



# Méthodes de la chimie quantique

## Cours 1

*Master de chimie – 2<sup>e</sup> année*

*Spécialité physico-chimie moléculaire*

*Université Paris-sud 11 et ENS Cachan*

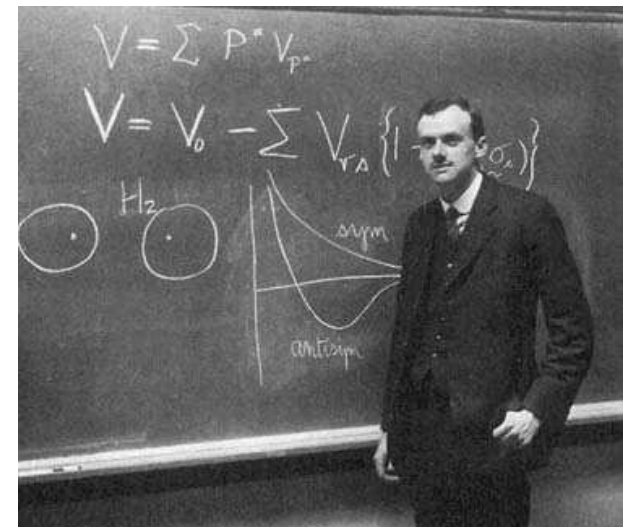
Rodolphe Pollet

rodolphe.pollet@cea.fr



# Épigraphe

"The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble."



P. A. M. Dirac  
Proc. Roy. Soc., **123A**, 714  
(1929)

- 
- 
- 



# Avant-propos



- 
- 
- 
- 
- 
- 
- 
- 
- 
-

# Qu'est-ce que la chimie quantique ?

C'est la discipline qui se consacre au calcul des propriétés *structurales* (géométries, fréquences de vibration, etc.), *énergétiques* (énergies de liaison, énergies d'excitation, etc.) et *réactionnelles* (barrières d'activation, liaisons chimiques, etc.) des molécules en appliquant les lois de la mécanique ondulatoire aux électrons.

Une résolution analytique étant impossible, une méthode approchée doit être choisie en fonction du problème posé (propriété étudiée, précision souhaitée, moyens informatiques, etc.).

# Précision "chimique" recherchée

- pour les distances :  $\approx 0,01 \text{ \AA}$  ;
- pour les énergies :  
 $\approx 1 \text{ kcal/mol} \approx 0,05 \text{ eV} \approx 1 \text{ mHa}$  ;
- pour les fréquences de vibration :  $\approx 1\%$ .

Cette précision peut être recherchée en utilisant seulement les constantes fondamentales de la physique (méthodes *ab initio*) ou en introduisant des paramètres tirés de l'expérience (méthodes semi-empiriques).

# Prix Nobel en chimie théorique

- 1954 : Linus Pauling  
(liaison chimique, protéines)
- 1966 : Robert Mulliken  
(méthode des orbitales moléculaires)
- 1981 : Kenichi Fukui et Roald Hoffmann  
(orbitales frontières, symétrie)
- 1992 : Rudolph Marcus  
(réactions de transfert d'électrons)
- 1998 : Walter Kohn et John Pople  
(DFT, GAUSSIAN)

# Chronologie (avant 1930)

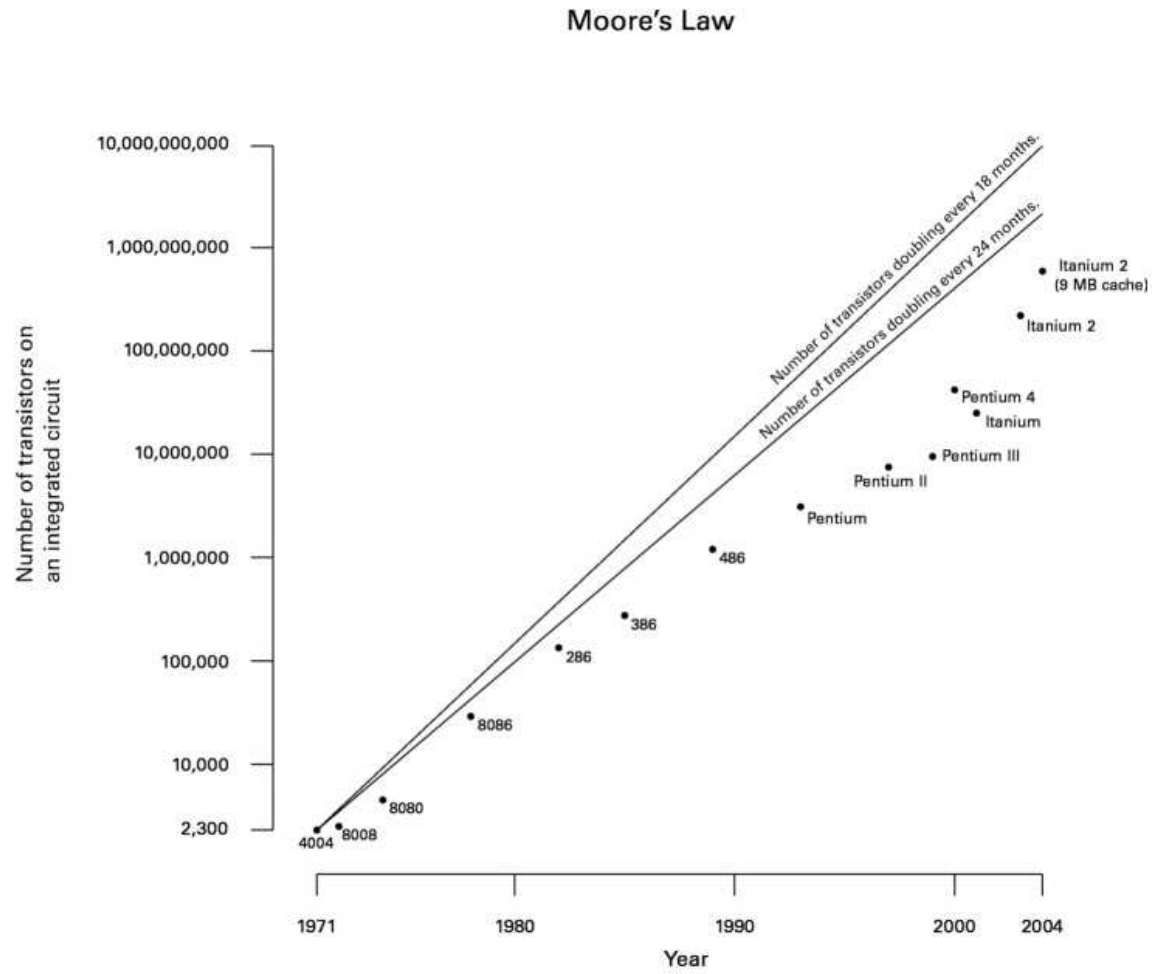
- 1922 : *Aufbauprinzip* de Bohr
- 1926 : équation de Schrödinger
- 1927 : approximation de Born-Oppenheimer
- 1927 : étude exacte de  $H_2^+$  par Burrau
- 1927 : étude VB de  $H_2$  par Heitler et London
- 1927 : étude OM de  $H_2$  par Condon
- 1928 : équations de Hartree
- 1929 : déterminant de Slater

# Chronologie (après 1930)

- 1930 : méthode Hartree-Fock (HF)
- 1934 : théorie des perturbations de Møller-Plesset
- 1950 : bases de gaussiennes par Boys
- 1951 : formulation matricielle de Roothaan
- 1954 : méthode HF pour couches ouvertes
- 1958 : méthode *Coupled Cluster*
- 1964 : DFT par Hohenberg et Kohn
- 1970 : programme GAUSSIAN de Pople



# Les progrès de l'informatique



# Quelques programmes

On peut citer GAUSSIAN (le plus populaire), GAMESS, CADPAC, HONDO, JAGUAR (méthode pseudospectrale), TURBOMOLE (RI), MOLCAS (méthodes multiconfigurationnelles), COLUMBUS (méthodes multiréférences), ACES II (méthodes perturbatives et *Coupled Cluster*), MOLPRO.

Le langage de prédilection est le Fortran 77. La plupart des codes sont propriétaires, payants, et disponibles pour un grand nombre d'architectures (à droite, cluster Bull de 6784 cœurs Itanium 2 1,6 GHz sous Linux au CEA).





# Rappels mathématiques



# Notation de Dirac (1)

Dans l'espace des états, tout vecteur d'état, appelé *ket*, peut se décomposer sur une base complète et orthonormée :

$$|a\rangle = \sum_i |i\rangle a_i$$

Représentation matricielle :  $\mathbf{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ \vdots \end{pmatrix}$

## Notation de Dirac (2)

La représentation matricielle du *bra*  $\langle a|$  est

$$\mathbf{a}^\dagger = (a_1^* a_2^* a_3^* \dots)$$

Le produit scalaire est défini par

$$\langle a|b\rangle = \mathbf{a}^\dagger \mathbf{b} = \sum_i a_i^* b_i = \sum_{ij} a_i^* \delta_{ij} b_j = \sum_{ij} a_i^* \langle i|j\rangle b_j$$

Relation de fermeture :  $1 = \sum_i |i\rangle \langle i|$

# Représentation dans l'espace $L_r^{(2)}(\mathbb{R}^3)$

Le spectre des valeurs propres de l'opérateur position est continu

$$\hat{r}|r\rangle = r|r\rangle$$

ce qui conduit à la normalisation

$$\langle r|r'\rangle = \delta(r - r')$$

En conséquence,

$$|a\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} a(r)|r\rangle d\tau$$

où  $a(r) = \langle r|a\rangle$  est appelé *fonction d'onde*.

# Opérateurs

Opérateur :  $O|a\rangle = |b\rangle$

Représentation matricielle :

$$\langle a|O|b\rangle = \sum_{ij} a_i^* \langle i|O|j\rangle b_j = \sum_{ij} a_i^* (\mathbf{O})_{ij} b_j$$

Adjoint d'un opérateur :  $\langle a|O^\dagger = \langle b|$

Remarque :  $\langle a|O^\dagger|c\rangle = \langle c|O|a\rangle^*$

Opérateur hermitique (i.e., auto-adjoint) :  $O = O^\dagger$

Propriétés : valeurs propres réelles, vecteurs propres orthonormés, base complète.

# Changement de base

Le changement de base  $\{|i\rangle\} \rightarrow \{|\alpha\rangle\}$  est caractérisé par la matrice de transformation unitaire  $(U)_{i\alpha} = \langle i|\alpha\rangle$ , qui vérifie  $UU^\dagger = U^\dagger U = 1$ .

Les représentations matricielles  $O$  (dans  $\{|i\rangle\}$ ) et  $\Omega$  (dans  $\{|\alpha\rangle\}$ ) de l'opérateur  $O$  vérifient

$$\Omega = U^\dagger O U$$

En particulier, on pourra choisir la nouvelle base de sorte que  $\Omega$  soit diagonale.



# Principe variationnel

D'après Rayleigh,

$$\tilde{E} = \frac{\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle}{\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle} \geq E_0$$

Preuve :

$$\hat{H}|\Psi_i\rangle = E_i|\Psi_i\rangle \quad \Rightarrow \quad |\tilde{\Psi}\rangle = \sum_i c_i |\Psi_i\rangle$$

$$\tilde{E} = \frac{\sum_i |c_i|^2 E_i}{\sum_i |c_i|^2} \geq \frac{\sum_i |c_i|^2 E_0}{\sum_i |c_i|^2} = E_0$$

Conséquence : on cherchera les paramètres de la fonction d'essai  $\tilde{\Psi}$  qui minimisent  $\tilde{E}$ .

# Variations linéaires

Ritz décompose  $\tilde{\Psi}$  sur une base finie,

$$|\tilde{\Psi}\rangle = \sum_{i=1}^N c_i |\Phi_i\rangle$$

$$\partial \tilde{E} / \partial c_k^* = 0 \quad \Rightarrow \quad \sum_j c_j (H_{kj} - \tilde{E} S_{kj}) = 0$$

où  $H_{kj} = \langle \Phi_k | \hat{H} | \Phi_j \rangle$  et  $S_{kj} = \langle \Phi_k | \Phi_j \rangle$ .

Enfin, le problème se résume à résoudre le déterminant séculaire  $|H_{kj} - \tilde{E} S_{kj}| = 0$ .



# Plan général du cours



# Plan général du cours

- Approximations non relativiste et adiabatique
- Opérateurs et fonctions de spin
- Méthodes VB et des OMs (cas de H<sub>2</sub>)
- Modèles à particules indépendantes
- Traitement de la corrélation électronique
  - Méthode des perturbations
  - Interaction de configurations
  - Méthode CASSCF
  - Méthode *Coupled Cluster*



# Approximations usuelles



# Approximation non relativiste

Hypothèse : la vitesse de l'électron est négligeable devant celle de la lumière.

Justification :  $v/c \approx Z/137$  pour un électron  $1s$  (par ex. : 0,0067 pour  $Z = 1$  ; 0,53 pour  $Z = 79$ ).

Effet négligé : la *contraction relativiste*

$$r \propto 1/m \text{ avec } m = m_0 / \sqrt{1 - v^2/c^2}$$

Exemple : pour  $Z = 79$  ( $6s^1 5d^{10}$ ),

$$r_{rel} = 1,22 \text{ \AA} \text{ et } r_{nonrel} = 1,45 \text{ \AA}$$

# Digression: pseudopotentiels

Les électrons de cœur sont les plus rapides et les moins actifs chimiquement.

En les remplaçant par un potentiel effectif (ECP) obtenu en inversant l'équation de Schrödinger atomique,

- le nombre de degrés de liberté est réduit ;
- une partie des effets relativistes est incluse.

# Problème à N-corps

Éq. de Schrödinger indép. du tps :  $\hat{H}\Psi = E\Psi$

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{H}_e = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{T}_N = \sum_{\alpha=1}^{N_{noy}} - (1/2M_{\alpha}) \nabla_{\alpha}^2 \\ \hat{T}_e = \sum_{i=1}^{N_{elec}} - (1/2) \nabla_i^2 \\ \hat{V}_{Ne} = \sum_{\alpha=1}^{N_{noy}} \sum_{i=1}^{N_{elec}} - (Z_{\alpha}/r_{i\alpha}) \\ \hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^{N_{elec}} \sum_{j>i}^{N_{elec}} 1/r_{ij} \\ \hat{V}_{NN} = \sum_{\alpha=1}^{N_{noy}} \sum_{\beta>\alpha}^{N_{noy}} Z_{\alpha}Z_{\beta}/R_{\alpha\beta} \end{array} \right.$$

(en unités atomiques :  $e = 1$  ;  $m_e = 1$  ;  $\hbar = 1$  ;  
1 Hartree=27,2114 eV ; 1 bohr= $a_0$ =0,529177 Å).



# Exemple : hamiltonien de H<sub>2</sub>

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{1}{2M_H}\nabla_A^2 - \frac{1}{2M_H}\nabla_B^2 - \frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 \\ &\quad - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}} - \frac{1}{r_{2B}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R_{AB}} \\ &= -\frac{1}{2M_H}\nabla_A^2 - \frac{1}{2M_H}\nabla_B^2 + h_1 + h_2 + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R_{AB}}\end{aligned}$$

# Intuition sur la séparation $e^-$ – noyaux

La masse du noyau le plus léger est beaucoup plus grande que celle des électrons :

$$\frac{m_H}{m_e} \approx 1836$$

On peut penser que les électrons vont rapidement s'adapter aux changements de *conformation* des noyaux, considérés comme fixes.

# Approximations adiabatique et BO

Soit  $\hat{H}_e \Psi_q^e(r; R) = E_q^e \Psi_q^e(r; R)$ .

On décompose  $\Psi$  sur la base des  $\{\Psi_q^e\}$  :

$$\Psi(r, R) = \sum_q \Psi_q^N(R) \Psi_q^e(r; R)$$

On obtient après substitution, multiplication par  $\Psi_p^{e*}$ , et intégration sur  $r^{3N_{elec}}$  :

$$\begin{aligned} & (\hat{T}_N + E_p^e - E) \Psi_p^N(R) \\ & + \sum_q \left( \sum_\alpha (1/M_\alpha) \langle \Psi_p^e | P_\alpha | \Psi_q^e \rangle_e P_\alpha \right. \\ & \left. + \langle \Psi_p^e | \hat{T}_N | \Psi_q^e \rangle_e \right) \Psi_q^N(R) = 0 \end{aligned}$$

# Approximation adiabatique

$$\begin{aligned}
 & (\hat{T}_N + E_p^e + \langle \Psi_p^e | \hat{T}_N | \Psi_p^e \rangle_e - E) \Psi_p^N(R) \\
 & + \sum_q \left( \sum_\alpha (1/M_\alpha) \langle \Psi_p^e | P_\alpha | \Psi_q^e \rangle_e P_\alpha \right. \\
 & \left. + \langle \Psi_p^e | \hat{T}_N | \Psi_q^e \rangle_e \right) \Psi_q^N(R) = 0
 \end{aligned}$$

sauf *intersections coniques* (dégénérescence énergétique) ou *croisements évités* (si les noyaux se déplacent rapidement, sauts entre surfaces possédant un caractère commun).

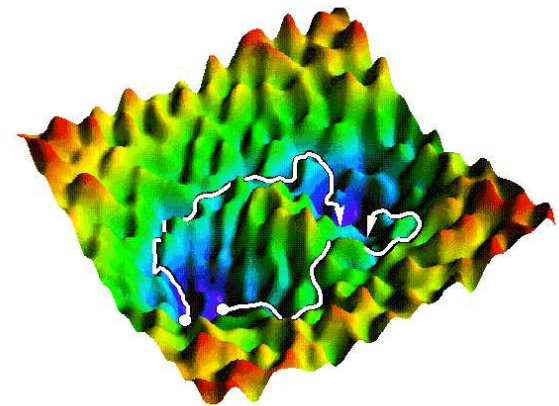
# Approximation Born-Oppenheimer

$$(\hat{T}_N + E_p^e + \cancel{\langle \Psi_p^e | \hat{T}_N | \Psi_p^e \rangle_e} - E) \Psi_p^N(R) = 0$$

où  $E_p^e$  est l'énergie potentielle permettant de décrire le mouvement des noyaux. On parle d'hypersurface *adiabatique*.

Paysage conformationnel constitué de minima, maxima, points selle. Le franchissement d'une barrière d'activation permet de passer d'un bassin d'attraction à un autre.

(source : D. Chandler)





# Opérateurs et fonctions de spin



# Rappel : moment cinétique

Les composantes de  $J$  (qui ne commutent pas entre elles) commutent avec  $J^2$ . Par convention, on cherche les fonctions propres de  $J^2$  et de  $J_z$  :

$$\begin{aligned} J^2|j, m\rangle &= j(j+1)|j, m\rangle \\ J_z|j, m\rangle &= m|j, m\rangle \quad m = -j, +j \end{aligned}$$

Opérateurs d'échelle  $J_{\pm} = J_x \pm iJ_y$  :

$$\begin{aligned} J_+|j, m\rangle &= \sqrt{(j+m+1)(j-m)}|j, m+1\rangle \\ J_-|j, m\rangle &= \sqrt{(j-m+1)(j+m)}|j, m-1\rangle \end{aligned}$$

# Spin de l'électron

L'électron possède un moment cinétique intrinsèque où  $s = 1/2$  et  $m_s = \pm 1/2$ . On note

$$|\alpha\rangle = |1/2, 1/2\rangle$$

$$|\beta\rangle = |1/2, -1/2\rangle$$

ou encore

$$\alpha(1/2) = \beta(-1/2) = 1$$

$$\alpha(-1/2) = \beta(1/2) = 0$$

Les deux fonctions de spin sont orthonormées.



# Systeme à plusieurs électrons

On effectue la somme vectorielle des moments de spin :

$$\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{S}_i$$

On a donc

$$M_s = \sum_i m_{s_i}$$

Pour calculer la valeur propre de  $S^2$ , on peut utiliser la relation :

$$S^2 = S_z^2 + S_z + S_- S_+$$

# Systeme à deux électrons

Fonction antisymétrique (état singulet) :

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

Fonctions symétriques (état triplet) :

$$\Theta(1, 1) = \alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)$$

$$\Theta(1, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) + \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)]$$

$$\Theta(1, -1) = \beta(\sigma_1)\beta(\sigma_2)$$

# Antisymétrie de la fonction d'onde

La probabilité  $|\Psi(1, \dots, N)|^2 d1 \dots dN$  est invariante par permutation des coordonnées de deux particules (indiscernabilité). Donc :

$$\Psi(1, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = e^{i\phi} \Psi(1, \dots, j, \dots, i, \dots, N)$$

Pour des fermions (spin demi-entier) :

$$\Psi(1, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = -\Psi(1, \dots, j, \dots, i, \dots, N)$$

Si les coordonnées d'espace et de spin  $i$  et  $j$  sont identiques, la fonction d'onde s'annule (principe d'exclusion de Pauli).



# Traitements approchés de la molécule de dihydrogène $H_2$



# Traitement *Valence Bond* (1)

À partir des orbitales  $1s(r) = 1/\sqrt{\pi}e^{-r}$  centrées sur les hydrogènes A et B, on définit une fonction spatiale à deux électrons qui est covalente (cf. rupture homolytique de  $H_2$ ) :

$$\Phi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S^2}} [1s_A(r_1)1s_B(r_2) + 1s_B(r_1)1s_A(r_2)]$$

Étant symétrique, elle doit multiplier une fonction de spin antisymétrique (état singulet) :

$$\Psi_{VB}(1, 2) = \Phi(1, 2)\Theta(0, 0)$$

## Traitement *Valence Bond* (2)

$$\begin{aligned} E &= \langle \Psi_{VB} | h_1 | \Psi_{VB} \rangle + \langle \Psi_{VB} | h_2 | \Psi_{VB} \rangle + \langle \Psi_{VB} | \frac{1}{r_{12}} | \Psi_{VB} \rangle \\ &= \frac{\varepsilon + Sh_{AB}}{1 + S^2} + \frac{\varepsilon + Sh_{AB}}{1 + S^2} + \frac{J + K}{1 + S^2} \end{aligned}$$

où

$$\varepsilon = \langle 1s_A | h_{1,2} | 1s_A \rangle = \langle 1s_B | h_{1,2} | 1s_B \rangle$$

$$h_{AB} = \langle 1s_A | h_{1,2} | 1s_B \rangle = \langle 1s_B | h_{1,2} | 1s_A \rangle$$

$$J = \langle 1s_A 1s_B | \frac{1}{r_{12}} | 1s_A 1s_B \rangle = \langle 1s_B 1s_A | \frac{1}{r_{12}} | 1s_B 1s_A \rangle$$

$$K = \langle 1s_A 1s_B | \frac{1}{r_{12}} | 1s_B 1s_A \rangle = \langle 1s_B 1s_A | \frac{1}{r_{12}} | 1s_A 1s_B \rangle$$

# Traitement *Valence Bond* (3)

L'intégrale de Coulomb

$$J = \int \int \frac{|1s_A(r_1)|^2 |1s_B(r_2)|^2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$$

et l'intégrale d'échange

$$K = \int \int \frac{1s_A^*(r_1) 1s_B^*(r_2) 1s_B(r_1) 1s_A(r_2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$$

tendent vers 0 quand  $R_{AB} \rightarrow \infty$ , donc  $E \rightarrow 2\varepsilon$ .  
La dissociation de  $H_2$  est donc correctement décrite.

# Méthode des orbitales moléculaires

On construit des orbitales moléculaires en combinant des orbitales atomiques (LCAO) :  $c_A 1s_A(r) + c_B 1s_B(r)$ . Les coefficients sont déterminés par la méthode des variations (ici pour la combinaison *liante*) :

$$\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S}} [1s_A(r) + 1s_B(r)]$$

Puis on forme la fonction d'onde biélectronique :

$$\Psi_{OM}(1, 2) = \psi(r_1)\psi(r_2)\Theta(0, 0)$$



## Remarque : notion de spinorbitale

La fonction d'onde précédente peut se réécrire :

$$\Psi_{OM}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi(r_1)\bar{\psi}(r_2) - \bar{\psi}(r_1)\psi(r_2)]$$

avec

$$\psi(r) = \psi(r)\alpha(\sigma)$$

$$\bar{\psi}(r) = \psi(r)\beta(\sigma)$$

qui sont des produits de fonctions monoélectroniques spatiale (orbitale) et de spin.

# Expression en termes VB

On développe l'OM liante précédente :

$$\begin{aligned}\Psi_{OM}(1, 2) = & \frac{1}{2 + 2S} [1s_A(r_1)1s_B(r_2) \\ & + 1s_B(r_1)1s_A(r_2) \\ & + 1s_A(r_1)1s_A(r_2) \\ & + 1s_B(r_1)1s_B(r_2)] \Theta(0, 0)\end{aligned}$$

On reconnaît la fonction VB covalente ainsi qu'une fonction VB ionique (cf. rupture hétérolytique de H<sub>2</sub>) de même poids.

# Comparaison des deux méthodes (1)

Méthode	$D_e$ (eV)	$R_e$ (Å)
<i>Valence Bond</i> ( $\zeta = 1$ )	3,20 eV	0,87 Å
<i>Valence Bond</i> ( $\zeta = 1,166$ )	3,78 eV	0,75 Å
OM ( $\zeta = 1$ )	2,65 eV	0,85 Å
OM ( $\zeta = 1,197$ )	3,49 eV	0,73 Å
James et Coolidge <sup>a</sup>	4,72 eV	0,741 Å
Kolos et Wolniewicz <sup>b</sup>	4,75 eV	0,741 Å
Expérience	4,75 eV	0,741 Å

<sup>a</sup> fonction variationnelle à 13 termes

<sup>b</sup> fonction variationnelle à 100 termes

## Comparaison des deux méthodes (2)

Les fonctions d'onde *Valence Bond* correspondent aux formes résonnantes dont le chimiste a l'habitude. Mais la méthode est plus difficile à généraliser que celle des orbitales moléculaires.

Dans le cas de  $H_2$ , la courbe d'énergie potentielle peut être correctement reproduite en mélangeant l'orbitale moléculaire liante et l'orbitale antiliante

$$\psi'(r) = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S}} [1s_A(r) - 1s_B(r)]$$