



# Méthodes de la chimie quantique

## Cours 2

*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



# Modèles à particules indépendantes



# Systemes sans interaction

Ce sont des systemes fictifs où

$$H_{si} = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{si}(i) \right] = \sum_{i=1}^N h_{si}(i)$$

et où  $v_{si}$  peut au choix être ajusté afin que  $\Psi_{si}$

- minimise le hamiltonien du systeme réel et vérifie éventuellement le principe d'antisymétrie (Hartree vs Hartree-Fock) ;
- génère la densité électronique du systeme réel (Kohn-Sham).

# $\Psi$ vs $\rho$

Les deux choix précédents mènent à deux formalismes bien distincts, dont les variables fondamentales respectives sont

- la fonction d'onde (méthodes HF et post HF) ;
- la densité électronique (DFT).

On définit l'*énergie de corrélation* comme

$$E_c^{si} = E - \langle \Psi_{si} | H | \Psi_{si} \rangle$$

Remarque :  $E_c^{HF} < E_c^{KS}$  !

# Produit de Hartree

$$\Psi_{PH}(1, \dots, N) = \chi_1(1)\chi_2(2) \dots \chi_N(N)$$

où  $h_{si}(i)\chi_i(i) = \varepsilon_i\chi_i(i)$ , est fonction propre de  $H_{si}$   
avec  $E_{si} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i$ .

Problèmes :

- $|\Psi_{PH}|^2 d\tau = |\chi_1|^2 d\tau_1 |\chi_2|^2 d\tau_2 \dots |\chi_N|^2 d\tau_N$  ;
- les électrons ne sont pas indiscernables ;
- la fonction d'onde n'est pas antisymétrique.

# Expression de l'énergie

$$\begin{aligned}\tilde{E} &= \langle \Psi_{PH} | H | \Psi_{PH} \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | -\frac{1}{2} \nabla_1^2 + \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} -\frac{Z_\alpha}{r_{1\alpha}} | \chi_i \rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \langle \chi_i \chi_j | \frac{1}{r_{12}} | \chi_i \chi_j \rangle\end{aligned}$$

Cette expression est à minimiser avec une contrainte sur l'orthonormalité des spinorbitales, c-à-d  $\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}$ .

# Équations de Hartree

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 + V_H(1) + V_{Xi}(1)\right]\chi_i(1) = \sum_j \varepsilon_{ji}\chi_j(1)$$

où  $V_H$  est l'énergie potentielle de Coulomb,

$$V_H(1) = \sum_{\alpha} -\frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \sum_j n_j \int \frac{|\chi_j(2)|^2}{r_{12}} d\tau_2$$

et  $V_{Xi}$  la correction à la *self interaction*,

$$V_{Xi}(1) = -n_i \int \frac{|\chi_i(2)|^2}{r_{12}} d\tau_2$$

# Champ auto-cohérent

Le potentiel moyen dépend des orbitales. Les solutions doivent donc être cherchées par itérations successives :

1. choix initial (*guess*) des orbitales ;
2. calcul du potentiel moyen ;
3. calcul des orbitales correspondantes ;
4. test de convergence  
(par ex.  $\Delta E = 10^{-6}$  u.a.) :  
retour à l'étape 2 en cas d'échec.

# Déterminant de Slater

$$\Psi_D = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \dots & \chi_N(N) \end{vmatrix}$$

- si on échange deux lignes, le signe est changé (cf. principe d'antisymétrie) ;
- si deux colonnes sont identiques, la fonction est nulle (cf. principe d'exclusion de Pauli).

# Exemple pour deux électrons

Si les deux électrons occupent la même orbitale spatiale (*closed-shell Restricted HF*),

$$\begin{aligned}\Psi_D &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \bar{\psi}_1(1) \\ \psi_1(2) & \bar{\psi}_1(2) \end{vmatrix} \equiv |\psi_1(1)\bar{\psi}_1(2)| \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(1)\bar{\psi}_1(2) - \bar{\psi}_1(1)\psi_1(2)] \\ &= \psi_1(1)\psi_1(2)\Theta(0, 0)\end{aligned}$$

# Expression de l'énergie

$$\begin{aligned}\tilde{E} &= \langle \Psi_D | H | \Psi_D \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | -\frac{1}{2} \nabla_1^2 + \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} -\frac{Z_\alpha}{r_{1\alpha}} | \chi_i \rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \chi_i \chi_j | \frac{1}{r_{12}} | \chi_i \chi_j \rangle \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \chi_i \chi_j | \frac{1}{r_{12}} | \chi_j \chi_i \rangle\end{aligned}$$

# Équations de Hartree-Fock

La minimisation sous contrainte d'orthonormalité des spinorbitales donne

$$\begin{aligned} \left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 + V_H(1)\right]\chi_i(1) - \sum_j n_j \int \frac{\chi_j(2)^*\chi_i(2)}{r_{12}} d\tau_2 \chi_j(1) \\ = \sum_j \varepsilon_{ji} \chi_j(1) \end{aligned}$$

où le nouveau terme

- corrige la *self interaction* (pour  $j = i$ ) ;
- introduit des termes d'échanges non locaux entre électrons de même spin (pour  $j \neq i$ ).

# Équations de HF canoniques

$|\Psi_D|^2$  est invariant par transformation unitaire des spinorbitales. Cette propriété peut être exploitée pour

- diagonaliser la matrice des  $\varepsilon_{ji}$   
( $\rightarrow$  orbitales canoniques) ;
- faire apparaître des contributions correspondant aux liaisons chimiques  
( $\rightarrow$  orbitales localisées).

# Critères de localisation

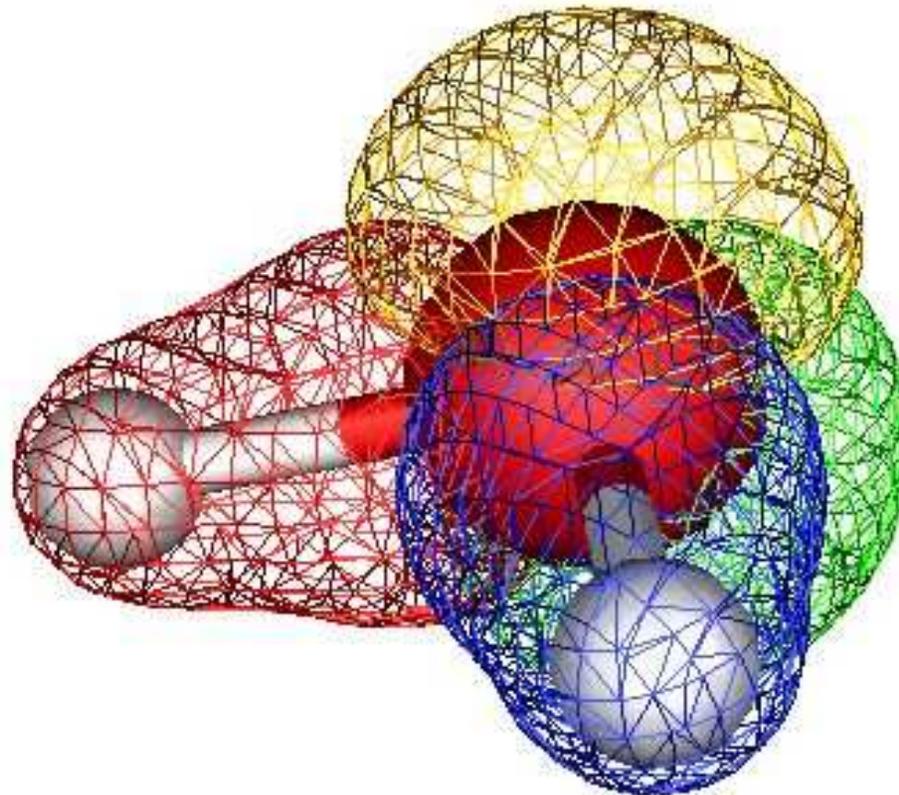
- Edmiston et Ruedenberg : maximisation de la répulsion au sein d'une paire d'électrons,

$$\sum_i \langle ii | \frac{1}{r_{12}} | ii \rangle$$

- Boys et Foster : minimisation la *self-extension* orbitalaire de chaque paire d'électrons,

$$\sum_i \langle ii | r_{12}^2 | ii \rangle$$

# Orbitales localisées de H<sub>2</sub>O



# Orbitales occupées et virtuelles

Le nombre d'orbitales HF est infini. On distingue :

- les  $N/2 - 1$  orbitales les plus basses en énergie (spinorbitales occupées) ;
- l'orbitale la plus haute occupée (HO) ;
- l'orbitale la plus basse vacante (BV) ;
- les spinorbitales d'énergies supérieures (spinorbitales virtuelles).

# Orbitales frontières

Les orbitales HO et BV donnent des indications sur la réactivité chimique des molécules :

- à une attaque nucléophile (ajout d'un électron) correspond une contribution importante à l'orbitale BV ;
- à une attaque électrophile (arrachement d'un électron) correspond une contribution importante à l'orbitale HO.

# Énergies orbitales

$$\varepsilon_i = \langle i|h|i\rangle + \sum_{j=1}^N (\langle ij|ij\rangle - \langle ij|ji\rangle)$$

Pour une orbitale occupée,

$$\varepsilon_a = \langle a|h|a\rangle + \sum_{j \neq a}^N (\langle aj|aj\rangle - \langle aj|ja\rangle)$$

En revanche, une orbitale virtuelle interagit avec les  $N$  orbitales occupées !

# Théorème de Koopmans (1934)

Approximations du potentiel d'ionisation (PI) et de l'affinité électronique (AE) :

- si on arrache l'électron occupant  $\chi_c$ ,

$$PI \approx -\langle c|h|c\rangle - \sum_j (\langle cj|cj\rangle - \langle cj|jc\rangle) = -\varepsilon_c$$

- si on ajoute un électron dans  $\chi_r$ ,

$$AE \approx -\langle r|h|r\rangle - \sum_j (\langle rj|rj\rangle - \langle rj|jr\rangle) = -\varepsilon_r$$

# Effets de relaxation

Dans les approximations précédentes, les spinorbitales sont "gelées". En réalité, les énergies des états à  $N + 1$  et  $N - 1$  électrons seraient plus basses.

Mais si l'on tient compte des effets de corrélation, les énergies des états à  $N + 1$  et  $N$  électrons seraient aussi abaissées.

Les deux effets se compensent pour PI mais s'ajoutent pour AE  $\rightarrow$  Koopmans OK pour PI.

# Résolution des équations HF

Il existe deux types de résolution des équations Hartree-Fock :

- numérique (existe pour les atomes) ;
- algébrique (appropriée pour les molécules).

La seconde méthode consiste à introduire une base finie de fonctions spatiales,

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_{\mu}$$

# Équations de Roothaan

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

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - (\mu\lambda|\nu\sigma)/2]$$

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_\mu H^{\text{mono}} \phi_\nu d\tau \quad S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu \phi_\nu d\tau$$

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^K C_{\mu i} C_{\nu i}^* \quad \varepsilon_{ij} = \varepsilon_i \delta_{ij}$$

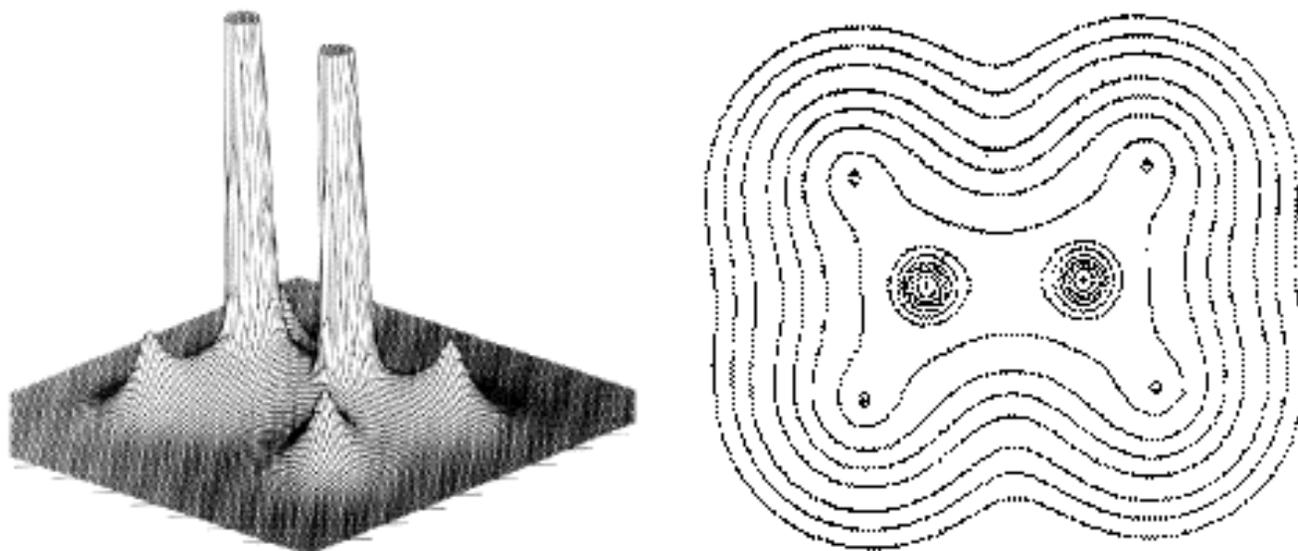
$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \phi_\mu(1) \phi_\nu(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_\lambda(2) \phi_\sigma(2) d\tau_1 d\tau_2$$

# Densité électronique

Pour un système à couches fermées, la densité de probabilité de trouver l'un des électrons dans  $d\mathbf{r}$  est

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{r}) &= N \int |\Psi(1, 2, \dots, N)|^2 d2 \dots dN \\ &= 2 \sum_i^{N/2} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \\ &= \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_\mu(\mathbf{r}) \phi_\nu^*(\mathbf{r})\end{aligned}$$

# Densité électronique de l'éthylène



(source R. Bader)

$\rho(\mathbf{r})$  présente des maximums locaux aux positions des noyaux de carbone et d'hydrogène et décroît rapidement hors de ces positions.

# Analyse de population de Mulliken

$$\begin{aligned} N &= 2 \sum_i^{N/2} \int |\psi_i(\mathbf{r})|^2 d\tau \\ &= \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} S_{\nu\mu} = \sum_{\mu} (\mathbf{PS})_{\mu\mu} = \text{tr}\mathbf{PS} \end{aligned}$$

On peut donc considérer que  $(\mathbf{PS})_{\mu\mu}$  représente le nombre d'électrons affectés à  $\phi_{\mu}$ . Une estimation de la charge d'un atome est donc

$$q_{\alpha} = Z_{\alpha} - \sum_{\mu \in \alpha} (\mathbf{PS})_{\mu\mu}$$

# Analyse de population de Löwdin

Le partitionnement de la densité n'est pas unique (car les charges atomiques ne sont pas des grandeurs physiques).

Par exemple,

$$\text{tr} \mathbf{A} \mathbf{B} = \text{tr} \mathbf{B} \mathbf{A}$$

↓

$$N = \sum_{\mu} (\mathbf{S}^{1/2} \mathbf{P} \mathbf{S}^{1/2})_{\mu\mu}$$

# Cas des couches ouvertes

Situations possibles :

- le nombre d'électron est impair (par ex. le radical méthyle  $\text{CH}_3$ ) ;
- $N$  est pair mais au moins une orbitale n'est pas doublement occupée (par ex.  $\text{O}_2$ ).

Deux modèles :

- *Restricted Open-Shell Hartree-Fock (ROHF)* ;
- *Unrestricted Hartree-Fock (UHF)* :

$$\psi(r) = \psi_{\alpha}(r)\alpha(\sigma) \text{ et } \bar{\psi}(r) = \psi_{\beta}(r)\beta(\sigma)$$

# ROHF vs UHF

## ROHF :

- $\Psi_D^{ROHF}$  n'est pas toujours fonction propre de  $S^2 \rightarrow$  combinaison de déterminants ;
- une orbitale commune pour  $\alpha$  et  $\beta$  n'est pas "polarisée" par les interactions d'échange.

## UHF :

- $\Psi_D^{UHF}$  n'est pas fonction propre de  $S^2$  (*contamination de spin*);
- les interactions d'échange stabilisent l'énergie.

## Exemple : dissociation de $H_2$

En UHF, l'énergie à la dissociation est correcte.

En revanche, le déterminant  $|\psi_1^\alpha(1)\bar{\psi}_1^\beta(2)|$  tend vers  $|\phi_A(1)\bar{\phi}_B(2)|$  et non vers

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[|\phi_A(1)\bar{\phi}_B(2)| + |\phi_B(1)\bar{\phi}_A(2)|]$$

On parle de *brisure de symétrie* (ici d'inversion). La méthode UHF fournit donc une mauvaise approximation de la fonction d'onde et est donc déconseillée pour l'étude de certaines propriétés. On peut estimer sa qualité en calculant  $\langle S^2 \rangle$ .

- 
- 
- 



# Bases localisées



- 
- 
- 
- 
- 
- 
- 
- 
- 
-

# Limite Hartree-Fock

Les solutions exactes des équations Hartree-Fock sont obtenues si la base est complète.

Pour une base finie, deux critères sont à prendre en compte :

- la taille de la base ;
- la qualité des fonctions de base.

# Slater Type Orbitals (STO)

Ces fonctions sont similaires aux orbitales atomiques. En coordonnées sphériques, leur expression analytique est

$$\Phi(\zeta, n, l, m; r, \theta, \phi) = N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \phi)$$

où

- $N$  est un facteur de normalisation ;
- $\zeta$  est l'exposant orbitalaire ;
- $n, l, m$  sont les nombres quantiques.

# Gaussian Type Orbitals (GTO)

On peut reproduire la forme d'une STO en combinant plusieurs gaussiennes cartésiennes, définies par

$$g(\alpha, l, m, n; x, y, z) = N e^{-\alpha r^2} x^l y^m z^n$$

(attention à ne pas confondre les exposants entiers  $l$ ,  $m$ , et  $n$  avec les nombres quantiques ! selon que leur somme vaut 0, 1, 2, ..., on parle néanmoins de gaussiennes de type  $s$ ,  $p$ ,  $d$ , ... par analogie avec le moment angulaire).

# Cas des GTOs de type $d$

$$l + m + n = 2 \rightarrow 3d_{xx}, 3d_{yy}, 3d_{zz}, 3d_{xy}, 3d_{xz}, 3d_{yz}$$

On a donc 6 fonctions, combinaisons linéaires des 5 orbitales  $3d_{xy}$ ,  $3d_{x^2-y^2}$ ,  $3d_{yz}$ ,  $3d_{zx}$ ,  $3d_{z^2}$  et d'une orbitale  $3s$  ( $x^2 + y^2 + z^2$ ).

Remarques :

- idem pour les fonctions de type  $f$ , ...
- tous les programmes n'adoptent pas la même convention !

# Comparaison entre STOs et GTOs

STOs :

- comportement asymptotique correct ( $\Phi' \neq 0$  en  $r = 0$ , décroissance exponentielle);
- intégrales biélectroniques  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$  à 3 et 4 centres très compliquées ("the nightmare of the integrals").

GTOs :

- $g' = 0$  en  $r = 0$ , décroissance trop rapide ;
- $g_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)g_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \propto g_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_P)$ .

# Contractions de GTOs (CGTO)

On forme une combinaison linéaire de plusieurs gaussiennes (appelées *primitives*),

$$\phi^{CGTO} = \sum_{p=1}^L d_{p\mu} g_p(\alpha_{p\mu})$$

dont on fixe les coefficients  $d_{p\mu}$  et exposants  $\alpha_{p\mu}$ .

$d_{p\mu}$  et  $\alpha_{p\mu}$  sont déterminés variationnellement sur les atomes, au niveau Hartree-Fock (ou au-delà).

# Avantages et inconvénients des CGTO

Inconvénient : temps CPU pour calculer les intégrales biélectroniques  $\propto N_{primitives}^4$ .

Avantages :

- plus proches des STOs ou des orbitales HF atomiques ;
- le temps CPU des étapes suivantes dépend de  $N_{contractions}$  ;
- l'enregistrement des intégrales (sur le disque dur) est proportionnel à  $N_{contractions}$ .

# Exemple de CGTOs

Huzinaga (1965) décrit initialement l'orbitale  $1s$  de l'hydrogène par 4 primitives de type  $s$ ,

$$\Phi_{1s} = 0,50907N_1e^{-0,123317r^2} + 0,47449N_2e^{-0,453557r^2} \\ + 0,13424N_3e^{-2,01330r^2} + 0,01906N_4e^{-13,3615r^2}$$

où  $N_i = (2\alpha/\pi)^{3/4}$ , puis par deux contractions,

$$\Phi_1 = N_1e^{-0,123317r^2}$$

$$\Phi_2 = N[0,47449N_2e^{-0,453557r^2} + 0,13424N_3e^{-2,01330r^2} \\ + 0,01906N_4e^{-13,3615r^2}]$$

# CGTO segmentées et générales

Contraction *segmentée* : chaque primitive n'apparaît que dans une contraction (par ex. la contraction précédente, notée  $(4s)/[2s]$ , ou  $s(3/1)$ ).

Contraction *générale* : chaque primitive apparaît dans chaque contraction (leur utilisation est plus rare car le code devient plus compliqué si l'on veut éviter de répéter les primitives).

# CGTO segmentées

Généralement, les primitives à petit exposant (c-à-d diffuses) ne sont pas contractées.

Les autres sont réparties dans des contractions qui étaient d'abord groupées pour reproduire 1 STO :

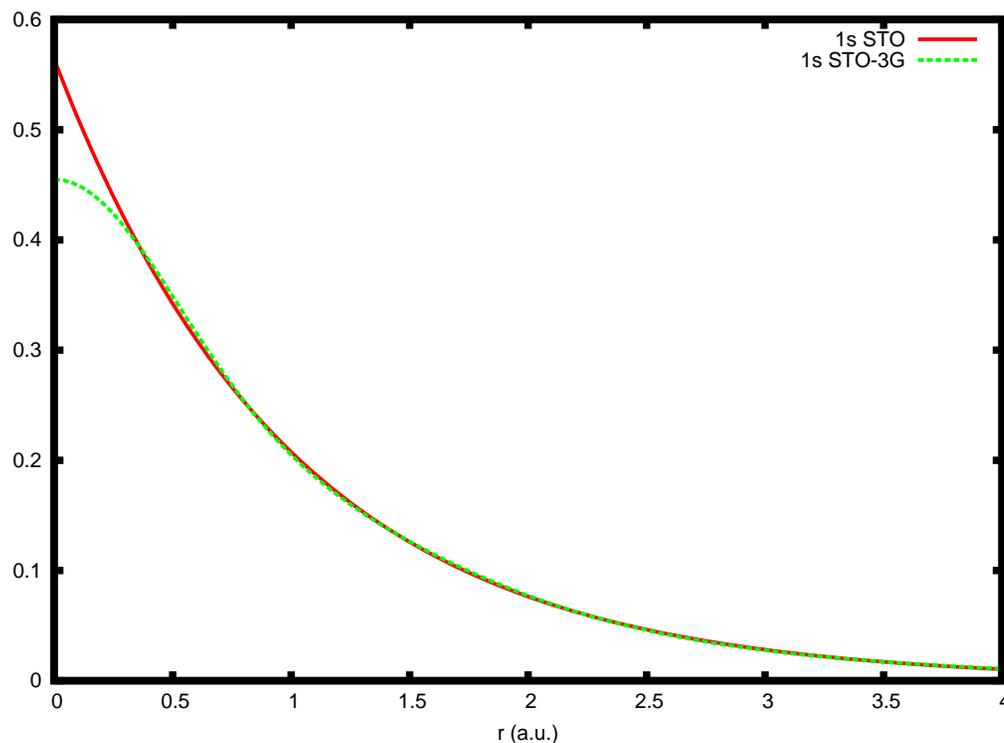
- 1 contraction → base *Single Zeta* (SZ) ;
- 2 contractions → base *Double Zeta* (DZ) ;
- 3 contractions → base *Triple Zeta* (TZ).

Puis on privilégia les orbitales de valence avec des bases *Split-Valence* (SV).

# Base minimale

C'est une base avec une fonction par orbitale atomique occupée (+ des fonctions de type  $p$  pour les atomes de Li à Ne).

Exemple :  
la base 1s STO-3G  
pour l'hydrogène.



# Exemple de base minimale

L'atome d'oxygène en base STO-3G :

Orbitale	Contractions	Primitives
$1s$	1	$3 \times 1 = 3$
$2s$	1	$3 \times 1 = 3$
$2p$	1	$3 \times 3 = 9$

(les exposants sont identiques dans les orbitales  $2s$  et  $2p$ )

# Bases de Pople

Ce sont des bases du type SV notées :

- $n$ -ijG pour les bases DZ (pour la valence),
- $n$ -ijkG pour les bases TZ (pour la valence),

où

- $n$  est le nombre de primitives pour les orbitales internes ;
- $i, j, k$  sont les nombres de primitives pour les orbitales de valence.

# Exemple : la base 6-311G

Pour l'atome d'oxygène :

Orbitale	Contractions	Primitives
$1s$	1	$6 \times 1 = 6$
$2s$	3	$(3 + 1 + 1) \times 1 = 5$
$2p$	3	$(3 + 1 + 1) \times 3 = 15$

(les exposants sont identiques dans les orbitales  $2s$  et  $2p$ )

# Fonctions de polarisation

Elles sont importantes pour décrire la liaison chimique (cf. distorsion des orbitales atomiques).

$l + m + n$  prend une valeur supérieure à celles des orbitales occupées dans l'atome (NB : de Li à Ne, les fonctions de type  $p$  font partie de la base minimale !).

Bases de Pople :

\* → fonctions  $d$  sur les atomes lourds

\*\* → + fonctions  $p$  sur les hydrogènes

# Fonctions diffuses

Elles sont nécessaires pour

- l'étude des anions (car  $\rho(\mathbf{r})$  est étendue) ;
- la description des interactions de longue portée  
(par ex. les liaisons hydrogène) ;
- le calcul de certaines propriétés  
(moments dipolaires, polarisabilités, ...).

Bases de Pople :

+ → fonctions  $s$  et  $p$  sur les atomes lourds

++ → + fonctions  $s$  sur les atomes d'hydrogène

# Exemple : la base 6-31+G\*

Pour l'atome d'oxygène :

Orbitale	Contractions	Primitives
$1s$	1	$6 \times 1 = 6$
$2s$	2	$(3 + 1) \times 1 = 4$
$2p$	2	$(3 + 1) \times 3 = 12$
$s$ diffuse	1	$1 \times 1 = 1$
$p$ diffuse	1	$1 \times 3 = 3$
$d$ polarisante	1	$1 \times 5 = 5$

# *Basis Set Superposition Error (BSSE)*

Problème : lors du calcul de l'énergie d'interaction de deux fragments,

$$E_{int} = E_{AB}^{A+B} - (E_A^A + E_B^B)$$

la base du système total est plus complète que celle des fragments isolés, et  $E_{AB}$  est donc artificiellement abaissée.

*Counterpoise correction* (Boys et Bernardi) :

$$E_{int}^{CP} = E_{AB}^{A+B} - (E_A^{A+B} + E_B^{A+B})$$

# Convergence des bases (1)

Énergies totales (en u.a.) :

Base	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	HF
STO-3G	-55,454	-74,963	-98,571
4-31G	-56,102	-75,907	-99,887
6-31G*	-56,184	-76,011	-100,003
6-31G**	-56,195	-76,023	-100,011
Limite HF	-56,225	-76,065	-100,071

# Convergence des bases (2)

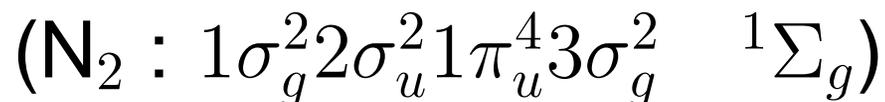
Longueurs de liaison (en bohrs) :

Base	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	HF
STO-3G	1,952	1,871	1,807
4-31G	1,873	1,797	1,742
6-31G*	1,897	1,791	1,722
6-31G**	1,897	1,782	1,703
Proche de la limite HF	1,890	1,776	1,696
Expérience	1,912	1,809	1,733

# Échecs de la méthode HF (1)

Potentiers d'ionisation de N<sub>2</sub> (en u.a.) :

Base	$^2\Sigma_g$	$^2\Pi_u$
STO-3G	0,540	0,573
4-31G	0,629	0,621
6-31G*	0,630	0,612
Proche de la limite HF	0,635	0,616
Expérience	0,573	0,624



# Échecs de la méthode HF (2)

Moment dipolaire de CO (en u.a.) :

Base	Moment dipolaire $\mu$
STO-3G	0,066
4-31G	-0,237
6-31G*	-0.131
Proche de la limite HF	-0,110
Expérience	0,044

NB :  $\mu > 0 \rightarrow \text{C}^- \text{O}^+$ .



# Effets de corrélation électronique

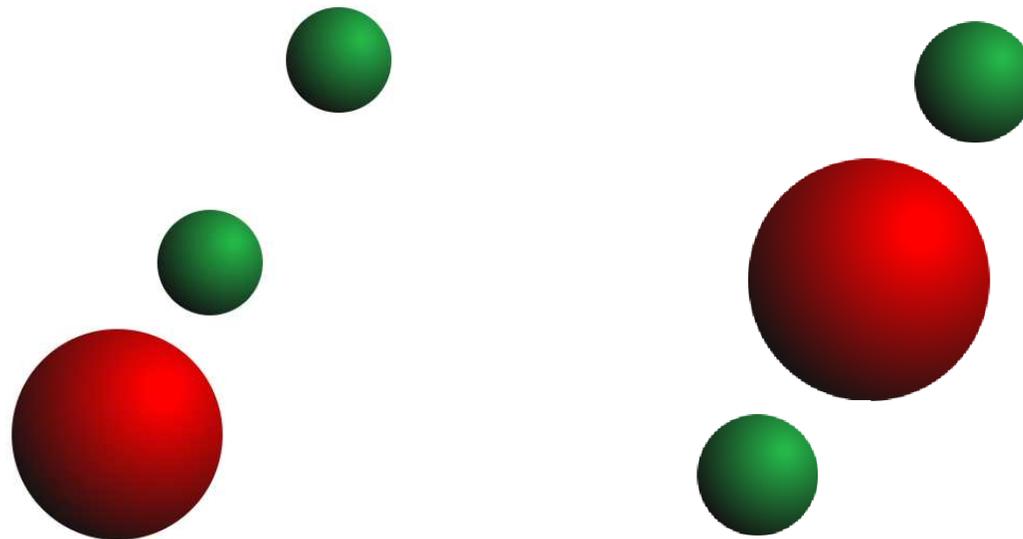


# Corrélation dynamique

- son origine est la répulsion de courte portée de deux électrons, qui entraîne leur éloignement l'un de l'autre (c-à-d une diminution de l'énergie) ;
- l'effet est plus marqué pour des électrons de spins opposés car deux électrons de même spin s'évitent déjà en vertu du principe d'antisymétrie ;
- on peut estimer la contribution de chaque paire d'orbitales à environ 1 eV.

# Corrélation radiale et angulaire

Ces effets de corrélation à courte portée sont ignorés dans la méthode du champ moyen Hartree-Fock :



(un noyau, en rouge, et deux électrons, en vert)

# Corrélation statique

- ce sont des effets de longue portée ;
- ils apparaissent lorsque la configuration électronique Hartree-Fock n'est pas dominante ;
- on peut citer quelques exemples :
  - les états excités,
  - la rupture de liaisons chimiques ;
  - la présence de quasi-dégénérescences.

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

On note  $\sigma_g$  l'orbitale liante  $\psi$  et  $\sigma_u$  l'orbitale antiliante  $\psi'$  (voir cours 1). On peut alors former le déterminant de l'état fondamental RHF  $\Psi_1 = |\sigma_g(1)\bar{\sigma}_g(2)|$  et un déterminant doublement excité  $\Psi_2 = |\sigma_u(1)\bar{\sigma}_u(2)|$ .

La combinaison linéaire  $c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$  est telle que l'énergie est correcte

- à la géométrie d'équilibre si  $c_1 \gg c_2$  ;
- à la dissociation si  $c_1 = -c_2 = 1/\sqrt{2}$ .

# Interaction de configurations

Dans le cas général, on applique le principe variationnel de Ritz-Rayleigh (voir cours 1) à l'expansion

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle = & |\Psi_0\rangle + \sum_{ar} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \left(\frac{1}{2!}\right)^2 \sum_{abrs} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle \\ & + \left(\frac{1}{3!}\right)^2 \sum_{\substack{abc \\ rst}} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \left(\frac{1}{4!}\right)^2 \sum_{\substack{abcd \\ rstu}} c_{abcd}^{rstu} |\Psi_{abcd}^{rstu}\rangle \\ & + \dots \end{aligned}$$

# CI limités

D'après le théorème de Brillouin,  $\langle \Psi_0 | H | \Psi_a^r \rangle = 0$ .  
De plus,  $\langle \Psi_0 | H | \Psi_{abc}^{rst} \rangle = \langle \Psi_0 | H | \Psi_{abcd}^{rstu} \rangle = 0$ . Donc  
une première approximation consiste à ne retenir  
que les excitations doubles (CID). Un calcul plus  
précis doit néanmoins ajouter les excitations  
simples (CISD).

En effet,

- $\langle \Psi_{ab}^{rs} | H | \Psi_a^r \rangle \neq 0$  (et  $\langle \Psi_0 | H | \Psi_{ab}^{rs} \rangle \neq 0$ );
- $\rho(\mathbf{r})$  (et donc aussi le moment dipolaire)  
dépend des  $\{ |\Psi_a^r \rangle \}$ .

# Tests de la méthode CISD (1)

Potentiels d'ionisation de  $N_2$  (en u.a.) :

Méthode	$^2\Sigma_g$	$^2\Pi_u$
Proche de la limite HF	0,635	0,616
Proche de la limite CISD	0,580	0,610
Expérience	0,573	0,624

L'ordre des potentiels d'ionisation est correct !

## Tests de la méthode CISD (2)

Moment dipolaire de CO (en u.a.) :

Méthode	Moment dipolaire $\mu$
HF	-0,108
CID (200 D)	-0,068
CISD (138 D + 62 S)	+0,030
Expérience	+0,044

NB :  $E(200D) < E(138D + 62S)$  mais le moment dipolaire est mieux décrit par le CISD !

# Méthode multiconfigurationnelle

La méthode MCSCF généralise la méthode CI en optimisant aussi les orbitales (c-à-d les coefficients dans la base).

Exemple : *Complete Active Space SCF* (CASSCF), où les orbitales se classent en

- orbitales inactives, toujours doublement occupées ;
- orbitales actives ;
- orbitales virtuelles, toujours inoccupées.

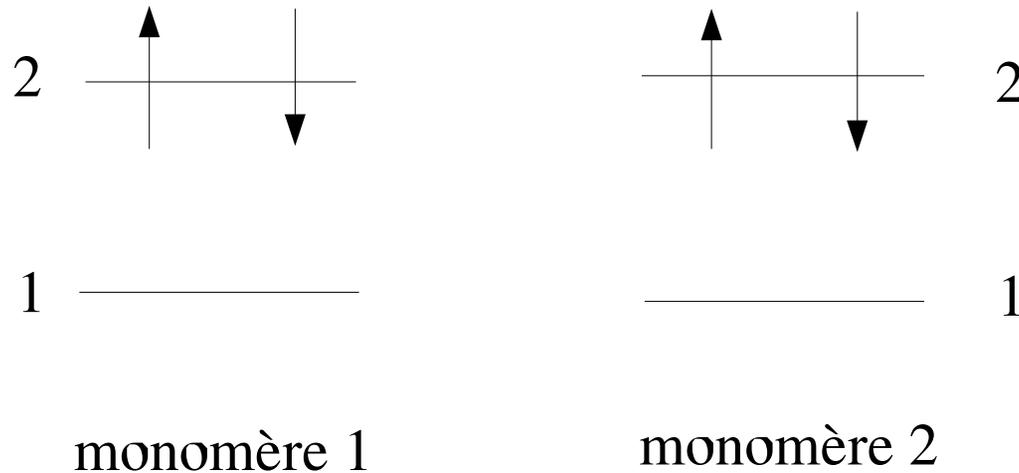
# Méthode multiréférentielle (MRCI)

De façon générale, les déterminants du CI proviennent d'excitations non pas de la configuration HF mais de plusieurs configurations de référence (par ex. les déterminants d'un calcul MCSCF ayant un poids minimum).

Si les configurations de référence correspondent déjà à des excitations simples et doubles et que les nouvelles excitations sont simples et doubles, une partie des excitations quadruples est incluse.

# Défaut d'un CI limité

Si nous cherchons à calculer l'énergie d'interaction du dimère  $\text{H}_2 \cdots \text{H}_2$  avec la méthode CID, les configurations excitées



correspondent à une excitation quadruple du système total !

# *Size-consistency et size-extensivity*

- *size-consistency* : l'énergie d'un système constitué de deux fragments infiniment distants est égale à la somme des énergies de chaque fragment calculées séparément ;
- *size-extensivity* : l'énergie d'un système est proportionnelle au nombre de particules quand sa taille tend vers l'infini.

Un CI limité ne vérifie pas ces deux propriétés. Ainsi, plus la taille du système augmente, moins la méthode est précise.

# Approximation *Coupled Cluster*

L'approximation CCD est définie par

$$|\Psi\rangle = |\Psi_0\rangle + \frac{1}{4} \sum_{abrs} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \frac{1}{32} \sum_{abcd} \sum_{rstu} c_{ab}^{rs} c_{cd}^{tu} |\Psi_{abcd}^{rstu}\rangle + \dots$$

où les coefficients des excitations quadruples sont approximativement égaux à des produits de coefficients d'excitations doubles.

On peut aussi construire des expansions contenant des excitations simples (CCSD), triples (CCSDT), etc.

# Inconvénients de l'approximation CC

Bien que la méthode soit très précise et vérifie la propriété de *size-extensivity*, elle présente trois inconvénients :

- elle n'est pas variationnelle ;
- elle est monoréférentielle ;
- elle implique un temps de calcul prohibitif pour les systèmes de grande taille.

# Théorie des perturbations (1)

On suppose que le hamiltonien peut se décomposer en deux termes, dont les fonctions propres du premier sont connues, c-à-d  $H_0|\Psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)}|\Psi_i^{(0)}\rangle$ , et dont la correction apportée par le second est faible :

$$H|\Psi_i\rangle = (H_0 + \lambda H_{pert})|\Psi_i\rangle = E_i|\Psi_i\rangle$$

En utilisant un développement de Taylor,

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots$$
$$|\Psi_i\rangle = |\Psi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \dots$$

# Théorie des perturbations (2)

En utilisant l'expansion

$$|\Psi_i^{(1)}\rangle = \sum_n c_n^{(1)} |\Psi_n^{(0)}\rangle$$

on obtient les énergies d'ordre 0, 1 et 2 :

$$E_i^{(0)} = \langle \Psi_i^{(0)} | H_0 | \Psi_i^{(0)} \rangle$$

$$E_i^{(1)} = \langle \Psi_i^{(0)} | H_{pert} | \Psi_i^{(0)} \rangle$$

$$E_i^{(2)} = \sum_n' \frac{|\langle \Psi_i^{(0)} | H_{pert} | \Psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

# Méthode Møller-Plesset d'ordre 2

Si l'on pose  $H_0 = \sum_i h_{HF}(i)$ , on obtient :

$$E_0^{(0)} = \sum_a \varepsilon_a$$

$$E_0^{(1)} = -\frac{1}{2} \sum_{ab} (\langle ab|ab\rangle - \langle ab|ba\rangle)$$

$$E_0^{(2)} = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{|\langle ab|rs\rangle - \langle ab|sr\rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s}$$

On remarque que  $E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \langle \Psi_{HF} | H | \Psi_{HF} \rangle$ .

- 
- 
- 



# Conclusions



- 
- 
- 
- 
- 
- 
- 
- 
-

# Choix de la méthode

- études précises de petites molécules en phase gazeuse : CCSD(T), ... (avec éventuellement des méthodes moins lourdes pour l'optimisation de géométrie) ;
- études de la réactivité chimique des systèmes de taille moyenne ou grande : DFT ;
- description des interactions non liées (en biologie ou en science des matériaux) : MP2 (ou DFT dans le cas des liaisons hydrogène).

# Futur de la chimie quantique

L'étude de systèmes de grande taille (par ex. en phase condensée) devient possible grâce à des algorithmes performants (cf. *scaling* réduit) et à de nouvelles approches consistant à coupler les méthodes de la chimie quantique, pour une petite région réactive, et la mécanique moléculaire (QM/MM) ou un continuum, pour le reste du système.

Parmi les futurs domaines d'application figurent les nanotechnologies et la biologie.