

METHODE HATREE-FOCK ET CHAMP AUTO-COHERENT

I- Système à couches fermées

Les fonctions totales utilisées s'expriment sous la forme d'un produit antisymétrisé de spin-orbitales. De même les bases d'orbitales moléculaires forment un système orthonormé.

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$$

1- Propriétés de l'opérateur d'antisymétrie

L'opérateur d'antisymétrie a déjà été décrit ci-dessus ainsi que sa propriété de commutation avec l'hamiltonien \mathbf{H} du système. La fonction d'onde peut s'écrire sous la forme suivante:

$$\Psi = \mathbf{A}\Phi$$

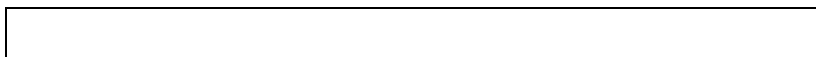
$$\mathbf{A} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_p (-1)^p \mathbf{P} \quad \Phi = \prod_{k=1}^n \mathbf{U}_k(\mathbf{k})$$

On peut écrire : $\mathbf{A} = \sqrt{N!} \mathbf{O}_A \rightarrow \mathbf{O}_A^2 = \mathbf{O}_A$ \mathbf{O}_A est hermétique
 \mathbf{O}_A est appelé opérateur de projection

Rappelons que : $\mathbf{A}^2 = \sqrt{N!} \mathbf{A}$

Conséquence : Soit \mathbf{H} l'hamiltonien d'un système et Ψ sa fonction propre.
 \mathbf{A} et \mathbf{H} commutent.

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{H} \rangle &= \langle \Psi | \mathbf{H} | \Psi \rangle = \langle \mathbf{A}\Phi | \mathbf{H} | \mathbf{A}\Phi \rangle \\ &= N! \langle \mathbf{O}_A \Phi | \mathbf{H} | \mathbf{O}_A \Phi \rangle \\ &= N! \langle \mathbf{O}_A^2 \Phi | \mathbf{H} | \Phi \rangle \\ &= N! \langle \Phi | \mathbf{H} | \mathbf{O}_A^2 \Phi \rangle \\ &= N! \langle \mathbf{O}_A \Phi | \mathbf{H} | \Phi \rangle \end{aligned}$$



$$\langle H \rangle = N! \langle \Phi | H | \Phi \rangle = N! \langle \Phi | H | \Phi \rangle$$

2- Calcul de la valeur moyenne de H

Au vu de la structure de l'hamiltonien composé d'une partie monoélectronique et d'une partie biélectronique, le calcul de la valeur moyenne de **H** passe par l'évaluation des deux contributions monoélectronique et biélectronique.

a- Contribution monoélectronique

L'hamiltonien de deux composantes d'interactions monoélectroniques et biélectroniques :

$$H = \sum_i^n h_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j g_{ij}$$

$$\langle H \rangle = \langle \sum_i^n h_i \rangle + \langle \frac{1}{2} \sum_i \sum_j g_{ij} \rangle$$

Le calcul de chacune de ces deux composantes se fait en par le biais de la valeur moyenne de chacun des deux opérateurs qui compose l'expression de l'hamiltonien.

Ainsi pour la partie monoélectronique :

$$\begin{aligned} \langle \sum_i^n h_i \rangle &= \langle \Psi | \sum_i^n h_i | \Psi \rangle = \sqrt{N!} \langle \Phi | \sum_i^n h_i | \Phi \rangle \\ &= \sum_i \langle \prod_{k=1}^n U_k(\mathbf{k}) | h_i^c | \sum_p (-1)^p P \prod_{k=1}^n U_k(\mathbf{k}) \rangle \end{aligned}$$

Dans les produits $\prod_{k=1}^n U_k(\mathbf{k})$ un seul est égal au produit de gauche de cette intégrale, les autres sont différents. La base U_k est orthogonale.

h_i^c : est appelé hamiltonien de cœur, il représente l'hamiltonien de l'électron k dans le champ de tous les noyaux.

On se place dans le cadre d'une base de spin-orbitales orthonormées. Dans le développement de la partie de droite de l'intégrale il peut y avoir

0,1,2, et de permutations, c'est-à-dire qu'on peut échanger 0, 2, 3 électrons et au delà.

Prenons l'exemple de trois spin-orbitales :

$$I = \langle \mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{u}_2 \cdot \mathbf{u}_3 \mid \mathbf{h}_1 + \mathbf{h}_2 + \mathbf{h}_3 \mid \mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{u}_2 \cdot \mathbf{u}_3 \rangle$$

\mathbf{h}_i n'agit pas sur les fonctions de spin, on peut séparer les fonctions d'espace et celles de spin :

$$I = \langle \varphi_1 \varphi_2 \varphi_3 \mid \mathbf{h}_1 + \mathbf{h}_2 + \mathbf{h}_3 \mid \varphi_1 \varphi_2 \varphi_3 \rangle \langle \omega_1 \omega_2 \omega_3 \mid \omega_1 \omega_2 \omega_3 \rangle$$

$\forall \omega_i$ cette partie est égale à 1 car on aura toujours : $\langle \omega_i \mid \omega_i \rangle = 1$.

Quant à l'intégration sur la partie espace, elle conduit à :

$$\begin{aligned} I &= \langle \varphi_1 \varphi_2 \varphi_3 \mid \mathbf{h}_1 + \mathbf{h}_2 + \mathbf{h}_3 \mid \varphi_1 \varphi_2 \varphi_3 \rangle \\ &= \langle \varphi_1(1) \mid \mathbf{h}_1 \mid \varphi_1(1) \rangle + \langle \varphi_1(2) \mid \mathbf{h}_2 \mid \varphi_2(2) \rangle + \langle \varphi_3(3) \mid \mathbf{h}_3 \mid \varphi_3(3) \rangle \\ &= \sum_{i=1}^3 \langle \varphi_i(1) \mid \mathbf{h}_i \mid \varphi_i(1) \rangle \end{aligned}$$

Ce résultat ne change pas même si la description de la fonction est monodéterminante.

$$I = \sum_i^n I_i = \sum_i^n \langle \varphi_i(i) \mid \mathbf{h}_i \mid \varphi_i(i) \rangle$$

A chaque fois que le produit des spin-orbitales des deux côtés de l'hamiltonien est différent, l'intégrale est nulle soit du fait de l'orthogonalité de la base d'espace, soit de celle des fonctions de spin.

En résumé :

$$\sum_i \langle \mathbf{A}\Phi \mid \mathbf{h}_i \mid \mathbf{A}\Phi \rangle = \sum_i \langle \mathbf{u}_i(i) \mid \mathbf{h}_i \mid \mathbf{u}_i(i) \rangle$$

Ce résultat indique que dès que l'on permute deux électrons, la contribution énergétique du terme monoélectronique est nulle du fait que \mathbf{h}_i est monoélectronique.

b- Contribution biélectronique

On peut approcher le calcul de la contribution énergétique due aux interactions biélectroniques en considérant deux cas de figure :

- La permutation est d'ordre 0, une opération identité c'est-à-dire pas d'échange d'électrons. Dans ce cas les deux produits de chaque côté de l'opérateur sont identiques :

$$\sum_l \sum_m \langle \mathbf{u}_l(i) \mathbf{u}_m(j) | 1/r_{ij} | \mathbf{u}_l(i) \mathbf{u}_m(j) \rangle$$

- Le second cas de figure concerne l'échange de deux électrons **i** et **j** sur deux spins – orbitales \mathbf{u}_l et \mathbf{u}_m , c'est-à-dire une seule permutation avec changement de spin. Dans ce cas l'expression à calculer est la suivante :

$$\sum_l \sum_m \langle \mathbf{u}_l(i) \mathbf{u}_m(j) | 1/r_{ij} | \mathbf{u}_l(j) \mathbf{u}_m(i) \rangle$$

En intégrant sur les parties de spin on obtient :

$$\sum_l \sum_m \langle \mathbf{u}_l(i) \mathbf{u}_m(j) | 1/r_{ij} | \mathbf{u}_l(i) \mathbf{u}_m(j) \rangle \langle \omega_l(i) \omega_m(j) | \omega_l(j) \omega_m(i) \rangle$$

Deux cas peuvent se présenter :

- $\omega_l \neq \omega_m$ alors l'intégrale est nulle quelque soit la valeur de l'autre facteur.
 - $\omega_l = \omega_m$ le facteur du produit des fonctions des spins est égal à 1.
- Les autres permutations (2 et au-delà) conduisent automatiquement à des contributions nulles du fait que l'hamiltonien est biélectronique.

En conclusion :

$$\begin{aligned} \sum_i \langle \mathbf{A}\Phi | \mathbf{h}_i | \mathbf{A}\Phi \rangle &= \sum_i \langle \mathbf{u}_i | \mathbf{h}_i | \mathbf{u}_i \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{l \neq m} \sum_m \left(\langle \mathbf{u}_l(i) \mathbf{u}_m(j) | 1/r_{ij} | \mathbf{u}_l(j) \mathbf{u}_m(i) \rangle \right. \\ &\left. - \langle \mathbf{u}_l(i) \mathbf{u}_m(j) | 1/r_{ij} | \mathbf{u}_l(i) \mathbf{u}_m(j) \rangle \right) \end{aligned}$$

$$\langle H \rangle = \sum_{i=1}^N h_i' + 1/2 \sum_l \sum_m^{N/2, N/2} (J_{lm}' - K_{lm}')$$

Cette formulation est exprimée dans la base des spin-orbitales dans laquelle l'intégrale d'échange :

$$K_{lm}' = \langle u_l(i) u_m(j) | 1/r_{ij} | u_l(j) u_m(i) \rangle$$

est nulle si $\omega_l \neq \omega_m$.

3- Cas des systèmes à couches fermées : Eta fondamental

Le cas le plus couramment étudié est ce lui des systèmes multi-électroniques à couches fermées c'est-à-dire un nombre pair d'électrons. Dans ce cas la fonction d'onde totale est décrite par un déterminant de Slater sur la base de la double occupation des fonctions d'espace : $\frac{N}{2}$.

$$\begin{aligned} \Psi &= \varphi_1\alpha \varphi_1\beta \varphi_2\alpha \varphi_2\beta \dots \varphi_m\alpha \varphi_m\beta \\ &= \varphi_1\bar{\varphi}_1 \varphi_2\bar{\varphi}_2 \dots \varphi_m\bar{\varphi}_m \end{aligned}$$

L'expression de $\langle H \rangle$ se simplifie après intégration sur les fonctions de spin :

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= \sum_l \langle u_l | h_l | u_l \rangle + 1/2 \sum_{l \neq m} \sum_m \left(\langle u_l(i) u_m(j) | 1/r_{ij} | \right. \\ &\quad \left. u_l(i) u_m(j) \rangle - \langle u_l(i) u_m(j) | 1/r_{ij} | u_l(j) u_m(i) \rangle \right) \end{aligned}$$

La fonction d'espace est utilisée deux fois, conformément au principe de Pauli, l'intégrale K_{lm}' a pour expression :

$$K_{lm}' = \langle u_l(i) u_m(j) | 1/r_{ij} | u_l(j) u_m(i) \rangle \times \langle \omega_l(i) \omega_m(j) | \omega_l(j) \omega_m(i) \rangle$$

Cette intégrale est bien évidemment nulle lorsque $\omega_l \neq \omega_m$

L'expression de $\langle H \rangle$ devient :

$$\langle H \rangle = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \langle \varphi_i(\mathbf{i}) | h_i | \varphi_i(\mathbf{i}) \rangle + \sum_l \sum_m \langle \varphi_l \varphi_m | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_l \varphi_m \rangle (2J_{lm} - K_{lm})$$

En définitif :

$$E = 2 \sum_{i=1}^{N/2} I_i + \sum_l \sum_m \langle \varphi_l \varphi_m | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_l \varphi_m \rangle (2J_{lm} - K_{lm})$$

$$J_{lm} = \langle \varphi_l(1) \varphi_m(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_l(1) \varphi_m(2) \rangle \quad \text{Intégrale Coulombienne}$$

$$K_{lm} = \langle \varphi_l(1) \varphi_m(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_m(1) \varphi_l(2) \rangle \quad \text{Intégrale d'échange}$$

$I_i = \langle \varphi_i(\mathbf{i}) | h_i | \varphi_i(\mathbf{i}) \rangle$ est une intégrale monélectronique
 J_{lm} et K_{lm} sont des intégrales biélectroniques.

Notation :

$$(lm | np) = \langle \varphi_l(1) \varphi_m(2) | 1/r_{12} | \varphi_n(1) \varphi_p(2) \rangle$$

La seconde écriture :

$$(ln | mp) = \langle \varphi_l(1) \varphi_n(2) | 1/r_{12} | \varphi_m(1) \varphi_p(2) \rangle$$

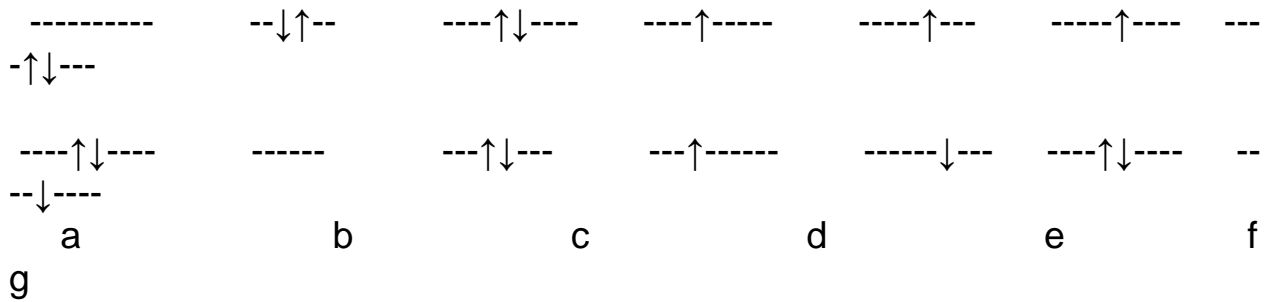
Donc :

$$J_{lm} = \langle lm | lm \rangle = \langle ll | mm \rangle$$

$$K_{lm} = \langle lm | ml \rangle$$

A noter que $J_{ll} = K_{ll}$

Exemple d'application :



a : $\langle H \rangle = E_0 = 2h_{11} + J_{11}$

b : $E = 2h_{22} + J_{22}$

c : $E = 2h_{11} + 2h_{22} + 2J_{11} - K_{11} + 2J_{22} + K_{22} + 2J_{12} - K_{12} + 2J_{21} - K_{21}$
 $= 2h_{11} + 2h_{22} + J_{11} + J_{22} + 4J_{12} - 2K_{12}$

d : $E = h_{11} + h_{22} + J_{12} - K_{12}$

e : $E = h_{11} + h_{22} + J_{12}$

f : $E = 2h_{11} + 2h_{22} + J_{11} + 2J_{12} - K_{12}$

g : $E = h_{11} + 2h_{22} + J_{22} + 2J_{12} - K_{12}$

II- La méthode de Hartree-Fock

Après avoir défini la forme de la fonction d'onde électronique globale d'un système polyélectronique à $2n$ électrons, il faut trouver l'expression de l'énergie électronique de ce système, qui le représente dans sa configuration la plus stable. D'autre part il reste aussi à déterminer comment on peut obtenir les orbitales spatiales ϕ_i servant à construire le déterminant de Slater. Celles-ci sont des *orbitales moléculaires* (construites sur une base de fonctions qui restent à déterminer) dans le cas des systèmes polyatomiques. L'énergie moyenne du système s'obtient aisément sur la base des expressions utilisant une des fonctions d'onde de la forme de **Slater**.

La fonction d'onde est conçue sur la base du modèle à particules indépendantes et les équations de Hartree - Fock seront établies pour une fonction monodéterminantale, avec des fonctions d'espace doublement occupées. C'est le modèle RHF. Il s'agit donc de trouver le meilleur jeu d'OM qui conduisent à la meilleure énergie. Dans un premier temps on va s'intéresser à l'état fondamental.

L'expression établie pour l'énergie électronique moyenne (où l'on somme sur les n orbitales électroniques), est la suivante :

$$E = 2 \sum_{i=1}^{N/2} I_i + \sum_l \sum_m^{N/2, N/2} (2J_{lm} - K_{lm})$$

où : $I_i = \langle \varphi_i(i) | h_i | \varphi_i(i) \rangle$

$$J_{ij} = \langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | 1/r_{12} | \varphi_i(1) \varphi_j(2) \rangle$$

$$K_{ij} = \langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | 1/r_{12} | \varphi_j(1) \varphi_i(2) \rangle$$

Dans l'expression ci-dessus, le terme I_{ii} représente l'énergie d'un électron situé dans une orbitale moléculaire φ_i placé dans le champ des noyaux ; ce terme est multiplié par le facteur deux car il y a 2 électrons par orbitale d'espace (pour un système à « couches fermées »).

Les intégrales J_{ij} et K_{ij} sont respectivement appelées *intégrale de Coulomb* et *intégrale d'échange*. L'intégrale de Coulomb a un équivalent en mécanique classique, alors que l'intégrale d'échange provient de la nécessité d'antisymétriser la fonction d'onde. Les intégrales de Coulomb et d'échange décrivent les interactions entre électrons. J_{ij} représente l'interaction coulombienne moyenne entre deux électrons situés dans les orbitales φ_i et φ_j , sans tenir compte de leur spin. L'intégrale d'échange K_{ij} réduit l'interaction coulombienne entre deux électrons situés dans les orbitales φ_i et φ_j ayant des spins parallèles. Ce terme est une conséquence directe du principe de Pauli et conduit à une valeur d'énergie E_e plus basse, donc à une stabilisation. Par l'intermédiaire de l'intégrale d'échange on introduit ainsi une corrélation électronique entre électrons ayant des spins parallèles, c'est-à-dire que de tels électrons ne peuvent pas se mouvoir indépendamment l'un de l'autre. On constate toutefois que ce modèle n'est pas adapté à rendre compte de la corrélation entre électrons ayant des spins antiparallèles.

La résolution de l'équation de Schrödinger électronique, avec une fonction d'onde qui a la forme d'un déterminant de Slater, permet d'accéder à l'expression des fonctions φ_i . Il est évident que ce déterminant ne peut pas être une solution exacte de l'équation de Schrödinger car une somme de termes monoélectroniques ne peut jamais être la solution d'une équation différentielle contenant des opérateurs biélectroniques. On doit, par conséquent, utiliser le principe variationnel.

En utilisant cette idée, Fock et Slater ont développé de façon simultanée et indépendante ce qui est maintenant connu sous le nom d'équations de

Hartree-Fock. Le principe variationnel dit qu'étant donnée une fonction d'onde d'essai $\tilde{\Psi}$ de la forme d'un déterminant de Slater, on peut montrer que l'on a toujours :

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

où E_0 est l'énergie de la solution exacte $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$. La « meilleure » fonction d'onde de type déterminant de Slater sera donc obtenue en faisant varier tous les paramètres qu'elle contient, jusqu'à ce que l'on obtienne l'énergie la plus basse. Cela revient à minimiser la quantité $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$. En se rappelant qu'au cours de la minimisation, la fonction d'essai doit respecter la condition de normation $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$, le problème revient alors à faire une minimisation avec contrainte que l'on résout par la méthode des « multiplicateurs de Lagrange ».

$$E(\varphi) = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$$

L'optimisation de l'énergie se fait en tenant compte de l'orthogonalité des fonctions de base :

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$$

On va donc construire une fonction qui dépend des fonctions de base φ , en introduisant des termes dépendant de paramètres λ_{lm} appelés multiplicateurs de Lagrange :

$$F(\varphi) = E(\varphi) - \sum_{l=1}^{N/2} \sum_{m=1}^{N/2} \lambda_{lm} [\langle \varphi_l | \varphi_m \rangle - \delta_{lm}]$$

Le développement du calcul passe par les opérateurs \hat{h} , \hat{J}_m et \hat{K}_m possèdent la propriété d'hermiticité par conséquent les expressions entre crochets sont conjuguées. On peut donc écrire la condition de stationnarité, $\Delta E = 0$, quelque soit $\Theta \varphi$, ce qui impose que les coefficients de $\Theta \varphi$ et $\Theta \varphi$ conjuguée sont nuls, ce qui conduit à :

$$\hat{h} + \sum_m^{N/2} (2 \hat{J}_m - \hat{K}_m) | \varphi_l \rangle = \sum_l^{N/2} \lambda_{lm} \varphi_m \quad (1)$$

$$\mathbf{h} + \sum_l^{N/2} (2 \hat{J}_l - \hat{K}_l) | \varphi_l^* \rangle = \sum_m^{N/2} (\lambda_{lm} \varphi_m) \quad (2)$$

Ces équations sont connues sous le nom d'équation d' **Hartree-Fock**

$$\mathbf{F}\varphi = \varphi\lambda$$

\mathbf{F} est appelé opérateur de **Fock** et a pour expression :

$$\mathbf{F} = \mathbf{h} + \sum_m^{N/2} (2 \hat{J}_m - \hat{K}_m)$$

Sa définition montre qu'il s'agit d'un opérateur monoélectronique puisqu'il décrit un seul électron.

L'équation ci-dessus n'est pas une équation aux valeurs propres, mais il est possible de la rendre ainsi à travers une transformation unitaire, telle que :

$$\mathbf{u}^+ \lambda \mathbf{u} = \xi \quad \text{avec } \xi \text{ diagonal}$$

$$\mathbf{F}\varphi \mathbf{u} = \varphi \lambda \mathbf{u} \quad \text{on pose} \quad \varphi' = \varphi \mathbf{u} \rightarrow \varphi = \varphi' \mathbf{u}^+$$

$$\mathbf{F}\varphi \mathbf{u} = \varphi' \mathbf{u}^+ \lambda \mathbf{u}$$

On a donc :

$$\mathbf{F}\varphi' = \varphi' \xi$$

Les orbitales moléculaires sont définies à une transformation unitaire près.

Les orbitales φ' , diagonalisent l'opérateur de **Fock** sont appelées orbitales de **Fock** ou orbitales canoniques. L'équation de **Hartree-Fock** est donc une équation aux valeurs propres.

L'opérateur de **Fock** \mathbf{F} , de part sa définition, dépend par le biais des opérateurs $\hat{\mathbf{J}}$ et $\hat{\mathbf{K}}$ de la base des orbitales moléculaires de départ. Il est donc fonction du jeu des **OM** monoélectroniques que l'on cherche à calculer.

III- Méthode du Champ-Autocohérent

Les équations de Hartree-Fock sont un jeu d'équations intégral-différentielles couplées, et ne peuvent être résolues que par une méthode itérative. Le couplage se constate par le fait que les intégrales J_{ij} et K_{ij} sont définies en fonction des orbitales φ_i et φ_j , ce qui veut dire que pour déterminer l'opérateur \mathbf{F} dans l'expression est donné ci-dessus, on a besoin de connaître les autres orbitales φ_j .

Pour résoudre ces équations, un jeu d'orbitales d'essai est donc choisi : l'opérateur de Fock est ensuite construit et le système d'équations séculaire est résolu de façon à obtenir un nouveau jeu d'orbitales (**OM**). Cette procédure est appelée « méthode à champ auto cohérent » (SCF = Self Consistent Field), car les itérations sont continuées jusqu'à ce que le champ électrostatique ressenti par un électron (champ provoqué par les autres électrons dans les autres orbitales) reste stationnaire.

Littérature

Soit une fonction G dépendante de plusieurs fonctions inconnues telle que :

$$G = \langle \tilde{\Psi} | H | \tilde{\Psi} \rangle - 2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij} S_{ij}$$

où S_{ij} provient de la condition d'orthonormalité : $S_{ij} = \int \phi_i \phi_j dv = \delta_{ij}$

ε_{ij} sont les multiplicateurs de Lagrange supposés réels

On a alors :

$$G = 2 \sum_{i=1}^n H_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) - 2 \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij} S_{ij}}_{\text{contrainte}}$$

et on obtiendra les points stationnaires de la fonction G, au premier ordre, en résolvant l'équation :

$$dG = 0$$

La variation infinitésimale dG est obtenue en faisant varier d'une quantité infinitésimale chaque orbitale f_i , ce qui revient à remplacer f_i par f_i+df_i et f_j par f_j+df_j . On aura alors :

$$\delta G = 2 \sum_{i=1}^n \delta H_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2\delta J_{ij} - \delta K_{ij}) - 2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij} \delta S_{ij}$$

Après quelques manipulations mathématiques, il est possible de se ramener à un système d'équations différentielles, les « équations de Hartree-Fock » :

$$\left[h(1) + \sum_j 2J_j(1) - K_j(1) \right] \phi_i(1) = \sum_{j=1}^{2n} \varepsilon_{ij} \phi_j(1) \quad i = 1, 2, \dots, 2n \quad (8)$$

avec :

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla(1)^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}}$$

$$J_j(1) = \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2) d\tau_{12}$$

$$K_j(1) \phi_i(1) = \left\{ \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) d\tau_{12} \right\} \phi_j(1)$$

$h(1)$ est l'opérateur qui prend en compte l'énergie cinétique de l'électron 1 et son énergie potentielle d'interaction avec le noyau A. Les termes J et K ont été définis précédemment. Il faut encore noter que l'opérateur K est non-local car, comme le montre l'expression ci-dessus, il dépend de la valeur de $\phi(1)$ sur tout l'espace.

On constate ici que les opérateurs J et K s'expriment en fonction des solutions φ de l'équation ci-dessus. On se trouve donc en présence d'un ensemble de N équations monoélectroniques non linéaires qu'il faudra résoudre par un processus itératif : à partir d'un jeu de spin-orbitales φ_i d'essai on calcule l'opérateur

$$\left[h(1) + \sum_j 2J_j(1) - K_j(1) \right]$$

pour en déduire ensuite un nouveau jeu de fonctions φ_i . Ce processus est nommé *auto-cohérent*.

Il est possible de montrer qu'il existe une transformation orthogonale des φ_i amenant la matrice des multiplicateurs de Lagrange e_{ij} à sa forme diagonale. En appliquant cette transformation à nos orbitales φ_i , on est apparemment conduit à un problème de valeurs propres puisque les équations (8) s'écrivent alors sous la forme :

$$F(1)\phi'_i(1) = \varepsilon_i \phi'_i(1) \quad (9)$$

Ici ε_i est l'énergie de l'orbitale i et F est l'opérateur monoélectronique de Fock donné par :

$$F = h(1) + \sum_j [2J_j(1) - K_j(1)] \quad (10)$$

Ce système d'équations ne prend en compte que les orbitales spatiales f_i . La seule référence au spin est faite lors du remplissage des orbitales où deux électrons seront placés par orbitale spatiale (principe de complémentarité appelé « aufbau »).

Les équations de Hartree-Fock sont un jeu d'équations intégral-différentielles couplées, et ne peuvent être résolues que par une méthode itérative. Le couplage se constate par le fait que les intégrales J_{ij} et K_{ij} sont définies en fonction des orbitales f_i et f_j , ce qui veut dire que pour déterminer F(1) dans (10) on a besoin de connaître les autres orbitales φ_j .

Pour résoudre ces équations, un jeu d'orbitales d'essai est donc choisi : l'opérateur de Fock est ensuite construit et le système d'équations (9) est résolu de façon à obtenir un nouveau jeu d'orbitales. Cette procédure est appelée « méthode à champ auto cohérent » (SCF = Self Consistent Field), car les itérations sont continuées jusqu'à ce que le champ électrostatique

ressenti par un électron (champ provoqué par les autres électrons dans les autres orbitales) reste stationnaire.

Ces équations peuvent s'interpréter comme étant des équations de Schrödinger pour des électrons évoluant dans le champ des noyaux et des autres électrons du système, et dont les valeurs propres sont les énergies monoélectroniques e_i associées aux fonctions propres, les spin-orbitales. Il reste maintenant à expliciter la forme des spin-orbitales f_i pour résoudre les équations de Hartree-Fock

III- L'approximation LCAO et les équations de Hartree-Fock-Roothaan : LCAO- SCF

Nous avons vu que les orbitales moléculaires optimales s'obtiennent en résolvant un ensemble d'équations différentielles non linéaires (ne pouvant être résolues rigoureusement que pour des atomes dans l'hypothèse d'une distribution électronique globale sphérique). Cette technique conduit à une tabulation des orbitales, ce qui les rend inadéquates pour un bon nombre d'applications. Si l'on désire obtenir des spin-orbitales moléculaires sous une forme analytique, on doit se résigner à résoudre de manière approchée les équations de Hartree-Fock en choisissant pour orbitales moléculaires des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques.

L'approximation LCAO proposée par Mulliken en 1941 [8] consiste à construire un jeu limité d'orbitales atomiques (OA) c_m qui constituera une base sur laquelle seront développées les orbitales moléculaires f_i (seule la partie spatiale des spin-orbitales est considérée ici). En essayant de résoudre les équations de Hartree-Fock pour des molécules, Hall, et indépendamment Roothaan, ont démontré qu'en introduisant un jeu de fonctions spatiales connues, les équations intégral-différentielles peuvent alors être transformées en un système d'équations algébriques et ainsi être résolues en utilisant la méthode habituelle des matrices [9]. Les nouvelles équations que l'on obtient dans cette approximation sont les *équations de Hartree-Fock-Roothaan*.

Si l'on considère un ensemble de m orbitales atomiques ($c_1, c_m, c_n, c_r, \dots$) servant de base au développement des m orbitales moléculaires $f_i(r)$ d'un système à couches fermées comportant $2n$ électrons, les orbitales moléculaires seront exprimées comme une combinaison linéaire de ces m fonctions spatiales mono-électroniques atomiques :

$$\varphi_i(r) = \sum_{\mu=1}^m C_{\mu} \chi_{\mu} \quad (11)$$

Les c_{mi} sont les coefficients des orbitales moléculaires développées sur les fonctions de base. En toute rigueur le développement devrait être infini. Dans la pratique, il est clairement impossible de construire une base infinie d'orbitales. Par convention les OA sont centrées sur les atomes (d'où leur nom) et le symbole m correspond à l'atome sur lequel se trouve l'orbitale c . Il faut encore remarquer que malgré le terme « d'orbitales atomiques », celles-ci ne sont pas toujours les orbitales auto-cohérentes de l'atome isolé. Par cette méthode, les orbitales f_i sont délocalisées sur l'ensemble de la molécule et pour cette raison elles s'appelleront « orbitales moléculaires ». La terminologie généralement admise pour désigner des orbitales moléculaires (OM) obtenues par l'optimisation des coefficients des fonctions de base atomiques qui sont des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (LCAO) est *LCAO-MO*. Les orbitales moléculaires doivent, en outre, respecter les conditions de normation et d'orthogonalité mutuelle que l'on écrit :

$$N_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \sum_{\mu=1}^m \sum_{\nu=1}^m c_{\mu i} c_{\nu j} S_{\mu\nu} = \delta_{ij}$$

où δ_{ij} est le symbole de Kronecker et S_{mn} est communément appelée *intégrale de recouvrement* des orbitales c_m et c_n , et s'écrit :

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}(1) \cdot \chi_{\nu}(1) \cdot dV_1$$

Ce développement, appliqué aux équations de Hartree-Fock, conduit aux équations de Hartree-Fock-Roothan auxquelles on applique une fois encore le principe variationnel : on minimise l'énergie totale e par rapport aux coefficients du développement et l'on obtient alors les équations :

$$\sum_{\nu} [F_{\mu\nu} - \varepsilon_i \cdot S_{\mu\nu}] \cdot C_{\nu i} = 0 \quad (12)$$

$i = 1, 2, \dots, m$ étant les coefficients des orbitales moléculaires, et $m = 1, 2, \dots, m$ étant les coefficients des orbitales atomiques. On aura les termes suivants :

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + G_{\mu\nu}$$

$$H_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}(1) \cdot H(1) \cdot \chi_{\nu}(1) \cdot dv_1$$

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\rho} P_{\lambda\rho} \cdot \left[\int \int \chi_{\mu}(1) \chi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_{\lambda}(2) \chi_{\rho}(2) \cdot dv_1 dv_2 - \frac{1}{2} \cdot \int \int \chi_{\mu}(1) \chi_{\lambda}(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_{\nu}(2) \chi_{\rho}(2) \cdot dv_1 dv_2 \right]$$

et $P_{\lambda\rho} = 2 \cdot \sum_{i=1}^{OCC} C_{\lambda i} \cdot C_{\rho i}$ est la matrice de population pour ce système à couches fermées.

Le choix de la base constituée par les orbitales atomiques c_m est fondamental, car il joue un rôle important, tant sur la précision des résultats, que sur les temps de calculs nécessaires pour les obtenir, comme il sera vu plus loin dans ce chapitre.

La résolution de ce système d'équations passe par l'annulation d'un déterminant construit sur les m équations à $m+1$ inconnues (les coefficients C_{mi} et les e_i relatifs), ce qui conduit à l'*équation séculaire* du système étudié :

$$\begin{aligned} (F_{11} - \varepsilon_i \cdot S_{11}) \cdot c_{1i} + (F_{12} - \varepsilon_i \cdot S_{12}) \cdot c_{2i} + \dots + (F_{1m} - \varepsilon_i \cdot S_{1m}) \cdot c_{mi} &= 0 \\ (F_{21} - \varepsilon_i \cdot S_{21}) \cdot c_{1i} + (F_{22} - \varepsilon_i \cdot S_{22}) \cdot c_{2i} + \dots + (F_{2m} - \varepsilon_i \cdot S_{2m}) \cdot c_{mi} &= 0 \\ (F_{31} - \varepsilon_i \cdot S_{31}) \cdot c_{1i} + (F_{32} - \varepsilon_i \cdot S_{32}) \cdot c_{2i} + \dots + (F_{3m} - \varepsilon_i \cdot S_{3m}) \cdot c_{mi} &= 0 \\ \dots & \\ (F_{m1} - \varepsilon_i \cdot S_{m1}) \cdot c_{1i} + (F_{m2} - \varepsilon_i \cdot S_{m2}) \cdot c_{2i} + \dots + (F_{mm} - \varepsilon_i \cdot S_{mm}) \cdot c_{mi} &= 0 \end{aligned}$$

Sa résolution consiste alors à développer ce déterminant et à en trouver les racines (les e_i) qui l'annulent. Chaque racine sera ensuite injectée à tour de rôle dans les équations de Hartree-Fock-Roothaan afin d'en obtenir les coefficients C_{mi} :

$$\begin{vmatrix} F_{11} - \varepsilon_i \cdot S_{11} & F_{12} - \varepsilon_i \cdot S_{12} & \dots & F_{1m} - \varepsilon_i \cdot S_{1m} \\ F_{21} - \varepsilon_i \cdot S_{21} & F_{22} - \varepsilon_i \cdot S_{22} & \dots & F_{2m} - \varepsilon_i \cdot S_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ F_{m1} - \varepsilon_i \cdot S_{m1} & F_{m2} - \varepsilon_i \cdot S_{m2} & \dots & F_{mm} - \varepsilon_i \cdot S_{mm} \end{vmatrix} = 0$$

Le système n'est linéaire qu'en apparence car les éléments de matrice $F_{\mu\nu}$ sont quadratiques dans les $C_{\mu i}$. Toutefois, pour pouvoir le résoudre on suppose qu'il est linéaire et on travaille de façon auto-cohérente. On remarque aussi que contrairement aux équations intégral-différentielles de Hartree-Fock, le système d'équations (12) est un système d'équations algébriques. Elles peuvent donc se ramener à l'équation séculaire, écrite dans sa forme générale déterminantale :

$$|F_{\mu\nu} - \varepsilon_i \cdot S_{\mu\nu}| = 0$$

qui peut aussi s'écrire sous la forme matricielle suivante :

$$FC = SCE \quad (13)$$

Les programmes de calculs travaillent généralement sous forme matricielle, ce qui évite de devoir résoudre des équations du nième degré (où n est le nombre de fonctions de base); ces équations, après transformation orthogonale, deviennent alors :

$$F^t C^t = C^t E^t$$

ce qui n'est rien d'autre qu'une équation aux valeurs propres et vecteurs propres, facilement résoluble par les ordinateurs. C est une matrice carrée des coefficients du développement et E est le vecteur des énergies.

$$C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & \dots & C_{1m} \\ C_{21} & C_{22} & \dots & C_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ C_{m1} & C_{m2} & \dots & C_{mm} \end{bmatrix} \left. \begin{array}{l} \text{ligne = coefficients des} \\ \text{orbitales atomiques} \end{array} \right\}$$

colonne = coefficients de
l'orbitale moléculaire e_i

L'équation ci-dessus est résolue d'une manière analogue à la résolution des équations de Hartree-Fock. Un premier essai est fait en utilisant des valeurs approchées pour les coefficients $C_{\mu i}$, la matrice de Fock est construite, puis elle est diagonalisée pour obtenir de nouveaux coefficients et de nouvelles énergies. Les nouveaux coefficients sont ensuite utilisés pour construire une nouvelle matrice de Fock et la procédure est répétée

jusqu'à convergence des énergies ou des coefficients (dont le seuil est à fixer). L'énergie totale du système sera ensuite donnée par l'équation :

$$E_e = \sum_{i=1}^{\text{occ}} \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} = 2 \sum_{i=1}^{\text{occ}} \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} G_{\mu\nu} \quad (14)$$

avec les éléments P_{mn} et H_{mn} précédemment définis.

Pour terminer, il faut encore remarquer que comme l'opérateur F est construit à partir de fonctions d'onde qui sont des approximations de celles de Hartree-Fock, il ne peut constituer qu'une forme approchée de l'hamiltonien de Hartree-Fock ; le système d'équations de Hartree-Fock-Roothaan ne constitue donc qu'une approximation des « vraies » équations de Hartree-Fock. La terminologie, « énergie Hartree-Fock » pour désigner le résultat de ces équations est donc abusive. En effet, si la base des OA était infinie, l'énergie E serait l'énergie de Hartree-Fock exacte, mais il n'en est rien. Les orbitales moléculaires obtenues dans l'approximation LCAO-MO ne sont donc que des approximations de celles de Hartree-Fock. Par convention, cependant, et sauf indication explicite, l'énergie issue du traitement Roothaan est appelée « énergie Hartree-Fock ».