

Méthodes de calculs de chimie Quantique

5th December 2005

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Quantique et Spectroscopie Moléculaire (LCQSM)

Table des matières

1	Méthodes de calculs de chimie Quantique	3
1.1	Introduction:	3
1.2	Méthodes ab-initio:	4
1.2.1	Méthodes du champ autocohérent (Self-Consistent Field :SCF):	4
1.2.1.1	Approximation de Hartree:	4
1.2.1.2	Approximation de Hartree-Foock:	5
1.2.2	Equations de Roothaan:	6
1.2.2.1	Equations de Roothaan pour couches électroniques fermées:	6
1.2.2.2	Equations de Roothaan pour couches électroniques ouvertes:	7
1.2.3	Choix des fonctions de la base des orbitales atomiques :	8
1.3	Méthodes semi-empiriques:	8
1.3.1	Méthodes dites de recouvrement Différentiel nul:	8
1.3.1.1	Approximation ZDO (Zero Differential Overlap):	8
1.3.1.2	Approximation NDDO (Negleted of diatomic Differntiel Overlap):	9
1.3.1.3	Approximation CNDO (Complete Negleted of Differential Overlap):	10
1.3.1.4	Approximation INDO (Intermediate Negleted of Differential Overlap):	11
1.3.2	Méthodes dites de valence:	11
1.3.2.1	Séparation σ - π :	12
1.3.2.2	Approximation π et méthode de Hückel topologique (HMO):	12
1.3.2.3	Méthode de Hückel étendue (EHMO):	13
1.4	Méthodes d'Interaction de Configuration:	13
1.5	Méthodes de la Fonctionnelle de la Densité (FDT : Functional Density Theory):	14
1.6	Modèle de Jellium:	16
1.6.1	Modèle de Jellium sphérique:	16
1.6.2	Au delà du modèle sphérique:	16
1.7	Conclusion:	17

Chapitre 1

Méthodes de calculs de chimie Quantique

1.1 Introduction:

La description quantique des états stationnaires d'un système moléculaire nécessite l'écriture et la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps:

$$H\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

L'hamiltonien H d'un tel système moléculaire constitué de N noyaux et de n électrons s'écrit:

$$H = \sum_{\mu=1}^n -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mu}^2 + \sum_{\nu>\mu} \sum_{\mu=1}^n \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} + \sum_{I=1}^N -\frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \sum_{J>I} \sum_{I=1}^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} - \sum_{\mu=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{r_{\mu I}} \quad (1.2)$$

en unité atomique sous la forme suivante:

$$H = \sum_{\mu=1}^n \frac{-\Delta_{\mu}}{2} + \sum_{\nu>\mu} \sum_{\mu=1}^n \frac{1}{r_{\mu\nu}} + \sum_{I=1}^N \frac{-\Delta_I}{2M_I} + \sum_{J>I} \sum_{I=1}^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} - \sum_{\mu=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{\mu I}} \quad (1.3)$$

Où les indices I, J sont associés aux noyaux et μ, ν aux électrons,

R_{IJ} est la distance entre les noyaux I et J ,

$r_{\mu\nu}$ est la distance entre deux électrons μ et ν ,

$r_{\mu I}$ est la distance entre le noyau I et l'électron μ ,

Z_I et M_I sont respectivement la charge et la masse du noyau I,

$\frac{-\Delta_{\mu}}{2}$ est l'opérateur d'énergie cinétique associé à l'électron μ ,

$\frac{-\Delta_I}{2M_I}$ est l'opérateur d'énergie cinétique associé au noyau I,

$\frac{Z_I}{r_{\mu I}}$ est l'opérateur d'énergie potentielle électrostatique d'attraction d'un électron μ par un noyau I,

$\frac{1}{r_{\mu\nu}}$ est l'opérateur d'énergie potentielle électrostatique de répulsion entre deux électrons μ et ν ,

$\frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}}$ est l'opérateur d'énergie potentielle électrostatique de répulsion entre deux noyaux I et J.

Dans le cadre de l'approximation adiabatique (ou de Born-Oppenheimer [1]), on postule que les électrons adaptent instantanément leur mouvement aux mouvements des noyaux. On considère pour une géométrie donnée de la molécule, que l'énergie cinétique des noyaux est nulle. On sépare donc dans l'expression exacte de l'hamiltonien H le mouvement des noyaux de celui des électrons, et on aura :

$$H = H_{\text{BO}} + \sum_{I=1}^N \frac{-\Delta_I}{2M_I} \quad (1.4)$$

où $\sum_{I=1}^N \frac{-\Delta_I}{2M_I}$ est l'opérateur associé à l'énergie cinétique des noyaux supposée nulle si on prend comme centre du référentiel le centre des noyaux,
et où H_{BO} est l'hamiltonien de Born-Oppenheimer qui s'exprime sous la forme suivante

$$H_{\text{BO}} = H_{\text{ele}} + \sum_{J>I}^N \sum_{I=1}^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (1.5)$$

avec :

$$H_{\text{ele}} = \sum_{\mu=1}^n \frac{-\Delta_{\mu}}{2} + \sum_{\nu>\mu}^n \sum_{\mu=1}^n \frac{1}{r_{\mu\nu}} - \sum_{\mu=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{\mu I}} \quad (1.6)$$

et $\sum_{J>I}^N \sum_{I=1}^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}}$ est l'énergie de répulsion entre les noyaux qui est constante pour une géométrie donnée de la molécule.

On y aura donc peu de risque (sans perdre beaucoup de précision numérique) de considérer que la conformation la plus stable du système en question correspond à l'énergie électronique minimale. Cela est d'autant plus vrai que l'on s'intéresse à des problèmes de structure et non de dynamique. Le chimiste quanticien résout le plus souvent l'équation de Schrödinger électronique suivante:

$$H_{\text{ele}} \Psi_{\text{ele}} = E_{\text{ele}} \Psi_{\text{ele}} \quad (1.7)$$

où l'hamiltonien H_{ele} se décompose en une somme d'opérateurs monoélectroniques et en un terme biélectronique:

$$H_{\text{ele}} = \sum_{\mu=1}^n h_{\mu} + \sum_{\nu>\mu}^n \sum_{\mu=1}^n \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (1.8)$$

avec

$$h_{\mu} = \frac{-\Delta_{\mu}}{2} - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{\mu I}} \quad (1.9)$$

Dans ces conditions l'énergie totale E du système en question s'exprime sous la forme :

$$E = E_{\text{ele}} + \sum_{J>I}^N \sum_{I=1}^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (1.10)$$

Dans le cas d'un système polyélectronique, la résolution exacte de l'équation (1.7) n'est pas techniquement possible. En effet, c'est le terme biélectronique en $\frac{1}{r_{\mu\nu}}$ qui rend difficile en pratique la résolution de l'équation de Schrödinger. On est donc conduit à faire divers types d'approximations pour approcher au mieux les solutions exactes de H_{ele} .

Dans ce qui suit, nous nous proposons d'exposer les principes de quelques méthodes usuelles de résolution de ces équations électroniques pour un système moléculaire donné.

1.2 Méthodes ab-initio:

1.2.1 Méthodes du champ autocohérent (Self-Consistent Field :SCF):

1.2.1.1 Approximation de Hartree:

La méthode de champ self-constituent proposée en 1927 par D.Hartree est un des meilleurs procédés de résolution des problèmes de la chimie quantique. Son principe consiste en ce que l'interaction de chaque

électron de l'atome avec tous les autres est remplacée par l'interaction avec un champ électrostatique moyen créé par le noyau et la totalité des autres électrons du système.

L'hamiltonien électrique H_{ele} est remplacé par un hamiltonien effectif H_{eff} , qui est une somme d'hamiltoniens monoélectroniques tel que :

$$H_{\text{eff}} = \sum_{\mu}^n (h_{\mu} + V_{\text{eff}}(\mu)) \quad (1.11)$$

où $V_{\text{eff}}(\mu)$ décrit l'interaction entre l'électron μ et les autres particules du système.

L'équation à résoudre est donc :

$$H_{\text{eff}}\Psi = E\Psi \quad (1.12)$$

dans laquelle la fonction d'onde totale Ψ est le produit de n fonctions monoélectroniques Φ_i qui s'écrit sous la forme suivantes :

$$|\Psi(1, 2, \dots, n)\rangle = |\Phi_1\Phi_2\dots\Phi_i\dots\Phi_n\rangle \quad (1.13)$$

Et résoudre (1.12) revient à résoudre le système d'équations monoélectroniques de type suivant :

$$H(1)\Phi_i(1) = \varepsilon_i\Phi_i(1) \quad (1.14)$$

avec

$$H(1) = h(1) + \sum_i^m J_i(1) \quad (1.15)$$

ε_i est l'énergie de l'orbitale moléculaire Φ_i , qu'on exprime par une combinaison linéaire d'un jeu restreint d'orbitales atomiques χ_p formant une base de dimension finie tel que

$$|\Phi_i\rangle = \sum_{n=1}^m C_{in} |\chi_n\rangle \quad (1.16)$$

$h(1)$ est l'opérateur monoélectronique donné par :

$$h(1) = \frac{-\Delta_{\mu}}{2} - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{\mu I}} \quad (1.17)$$

et $J_i(1)$: est l'opérateur coulombienne dépendant des orbitales moléculaires Φ_i tel que :

$$J_i(1) = \int \Phi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_i(2) d\tau \quad (1.18)$$

L'approximation de Hartree est la première approximation faite la résolution de l'équation de Schrödinger. Cependant, elle ne satisfait pas la condition physique d'antisymétrisation [3] des fonctions d'ondes caractérisant les électrons.

1.2.1.2 Approximation de Hartree-Fock:

Les équations de Hartree-Fock qui tiennent compte de l'antisymétrisation de la fonction d'onde prennent la forme suivante:

$$H^{\text{SCF}}\Phi_i(1) = \varepsilon_i^{\text{SCF}}\Phi_i(1) \quad (1.19)$$

H^{SCF} est l'hamiltonien de Hartree-Fock, et se définit par :

$$H^{\text{SCF}}(1) = h(1) + \sum_i^m (J_i(1) - K_i(1)) \quad (1.20)$$

avec ε_i est l'énergie de l'orbitale moléculaire Φ_i ,

$h(1)$ est l'opérateur monoélectronique donné par :

$$h(1) = \frac{-\Delta_{\mu}}{2} - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{\mu I}} \quad (1.21)$$

$J_i(1)$: est l'opérateur coulombienne dépendant des orbitales moléculaires Φ_i tel que :

$$J_i(1) = \int \Phi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_i(2) d\tau \quad (1.22)$$

et $K_i(1)$ est l'opérateur d'échange dépendant des orbitales moléculaire Φ_i et Φ_j tel que:

$$K_i(1) = \int \Phi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_j(2) d\tau \quad (1.23)$$

Comme on peut le remarquer, les opérateurs $J_i(1)$ et $K_i(1)$ sont exprimés en fonction des orbitales moléculaire Φ_i que l'on cherche à déterminer. En pratique, surmonte cette difficulté par recours à une méthode dite méthode "self-consistent field (SCF)" ou du champ autocohérent, dont le principe est largement utilisé en chimie quantique. En effet, à partir d'un jeu de fonctions d'essai, qui sont usuellement des orbitales atomiques orthonormées, on définit un opérateur H^{SCF} permettant de calculer un nouvel ensemble de fonctions propres correspondant à la première itération et on répète le même processus, et ce jusqu'à convergence à l'énergie minimale.

Dans le cadre de l'approximation MO-LCAO, les équations (1.19) donnent lieu à des équations homogènes non linéaires, dites des équations de Roothaan [4] qui sont explicitées dans le paragraphe suivant.

1.2.2 Equations de Roothaan:

1.2.2.1 Equations de Roothaan pour couches électroniques fermées:

Ces équations sont à la base de presque toutes les méthodes ab-initio de calcul de l'énergie et des fonctions d'ondes des systèmes moléculaires simples ou complexes. Elles servent également de point de départ pour le développement de la plupart des méthodes semi-empiriques et empiriques dans le cadre de l'approximation MO-LCAO (Molecular Orbital as Linear Combination of Atomic Orbital).

Considérons un ensemble de m orbitales atomiques χ_p servant de base au développement des m orbitales moléculaires Φ_i d'un système à couche électronique fermée.

$$\Phi_i = \sum_{p=1}^m C_{pi} \chi_p \quad (1.24)$$

les équations de Roothaan sont notés:

$$H^{\text{SCF}} | \Phi_i \rangle = \varepsilon_i^{\text{SCF}} | \Phi_i \rangle \quad (1.25)$$

$$H^{\text{SCF}} \sum_{p=1}^m C_{pi} | \chi_p \rangle = \varepsilon_i^{\text{SCF}} \sum_{p=1}^m C_{pi} | \chi_p \rangle \quad (1.26)$$

$$\sum_{p=1}^m C_{pi} [H_{pq}^{\text{SCF}} - \varepsilon_i^{\text{SCF}} S_{pq}] = 0 \quad (1.27)$$

$$\det | H_{pq}^{\text{SCF}} - \varepsilon_i^{\text{SCF}} S_{pq} | = 0 \quad (1.28)$$

où les éléments matriciels sont notés:

$$H_{pq}^{\text{SCF}} = H_{pq} + \sum_i^m \sum_r \sum_s C_{ir} C_{is} [2(pq | rs) - (pr | qs)] \quad (1.29)$$

avec:

$$H_{pq} = \langle \chi_p | \frac{-\Delta^2}{2} - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{\mu I}} | \chi_q \rangle \quad (1.30)$$

$$S_{pq} = \langle \chi_p | \chi_q \rangle \quad (1.31)$$

les integrales de recouvrement des orbitales atomiques χ_p et χ_q

et:

$$(pq | rs) = \langle \chi_p \chi_q | \frac{1}{r_{12}} | \chi_r \chi_s \rangle \quad (1.32)$$

L'évaluation des intégrales multicentriques (pq|rs) nécessite un temps de calcul très long et toutes les méthodes semi-empiriques ne calculent ces intégrales qu'approximativement, et ceci moyennant des techniques de paramétrisation, qui entre autre remplacent ces intégrales multicentriques par des intégrales monocentriques, dont nous donnerons les formes plus loin, dans le cadre de quelques méthodes les plus populaire de chimies quantique.

1.2.2.2 Equations de Roothaan pour couches électroniques ouvertes:

Dans ce cas, deux électrons de spins α et β appariés ou non ne sont plus représentés par la même fonction d'espace à cause des polarisations des spins. Le déterminant de Slater sera donc construit à l'aide de 2 ensembles d'orbitales:

l'un lié aux fonctions de spin $\alpha: \Phi_i^\alpha$ et comporte m_α fonctions,

l'autre lié aux fonctions de spin $\beta: \Phi_i^\beta$ et comporte m_β fonctions.

Dans ces conditions, les équations (1.19) se scindent en deux types d'équations:

$$\begin{cases} \mathbf{H}^{SCF(\alpha)} \Phi_i(1) = \varepsilon_i^{SCF(\alpha)} \Phi_i^{(\alpha)}(1) \\ \mathbf{H}^{SCF(\beta)} \Phi_i(1) = \varepsilon_i^{SCF(\beta)} \Phi_i^{(\beta)}(1) \end{cases} \quad (1.33)$$

Lorsque les orbitales sont développées sur une base atomique de type:

$$\begin{cases} \Phi_i^\gamma = \sum_p^{m_\gamma} C_{pi}^\gamma \chi_p \\ \text{avec} \\ \gamma = \alpha \text{ ou } \beta \end{cases} \quad (1.34)$$

les équations de Roothaan pour une couche électronique ouverte forment un système d'équations couplées tel que:

$$\sum_{p=1}^{m_\alpha} C_{pi}^\alpha [\mathbf{H}_{pq}^{SCF(\alpha)} - \varepsilon_i^{SCF(\alpha)} S_{pq}] = 0 \quad (1.35)$$

$$\sum_{p=1}^{m_\beta} C_{pi}^\beta [\mathbf{H}_{pq}^{SCF(\beta)} - \varepsilon_i^{SCF(\beta)} S_{pq}] = 0 \quad (1.36)$$

où les éléments matriciels extradiagonaux $\mathbf{H}_{pq}^{SCF(\alpha)}$ et $\mathbf{H}_{pq}^{SCF(\beta)}$ se mettent respectivement sous les formes suivantes:

$$\mathbf{H}_{pq}^{SCF(\alpha)} = H_{pq} + \sum_i^m \sum_{r,s} C_{ir}^\alpha C_{is}^\alpha [(pq | rs) - (pr | qs)] + \sum_j^m \sum_{r,s} C_{ir}^\alpha C_{is}^\alpha (pq | rs) \quad (1.37)$$

$$\mathbf{H}_{pq}^{SCF(\beta)} = H_{pq} + \sum_i^m \sum_{r,s} C_{ir}^\beta C_{is}^\beta [(pq | rs) - (pr | qs)] + \sum_j^m \sum_{r,s} C_{ir}^\beta C_{is}^\beta (pq | rs) \quad (1.38)$$

A ce stade de développement, on peut introduire les matrices de la densité:

$$\begin{cases} P_{r,s}^{\gamma} = \sum_i^{m_\gamma} C_{ir}^\gamma C_{is}^\gamma \\ \text{avec} \\ \gamma = \alpha \text{ ou } \beta \end{cases} \quad (1.39)$$

et la matrice de la densité totale

$$P_{rs} = P_{rs}^\alpha + P_{rs}^\beta \quad (1.40)$$

Dans ce cas les éléments matriciels $H_{pq}^{\text{SCF}(\alpha)}$ et $H_{pq}^{\text{SCF}(\beta)}$ s'écrivent :

$$\left\{ \begin{array}{l} H_{pq}^{\text{SCF}(\gamma)} = H_{pq} + \sum_r \sum_s [P_{rs}(pq | rs) - P_{rs}^\gamma(pr | qs)] \\ \text{avec} \\ \gamma = \alpha \text{ ou } \beta \end{array} \right. \quad (1.41)$$

Dans les calculs selon les équation de Roothaan, le plus grand problème à résoudre consiste à trouver le meilleur compromis entre la taille de la base et le nombre d'intégrales à calculer. Les principales méthodes utilisées pour choisir la base appropriée seront considérés dans le paragraphe suivant.

1.2.3 Choix des fonctions de la base des orbitales atomiques :

Le choix des fonctions atomiques de base est d'une grande importance dans le développement de la méthode MO-LCAO. Dans la pratique, on utilise comme fonctions de base des fonctions de type Slater qui simulent mathématiquement le comportement des orbitales atomiques portées par chaque atome de la molécule. Les orbitales de type Slater s'expriment en fonction des nombres quantique n, l, m par:

$$\chi_{(n,l,m)} = N_{n,l,m} r^{n-1} \exp(-\zeta r) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (1.42)$$

Comme nous l'avons déjà remarqué, la résolution des équations de Roothaan conduit à un calcul extrêmement volumineux qui concerne pour l'essentiel le nombre des intégrales de répulsion biélectroniques $(pq|rs)$, très laborieux, quand on utilise des coordonnées cartésiennes. Afin d'alléger cette difficulté, on développe les $\exp(-\zeta r)$ sur une base de fonctions gaussiennes de la forme $\exp(-\alpha r^2)$. Cette dernière présente une propriété très avantageuse. Il s'agit de faire le produit de deux fonctions gaussiennes centrées sur deux noyaux différents est d'obtenir une fonction gaussienne. Ainsi, toutes les intégrales de répulsion électronique se ramènent à une somme d'intégrales monocentriques qui se calculent aisément. Cependant, il faut utiliser plusieurs fonctions gaussiennes pour représenter une fonction de type Slater.

Pour contourner le problème de la dimension de la base, Clementi [5] puis Whetten [6] ont proposé la notion de la "fonction contractée". Cette notion se présente comme une approximation aux orbitales atomiques dont laquelle les fonctions de base ne sont plus des simples gaussiennes mais des combinaisons linéaires de gaussiennes avec des coefficients optimisés fixes.

1.3 Méthodes semi-empiriques:

Le nombre des intégrales biélectroniques, ainsi que la relative difficulté de leur calcul, font des méthodes ab-initio une machine numérique sophistiquée dont l'usage est limité, jusqu'à présent, au traitement de petits systèmes. Il ne faut pas non plus oublier que la méthode de HF ne tient pas compte de la corrélation électronique. L'introduction de l'Interaction de Configuration complique à souhait un calcul qui s'avère déjà bien laborieux. Il est évident que les équations de Roothaan ont besoin d'être simplifiées pour diminuer le temps de calcul, et aussi, pour pouvoir introduire implicitement l'énergie de corrélation dans des modèles théoriques simplifiés.

Les méthodes semi-empiriques ont toutes pour objectif la réduction du nombre des intégrales à calculer, en particulier les intégrales biélectroniques. Le plus souvent ces méthodes ont recours à l'approximation valentielle, selon laquelle, seules les orbitales de la couches de valence sont prises en considération. Les électrons internes sont traités dans le cadre de l'approximation dite de "coeur gelé", ainsi la plupart des méthodes semi-empiriques ne tiennent pas compte explicitement des effets de polarisation des électrons coeurs et de la corrélation des mouvements des électrons des coeurs et des électrons de coeur-valence. Tout de même ces effets sont introduits par le moyen d'une paramétrisation adéquate de ces méthodes.

1.3.1 Méthodes dites de recouvrement Différentiel nul:

1.3.1.1 Approximation ZDO (Zero Differential Overlap):

Cette approximation qui a joué un rôle dans l'édification des méthodes semi-empiriques est basée sur le fait que de nombreuses intégrales de répulsion coulombienne sont proches de zéro, surtout celles qui contiennent les fonctions du types $\chi_p(1)\chi_q(1)$ avec $p \neq q$

Ce qui se traduit par :

$$(pq | rs) = (pq | rs)\delta_{pq}\delta_{rs} \quad (1.43)$$

Cela veut dire que les orbitales χ_p et χ_q ne se recouvrent pratiquement pas dans l'espace et $\int \chi_p \chi_q d\tau = 0$. Les intégrales de recouvrement des orbitales atomiques qui entrent dans les équations de Roothaan (1.33) sont également supposées égales à zéro pour $p \neq q$:

$$S_{pq} = \langle \chi_p | \chi_q \rangle = \delta_{pq} \quad (1.44)$$

En utilisant l'approximation du recouvrement différentiel nul pour toutes les paires d'orbitales atomiques, les équations de Roothaan (1.33) prennent la forme suivante:

$$\sum_p C_{pi} [H_{pq}^{\text{SCF}} - \delta_{pq}\epsilon_i] = 0 \quad (1.45)$$

Où les éléments diagonaux et extradiagonaux de la matrice H^{SCF} s'écrivent:

$$H_{pp}^{\text{SCF}} = H_{pp} - \frac{1}{2}P_{pp}(pp | pp) + \sum_q P_{qq}(pp | qq) \quad (1.46)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} H_{pq}^{\text{SCF}} = H_{pq} - \frac{1}{2}P_{pq}(pp | qq) \\ \text{avec} \\ p \neq q \end{array} \right. \quad (1.47)$$

avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} P_{pp} = 2 \sum_{j=1}^{\text{occ}} C_{jp} C_{jp} \\ \text{et} \\ P_{pq} = 2 \sum_{j=1}^{\text{occ}} C_{jp} C_{jq} \end{array} \right. \quad (1.48)$$

1.3.1.2 Approximation NDDO (Neglected of diatomic Differential Overlap):

le sigle qui se traduit par Neglected of diatomic Differential Overlap [7], signifie qu'on néglige toutes les intégrales dans lesquelles intervient le recouvrement différentiel de deux orbitales. Cela revient à dire que si les couples d'orbitales pq et rs sont centrés respectivement sur un atome A et sur un atome B de la molécule, les intégrales de types $(pq|rs)$ sont nulles. On ne considère que les intégrales de types $(pp|qq)$, $(pq|pq)$ et $(pp|rs)$.

Dans ce cas, les éléments diagonaux et extradiagonaux de la matrice H^{SCF} deviennent:

$$H_{pp}^{\text{SCF}} = U_{pp} + \sum_B V_{pp}^B + \sum_{q \in A} P_{pp} [(pp | qq) - \frac{1}{2}(pq | pq)] + \sum_{r,s \in B} P_{rs} (pp | rs) \quad (1.49)$$

$$H_{pq}^{\text{SCF}} = \sum_B V_{pq}^B + P_{pq} [(pq | pq) - \frac{1}{2}(pp | qq)] + \sum_{r,s \in B} P_{rs} (pp | rs) \quad (1.50)$$

$$H_{pr}^{\text{SCF}} = H_{pr} - \frac{1}{2} \sum_{q \in A} \sum_{s \in B} P_{qs} (pp | rs) \quad (1.51)$$

où :

$$V_{pq}^B = \langle \chi_p | \frac{Z_B}{r_B} | \chi_q \rangle \quad (1.52)$$

Z_B étant la charge effective de l'atome B et le potentiel

$$U_{pp} = \langle \chi_p | -\frac{1}{2} \Delta - V_A | \chi_p \rangle \quad (1.53)$$

(1.53) est caractéristique de l'orbitale χ_p de l'atome A, représentant l'énergie de l'électron occupant l'orbitale χ_p de l'atome libre. Dans la version originale de la méthode, ce terme est évalué d'une façon semi-empirique à partir des spectres expérimentaux des atomes.

Une version modifiée par Dewar [8] :MNDO (Modified Neglected of Diatomic Overlap) extrait toutes les intégrales monocentriques des valeurs expérimentales à l'aide de la méthode d'Oleari [9]. Les termes diagonaux V_{pp}^B sont calculés moyennant la relation empirique suivante:

$$V_{pp}^B = -Z_B(pq | s^B s^B) \quad (1.54)$$

Les termes non diagonaux H_{pq} sont supposés proportionnels aux intégrales de recouvrements:

$$H_{pq} = S_{pq} \frac{\beta_p + \beta_q}{2} \quad (1.55)$$

où β_p et β_q sont des paramètres empiriques déterminés sur quelques molécules de référence.

Cette méthode est très bien adaptée au calcul des grandeurs intéressant le chimiste telles que : la géométrie moléculaire, les moments dipolaires et multipolaires, la constante de force. En revanche, elle rend mal compte du phénomène de liaison par pont hydrogène. C'est l'une des principales raisons qui ont conduit Dewar [10] à revoir la paramétrisation de sa méthode et à en proposer une autre sous le nom AM₁ (Austin Model).

1.3.1.3 Approximation CNDO (Complete Neglected of Differential Overlap):

Cette méthode [11] repose sur des hypothèses simplificatrices beaucoup plus sévères que les précédentes. Elle tire son nom du fait que toutes les intégrales biélectroniques qui dépendent du recouvrement et des densités de charge entre des atomes différents sont nulles.

Ce qui revient à poser:

$$(pq | rs) = \gamma_{pq} \gamma_{rs} (pp | rr) \quad (1.56)$$

Dans ce cas l'invariance de l'énergie à l'orientation des orbitales n'est plus assurée. On suppose, pour la rétablir, que toutes les intégrales du types (pp|qq) sont indépendantes de l'orientation des axes. Cette situation n'est valable que pour les orbitales de type s, cela revient à poser:

$$\left\{ \begin{array}{l} (pp | qq) = \gamma_{pq} = \gamma_{AB} \\ \text{avec} \\ p \in A \quad \text{et} \quad q \in B \end{array} \right. \quad (1.57)$$

La répulsion entre les orbitales atomiques est remplacée par la répulsion moyenne entre les électrons des atomes A et B ; γ_{AB} est calculée avec les fonctions s des atomes correspondants tel que :

$$\gamma_{AB} = (s_A^2 | s_B^2) \quad (1.58)$$

Les éléments diagonaux et extradiagonaux de la matrice H^{SCF} sont donc:

$$\left\{ \begin{array}{l} H_{pp}^{\text{SCF}} = H_{pp} - \frac{1}{2} P_{pp} \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} P_{BB} \gamma_{AB} \\ \text{avec} \\ p \in A \end{array} \right. \quad (1.59)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} H_{pq}^{\text{SCF}} = H_{pq} - \frac{1}{2} P_{pq} \gamma_{AB} \\ \text{avec} \\ p \in A \quad \text{et} \quad q \in B \end{array} \right. \quad (1.60)$$

Avec P_{BB} est la densité électronique de valence sur l'atome B:

$$P_{BB} = \sum_{p \in B} P_{pp} \quad (1.61)$$

Ou encore :

$$\left\{ \begin{array}{l} H_{pp}^{\text{SCF}} = H_{pp} + (P_{AA} - \frac{1}{2}P_{pp})\gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} (P_{BB}\gamma_{BB} - V_{AB}) \\ \text{avec} \\ p \in A \end{array} \right. \quad (1.62)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} H_{pq}^{\text{SCF}} = \beta_{pq} - \frac{1}{2}P_{pq}\gamma_{AB} \\ \text{avec} \\ p \neq q \end{array} \right. \quad (1.63)$$

où P_{AA} et P_{BB} sont respectivement les densités électroniques de valence sur les atomes A et B, et $V_{AB} \approx \langle \chi_p | V_B | \chi_p \rangle$, avec V_B est le potentiel crée par le noyau de B écranté par les électrons des couches internes.

$\beta_{pq} = \beta_{AB} S_{pq}$, où β_{AB} est un paramètre qui caractérise uniquement les atomes A et B et ne dépend pas du type des orbitales qui sont en interaction. Les diverses paramétrisations de la méthode CNDO diffèrent principalement les unes des autres par le choix de ce paramètre.

La méthode CNDO [11] est incontestablement la plus simple des méthodes semi-empirique du type SCF. Elle n'en donne pas moins des résultats intéressants, en particulier en ce qui concerne les longueurs et les angles de liaisons, ainsi que les distributions des charges. En revanche, elle conduit à des valeurs de l'énergie qui sont toujours assez éloignées des grandeurs expérimentales, du fait que toutes les intégrales d'échanges sont négligées, elle s'avère peu efficace dans le cas de traitement des états triplets et des radicaux libres, c'est à dire lorsque le système possède une énergie d'échange assez élevée. C'est pour combler cette lacune qu'une autre méthode dite INDO [12] (Intermediate Neglected of Differential Overlap) a été développée.

1.3.1.4 Approximation INDO (Intermediate Neglected of Differential Overlap):

Cette méthode a de nombreux points communs avec la méthode CNDO, mis à part l'introduction des intégrales d'échanges monocentriques, qui sont évaluées à partir des paramètres de Slater-Condon.

Les éléments diagonaux et extradiagonaux de la matrice H^{SCF} dans la méthode INDO [12] pour une couche électronique fermée ont respectivement les formes suivantes:

$$\left\{ \begin{array}{l} H_{pp}^{\text{SCF}} = U_{pp} + \sum_r P_{rr} [(pp | rr) - \frac{1}{2}(pr | pr)] + \sum_{A \neq B} (P_{BB} - Z_B)\gamma_{AB} \\ \text{Si } (p, r) \in A \end{array} \right. \quad (1.64)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} H_{pp}^{\text{SCF}} = \beta_{AB} S_{pq} - \frac{1}{2}P_{pq}\gamma_{AB} \\ \text{Si } p \in A \text{ et } q \in B \end{array} \right. \quad (1.65)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} H_{pq}^{\text{SCF}} = \frac{3}{2}P_{pq}(pq | pq) - \frac{1}{2}P_{pq}(pp | qq) \\ \text{Si } (p, q) \in A \end{array} \right. \quad (1.66)$$

Des versions modifiées de la méthode ont été proposées, celles-ci connues sous le nom de MINDO/1,2,3 [13], et ont été paramétrisées dans le but de permettre une évaluation fiable des énergies de formation des molécules.

1.3.2 Méthodes dites de valence:

A côté des méthodes semi-empiriques relativement rigoureuses et théoriquement justifiées se sont répandues des techniques plus simples qui ne calculent pas explicitement toutes les intégrales de répulsion coulombiennes, mais introduisent implicitement leurs contributions moyennant des paramétrisations appropriées.

En effet, si toutes les intégrales $(pq|rs)$ sont nuls, les éléments extradiagonaux de la matrice H_{pq}^{SCF} sont assimilés aux éléments matriciels H_{pp} , qui ne dépendent pas des des éléments de la matrice densité électronique P_{pq} , et il n'est donc pas nécessaire de procéder à l'aut/usr/lib/libpng.so.2.1.0.16ocohérence, principal facteur limitatif du temps et de l'espace mémoire exigé par les calculs dans les méthodes semi-empiriques.

1.3.2.1 Séparation σ - π :

Lors du calcul des structures des composés à liaison multiples (systèmes insaturés), on utilise le plus souvent l'approximation (σ, π), qui consiste en ce qu'au lieu de résoudre un problème pour tous les électrons de valence, on résout l'équation pour les électrons π , les orbitales atomiques σ sont pris pour non polarisées. Ce qui signifie que les électrons π se meuvent dans un potentiel crée par les noyaux et les électrons σ .

Dans cette approximation, les équations de la méthode CNDO deviennent beaucoup plus simples, chaque atome ne possédant qu'une seule orbitale, et les indices p et q coïncident avec les notations A et B :

$$H_{pp}^{SCF} = U_{pp} + \frac{1}{2}P_{pp}\gamma_{pp} + \sum_{p \neq q} (P_{qq} - Z_q)\gamma_{pq} \quad (1.67)$$

$$H_{pq}^{SCF} = \beta_{pq}S_{pq} - \frac{1}{2}P_{pq}\gamma_{pq} \quad (1.68)$$

Dans ce cadre d'approximation, deux méthodes populaires ont été proposées:

- i) Méthode Parrisar-Parr-Pople (PPP) [14].
- ii) Méthode HMO (Hückel Molecular Orbital) [15] et sa variante EHMO (Extended Hückel Molecular Orbital) [16.]

La méthode de Hückel [15] représente l'approximation la plus simple.

1.3.2.2 Approximation π et méthode de Hückel topologique (HMO):

La méthode initiale a été développée afin de déterminer l'énergie d'un système plan insaturé [15]. L'hypothèse de base est de traiter les électrons π indépendamment des électrons σ .

Dans la méthode de Hückel, les éléments H_{pq}^{SCF} sont assimilés aux éléments matriciels H_{pq} :

$$H_{pq}^{SCF} = H_{pq} \quad (1.69)$$

et les équations de Roothaan deviennent:

$$\sum_p C_{pi} [H_{pq} - \epsilon_i S_{pq}] = 0 \quad (1.70)$$

La résolutions de ce système d'équations amène à poser :

$$\det | H_{pq}^{SCF} - \epsilon^{SCF} S_{pq} | = 0 \quad (1.71)$$

A ce niveau Hückel [15] a introduit des approximations qui permettent de simplifier le déterminant séculaire de deux manières suivantes:

- i) On néglige les intégrales de recouvrement S_{pq} en posant:

$$S_{pq} = \delta_{pq} = \begin{cases} 0 & p \neq q \\ 1 & p = q \end{cases} \quad (1.72)$$

- ii) On remplace les intégrales H_{pq} par des paramètres α_p et β_{pq} qui ne dépendent que de la nature des atomes A et B et non des orbitales p et q tel que :

$$H_{pq} = \begin{cases} \beta_{pq} & Si \ p \ et \ q \ sont \ voisins \\ 0 & Si \ p \ et \ q \ sont \ non \ voisins \end{cases} \quad (1.73)$$

$$H_{pp} = \alpha_p$$

Le paramètre α_p est appelé intégrale de Coulomb ou intégrale atomique correspond à l'énergie de la première ionisation de l'atome p, et le paramètre β_{pq} est appelée intégrale de liaison et représente l'énergie de liaison entre l'atome A et l'atome B.

1.3.2.3 Méthode de Hückel étendue (EHMO):

1. Élément de la matrice hamiltonienne:

Sur la base des résultats acquis par l'étude des systèmes π et de l'analyse des éléments de la matrice de l'hamiltonien effectif. Hoffman [16] a élaboré une méthode connue sous le nom de méthode de Hückel étendue, qui permet de traiter des systèmes contenant aussi des électrons σ .

Dans cette méthode (EHT ou EHMO), les orbitales moléculaires sont développées sur une base d'orbitales atomiques de type Slater limitée à la couche de valence. D'autre part le terme diagonal est assimilé à la valeur du potentiel d'ionisation de l'atome dans l'état de valence approprié pris de signe contraire: $H_{pp} = -I_p$, et les termes extra diagonaux sont le plus souvent calculés par la formule de Wolfberg-Helmoltz [17]:

$$H_{pq} = -k \frac{H_{pp} + H_{qq}}{2} S_{pq} \quad (1.74)$$

k on assigne souvent la valeur empirique 1.75

2. Analyse selon Mülliken des populations électroniques :
généralement, la population électronique de l'orbitale p de l'atome A s'exprime par :

$$P_{pp} = 2 \sum_i^{\text{occ}} (C_{ip}^2 + \sum_{q \neq A} C_{ip} C_{iq} S_{pq}) \quad (1.75)$$

et la population électronique totale de l'atome A (population atomique totale) est :

$$P_A = 2 \sum_i^{\text{occ}} \left(\sum_{p \in A} C_{ip}^2 + \sum_{p \in A} \sum_{q \notin A} C_{ip} C_{iq} S_{pq} \right) \quad (1.76)$$

Pour caractériser la liaison entre deux orbitales atomiques p et q, appartenant respectivement aux atomes A et B, ainsi que la population électronique totale entre les atomes A et B, Mülliken a proposé la formule suivante:

$$\left\{ \begin{array}{l} P_{pq} = 2 \sum_{i=1}^{\text{occ}} C_{ip} C_{iq} S_{pq} \\ \text{avec} \\ p \in A \quad \text{et} \quad q \in B \end{array} \right. \quad (1.77)$$

La population globale de liaison est :

$$P_{AB} = \sum_{i=1}^{\text{occ}} \sum_{p \in A} \sum_{q \in B} C_{ip} C_{iq} S_{pq} \quad (1.78)$$

Ces formules ont été déduites sans recourir aux approximations de la méthode de Hückel étendue (EHMO). Elles sont donc valable pour toute méthode MO-LCAO, y compris les méthodes ab-initio.

1.4 Méthodes d'Interaction de Configuration:

Le procédé le plus usuel de la prise en compte de l'énergie de corrélation électronique est la méthode d'interaction de configuration (CI). Elle supprime les défauts principaux de la fonction d'onde monoélectronique à un seul déterminant. La fonction d'onde totale est alors écrite sous forme d'une combinaison linéaire de déterminants de Slater de la même symétrie correspondant à un certain nombre de configurations électroniques:

$$|\Psi\rangle = \sum_P^M C_P |J\rangle \quad (1.79)$$

où M est le nombre de configuration prises en considération,

Les déterminants $|J\rangle$ sont construits à partir des solutions Φ_i de la méthodes HF-SCF, En effet, pour un système à $2n$ électrons et à couche électronique fermée, les n premiers orbitales Φ_i occupées servent à construire le déterminant l'état $|\Psi_0\rangle$. Les autres orbitales vacantes à l'état fondamental sont notés Φ_i^* et servent à construire les états excités $|J\rangle$ différents de l'état fondamental $|\Psi_0\rangle$ tels que :

$$|J\rangle = |\Psi_i^k\rangle = |\Phi_1, \bar{\Phi}_1, \dots, \Phi_i, \Phi_i, \Phi_k^*, \bar{\Phi}_i, \dots, \Phi_n, \bar{\Phi}_n\rangle \quad (1.80)$$

qui est un déterminant monoexcité, puisqu'on a remplacé dans le déterminant fondamental une occupée Φ_i par une virtuelle Φ_k^* .

$$|J\rangle = |\Psi_i^{k*} \quad i^* \quad j\rangle = |\Phi_1, \bar{\Phi}_1, \dots, \Phi_k^*, \bar{\Phi}_i, \Phi_j, \bar{\Phi}_i^*, \dots, \Phi_n, \bar{\Phi}_n\rangle \quad (1.81)$$

qui est un déterminant diexcité puisqu'on a remplacé dans le déterminant fondamental 2 occupées Φ_i et $\bar{\Phi}_j$ par 2 virtuelles $\bar{\Phi}_i^*$ Φ_k^* et d'une façon générale $|J\rangle$ est di, tri, quadri, ...excité, si on remplace trois, quatre... occupées par trois, quatre... virtuelles.

Pour une base donnée (le nombre des orbitales virtuelles dépend de la dimension de la base d'orbitales atomiques), si on génère toutes les excitations possibles, en fonction desquelles s'écrira $|\Psi\rangle$, on dit qu'on a une IC totale (FCI: Full Configuration Interaction), et par conséquent, on aboutit à l'énergie exacte dans le cadre de la base d'orbitales atomiques utilisées au niveau HF. Malheureusement, le nombre des déterminants croit abruptement lorsque le nombre des électrons actifs devient important. Ainsi que la dimension de la base des orbitales atomiques.

Dans la pratique, une IC totale est quasi impossible, en raison de la croissance extrêmement rapide du nombre des déterminants. Des troncations de la matrice d'IC s'avèrent nécessaires. Cette troncature a donc pour objectif de réduire le nombre des éléments de la matrice d'IC, en ne tenant pas compte que des coefficients du développements d'IC correspondant à des excitations élevées, qui sont généralement des contributions négligeables. Le problème de ce type de calcul est de savoir équilibrer la taille de la base et la dimension d'IC.

Parmi les IC tronquées, on peut citer SDCI (Single-Double configuration Interaction), dans laquelle l'espace à diagonaliser n'inclut que les déterminants mono et biexcités par rapport à une seule référence ($|\Psi_0\rangle$). Il ya aussi les méthodes de type CAS (Complete Active Space), dans laquelle on sépare en trois catégories: les orbitales internes doublement occupées, les orbitales actives occupées ou inoccupées, et les orbitales virtuelles inoccupées. Le CASCI sera donc l'IC totale par rapport aux orbitales actives.

On trouve également des méthodes d'IC dites multiconfigurationnelles, Les plus utilisées sont CIPSI [18] (Configuration Interaction by Perturbation with multiconfigurational zero order of wavefunctions Selected Iteratively) et MRDCI (Muti Référence Diexcitation Configuration Interaction). MRD-CI traite variationnellement une fonction multiconfigurationnelle d'ordre zéro qui contient les déterminants excités les plus importants à partir de l'espace de référence, puis on extrapole les énergies afin d'approcher le résultat d'une IC totale. La CIPSI fait de même, mais avant d'extrapoler l'énergie résultant du traitement variationnel est corrigée par une perturbation de la fonction au second ordre de l'énergie par des configurations moins importantes engendrées par des excitations de la fonction d'ordre zéro. Le lecteur trouvera dans la référence [19] une description détaillée de la méthode CIPSI.

1.5 Méthodes de la Fonctionnelle de la Densité (FDT : Functional Density Theory):

Le fondement de cette méthode se trouve dans un théorème dû à Hohenberg et Kohn [20] qui ont démontré que toutes les propriétés d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont déterminées par sa densité électronique $\rho(\vec{r})$. Formellement, l'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la densité, fonctionnelle dont la forme exacte demeure inconnue du fait de l'impossibilité de résoudre exactement un problème à plusieurs électrons. Par ailleurs Kohn et Sham [21] ont étendu à la densité le principe variationnel, en montrant que la fonction exacte correspond au minimum d'énergie. Ce qui permet la recherche des solutions approchées, sous réserve que l'on sache évaluer cette énergie.

Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [20,22,23], l'énergie totale du système, en introduisant les effets de la corrélation électronique, peut être écrite en fonction de la densité $\rho(\vec{r})$ sous la forme :

$$E(\rho(\vec{r})) = T(\rho(\vec{r})) + E_{xc}(\rho(\vec{r})) + V_{\text{exterieur}}(\rho(\vec{r})) + J(\rho(\vec{r})) \quad (1.82)$$

Où $T(\rho(\vec{r}))$ est le terme d'énergie cinétique associée aux électrons de densité $\rho(\vec{r})$. $E_{xc}(\rho(\vec{r}))$ est le terme d'énergie d'échange-corrélation électronique, $V_{\text{exterieur}}(\rho(\vec{r}))$ est le potentiel extérieur qui agit sur les électrons, et $J(\rho(\vec{r}))$ est le terme d'énergie d'interaction coulombienne dans l'approximation du champ moyen.

L'hamiltonien proposé par Kohn et Sham [21] s'écrit:

$$H = \sum_{i=1}^n -\frac{\Delta_i}{2} - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_{iI}}{r_{iI}} + \sum_{j=1}^n J_j + V_{\text{change}}(\rho(\vec{r})) + V_{\text{correlation}}(\rho(\vec{r})) \quad (1.83)$$

avec $V_{\text{change}}(\rho(\vec{r}))$ correspond au potentiel extérieur agissant sur les électrons, et $V_{\text{correlation}}(\rho(\vec{r}))$ permet d'introduire la corrélation électronique.

L'énergie dépend de la densité $\rho(\vec{r})$, et a pour forme:

$$E(\rho(\vec{r})) = 2 \sum_{i=1}^{\text{occ}} \langle \Phi_i | -\frac{\Delta_i}{2} | \Phi_i \rangle + U(\rho(\vec{r})) \quad (1.84)$$

Où l'énergie potentielle U regroupe le terme d'interaction coulombienne des coeurs ioniques $E_{\text{ion-ion}}$, le terme correspondant à l'action du potentiel externe $V_{\text{exterieur}}$ agissant sur les électrons du système, le terme correspondant aux interactions coulombiennes entre électrons et le terme d'échange-corrélation électronique E_{xc} tel que:

$$U(\rho(\vec{r})) = E_{\text{ion-ion}}(\mathbf{R}) + \int_{\Omega} d\vec{r} V_{\text{exterieur}}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (1.85)$$

Par la méthode variationnelle, on minimise la fonctionnelle de l'énergie $E(\rho(\vec{r}))$ par rapport aux paramètres variationnels, on obtient alors les équations de Kohn et Sham [21]:

$$\left\{ -\frac{\Delta_i}{2} + \frac{\partial U}{\partial \rho(\vec{r})} \right\} \Phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Phi_i(\vec{r}) \quad (1.86)$$

avec :

$$\frac{\partial U}{\partial \rho(\vec{r})} = V_{\text{eff}} = 2 \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{d}{d\rho} E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{\text{exterieur}}(\vec{r}) \quad (1.87)$$

Ces équations se résolvent de façon autocohérente, comme les équations de Hartree-Fock, ce qui nécessite de nombreuses diagonalisations de la matrice hamiltonienne. La résolution des équations (1.86) pour un V_{eff} donné aboutit aux fonctions d'onde monoélectroniques Φ_i , dont on déduit immédiatement la densité électronique $\rho(\vec{r})$, qui permet de calculer une nouvelle valeur de V_{eff} , lequel constitue un nouveau jeu de données pour résoudre les équations. La densité électronique est donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\Phi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.88)$$

avec $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \text{Nombre d'électrons du système}$

La procédure de minimisation de l'énergie est répétée jusqu'à convergence du processus SCF.

Les équations (1.86) sont couramment utilisées dans diverses méthodes de calcul. La première application aux problèmes de structure électronique des systèmes chimiques est connue sous le nom de la méthode X_{α} [20]. Dans sa version la plus connue méthode (MSX_{α}), elle consiste à développer les orbitales sur une base d'harmoniques sphériques centrées sur les noyaux et à calculer numériquement les fonctions radiales au moyen des techniques issues de la physique du solide. Mais il est également possible d'utiliser cette approche pour des calculs de type LCAO et diverses méthodes sont fondés sur la fonctionnelle de la densité, qui distinguent non seulement par les techniques de calcul de la fonction d'onde mais aussi par des expressions plus ou moins élaborées des formes analytiques du terme E_{xc} dont la forme exacte n'est pas connue. L'ensemble est parfois désigné sous le vocable général de méthodes Local Density Approximation (LDA) dont laquelle la forme exacte de E_{xc} est un développement local, par lequel la corrélation est introduite de façon phénoménologique.

$$E_{xc} = [\rho(\vec{r})] = \int_{\Omega} \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (1.89)$$

Le succès grandissant de ce type de méthode tient d'une part, au volume des calculs qu'elles demandent, beaucoup plus réduit que dans les méthodes dites ab-initio, ce qui les rend particulièrement précieuses pour les calculs sur des systèmes comportant un grand nombre d'électrons. Elles présentent d'autres part l'intérêt de prendre en compte, au moins partiellement, les effets de corrélation dans le calcul de l'énergie.

1.6 Modèle de Jellium:

1.6.1 Modèle de Jellium sphérique:

Ce modèle n'est valable que pour les amas de particules au sein desquels les électrons sont délocalisés (agrégats métalliques). Dans ce modèle les noyaux et les électrons internes sont ramenés à une densité de charge positive que l'on considère sphérique en première approximation, c'est le modèle de la goutte. Les électrons de valence se meuvent au sein du potentiel positif correspondant V , le rayon de la sphère R étant égal à $r_n N^{1/3}$. où est le rayon de Wigner-Seitz, et N définit la taille de l'agrégat.

L'hamiltonien exacte a pour forme:

$$H = \sum_{i=1}^n \left\{ -\frac{\Delta(\vec{r}_i)}{2} + V(\vec{r}_i) \right\} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.90)$$

où $V(\vec{r}_i)$ est le potentiel extérieur correspondant aux puits carrés:

$$V(\vec{r}_i) = \begin{cases} -\frac{N}{2R} \left(3 - \left(\frac{r_i}{R}\right)^2\right) & r \leq R \\ -\frac{N}{r_i} & r \geq R \end{cases} \quad (1.91)$$

En fait, on ne sait pas résoudre exactement cette équation à cause du terme biélectronique. Cependant Knight et al [24] ont initialement proposé une résolution simple. l'hamiltonien exact est remplacé par un hamiltonien effectif, qui est une somme d'hamiltoniens monoélectroniques:

$$H_{\text{eff}} = \sum_{i=1}^n \left\{ -\frac{\Delta(\vec{r}_i)}{2} + V_{\text{eff}}(\vec{r}_i) \right\} \quad (1.92)$$

Le potentiel V_{eff} proposé par Knight et al [24] est connu sous le nom de potentiel de Woods-Saxon [25] en physique nucléaire, et a pour forme:

$$V_{\text{eff}} = \frac{-U_0}{1 + \exp[(r - R)/\varepsilon]} \quad (1.93)$$

Où U_0 est la somme de l'énergie de Fermi et de l'énergie de cohésion du solide et ε un paramètre qui permet de modifier le potentiel à la limite de la sphère.

1.6.2 Au delà du modèle sphérique:

Clemenger [26] a proposé une reformulation du Jellium sphérique qui tient compte de la déformation de la sphère en une goutte de forme sphéroïdale. En s'inspirant de la théorie développée par Nilson [27] pour les distorsions symétriques des noyaux.

Clemenger a bâti un jellium sphéroïdal non autocohérent dont la déformation est caractérisée par :

$$\Omega_{\perp} = \left(\frac{2 + \delta}{2 - \delta} \right)^{1/3} \quad (1.94)$$

$$\Omega_Z = \left(\frac{2 + \delta}{2 - \delta} \right)^{-2/3} \quad (1.95)$$

L'hamiltonien monoélectronique s'exprime par:

$$\begin{cases} h_i = -\frac{\Delta_i}{2} + \frac{1}{2}m\omega_0^2(\Omega_1^2 l^2 + \Omega_z^2 z^2) - U\hbar\omega_0(l^2 - \langle l^2 \rangle_n) \\ l^2 = x^2 + y^2 \end{cases} \quad (1.96)$$

δ étant le paramètre de distorsion et est optimisé pour un agrégat donné et on a :

$\delta = 0$: l'agrégat est sphérique,

$\delta < 0$: correspond à une structure aplatie aux sommets (forme oblate)

$\delta > 0$: correspond à une structure se rapprochant d'un cylindre (forme prolatae)

Eckart et Penzar [28] ont développé un Jellium sphéroïdal autocohérent en utilisant le modèle de la goutte déformée de Nilson [27]. A nouveau l'équation est incorporée dans les équations de Kohn et Sham [21] de la fonctionnelle de la densité. Ces équations sont résolues de façon autocohérente pour un paramétrage de distorsion δ , l'énergie est donc tabulée en fonction de δ de façon à trouver le minimum.

Le modèle autocohérent sphéroïdal a connu un grand succès du fait qu'il a pu expliquer la stabilité relative de certains agrégats alcalins par le remplissage des niveaux électroniques du super atome auquel est assimilé l'agrégat. Malheureusement, ce modèle ne permet pas d'accéder à une information structurale détaillée puisque on ne connaît pas la position des noyaux, mais seulement la forme globale du potentiel qui les représente.

1.7 Conclusion:

Nous avons essayé de résumer dans cette partie les diverses stades d'approximations qui permettent de passer de la formulation du problème initial concernant l'ensemble complexe des particules constituants la supermolécule, aux méthodes approchées de résolution de l'équation de Schrödinger pour les états électroniques stationnaires du système, qui permettent de surmonter un grand nombre de difficultés calculatoires tout en sauvegardant une acceptable précision numérique.

Bibliographie

- [1] M. Born, et R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 84 (1927) 457.
- [2] A. Szabo, et NS. Ostlund, *Moderne quantum chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory* (1982), Macmillan Publishing Co, Inc, New York.
- [3] W. Pauli, *Rev. Mod. Phys.* 203 (1941) 13.
- [4] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* 23 (1951) 69.
- [5] E. Clementi, *IBM J. Res et Dev.* 2 (1965) 9.
- [6] J. L. Whetten, *J. Chem. Phys.* 44 (1966) 359.
- [7] J. A. Pople, D. A. Santry et G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 5129.
- [8] M. J. S. Dewar, et W. Thiel, *J. Am; Chem. Soc.* 99 (1977) 4899.
- [9] L. Oleari, L. Dipio, et G. De Michelis, *Mol. Phys.* 43 (1965) 5129.
- [10] M. J. S. Dewar E. G. Z oebish, E. F. Healy, et J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3902.
- [11] J. A. Pople, et G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* 44 (1966) 3298.
- [12] J. A. Pople, D. L. Beveridge et P. A. Dobosh, *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 2026.
- [13] R. C. Bingham, M. J. S. Dewar et D. H. Lo, *J. Am . Chem. Soc.* 97 (1975) 1285.
- [14] P. Pariser et R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 466, 767, J. A. Pople, *Trans. Far. Soc.* 49 (1953) 1375.
- [15] E. Hückel, *Z. Phys.* 70 (1931) 204, 72 (1931) 320, 76 (1932) 629. 83 (1933) 632.
- [16] R. Hoffman, *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 1397.
- [17] M. Wolfsberg, et L.Helmholtz, *J. Chem. Phys.* 20 (1952) 937.
- [18] J. P. Daudey et J. P. Marlieu in *Modern Aspects of Quantum Chemistry*, R. Carbo ed, *Lect. Phys. Theor. Chem.* 21 (1982) 35.
- [19] M. Hliwa, *Thèse d'état* (1987), Université de Paul Sabatier (Toulouse). N° d'ordre 1354.
- [20] P. Hohenberg, et W.Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [21] W. Kohn,et L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
- [22] M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci (USA)*, 76 (1979) 6062.
- [23] RG. Parr et W. Yang in *Density-Fonctionnal-Theory of atoms and molecules* (Oxford University, New York, 1989).
- [24] W. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, W. A. Saunders, M. Y. Chou, et M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* 52 (1988) 2219.