

# Chapitre I

## Les fonctions d'ondes moléculaires.

### Comment les calculer ? Pour quoi faire ?

#### 1. Introduction

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

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

où  $\hat{H}$  est l'hamiltonien du système.

Cette équation ne pouvant être résolue que dans le cas de l'atome d'hydrogène et de l'ion moléculaire  $\text{H}_2^+$ , on est obligé de recourir à des solutions approchées. Les approximations classiques portent sur l'expression de l'hamiltonien lui-même et/ou sur la forme a priori de la fonction d'onde qui doit néanmoins satisfaire à certaines conditions physiques. On dispose alors de méthodes mathématiques, essentiellement la *méthode des variations* et la *méthode des perturbations*, permettant d'obtenir la solution approchée optimale. Ce cadre général est présenté dans ce chapitre. En supposant le problème résolu, nous donnerons un aperçu des principales données physicochimiques aisément accessibles grâce aux programmes standard de chimie quantique.

## 2. Hamiltonien moléculaire ; approximation de Born-Oppenheimer

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

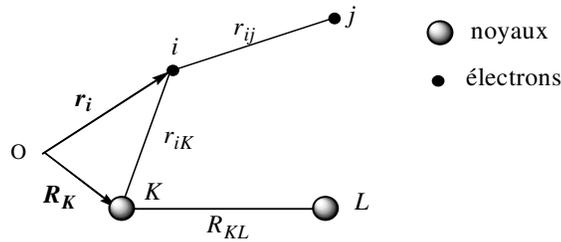


Fig. 1. Distances inter-particules dans un système de noyaux et d'électrons

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

- énergie cinétique des noyaux

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

où  $\Delta(K)$  signifie que le laplacien s'applique aux variables  $R_K$

-énergie cinétique des électrons :

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

où  $\Delta(i)$  signifie que le laplacien s'applique aux variables  $r_i$ .

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

- interaction noyaux-noyaux :

$$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{K < L} \frac{e^2 Z_K Z_L}{R_{KL}}$$

où  $R_{kl} = |\vec{R}_k - \vec{R}_l|$

- interaction noyaux-électrons :

$$\hat{V}_{Ne} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,K} \frac{-e^2}{r_{iK}}$$

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

- interaction électrons-électrons :

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

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

Au cours des réactions chimiques ou des vibrations moléculaires, on peut considérer, selon l'approximation classique de Born-Oppenheimer, que la répartition des électrons « s'adapte » pratiquement instantanément, lors des mouvements relatifs des noyaux, à la variation de l'hamiltonien qui en résulte. Ceci est dû à l'inertie moindre des électrons (environ 1800 fois moins massifs qu'un nucléon). La fonction d'onde électronique peut donc être calculée, à un instant donné, en considérant que les noyaux sont immobiles. Il en résulte que :

$$\hat{T}_{NN} = 0$$

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

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

L'hamiltonien devient :

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

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

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

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

On aura alors :

$$\hat{H}'|\psi\rangle = E_{el}|\psi\rangle + V_{NN}|\psi\rangle$$

$$= (E_{el} + V_{NN})|\psi\rangle$$

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

### **Unités atomiques**

L'hamiltonien moléculaire a été écrit précédemment dans les unités SI. En mécanique quantique, l'écriture des équations est grandement simplifiée par l'utilisation des unités atomiques (u.a.).

Masse	masse de l'électron	$m = 9,1096 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Charge	charge du proton	$e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Longueur	rayon de Bohr	$1 \text{ bohr} = a_0 = 0,52918 \text{ \AA}$
Energie	hartree	$1H = 4,3598 \cdot 10^{-18} \text{ J/particule} = 27,212 \text{ eV}$ $= 2622,95 \text{ kJ/mol}$

Le hartree est donc l'énergie électrostatique de deux charges  $e$  distantes de  $a_0$ .

Moment cinétique  $\hbar = 1,0646 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$

Avec ces unités :  $4\pi\epsilon_0 = 1$

Nous utiliserons systématiquement ces unités dans la suite.

## **2. Fonction d'onde électronique**

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

### **2.1. Principe de Pauli ou principe d'antisymétrisation**

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

$$\psi^2(1, 2 \dots i \dots j \dots n) = \psi^2(1, 2 \dots j \dots i \dots n)$$

(on suppose ici les fonctions réelles). Soit :

$$\Psi(\dots i \dots j \dots) = \pm \Psi(\dots j \dots i \dots)$$

La nature du signe dépend de type de corpuscule. Pour les électrons et autres particules de spin semi entier (*fermions*) c'est le signe  $-$  qui doit être retenu. Une fonction d'onde multiélectronique doit donc être *antisymétrique* lors de la permutation de deux coordonnées de deux particules.

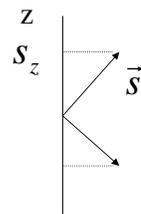
## 2.2. Spin-orbitale

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

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

avec  $s$ , nombre de spin, égal à  $1/2$ , d'où  $s(s+1) = 3/4$ , valeur propre de l'opérateur  $\hat{s}^2$ . Il existe deux fonctions propres  $|\alpha\rangle$  et  $|\beta\rangle$  de l'opérateur  $\hat{s}_z$ , projection du moment cinétique sur un axe  $z$ , associées respectivement aux valeurs propres  $m_s = +1/2$  et  $m_s = -1/2$  (Fig. 2, partie gauche).

Un seul électron

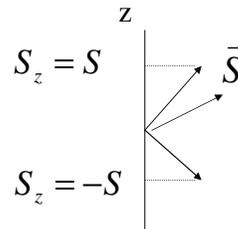


$$s = 1/2$$

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

$$s_z = \pm 1/2$$

Ensemble d'électrons



$$S$$

$$|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)}$$

$$S_z = S, S-1, \dots, -S+1, -S$$

Fig. 2 Spin d'un électron et d'un ensemble d'électrons

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

opérateurs dont l'un ne dépend que des coordonnées spatiales,  $\hat{H}_{esp}$ , et l'autre que de la coordonnée de spin,  $\hat{H}_s$ .

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

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

$$u_1 = \phi_{esp} \alpha$$

$$u_2 = \phi_{esp} \beta$$

### 2.3. Approximation orbitale

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

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

Même dans ce cas simple, la présence du terme en  $r_{12}$  rend impossible la résolution analytique de l'équation de Schrödinger, et difficile l'obtention de solutions approchées. On peut cependant constater que, en l'absence de ce terme, les solutions pourraient s'obtenir de manière particulièrement simple. En effet  $\hat{H}$  s'écrit alors :

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

avec

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

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

Si  $\phi_1$  et  $\phi_2$  sont des solutions<sup>1</sup> respectives de  $\hat{H}(1)$  et  $\hat{H}(2)$  correspondant aux valeurs propres  $E_1$  et  $E_2$ , le produit  $\phi_1(1)\phi_2(2)$ , dans lequel on « place » chaque électron 1 et 2 dans chaque fonction, est une solution de  $\hat{H}$ .

$$\begin{aligned}\hat{H}|\phi_1(1)\phi_2(2)\rangle &= \hat{H}(1)|\phi_1(1)\phi_2(2)\rangle + \hat{H}(2)|\phi_1(1)\phi_2(2)\rangle \\ &= \phi_2(2)\hat{H}(1)\phi_1(1) + \phi_1(1)\hat{H}(2)\phi_2(2) \\ &= E_1\phi_1(1)\phi_2(2) + E_2\phi_1(1)\phi_2(2) \\ &= (E_1 + E_2)\phi_1(1)\phi_2(2)\end{aligned}$$

L'approximation consistant ainsi à écrire a priori la fonction d'onde d'un système *multiélectronique* sous la forme d'un *produit de fonctions monoélectroniques* s'appelle *approximation orbitale*. L'utilisation de cette approximation n'implique pas qu'on néglige l'énergie de répulsion électron-électron, ce qui serait inacceptable si on prétend à des résultats quantitatifs. Mais on se contentera d'évaluer leur énergie moyenne de répulsion en calculant l'énergie de l'état décrit par  $\phi_1\phi_2$  avec l'hamiltonien complet  $\hat{H}$  :

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

Bien que l'on puisse optimiser  $\phi_1$  et  $\phi_2$  en tenant compte, autant que possible, du terme en  $r_{12}$ , l'approximation orbitale conduit néanmoins à une erreur systématique sur  $\langle E \rangle$ , ce qui sera discuté ultérieurement.

Dans le cas général du système décrit au § 1, l'approximation orbitale consiste donc à prendre les solutions sous la forme d'un produit :

$$\Psi = \phi_1\phi_2\dots\phi_i\dots\phi_n$$

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

## 2.4. Déterminant de Slater

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

$$\Psi(1,2,\dots,n) = u_1(1)u_2(2)\dots u_n(n)$$

---

<sup>1</sup>  $\hat{H}(1)$  et  $\hat{H}(2)$  ne différant que par le nom de la variable sur laquelle ils agissent ont des fonctions propres identiques (au nom de cette variable près).

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

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

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

$$\Psi = N |u_1(1)u_2(2)\dots u_n(n)|$$

Il reste à déterminer  $N$ , facteur de normalisation.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

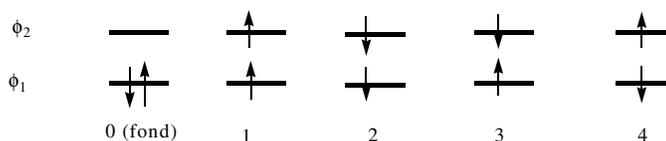


Fig. 3 Configurations d'un système de deux électrons et deux orbitales

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

Le déterminant de Slater est de la forme :

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

### Etat fondamental

L'état fondamental (configuration 0, Fig. 3)<sup>2</sup> présente les deux spin-orbitales

$$\begin{aligned} u_1 &= \phi_1 \alpha \\ u_2 &= \phi_1 \beta \end{aligned}$$

<sup>2</sup>si la différence d'énergie entre les deux niveaux est suffisante, ce qui est presque toujours le cas des molécules organiques.

et se développe selon

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

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

$$\begin{aligned}\hat{S}_z |\alpha(1)\beta(1) - \beta(1)\alpha(2)\rangle &= (\hat{s}_{1z} + \hat{s}_{2z}) |\alpha(1)\beta(1) - \beta(1)\alpha(2)\rangle \\ &= \beta(2)\hat{s}_{1z} |\alpha(1)\rangle + \alpha(1)\hat{s}_{2z} |\beta(2)\rangle - \alpha(2)\hat{s}_{1z} |\beta(1)\rangle\end{aligned}$$

Soit en unités atomiques  $\hbar$  :

$$\begin{aligned}\frac{1}{2} |\alpha(1)\beta(2)\rangle - \frac{1}{2} |\alpha(1)\beta(2)\rangle + \frac{1}{2} |\beta(1)\alpha(2)\rangle - \frac{1}{2} |\alpha(1)\beta(2)\rangle &= 0 \\ S_z &= 0\end{aligned}$$

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

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

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

### *Etats excités*

Pour les configurations 1 et 2 on a respectivement :

$$\begin{aligned}u_1 &= \phi_1\alpha; & u_2 &= \phi_2\alpha \\ u_1 &= \phi_1\beta; & u_2 &= \phi_2\beta\end{aligned}$$

et on peut également exprimer les fonctions correspondantes  $\Psi_1$  et  $\Psi_2$  sous la forme d'un produit d'une fonction d'espace, cette fois antisymétrique, et d'une fonction de spin symétrique.

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

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

On montre qu'elles sont fonctions propres de  $\hat{S}_z$ , avec des valeurs propres +1 et -1 respectivement et de  $\hat{S}^2$ , avec la même valeur propre  $S(S+1) = 2$ , d'où  $S = 1$ . Elles appartiennent à un état triplet qui doit comporter un troisième état, de  $S_z = 0$ .

En revanche, la séparation spin-espace ne peut s'effectuer avec les configurations 3 et 4.

$$\begin{aligned}\Psi_3 &= \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_2(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{\sqrt{2}}{2} [\phi_1(1)\alpha(1)\phi_2(2)\beta(2) - \phi_1(2)\alpha(2)\phi_2(1)\beta(1)] \\ \Psi_4 &= \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\beta(1) & \phi_2(1)\alpha(1) \\ \phi_1(2)\beta(2) & \phi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{\sqrt{2}}{2} [\phi_1(1)\beta(1)\phi_2(2)\alpha(2) - \phi_1(2)\beta(2)\phi_2(1)\alpha(1)]\end{aligned}$$

Les fonctions  $\Psi_3$  et  $\Psi_4$  sont des fonctions propres de  $\hat{S}_z$  de valeur propre 0. Si on leur applique l'opérateur  $\hat{S}^2$  le calcul montre que :

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

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

$\psi_3$  et  $\psi_4$  ne représentent donc pas des états propres du spin. La valeur moyenne du spin est obtenue en multipliant par le bra  $\Psi_3$  :

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

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

$$|\bar{S}^2| = S(S+1) = 2$$

et  $S = 0$ , soit

$$|\bar{S}^2| = S(S+1) = 0$$

En revanche on constate immédiatement que les combinaisons

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

et

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

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

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

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

La première combinaison correspond au nombre de spin  $S = 1$ , la deuxième à  $S = 0$ . En l'absence de champ magnétique et de couplage spin orbite, les états de spin sont dégénérés. Il est donc possible de remplacer  $|\psi_2\rangle$  et  $|\psi_3\rangle$  par les combinaisons précédentes normalisées. On constate dans ce cas que les fonctions d'espace et de spin se séparent à nouveau.

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

et de même

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

Ces combinaisons sont les *fonctions adaptées au spin*.

Finalement

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

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

C'est un état *singulet*.

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

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

à laquelle est associée la même fonction de spin

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

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

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

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

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

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

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

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

## 2.6. Méthode CLOA

La partie d'espace  $\phi$  des spin-orbitales peut être prise a priori sous la forme d'une *combinaison linéaire d'orbitales atomiques*  $\chi$  dont l'ensemble constitue une base (normée, mais pas orthogonale). C'est le cas dans la quasi-totalité des programmes de chimie quantique.

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

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

Les diverses étapes de la construction des fonctions moléculaires dans les approximations orbitales-LCAO sont résumées dans la figure 4.

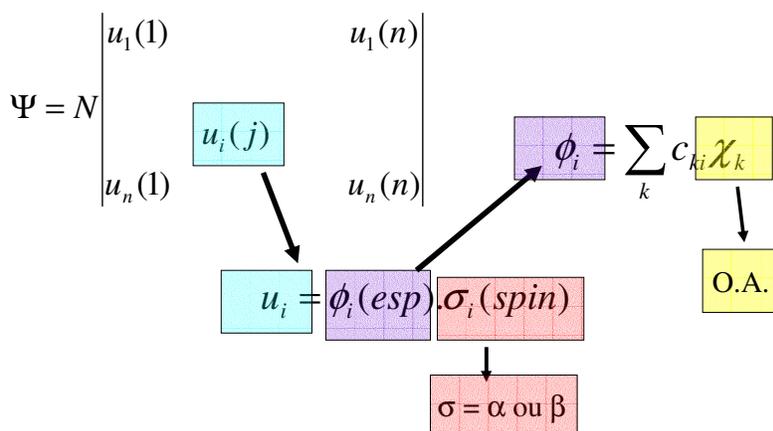


Fig. 4. Expression de la fonction d'onde  $\Psi$  de  $n$  électrons dans l'approximation orbitale-CLOA.

### 3. Outils mathématiques de détermination d'une solution approchée

On dispose principalement de deux outils mathématiques d'optimisation des solutions, selon qu'on part d'une solution approchée de l'hamiltonien exact ou d'une solution exacte d'un hamiltonien approché.

#### 3.1. Méthode des variations

Si une solution approchée  $\Psi$  de l'état fondamental d'un système dépend d'un paramètre ajustable  $\lambda$ , l'énergie moyenne correspondante  $E(\lambda)$  est d'autant plus proche de la valeur exacte  $E_0$  qu'elle sera plus faible. On cherchera donc  $\lambda$  qui minimise  $E(\lambda)$ , ce qui implique la *condition nécessaire (mais non suffisante)* :

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

La démonstration est donnée à titre documentaire.

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

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

Comme  $\Psi$  est normalisée, on peut écrire :

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

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

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

d'où

$$\begin{aligned}\left( \sum_i c_i \langle i | \right) \hat{H} - E_0 \left( \sum_j c_j |j\rangle \right) &= \sum_i c_i \langle i | \hat{H} | i \rangle - \langle i | E_0 | i \rangle \\ &= \sum_i c_i \langle i | E_i - E_0 | i \rangle \\ &= \sum_i c_i (E_i - E_0)\end{aligned}$$

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

### 3.2. Méthode des perturbations

Elle s'applique au contraire lorsqu'on dispose de solutions exactes  $|i\rangle$  (de valeurs propres  $E_i^0$ ) d'un hamiltonien  $\hat{H}_0$  alors que l'on recherche les solutions de  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{h}$ . Les valeurs propres  $E_i$  de  $\hat{H}$  s'obtiennent sous la forme d'un développement aux ordres successifs 1, 2 etc. :

$$E_i = E_i^0 + E_i^1 + E_i^2 + \dots$$

Avec

$$\begin{aligned}E_i^1 &= \langle i | \hat{h} | i \rangle \\ E_i^2 &= \sum_{j \neq i} \frac{|\langle i | \hat{h} | j \rangle|^2}{E_i^0 - E_j^0}\end{aligned}$$

## 4. Les données calculables

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

soit  $\Psi$  est une fonction propre de  $\hat{A}$ , et  $a$  est alors égale à la valeur propre correspondante,

soit  $\Psi$  n'est pas une fonction propre de  $\hat{A}$  et on peut calculer la valeur moyenne de  $a$  selon le postulat de la mécanique quantique :

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

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

### 4.1. Energie potentielle

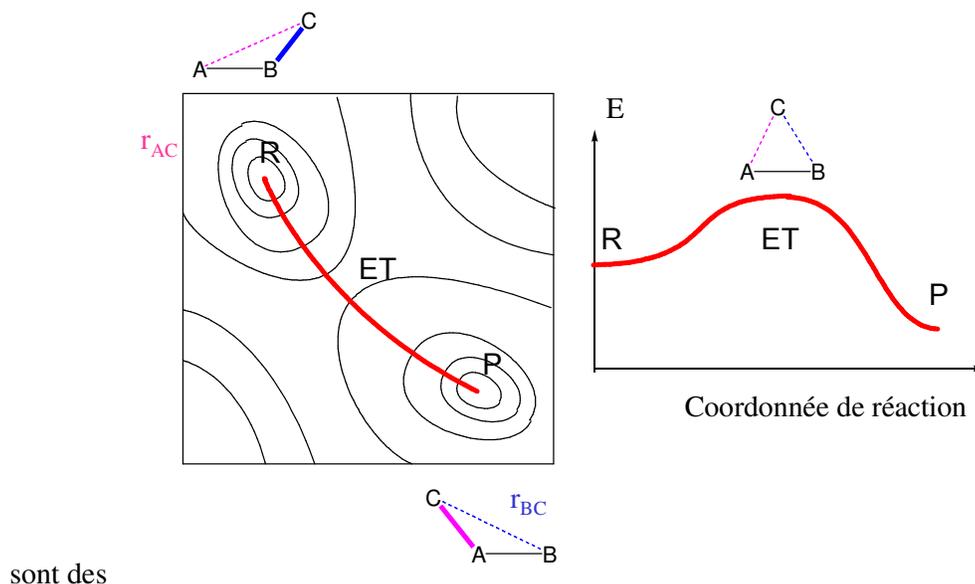
Pour une position donnée des noyaux, l'énergie est obtenue, pour ainsi dire « automatiquement », puisque cette grandeur constitue le critère d'optimisation de la fonction d'onde. Il s'agit de l'énergie potentielle, puisque, selon l'approximation de Born-Oppenheimer, les noyaux sont supposés immobiles.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

### 4.2. Optimisations de géométrie ; points stationnaires de l'énergie potentielle

#### *Exemple d'une réaction à deux paramètres géométriques*

La figure 4 illustre les notions de points stationnaires et de coordonnée de réaction, dans le cas d'une réaction de transposition ne faisant intervenir que deux paramètres géométriques  $r_{BC}$  et  $r_{AC}$  (la distance A-B est supposée constante). La surface d'énergie

potentielle est représentée par des courbes de niveau. Les points R (réactif) et P (produit)



sont des

Fig. 4. Coordonnée de réaction sur une surface d'énergie potentielle

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

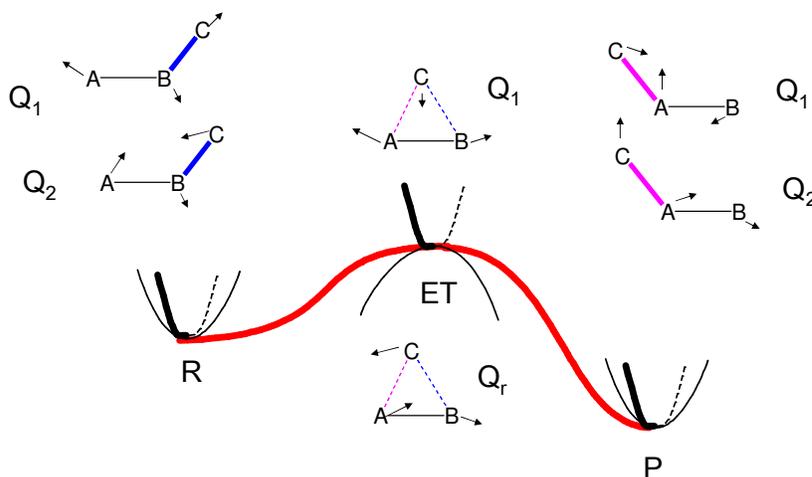


Fig. 5. Variations locales de l'énergie en R, P et ET en fonction des modes de déformation

### *Géométrie d'équilibre, point stationnaire d'ordre 0*

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

$$\frac{\partial E}{\partial q_i} = 0 \quad \text{en tant qu'extremum (ou point stationnaire)}$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} > 0 \quad \text{en tant que minimum}$$

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

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

La deuxième condition devient

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

La fréquence de vibration associée à cette coordonnée normale étant :

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

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

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

### *Etat de transition, point stationnaire d'ordre 1*

Un état de transition représente sur la surface d'énergie potentielle un « col » ou « point-selle » qui est un maximum le long de la coordonnée de réaction connectant deux entités chimiques, c'est-à-dire deux points stationnaires d'ordre 0. C'est aussi un point stationnaire qui est un *maximum* pour la seule déformation  $Q_r$  correspondant au franchissement du col et un *minimum* pour toutes les autres. Ces conditions s'écrivent, dans le système des coordonnées normales :

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

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

La dernière condition implique que l'une des fréquences de vibration est imaginaire alors que les  $3N - 7$  autres sont réelles. Un état de transition est un point stationnaire d'ordre 1. Si les programmes ont des algorithmes d'optimisation de la géométrie d'états de transition, celle-ci est souvent plus délicate, et il est indispensable de contrôler la nature du point stationnaire obtenu par le calcul des fréquences.

On définit de même des points stationnaires d'ordres 2, 3 etc. comme présentant respectivement 2, 3 etc. fréquences imaginaires.

### **4.3. Grandeurs thermodynamiques et cinétiques**

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

On sait que l'énergie de vibration d'un mode normal  $i$  de fréquence  $\nu_i$  est :

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

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

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

ajoutée à l'énergie potentielle fournit l'énergie interne  $U$  à zéro K. En revanche, les énergies de rotation et de translation sont nulles à cette température. Pour une réaction

chimique, on calcule  $\Delta_r U$  par différence des énergies des produits et des réactifs corrigées de l'énergie de zéro.

### Corrections de température

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

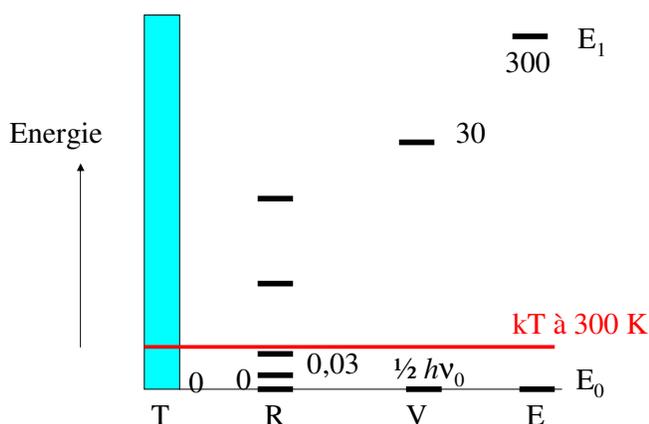


Fig. 6. Ordre de grandeurs des diverses formes d'énergies moléculaires : T, translation ; R rotation : l'état rotationnel fondamental est d'énergie nulle et le premier niveau excité est de l'ordre de 0,03 kJ/mol ; V vibration : le niveau fondamental est d'énergie non nulle et le premier niveau excité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

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

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

Les mêmes calculs sur les états de transition donnent accès à des données cinétiques. Cependant, ils supposent une idéalisation du processus réactionnel dans lequel toutes les molécules réagissant suivraient exactement le même chemin en passant par des états de transition de géométrie rigoureusement identique, de sorte que l'on ne peut ainsi déterminer des constantes de vitesse de bonne qualité. Ceci requiert des calculs de

*dynamique*, existant dans certains programmes (comme *Gaussian 03*), mais beaucoup plus coûteux en temps de calcul.

#### **4.4. Données spectroscopiques**

Outre les fréquences de vibration déjà évoquées, on peut, grâce aux interactions de configurations, calculer l'énergie des états excités et donc les énergies de transitions électroniques (absorption ou émission).

Des méthodes de calcul des constantes d'écran magnétique donnent les déplacements chimiques de RMN. Le calcul des constantes de couplages est disponible dans les versions les plus récentes.

#### **4.5. Structure électronique, indices de réactivité**

La fonction d'onde donne la densité électronique en tout point. On peut en tracer les surfaces d'isodensité, calculer le moment dipolaire et les charges atomiques, bien que ces dernières, n'étant pas des observables, nécessitent une partition plus ou moins arbitraire des électrons entre les divers noyaux.

Les orbitales moléculaires sont données, des logiciels permettant d'en représenter les isodensités. On dispose ainsi d'index de réactivité, en particulier grâce à l'énergie et à la structure des orbitales frontalières (HO et BV).

#### **4.6. Systèmes chimiques calculables**

Les programmes de chimie quantique ont été longtemps limités à des atomes en nombre fini (molécules ou ensemble de molécules), donc décrivant implicitement des systèmes isolés, dans le vide. La présence du solvant peut être simulée par un continuum d'une constante diélectrique différente de celle du vide, ou en disposant un certain nombre de molécules de ce solvant autour du soluté. Pour les systèmes moléculaires, citons les programmes GAUSSIAN, GAMESS, HONDO, MOLPRO. La suite de ce cours sera accompagnée d'une initiation à l'utilisation de GAUSSIAN dans ses versions 98 ou 03.

Il existe aussi plusieurs programmes permettant de traiter des systèmes infinis (périodiques) tels que CRYSTAL et VASP. Le logiciel MOLDEN, téléchargeable gratuitement en versions LINUX ou WINDOWS lit les fichiers de résultats de Gaussian et permet de visualiser la géométrie des molécules et leur optimisation, les fréquences de vibration, les isodensités des orbitales moléculaires, entre autres.