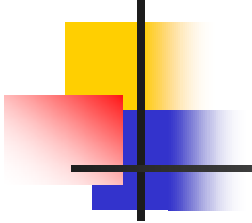




# Liaison Chimique '07

---

## Chap. VII: Méthode HF pour les molécules



# Hamiltonien : système à n électrons et N noyaux (cas général)

$$\hat{H} = -\frac{\mathbf{h}^2}{2} \sum_{a=1}^N \frac{1}{M_a} \nabla_a^2 - \frac{\mathbf{h}^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ia}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{a=1}^N \sum_{b>a}^N \frac{Z_a Z_b e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ab}}$$

- Différents termes :
- 1 ) opérateur d'énergie cinétique nucléaire
  - 2 ) opérateur d'énergie cinétique électronique
  - 3 ) potentiel d'attraction électron-noyau
  - 4 ) potentiel de répulsion électron-électron
  - 5 ) potentiel de répulsion noyau-noyau

Equation de Schrödinger à résoudre :

$$\hat{H}y(q_i, q_a) = Ey(q_i, q_a)$$

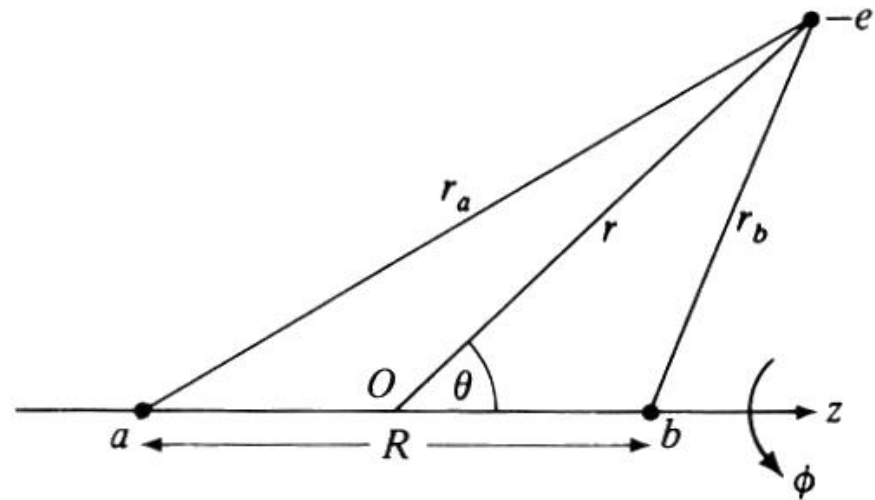


Problème : cette équation est cauchemardesque pour un chimiste quanticien !!

# La molécule la plus simple : $\text{H}_2^+$

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b}$$

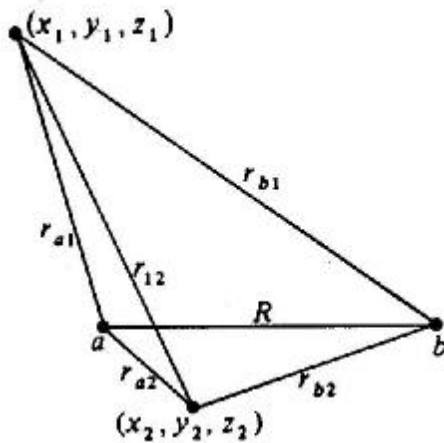
en se rappelant qu'il faudra  
ajouter  $V_{NN}$  pour calculer l'énergie  
 $U$  du système



Problème : la séparation des variables est impossible en coordonnées sphériques.  
On utilise alors des coordonnées elliptiques ( $x, h, f$ ) :

avec :  $x = \frac{r_a + r_b}{R}$  et  $h = \frac{r_a - r_b}{R}$

et : 
$$\begin{cases} 0 \leq f \leq 2p \\ 1 \leq x \leq \infty \\ -1 \leq h \leq 1 \end{cases}$$



$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}} +$$

(en u.a.)

Comme pour l'atome d'hélium, le **terme répulsif interélectronique** ne permet pas de séparer l'équation de Schrödinger en plusieurs éléments indépendants.



On utilise alors des méthodes d'approximation !  
Approche orbitale (OM)

# Résolution du problème (1)

Etat fondamental de H<sub>2</sub> : (s<sub>g</sub>1s)<sup>2</sup>

∅ Fonction d'onde approchée : déterminant de Slater d'orbitales moléculaires

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} s_g 1s(1)a(1) & s_g 1s(1)b(1) \\ s_g 1s(2)a(2) & s_g 1s(2)b(2) \end{vmatrix}$$

Facteur d'espace      Facteur de spin

$$= s_g 1s(1)s_g 1s(2) \frac{1}{\sqrt{2}} [a(1)b(2) - b(1)a(2)] = \boxed{f(1)f(2)} \boxed{\frac{1}{\sqrt{2}} [a(1)b(2) - b(1)a(2)]}$$

∅ Or, l'omission du facteur de spin n'affecte pas l'intégrale variationnelle :

$$W = \frac{\int f^* \hat{H} f dt}{\int f^* f dt} = \frac{\iint f^*(1) f^*(2) \hat{H} f(1) f(2) dv_1 dv_2}{\iint |f(1)|^2 |f(2)|^2 dv_1 dv_2}$$



## Résolution du problème (2)

- ∅ Idéalement, on obtient la fonction  $f$  par une approche auto-cohérente (SCF) (nous en reparlerons plus loin).
- ∅ Cependant, pour simplifier le problème, on peut utiliser une approche utilisant, comme point de départ, des OM similaires à celles utilisées pour  $H_2^+$  (en omettant pour le moment le terme de répulsion en  $1/r_{12}$ ).

Rappel : 
$$f_1 = \frac{1s_a + 1s_b}{\sqrt{2(1 + S_{ab})}}$$
 avec :  $1s_a = k^{3/2} \frac{1}{\sqrt{p}} e^{-kr_a}$  et  $1s_b = k^{3/2} \frac{1}{\sqrt{p}} e^{-kr_b}$

État fondamental de  $H_2^+$   
 $\sigma_g 1s$

On peut donc aussi écrire :

$$f_1 = \frac{k^{3/2}}{\sqrt{2p(1 + S_{ab})}} (e^{-zr_a} + e^{-zr_b})$$

# Résolution du problème (4)

$$\hat{H} = \hat{H}_1^0 + \hat{H}_2^0 + 1/r_{12}$$

Hamiltonien de  $H_2^+$   
(électron 1)

Hamiltonien de  $H_2^+$   
(électron 2)

$$\iint f^* \hat{H} f dv_1 dv_2 = 2W_1 + \iint \frac{f^2}{r_{12}} dv_1 dv_2$$

$W_1$  : énergie de l'état  
fondamental de  $H_2^+$

Calcul :

- Evaluation de la dernière intégrale en  $1/r_{12}$  compliquée
- ▶ • Coulson réalisa le premier ce calcul variationnel (1937) :

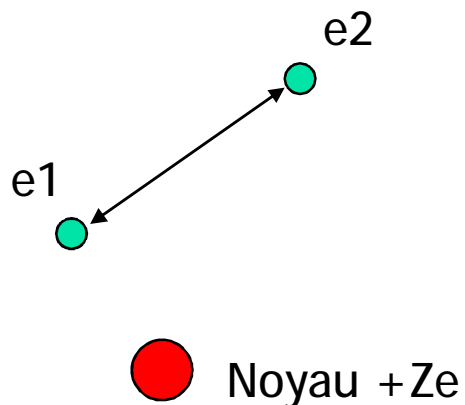
Ø  $R_e = 0,732 \text{ \AA}$  (exp :  $0,741 \text{ \AA}$ )

Ø  $D_e = 3,49 \text{ eV}$  (exp :  $4,75 \text{ eV}$ )

$\zeta : 1,197$  (pour  $R = R_e$ )  $< k$   
(écranage de chaque électron sur le second électron)

# Rappel : champ moyen de Hartree

Méthode du champ auto-cohérent (SCF : self-consistent field)

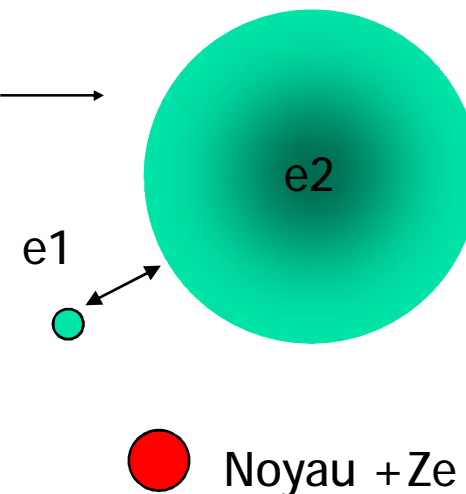


Charges ponctuelles

$$\text{ex : } V_{12} = \frac{q_1 q_2}{4\pi \epsilon_0 r_{12}} = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{12}}$$



Champ moyen →



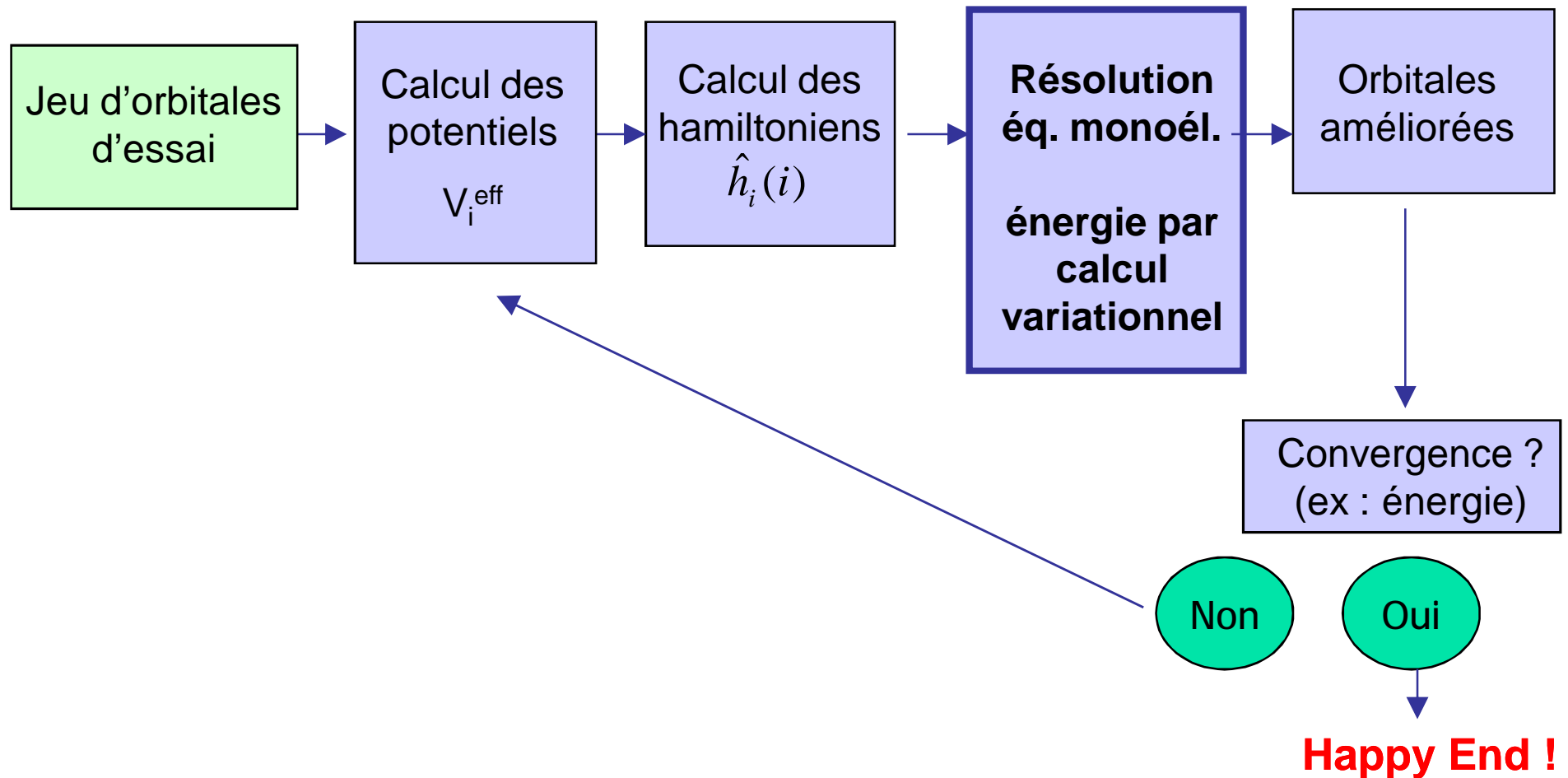
Distribution de charges

$$\text{ex : } V_{12} = \frac{q_1}{4\pi \epsilon_0} \int \frac{r_2}{r_{12}} du_2$$

avec:  $r_2 = -e |g_2|^2$



# Rappel : procédure SCF itérative





# Rappel : différence entre méthode de Hartree et méthode Hartree-Fock

- Dans la méthode de Hartree, la fonction d'onde utilisée est un produit de fonctions d'onde monoélectroniques :

$$\Psi = g_1(r_1, q_1, f_1) * g_2(r_2, q_2, f_2) \dots g_n(r_n, q_n, f_n)$$

*Problème : cette fonction d'onde (produit de Hartree) n'est pas antisymétrique !!*

- On utilise alors (**méthode Hartree-Fock**) une combinaison linéaire antisymétrique de produits de spinorbitales = déterminant de Slater

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} u_1(1) & u_2(1) & u_3(1) & \mathbf{L} & u_n(1) \\ u_1(2) & u_1(2) & u_1(2) & \mathbf{L} & u_n(2) \\ \mathbf{L} & \mathbf{L} & \mathbf{L} & \mathbf{L} & \mathbf{L} \\ u_1(n) & u_2(n) & u_3(n) & \mathbf{L} & u_n(n) \end{vmatrix}$$



# Energie Hartree-Fock (1)

---

∅ *Fonction d'onde approchée : déterminant de Slater ( $D$ ) de spinorbitales moléculaires*

∅ *L'énergie Hartree-Fock est donnée par le théorème des variations :*

$$E_{HF} = \left\langle D \left| \hat{H}_{el} + V_{NN} \right| D \right\rangle$$

avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{H}_{el} = -\frac{\mathbf{h}^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ia}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \\ V_{NN} = \sum_{a=1}^N \sum_{b>a}^N \frac{Z_a Z_b e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ab}} \end{array} \right.$$



## Energie Hartree-Fock (2)

$$E_{HF} = \langle D | \hat{H}_{el} + V_{NN} | D \rangle$$

$$\hat{H}_{el} = \sum_i \hat{f}_i + \sum_j \sum_{i>j} \hat{g}_{ij}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{f}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{ia}} \\ \hat{g}_{ij} = \frac{1}{r_{ij}} \end{array} \right.$$

$V_{NN}$  est indépendant des coordonnées de spin et  $D$  est normalisé :

$$\langle D | V_{NN} | D \rangle = V_{NN} \langle D | D \rangle = V_{NN}$$

$\hat{H}_{el}$  est similaire à l'hamiltonien d'un atome multiélectronique

(à l'exception du terme  $\sum_a Z_a / r_{ia}$  qui remplace  $Z / r_i$ )



# Simplification des règles de Condon-Slater (3)

En résumé :

$$\begin{aligned} \langle D | \hat{H}_{el} | D \rangle &= \left\langle D \left| \sum_{i=1}^n \hat{f}_i \right| D \right\rangle + \left\langle D \left| \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i} \hat{g}_{ij} \right| D \right\rangle \\ &= \sum_{i=1}^n \langle \mathbf{q}_i(1) | \hat{f}_i | \mathbf{q}_i(1) \rangle + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i} [J_{ij} - d_{m_{s,i}m_{s,j}} K_{ij}] \end{aligned}$$

avec :

$$J_{ij} = \langle \mathbf{q}_i(1) \mathbf{q}_j(2) | \hat{g}_{12} | \mathbf{q}_i(1) \mathbf{q}_j(2) \rangle \quad \text{Intégrale coulombienne}$$

$$K_{ij} = \langle \mathbf{q}_i(1) \mathbf{q}_j(2) | \hat{g}_{12} | \mathbf{q}_j(1) \mathbf{q}_i(2) \rangle \quad \text{Intégrale d'échange}$$



# Energie électronique Hartree-Fock : couches fermées

- ∅ Pour les systèmes à couches fermées (atomiques ou moléculaires), les  $n$  électrons du système résident dans  **$n/2$  orbitales spatiales différentes**.

Donc :  $\theta_1 = \theta_2$  ,  $\theta_3 = \theta_4$  etc...

On pose alors :  $f_1 \equiv q_1 = q_2, f_2 \equiv q_3 = q_4, \text{etc...}$

↓                      ↙  
orbitale  
doublement occupée

- ∅ Energie électronique pour un système à couches fermées :

$$\langle D | \hat{H}_{el} | D \rangle = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \langle f_i(1) | \hat{f}_i | f_i(1) \rangle + \sum_{j=1}^{n/2} \sum_{i=1}^{n/2} [2J_{ij} - K_{ij}]$$



# Energie totale Hartree-Fock : couches fermées

Ø *Energie totale Hartree-Fock pour un système à couches fermées :*

$$E_{HF} = \langle D | \hat{H}_{el} + V_{NN} | D \rangle = 2 \sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{core} + \sum_{j=1}^{n/2} \sum_{i=1}^{n/2} [2J_{ij} - K_{ij}] + V_{NN}$$

avec :

$$H_{ii}^{core} \equiv \langle f_i(1) | \hat{H}^{core}(1) | f_i(1) \rangle \equiv \langle f_i(1) | \hat{H}^{core}(1) | f_i(1) \rangle = \langle f_i(1) | -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{1a}} | f_i(1) \rangle$$

$$J_{ij} = \left\langle f_i(1) f_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| f_i(1) f_j(2) \right\rangle \quad K_{ij} = \left\langle f_i(1) f_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| f_j(1) f_i(2) \right\rangle$$

# Equations Hartree-Fock : couches fermées

On peut démontrer que le jeu d'orbitales moléculaires orthogonales HF satisfait les équations couplées suivantes:

$$\hat{F}(1)f_i(1) = \epsilon_i f_i(1)$$

où  $\epsilon_i$  est l'énergie de la  $i^{\text{ème}}$  orbitale et où  $\hat{F}$  est l'opérateur de (Hartree-)Fock

$$\hat{F}(1) = \hat{H}^{core}(1) + \sum_{j=1}^{n/2} [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \longrightarrow \begin{cases} \hat{J}_j f_i(1) = f_i(1) \int \frac{|f_j(2)|^2}{r_{12}} du_2 \\ \hat{K}_j f_i(1) = f_j(1) \int \frac{f_j^*(2)f_i(2)}{r_{12}} du_2 \end{cases}$$

*Opérateur de Coulomb*
*Opérateur d'échange*



# Description des opérateurs

$$\hat{F}(1) = \hat{H}^{core}(1) + \sum_{j=1}^{n/2} [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)]$$

$$-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{1a}}$$

opérateur  
d'énergie  
cinétique  
monoélectronique

opérateur d'énergie potentielle  
pour l'interaction électrostatique  
entre un électron et les noyaux

opérateur d'énergie potentielle  
pour l'interaction  
électrostatique  
entre un électron 1  
et une distribution de charge  
(électron 2) de densité  $-|f_j(2)|^2$

opérateur d'échange quantique  
dû à l'antisymétrisation  
de la fonction d'onde



# Energies orbitales (couches fermées)

---

$$e_i = \langle f_i(1) | \hat{H}^{core}(1) | f_i(1) \rangle + \sum_j \left( \langle f_i(1) | \hat{J}_j(1) | f_i(1) \rangle - \langle f_i(1) | \hat{K}_j(1) | f_i(1) \rangle \right)$$

$$e_i = H_{ii}^{core} + \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij})$$

On peut exprimer l'énergie totale HF en fonction des énergies orbitales.

On obtient alors (le second terme évite de compter deux fois les mêmes interactions) :

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} e_i H_{ii}^{core} - \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN}$$



# Equations de Roothaan sur une base d'O.A. (couches fermées)

$$f_i(1) = \sum_{s=1}^b c_{si} c_s$$

Les orbitales sont exprimées sous la forme d'une combinaison linéaire de fonctions de base monoélectroniques

Ø Equations HF : 
$$\sum_s c_{si} \hat{F} c_s = e_i \sum_s c_{si} c_s$$

en multipliant par  $c_r^*$  et en intégrant : 
$$\sum_s c_{si} (F_{rs} - e_i S_{rs}) = 0$$

équations de (Hartree-Fock-)Roothaan

avec :

$$F_{rs} \equiv \langle c_r | \hat{F} | c_s \rangle \text{ et } S_{rs} \equiv \langle c_r | c_s \rangle$$

Solution non triviale :  $\det(F_{rs} - e_i S_{rs}) = 0$  (équations séculaires)

# Processus itératif (SCF)

Jeu d'O.M. d'essai

$$f_i(1) = \sum_{s=1}^b c_{si} c_s$$

$$\hat{F}(1) = \hat{H}^{core}(1) + \sum_{j=1}^{n/2} [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)]$$

$$F_{rs} \equiv \langle c_r | \hat{F} | c_s \rangle \text{ et } S_{rs} \equiv \langle c_r | c_s \rangle$$

$$\det(F_{rs} - e_i S_{rs}) = 0$$

Energies orbitales  $\varepsilon_i$

Jeu d'O.M. amélioré

Jeu de coefficients  $c_{si}$  améliorés

$$\sum_s c_{si} (F_{rs} - e_i S_{rs}) = 0$$



# Eléments de la matrice de Fock sur la base d'O.A. (1)

$$F_{rs} \equiv \langle \mathbf{c}_r(1) | \hat{F}(1) | \mathbf{c}_s(1) \rangle = \langle \mathbf{c}_r(1) | \hat{H}^{core}(1) | \mathbf{c}_s(1) \rangle + \sum_{j=1}^{n/2} \left[ 2 \langle \mathbf{c}_r(1) | \hat{J}_j(1) | \mathbf{c}_s(1) \rangle - \langle \mathbf{c}_r(1) | \hat{K}_j(1) | \mathbf{c}_s(1) \rangle \right]$$

?

?

# Éléments de la matrice de Fock sur la base d'O.A. (2)

$$\hat{J}_j c_s(1) = c_s(1) \int \frac{f_j^*(2) f_j(2)}{r_{12}} du_2 = c_s(1) \sum_t \sum_u c_{tj}^* c_{uj} \iint \frac{c_t^*(2) c_u(2)}{r_{12}} du_2$$

En multipliant par  $C_r^*$  et en intégrant sur les coordonnées de l'électron 1 :

$$\langle c_r(1) | \hat{J}_j | c_s(1) \rangle = \sum_t \sum_u c_{tj}^* c_{uj} \iint \frac{c_r^*(1) c_s(1) c_t^*(2) c_u(2)}{r_{12}} du_1 du_2$$

$$\langle c_r(1) | \hat{J}_j | c_s(1) \rangle = \sum_{t=1}^b \sum_{u=1}^b c_{tj}^* c_{uj} (rs|tu)$$

avec l'intégrale  
de répulsion biélectronique :

$$(rs|tu) = \iint \frac{c_r^*(1) c_s(1) c_t^*(2) c_u(2)}{r_{12}} du_1 du_2$$

# Éléments de la matrice de Fock sur la base d'O.A. (3)

On obtient de même :

$$\langle c_r(1) | \hat{K}_j | c_s(1) \rangle = \sum_{t=1}^b \sum_{u=1}^b c_{tj}^* c_{uj} (ru|ts)$$

- On peut alors exprimer les éléments de la matrice de Fock sur la base des fonctions  $\chi$  :

$$F_{rs} = H_{rs}^{core} + \sum_{t=1}^b \sum_{u=1}^b \sum_{j=1}^{n/2} c_{tj}^* c_{uj} [2(rs|tu) - (ru|ts)]$$

- ou, en introduisant la matrice densité P :

$$F_{rs} = H_{rs}^{core} + \sum_{t=1}^b \sum_{u=1}^b P_{tu} \left[ (rs|tu) - \frac{1}{2} (ru|ts) \right]$$

avec :

$$P_{tu} = 2 \sum_{j=1}^{n/2} c_{tj}^* c_{uj}$$

$$t=1,2,\dots,b$$

$$u=1,2,\dots,b$$



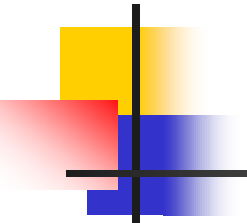
# Densité électronique (HF) pour un système à couches fermées

$$r = 2 \sum_{j=1}^{n/2} f_j^* f_j = 2 \sum_{r=1}^b \sum_{s=1}^b \sum_{j=1}^{n/2} c_{rj}^* c_{sj} c_r^* c_s$$



$$r = \sum_{r=1}^b \sum_{s=1}^b P_{rs} c_r^* c_s$$





# Notation matricielle des équations de Roothaan (1)

Equations de Roothaan

$$\sum_{s=1}^b c_{si} (F_{rs} - e_i S_{rs}) = 0$$



$$\sum_{s=1}^b F_{rs} c_{si} = \sum_{s=1}^b S_{rs} c_{si} e_i = \sum_{s=1}^b S_{rs} (\mathbf{C}\boldsymbol{\varepsilon})_{si}$$

$\mathbf{C}$  : matrice carrée d'ordre  $b$  dont les éléments sont  $c_{si}$

$\boldsymbol{\varepsilon}$  : matrice carrée diagonale dont les éléments sont les énergies orbitales  $\varepsilon_i$



# Notation matricielle des équations de Roothaan (2)

---

$$\sum_{s=1}^b F_{rs} c_{si} = \sum_{s=1}^b S_{rs} (\mathbf{C}\boldsymbol{\varepsilon})_{si}$$



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

$\mathbf{F}$  : matrice carrée d'ordre  $b$  dont les éléments sont  $F_{rs}$

$\mathbf{S}$  : matrice carrée d'ordre  $b$  dont les éléments sont  $S_{rs}$

$\mathbf{C}$  : matrice carrée d'ordre  $b$  dont les éléments sont  $c_{si}$

$\boldsymbol{\varepsilon}$  : matrice carrée diagonale dont les éléments sont les énergies orbitales  $\varepsilon_i$

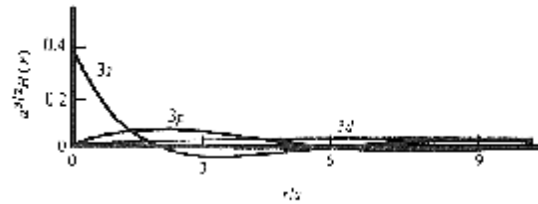
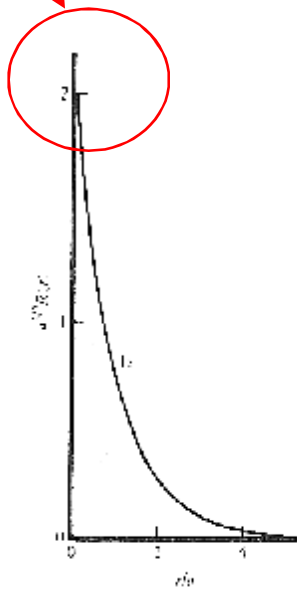
# Fonctions de base (1)

$$f_i(1) = \sum_{s=1}^b c_{si} c_s$$

Les orbitales sont exprimées sous la forme d'une combinaison linéaire de fonctions de base monoélectroniques

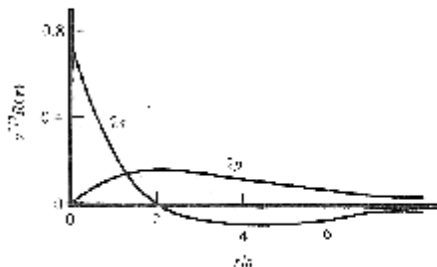
$$\left. \frac{dR(r)}{dr} \right|_{r=0} = -Z$$

Les fonctions de base sont, par exemple, des orbitales hydrogénoïdes



1S

$$R = 2 \left( \frac{Z}{a} \right)^{3/2} e^{-Zr/a}$$



2S

$$R = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left( 2 - \frac{Zr}{a} \right) e^{-Zr/2a}$$

# Fonctions de base (2) : STO

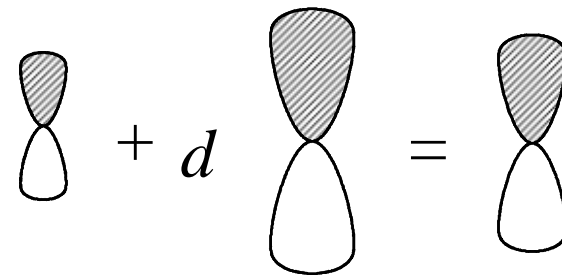
## n A) Fonctions de Slater (Slater type orbitals)

$$c^{STO} = Nr^{n-1} e^{-xr} Y_{lm}(J, f)$$

Une description plus précise : double - zeta

$$\Phi_{2s}(r) = \underbrace{\Phi_{2s}^{STO}(r, \zeta_1)}_{\text{Slater Orbital 1}} + \underbrace{d \Phi_{2s}^{STO}(r, \zeta_2)}_{\text{Slater Orbital 2}}$$

↑  
Constant



# Fonctions de base (3) : GTO

## n B) Fonctions Gaussiennes (Gaussian type orbitals)

$$c^{GTO} = N x^a y^b z^c e^{-ar^2} Y_{lm}(J, f)$$

Base double, triple, etc... zeta

$$g_{(a, r)} = c (x^n y^m z^l) e^{-\alpha r}$$

$$\chi_p = \sum d_p g_p$$

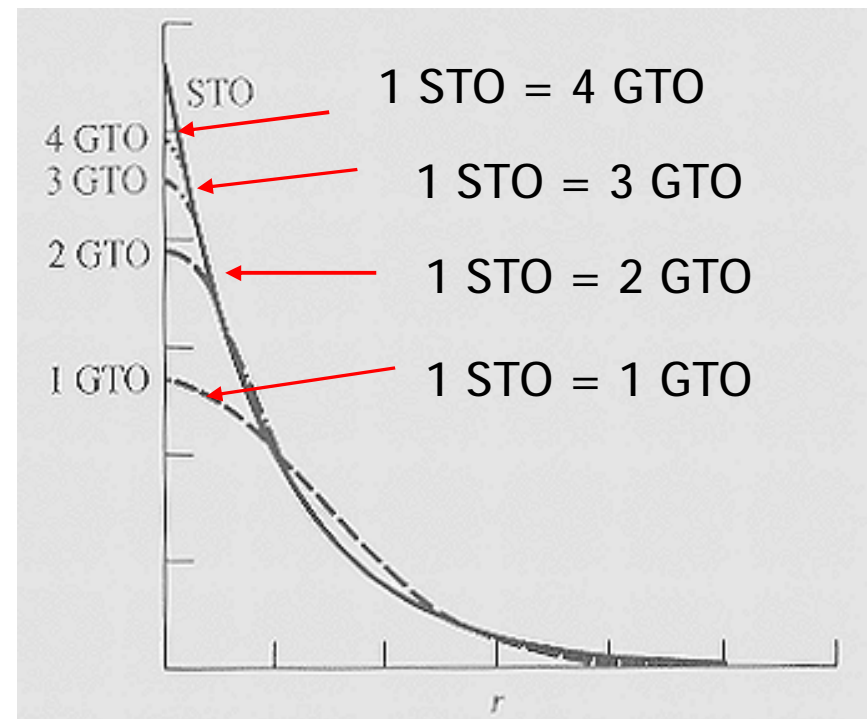


	Exposant $\alpha$	Coefficient d
...		
s 1	1.00	
	0.052	1.0
p 3	1.00	
	1.034919	-0.340155
	0.573833	0.441884
	0.203063	0.604344
p 1	1.00	
	0.079099	0.288949
p 1	1.00	
	0.029	1.0
d 1	1.00	
	0.241	1.0

# Fonctions de base (4) : STO vs GTO

STO : plus précise au niveau du noyau mais plus de temps de calcul

GTO : moins précise au niveau du noyau mais plus de temps de calcul



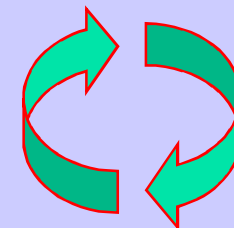
Le problème: l'intégrale de répulsion biélectronique :

$$(rs|tu) = \iint \frac{c_r^*(1)c_s(1)c_t^*(2)c_u(2)}{r_{12}} du_1 du_2$$

# Hartree-Fock: un résumé

- Choisir les fonctions de base
- Calculer la matrice de recouvrement  $S$
- Calculer la contribution des opérateurs mono-électroniques  $\langle c_i | h | c_j \rangle$  pour  $F$
- Calculer les intégrales bi-électroniques  $\langle c_i c_j | g | c_k c_l \rangle$
- Faire une supposition initiale pour les O.M.

- Calculer les intégrales de Coulomb  $\langle j j_j | g | j j_j \rangle$
- Calculer les intégrales d'échange  $\langle j j_j | g | j j_i \rangle$
- Construire la matrice de Fock  $F$
- Résoudre l'équation de Roothaan
- Calculer l'énergie totale
- Comparer la nouvelle énergie avec l'ancienne
- Si les deux énergies sont différentes, répéter le processus

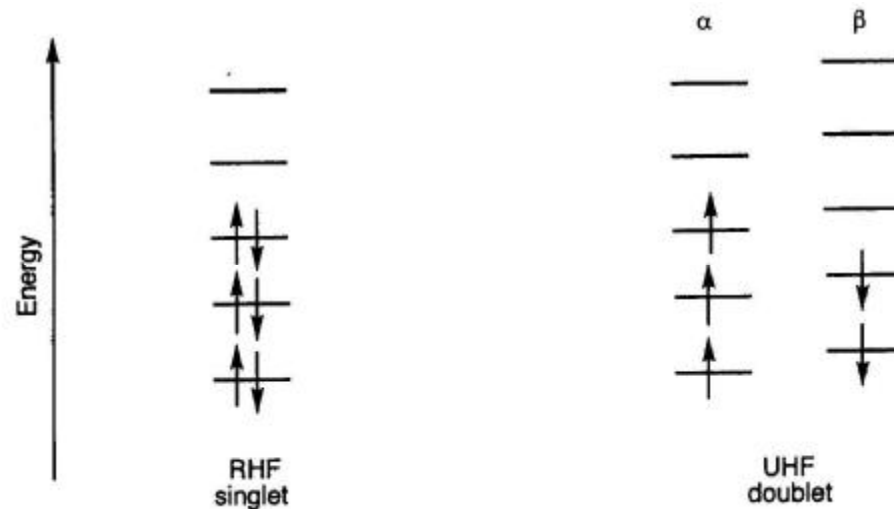


cycle SCF

# Molécules à couches ouvertes

## Restricted HF (RHF)

- 1 jeu d'orbitales ( $\alpha = \beta$ )
- 1 matrice de Fock
- 1 jeu d'équations de Roothan



Unrestricted HF (RHF)  $j_i(x) = \begin{cases} c_j(r)a(w) \\ g_j(r)b(w) \end{cases}$

- 2 jeux d'orbitales ( $\alpha \neq \beta$ )

$$F_{mn}^a = H_{mn}^{core} + \sum_{l,s} P_{ls}^T (mn | sl) - P_{ls}^a (ml | sn)$$

- 2 matrices de Fock  $\longrightarrow$

$$F_{mn}^b = H_{mn}^{core} + \sum_{l,s} P_{ls}^T (mn | sl) - P_{ls}^b (ml | sn)$$

- 2 jeux d'équations de Roothan

$$F^a C^a = S C^a e^a$$

$$F^b C^b = S C^b e^b$$





# Les méthodes corrélées

---

HF: basé sur l'approximation mono-électronique " électrons non corrélés

Rappel : comment définir la corrélation électronique ???

$$E(\text{corrélation}) = E(\text{totale}) - E(\text{HF})$$

# Interaction de configurations

Plusieurs déterminants de Slater

$$\Psi_j = \sum_i^l c_{ij} \Phi_i$$

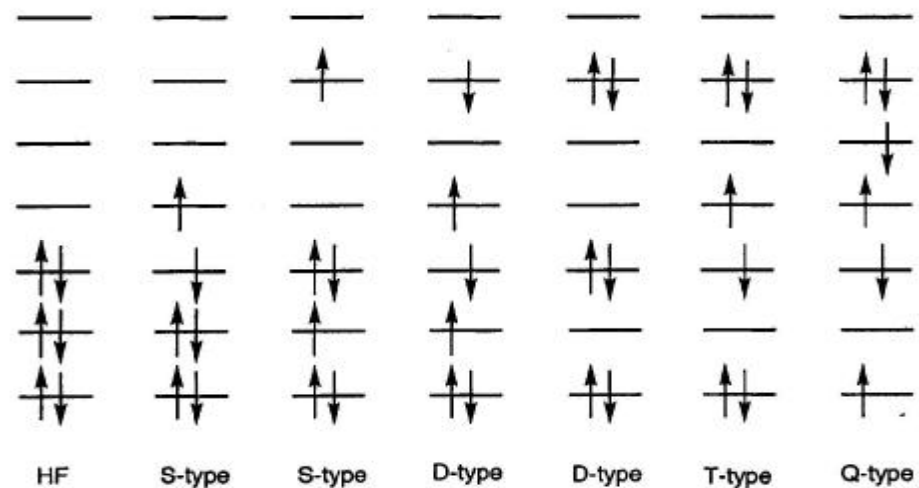


Etats excités

$$\Psi = c_0 \Phi_0 + \sum_{r \neq a} c_a^r \Phi_a^r + \sum_{a < b, r < s} c_{ab}^{rs} \Phi_{ab}^{rs} + \sum_{r < s < t, a < b < c} c_{abc}^{rst} \Phi_{abc}^{rst} + \dots$$



Electrons excités dans les orbitales virtuelles





# Théorie des perturbations

La corrélation électronique comme une (petite) perturbation

$$H_p = H_0 + \sum_{i=1}^{\infty} \lambda^i H_i$$

$$H^{(0)} = \sum_{i=1}^n f_i \quad \text{Hamiltonien à l'ordre zéro = hamiltonien mono-électronique}$$

$$H_j = \sum_i \sum_j \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i \sum_j \left( J_{ij} - \frac{1}{2} K_{ij} \right) \quad \text{La perturbation}$$

L'énergie au deuxième ordre ( $\lambda = 2$ )

$$E^{(2)} = \sum_i e_i - \frac{1}{2} \sum_i \sum_j (J_{ij} - K_{ij}) + \sum_{i < j}^{occ} \sum_{a < b}^{virtual} \frac{\langle \mathbf{f}_i \mathbf{f}_j | \mathbf{f}_a \mathbf{f}_b \rangle - \langle \mathbf{f}_i \mathbf{f}_j | \mathbf{f}_b \mathbf{f}_a \rangle}{e_i + e_j - e_a - e_b}$$

# Le compromis

