

Chapitre VII

Généralisation de la méthode des OM aux systèmes polyélectroniques

Le modèle Hartree-Fock

Le modèle Hartree-Fock (HF), est basé sur le principe des variations et permet de déterminer les orbitales et les énergies associées d'un atome ou d'une molécule, en tenant compte de manière moyenne des interactions électrostatiques entre les électrons. Les méthodes numériques qui en découlent sont couramment utilisées en laboratoire dans les programmes de modélisation quantique. Ce modèle est ainsi au "cœur" des techniques de la chimie quantique moderne.

I. Principe du modèle Hartree-Fock

I.1. Fonction d'onde

Le modèle Hartree-Fock consiste à déterminer la meilleure fonction d'onde Ψ décrivant l'état fondamental d'une molécule sous la forme d'un déterminant de Slater unique. Pour un système comportant $2N$ électrons, on a :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2N)!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_{2N}(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_{2N}(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(2N) & \phi_2(2N) & \dots & \phi_{2N}(2N) \end{vmatrix}$$

où les fonctions $\phi_i(\nu)$ sont les spin-orbitales, formées par le produit d'une fonction orbitale $\varphi_i(x_\nu, y_\nu, z_\nu)$ des coordonnées d'espace de l'électron ν et d'une fonction $\Theta(\sigma_\nu)$ de la coordonnée de spin de l'électron ν (cette dernière ne pouvant prendre que deux valeurs, $\Theta(\sigma_\nu) = \alpha$ ou β). Dans ce modèle, les orbitales sont orthogonales.

I.2. Le modèle restricted Hartree-Fock

D'après le principe des variations, la meilleure fonction Ψ est celle qui rend minimale l'expression de l'énergie électronique :

$$E = \int_{\text{espace}} \Psi \hat{H} \Psi d\nu$$

où l'intégration porte sur toutes les coordonnées des électrons.

Pour une configuration à couches complètes, les $2N$ électrons de la molécule peuplent les N orbitales orthonormées de plus basse énergie, avec appariement des spins sur chaque orbitale. Dans ce cas, l'énergie *Restricted Hartree-Fock* (RHF), peut s'écrire sous la forme :

$$E = \sum_{i=1}^N 2I_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij})$$

avec :

$$I_i = \int \varphi_i(\mathbf{v}) \hat{h}(\mathbf{v}) \varphi_i(\mathbf{v}) dV_{\mathbf{v}}$$

$$J_{ij} = \int \frac{\varphi_i^*(\mu) \varphi_i(\mu) \varphi_j^*(\mathbf{v}) \varphi_j(\mathbf{v})}{r_{\mu\mathbf{v}}} dV_{\mu} dV_{\mathbf{v}} = \int \varphi_j^*(\mathbf{v}) \hat{J}_i(\mathbf{v}) \varphi_j(\mathbf{v}) dV_{\mathbf{v}} = \int \varphi_i^*(\mu) \hat{J}_j(\mu) \varphi_i(\mu) dV_{\mu}$$

$$K_{ij} = \int \frac{\varphi_i^*(\mu) \varphi_i(\mathbf{v}) \varphi_j^*(\mathbf{v}) \varphi_j(\mu)}{r_{\mu\mathbf{v}}} dV_{\mu} dV_{\mathbf{v}} = \int \varphi_j^*(\mathbf{v}) \hat{K}_i(\mathbf{v}) \varphi_j(\mathbf{v}) dV_{\mathbf{v}} = \int \varphi_i^*(\mu) \hat{K}_j(\mu) \varphi_i(\mu) dV_{\mu}$$

L'intégrale monoélectronique I_i peut être interprétée comme l'énergie moyenne d'un électron décrit par l'orbitale φ_i dans le champ du noyau seul (énergie cinétique de l'électron + attraction coulombienne).

L'intégrale coulombienne J_{ij} représente l'énergie d'interaction de Coulomb entre les densité de charge électronique $|\varphi_i(\mu)|^2$ et $|\varphi_j(\mathbf{v})|^2$.

L'intégrale d'échange K_{ij} , n'a pas d'équivalent classique : elle provient de la condition d'antisymétrie de la fonction d'onde. Elle mesure l'énergie due à l'échange de deux électrons entre les orbitales φ_i et φ_j .

Les deux dernières relations définissent de manière intégrale les opérateurs de Coulomb $\hat{J}_i$ et d'échange $\hat{K}_i$. L'action de ces opérateurs sur une orbitale $\varphi_j(\mathbf{v})$ est donnée par :

$$\hat{J}_i(\mathbf{v}) \varphi_j(\mathbf{v}) = \left(\int \frac{\varphi_i^*(\mu) \varphi_i(\mu)}{r_{\mu\mathbf{v}}} dV_{\mu} \right) \varphi_j(\mathbf{v})$$

$$\hat{K}_i(\mathbf{v}) \varphi_j(\mathbf{v}) = \left(\int \frac{\varphi_i^*(\mu) \varphi_j(\mu)}{r_{\mu\mathbf{v}}} dV_{\mu} \right) \varphi_i(\mathbf{v})$$

$\hat{K}_i$ échange un électron entre les orbitales φ_i et φ_j .

I.3. Equations de Fock

Le problème consiste à chercher les meilleures orbitales moléculaires orthonormées, c'est-à-dire celles qui minimisent l'énergie électronique E . En utilisant la méthode des variations (minimisation d'une fonction sous contrainte), on peut montrer que les orbitales moléculaires optimisées sont fonctions propres de l'opérateur de Fock $\hat{F}$:

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

avec :

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_{j=1}^N 2\hat{J}_j - \hat{K}_j$$

Ces équations sont appelées *équations de Fock*. Les valeurs propres ε_k sont les énergies associées aux orbitales φ_k . L'opérateur de Fock décrit le mouvement d'un électron dans le champ du noyau (terme $\hat{h}$), mais aussi dans le *champ électrostatique moyen* des autres électrons (dernier terme). Ce champ moyen dû aux autres électrons joue le rôle d'écran à l'attraction du noyau contenue dans $\hat{h}$.

L'équation de Fock n'est cependant pas une équation aux valeurs propres au sens habituel du terme, car l'opérateur de Fock est lui-même fonction des orbitales φ_k que l'on veut déterminer. La résolution de ce type d'équation nécessite donc un procédé itératif décrit par les étapes ci-dessous :

- On part d'un jeu d'orbitales d'essai $\varphi_i^{(0)}$ et on calcule l'énergie totale $E^{(0)}$.
- On construit l'opérateur $\hat{F}^{(1)}$.
- On résout les équations de Hartree-Fock pour obtenir un nouveau jeu d'orbitales $\varphi_i^{(1)}$.
- On calcule une nouvelle énergie totale $E^{(1)}$ et un nouvel opérateur de Fock $\hat{F}^{(2)}$.

Tant que l'énergie totale E ne converge pas vers une limite (condition de stationnarité) on recommence le processus. Lorsque cette condition est satisfaite, il y a cohérence (égalité) entre les orbitales qui ont été utilisées pour construire l'opérateur de Fock et celles que celui-ci a permis de déterminer. Cette méthode itérative, qui permet de déterminer l'énergie potentielle moyenne décrivant le mieux le système étudié, est appelée **méthode du champ auto-cohérent**, ou, en anglais, **Self Consistent Field (SCF)**. Les orbitales convergées, solutions de l'équation de Fock convergées sont appelées **orbitales canoniques** Hartree-Fock.

Le modèle de Hartree-Fock conduit à la résolution rigoureuse du problème correspondant à un système hypothétique dans lequel les interactions $1/r_{\mu\nu}$ sont remplacées par les interactions électrostatiques moyennes données par les opérateurs $\hat{J}_i$ et $\hat{K}_i$. L'énergie ainsi obtenue est cependant supérieure à l'énergie exacte. La différence entre ces deux énergies est appelée **énergie de corrélation**.

II. Energies orbitales et énergie électronique

II.1. Non additivité des énergies orbitales

L'énergie de l'orbitale $\varphi_i(\nu)$ est à la fois une valeur propre et une valeur moyenne. Elle est donnée par :

$$\varepsilon_i = \int \varphi_i^*(\nu) \hat{F}(\nu) \varphi_i(\nu) dV_\nu$$

En remplaçant l'opérateur de Fock par son expression en fonction des opérateurs mono et biélectroniques, et compte tenu de la condition de normalisation de l'orbitale $\varphi_i(v)$, on montre facilement que :

$$\varepsilon_i = I_i + \sum_j (2J_{ij} - K_{ij})$$

Comme dit plus haut, l'opérateur de Fock peut être considéré comme l'opérateur hamiltonien *effectif* décrivant l'électron v dans le champ électrostatique moyen des autres électrons. La quantité ε_i peut donc être assimilée à l'énergie moyenne de cet électron au sein du nuage électronique. Il est cependant important de constater que chaque terme ε_i tient compte des interactions électrostatiques (termes de Coulomb et d'échange) entre l'électron i et les autres électrons du système. Si on sommait ces énergies, on compterait 2 fois l'interaction pour chaque paire d'électron. Par conséquent, l'énergie électronique totale n'est pas égale à la somme des énergies orbitales, mais à la quantité :

$$E = \sum_i 2\varepsilon_i - \sum_i \sum_j (2J_{ij} - K_{ij})$$

II.2. Théorème de Koopmans

Si une molécule à couches complètes (comportant $2N$ électrons) est ionisée, elle est caractérisée par un nouvel opérateur hamiltonien et une nouvelle fonction d'onde. En supposant que les orbitales moléculaires de l'ion sont identiques aux orbitales de la molécule neutre, on peut écrire la fonction d'onde approchée de l'ion sous la forme :

$$\Psi^+ = \frac{1}{\sqrt{(2N-1)!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_{2N-1}(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_{2N-1}(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(2N-1) & \phi_2(2N-1) & \dots & \phi_{2N-1}(2N-1) \end{vmatrix}$$

De la même manière que pour la molécule neutre, on peut montrer que l'énergie correspondante peut s'écrire sous la forme :

$$E^+ = \sum_{i=1}^{N-1} 2I_i + I_N - \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij})$$

L'énergie d'ionisation (EI) de la molécule est alors :

$$EI = E^+ - E = -I_N - \sum_{j=1}^N (2J_{Nj} - K_{Nj}) = -\varepsilon_N$$

ε_N peut donc être assimilée en valeur absolue à l'énergie d'ionisation mesurable de la molécule. On peut généraliser à toutes les orbitales occupées : ε_i donne en valeur absolue l'énergie d'ionisation $EI(\phi_i)$ correspondant à l'éjection d'un électron de l'orbitale ϕ_i . Cette association porte le nom de théorème de Koopmans. Il associe une grandeur

expérimentale à l'énergie des orbitales. En pratique, les énergies d'ionisation moléculaire sont souvent évalués de cette manière. Il faut cependant bien avoir en tête qu'il ne s'agit que d'une approximation, qui ne tient pas compte des perturbations inévitables du nuage électronique dues au changement du nombre d'électrons lors de l'ionisation. Elle est cependant raisonnable dans la plupart des cas. De façon générale, l'énergie d'ionisation donnée par le théorème de Koopmans est supérieure à celle que l'on obtiendrait en optimisant séparément les orbitales dans la molécule et le cation et en calculant la différence des énergies SCF totales $EI_{SCF} = E_{SCF}^+ - E_{SCF}$, car l'optimisation des OM dans le cation abaisse l'énergie E^+ . Mais d'un autre côté, l'énergie d'ionisation exacte est aussi supérieure à EI_{SCF} car l'énergie de corrélation est plus grande pour la molécule que pour le cation (un électron de plus). C'est cette compensation d'effets qui rend l'approximation de Koopmans efficace pour un grand nombre de molécules.

III. Développement des OM sur une base : méthode de Roothan

III.1. Développement sur une base de fonctions atomiques

Roothan a proposé en 1959 de développer les orbitales φ_i sur une base de fonctions χ_p préalablement choisie :

$$\varphi_i(\nu) = \sum_p^M C_{pi} \chi_p(\nu)$$

où M est la dimension de la base et les facteurs C_{pi} sont les coefficients du développement. La détermination de φ_i revient alors à chercher les valeurs optimales des paramètres variationnels C_{pi} .

En toute rigueur, la base de fonctions χ_p doit être une base complète ($M = \infty$). Dans ce cas seulement les calculs aboutissent à la fonction d'onde Ψ correspondant à l'énergie totale E_{HF} la plus basse possible. Cette valeur limite E_{HF} est appelée **limite Hartree-Fock**.

En pratique, il est bien entendu impossible de mener un calcul en utilisant une base de dimension infinie. Cependant, on sait à l'avance que les OM φ_i ne prendront des valeurs importantes qu'au voisinage des atomes ou sur les liaisons interatomiques. On peut donc restreindre le nombre de fonctions de base, et utiliser une base de dimension M finie, à condition de choisir des fonctions de base décrivant les orbitales des différents atomes de la molécule (on notera que le nombre de fonctions de base doit être au moins égal au nombre N d'orbitales φ_i de manière à pouvoir accommoder tous les électrons).

III.2. Les différents types de base

L'énergie obtenue par la méthode de Roothan est toujours supérieure à la valeur limite E_{HF} , à moins d'utiliser une base de dimension infinie, ce qui est inconcevable en pratique. La qualité du résultat dépend donc directement du nombre et de la nature des fonctions χ_p . On utilise principalement deux types de fonctions de base pour les calculs numériques : les orbitales de Slater et les fonctions gaussiennes.

Bases de Slater

Les fonctions de Slater sont directement déduites des orbitales hydrogénoïdes (qui sont les solutions exactes pour l'atome d'hydrogène), en remplaçant dans les expressions hydrogénoïdes la charge Z du noyau par une charge effective α ($\alpha < Z$) traduisant l'effet d'écran dû à la présence de plusieurs électrons sur l'atome. Elles sont de la forme (en coordonnées sphériques) :

$$\chi_p^S(r, \theta, \varphi) = N \cdot Y_{\ell m}(\theta, \varphi) \cdot r^{(n-1)} \cdot \exp(-\alpha r)$$

L'inconvénient de ce type de fonctions est que le calcul des intégrales biélectroniques J_{ij} et K_{ij} est très complexe dès que les orbitales atomiques intervenant dans ces intégrales sont centrées sur des atomes différents.

Bases de gaussiennes

Pour contourner ces difficultés calculatoires, on utilise des fonctions gaussiennes, dont l'expression (en coordonnées sphériques) est donnée par :

$$\chi_p^G(r, \theta, \varphi) = N \cdot Y_{\ell m}(\theta, \varphi) \cdot r^{(2n-2-\ell)} \cdot \exp(-\alpha r^2)$$

L'usage des fonctions gaussiennes s'est imposé dans la plupart des programmes standards de chimie quantique, car le calcul des intégrales biélectroniques peut se faire de manière analytique. Elles ont par contre le désavantage d'être moins bien adaptées à la description de la forme des orbitales atomiques, notamment sur deux points :

- i) au noyau ($r = 0$), la dérivée d'une fonction gaussienne est nulle, alors qu'une fonction de Slater présente une discontinuité (couramment appelée « CUSP ») ;
- ii) à grande distance ($r \rightarrow \infty$), une fonction gaussienne décroît plus rapidement qu'une fonction de Slater. L'extension de la fonction d'onde est par conséquent moins bien décrite.

Pour obtenir une précision équivalente, une fonction de Slater doit être remplacée par *plusieurs* fonctions gaussiennes. La dimension de la base croît donc très rapidement avec la taille de la molécule. Afin de limiter le nombre de paramètres variationnels à déterminer, une solution consiste à fixer préalablement les rapports entre certains coefficients C_{pi} , c'est-à-dire construire une nouvelle base de fonctions, appelées *contractées*, de la forme :

$$\chi_p^{CG}(x, y, z) = \sum_{q=1}^{n_p} A_{pq} \chi_q^G(x, y, z)$$

$\chi_q^G(x, y, z)$ est appelée *primitive*. Les coefficients A_{pq} sont les *coefficients de contraction* de l'orbitale $\chi_p^{CG}(x, y, z)$ sur la base des primitives $\chi_q^G(x, y, z)$, et restent constants au cours du processus itératif. La qualité d'une base d'orbitale dépend donc :

- du nombre de fonctions utilisé (nombre de contractées et nombre de primitives par contractée)
- du choix des paramètres intervenant dans l'expression d'une fonction contractées α et A_{pq}

Il existe différents types de bases standardisées auxquelles se rattache une nomenclature ésotérique reflétant la qualité de la base. Le choix d'une base plutôt qu'une autre repose souvent sur les compromis à faire entre les ressources calculatoires disponibles et la sophistication du niveau de calcul.

L'ensemble des modèles reposant sur le développement des orbitales sur des bases de fonctions et pour lesquels les calculs sont effectués explicitement sont appelés **modèles *ab initio***. Ces modèles conduisent à des propriétés calculées comparables quantitativement aux propriétés mesurées. En raison de la complexité des calculs, un bon accord quantitatif théorie-expérience n'est envisageable que pour des molécules de petite taille. Pour des systèmes plus importants, on se contente d'un accord qualitatif et de lois de tendances correctes.

III.3. L'approximation LCAO

L'approximation LCAO consiste à écrire les OM comme des combinaisons linéaires des orbitales atomiques des différents atomes constituant la molécule. Chaque OA est décrite par une fonction de Slater unique. Il s'agit donc d'un cas particulier du formalisme de Roothan. Le développement sur une base de M orbitales atomiques donne M orbitales moléculaires :

$$\varphi_i(\nu) = \sum_p^M C_{pi} \chi_p(\nu)$$

III.4. Equations de Roothan

En tenant compte du développement des orbitales moléculaires sur la base des fonctions χ_p , le système d'équations de Fock résultant de l'application des variations linéaires comporte M équations (M=dimension de la base). Il peut s'écrire sous forme matricielle :

$$\mathbf{FC} = \epsilon \mathbf{SC}$$

Cette équation matricielle doit être résolue à chaque itération, jusqu'à convergence. La matrice **F** est représentative de l'opérateur de Fock dans la base des fonctions χ_p et contient les intégrales de Fock :

$$F_{pq} = \int \chi_p^*(\nu) \hat{F}(\nu) \chi_q(\nu) dV_\nu$$

S est la matrice des recouvrements, avec pour éléments : $S_{pq} = \int \chi_p^*(\nu) \chi_q(\nu) dV_\nu$.

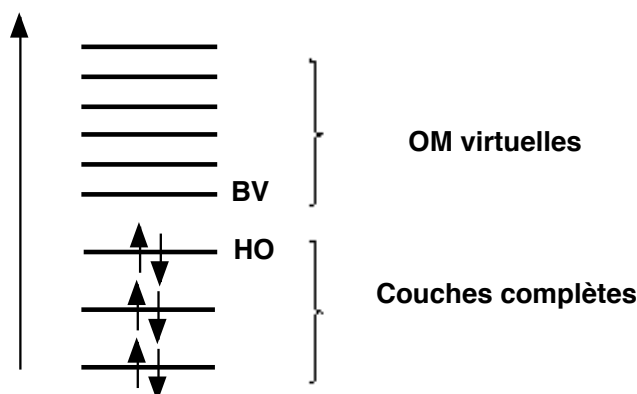
C contient les coefficients C_{pi} .

Ce système d'équations admet des solutions non triviales si :

$$\det|\mathbf{F} - \epsilon \mathbf{S}| = 0$$

Cette équation de compatibilité est un polynôme en ϵ de degré M dont les M racines sont réelles par suite de l'hermiticité de l'opérateur de Fock. Pour chacune des racines ϵ , on

peut déterminer les coefficients C_{pi} correspondant en s'aidant des relations de normalisation des orbitales φ_i . On obtient ainsi M orbitales orthonormées (propriété également due à l'hermiticité de l'opérateur de Fock). Il est important de noter que si $M > N$ (nombre d'électrons = $2N$), seules N de ces orbitales, correspondant aux N plus petites valeurs de ϵ , seront utilisées pour former le déterminant de Slater. Il s'agit des orbitales occupées. Les $M-N$ autres orbitales sont un sous-produit du calcul sans sens physique immédiat. On les appelle orbitales « virtuelles ». Elles sont utilisées entre autres dans les modèles dits « multi-configurationnels » qui permettent d'affiner la fonction d'onde en l'écrivant sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants de Slater.



Spectre énergétique des OM : les orbitales doublement occupées forment les couches complètes, les orbitales vides sont dites virtuelles. L'OM la plus Haute Occupée est appelée HO ; la plus Basse Vacante est la BV.

IV. La densité électronique

La méthode Hartree-Fock-Roothan permet d'accéder aisément à la densité électronique globale ρ du nuage électronique de la molécule, définie comme la densité de probabilité de présence d'un électron quelconque, quelle que soit la position des autres. Cette densité électronique est mesurable par exemple à l'aide de techniques rayons X. Elle s'écrit comme la somme des densités orbitales :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^M n_i \varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_i(\vec{r})$$

où n_i est le nombre d'électrons (0, 1 ou 2) sur l'OM φ_i . En intégrant la densité sur tout l'espace, on retrouve le nombre d'électrons :

$$\int_{\text{espace}} \rho(\vec{r}) dv = \sum_{i=1}^M n_i \int_{\text{espace}} \varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_i(\vec{r}) = \sum_{i=1}^M n_i = N$$

IV.1. La matrice densité de premier ordre

Si on remplace les orbitales par leurs développements sur la base des fonctions χ_p , on obtient une somme de contributions de paires :

$$\rho = \sum_{i=1}^M n_i \sum_{p=1}^M \sum_{q=1}^M C_{pi}^* C_{qi} \chi_p^* \chi_q = \sum_{p=1}^M \sum_{q=1}^M D_{pq} \chi_p^* \chi_q$$

où les termes D_{pq} sont les éléments de la **matrice densité de premier ordre** dans la base des fonctions χ_p :

$$D_{pq} = \sum_{i=1}^M n_i C_{pi}^* C_{qi}$$

Cette décomposition de la densité électronique en contributions de paires exprime les multiples effets d'interférences entre fonctions atomiques qui conduisent à l'établissement du nuage électronique de la molécule.

IV.2. Analyse de population de Mulliken

En intégrant la densité, on peut faire apparaître un découpage du nombre d'électrons disponibles entre toutes les paires χ_p et χ_q .

$$\int_{\text{espace}} \rho(\vec{r}) dv = \sum_{p=1}^M \sum_{q=1}^M D_{pq} \int \chi_p^* \chi_q dv = \sum_{p=1}^M \sum_{q=1}^M D_{pq} S_{pq} = N$$

Le produit $D_{pq} S_{pq}$ donne la contribution du recouvrement entre les fonctions χ_p et χ_q à la densité électronique. Si les fonctions sont centrées sur le même atome, la contribution est dite atomique. Si les fonctions χ_p et χ_q appartiennent à deux atomes différents, $D_{pq} S_{pq}$ est une contribution de liaison. On peut réorganiser la double somme pour faire apparaître une somme des contributions de chaque fonction χ_p .

$$\int_{\text{espace}} \rho(\vec{r}) dv = \sum_{p=1}^M \sum_{q=1}^M D_{pq} S_{pq} = \sum_{p=1}^M \left(D_{pp} + \sum_{q \neq p}^M D_{pq} S_{pq} \right) = \sum_{p=1}^M (Q_p) = N$$

Q_p est la **population électronique de Mulliken** associée à la fonction χ_p . Cette quantité est associée à la population moyenne de χ_p dans un nuage électronique décrit par les orbitales φ_i

IV.3. Charge atomique nette

La somme des populations de Mulliken des fonctions χ_p centrées sur un même atome A permet d'obtenir la population électronique moyenne de l'atome :

$$n_A = \sum_{p \in A} Q_p$$

La charge partielle ou charge nette de l'atome A dans la molécule est alors (en nombre d'électrons) :

$$\delta_A = Z_A - n_A$$

Si $\delta_A < 0$, A se charge négativement. C'est le signe que le nuage électronique de la molécule est déformé vers A. La méthode Hartree-Fock permet ainsi de prévoir l'**existence d'un déplacement de charge** et donc d'un **moment dipolaire**. L'existence de ce moment dipolaire reflète la différence d'électronégativité des deux atomes, qui est intimement liée à la nature et à l'énergie relative des fonctions atomiques.

IV.4. Cas particulier : on néglige le recouvrement entre OA

Dans le cas où les recouvrements S_{pq} entre fonctions χ_p sont négligés, les expressions ci-dessus se simplifient. La population moyenne d'une fonction χ_p s'écrit alors comme la somme des modules au carré des coefficients C_{pi} , pondérés par les occupations d'OM :

$$Q_p = D_{pp} = \sum_{i=1}^M n_i C_{pi}^* C_{pi} = \sum_{i=1}^M n_i |C_{pi}|^2$$

V. Analyse des couplages entre fonctions atomiques

V.1. Nature liante, non liante ou anti-liante d'un couplage

La répartition électronique optimale dans la molécule rend compte de l'apparition des liaisons chimiques. Si on considère une liaison particulière, on dit que le nuage a un effet liant si les effets d'interférence sont globalement constructifs sur cette liaison. En analysant les effets d'interférence sur chaque paire de fonction χ_p et χ_q , on dit alors que :

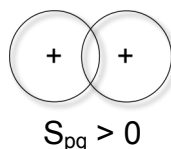
- le couplage entre les deux fonctions χ_p et χ_q est liant si l'effet d'interférence est constructif, c'est à dire le signe du produit $D_{pq} S_{pq}$ est positif
- le couplage entre les deux fonctions est antiliant si l'effet d'interférence est destructif, c'est à dire le signe du produit $D_{pq} S_{pq}$ est négatif
- le couplage entre les deux fonctions est non liant si l'effet d'interférence est nul, c'est à dire le signe du produit $D_{pq} S_{pq}$ est nul

En général, une liaison chimique met en jeu plusieurs paires de fonctions atomiques. Il peut donc y avoir compétition entre effets liants et antiliants sur une même liaison chimique conduisant à un caractère non liant par compensation.

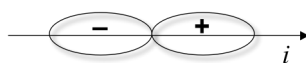
Signe conventionnel de S_{pq}

On considère deux fonctions atomiques centrées sur deux noyaux différents A et B . A est à gauche de B .

Une fonction $1s$ étant positive, l'intégrale de recouvrement S_{pq} entre deux OA $1s$ est donc toujours positive :



Une orbitale $2p_i$ est orientée selon l'axe i , du lobe négatif vers le lobe positif dans le sens de l'axe.

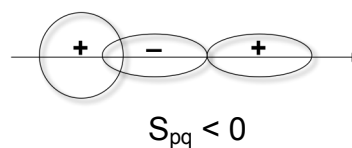
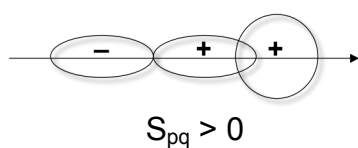


Le signe du recouvrement S_{pq} entre une OA $1s$ et une orbitale $2p$ dépend donc de leur position relative.

Dans le cas d'un recouvrement axial :

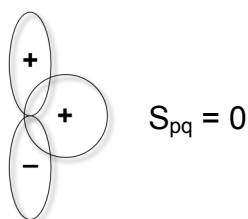
Si l'OA $1s$ est à droite de l'OA $2p$, le recouvrement S_{pq} est positif.

Si l'OA $1s$ est à gauche de l'OA $2p$, le recouvrement S_{pq} est négatif.

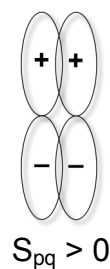
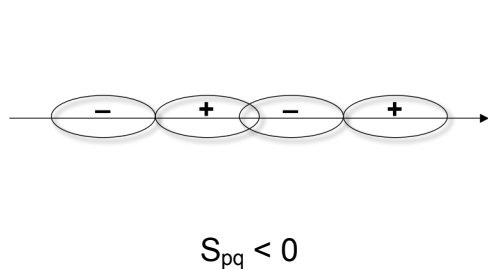


Dans le cas d'un recouvrement latéral :

Il y a exacte compensation entre les contributions positives et négatives : l'intégrale S_{pq} est nulle.



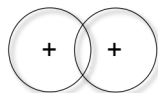
Le recouvrement axial ou latéral entre deux fonctions $2p$ est négatif :



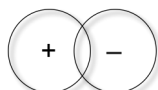
Exemples de couplages

On considère le couplage entre deux fonctions atomiques centrées sur deux noyaux différents A et B . A est à gauche de B . Les deux noyaux sont le long de l'axe x .

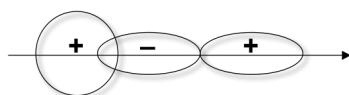
$1s_A + 1s_B$; $S_{pq} > 0$; $D_{pq} > 0 \rightarrow$ caractère LIANT



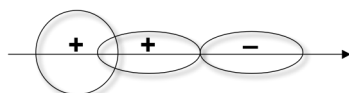
$1s_A - 1s_B$; $S_{pq} > 0$; $D_{pq} < 0 \rightarrow$ caractère ANTI-LIANT



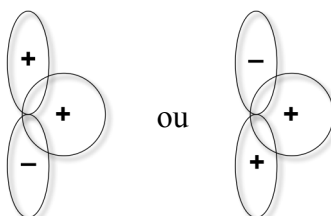
$1s_A + 2p_{xB}$; $S_{pq} < 0$; $D_{pq} > 0 \rightarrow$ caractère ANTI-LIANT



$1s_A - 2p_{xB}$; $S_{pq} < 0$; $D_{pq} < 0 \rightarrow$ caractère LIANT



$2p_{yA} \pm 1s_B$; $S_{pq} = 0$; $D_{pq} > 0$ ou $< 0 \rightarrow$ caractère NON LIANT



$2p_{yA} + 2p_{yB}$; $S_{pq} > 0$; $D_{pq} > 0 \rightarrow$ caractère LIANT



$2p_{yA} - 2p_{yB}$; $S_{pq} > 0$; $D_{pq} < 0 \rightarrow$ caractère ANTI-LIANT



V.2. Nature liante ou antiliante d'une OM

Cette notion n'a pas rigoureusement de sens puisque c'est l'état multiélectronique qui est liant ou antiliant au vu de sa courbe d'énergie potentielle. Mais il n'en demeure pas moins que plus seront peuplées des OM dans lesquelles les couplages liants sont forts, plus l'état sera liant.

Pour évaluer la nature liante ou anti-liante d'une OM on procède comme suit :

– On associe à chaque couplage d'OA le produit des coefficients LCAO c_{pi} c_{qi} correspondant (p appartient à l'atome A, q à B). On fait alors la somme de ces contributions pour les couplages liants et antiliants. Si c'est la contribution liante qui l'emporte, on dit que l'OM est globalement liante ; dans le cas contraire elle est globalement anti-liante. Si tous les couplages sont liants, l'OM est totalement liante (inversement totalement anti-liante). Cette façon de procéder reste cependant très qualitative et peut se révéler inexacte si l'importance des recouvrements change fortement avec la nature des orbitales atomiques mises en jeu.

– on peut ainsi classer les orbitales suivant leur symétrie et leur caractère liant.

Nomenclature :

σ et π pour les OM liantes

σ^* et π^* pour les anti-liantes

et on rajoute l'indice g ou u pour les molécules homonucléaires.

V.3. Diagramme de corrélation

Les diagrammes de corrélation portent l'énergie des OM et les relient aux niveaux d'énergie des OA qui les composent.

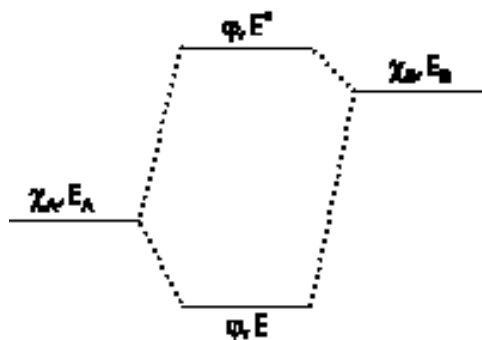
En règle générale les OM liantes ont une énergie plus basse que celles des OA qui les composent et inversement les anti-liantes ont une énergie plus haute; ceci est dû à l'effet d'écran respectivement stabilisant et déstabilisant. C'est systématiquement vrai de la première OM qui est toujours totalement liante (et de symétrie σ) et de la dernière totalement anti-liante (σ). Les prédictions sont cependant plus délicates quand le caractère n'est que partiellement liant ou anti-liant.

La configuration de l'état fondamental est obtenue en remplissant les niveaux dans l'ordre croissant d'énergie en respectant le principe de Pauli. La règle de Hund s'applique aussi car les OM sont orthogonales ; elle permet ainsi de prévoir l'état de spin de la molécule.

On distingue alors les molécules **diamagnétiques** pour lesquelles tous les spins sont appariés, et les molécules **paramagnétiques** pour lesquelles certaines OM sont simplement occupées. L'action d'un champ magnétique permet de distinguer entre ces deux types.

V.4. Intensité des couplages entre OA

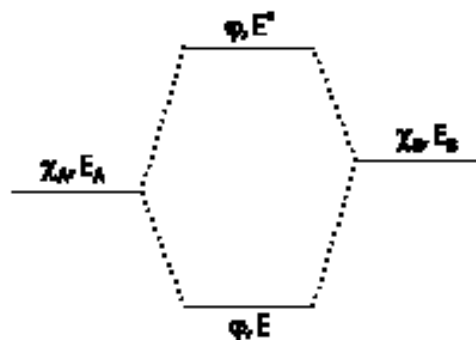
Considérons deux OA χ_A et χ_B d'énergies E_A et E_B ($E_A < E_B$) ; elles forment deux OM φ et φ^* d'énergies E et E^* ($E < E^*$), avec $E < E_B$ et $E^* > E_B$. La résolution de l'équation matricielle de Fock montre que le couplage entre χ_A et χ_B est d'autant plus important que leurs énergies sont proches. Si $|E_A - E_B|$ est grand, le couplage est peu intense. L'OM liante est alors peu stabilisée et l'OM antiliante peu déstabilisée. Le mélange des OA est faible, et les OM sont alors essentiellement les OA originelles. Dans le cas contraire où les OA ont des énergies voisines, les OM sont très différentes des OA de base.



Couplage faible

$$\varphi = A(\chi_A + \varepsilon \chi_B) \text{ avec } \varepsilon \ll 1$$

$$\varphi^* = A(\varepsilon \chi_A + \chi_B)$$



Couplage intense

$$\varphi = A_1 \chi_A + A_2 \chi_B \text{ avec } |A_1| > |A_2|$$

$$\varphi^* = B_1 \chi_A + B_2 \chi_B \text{ avec } |B_1| < |B_2|$$

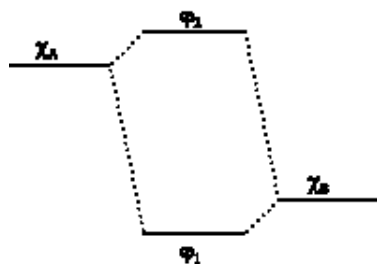
φ ressemble plus à χ_A qu'à χ_B .

φ^* ressemble plus à χ_B qu'à χ_A .

V.5. Analyse simple des effets de transfert de charge

On raisonne en général sur des problèmes à deux fragments A et B qui se combinent pour former une nouvelle molécule. En toute rigueur, il faut regarder comment s'est déformée la densité électronique dans AB par rapport à la somme des densités dans A et dans B. On peut cependant raisonner qualitativement en ne considérant que la forme générale des orbitales que l'on crée. On utilise une orbitale par fragment ainsi que les deux OM liante et antiliante formées par ces deux orbitales de fragment. L'effet de transfert de charge (**effet inductif**) dépend alors de la position relative en énergie des orbitales des fragments ainsi que du nombre d'électrons mis en jeu (1, 2 ou 3).

Considérons le schéma suivant, caractéristique d'un couplage faible :



$$\varphi_1 = A_1 \chi_A + A_2 \chi_B \text{ avec } |A_1| < |A_2|$$

$$\varphi_2 = B_1 \chi_A + B_2 \chi_B \text{ avec } |B_1| > |B_2|$$

φ_1 ressemble plus à χ_B qu'à χ_A .

φ_2 ressemble plus à χ_A qu'à χ_B .

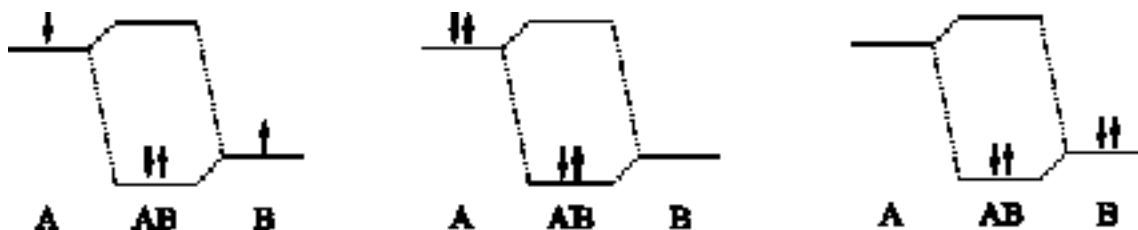
Problème à 1 électron :



Dans le premier cas, l'électron à l'origine sur B se délocalise partiellement sur A en passant sur l'orbitale moléculaire φ_1 : il y a un léger transfert de charge de B vers A.

Dans le second cas, l'électron à l'origine sur A se délocalise fortement sur B en passant sur l'orbitale moléculaire φ_1 : il y a un fort transfert de charge de A vers B.

Problème à 2 électrons :



Dans le premier cas, les deux électrons à l'origine répartis sur A et B se retrouvent sur φ_1 , où ils sont en moyenne plus souvent sur B : il y a un transfert de charge de A vers B.

Dans le second cas, les deux électrons sur φ_1 sont en moyenne plus souvent sur B : il y a un fort transfert de charge de A vers B.

Dans le troisième cas, les deux électrons sur φ_1 sont partiellement délocalisés sur A : il y a un faible transfert de charge de B vers A.

Problème à 3 électrons :



Dans le premier cas, les deux électrons sur φ_1 (que l'on peut considérer comme venant de B) sont partiellement délocalisés sur A ; l'électron sur φ_2 (que l'on peut considérer comme venant de A) est partiellement délocalisé sur B : le transfert de charge résultant se fait de B vers A. Dans le second cas, il y a un transfert de charge de A vers B.

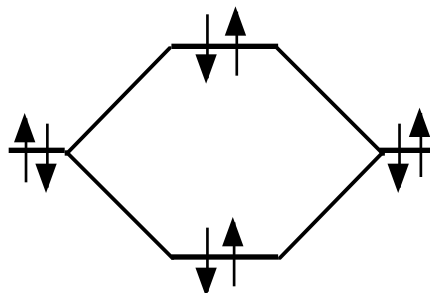
La méthode des OM permet ainsi de prévoir l'**existence d'un déplacement de charge** et donc d'un **moment dipolaire**. L'existence de ce moment dipolaire reflète la différence d'électronégativité des deux atomes, qui est intimement liée à la nature et à l'énergie relative des orbitales atomiques.

V. La séparation « cœur-valence »

V.1. Orbitales de cœur

Les fonctions atomiques 1s des atomes lourds (au delà de la première ligne de la classification), très basses en énergie, ne se couplent pas aux orbitales de valence. On peut alors considérer en bonne approximation que **les cœurs atomiques ne sont pas affectés par la liaison chimique**.

Les orbitales de cœur ne se mélangent pas entre elles non plus. Le cas typique est celui du couplage entre deux OA 1s doublement occupées. Le diagramme de corrélation prend formellement l'allure suivante :



On obtient 2 orbitales « moléculaires » doublement occupées, combinaisons des deux orbitales atomiques de cœur. La propriété d'invariance orbitale permet dans ce cas de remplacer ces deux OM par les deux OA. On peut généraliser au delà de la diatomique et considérer en bonne approximation que les OM de plus basse énergie sont en fait les OA de cœur des différents atomes.

Remarque : dans une liaison entre deux atomes lourds, les OA 1s de cœur sont extrêmement compactes. En conséquence, elles interagissent très peu entre elles. Le couplage montré ci-dessus est très exagéré sur la figure.

V.2. La partition cœur-valence : décomposition de l'énergie totale

Il est possible de décomposer l'énergie totale Hartree-Fock d'une molécule à couches complètes de façon à faire intervenir explicitement les termes impliquant orbitales de cœur et les autres orbitales que l'on appelle orbitales de valence :

$$E = \underbrace{\sum_{i=1}^{n_{\text{coeur}}} 2I_i + \sum_{i=1}^{n_{\text{coeur}}} \sum_{j=1}^{n_{\text{coeur}}} (2J_{ij} - K_{ij})}_{\text{Energie des orbitales de coeur}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{n_{\text{valence}}} 2I_i + \sum_{i=1}^{n_{\text{valence}}} \sum_{j=1}^{n_{\text{valence}}} (2J_{ij} - K_{ij})}_{\text{Energie des orbitales de valence}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{n_{\text{valence}}} \sum_{j=1}^{n_{\text{coeur}}} (2J_{ij} - K_{ij})}_{\text{Energie d'interaction coeur/valence}}$$

Les orbitales de cœur n'étant pas (ou très peu) affectées par une modification du nuage électronique de valence, l'énergie de cœur peut être considérée comme constante additive pour une molécule donnée, quelle que soit sa conformation. De plus, en posant :

$$I'_i = I_i + \sum_{j=1}^{n_{\text{coeur}}} (2J_{ij} - K_{ij})$$

l'énergie totale s'écrit :

$$E = E^{\text{coeur}} + \sum_{i=1}^{n_{\text{valence}}} 2I'_i + \sum_{i=1}^{n_{\text{valence}}} \sum_{j=1}^{n_{\text{valence}}} (2J_{ij} - K_{ij})$$

On obtient ainsi, à une constante additive E^{coeur} près, une expression similaire à l'énergie totale Hartree-Fock, mais dont les sommes portent uniquement sur les orbitales de valence. Dans cette expression, les intégrales I'_i sont « monoélectroniques », (elles sont relatives à un électron occupant l'orbitale i), mais intègrent les termes d'interaction moyenne entre cet électron et les électrons de cœur. Les termes I'_i peuvent ainsi être interprétés comme l'énergie moyenne d'un électron dans le champ électrostatique des noyaux et des électrons de cœur de la molécule. Ils tiennent donc compte de l'effet d'écran des électrons de cœur.

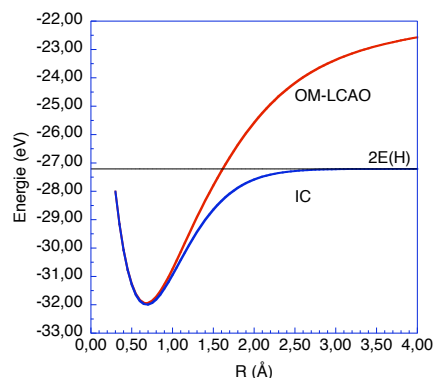
Si on tient compte de cet effet d'écran des cœurs atomiques, il n'est donc pas nécessaire de traiter explicitement des électrons de cœur pour décrire une liaison chimique. On peut alors utiliser le modèle des OM en ne considérant que les électrons de valence de la molécule, et en ne considérant que les OM formées à partir de fonctions atomiques de valence.

Cette approximation est implicite dans les modèles simples tels que celui développé par Lewis, dans lequel le décompte et l'organisation des seuls électrons de valence permet d'obtenir une vision qualitative du nuage électronique d'une molécule.

VI. Le modèle HF : limites et extensions

VI.1. Dissociation de H_2

L'énergie potentielle de la molécule H_2 obtenue dans l'approximation LCAO est calculable analytiquement. Elle est tracée ci-dessous en comparaison du résultat exact issu d'un modèle plus sophistiqué.



Le modèle HF prédit bien l'existence d'un puits d'énergie potentielle et donc la stabilité de la molécule. La distance d'équilibre dans l'approximation LCAO simple est de 1,6 Bohr, soit 0,84 Angström. La profondeur du puits relative à deux atomes d'hydrogène séparés à l'infini l'un de l'autre vaut 2,65 eV. Les valeurs expérimentales sont 0,74 Angström et 4,75 eV respectivement. Le modèle doit donc être amélioré pour reproduire les valeurs expérimentales. Pour un accord plus quantitatif avec les données expérimentales, il faut notamment utiliser un développement des OM utilisant des fonctions atomiques supplémentaires.

L'asymptote horizontale aux grandes distances internucléaires ne correspond pas à la somme des énergies de deux atomes d'hydrogène. Le modèle ne prédit pas correctement la rupture homolytique de la liaison covalente. C'est un défaut intrinsèque au modèle : la forme de la fonction d'onde est inadaptée pour décrire deux atomes d'hydrogène éloignés.

Le modèle des orbitales moléculaire permet donc de traduire la stabilité de la liaison covalente mais n'est pas adapté à la description de sa rupture et de sa formation.

La limitation de la méthode de Hartree-Fock provient du fait que la fonction d'onde ne contient aucune information sur la corrélation électronique autre que celle introduite par le principe d'antisymétrie (principe d'exclusion de Pauli). La fonction d'onde monoconfigurationnelle décrite par un déterminant de Slater unique correspond à une configuration électronique figée, dans laquelle les électrons sont affectés une fois pour toute à un jeu d'orbitales.

Ce manque de flexibilité de la fonction d'onde, interdisant tout mouvement électronique d'une orbitale à l'autre, est à l'origine de l'échec du modèle Hartree-Fock lorsque l'on cherche à décrire des effets électroniques fins intervenant par exemple dans la formation/rupture de liaisons covalentes ou la description de liaisons intermoléculaires faibles.

Les modèles multi-configurationnels, dans lesquels la fonction d'onde s'écrit non pas comme un déterminant de Slater unique mais comme une combinaison de plusieurs déterminants, chacun correspondant à une configuration électronique, permettent de pallier ce défaut en offrant la possibilité aux électrons de se déplacer sur les différentes orbitales.

Ainsi, dans le modèle des **Interactions de Configurations (IC)**, la fonction d'onde est une superposition de différents déterminants de Slater correspondant aux différentes occupations possibles des orbitales. Dans ce modèle, les orbitales ne dépendent pas de la

configuration électronique dans laquelle elles interviennent : on utilise les orbitales issues du calcul Hartree-Fock.

Mais ceci reste une approximation. En effet, on conçoit que les orbitales peuvent s'adapter aux variations d'occupation électronique. Un raffinement supplémentaire consiste donc à optimiser non seulement les coefficients de mélange des déterminants, mais aussi les différentes orbitales, simultanément. On parle alors de modèle **MC-SCF (Multi Configurational Self Consistent Field)**. Dans cette approche, la forme des OM est alors influencée par la corrélation des mouvements électronique.

VI.2. L'interaction de configurations

La méthode d'IC consiste à déterminer, pour décrire l'état fondamental électronique d'un système, la meilleure fonction d'onde approchée Ψ à N électrons sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants de Slater correspondant à toutes les occupations possibles des orbitales déterminées par la méthode Hartree-Fock. On écrit alors :

$$\Psi = a_0 \Psi_0 + \sum_n a_1^{(n)} \Psi_1^{(n)} + \sum_m a_2^{(m)} \Psi_2^{(m)} + \dots$$

où Ψ_0 correspond au déterminant de référence de la méthode HF, $\Psi_1^{(n)}$ est un déterminant caractérisant une monoexcitation (obtenu par promotion d'un électron d'une orbitale occupée vers une orbitale virtuelle), $\Psi_2^{(m)}$ est un déterminant caractérisant une diexcitation, et ainsi de suite... On parle d'*IC totale* lorsque la fonction d'onde s'écrit comme le mélange de tous les déterminants possibles. Les coefficients $a_i^{(p)}$ du mélange sont appelés **coefficients d'IC**, et constituent les paramètres à optimiser lors du traitement post Hartree-Fock.

Dans la méthode d'IC, les coefficients C_{pi} des orbitales moléculaires sont fixes, et seuls les coefficients $a_i^{(p)}$ sont déterminés variationnellement. On utilise donc la méthode des variations linéaire, et on obtient alors non seulement l'état électronique fondamental mais aussi un certain nombre d'états électroniques excités. Cette méthode est adaptée à la description des propriétés spectroscopiques électroniques (UV/Visible)

Un calcul combinatoire montre cependant que le nombre d'excitations possibles croît très vite en fonction du ratio nombre d'électron (N) / dimension de la base (M). En pratique, il est généralement impossible d'effectuer un calcul d'IC *total*. On procède alors à une sélection du *type* d'excitation que l'on désire prendre en compte (on se limite très souvent aux simples et doubles excitations responsables à elles seules d'une grande partie de l'énergie de corrélation) et/ou à une sélection des orbitales moléculaires intervenant dans l'IC (on élimine généralement les OM de cœur, les OM de valence occupées profondes et les OM vacantes externes de haute énergie). La plage des OM utilisées dans l'IC est appelée **espace actif**.

VI.3. La méthode MCSCF

La méthode MCSCF (Multi Configurational Self Consistent Field) propose une correction à la méthode d'IC en optimisant simultanément les coefficients $a_i^{(p)}$ et la forme des orbitales moléculaires. La fonction d'onde MCSCF s'écrit donc de la même façon la même

que la fonction d'onde d'IC, mais cette fois les coefficients $a_i^{(p)}$ ainsi que les coefficients C_{pi} des orbitales moléculaires sont déterminés variationnellement et simultanément.

Si on prend en compte les mêmes excitations et le même espace actif, cette méthode permet de rendre compte d'une plus grande partie de l'énergie de corrélation que ne le permet la méthode d'IC.

Parmi les méthodes de type MC-SCF existantes, une des plus utilisées est la méthode **CAS-SCF** (Complete Active Space SCF). La fonction d'onde CAS-SCF est développée sur l'ensemble complet des configurations correspondant à toutes les excitations possibles (simples, doubles, triples...) dans l'ensemble des OM actives. Dans ce cas, l'interaction de configuration est limitée seulement par la taille de l'espace actif, et non pas par le type des excitations retenues.