h_\lambda = \left[ \frac{\lambda + \mu}{4\lambda} \right]^{1/2} \quad (\text{A.50})$$

$$h_\mu = \left[ \frac{\lambda + \mu}{4\mu} \right]^{1/2} \quad (\text{A.51})$$

$$h_\phi = \sqrt{\lambda\mu} \quad (\text{A.52})$$

$$\nabla u = \mathbf{e}_\lambda \left[ \frac{4\lambda}{\lambda + \mu} \right]^{1/2} \frac{\partial}{\partial \lambda} u + \mathbf{e}_\mu \left[ \frac{4\mu}{\lambda + \mu} \right]^{1/2} \frac{\partial}{\partial \mu} u + \mathbf{e}_\phi \frac{1}{\sqrt{\lambda\mu}} \frac{\partial}{\partial \phi} u \quad (\text{A.53})$$

$$\nabla^2 u = \frac{4}{\lambda + \mu} \left[ \frac{\partial}{\partial \lambda} \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} u + \frac{\partial}{\partial \mu} \mu \frac{\partial}{\partial \mu} u \right] + \frac{1}{\lambda\mu} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} u \quad (\text{A.54})$$

$$d\tau = r^2 \frac{\lambda + \mu}{4} d\lambda d\mu d\phi \quad (\text{A.55})$$

$$x = \frac{R}{2} [(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)]^{1/2} \cos \phi \quad (\text{A.56})$$

$$y = \frac{R}{2} [(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)]^{1/2} \sin \phi \quad (\text{A.57})$$

$$z = \frac{R}{2} \xi \eta \quad (\text{A.58})$$

$$h_\xi \mathbf{e}_\xi = \mathbf{i} \frac{R}{2} (1 - \eta^2) [(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)]^{1/2} \cos \phi + \mathbf{j} \frac{R}{2} (1 - \eta^2) [(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)]^{1/2} \sin \phi + \mathbf{k} \frac{R}{2} \xi \eta \quad (\text{A.59})$$

$$h_\eta \mathbf{e}_\eta = \mathbf{i} \frac{R}{2} (1 - \xi^2) [(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)]^{1/2} \cos \phi + \mathbf{j} \frac{R}{2} (1 - \xi^2) [(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)]^{1/2} \sin \phi + \mathbf{k} \frac{R}{2} \xi \eta \quad (\text{A.60})$$

$$h_\phi \mathbf{e}_\phi = -\mathbf{i} \frac{R}{2} [(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)]^{1/2} \sin \phi + \mathbf{j} \frac{R}{2} [(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)]^{1/2} \cos \phi \quad (\text{A.61})$$

$$h_\xi^2 = \frac{R^2}{4} \left[ \frac{\xi^2 - \eta^2}{\xi^2 - 1} \right] \quad (\text{A.62})$$

$$h_\eta^2 = \frac{R^2}{4} \left[ \frac{\xi^2 - \eta^2}{1 - \eta^2 - 1} \right] \quad (\text{A.63})$$

$$h_\phi^2 = \frac{R^2}{4} [(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)] \quad (\text{A.64})$$

$$h_\xi = \frac{R}{2} \left[ \frac{\xi^2 - \eta^2}{\xi^2 - 1} \right]^{1/2} \quad (\text{A.65})$$

$$h_\eta = \frac{R}{2} \left[ \frac{\xi^2 - \eta^2}{1 - \eta^2} \right]^{1/2} \quad (\text{A.66})$$

$$h_\phi = \frac{R}{2} [(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)]^{1/2} \quad (\text{A.67})$$

$$\nabla u = \mathbf{e}_\xi \frac{2}{R} \left[ \frac{\xi^2 - 1}{\xi^2 - \eta^2} \right]^{1/2} \frac{\partial}{\partial \xi} u + \mathbf{e}_\eta \frac{2}{R} \left[ \frac{1 - \eta^2}{\xi^2 - \eta^2} \right]^{1/2} \frac{\partial}{\partial \eta} u + \mathbf{e}_\phi \frac{2}{R} [(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)]^{-1/2} \frac{\partial}{\partial \phi} u \quad (\text{A.68})$$

$$\nabla^2 u = \frac{4}{R^2(\xi^2 - \eta^2)} \left[ \frac{\partial}{\partial \xi} (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} u + \frac{\partial}{\partial \eta} (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} u + \frac{\xi^2 - \eta^2}{(1 - \eta^2)(\xi^2 - 1)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} u \right] \quad (\text{A.69})$$

$$d\tau = \frac{R^3}{8} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\phi \quad (\text{A.70})$$



## Annexe B

### Intégrales utiles

$$I_n(\rho) = \int_0^{\infty} x^n \exp(-\rho x) dx = n! \rho^{-n-1} \quad (\text{B.1})$$

$$A_n(\rho) = \int_1^{\infty} x^n \exp(-\rho x) dx = n! \rho^{-n-1} \exp(-\rho) \sum_{k=0}^n \frac{\rho^k}{k!} \quad (\text{B.2})$$

$$B_n(\tau\rho) = \int_{-1}^1 x^n \exp(-\tau\rho x) dx = -A_n(\tau\rho) - (-1)^n A_n(-\tau\rho) \quad (\text{B.3})$$

# Index

- $S^2$ , 55  
 $S_z$ , 55  
**S**, 55  
éléments, 9  
équation de Schrödinger, 19
- Abbeg, R., 14  
Anaximandre de Milet, 10  
Aristote, 10
- Bergman, T., 11  
Berthollet, C., 12  
Berzelius, J. J., 12, 13  
Bohr, N., 14  
Boscovitch, R., 11  
boson, 21  
Buffon, G., 11  
Burrau, Ø., 15
- Colle, R., 90  
Condon, E. U., 15  
constante du mouvement, 22  
Coolidge, A. S., 15, 69  
Couper, A. S., 13
- Démocrite, 10  
Dalton, J., 12  
Daudel, R., 16  
Davy, H., 13  
de Broglie, L., 15  
Descartes, R., 11  
dihydrogène, 63
- effet Stark, 26  
Ehrenfest, 21  
Empédocle, 10
- Faraday, M., 13  
fermion, 21  
fonction de Guillemin et Zener, 49  
fonction de James, 50  
fonction de James et Coolidge, 69  
fonction de spin, 53  
fonctionnelle de la densité, 90
- Fontenelle, J.-B., 9  
Fourcroy, F., 12  
Frankland, E., 13
- Gay-Lussac, J.-L., 12  
Geoffroy, C.-J., 11  
Guillemin, V., 49  
Guyton de Morveau, L. B., 12
- $H_2^+$ , 45  
hamiltonien, 19  
Heisenberg, 21  
Heitler, W., 15, 63  
Helmholtz, H., 13  
Helmont, J. B. van, 11  
Hohenberg, 90  
Hylleraas, 15
- indiscernabilité, 20  
interaction de configuration, 68
- James, H. M., 15, 50, 69
- Kant, E., 12  
Kekulé, A., 13  
Kohn, W., 90  
Kossel, W., 14
- Lavoisier, A. L., 12  
Le Bel, J. A., 13  
Lewis, G. N., 13, 14  
liaison de valence, 68  
London, F., 15, 63  
Loschmidt, J., 13
- mécanique quantique, 15  
méthode de variation des constantes, 26  
méthode de variation perturbation, 27  
Macquer, J., 12  
Mendeleev, D., 13  
Millikan, R. A., 13
- Newton, I., 11
- opérateur énergie cinétique, 19

opérateur énergie potentielle, 19  
opérateur de spin, 53  
orbitale moléculaire, 68

Paracelse, P. A., 10  
Pasteur, L., 13  
Pauli, W., 15, 53  
Pauling, L., 10, 15  
permutation, 21  
perturbation dépendant du temps, 26  
perturbation statique, 23  
Platon, 10  
préfacteur de Jastrow, 90  
principe d'antisymétrie, 21  
principe de Pauli, 15, 53  
Prout, W., 12

règle de l'octet, 14  
Ramsay, W., 14  
relation d'Heisenberg, 21  
relations d'Ehrenfest, 21  
Rutherford, E., 14  
Rydberg, J. R., 12

Salvetti, O., 90  
Schrödinger, E., 15  
Stahl, G. E., 12  
Stark, J., 14

théorème d'Hellmann-Feynman, 23  
théorème du viriel, 22  
théorie de la valence, 14  
théorie des perturbations, 23  
théorie dualistique, 13  
Thalès de Milet, 10  
Thomson, J. J., 13  
trou de Fermi, 54

Van't Hoff, J. H., 13

Werner, A., 13  
Wilson, H. A., 13

Zener, C., 49