

# Chapitre V

## Limites de la méthode HF-SCF

### 1. Energie absolue et « limite Hartree-Fock »

Lors des calculs précédents nous ne sommes intéressés qu'à des différences d'énergie de systèmes isomères. Si nous désirons calculer l'énergie de liaison de H<sub>2</sub>, par exemple, nous devons comparer l'énergie de 2H à celle de H<sub>2</sub>. Il se trouve que l'énergie de H est connue exactement (-0.5 ua). Le calcul de H<sub>2</sub> pour une distance de 0.74 Å fournit les résultats suivants (ua), selon la base (dimension entre parenthèses) utilisée :

STO-3G	(2)	-1.1168	(H : -0.466)
6-31G**	(10)	-1.13130	(H : -0.498)
cc-pvTZ	(28)	-1.13297	(H : -0.4998)
cc-pvQZ	(60)	-1.13347	
cc-pv5Z	(110)	-1.13361	
cc-pv6Z	(182)	-1.13363	

On atteint manifestement une limite, qui a pu par extrapolation être évaluée à -1.134 ua. (On remarque que pour H on tend rapidement vers la valeur exacte -0.5 ua.) Déterminons la valeur exacte E(H<sub>2</sub>) de cette valeur, compte tenu de la valeur expérimentale de l'énergie de liaison de H<sub>2</sub>, D<sub>0</sub> = 436 kJmol<sup>-1</sup> et de sa fréquence de vibration  $\nu = 4395 \text{ cm}^{-1}$  (cf. Fig. 1).

$$E(\text{H}_2) = 2E(\text{H}) - D_0 - 1/2 h\nu$$

Soit en ua

$$E(\text{H}_2) = -0.1662 - 1. - 0.010 = -1.1762$$

La valeur asymptotique de -1.134, « limite Hartree-Fock » est donc trop grande de 0.0422 ua, ce qui donnerait une énergie de liaison de H<sub>2</sub> trop faible de 111 kJ.mol<sup>-1</sup>.

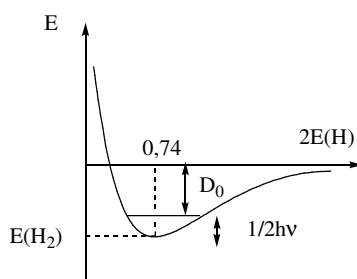


Fig. 1 Energie de liaison et énergie potentielle

Certains calculs SCF sont encore plus aberrants. Ainsi,  $F_2$  avec une base 6-31G\*\* donne une longueur de liaison optimisée raisonnable de 1.345 Å (exp : 1.418 Å). Mais si on compare l'énergie de  $F_2$  (-198.6778) à celle de  $2F$  (-198.7299) on trouve pour  $F_2$  une énergie de liaison *négative* de -0.052 ua, soit  $-137 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (non corrigée de l'énergie vibrationnelle). Il paraît par ailleurs paradoxal qu'un minimum d'énergie potentielle soit trouvé à 1.345 Å, alors que l'énergie de  $2F$  à l'infini soit inférieure. Ceci s'interprétera après les considérations du § suivant.

## 2. Energie asymptotique lors de la rupture d'une liaison

### 2.1. Le problème RHF

---

Summary of Optimized Potential Surface Scan

		1	2	3	4	5
EIGENVALUES	--	-.67710	-.68703	-.69814	-.71055	-.72439
hh		2.74000	2.64000	2.54000	2.44000	2.34000
		6	7	8	9	10
EIGENVALUES	--	-.73978	-.75685	-.77572	-.79648	-.81920
hh		2.24000	2.14000	2.04000	1.94000	1.84000
		11	12	13	14	15
EIGENVALUES	--	-.84391	-.87055	-.89902	-.92909	-.96037
hh		1.74000	1.64000	1.54000	1.44000	1.34000
		16	17	18	19	20
EIGENVALUES	--	-.99232	-1.02411	-1.05461	-1.08220	-1.10438
hh		1.24000	1.14000	1.04000	.94000	.84000
		21	22	23	24	25
EIGENVALUES	--	-1.11676	-1.11130	-1.07310	-.97343	-.74908
hh		.74000	.64000	.54000	.44000	.34000
		26				
EIGENVALUES	--	-.22922				
hh		.24000				

---

Le tableau ci-dessus donne le calcul au niveau RHF/STO3G de l'énergie de H<sub>2</sub> en fonction de la distance internucléaire hh de 2.74 à 0.24 Å.

On s'attendrait à ce que l'énergie tende, pour les grandes distances vers la somme des énergies de H, soit (cf. §1)  $-2 \times 0.466 = -0.932$  ua. Or on constate que l'énergie est *supérieure* à cette valeur à partir d'une distance située entre 1.34 et 1.44 Å. Pour comprendre l'origine de cet artefact, examinons le fichier de sortie pour une distance de 10 Å.

```

Entering Gaussian System, Link 0=/usr/local/g98b/g98b

*****
Gaussian 98:  IBM-RS6000-G98RevA.7 11-Apr-1999
              31-Aug-2001
*****
-----
# RHF/STO-3G test,pop=regular
-----
*** H--H ***
-----
Symbolic Z-matrix:
Charge =  0 Multiplicity = 1
H
H              1      10.
-----
              Z-MATRIX (ANGSTROMS AND DEGREES)
CD Cent Atom  N1      Length/X      N2      Alpha/Y      N3      Beta/Z      J
-----
  1   1   H
  2   2   H      1  10.000000( 1)
-----
              Z-Matrix orientation:
-----
Center      Atomic      Atomic      Coordinates (Angstroms)
Number      Number      Type          X          Y          Z
-----
  1          1          0          .000000    .000000    .000000
  2          1          0          .000000    .000000   10.000000
-----
Stoichiometry   H2
Framework group D*H[C*(H.H)]
Deg. of freedom   1
Full point group          D*H      NOp   8
Largest Abelian subgroup D2H      NOp   8
Largest concise Abelian subgroup C2      NOp   2
              Standard orientation:
-----
Center      Atomic      Atomic      Coordinates (Angstroms)
Number      Number      Type          X          Y          Z
-----
  1          1          0          .000000    .000000    5.000000
  2          1          0          .000000    .000000   -5.000000
-----
Rotational constants (GHZ):          .0000000    10.0291033    10.0291033
Isotopes: H-1,H-1

```

Standard basis: STO-3G (5D, 7F)  
 2 basis functions            6 primitive gaussians  
 1 alpha electrons            1 beta electrons  
 nuclear repulsion energy            .0529177249 Hartrees.  
 Projected INDO Guess.  
 Initial guess orbital symmetries:  
   Occupied (SGG)  
   Virtual (SGU)  
 SCF Done: E(RHF) = -.572319591122    A.U. after 2 cycles  
           Convgt = .0000D+00            -V/T = 1.3765  
           S\*\*2 = .0000

\*\*\*\*\*

Population analysis using the SCF density.

\*\*\*\*\*

Orbital Symmetries:  
   Occupied (SGG)  
   Virtual (SGU)  
 The electronic state is 1-SGG.  
 Alpha occ. eigenvalues -- -.10574  
 Alpha virt. eigenvalues -- -.05282  
 Molecular Orbital Coefficients

		1	2
		(SGG)--O	(SGU)--V
EIGENVALUES --		-.10574	-.05282
1 1 H 1S		.70711	.70711
2 2 H 1S		.70711	-.70711

DENSITY MATRIX.

		1	2
1 1 H 1S		1.00000	
2 2 H 1S		1.00000	1.00000

Full Mulliken population analysis:

		1	2
1 1 H 1S		1.00000	
2 2 H 1S		.00000	1.00000

Gross orbital populations:

		1	2
1 1 H 1S		1.00000	
2 2 H 1S		1.00000	

Condensed to atoms (all electrons):

		1	2
1 H	1.000000	.000000	
2 H	.000000	1.000000	

Total atomic charges:

		1
1 H	.000000	
2 H	.000000	

Sum of Mulliken charges= .00000  
 Atomic charges with hydrogens summed into heavy atoms:

		1
1 H	.000000	
2 H	.000000	

Sum of Mulliken charges= .00000

L'énergie calculée est celle de deux électrons dans l'OM n°1, dont l'expression est, par raison de symétrie (cf. II.1.2) et puisque à cette distance le recouvrement est nul :

$$\sigma = 0.707(\chi_1 + \chi_2) = \frac{\sqrt{2}}{2}(\chi_1 + \chi_2)$$

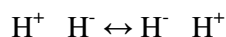
La partie d'espace de la fonction antisymétrisée (singulet) des deux électrons est :

$$\begin{aligned} \sigma(1)\sigma(2) &= \frac{1}{2}(\chi_1(1) + \chi_2(1))(\chi_1(2) + \chi_2(2)) \\ &= \frac{1}{2}[\chi_1(1)\chi_1(2) + \chi_2(1)\chi_1(2) + \chi_1(1)\chi_2(2) + \chi_2(1)\chi_2(2)] \\ &= \frac{1}{2}[\chi_2(1)\chi_1(2) + \chi_1(1)\chi_2(2)] + \frac{1}{2}[\chi_1(1)\chi_1(2) + \chi_2(1)\chi_2(2)] \\ &= \frac{1}{2}(\Psi_{cov} + \Psi_{ion}) \end{aligned}$$

L'état fondamental de H + H à l'infini correspond évidemment aux atomes neutres dans leur état fondamental : un électron doit occuper l'une des OA tandis que le deuxième occupe l'autre, avec une énergie totale égale à 2 fois celle d'un H, soit -1 au (valeur exacte) et ici (niveau STO-3G) -0.932. Or la fonction d'onde RHF est constituée d'un mélange

- de termes dits « covalents » ou « biradicaux »  $\Psi_{cov}$  (1<sup>er</sup> crochet), où chaque électron occupe une OA différente ce qui correspond à la fonction attendue ;

- de termes « ioniques »  $\Psi_{ion}$  (2<sup>ème</sup> crochet), où les deux électrons sont dans la même OA, que l'on peut représenter par les formes mésomères



L'énergie correspondante est la moyenne de l'énergie des deux états « biradicalaire » et « ionique », comme on peut le vérifier. En effet, l'état ionique a pour énergie la somme de celle de  $H^+$ , 0 ua, et de celle de  $H^-$  isolé qui est, au même niveau de calcul, -0.159 ua. Cette moyenne vaut donc  $\frac{1}{2}(-0.932 - 0.159) = -0.546$  ua. Elle diffère un peu de celle (-0.572) donnée dans le fichier ci-dessus car même à 10 Å, il subsiste une interaction, comme l'indique la valeur non nulle de la répulsion nucléaire, 0.0529 ua. Pour H...H à 50 Å, on trouve -0.551 ua, très proche de la valeur attendue.

L'état ionique  $H^+ + H^-$  est un état excité de haute énergie pour lequel il faut avoir fourni au système l'énergie d'ionisation de H (13.6 eV) tandis qu'il perd l'affinité électronique de H (0.747 eV), donc au total 12.85 eV = 0.472 ua au-dessus de l'état fondamental, soit une énergie absolue

$$-1 + 0.474 = -0.526 \text{ ua.}$$

L'énergie exacte correspondante à cette fonction est la moyenne de l'état fondamental et de l'état ionique soit -0.763 ua. La différence avec la valeur calculée précédemment provient de la médiocrité du niveau de calcul, surtout pour H.

D'un autre point de vue, on peut dire que la fonction d'onde exacte ne devrait pratiquement pas donner pas d'énergie de répulsion électronique, les deux électrons se trouvant en moyenne à une distance de 10 Å, alors que l'énergie RHF, développée à partir de

$$\langle \sigma(1)\sigma(2) | \hat{H} | \sigma(1)\sigma(2) \rangle$$

contient des termes énergétiques importants de la forme

$$J_{11} = \langle \chi_1(1)\chi_1(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_1(1)\chi_1(2) \rangle$$

On peut expliquer maintenant l'existence d'un minimum d'énergie potentielle RHF pour  $F_2$ , malgré son énergie de liaison négative. Si l'énergie de  $F_2$  à l'équilibre est trouvée beaucoup trop haute, l'énergie asymptotique de  $F...F$  l'est encore plus, comme schématisé sur la Fig. 2.

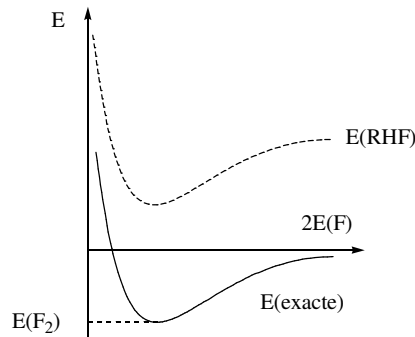


Fig. 2. Positions relatives des courbes de dissociation exacte et RHF de  $F_2$ .

## 2.2. La solution UHF et ses inconvénients

Une bonne solution pour  $H_2$  à une distance infinie serait l'un des deux jeux de spin-orbitales suivantes

$$(1) \quad \begin{aligned} \phi_1 &= \chi_1 \alpha \\ \phi_2 &= \chi_2 \beta \end{aligned} \quad \text{ou} \quad (2) \quad \begin{aligned} \phi_1 &= \chi_2 \alpha \\ \phi_2 &= \chi_1 \beta \end{aligned}$$

Ceci suppose des fonctions d'espace différentes pour l'électron  $\alpha$  et l'électron  $\beta$ : ce sont des fonctions UHF. Un calcul UHF devrait donc donner l'énergie exacte. Ce calcul est effectué

grâce au mot-clé *uhf*; pour la suite de la discussion, l'impression des fonctions d'essai est demandée par *guess=print* :

```

*****
Gaussian 98:  IBM-RS6000-G98RevA.7 11-Apr-1999
              6-Aug-2004
*****
-----
# STO-3G uhf,guess=print ,pop=regular test,
-----
*** H2 ***
-----
Symbolic Z-matrix:
Charge =  0 Multiplicity = 1
h
h
              1      10.
-----
              Z-MATRIX (ANGSTROMS AND DEGREES)
CD Cent Atom  N1      Length/X      N2      Alpha/Y      N3      Beta/Z      J
-----
  1   1   H
  2   2   H      1  10.000000( 1)
-----
              Z-Matrix orientation:
.....

Standard basis: STO-3G (5D, 7F)
  2 basis functions      6 primitive gaussians
  1 alpha electrons     1 beta electrons
  nuclear repulsion energy      .0529177249 Hartrees.
Initial guess orbital symmetries:
  Alpha Orbitals:
    Occupied  (SGG)
    Virtual   (SGU)
  Beta Orbitals:
    Occupied  (SGG)
    Virtual   (SGU)
Real Alpha MO Coefficients:
      1      2
  1  .707107D+00  .707107D+00
  2  .707107D+00 -.707107D+00
Real Beta MO Coefficients:
      1      2
  1  .707107D+00  .707107D+00
  2  .707107D+00 -.707107D+00
<S**2> of initial guess= .0000

SCF Done:  E(UHF) = -.572319591122      A.U. after      2 cycles
              Convg = .0000D+00      -V/T =  1.3765
              S**2 = .0000
Annihilation of the first spin contaminant:
S**2 before annihilation      .0000,      after      .0000

```

```

*****
Population analysis using the SCF density.
*****

Orbital Symmetries:
Alpha Orbitals:
  Occupied (SGG)
  Virtual (SGU)
Beta Orbitals:
  Occupied (SGG)
  Virtual (SGU)
The electronic state is 1-SGG.
Alpha occ. eigenvalues -- -.10574
Alpha virt. eigenvalues -- -.05282
Beta occ. eigenvalues -- -.10574
Beta virt. eigenvalues -- -.05282
Alpha Molecular Orbital Coefficients
      1      2
      (SGG)--O (SGU)--V
EIGENVALUES -- -.10574 -.05282
1 1  H 1S      .70711  .70711
2 2  H 1S      .70711 -.70711
Beta Molecular Orbital Coefficients.
      1      2
      (SGG)--O (SGU)--V
EIGENVALUES -- -.10574 -.05282
1 1  H 1S      .70711  .70711
2 2  H 1S      .70711 -.70711
00
.....

```

On constate – non sans déception – que l'énergie est *exactement la même que lors du calcul RHF*. On obtient d'ailleurs les mêmes OM,  $\sigma_g$  et  $\sigma_u$  avec la même occupation : un électron  $\alpha$  et un électron  $\beta$  dans  $\sigma_g$ .

En effet, l'expression la plus générale des spin-orbitales occupées d'un tel système est

$$\begin{aligned}\phi_1 &= (c_1\chi_1 + c_2\chi_2)\alpha \\ \phi_2 &= (c'_1\chi_1 + c'_2\chi_2)\beta\end{aligned}$$

La solution exacte attendue est l'une des suivantes :

UHF (1)

$$\begin{aligned}c_1 &= 1 ; c_2 = 0 \\ c'_1 &= 0 ; c'_2 = 1\end{aligned}$$

UHF (2)

$$\begin{aligned}c_1 &= 0 ; c_2 = 1 \\ c'_1 &= 1 ; c'_2 = 0\end{aligned}$$



Entre ces deux solutions exactes (minimums d'énergie UHF en fonction des  $c_i$ ), existe la fonction symétrique « intermédiaire » identique à la fonction RHF

$$c_1 = c_2 = 2^{-1/2}$$

$$c'_1 = c'_2 = 2^{-1/2}$$

qui est un *maximum* d'énergie (Fig. 3). Les fonctions d'essai qu'on peut lire dans l'*initial guess* sont déterminées par la symétrie, et sont précisément celles-ci. Or le calcul SCF recherche un *extremum* de l'énergie et converge donc sur ce *maximum*.

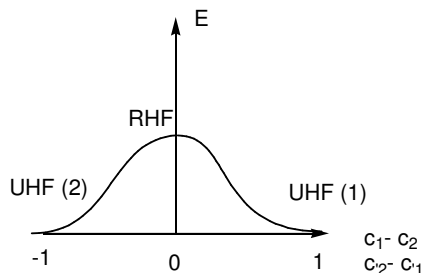


Fig. 3. Energies asymptotiques UHF et RHF

Pour obtenir le minimum d'énergie, il faut des vecteurs d'essai rompant cette symétrie initiale (*symmetry breaking*). Le mot-clé *guess=mix* effectue cette rupture en remplaçant les vecteurs d'essai précédents par leurs combinaisons  $\phi_1 \pm \phi_2$  (dans le cas général  $HO \pm BV$ ), ce que l'on peut constater dans le listing suivant.

```

Entering Gaussian System, Link 0=/usr/local/g98/g98

*****
Gaussian 98:  IBM-RS6000-G98RevA.7 11-Apr-1999
              6-Aug-2004
*****

-----
# STO-3G uhf,guess=mix pop=regular test, guess=print
-----

*** H2 ***
-----
Symbolic Z-matrix:
Charge =  0 Multiplicity = 1
h
h          1    10.
-----

              Z-MATRIX (ANGSTROMS AND DEGREES)
CD Cent Atom  N1      Length/X      N2      Alpha/Y      N3      Beta/Z      J
-----
  1   1   H
  2   2   H      1  10.000000( 1)
-----

              Z-Matrix orientation:

```

```

-----
Center      Atomic      Atomic      Coordinates (Angstroms)
Number      Number      Type        X           Y           Z
-----
   1         1         0         .000000     .000000     .000000
   2         1         0         .000000     .000000    10.000000
-----

Stoichiometry      H2
Framework group    D*H[C*(H.H)]
Deg. of freedom    1
Full point group   D*H      NOp    8
Largest Abelian subgroup D2H     NOp    8
Largest concise Abelian subgroup C2       NOp    2
Standard orientation:
-----

Center      Atomic      Atomic      Coordinates (Angstroms)
Number      Number      Type        X           Y           Z
-----
   1         1         0         .000000     .000000     5.000000
   2         1         0         .000000     .000000    -5.000000
-----

Rotational constants (GHZ):      .0000000    10.0291033    10.0291033
Isotopes: H-1,H-1
Standard basis: STO-3G (5D, 7F)
Two-electron integral symmetry is turned on.
   2 basis functions           6 primitive gaussians
   1 alpha electrons           1 beta electrons
   nuclear repulsion energy           .0529177249 Hartrees.
Projected INDO Guess.
Initial guess orbital symmetries:
  Alpha Orbitals:
    Occupied (?A)
    Virtual  (?A)
  Beta Orbitals:
    Occupied (?A)
    Virtual  (?A)
Real Alpha MO Coefficients:
   1         2
   1 .100000D+01 .000000D+00
   2 .000000D+00 -.100000D+01
Real Beta MO Coefficients:
   1         2
   1 .000000D+00 .100000D+01
   2 .100000D+01 .000000D+00
<S**2> of initial guess= 1.0000

SCF Done:  E(UHF) =  -.933163700769      A.U. after      2 cycles
            Convg  =   .1432D-07          -V/T =  1.6139
            S**2   =   1.0000

Annihilation of the first spin contaminant:
S**2 before annihilation  1.0000,  after      .0000

*****

Population analysis using the SCF density.

*****

Orbital Symmetries:
  Alpha Orbitals:
    Occupied (?A)

```

```

Virtual      (?A)
Beta Orbitals:
  Occupied  (?A)
  Virtual   (?A)
Unable to determine electronic state: partially filled degenerate
orbitals.
Alpha occ. eigenvalues --   -.46658
Alpha virt. eigenvalues --   .30802
Beta  occ. eigenvalues --   -.46658
Beta  virt. eigenvalues --   .30802

```

#### Alpha Molecular Orbital Coefficients

```

              1      2
              O      V
EIGENVALUES --   -.46658   .30802
1 1  H  1S      1.00000   .00000
2 2  H  1S      .00000   1.00000

```

#### Beta Molecular Orbital Coefficients.

```

              1      2
              O      V
EIGENVALUES --   -.46658   .30802
1 1  H  1S      .00000   1.00000
2 2  H  1S      1.00000   .00000

```

.....

Les fonctions d'essai sont ici  $\chi_1\alpha$  et  $\chi_2\beta$ . L'énergie, -0.933 ua est bien la somme de celle de 2 H à ce niveau de calcul. On obtient donc ainsi une énergie asymptotique correcte. L'inconvénient est que cette fonction n'est plus une fonction propre du spin, ce que nous avons discuté au §I.2.5., et ce que l'on peut vérifier par la valeur de  $S(S+1) = 1$  donnée dans ce fichier. Ce ne peut être considéré comme une solution satisfaisante.

### 2.3. Les fonctions d'onde exactes des états singulet et triplet de H + H à l'infini : problème des biradicaux

Les fonctions d'onde de l'état fondamental de H + H à l'infini s'obtiennent en construisant les « fonctions adaptées au spin », combinaisons des ensembles (1) et (2), de manière analogue à ce qui a été effectué avec les fonctions  $\Psi_3$  et  $\Psi_4$  du I.2.5, soit

$$\Psi_s = \frac{\sqrt{2}}{2} [\chi_1(1)\chi_2(2) + \chi_1(2)\chi_2(1)] \frac{\sqrt{2}}{2} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

$$\Psi_T = \frac{\sqrt{2}}{2} [\chi_1(1)\chi_2(2) - \chi_1(2)\chi_2(1)] \frac{\sqrt{2}}{2} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$$

Si la fonction  $\Psi_S$ , nous l'avons vu, ne peut être obtenue par un calcul, RHF ou UHF, qui comporte un seul déterminant, en revanche, la fonction triplet correcte est obtenue. En effet elle correspond à la configuration  $\sigma^1 \sigma^{*1}$ , soit la fonction d'espace antisymétrique

$$\frac{\sqrt{2}}{2} [\sigma(1)\sigma^*(2) - \sigma^*(1)\sigma(2)]$$

Avec

$$\sigma = \frac{\sqrt{2}}{2} (\chi_1 + \chi_2)$$

$$\sigma^* = \frac{\sqrt{2}}{2} (\chi_1 - \chi_2)$$

Le développement, fastidieux mais sans difficulté, donne la partie d'espace de  $\Psi_T$ . Comme, à l'infini, les fonctions  $\Psi_S$  et  $\Psi_T$  ont la même énergie, il est possible de connaître l'énergie asymptotique du singulet en calculant celle du triplet. Mais attention, ceci ne vaut, en toute rigueur, que pour une distance infinie. Le fichier ci-dessous est obtenu avec une distance de 10 Å en indiquant la multiplicité 3 dans le fichier de données. Le calcul est UHF par défaut.

```
-----
# uhf, test, pop=regular
-----
*** H2 ***
-----
Symbolic Z-matrix:
Charge = 0 Multiplicity = 3
h
h          1      10.
-----
              Z-MATRIX (ANGSTROMS AND DEGREES)
CD Cent Atom  N1      Length/X      N2      Alpha/Y      N3      Beta/Z      J
-----
  1   1   H
  2   2   H      1  10.000000( 1)
-----
.....
.....

Standard basis: STO-3G (5D, 7F)
  2 basis functions      6 primitive gaussians
  2 alpha electrons     0 beta electrons
  nuclear repulsion energy      .0529177249 Hartrees.
Projected INDO Guess.
Initial guess orbital symmetries:
  Alpha Orbitals:
    Occupied (SGG) (SGU)
  Beta Orbitals:
    Virtual (SGG) (SGU)
<S**2> of initial guess= 2.0000
```

```

SCF Done: E(UHF) = -.933163700769 A.U. after 2 cycles
          Convg = .0000D+00 -V/T = 1.6139
          S**2 = 2.0000
Annihilation of the first spin contaminant:
S**2 before annihilation 2.0000, after 2.0000

```

\*\*\*\*\*

Population analysis using the SCF density.

\*\*\*\*\*

Orbital Symmetries:

Alpha Orbitals:

Occupied (SGG) (SGU)

Beta Orbitals:

Virtual (SGG) (SGU)

The electronic state is 3-SGU.

Alpha occ. eigenvalues -- -.46658 -.46658

Beta virt. eigenvalues -- .30802 .30802

Alpha Molecular Orbital Coefficients

			1	2
			(SGG)--O	(SGU)--O
EIGENVALUES	--		-.46658	-.46658
1	1	H 1S	.70711	.70711
2	2	H 1S	.70711	-.70711

Beta Molecular Orbital Coefficients.

			1	2
			(SGG)--V	(SGU)--V
EIGENVALUES	--		.30802	.30802
1	1	H 1S	.70711	.70711
2	2	H 1S	.70711	-.70711

Atom		a.u.	MegaHertz	Gauss	10(-4) cm-1
1	H	.39469	882.11119	314.75929	294.24062
2	H	.39469	882.11119	314.75929	294.24062

Electronic spatial extent (au): <R\*\*2>= 182.4504

Charge= .0000 electrons

Dipole moment (Debye):

X= .0000 Y= .0000 Z= .0000 Tot= .0000

.....

On pourra vérifier que l'énergie est bien la somme des énergies de deux atomes H, que l'on obtient une fonction propre triplet du spin ( $S^*2 = 2$ ) et la nature des deux OM occupées.

Outre les états fondamentaux dégénérés  $\Psi_S$  et  $\Psi_T$ , les états excités de ce système sont, en base minimale<sup>1</sup>, deux états « ioniques » représentant des paires d'ions (ou encore *zwitterioniques*) dans lesquels les deux électrons occupent la même orbitale atomiques :

$$\Psi_{z_1} = \frac{\sqrt{2}}{2} [\chi_1(1)\chi_2(1) + \chi_1(2)\chi_2(2)] \frac{\sqrt{2}}{2} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

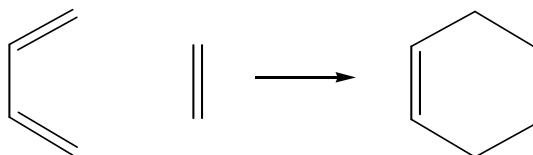
$$\Psi_{z_2} = \frac{\sqrt{2}}{2} [\chi_1(1)\chi_2(1) - \chi_1(2)\chi_2(2)] \frac{\sqrt{2}}{2} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

Les fonctions d'espace sont symétriques par échange des coordonnées 1 et 2 : ce sont des états singulets.

Le problème que nous venons de discuter se pose à chaque fois que dans une fonction singulet deux électrons doivent se placer dans deux orbitales dégénérées ou quasi-dégénérées. C'est le cas de tous les biradicaux, et il sera bon de se rappeler qu'un calcul RHF conduit à une énergie aberrante, alors que le même calcul donne une énergie et un spin corrects pour le triplet, qui constitue généralement l'état fondamental d'un tel système. Ce sont malheureusement les biradicaux singulets qui interviennent le plus souvent dans les mécanismes réactionnels.

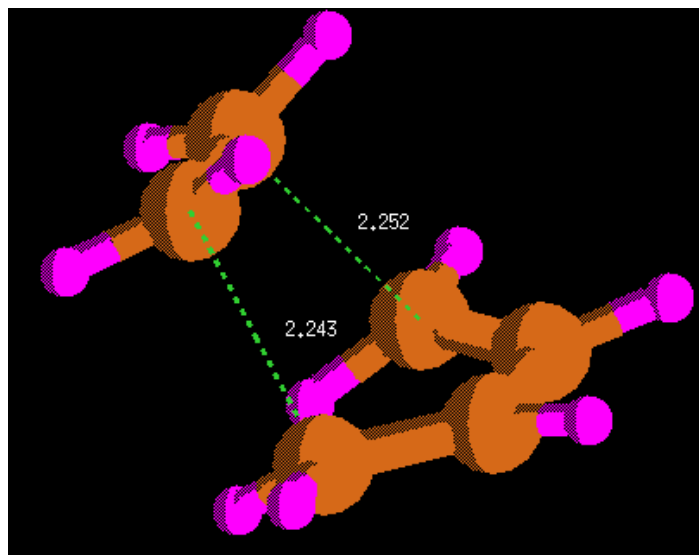
## Conclusion

Avec une bonne base, les calculs SCF sont satisfaisants lorsqu'on ne recherche que des différences d'énergie entre des systèmes de structures comparables, en particulier comportant le même nombre de liaisons (systèmes isodesmiques). Cependant, l'énergie absolue est toujours entachée d'une certaine erreur. Surtout, la fonction HF est gravement erronée lorsque le système présente des ruptures de liaisons ou des biradicaux singulets. Pour les états de transition qui comportent en général des liaisons à moitié rompues, les résultats HF sont donc très médiocres. La réaction de Diels-Alder illustre bien ces caractères :



<sup>1</sup> Il existe en réalité des états excités d'énergie inférieure aux états ioniques, de la forme  $H^* + H$ .

La différence d'énergie entre le produit (cyclohexène) et les réactifs (éthylène plus butadiène) donne un ordre de grandeur acceptable de -30 kcal/mol avec une base 6-311+G\*\*, pour une valeur expérimentale de 38. En revanche, l'énergie d'activation est largement surestimée : 51 kcal/mol pour 27 expérimentalement. En effet l'état de transition comporte deux liaisons partiellement rompues comme l'indique sa structure fig. 4.



*Fig.4 Etat de transition de la réaction de Diels-Alder*