

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

UNIVERSITÉ MOULAY TAHAR DE SAIDA

Faculté des Sciences et de la technologie

Département de Chimie



**Mémoire de fin d'étude**  
*En vue de l'obtention du*

**DIPLÔME DE MASTERE EN CHIMIE**

*Option : Chimie Informatique*

**Thème**

---

*METHODES DE CHIMIE QUANTIQUE*  
*AVANTAGES ET INCONVENIENTS*

---

**Présenté par :**

**Mr Touadjine Mohamed Abdelhak**

**Soutenu le 04/07/ 2013 devant le jury composé de :**

<b>Président</b>	<b>Melle</b>	<b>Mostfai Asmaa</b>
<b>Examineur</b>	<b>Mr</b>	<b>Brahim Houari</b>
<b>Examineur</b>	<b>Mr</b>	<b>Ariche Berkan</b>
<b>Rapporteur</b>	<b>Mr</b>	<b>Rahmouni Ali</b>

*Année Universitaire 2012-2013*

## **Remerciements**

*Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire de modélisation et de méthodes de calculs à l'université de Saida, dirigé par Monsieur Ali Rahmouni Professeur à l'université de Saida.*

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à monsieur A.Rahmouni pour m'avoir guidé durant mon travail avec une disponibilité permanente.*

*J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à Mademoiselle Mostfaie.A Maitre de conférences à l'université Moulay Tahar de Saida. qui m'ai fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ce mémoire.*

*Je tiens à adresser mes vifs remerciements et l'expression de mon profond respect à Monsieur Brahim.H, Docteur à l'université Moulay Tahar de Saida, pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant d'examiner notre travail.*

*Mes vifs et sincères remerciements vont également à Monsieur Ariche.B, Docteur à l'université Moulay Tahar de Saida, pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant d'examiner notre travail.*

A MA MERE ET MON PERE

A MES FRERES ET MA SŒUR

A TOUS MES AMIS :

- Touadjine.Abdelkarim

-Aouad.Hocine

-Alame.Ayoub

-Alicherif.Ahmed

A MONSIEUR SMAIL KOUIDRI LE PREMIER HOMME

QUI M'A ENSEIGNÉ LA MÉCANIQUE QUANTIQUE.

## Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	01
<b>Chapitre I Méthode de Hartree-Fock étude critique</b> .....	02
Introduction .....	02
Equation de Schrödinger .....	03
Hamiltonien en chimie quantique .....	04
Hamiltonien Atomique .....	04
Hamiltonien moléculaire.....	05
Séparation du mouvement électronique et nucléaire .....	05
Approximation de Born-Oppenheimer.....	05
Produit de Hartree et l'approximation orbitalaire .....	06
Principe d'indiscernabilité et le principe d'antisymétrie .....	06
Principe d'exclusion de Pauli.....	08
Déterminant de Slater.....	08
Dérivation de la méthode Hartree-Fock .....	09
Opérateur de Fock et les équations Hartree-Fock.....	09
Equation de Hartree-Fock .....	13
Approximation LCAO (combinaison linéaire des OA).....	14
Méthode RHF.....	14
Principe général .....	14
Les équations De Hartree-Fock-Roothan.....	15
Application I Rupture de la liaison chimique .....	16
Problème I : Energie lors de la rupture de liaison H-H .....	16
Problème II : Energie lors de la rupture de liaison C-O .....	19
Méthode UHF.....	20
Principe générale .....	20
Les équations de Pople-Nesbet.....	21



<i>APPLICATION II : La solution UHF</i> .....	23
<i>Un mot sur la contamination de spin</i> .....	28
<i>APPLICATION III : La contamination de spin et la solution ROHF</i> .....	28
<i>PROBLEME I : La solution UHF pour le radical-Allyle contaminée</i> .....	28
<i>PROBLEME II : La solution ROHF</i> .....	29
<i>Les fonctions de bases atomiques</i> .....	32
<i>Orbitale de type Slater</i> .....	33
<i>Orbitales de type gaussiennes</i> .....	34
<i>Base minimale \ STO-nG</i> .....	34
<i>Bases étendues</i> .....	35
<i>Bases DZ et TZ et QZ et les bases de POPL</i> .....	35
<i>Fonctions de polarisation et de diffuses</i> .....	35
<i>APPLICATION IV: Effet de la base</i> .....	36
<i>PROBLEME I : Variation de l'énergie en fonction de la base et la limite HF</i> .....	36
<i>PROBLEME II : l'effet de la base sur la géométrie</i> .....	37
<i>Molécule H<sub>3</sub>O<sup>+</sup></i> .....	37
<i>Molécule NH<sub>3</sub></i> .....	37
<i>APPLICATION V : traitement de l'état de transition par la méthode HF</i> .....	38
<b>Chapitre II Méthodes Post-Hartree-Fock</b> .....	40
<i>Introduction :</i> .....	40
<i>La corrélation électronique</i> .....	40
<i>Corrélation dynamique</i> .....	41
<i>Corrélation statique (non-dynamique)</i> .....	41
<i>Méthodes post Hartree-Fock</i> .....	42
<i>Méthodes variationnelle</i> .....	42
<i>Méthode interaction de configuration (IC)</i> .....	42
<i>Autres méthodes d'interaction de configuration</i> .....	44

<i>Méthodes MCSCF et MRDCI</i> .....	45
<i>Méthode CASSCF et CASMP2</i> .....	45
<i>Méthode CC</i> .....	45
<i>Méthode perturbative</i> .....	46
<i>Méthode de Møller-plesset</i> .....	46
<i>APPLICATION VI :</i> .....	48
<i>Problème I : Traitement de la corrélation pour la molécule H<sub>2</sub></i> .....	48
<i>Molécule dihydrogène</i> .....	48
<i>Molécule F<sub>2</sub></i> .....	48
<i>APPLICATION VII: traitement du Problème RHF par les méthodes Post-HF</i> .....	49
<i>APPLICATION VIII : Traitement de l'état de transition par les méthodes Post- HF</i> .....	53
<b><i>Conclusion générale</i></b> .....	54

## Liste des Applications :

**APPLICATION I** : rupture de la liaison chimique

**PROBLEME I** : Energie lors de la rupture de liaison H-H

**PROBLEME II** : Energie lors de la rupture de liaison C-O :

**APPLICATION II** : La solution UHF

**APPLICATION III** : La contamination de spin et la solution ROHF

**PROBLEME I** : la solution UHF pour le radical-Allyle contaminée

**PROBLEME II**: La solution ROHF

**APPLICATION IV** : Effet de la base

**PROBLEME I** : Variation de l'énergie en fonction de la base et la limite HF :

**a-molécule dihydrogène** :

**b-molécule F2** :

**PROBLEME II** : l'effet de la base sur la géométrie

**a-molécule H3O+** :

**b-molécule NH3** :

**APPLICATION V** : traitement de l'état de transition par la méthode HF

**APPLICATION VI**:

**PROBLEME I** : traitement de la corrélation

**a-molécule dihydrogène** :

**b-molécule F2** :

**APPLICATION VII**: traitement du Problème RHF par les méthodes Post-HF

**a-Méthode CI(QCISD)** :

**b-Méthode perturbative (MP2, MP3, MP4)** :

**APPLICATION V III** : Traitement de l'état de transition par les méthodes Post- HF

## Liste des tableaux :

**Tableau 1.1** : Energie(RHF) lors de la rupture de liaison H-H.

**Tableau 1.2** : Energie lors de la rupture de liaison C-O.

**Tableau 1.3.1** : Energie(UHF) lors de la rupture de liaison H-H avec multiplicité(TRIPLET).

**Tableau 1. 3.2** : Energie (UHF et RHF) et la valeur moyenne de l'opérateur  $\langle S \rangle^2$  pour le radical-Allyle contaminée.

**Tableau 1. 4** : Energie(RHF) lors de la rupture de liaison H-H avec multiplicité (DOUBLET et TRIPLET).

**Tableau 1.5.1** : Variation de l'énergie de la molécule  $H_2$  en fonction de quelle que bases.

**Tableau 1.5.2** : Variation de l'énergie de la molécule  $F_2$  en fonction de quelle que bases.

**Tableau 1.6.1** : l'effet de la base sur la géométrie de la molécule  $H_3O^+$ .

**Tableau 1.6.2** : l'effet de la base sur la géométrie de la molécule  $NH_3$ .

**Tableau 1.7** : les géométries optimisées au niveau HF/6-31G des réactifs, états de Transition et de produit ainsi que leurs énergies.

**Tableau 2.1.1** : Energie (QCISD, CCSD, CASSCF(2,2), MP2, MP3, MP4) de la molécule  $H_2$ .

**Tableau 2.1.2** : Energie (QCISD, CCSD, CASSCF(2,2), MP2, MP3, MP4) de la molécule  $F_2$ .

**Tableau 2.2.1** : Energie(QCISD) lors de la rupture de liaison H-H.

**Tableau 2.2.2** : Energie (MP2, MP3, MP4) lors de la rupture de liaison H-H.

**Tableau 2.3** : les géométries optimisées au niveau Post-HF des réactifs, états de transition et de produit ainsi que leurs énergies.

## Liste des Courbes :

**Courbe 1.1 :** Energie (RHF) de la rupture de la liaison H-H en fonction de la distance R.

**Courbe 1.2 :** Energie (RHF) de la rupture de la liaison C-O en fonction de la distance R.

**Courbe 1.3.1 :** Energie (RHF et UHF) de la rupture de la liaison H-H en fonction de la distance R.

**Courbe 1.3.2 :** La solution (RHF-UHF) pour le problème RHF.

**Courbe 1.3.1 :** Energie (RHF et UHF et ROHF) de la rupture de la liaison H-H en fonction de la distance R pour des différentes multiplicités.

**Courbe 2.1 :** Energie (RHF et QCISD) de la rupture de la liaison H-H en fonction de la distance R.

**Courbe 2.2.1 :** Energie (RHF et MP2,MP3,MP4) de rupture de la liaison H-H en fonction de la distance R.

**Courbe 2.2.2 :** Energie (OCISD et MP2,MP3,MP4) de rupture de la liaison H-H en fonction de la distance R.

**Courbe 2.3 :** La solution (RHF-UHF et QCISD) pour le problème RHF.

# Chapitre I : Méthodes Hartree-Fock étude critique

---

## Introduction générale :

L'application des principes de la mécanique quantique aux problèmes chimiques est devenue un axe de recherche important. Cette axe a donnée la naissance à une nouvelle science appelée, aujourd'hui la chimie quantique. Actuellement il existe des dizaines des méthodes de chimie quantique permettent de calculer des diverses propriétés électroniques de système moléculaire, l'étude de la liaison chimique, de la réactivité moléculaire, des spectres et de différentes propriétés physico-chimiques.

Cette diversité de méthodes de chimie quantique a créé une sorte de confusion aux chimistes, quelle est la meilleure méthode .... Quelle est la plus couteuse ....pour quoi ont la choisi ... ?

Notre travail s'inscrit donc dans la cadre de répondre à ces questions on se limite sur l'étude de la méthode Hartree-Fock et les méthodes post-Hartree-Fock.

Ce mémoire comportant deux chapitres :

- 1- La première partie détaille la méthode Hartree-Fock et l'application des problèmes pour montrer les avantages et les inconvénients de cette méthode.
- 2- La seconde partie est consacrée à la notion de corrélation et la présentation des méthodes Post-Hartree-Fock avec l'application de quelques problèmes pour mieux juger ces méthodes dans laquelle nous présentons une étude comparative.
- 3 – Nous finalisons ce mémoire par une conclusion générale.

## *Chapitre I :*

### *Méthode de Hartree-Fock étude critique*

#### **Introduction :**

La chimie quantique consiste l'application de la mécanique quantique à des systèmes moléculaires pour extraire les différentes propriétés chimico-physiques. La mécanique quantique a été développée au début du 20<sup>em</sup> siècle avec la quantification du rayonnement du corps noir par le physicien allemand Max Planck et puis par l'explication de l'effet photo-électronique par Albert Einstein, et l'introduction de la notion d'onde-corpuscule de De-Broglie. Dans les années vingt, l'apparition d'un formalisme mathématique par Erwin Schrödinger du mouvement des électrons dans l'atome sous forme une équation d'onde, cette équation est la pierre magique de la chimie quantique car, la résolution de cette équation nous permettons de résoudre tous les problèmes de la chimie. Malheureusement, elle n'est soluble exactement que pour des systèmes atomiques ou moléculaires ne comportent qu'un seul électron.

L'objectif de la chimie quantique est l'obtention d'une solution approché à l'équation de Schrödinger du système chimique réel.

Une première méthode approchée à été développée en 1927 par Douglas Hartree. Il a proposé la méthode SCF (*self consisted fieled*) qui permet la résolution de l'équation de Schrödinger pour les ions et les atomes.

Par la suite Johan Slater et Vladimir Fock ont introduit le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde et le principe d'exclusion de Pauli dans la méthode SCF de Hartree par l'utilisation du déterminant de Slater dans le calcul *scf*. Cette méthode n'est réellement utiliser qu'a partir d es années cinquante, avec l'invention de l'ordinateur par Van Neumann, qui a mis d'élargir largement les possibilités d'applications aux systèmes chimiques.

## 1.1. Equation de Schrödinger :

En se basant sur les travaux de De-Broglie [1], Erwin Schrödinger [2] a proposé l'équation qui sert à trouver la fonction d'onde décrivant l'état d'un système quantique, et qui dépend des coordonnées d'espace et du temps. La forme suivante de cette équation :

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \hat{H} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N, t) \quad (1.1)$$

C'est l'équation de Schrödinger dépendante du temps, qui décrit l'évolution temporelle du système quantique,  $\hat{H}$  est l'hamiltonien du système qui sera détaillé par la suite. En chimie la majorité des systèmes étudiés qui ne sont pas soumis à des champs externes, comme il existe d'autres forces dépendantes du temps. Si on néglige les forces gravitationnelles (plus faibles) et les forces magnétiques il nous reste que les forces d'interactions électrostatiques. Ces forces donnent lieu à un potentiel indépendant du temps. La fonction d'onde d'un tel système dit conservateur de l'énergie comme le produit d'une fonction d'espace et d'une fonction temporelle.

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) e^{-iEt/\hbar} \quad (1.2)$$

$$\hat{H} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) = E \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (1.3)$$

Donc il suffit de résoudre l'équation (1.3) dite équation de Schrödinger indépendante du temps et qui permet de déterminer la fonction d'espace.

Ces fonctions décrivent les états stationnaires, la résolution de l'équation (1.3) permet aussi la détermination des énergies  $E$  de ces états.



## 1.3. Hamiltonien en chimie quantique :

### 1.3.1. Hamiltonien atomique :

Dans le cas de l'atome à plusieurs électrons l'expression de l'hamiltonien non relativiste du system de  $n$  électrons est un seul noyau donné par :

$$H = T_e + V_{ne} + V_{ee} + T_n$$

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2m_\Lambda} \nabla_N^2 - \sum_i \frac{Z_N e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Ni}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (1.4)$$

### 1.3.2. Hamiltonien moléculaire :

C'est le cas de la molécule à plusieurs électrons et plusieurs noyaux et l'expression de l'hamiltonien non relativiste du system moléculaire et donné par :

$$H = T_e + V_{ne} + V_{ee} + T_n + V_{nn}$$

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2m_\Lambda} \nabla_N^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_{i=1}^n \sum_{i=1}^n \frac{Z_i^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ii}} + \frac{1}{2} \sum_I^N \sum_{J \neq I}^N \frac{Z_I Z_J}{4\pi\epsilon_0 R_{IJ}} \quad (1.5)$$

L'équation (1.3) est une équation intégral-différentielle qui est plus facile lorsqu'elle dépend d'une somme de variable réduite. Ce si peut être atteint quand on peut faire des séparations de variables.

## 1.4. Séparation du mouvement électronique et nucléaire :

### Approximation de Bon-Oppen heimer :

Cette approximation à été proposée en 1927 par Max Born et Robert Oppenheimer [3]. Elle est basée sur le fait qu'un électron à mouvement très rapide devant celui d'un noyau. Ce si est au fait qu'un électron est 1800 fois moins lourd qu'un proton.

Les noyaux ont un mouvement très lent, à chaque position de ces derniers les électrons s'adaptent instantanément. On parle de l'approximation adiabatique .on peut alors étudier les mouvements électroniques sans tenir en compte les mouvements nucléaire et inversement. La fonction d'onde totale  $(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  s'écrit comme suit :

$$(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r}) \cdot \phi(\mathbf{R}) \quad (1.6)$$

$\psi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r})$  : est la fonction d'onde électronique qu'elle d'épande à un jeu de coordonnées des noyaux fixes.

$\phi(\mathbf{R})$  est la fonction d'onde nucléaire, décrivant le *mouvement* des noyaux dans un champ électronique.  $\psi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r}) \cdot \phi(\mathbf{R})$  sont déterminées séparément.

Et  $\mathbf{r}$ ,  $\mathbf{R}$  représente respectivement les coordonnées électroniques et nucléaires, comme conséquence directe de l'approche(  $\mathbf{B.O}$  ) .

Lors qu'on étudie les mouvements des électrons l'énergie cinétique nucléaire est égale à zéro et l'énergie potentiel d'interaction entre les noyaux devient égal e à une constante , et l'hamiltonien totale de l'équation (1.5) devient :

$$H = H_{el} + V_{nn}$$

Il suffit de résoudre l'équation suivante :

$$H_{el} \psi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r}) = E_{el} \psi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r}) \quad (1.7)$$

L'énergie totale du système est obtenue en ajoutant à  $E_{el}$  au terme  $V_{NN}$  de répulsion nucléaire.

## 1.5 Produit de Hartree et l'approximation orbitale :

En 1927 D.R.Hartree [4,5] à proposé d'écrire la fonction d'onde d'un système multiélectronique (*N-corps*) sous la forme d'un produit de fonctions mono-électronique (*spin-orbitale*) [8,9] :

$$\Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \dots, \mathbf{N}) = \prod_{i=1}^N \Phi_i(\mathbf{i}) \quad (1.8)$$

Avec "i" désigne l'orbitale i.

Ces derniers sont les paramètres variationnelles qu'il faut déterminer pour obtenir l'énergie minimale. Il s'agit de minimiser  $\langle E \rangle = \langle \Psi | H | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle$  en fonction des spin orbitale avec la contrainte  $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ .

Dans le cas où on ne prend pas en compte le couplage spin-orbitale,  $\Phi_i(\mathbf{i})$  est un spin-orbitale, il s'agit d'un produit d'une fonction d'espace et une fonction de spin :

$$\Phi(\mathbf{r}, s) = X(\mathbf{r}) \chi(s) \quad (1.9)$$

Avec :  $\mathbf{r}$  et  $s$  sont respectivement les coordonnées d'espace et de spin.

Physiquement cette situation correspond à un modèle de particules indépendantes dans lequel chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par des noyaux figés, et un champ moyen des  $N-1$  autres électrons.

Malheureusement la fonction d'onde représentée par l'équation (1.9) n'est pas encore suffisante pour décrire un système de  $N$  électrons qui ne tiennent pas en compte ni le principe d'antisymétrie ni le principe de Pauli.

## 1.6. Principe d'indiscernabilité et le principe d'antisymétrie :

En mécanique quantique les particules indiscernables où identiques sont des particules qui ne peuvent être différenciées l'une de l'autre, ces particules peuvent être soit des particules élémentaires telles que l'électron ou le proton.

## Chapitre I : Méthodes Hartree-Fock étude critique

---

Comme les électrons sont indiscernables, la permutation des deux électrons quel que soit entre eux ne modifie pas la situation physique du système mais elle nous guide à dériver un principe fondamental en mécanique quantique car cette permutation est réalisée en appliquant l'opérateur de transposition  $P_{ij}$  à la fonction d'onde électronique.

Cette fonction est une fonction propre de  $P_{ij}$ , puisque ce dernier opérateur commute avec l'hamiltonien  $H$ , de sorte que :

$$[P_{ij}, H_{el}] = 0 \text{ et } H \psi = E \psi \text{ donc :}$$

$$\begin{aligned} P_{ij} \psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) &= \psi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N) \quad (1.10) \\ &= a \psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) \end{aligned}$$

Par ailleurs :

$$P_{ij} \psi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N) = \psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) \quad (1.11)$$

Désignons par  $a$  la valeur propre de l'opérateur  $P_{ij}$  associée à la fonction  $\psi$  propre, si on applique  $P_{ij}$  deux fois à la fonction  $\psi$  on aura :

$$P_{ij}^2 \psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = a^2 \psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) \quad (1.12)$$

$$= \psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) \quad (1.13)$$

Et  $P_{ij} \psi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N) = \psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N)$

Donc:  $P_{ij}^2 \psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = \psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N)$

Ce qui implique :

$$a^2 = 1$$

$$a = \pm 1 \quad (1.14)$$

La valeur propre  $+1$  correspond au système de spin entier, les Bosons tandis que la valeur propre  $-1$  correspond aux fermions (particules de spin demi-entier).

La fonction d'onde électronique est donc antisymétrique par rapport à la permutation des coordonnées d'espace et de spin de deux électrons quelconques comme suit :

$$P_{ij} \psi(1, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = - \psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) \quad (1.15)$$

L'équation ci-dessus exprime le principe d'antisymétrie qui est malheureusement n'a pas pris en compte dans la représentation de Hartree (produit de Hartree).

## 1.7. Principe d'exclusion de Pauli :

En 1925, Wolfgang Pauli [6] à proposé un principe dériver directement du principe d'antisymétrie, selon lequel une conséquence importante est que deux électrons de spin parallèles ne peuvent, pas occuper la même position.

Supposons  $i = j$ , alors :

$$P_{ij} (1,2,\dots,i,\dots,i,\dots,N) = - (1,2,\dots,i,\dots,i,\dots,N) \quad (1.16)$$

La relation ci-dessus ne peut être vérifiée que si :

$$(1,2,\dots,i,\dots,j,\dots,N) = 0 \quad (1.17)$$

Par contre pour des électrons de spin antiparallèles la partie de spin est différente, qui implique une différence dans le spin orbital même si la partie espace est la même ce qui nous donne une solution, fonction d'onde qui ne s'annule pas obligatoirement.

## 1.8. Déterminant de Slater :

Les fonctions de type produit de Hartree ne sont pas physiquement acceptables pour approcher les solutions de l'équation de Schrödinger d'un système à plusieurs électrons. En effet ce type de fonctions est symétrique par rapport à la permutation des deux électrons.

En 1928 J.C. Slater [7] à postulé qu'une fonction répondant au principe de Pauli est constituée par une combinaison linéaire de produits de Hartree.

Les spin-orbitales sont les mêmes, les produits différents par l'occupation des électrons.

Pour un système à  $N$  électrons on utilise  $N$  spin-orbitales. dans le premier produit, chaque électron occupe une spin-orbitale. Les autres produits sont générés en faisant des permutations de deux électrons de façons à explorer toutes les possibilités. les produits générés après un nombre pair de permutations est affecté d'un système positif et les autres d'un signe négatif.

# Chapitre I : Méthodes Hartree-Fock étude critique

---

Ce résultat est obtenu par le déterminant d'une matrice dont les éléments sont les spin-orbitales occupées chacune par un électron portent des numéros et les spin-orbitales des matrices de 1 à  $N$ . ces éléments sont rangés comme suit : les spin-orbitales occupées par le même électron sont rangées sur la même ligne et les électrons qui occupent la même spin-orbitale sur la même colonne. Le déterminant d'une telle matrice donne la combinaison linéaire de produits de spin-orbitales satisfaisant au principe de Pauli. On l'appelle le déterminant de Slater :

$$s(1,2,\dots,n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(1) & \Phi_2(1) & \dots & \Phi_n(1) \\ \Phi_1(2) & \Phi_2(2) & \dots & \Phi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_1(n) & \Phi_2(n) & \dots & \Phi_n(n) \end{vmatrix} \quad (1.18)$$

Les variables 1, 2, ..., n représentent les coordonnées d'espace et de spin.

$\frac{1}{\sqrt{n!}}$  : Est le facteur de normalisation.

Dans le cas où les spin-orbitales  $\Phi_i(i)$  sont orthonormées :

$$\langle \Phi_i(k) | \Phi_j(k) \rangle = \delta_{ij} \quad \{ \delta_{ij} = 1 \text{ si } i=j; 0 \text{ si } i \neq j \}$$

$$\langle s | s \rangle = 1$$

## I.9. Dérivation de la méthode Hartree-Fock :

### I.9.1. Opérateur de Fock et les équations Hartree-Fock :

Soit un système d'écrit dans le cadre de l'approximation orbitale de manière approchée par un déterminant de Slater sur un ensemble de spin-orbitales. L'énergie moyenne associée est donnée par :

$$\langle E \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (1.20)$$

# Chapitre I : Méthodes Hartree-Fock étude critique

---

D'après le théorème variationnel [10] l'ensemble sera optimal quand  $\langle E \rangle$  sera minimal.

Alors toute modification de :

$$\text{en } \phi + \delta\phi$$

Implique une transformation de :

$$\text{en } \phi + \delta\phi$$

Selon le théorème variationnel doit transformer

$$\langle E \rangle \text{ en } \langle E \rangle \text{ avec } \delta E = 0$$

Une condition nécessaire est que les variations des spin-orbitales  $\phi_i$  doivent conserver leurs ortho normalisation pour respecter la normalisation de la fonction  $\Psi$ . Pour respecter cette condition on peut construire la variation de la manière suivante :

La variation sur une spin-orbitale quelconque  $\phi_i$  est donnée par :

$$\phi'_i = \phi_i + \epsilon_t \phi_t \tag{1.21}$$

Où  $\phi_t$  est une autre spin-orbitale de la base, une condition nécessaire sur  $\epsilon_t$  quelle soit non utilisée dans le déterminant (si  $\phi_t$  figurant déjà dans le déterminant, ce dernier posséderait deux colonnes identiques et s'annulerait) et  $\epsilon_t$  est un paramètre de variation infiniment petit du premier ordre, ainsi,  $\phi'_i$  est normée de deuxième ordre comme suite :

$$\begin{aligned} \langle \phi'_i | \phi'_i \rangle &= \langle \phi_i + \epsilon_t \phi_t | \phi_i + \epsilon_t \phi_t \rangle \\ &= \langle \phi_i | \phi_i \rangle + 2\epsilon_t \langle \phi_i | \phi_t \rangle + \epsilon_t^2 \langle \phi_t | \phi_t \rangle = 1 \end{aligned} \tag{1.22}$$

## Chapitre I : Méthodes Hartree-Fock étude critique

---

Cette dernière expression implique que  $\psi_L$  est orthogonale aux n-1 autres spin-orbitales, et puisque la fonction  $\psi$  est construite par une combinaison des spin-orbitales (déterminant de Slater) On a alors :

$$\psi' = \psi + \psi_L^t \quad (1.23)$$

Où  $\psi_L^t$  est le déterminant obtenu avec la substitution de la colonne  $\psi_L$  par la colonne  $\psi_L^t$ .

La variation entre  $\psi'$  et  $\psi$  est donnée par :

$$\delta E = \langle \psi' | H | \psi' \rangle - \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (1.24)$$

$$= \langle \psi | H | \psi \rangle + 2 \langle \psi_L^t | H | \psi \rangle + \langle \psi_L^t | H | \psi_L^t \rangle - \langle \psi | H | \psi \rangle$$

Comme la variation  $\psi_L^t$  est tellement minimale la valeur  $\langle \psi_L^t | H | \psi_L^t \rangle$  sera prise négligeable (égale à zéro) donc l'équation 1.24 devient :

$$\delta E = 2 \langle \psi_L^t | H | \psi \rangle$$

On suppose:  $F_{it} = \langle \psi_L^t | H | \psi \rangle \quad (1.25)$

La condition nécessaire pour que  $\langle E \rangle$  soit minimale et que cette dernière expression  $F_{it} = 0$ .

Ce terme  $F_{it}$  peut être développé sur la base des orbitales du déterminant  $\psi$  et puisque l'opérateur H est exprimé avec des fonctions différentes. L'opérateur H sera appelé selon se lui qui à introduit le développement variationnel sur le déterminant de Slater ; Vladimir Fock [11] et l'opérateur sera noté  $F$  et l'expression ci-dessus devient :

$$F_{it} = \langle \psi_L^t | H | \psi \rangle \quad (1.26)$$

Cela devient par la suite :  $F_{it} = \langle \psi_L^t | H(i) + \frac{1}{r_{ij}} | \psi \rangle$

$$F_{it} = \langle \psi_L^t | H(i) | \psi \rangle + \langle \psi_L^t | \frac{1}{r_{ij}} | \psi \rangle$$



## Chapitre I : Méthodes Hartree-Fock étude critique

---

avec : 
$$F = H(i) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}$$

Le terme mono électronique décrit par l'opérateur en  $H(i)$  est non nul, si les spin-orbitales  $\phi_i$  et  $\phi_t$  interviennent avec la même variable 1, et le terme mono électronique devient :

$$H_{Lt} = \langle \phi_i(\mathbf{1}) | H(\mathbf{1}) | \phi_t(\mathbf{1}) \rangle \quad (1.28)$$

Avec (1) la variable d'intégration.

Dans les termes bioélectronique, l'opérateur agit sur deux variables, notons que 1 et 2, distinguent deux cas :

-soit  $\phi_i$  et  $\phi_t$  affectées à la variable 1 dans le bras et le ket et une autre spin orbitale  $\phi_j$  affectée de la variable 2 comme suit :

$$J_{Lt} = \langle \phi_L(\mathbf{2}) | \phi_i(\mathbf{2}) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_t(\mathbf{1}) | \phi_j(\mathbf{2}) \rangle \quad (1.29)$$

-soit  $\phi_L$  et  $\phi_t$  affectées respectivement aux variables 1 et 2 dans le bras et le ket et l'autre spin-orbitale  $\phi_j$  avec les variables 2 et 1 respectivement dans le bra et le ket comme suit :

$$K_{Lt} = \langle \phi_L(\mathbf{1}) | \phi_j(\mathbf{2}) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_t(\mathbf{2}) | \phi_i(\mathbf{1}) \rangle \quad (1.30)$$

Finalement :

$$F_{Lt} = \langle \phi_L(\mathbf{1}) | H(\mathbf{1}) | \phi_t(\mathbf{1}) \rangle + \sum_i \langle \phi_L(\mathbf{1}) \phi_i(\mathbf{2}) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_t(\mathbf{1}) | \phi_i(\mathbf{2}) \rangle - \langle \phi_L(\mathbf{1}) | \phi_i(\mathbf{2}) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_t(\mathbf{2}) | \phi_i(\mathbf{1}) \rangle \quad (1.31)$$

## Chapitre I : Méthodes Hartree-Fock étude critique

---

Les trois termes de l'opérateur de Fock sont posés sous la forme :

$$\mathbf{F}(\mathbf{1}) = \mathbf{h}(\mathbf{1}) + \sum_i [J_i(\mathbf{1}) - K_i(\mathbf{1})] \quad (1.32)$$

L'équation ci-dessus décrit l'opérateur mono électronique de Fock où le terme  $\mathbf{h}(\mathbf{1})$  est un opérateur pour un électron décrit par :

$$\mathbf{h}(\mathbf{1}) = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (1.34)$$

Ce terme représente l'énergie cinétique électronique et l'interaction électron-noyaux.

Le terme  $J_i$  représente l'opérateur coulombien où  $K_i$  qui est l'opérateur d'échange qui n'a aucun analogue classique et qui provient de la condition d'anti symétrie par contre l'opérateur  $J_i$  à un analogue classique.

### Equation de Hartree-Fock :

L'opérateur de Fock ( $\hat{F}$ ) est représenté par une matrice diagonale dans la base des  $\{ \phi_k \}$  donc que les  $\phi_k$  sont des fonctions propres de  $\hat{F}$  avec l'équation de valeur propre suivante :

$$\hat{F}(\mathbf{1}) | \phi_k(\mathbf{1}) \rangle = E_k | \phi_k(\mathbf{1}) \rangle \quad (1.35)$$

L'équation suivante est appelée l'équation de *Hartree-Fock* [12,13] c'est une équation intégral-différentielle. Puisque l'opérateur  $\hat{F}$  est défini à partir de ces fonctions propres elles-mêmes. Nous devons donc utiliser un algorithme itératif (auto-cohérent, self consistent)[14]. On parle d'un ensemble de fonctions d'essai (initial guess) ( $\phi_0$ ) qui construit par la suite l'opérateur de Fock  $F_0$  et avec la résolution de l'équation suivante

$$F_0(\mathbf{1}) | \phi_0(\mathbf{1}) \rangle = E_0 | \phi_0(\mathbf{1}) \rangle \quad (1.36)$$

On obtient un nouveau jeu d'orbitales  $\phi_1$  et ainsi de suite jusqu'à la convergence (lorsque deux valeurs consécutives de l'énergie  $E_1$  et  $E_2$  diffèrent de moins de valeurs fixées d'avance, généralement de  $10^{-5}$  à  $10^{-8}$  Hartree ou les deux jeux de fonctions sont presque identiques ou les deux densités de probabilité consécutives sont identiques).

## I.10 Approximation LCAO (combinaison linéaire des OA) :

En 1941 R.Mulliken [15, 16,17] à proposé une approximation pour simplifier la représentation des orbitales moléculaires .d'une manière pratique.

La résolution des équations Hartree-Fock se fait en réécrivant la partie spatiale des orbitales moléculaires(OM) sous la forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomique(OA).

Ce développement est appelé la méthode de combinaison linéaire d'orbitales atomique(LCAO) :

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^m C_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (1.37)$$

m : est le nombre d'orbitales atomique utilisées pour représenter une orbitale moléculaire.les  $C_{\mu i}$  sont les coefficients des orbitales moléculaires développées sur les fonctions de base, ce développement doit être infinie mais en pratique (numérique) il est impossible de construire une base infinie d'orbitales atomiques  $\phi_{\mu}$

Il est utile de représenter les orbitales atomiques par des fonctions sur lesquelles il est plus facile de réaliser des opérations mathématique(en particulier l'intégration).ces fonctions peuvent être exemple des l'exponentielles, des gaussiennes des polynômes et ils sont appelée (les bases d'orbitales atomiques).

## II.11. Méthode RHF :

### I.11.1 Principe général :

En 1951 le chimiste théoricien C.Roothan [18] à remarqué que pour un système à couche électroniques complètes (CLOSED-SHELL), chaque électron est soumis à la répulsion d'un ensemble de paires électroniques. Plus les électrons de spin opposées occupant la même OM. Les OM des électrons et sont donc deux à deux dans un environnement identique et on leur attribue les mêmes coefficients .

Pour un système fermé le nombre d'électrons est pairs et l'on construit les N spin-orbitale. à partir de N /2 fonctions d'espace où orbitales à chaque spin-orbitale (  $\phi_i$  ) correspond une spin-orbitale (  $\psi_i$  ) de même fonction d'espace.

Et la fonction de l'état fondamental du système à couche fermées s'écrit :

$$| \psi_0 \rangle = | \psi_1, \psi_2, \dots, \psi_{N-1}, \psi_N \rangle \quad (1.38)$$

# Chapitre I : Méthodes Hartree-Fock étude critique

---

Avec les spin-orbitale de ce système :

$$\varphi_i(x) = \begin{cases} \varphi_j(r)\alpha(\mathbf{W}) \\ \text{ou} \\ \varphi_j(r)\beta(\mathbf{W}) \end{cases} \quad (1.39)$$

L'opérateur de Fock correspondant à l'expression :

$$\mathbf{F} = \mathbf{h}_1 + \sum_{j=1}^{\frac{N}{2}} 2\mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j \quad (1.40)$$

Nous devons résoudre  $N/2$  équations de la forme :

$$\mathbf{F} | i \rangle = \mathbf{E}_i | i \rangle \quad (1.41)$$

Pour obtenir une énergie électronique de la forme :

$$\mathbf{E}_{el} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \mathbf{H}_i + \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{j=1}^{\frac{N}{2}} 2\mathbf{J}_{ij} - \mathbf{K}_{ij} \quad (1.42)$$

Avec :  $\mathbf{H}_i$  est le terme monoélectroniques et  $\mathbf{J}_{ij}$  un terme biélectronique coulombien,  $\mathbf{K}_{ij}$  le terme d'échange.

## I.11.2 Développement sur une base finités et les équations de Hartree-Fock-Roothan :

Les orbitales d'espace  $\varphi_i$  sont elles mêmes une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (approximation CLOA).

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^m C_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (1.43)$$

## Chapitre I : Méthodes Hartree-Fock étude critique

---

Il faut donc exprimer la matrice de l'opérateur de Fock dans la base des  $\chi_\mu$  et l'équation (1.41) devient :

$$F|\varphi_i\rangle = E_i|\varphi_i\rangle \quad (1.44)$$

$$F\sum_{\mu=1}^m C_{\mu i} |\chi_\mu\rangle = E_i \sum_{\mu=1}^m C_{\mu i} |\chi_\mu\rangle \quad (1.45)$$

$$\sum_{\mu=1}^m C_{\mu i} F|\chi_\mu\rangle = E_i \sum_{\mu=1}^m C_{\mu i} |\chi_\mu\rangle \quad (1.46)$$

En multipliant les membres de l'équation ci-dessus par le bra  $\langle \chi^l |$  on obtient l'élément  $F_{\mu\nu}$  de la matrice à diagonaliser :

$$\sum_{\mu} C_{\mu i} \langle \chi_\mu | F | \chi_\nu \rangle = E_i \sum_{\mu} C_{\mu i} \langle \chi_\nu | \chi_\mu \rangle \quad (1.47)$$

$$\sum_{\mu} C_{\mu i} (F_{\nu\mu} - E_i S_{\nu\mu}) = 0 \quad (1.48)$$

L'équation (1.48) est appelée l'équation de Hartree-Fock-Roothan qui peuvent être s'écrit d'une façon compacte comme suit :

$$FC = SCE \quad (1.49)$$

Où F est une matrice carrée qui représente l'opérateur de Fock, et C et aussi une matrice carrée représente les coefficients  $c_{\mu i}$  des orbitales moléculaires. E c'est une matrice diagonale de l'énergie des orbitales atomiques et finalement S est une matrice carrée des orbitales de recouvrements.

### APPLICATION I : Rupture de la liaison chimique

La chimie est une science basée sur le concept de la liaison chimique pour cela toute méthode où théorie chimique doit expliquer ce concept.

#### *PROBLEME I : Energie lors de la rupture de liaison H-H :*

Pour illustrer ce phénomène nous devons faire un calcul de scan de l'énergie de H<sub>2</sub> en fonction de la distance intermoléculaire R (H-H) de 0.5 à 5.4 les résultats s'ont présenté dans le tableau suivant :

# Chapitre I : Méthodes Hartree-Fock étude critique

*Energie de l'atome H (HF/6-31G) : -0.4982329.*

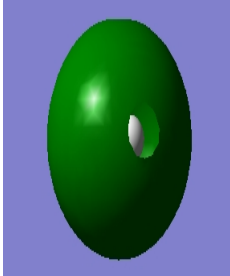
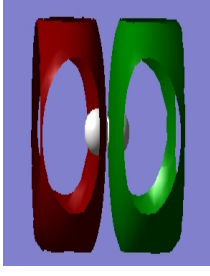
*Energie de 2H= -0.9964658.*

**Tableau1.1 :**

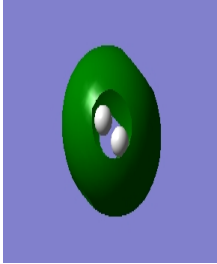
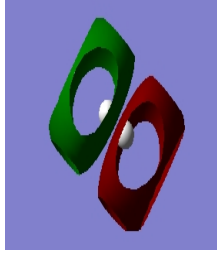
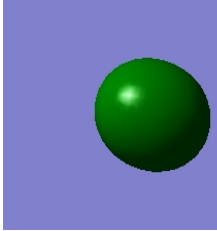
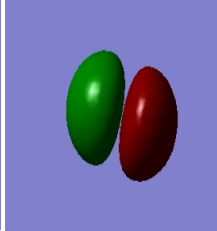
Distance R	Energie	Energie de liaison	Distance R	Energie	Energie de liaison
0,5	-1,05802	-0,061554	3	-0,81559	0,1808758
0,6	-1,11003	-0,113564	3,1	-0,8091	0,1873658
0,7	-1,12612	-0,129654	3,2	-0,80313	0,1933358
0,8	-1,12371	-0,127244	3,3	-0,79763	0,1988358
0,9	-1,11169	-0,115224	3,4	-0,79259	0,2038758
1	-1,09481	-0,098344	3,5	-0,78797	0,2084958
1,1	-1,07569	-0,079224	3,6	-0,78375	0,2127158
1,2	-1,05576	-0,059294	3,7	-0,77989	0,2165758
1,3	-1,03583	-0,039364	3,8	-0,77636	0,2201058
1,4	-1,01633	-0,019864	3,9	-0,77314	0,2233258
1,5	-0,9975	-0,001034	4	-0,7702	0,2262658
1,6	-0,97947	0,0169958	4,1	-0,76752	0,2289458
1,7	-0,96231	0,0341558	4,2	-0,76507	0,2313958
1,8	-0,94605	0,0504158	4,3	-0,76283	0,2336358
1,9	-0,93071	0,0657558	4,4	-0,76077	0,2356958
2	-0,91627	0,0801958	4,5	-0,75888	0,2375858
2,1	-0,90273	0,0937358	4,6	-0,75715	0,2393158
2,2	-0,89005	0,1064158	4,7	-0,75554	0,2409258
2,3	-0,87821	0,1182558	4,8	-0,75406	0,2424058
2,4	-0,86717	0,1292958	4,9	-0,75268	0,2437858
2,5	-0,8569	0,1395658	5	-0,75139	0,2450758
2,6	-0,84734	0,1491258	5,1	-0,75018	0,2462858
2,7	-0,83847	0,1579958	5,2	-0,74905	0,2474158
2,8	-0,83024	0,1662258	5,3	-0,74799	0,2484758
2,9	-0,82263	0,1738358	5,4	-0,74698	0,2494858

**Les coefficients des orbitales de la molécule H<sub>2</sub> :**

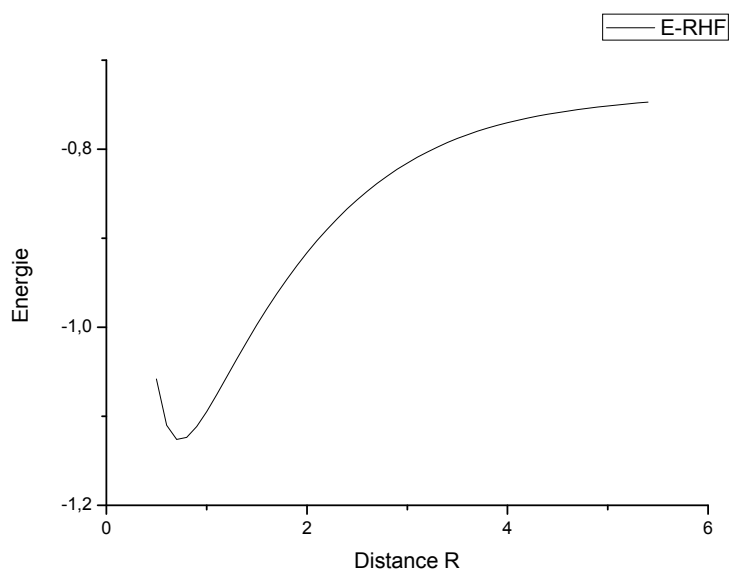
**Méthode RHF :**

R	Energie RHF (0 1)	HO	BV
0.5	<div style="text-align: center;">                     1 2 3 4                      (SGG)--O (SGU)--V (SGG)--V (SGU)--V                       EIGENVALUES -- -0.68085 0.29764 0.67016 1.85226                      1 1 H 1S 0.36713 0.07484 -0.65655 -1.44558                      2 2S 0.20768 2.60080 0.67133 1.65618                      3 2 H 1S 0.36713 -0.07484 -0.65655 1.44558                      4 2S 0.20768 -2.60080 0.67133 -1.65618                 </div>		

# Chapitre I : Méthodes Hartree-Fock étude critique

0.7	<p>Molecular Orbital Coefficients</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th></th> <th>1</th> <th>2</th> <th>3</th> <th>4</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td></td> <td>(SGG)--O (SGU)--V (SGG)--V (SGU)--V</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>EIGENVALUES --</td> <td>-0.60826</td> <td>0.24907</td> <td>0.75569</td> <td>1.46033</td> </tr> <tr> <td>1 1</td> <td>H 1S</td> <td>0.33347</td> <td>0.11471</td> <td>0.74836</td> <td>-1.15811</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>2S</td> <td>0.26168</td> <td>1.82179</td> <td>-0.68371</td> <td>1.38263</td> </tr> <tr> <td>3 2</td> <td>H 1S</td> <td>0.33347</td> <td>-0.11471</td> <td>0.74836</td> <td>1.15811</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>2S</td> <td>0.26168</td> <td>-1.82179</td> <td>-0.68371</td> <td>-1.38263</td> </tr> </tbody> </table>			1	2	3	4		(SGG)--O (SGU)--V (SGG)--V (SGU)--V						EIGENVALUES --	-0.60826	0.24907	0.75569	1.46033	1 1	H 1S	0.33347	0.11471	0.74836	-1.15811	2	2S	0.26168	1.82179	-0.68371	1.38263	3 2	H 1S	0.33347	-0.11471	0.74836	1.15811	4	2S	0.26168	-1.82179	-0.68371	-1.38263		
		1	2	3	4																																								
	(SGG)--O (SGU)--V (SGG)--V (SGU)--V																																												
	EIGENVALUES --	-0.60826	0.24907	0.75569	1.46033																																								
1 1	H 1S	0.33347	0.11471	0.74836	-1.15811																																								
2	2S	0.26168	1.82179	-0.68371	1.38263																																								
3 2	H 1S	0.33347	-0.11471	0.74836	1.15811																																								
4	2S	0.26168	-1.82179	-0.68371	-1.38263																																								
1.0	<p>Molecular Orbital Coefficients</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th></th> <th>1</th> <th>2</th> <th>3</th> <th>4</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td></td> <td>(SGG)--O (SGU)--V (SGG)--V (SGU)--V</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>EIGENVALUES --</td> <td>-0.52754</td> <td>0.16771</td> <td>0.90428</td> <td>1.16227</td> </tr> <tr> <td>1 1</td> <td>H 1S</td> <td>0.28733</td> <td>0.16786</td> <td>0.86729</td> <td>-0.98207</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>2S</td> <td>0.33173</td> <td>1.22798</td> <td>-0.69847</td> <td>1.20595</td> </tr> <tr> <td>3 2</td> <td>H 1S</td> <td>0.28733</td> <td>-0.16786</td> <td>0.86729</td> <td>0.98207</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>2S</td> <td>0.33173</td> <td>-1.22798</td> <td>-0.69847</td> <td>-1.20595</td> </tr> </tbody> </table>			1	2	3	4		(SGG)--O (SGU)--V (SGG)--V (SGU)--V						EIGENVALUES --	-0.52754	0.16771	0.90428	1.16227	1 1	H 1S	0.28733	0.16786	0.86729	-0.98207	2	2S	0.33173	1.22798	-0.69847	1.20595	3 2	H 1S	0.28733	-0.16786	0.86729	0.98207	4	2S	0.33173	-1.22798	-0.69847	-1.20595		
		1	2	3	4																																								
	(SGG)--O (SGU)--V (SGG)--V (SGU)--V																																												
	EIGENVALUES --	-0.52754	0.16771	0.90428	1.16227																																								
1 1	H 1S	0.28733	0.16786	0.86729	-0.98207																																								
2	2S	0.33173	1.22798	-0.69847	1.20595																																								
3 2	H 1S	0.28733	-0.16786	0.86729	0.98207																																								
4	2S	0.33173	-1.22798	-0.69847	-1.20595																																								

## La courbe 1.1 :



## Discussion des résultats :

Selon les résultats du tableau.1 et la courbe.1 nous remarquons à des courtes distances l'énergie de la molécule H<sub>2</sub> est inférieure de l'énergie de 2H (ce qui est normal physiquement parce que les forces d'interaction entre les deux atomes sont des forces stabilisants).mais, a partir de la distance  $R=1.6 \text{ \AA}$  l'énergie de la molécule H<sub>2</sub> est supérieure à l'énergie des deux atomes H ce qui est physiquement inacceptable ce problème est nommé ( *le problème RHF* ) .

## Chapitre I : Méthodes Hartree-Fock étude critique

### PROBLEME II : Energie lors de la rupture de liaison C-O :

Energie de l'atome C (HF-6-31g)= -37.588204.

Energie de l'atome O (HF-6-31g)= -74.655813.

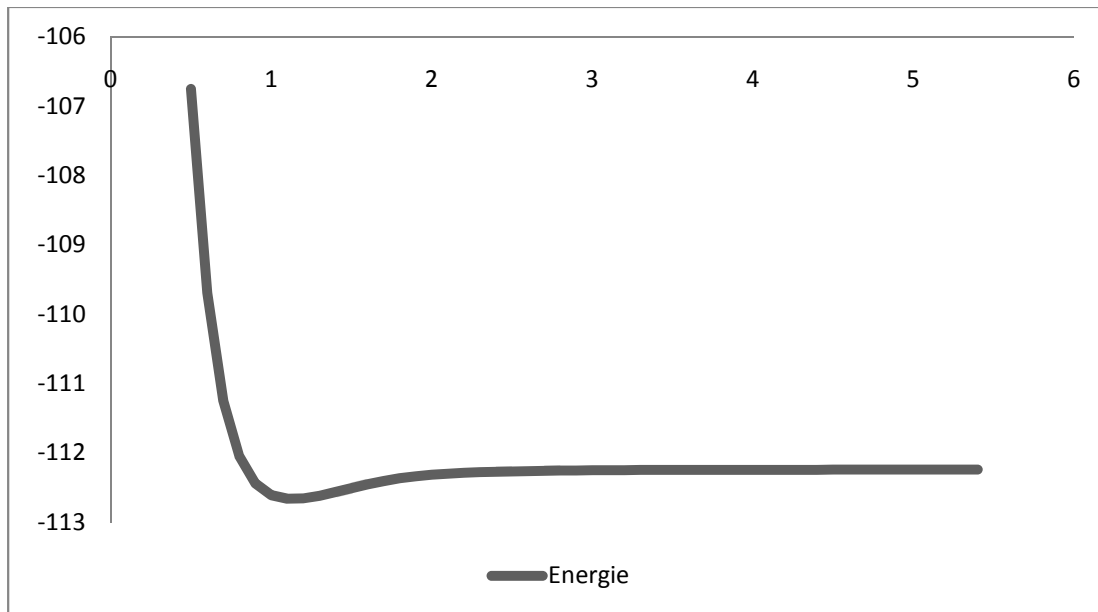
Energie de C+O= -112.244017.

Tableau1.2 :

Distance R	Energie	Energie de liaison	Distance R	Energie	Energie de liaison
0,5	-106,75183	5,492187	3	-112,25287	-0,008853
0,6	-109,69175	2,552267	3,1	-112,2513	-0,007283
0,7	-111,24995	0,994067	3,2	-112,25002	-0,006003
0,8	-112,04912	0,194897	3,3	-112,24897	-0,004953
0,9	-112,43964	-0,195623	3,4	-112,24811	-0,004093
1	-112,61082	-0,366803	3,5	-112,24742	-0,003403
1,1	-112,66478	-0,420763	3,6	-112,24684	-0,002823
1,2	-112,65724	-0,413223	3,7	-112,24637	-0,002353
1,3	-112,61895	-0,374933	3,8	-112,24599	-0,001973
1,4	-112,56698	-0,322963	3,9	-112,24567	-0,001653
1,5	-112,51092	-0,266903	4	-112,24541	-0,001393
1,6	-112,45637	-0,212353	4,1	-112,2452	-0,001183
1,7	-112,40732	-0,163303	4,2	-112,24503	-0,001013
1,8	-112,36741	-0,123393	4,3	-112,24489	-0,000873
1,9	-112,33793	-0,093913	4,4	-112,24477	-0,000753
2	-112,31683	-0,072813	4,5	-112,24468	-0,000663
2,1	-112,30144	-0,057423	4,6	-112,2446	-0,000583
2,2	-112,28987	-0,045853	4,7	-112,24453	-0,000513
2,3	-112,28093	-0,036913	4,8	-112,24448	-0,000463
2,4	-112,2739	-0,029883	4,9	-112,24443	-0,000413
2,5	-112,26829	-0,024273	5	-112,24439	-0,000373
2,6	-112,26379	-0,019773	5,1	-112,24435	-0,000333
2,7	-112,26015	-0,016133	5,2	-112,24432	-0,000303
2,8	-112,2572	-0,013183	5,3	-112,24429	-0,000273
2,9	-112,25481	-0,010793	5,4	-112,24427	-0,000253



**Courbe1.2 :**



## Discussion des résultats :

Le traitement de l'énergie de la rupture de la liaison chimique d'une molécule homonucléaire (cas de la molécule  $H_2$ ) à montré un défaut important de la méthode RHF. Ainsi si on étudie la rupture de la liaison chimique d'une molécule polaire on constate que la méthode RHF est capable d'ulster ce traitement.

## I.12 Méthode UHF :

### I.12.1 Principe général :

Contrairement au système à couche électronique complète .dans des systèmes possédant des couches incomplète (open-shell) , les électrons  $\alpha$  et  $\beta$  ne sont pas soumis à la même répulsion, car il ne « voient » pas le même nombre d'électrons de chaque spin puisqu'il n'est pas obligatoirement pour chaque spin-orbitale  $(i, \alpha)$  correspond une spin-orbitale  $(i, \beta)$  de même fonction d'espace  $(i)$  nous attribons les mêmes coefficients aux spin-orbitale  $\alpha$  et  $\beta$ . Et les spin-orbitale du système ouvert s'écrit :

$$\psi_i(\mathbf{x}) = \begin{cases} \varphi_j^\alpha(\mathbf{r}) \alpha(\omega) \\ \varphi_j^\beta(\mathbf{r}) \beta(\omega) \end{cases} \quad (1.50)$$

Nous pouvons donc optimiser indépendamment les coefficients orbitales  $c_{i\alpha}$  et  $c_{i\beta}$  et nous résolvons les deux équations suivant :

$$\mathbf{F} | \psi_i^\alpha \rangle = \mathbf{E}_i | \psi_i^\alpha \rangle \quad (1.51)$$

$$\mathbf{F} | \psi_i^\beta \rangle = \mathbf{E}_i | \psi_i^\beta \rangle \quad (1.52)$$

Avec :

$$\mathbf{F}^\alpha = \mathbf{h}(\mathbf{1}) + \sum_{j=1}^{N\alpha} [ J_j^\alpha(\mathbf{1}) - k_j^\alpha(\mathbf{1}) ] + \sum_j^{N\beta} J_j^\beta(\mathbf{1}) \quad (1.53)$$

Où :  $h(\mathbf{1})$  représente l'opérateur monoélectronique (énergie cinétique plus attraction noyaux électron) des électrons  $\mu$ ,  $J_j$  l'interaction coulombien entre les électrons eux-même.

Et  $k_j$  représente l'échange entre les électrons  $\mu$ , l'opérateur  $J_j$  : représente la répulsion coulombienne entre les électrons  $\nu$  et les électrons  $\mu$ .

Et

$$\mathbf{F}^\beta = \mathbf{h}(\mathbf{1}) + \sum_i^{N\beta} [ J_i^\beta(\mathbf{1}) - k_i^\beta(\mathbf{1}) ] + \sum_j^{N\alpha} J_j^\alpha(\mathbf{1}) \quad (1.54)$$

Après la résolution de ces deux dernières équations (1.51 et 1.52) nous obtenons une énergie totale du système égale à la somme de  $E_i^\alpha$  et  $E_i^\beta$ .

## 1.12.2 Développement sur une base finie et les équations de Pople-Nesbet :

Pour résoudre les équations Hartree-Fock sans restriction (1.51) et (1.52), nous pouvons utiliser un ensemble de base pour représenter les orbitales moléculaires par une combinaison linéaire des orbitales atomiques (approximation LCAO) et convertir ces équations intégraux-différentielle sous la forme des équations matricielles.

Nous présentons donc notre ensemble de fonctions de base :

$$\mu \left\{ \mu=1,2,\dots,m \right\}$$

## Chapitre I : Méthodes Hartree-Fock étude critique

---

Et d'élargir les orbitales moléculaires sans restriction (  $i$  et  $i$  ) dans cette base :

$$i^\alpha = \sum_{\mu=1}^m C_{\mu i}^\alpha \varphi_\mu \quad (1.57)$$

$$i^\beta = \sum_{\mu=1}^m C_{\mu i}^\beta \varphi_\mu \quad (1.58)$$

Les équations aux valeurs propres (1.51) et (1.52) sont devenues :

$$\sum_{\mu=1}^{m\alpha} C_{\mu i}^\alpha F^\alpha | \varphi_\mu \rangle = E_i^\alpha \sum_{\mu=1}^{m\alpha} C_{\mu i}^\alpha | \varphi_\mu \rangle \quad (1.59)$$

$$\sum_{\mu=1}^{m\beta} C_{\mu i}^\beta F^\beta | \varphi_\mu \rangle = E_i^\beta \sum_{\mu=1}^{m\beta} C_{\mu i}^\beta | \varphi_\mu \rangle \quad (1.60)$$

En multipliant les deux membres des deux équations ci-dessus respectivement par le bra  $\langle i |$ ,  
« la même opération pour les équations (1.47) » on obtient :

$$\sum_{\mu=1}^n C_{\mu i}^\alpha (F_{v\mu}^\alpha - E_i^\alpha S_{v\mu}) = 0 \quad (1.61)$$

$$\sum_{\mu=1}^n C_{\mu i}^\beta (F_{v\mu}^\beta - E_i^\beta S_{v\mu}) = 0 \quad (1.62)$$

Les équations algébriques (1.61) et (1.62) peuvent être combinées dans les deux équations matricielles suivantes :

$$\mathbf{F}^\alpha \mathbf{C}^\alpha = \mathbf{S} \mathbf{C}^\alpha \mathbf{E} \quad (1.63)$$

$$\mathbf{F}^\beta \mathbf{C}^\beta = \mathbf{S} \mathbf{C}^\beta \mathbf{E} \quad (1.63)$$

Ces deux équations sont les généralisations sans restriction de l'équation de Roothaan restreint (1.49) qui ont été développées par John Pople et Nesbet[19].

## Chapitre I : Méthodes Hartree-Fock étude critique

### APPLICATION II La solution UHF :

Pour éviter le problème RHF lors de la dissociation de la liaison chimique (*homo-nucléaire*), il nous faut utiliser une méthode plus poussée que la méthode RHF .La méthode UHF nous permetons de traiter les deux électrons de la molécule H<sub>2</sub> d'une manière séparée.

### ENERGIE UHF DE LA MOLECULE H2 AVEC UHF/6-31G TRIPLET :

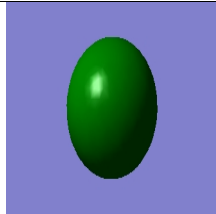
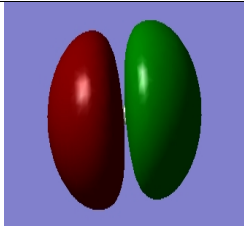
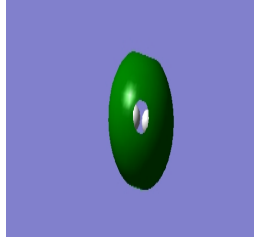
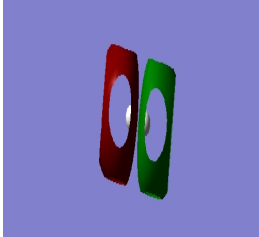
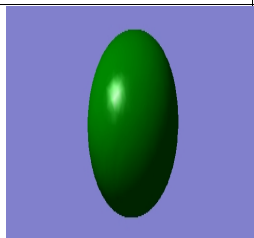
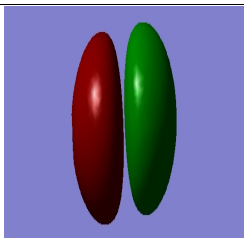
Tableau1.3.1 :

Distance R	Energie	Energie de liaison	Distance R	Energie	Energie de liaison
0,5	-0,53448	0,4619858	3	-0,99598	0,0004858
0,6	-0,65158	0,3448858	3,1	-0,99612	0,0003458
0,7	-0,73051	0,2659558	3,2	-0,99623	0,0002358
0,8	-0,78787	0,2085958	3,3	-0,9963	0,0001658
0,9	-0,83168	0,1647858	3,4	-0,99635	0,0001158
1	-0,86608	0,1303858	3,5	-0,99639	7,58E-05
1,1	-0,89345	0,1030158	3,6	-0,99642	4,58E-05
1,2	-0,91534	0,0811258	3,7	-0,99643	3,58E-05
1,3	-0,93284	0,0636258	3,8	-0,99645	1,58E-05
1,4	-0,9468	0,0496658	3,9	-0,99645	1,58E-05
1,5	-0,95789	0,0385758	4	-0,99646	5,8E-06
1,6	-0,96666	0,0298058	4,1	-0,99646	5,8E-06
1,7	-0,97354	0,0229258	4,2	-0,99646	5,8E-06
1,8	-0,97892	0,0175458	4,3	-0,99646	5,8E-06
1,9	-0,9831	0,0133658	4,4	-0,99647	-4,2E-06
2	-0,98633	0,0101358	4,5	-0,99647	-4,2E-06
2,1	-0,98881	0,0076558	4,6	-0,99647	-4,2E-06
2,2	-0,99071	0,0057558	4,7	-0,99647	-4,2E-06
2,3	-0,99216	0,0043058	4,8	-0,99647	-4,2E-06
2,4	-0,99325	0,0032158	4,9	-0,99647	-4,2E-06
2,5	-0,99408	0,0023858	5	-0,99647	-4,2E-06
2,6	-0,99471	0,0017558	5,1	-0,99647	-4,2E-06
2,7	-0,99518	0,0012858	5,2	-0,99647	-4,2E-06
2,8	-0,99553	0,0009358	5,3	-0,99647	-4,2E-06
2,9	-0,99579	0,0006758	5,4	-0,99647	0,2494858

# Chapitre I : Méthodes Hartree-Fock étude critique

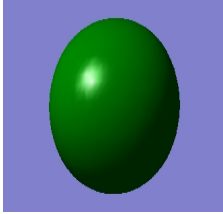
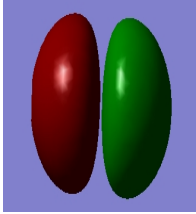
## Les coefficients des orbitales de la molécule H<sub>2</sub> :

### Méthode UHF (0 1) :

R	Coefficients UHF (0 1)		
0.5	Alpha Molecular Orbital Coefficients 1    2    3    4 (SGG)--O (SGU)--V (SGG)--V (SGU)--V EIGENVALUES -- -0.68085 0.29764 0.67016 1.85226 1 1 H 1S     0.36713 0.07484 -0.65655 - 1.44558 2   2S     0.20768 2.60080 0.67133 1.65618 3 2 H 1S     0.36713 -0.07484 -0.65655 1.44558 4   2S     0.20768 -2.60080 0.67133 -1.65618		
0.7	Alpha Molecular Orbital Coefficients 1    2    3    4 (SGG)--O (SGU)--V (SGG)--V (SGU)--V EIGENVALUES -- -0.60826 0.24907 0.75569 1.46033 1 1 H 1S     0.33347 0.11471 0.74836 - 1.15811 2   2S     0.26168 1.82179 -0.68371 1.38263 3 2 H 1S     0.33347 -0.11471 0.74836 1.15811 4   2S     0.26168 -1.82179 -0.68371 - 1.38263		
1.0	Alpha Molecular Orbital Coefficients 1    2    3    4 (SGG)--O (SGU)--V (SGG)--V (SGU)--V EIGENVALUES -- -0.52754 0.16771 0.90428 1.16227 1 1 H 1S     0.28733 0.16786 0.86729 - 0.98207 2   2S     0.33173 1.22798 -0.69847 1.20595 3 2 H 1S     0.28733 -0.16786 0.86729 0.98207 4   2S     0.33173 -1.22798 -0.69847 - 1.20595		

Remarque : les coefficients des orbitaux alphas = beta ;

### Méthode UHF (0 3) :

R	Coefficients UHF (0 3) alpha		
0.5	Alpha Molecular Orbital Coefficients 1    2    3    4 (SGG)--O (SGU)--O (SGG)--V (SGU)--V EIGENVALUES -- -1.06176 -0.12723 0.47268 1.50271 1 1 H 1S     0.43869 0.22817 -0.61106 -1.42942 2   2S     0.13081 2.40990 0.69044 1.92341 3 2 H 1S     0.43869 -0.22817 -0.61106 1.42942 4   2S     0.13081 -2.40990 0.69044 -1.92341		

# Chapitre I : Méthodes Hartree-Fock étude critique

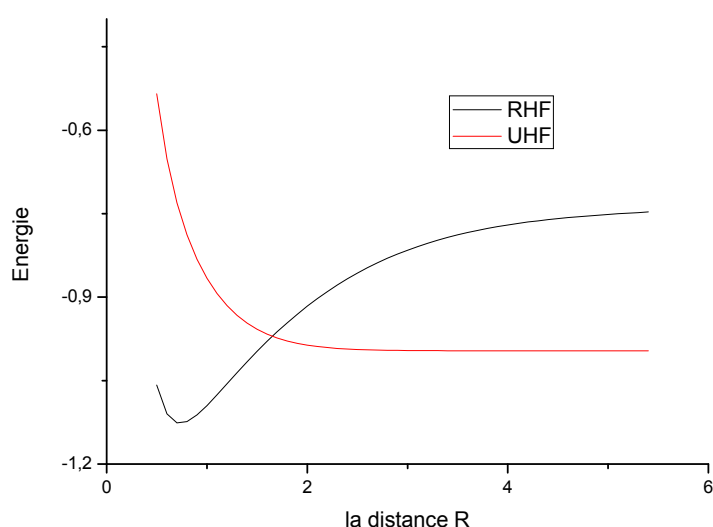
0.7	<p>Alpha Molecular Orbital Coefficients</p> <table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th></th> <th>1</th> <th>2</th> <th>3</th> <th>4</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>(SGG)--O (SGU)--O</td> <td>(SGG)--V (SGU)--V</td> <td colspan="3"></td> </tr> <tr> <td>EIGENVALUES --</td> <td>-0.90429</td> <td>-0.19048</td> <td>0.59798</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> <p>1.19043</p> <table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tbody> <tr> <td>1 1 H 1S</td> <td>0.39899</td> <td>0.27526</td> <td>0.71558</td> <td>-1.13075</td> </tr> <tr> <td>2 2S</td> <td>0.19956</td> <td>1.61094</td> <td>-0.70435</td> <td>1.62341</td> </tr> <tr> <td>3 2 H 1S</td> <td>0.39899</td> <td>-0.27526</td> <td>0.71558</td> <td>1.13075</td> </tr> <tr> <td>4 2S</td> <td>0.19956</td> <td>-1.61094</td> <td>-0.70435</td> <td>-1.62341</td> </tr> </tbody> </table>		1	2	3	4	(SGG)--O (SGU)--O	(SGG)--V (SGU)--V				EIGENVALUES --	-0.90429	-0.19048	0.59798		1 1 H 1S	0.39899	0.27526	0.71558	-1.13075	2 2S	0.19956	1.61094	-0.70435	1.62341	3 2 H 1S	0.39899	-0.27526	0.71558	1.13075	4 2S	0.19956	-1.61094	-0.70435	-1.62341		
	1	2	3	4																																		
(SGG)--O (SGU)--O	(SGG)--V (SGU)--V																																					
EIGENVALUES --	-0.90429	-0.19048	0.59798																																			
1 1 H 1S	0.39899	0.27526	0.71558	-1.13075																																		
2 2S	0.19956	1.61094	-0.70435	1.62341																																		
3 2 H 1S	0.39899	-0.27526	0.71558	1.13075																																		
4 2S	0.19956	-1.61094	-0.70435	-1.62341																																		
1.0	<p>Alpha Molecular Orbital Coefficients</p> <table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th></th> <th>1</th> <th>2</th> <th>3</th> <th>4</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>(SGG)--O (SGU)--O</td> <td>(SGG)--V (SGU)--V</td> <td colspan="3"></td> </tr> <tr> <td>EIGENVALUES --</td> <td>-0.74820</td> <td>-0.28548</td> <td>0.79412</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> <p>0.98437</p> <table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tbody> <tr> <td>1 1 H 1S</td> <td>0.34591</td> <td>0.31703</td> <td>0.84563</td> <td>-0.94453</td> </tr> <tr> <td>2 2S</td> <td>0.28323</td> <td>1.02772</td> <td>-0.71950</td> <td>1.38059</td> </tr> <tr> <td>3 2 H 1S</td> <td>0.34591</td> <td>-0.31703</td> <td>0.84563</td> <td>0.94453</td> </tr> <tr> <td>4 2S</td> <td>0.28323</td> <td>-1.02772</td> <td>-0.71950</td> <td>-1.38059</td> </tr> </tbody> </table>		1	2	3	4	(SGG)--O (SGU)--O	(SGG)--V (SGU)--V				EIGENVALUES --	-0.74820	-0.28548	0.79412		1 1 H 1S	0.34591	0.31703	0.84563	-0.94453	2 2S	0.28323	1.02772	-0.71950	1.38059	3 2 H 1S	0.34591	-0.31703	0.84563	0.94453	4 2S	0.28323	-1.02772	-0.71950	-1.38059		
	1	2	3	4																																		
(SGG)--O (SGU)--O	(SGG)--V (SGU)--V																																					
EIGENVALUES --	-0.74820	-0.28548	0.79412																																			
1 1 H 1S	0.34591	0.31703	0.84563	-0.94453																																		
2 2S	0.28323	1.02772	-0.71950	1.38059																																		
3 2 H 1S	0.34591	-0.31703	0.84563	0.94453																																		
4 2S	0.28323	-1.02772	-0.71950	-1.38059																																		
5.0	<p>Alpha Molecular Orbital Coefficients</p> <table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th></th> <th>1</th> <th>2</th> <th>3</th> <th>4</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>(SGG)--O (SGU)--O</td> <td>(SGG)--V (SGU)--V</td> <td colspan="3"></td> </tr> <tr> <td>EIGENVALUES --</td> <td>-0.49849</td> <td>-0.49798</td> <td>0.91444</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> <p>0.91795</p> <table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tbody> <tr> <td>1 1 H 1S</td> <td>0.30195</td> <td>0.30253</td> <td>0.88922</td> <td>0.88957</td> </tr> <tr> <td>2 2S</td> <td>0.47069</td> <td>0.47040</td> <td>-0.81221</td> <td>-0.81379</td> </tr> <tr> <td>3 2 H 1S</td> <td>0.30195</td> <td>-0.30253</td> <td>0.88922</td> <td>-0.88957</td> </tr> <tr> <td>4 2S</td> <td>0.47069</td> <td>-0.47040</td> <td>-0.81221</td> <td>0.81379</td> </tr> </tbody> </table>		1	2	3	4	(SGG)--O (SGU)--O	(SGG)--V (SGU)--V				EIGENVALUES --	-0.49849	-0.49798	0.91444		1 1 H 1S	0.30195	0.30253	0.88922	0.88957	2 2S	0.47069	0.47040	-0.81221	-0.81379	3 2 H 1S	0.30195	-0.30253	0.88922	-0.88957	4 2S	0.47069	-0.47040	-0.81221	0.81379		
	1	2	3	4																																		
(SGG)--O (SGU)--O	(SGG)--V (SGU)--V																																					
EIGENVALUES --	-0.49849	-0.49798	0.91444																																			
1 1 H 1S	0.30195	0.30253	0.88922	0.88957																																		
2 2S	0.47069	0.47040	-0.81221	-0.81379																																		
3 2 H 1S	0.30195	-0.30253	0.88922	-0.88957																																		
4 2S	0.47069	-0.47040	-0.81221	0.81379																																		
7.0	<p>Alpha Molecular Orbital Coefficients</p> <table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th></th> <th>1</th> <th>2</th> <th>3</th> <th>4</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>(SGG)--O (SGU)--O</td> <td>(SGG)--V (SGU)--V</td> <td colspan="3"></td> </tr> <tr> <td>EIGENVALUES --</td> <td>-0.49823</td> <td>-0.49823</td> <td>0.91619</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> <p>0.91620</p> <table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tbody> <tr> <td>1 1 H 1S</td> <td>0.30224</td> <td>0.30224</td> <td>0.88940</td> <td>0.88940</td> </tr> <tr> <td>2 2S</td> <td>0.47054</td> <td>0.47054</td> <td>-0.81300</td> <td>-0.81300</td> </tr> <tr> <td>3 2 H 1S</td> <td>0.30224</td> <td>-0.30224</td> <td>0.88940</td> <td>-0.88940</td> </tr> <tr> <td>4 2S</td> <td>0.47054</td> <td>-0.47054</td> <td>-0.81300</td> <td>0.81300</td> </tr> </tbody> </table>		1	2	3	4	(SGG)--O (SGU)--O	(SGG)--V (SGU)--V				EIGENVALUES --	-0.49823	-0.49823	0.91619		1 1 H 1S	0.30224	0.30224	0.88940	0.88940	2 2S	0.47054	0.47054	-0.81300	-0.81300	3 2 H 1S	0.30224	-0.30224	0.88940	-0.88940	4 2S	0.47054	-0.47054	-0.81300	0.81300		
	1	2	3	4																																		
(SGG)--O (SGU)--O	(SGG)--V (SGU)--V																																					
EIGENVALUES --	-0.49823	-0.49823	0.91619																																			
1 1 H 1S	0.30224	0.30224	0.88940	0.88940																																		
2 2S	0.47054	0.47054	-0.81300	-0.81300																																		
3 2 H 1S	0.30224	-0.30224	0.88940	-0.88940																																		
4 2S	0.47054	-0.47054	-0.81300	0.81300																																		
10	<p>Alpha Molecular Orbital Coefficients</p> <table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th></th> <th>1</th> <th>2</th> <th>3</th> <th>4</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>(SGG)--O (SGU)--O</td> <td>(SGG)--V (SGU)--V</td> <td colspan="3"></td> </tr> <tr> <td>EIGENVALUES --</td> <td>-0.49823</td> <td>-0.49823</td> <td>0.91619</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> <p>0.91619</p> <table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tbody> <tr> <td>1 1 H 1S</td> <td>0.30224</td> <td>0.30224</td> <td>0.88940</td> <td>0.88940</td> </tr> <tr> <td>2 2S</td> <td>0.47054</td> <td>0.47054</td> <td>-0.81300</td> <td>-0.81300</td> </tr> <tr> <td>3 2 H 1S</td> <td>0.30224</td> <td>-0.30224</td> <td>0.88940</td> <td>-0.88940</td> </tr> <tr> <td>4 2S</td> <td>0.47054</td> <td>-0.47054</td> <td>-0.81300</td> <td>0.81300</td> </tr> </tbody> </table>		1	2	3	4	(SGG)--O (SGU)--O	(SGG)--V (SGU)--V				EIGENVALUES --	-0.49823	-0.49823	0.91619		1 1 H 1S	0.30224	0.30224	0.88940	0.88940	2 2S	0.47054	0.47054	-0.81300	-0.81300	3 2 H 1S	0.30224	-0.30224	0.88940	-0.88940	4 2S	0.47054	-0.47054	-0.81300	0.81300		
	1	2	3	4																																		
(SGG)--O (SGU)--O	(SGG)--V (SGU)--V																																					
EIGENVALUES --	-0.49823	-0.49823	0.91619																																			
1 1 H 1S	0.30224	0.30224	0.88940	0.88940																																		
2 2S	0.47054	0.47054	-0.81300	-0.81300																																		
3 2 H 1S	0.30224	-0.30224	0.88940	-0.88940																																		
4 2S	0.47054	-0.47054	-0.81300	0.81300																																		

# Chapitre I : Méthodes Hartree-Fock étude critique

## Coefficients Beta :

R	Coefficients UHF (0 3) Beta		
0.5	Beta Molecular Orbital Coefficients. 1 2 3 4 (SGG)--V (SGU)--V (SGG)--V (SGU)--V EIGENVALUES -- -0.18707 0.31929 0.65080 1.76209 1 1 H 1S 0.30789 0.07930 0.68632 -1.44534 2 2S 0.26599 2.59569 -0.65044 1.66419 3 2 H 1S 0.30789 -0.07930 0.68632 1.44534 4 2S 0.26599 -2.59569 -0.65044 -1.66419		
0.7	Beta Molecular Orbital Coefficients. 1 2 3 4 (SGG)--V (SGU)--V (SGG)--V (SGU)--V EIGENVALUES -- -0.11103 0.29935 0.76897 1.45164 1 1 H 1S 0.25542 0.09509 0.77847 -1.15988 2 2S 0.33004 1.84493 -0.65346 1.35159 3 2 H 1S 0.25542 -0.09509 0.77847 1.15988 4 2S 0.33004 -1.84493 -0.65346 -1.35159		
1.0	Beta Molecular Orbital Coefficients. 1 2 3 4 (SGG)--V (SGU)--V (SGG)--V (SGU)--V EIGENVALUES -- -0.03630 0.26368 0.96204 1.22984 1 1 H 1S 0.19189 0.11383 0.89327 -0.98979 2 2S 0.40529 1.29218 -0.65851 1.13689 3 2 H 1S 0.19189 -0.11383 0.89327 0.98979 4 2S 0.40529 -1.29218 -0.65851 -1.13689		
5.0	Beta Molecular Orbital Coefficients. 1 2 3 4 (SGG)--V (SGU)--V (SGG)--V (SGU)--V EIGENVALUES -- 0.09444 0.09560 1.10660 1.10955 1 1 H 1S 0.12988 0.13115 0.93006 0.93041 2 2S 0.61461 0.61405 -0.70956 -0.71167 3 2 H 1S 0.12988 -0.13115 0.93006 -0.93041 4 2S 0.61461 -0.61405 -0.70956 0.71167		
7.0	Beta Molecular Orbital Coefficients. 1 2 3 4 (SGG)--V (SGU)--V (SGG)--V (SGU)--V EIGENVALUES -- 0.09502 0.09502 1.10807 1.10808 1 1 H 1S 0.13051 0.13052 0.93024 0.93024 2 2S 0.61433 0.61433 -0.71061 -0.71062 3 2 H 1S 0.13051 -0.13052 0.93024 -0.93024 4 2S 0.61433 -0.61433 -0.71061 0.71062		
10.0	Beta Molecular Orbital Coefficients. 1 2 3 4 (SGG)--V (SGU)--V (SGG)--V (SGU)--V EIGENVALUES -- 0.09502 0.09502 1.10807 1.10807 1 1 H 1S 0.13051 0.13051 0.93024 0.93024 2 2S 0.61433 0.61433 -0.71061 -0.71061 3 2 H 1S 0.13051 -0.13051 0.93024 -0.93024 4 2S 0.61433 -0.61433 -0.71061 0.71061		

## Courbe 1.3.1 :



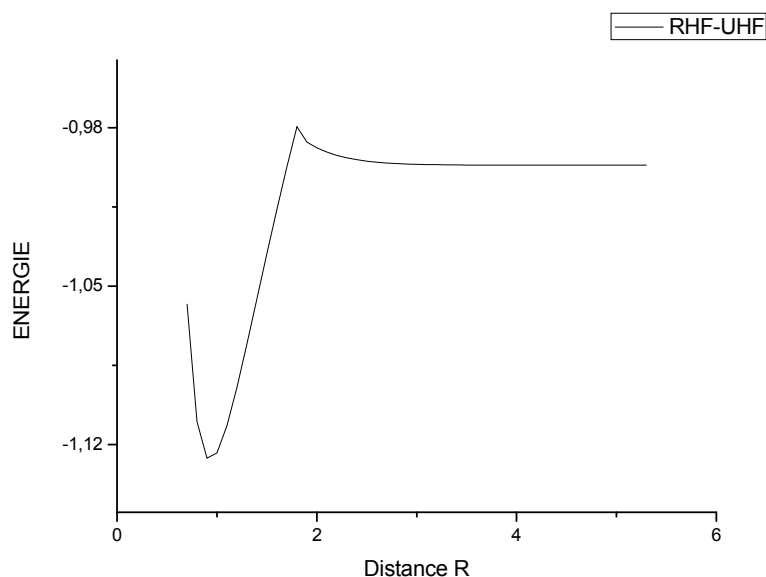
*Energie de dissociation de la molécule (H-H)*

## Discussion des résultats :

Le traitement de la rupture de la liaison chimique par la méthode UHF (charge=0 ; multiplicité=1) nous donnera les mêmes résultats qu'un traitement avec la méthode RHF parce que la séparation des électrons alpha et beta n'est pas prise en compte (puisque ils ont des spins différents). Pour cette raison on a choisit de lancer le calcul de scan avec la méthode UHF (charge=0 ; multiplicité=3) le choix de la multiplicité triplet pour raison de donner aux électrons la possibilité d'être alpha ou beta on même temps. On constate que les résultats du calcul UHF (charge=0 ; multiplicité=1) ne correspond pas totalement à l'état fondamentale. L'énergie de la molécule correspond à un état excité de 0 à  $1,7 \text{ \AA}^0$ , mais à partir de la distance  $R=1,7 \text{ \AA}^0$  cette énergie correspond à l'état fondamentale et contrairement à la méthode RHF cette méthode (UHF) respecte bien la différence entre l'énergie de la molécule est la somme de l'énergie des deux hydrogène. Donc pour mieux représenter l'énergie de la dissociation d'une liaison homo-nucléaire nous proposons de prendre un mélange entre les deux méthodes **RHF-UHF** (pour les courtes distances RHF et pour les grandes distances il faut prendre le traitement UHF) comme il est présenté dans la courbe suivant :



Courbe 1.3.2 :



### 1.12.2.3. Un mot sur la contamination de spin :

La solution UHF nous permet d'éliminer le problème RHF mais le traitement des électrons alpha et bêta d'une manière séparée implique que les fonctions d'ondes ne devront pas forcément être des fonctions propres de l'opérateur  $\langle S^2 \rangle$  ( $s(s+1)$ ). Pour créer une contradiction avec un principe de la mécanique quantique (*tant que* l'opérateur  $S^2$  commute avec l'hamiltonien  $H$ , les fonctions propres de ce dernier doivent être des fonctions propres de  $S^2$ ). Ce problème est nommé problème de *Contamination de Spin*.

### APPLICATION III : La contamination de spin et la solution ROHF :

#### PROBLEME I : la solution UHF pour le radical-Allyle contaminée :

Pour illustrer le phénomène de la contamination de spin, le radical d'Allyle représente le meilleur exemple d'un système ouvert (open-shell) contaminée.

## Chapitre I : Méthodes Hartree-Fock étude critique

Les résultats sont représentés dans le tableau suivant :

**Tableau 1.3.2 :**

Méthode UHF/STO-3G		Méthode ROHF/STO-3G	
Energie	$\langle S \rangle^2$	Energie	$\langle S \rangle^2$
-115.0316547	0.7781	-115.0053907	0.7500

### Discussion des résultats :

L'état du radical-Allyle est un doublet ( $s=0.5$ ) ce qui nous donne une valeur moyenne de l'opérateur  $\langle S \rangle^2$  ( $s(s+1)$ ) égale à 0,75. Cette valeur est bien respectée par la méthode ROHF contrairement à la méthode UHF qu'elle nous donne une valeur surestimée même après l'annulation de contamination (0.7781). Malheureusement, cette correction (ROHF) influe sur la valeur moyenne de l'énergie (elle nous donne une énergie supérieure à celle du UHF par 0.026264 ua).

### PROBLEME II: La solution ROHF

Pour éviter le problème de contamination de spin il faut utiliser la méthode ROHF pendant le traitement de la rupture de la liaison chimique pour la molécule H<sub>2</sub>.

**Tableau 1.4 :**

Distance R	Energie ROHF 0,1	Energie ROHF 0,3	Distance R	Energie ROHF 0,1	Energie ROHF 0,3
0,5	-1.05802	-0.53448	3	-0.81559	-0.99598
0,6	-1.11003	-0.65158	3,1	-0.80910	-0.99612
0,7	-1.12612	-0.73051	3,2	-0.80313	-0.99623
0,8	-1.12371	-0.78787	3,3	-0.79763	-0.99630
0,9	-1.11169	-0.83168	3,4	-0.79259	-0.99635
1	-1.09481	-0.86608	3,5	-0.78797	-0.99639
1,1	-1.07569	-0.89345	3,6	-0.78375	-0.99642
1,2	-1.05576	-0.91534	3,7	-0.77989	-0.99643
1,3	-1.03583	-0.93284	3,8	-0.77636	-0.99645
1,4	-1.01633	-0.94680	3,9	-0.77314	-0.99645
1,5	-0.99750	-0.95789	4	-0.77020	-0.99646
1,6	-0.97947	-0.96666	4,1	-0.76752	-0.99646
1,7	-0.96231	-0.97354	4,2	-0.76507	-0.99646
1,8	-0.94605	-0.97892	4,3	-0.76283	-0.99646
1,9	-0.93071	-0.98310	4,4	-0.76077	-0.99647
2	-0.91627	-0.98633	4,5	-0.75888	-0.99647

# Chapitre I : Méthodes Hartree-Fock étude critique

2,1	-0.90273	-0.98881	4,6	-0.75715	-0.99647
2,2	-0.89005	-0.99071	4,7	-0.75554	-0.99647
2,3	-0.87821	-0.99216	4,8	-0.75406	-0.99647
2,4	-0.86717	-0.99325	4,9	-0.75268	-0.99647
2,5	-0.85690	-0.99408	5	-0.75139	-0.99647
2,6	-0.84734	-0.99471	5,1	-0.75018	-0.99647
2,7	-0.83847	-0.99518	5,2	-0.74905	-0.99647
2,8	-0.83024	-0.99553	5,3	-0.74799	-0.99647
2,9	-0.82263	-0.99579	5,4	-0.74698	-0.99647

## Les coefficients de la méthode ROHF :

### Méthode ROHF (0 1) :

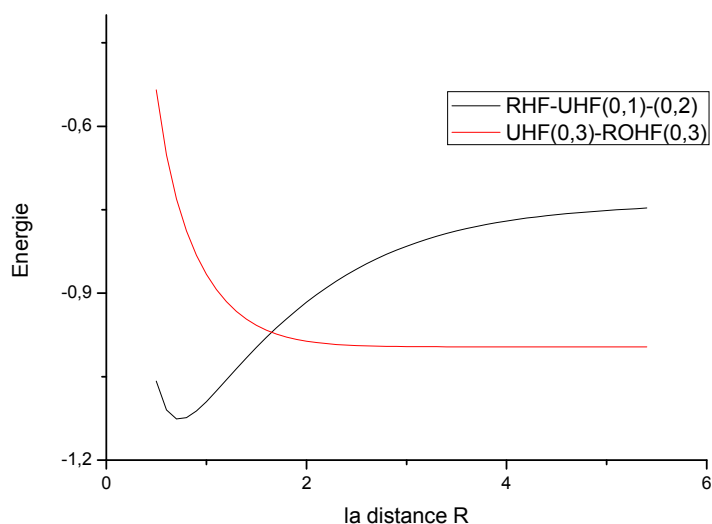
R	Coefficients ROHF (0 1)		
0.5	Molecular Orbital Coefficients 1    2    3    4 (SGG)--O (SGU)--V (SGG)--V (SGU)--V EIGENVALUES -- -0.68085 0.29764 0.67016 1.85226 1 1 H 1S    0.36713 0.07484 -0.65655 -1.44558 2   2S      0.20768 2.60080 0.67133 1.65618 3 2 H 1S    0.36713 -0.07484 -0.65655 1.44558 4   2S      0.20768 -2.60080 0.67133 -1.65618		
0.7	Molecular Orbital Coefficients 1    2    3    4 (SGG)--O (SGU)--V (SGG)--V (SGU)--V EIGENVALUES -- -0.60826 0.24907 0.75569 1.46033 1 1 H 1S    0.33347 0.11471 0.74836 -1.15811 2   2S      0.26168 1.82179 -0.68371 1.38263 3 2 H 1S    0.33347 -0.11471 0.74836 1.15811 4   2S      0.26168 -1.82179 -0.68371 -1.38263		
1.0	Molecular Orbital Coefficients 1    2    3    4 (SGG)--O (SGU)--V (SGG)--V (SGU)--V EIGENVALUES -- -0.52754 0.16771 0.90428 1.16227 1 1 H 1S    0.28733 0.16786 0.86729 -0.98207 2   2S      0.33173 1.22798 -0.69847 1.20595 3 2 H 1S    0.28733 -0.16786 0.86729 0.98207 4   2S      0.33173 -1.22798 -0.69847 -1.20595		

# Chapitre I : Méthodes Hartree-Fock étude critique

## Méthode ROHF (0 3) :

R	Coefficients UHF (0 3) alpha		
0.5	Molecular Orbital Coefficients 1    2    3    4 (SGG)--O (SGU)--O (SGG)--V (SGU)--V EIGENVALUES -- -0.40515 0.06915 0.52093 1.58404 1 1 H 1S    0.43869 0.22817 -0.61106 -1.42942 2   2S     0.13081 2.40990 0.69044 1.92341 3 2 H 1S    0.43869 -0.22817 -0.61106 1.42942 4   2S     0.13081 -2.40990 0.69044 -1.92341		
0.7	Molecular Orbital Coefficients 1    2    3    4 (SGG)--O (SGU)--O (SGG)--V (SGU)--V EIGENVALUES -- -0.32780 0.04568 0.64434 1.26811 1 1 H 1S    0.39899 0.27526 0.71558 -1.13075 2   2S     0.19956 1.61094 -0.70435 1.62341 3 2 H 1S    0.39899 -0.27526 0.71558 1.13075 4   2S     0.19956 -1.61094 -0.70435 -1.62341		
1.0	Molecular Orbital Coefficients 1    2    3    4 (SGG)--O (SGU)--O (SGG)--V (SGU)--V EIGENVALUES -- -0.25122 0.00664 0.83981 1.05229 1 1 H 1S    0.34591 0.31703 0.84563 -0.94453 2   2S     0.28323 1.02772 -0.71950 1.38059 3 2 H 1S    0.34591 -0.31703 0.84563 0.94453 4   2S     0.28323 -1.02772 -0.71950 -1.38059		
5.0	Molecular Orbital Coefficients 1    2    3    4 (SGG)--O (SGU)--O (SGG)--V (SGU)--V EIGENVALUES -- -0.12282 -0.12235 0.96664 0.97003 1 1 H 1S    0.30195 0.30253 0.88922 0.88957 2   2S     0.47069 0.47040 -0.81221 -0.81379 3 2 H 1S    0.30195 -0.30253 0.88922 -0.88957 4   2S     0.47069 -0.47040 -0.81221 0.81379		
7.0	Molecular Orbital Coefficients 1    2    3    4 (SGG)--O (SGU)--O (SGG)--V (SGU)--V EIGENVALUES -- -0.12259 -0.12258 0.96833 0.96834 1 1 H 1S    0.30224 0.30224 0.88940 0.88940 2   2S     0.47054 0.47054 -0.81300 -0.81300 3 2 H 1S    0.30224 -0.30224 0.88940 -0.88940 4   2S     0.47054 -0.47054 -0.81300 0.81300		
10	Molecular Orbital Coefficients 1    2    3    4 (SGG)--O (SGU)--O (SGG)--V (SGU)--V EIGENVALUES -- -0.12258 -0.12258 0.96833 0.96833 1 1 H 1S    0.30224 0.30224 0.88940 0.88940 2   2S     0.47054 0.47054 -0.81300 -0.81300 3 2 H 1S    0.30224 -0.30224 0.88940 -0.88940 4   2S     0.47054 -0.47054 -0.81300 0.81300		

**Courbe 1.4 :**



## Discussion des résultats :

Le traitement de la rupture de la liaison d'hydrogène par la méthode ROHF nous à donné les mêmes résultats qu'un calcul UHF mais avec des coefficients des orbitales atomiques différents.

Les coefficients des trois méthodes sont les mêmes dans le cas où la charge=0 et la multiplicité =1. ce la peut justifier par le fait que le système est traiter par les trois méthodes comme un système (Closed-Shell).car la valeur 1 ne permette pas au système d'aller d'un état *fermé* à un état *ouvert*.

La majeure différence entre les méthodes sera notée dans le cas où la multiplicité =3. la méthode UHF nous à donnée des coefficients (*Alpha*) différents aux coefficients (*Beta*) contrairement à la méthode ROHF qu'elle nous donne, comme attendu des coefficients Alphas et Beta égaux.

### 1.13 Les fonctions de bases atomiques :

Les méthodes Hartree Fock (*RHF et UHF*) utilisent l'approximation LCAO qui fait appel à l'utilisation d'orbitales moléculaires (**OM**) développées sur une base d'orbitales atomiques,

# Chapitre I : Méthodes Hartree-Fock étude critique

donc on a besoin de définir une base d'orbitales atomique, centrée sur les noyaux, permettant de décrire le mieux possible les OM.

Le choix de cette base est un critère important dans le coût de calcul car il a une forte influence sur les ressources de calcul utilisées (temps de machine, espace mémoire.....) par exemple l'effort numérique pour les intégrales bi-électroniques croît en :  $T^4_{base}$

Avec :  $T_{base}$  étant la taille de la base utilisée.

Nous remarquons donc que le choix de la base d'orbitale est critique pour les calculs de chimie quantique.

Il existe quatre types de bases :

## 1.13.1. Orbitale de type Slater :

Au début de la chimie quantique, l'idée la plus simple est de partir des seules orbitales connues sans approximation, les OA de l'hydrogène et les hydrogenoides, de la forme :

$$\chi_{n,l,m} = N Y_{l,m}(\theta, \phi) P(r)^{n-1} \exp\left(\frac{-Zr}{na_0}\right) \quad (1.65)$$

Où P est un polynôme en r et  $Y_{lm}$  la fonction harmonique sphérique par la suite J.C.Slater [20-21] a proposé l'utilisation de fonctions de la forme :

$$\chi_{n,l,m} = N_n r^{n-1} \cdot Y_{l,m}(\theta, \phi) \cdot \exp^{-r} \quad (1.66)$$

Où  $\delta$  est l'exposant de Slater défini par :

$$\delta = \frac{Z - \sigma}{n} \quad (1.67)$$

Est  $\sigma$  : la constante d'écran.

Une combinaison linéaire de plusieurs STO permet de reproduire correctement les vraies orbitales, le calcul des intégrales à trois ou quatre centres (intégrales bi-électroniques) n'est pas possible analytiquement. Ainsi, ces orbitales ne sont pas généralement utilisées que pour les systèmes atomiques et diatomiques.

## 1.13.2. Orbitales de type gaussiennes (GTO) :

Une alternative aux orbitales Slater est l'utilisation des fonctions proposées par Boys [22] appelées fonctions gaussiennes (GTOs), qui s'écrivent dans le système de coordonnées cartésiennes sous la forme :

$$\chi_{l, x, y, z}(x, y, z) = N X^x Y^y Z^z \cdot \exp^{-\alpha r^2} \quad (1.68)$$

Avec :  $l_x$  et  $l_y$  et  $l_z$  déterminant le type d'orbitales et l'indice  $\alpha$  est l'exposant, le centre de la fonction coïncide généralement avec le centre du noyau.

contrairement aux fonctions STO les intégrales bi-électroniques sont beaucoup plus simple à évaluer, par contre ils (GTO) présentent l'inconvénient de ne pas décrire correctement l'orbitale exacte au voisinage du noyau ( $r \rightarrow 0$ ), aussi de décroître trop rapidement en fonction de ( $r$ ).

Pour éviter cet inconvénient il sera mieux de représenter une STO par  $n$  GTO.

## 1.13.3. Base minimale \ STO-nG :

Une base minimale comprend le plus petit nombre de fonctions possibles pour décrire tous les électrons des atomes neutres, elles sont développées par le groupe de JOHN POPLE[22-24] et elles sont nommées **STO-NG** avec  $N$  représentant le nombre de gaussiennes primitives ajustées à une orbitale de type SLATER (STO) comme suit :

$$X_{STO-nG} = \sum_i^n a_i \chi_i^{GTO} \quad (1.69)$$

Les bases minimales nous permettent de décrire correctement des atomes neutres, par contre dans le cas de système moléculaire (molécule dipolaire) cette base ne décrit pas la modification des densités électroniques des atomes au cours des interactions avec les autres atomes.

## 1.13.4 Les bases étendues :

### 1.13.4.1 Les bases DZ et TZ et QZ et les bases de Pople :

Pour augmenter la flexibilité de la base les chercheurs ont proposé de doubler le nombre d'orbitales, et ainsi d'obtenir une base double Zeta (D Z), cet ensemble d'orbitales permettra au nuage électronique des atomes de se contracter et décontracter par rapport à une base minimale, de la même manière que d z il existe des bases :

-TRIPLE ZETA (TZ).

-QUADRUPLE ZETA (Q Z).

-QUINTUPLE ZETA (5 Z).

Pour une base DZ le doublement des orbitales de cœur n'est pas nécessaire, car c'est les orbitales internes ne participent pas à la liaison chimique ( ne sont pas déformées ), mais plus le nombre de fonctions de base augmente, plus l'effort numérique devient important pour éviter ça, le groupe de Jhon Pople[22-24] a proposé un intermédiaire entre les bases minimales et les bases étendues (DZ,TZ,...), les bases à valence séparées (*split valence basis set*), elles sont étendues uniquement pour les orbitales de valence.

La nomenclature générale de ces bases est :

**X-YZG.....1.70**

Avec : X le nombre de gaussiennes primitives pour représenter les électrons d'une Slaterienne de cœur. Y et Z indique que les orbitales de valence sont composées chacune des deux fonctions la première une combinaison linéaire de Y GTOs primitives et la deuxième d'une combinaison linéaire de Z GTO primitives.

### 1.13.4.2 Fonctions de polarisation et de diffuses :

Soit un atome placé dans un environnement moléculaire les bases étendues (DZ ,TZ.....où X-YZG ) ne permettent pas de décrire la polarisation créée par cet environnement moléculaire. Par exemple les orbitales d'un atome d'hydrogène ont une symétrie sphérique et si on ajoute une fonction de type *p* au orbitale *s*, la polarisation peut être décrite.



## Chapitre I : Méthodes Hartree-Fock étude critique

Ce type de fonction rajoutée possède un moment angulaire plus élevée sont appelées « *fonction de polarisation* ». Ces fonctions sont des orbitales *p* pour L'atome dihydrogène et des orbitales *d* pour les atomes de la 2eme période et des orbitales *f* pour les métaux de transition et ils sont noté par le symbole(\*)

-Quand on s'intéresse à des interactions à longue distance (liaison hydrogène, complexe de VAN DER WAALS) où pour les anions, il est nécessaire d'utiliser des fonctions avec des exposants très faibles, ce type de fonctions est appelées « *fonction de diffuses* » et ils sont représentées par le symbole (+).

### APPLICATION IV : Effet de la base :

#### PROBLEME I : Variation de l'énergie en fonction de la base et la limite HF :

##### *a-molécule dihydrogène :*

Dans cette application on à introduit la variation de l'énergie de la molécule H2 en fonction des bases :

**Tableau 1.5.1 :**

La base :	Energie :	Distance :
STO-3G	-1.1175059	0.71223
3-21G	-1.1229598	0.73493
6-31G	-1.1268278	0.73012
6-31G*	-1.1268278	0.73012
6-31G**	-1.1269238	0.73041

*Expérience* : Distance : 0.74 Å<sup>0</sup> Energie : -1.1762 Ha

##### *b-molécule F2 :*

**Tableau 1.5.2 :**

La base :	Energie :	Distance :
STO-3G	-195.9816246	1.31461
3-21G	-197.6442435	1.40246
6-31G	-198.6460971	1.41245
6-31G*	-198.6550197	1.40767
6-31G**	-198.6550197	1.40767
6-31G(d) (p) **	-198.6846244	1.34658

*Expérience* : Distance : 1.418 Å<sup>0</sup>

# Chapitre I : Méthodes Hartree-Fock étude critique

## Discussion des résultats :

L'utilisation d'une base minimale (STO-3G) nous donne une valeur surestimée

Des distance d'équilibre et d'énergie mais avec l'utilisation d'une base plus étendue on aura des valeurs plus proches, des valeurs expérimentales.

Pour la molécule H<sub>2</sub> On atteint manifestement une limite (*Limite Hartree Fock*) qui à pu par extrapolation être évaluée à **-1.134** ua[29]. Cette valeur est donc trop grande de 0.0422 ua par rapport à la valeur expérimentale **-1.1762**[29] cette différence sera interprétée par l'absence du traitement et de l'énergie de corrélation . (Voir le deuxième chapitre partie corrélation ).

Ainsi, Pour la molécule F<sub>2</sub> avec une base 6-31G (d) (p) <sup>++</sup> donne une longueur de liaison raisonnable de 1.34658 (exp : 1.418 ) [29]. Mais si on compare l'énergie de F<sub>2</sub> (-198.6846244) à celle de 2F (-198.7433048) on trouve pour F<sub>2</sub> une énergie de liaison négative de -0.0586 ua. ( Voir plus loin la rupture de liaison en fonction des méthodes HF et Post-HF )

## PROBLEME II : l'effet de la base sur la géométrie :

### *a-molécule H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> :*

Dans cette application on va introduit l'effet de la base sur la géométrie de la molécule en appliquant un calcul d'optimisation SCF (Hartree-Fock) sur la molécule de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> avec une géométrie plane et des angles entre les atomes de 120<sup>0</sup>.

Tableau 1.6.1 :

La base :	Energie :	Angle :
STO-3G	-75.3304393	113.80344
3-21G	-75.8912281	119.01695
3-21G*+	-75.8998728	119.88633
3-21G**+	-75.9347558	119.99734
6-31G	-76.276336	119.94799
6-31Gd+	-76.290605	112.69902
6-31Gdp++	-76.3111953	114.43309
6-311G	-76.3032688	119.99314
6-311Gd+	-76.316159 6	115.20750
6-311Gdp++	-76.3325951	114.20005

### *b-molécule NH<sub>3</sub> :*

Dans cette application aussi on a introduire la variation de la géométrie en fonction de la base utiliser, on part d'une géométrie de départ plane et des angles entre les atomes =120<sup>0</sup>.

# Chapitre I : Méthodes Hartree-Fock étude critique

Tableau 1.6.2 :

La base :	Energie :	Angle :
STO-3G	-55.4554196	104.15904
3-21G	-55.8722035	112.39717
3-21G*+	-55.8917156	119.94026
3-21G**+	-55.9231875	112.80978
6-31G	-56.1649289	119.94434
6-31Gd+	-56.1894994	108.13914
6-31Gdp++	-56.2011543	108.78562
6-311G	-56.1797887	119.92629
6-311Gd+	-56.2043572	108.14867
6-311Gdp++	-56.2147543	108.33590

## Discussion des résultats :

Dans cette application on s'intéresse à l'étude de la planéité de la molécule comme vous savez que les deux molécules ont une géométrie pyramidale et cette géométrie est responsable sur l'activité réactive des deux molécules.

L'utilisation des bases minimales pendant l'optimisation de la géométrie nous donne la forme géométrique plane, si on augmente l'extension vers des bases étendues cette géométrie reste toujours plane. Avec l'utilisation des fonctions de diffuse et de polarisation on tombe vers la géométrie pyramidale. On peut justifier ça par l'effet des fonctions de diffuse et surtout de polarisations sur la représentation des deux molécules et par conséquent puisque ces molécules sont polaires on tombe vers des fonctions d'ondes plus proches des fonctions réelles et puis des propriétés proches des résultats expérimentaux.

## APPLICATION V : traitement de l'état de transition par la méthode HF

### Réaction de Diels Alder prototype entre le butadiène et l'éthylène :

La réaction *Diels-Alder* entre le butadiène et l'éthylène est rappelée dans la figure ci-dessus. Il s'agit d'une réaction concertée et synchrone.

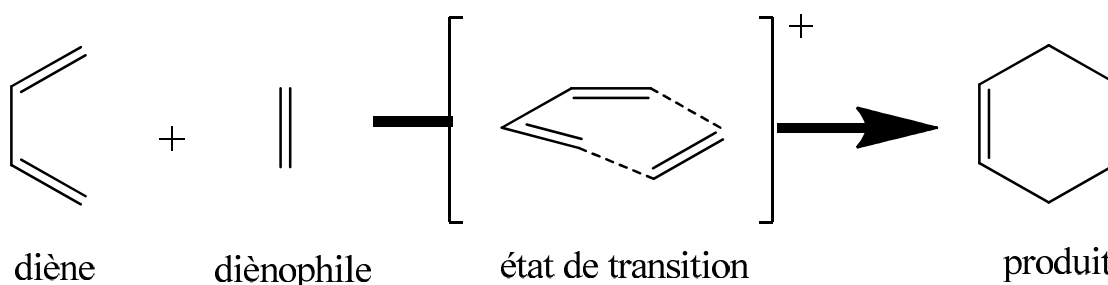


Figure 1 : réaction Diels-Alder intermoléculaire.

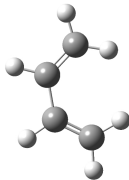
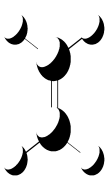
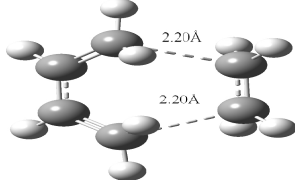
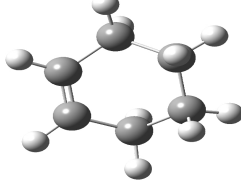
# Chapitre I : Méthodes Hartree-Fock étude critique

Théoriquement, la modélisation de la réaction de Diels Alder sera effectuée en 4 étapes :

- Localisation approximative de l'état de transition ;
- Optimisation de la géométrie de l'état de transition, les réactifs et les produits ;
- Caractérisation de l'état de transition (calcul des fréquences de vibration) ;
- Calcul d'IRC qui définira l'allure de la courbe de chaque côté de l'état de transition (vers les réactifs et le produit).

Le tableau.1 suivant récapitule les géométries optimisées au niveau HF/6-31G des réactifs, états de transition et de produit ainsi que leurs énergies [30] (exprimées en Hartree).

**Tableau 1.7 :** les géométries optimisées au niveau HF/6-31G des réactifs, états de Transition et de produit ainsi que leurs énergies.

<i>Molécules</i>	<i>Réactif 1</i>	<i>Réactif 2</i>	<i>Etat de transition</i>	<i>Produit</i>
<i>Géométrie optimisée</i>				
<i>Energie Hartree</i>	<i>-154.9134</i>	<i>-78.0317</i>	<i>-232.7995</i>	<i>-233.0092</i>
<i>Energie Kcal/mol</i>	<i>-97209.64691</i>	<i>-48965.6415</i>	<i>-146083.923</i>	<i>-146215.5118</i>

## Discussion des résultats :

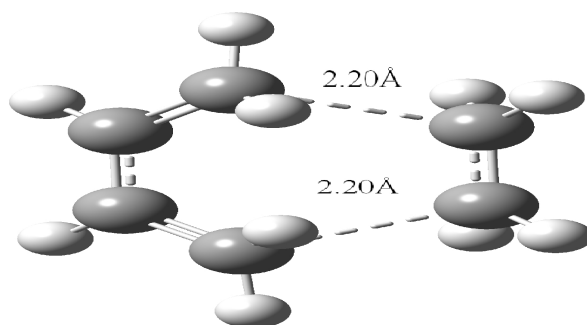
L'existence de l'état de transition a été bien confirmé par la présence d'une et une seule fréquence imaginaire (-851,85) [30]. L'animation des vibrations correspondant à cette fréquence imaginaire montre bien que ces vibrations correspondent au sens de formation des deux nouvelles liaisons. Les valeurs des longueurs des deux nouvelles liaisons formées (2.20Å) [30] montrent qu'il s'agit d'une liaison concertée et synchrone.

La différence d'énergie entre le produit (cyclohexane) et les réactifs (éthylène plus butadiène) donne une grandeur acceptable de - **40.22339** Kcal/mol, pour une valeur expérimentale de **-38** Kcal/mol [29]. Par contre, l'énergie d'activation est largement surestimée : **-91.36541** Kcal/mol pour **-27** Kcal/mol expérimentale [29]. On peut

## Chapitre I : Méthodes Hartree-Fock étude critique

---

justifier cette surestimation par la présence des deux liaisons partiellement rompues comme l'indique dans la figure suivante :



**Figure 2 : Etat de transition de la réaction Diels-Alder.**

# Chapitre II :

## *Méthodes Post-Hartree-Fock étude critique*

### 2.1. Introduction :

Comme nous avons vu dans le premier chapitre l'approximation Hartree-Fock est insuffisante pour décrire un système chimique avec précision. Car elle ne permet pas la description de la rupture de liaison et elle donne aussi une valeur surestimée de l'énergie de l'état de transition par rapport au résultat expérimentale car la description de ces phénomènes ne peut ce faire correctement qu'en prenant en compte l'interaction simultanée entre ces électrons (*corrélation électronique*). Donc nous devons aller au-delà l'approximation Hartree-Fock.

Toutes les méthodes *abi-nitio* prend en compte la corrélation électronique sont appelées méthodes Post-Hartree-Fock.

### 2.2. La corrélation électronique :

Dans le cadre de l'approximation Hartree-Fock, un électron est soumis au champ de répulsion moyen créé par les autres électrons. Dans cette approximation l'électron ne voit pas les autres électrons qu'à travers le champ moyen qu'ils créent avec les noyaux au niveau de l'espace qu'il occupe. En réalité les mouvements des électrons dépendent des positions instantanées des autres à un instant donné, un électron ne peut occuper que la position non occupée par les autres électrons. Cet aspect n'est pas pris en considération dans la méthode HF.

L'utilisation de cette méthode avec une base de fonction suffisamment importante permet de récupérer 99 % de l'énergie de notre système, néanmoins, les 1 % restants est souvent critique pour décrire les phénomènes chimiques, et la différence d'énergie entre l'énergie exacte (non-relativiste) et l'énergie SCF (Hartree-Fock) avec une base infinie est dite : énergie de corrélation électronique comme suite :

$$E^{corr} = E^{exacte} - E^{HF} \quad (2.1)$$

En général, la corrélation peut être se décomposée en deux types :

Le premier type est la Corrélation dynamique et le deuxième la corrélation non-dynamique (statique).

### 2.2.1. Corrélation dynamique :

D'une façon générale, on dit que les deux électrons 1 et 2 sont corrélés ( corrélation dynamique ) si la probabilité de l'un est modifiée par la présence de l'autre et l'origine de cette corrélation vient des deux phénomènes suivants :

1. Les électrons étant que corpuscules chargés négativement, il se repoussent selon la loi de coulomb, on donne parfois de ce phénomène une représentation imagée selon laquelle un électron est entouré d'un ( trou de coulomb ).

2. les électrons en tant que fermions, il se repoussent quand il sont de même spin .

De la même manière qu'il existe un trou de coulomb ,il existe un ( trou de fermi) pour les électrons de spin parallèles , par contre la méthode Hartree-fock permet de prendre en compte une grande partie de cette corrélation car elle utilise comme fonction d'onde un déterminant de Slater qui tien en compte le principe de Pauli , qui stipule que deux électrons possédant les mêmes nombres quantiques ne peuvent se trouver dans la même spin orbitale .

La corrélation dynamique est récupérée par les méthodes de type interaction de configuration (IC), et elle est aussi appelée corrélation ( courte-portée ) et elle influe sur l'estimation des longueurs de liaison .

### 2.2.2. Corrélation statique (non-dynamique) :

La corrélation non dynamique est importante pour les molécules où l'état fondamental est décrit par plusieurs déterminant de Slater comme les molécules dans des états excités, où proches de la dissociation, et les forces de Van der waals sont aussi des forces de la corrélation non dynamique.

## Chapitre II : Méthodes Post-Hartree-Fock étude critique

---

Toutes les méthodes qui s'appuient sur un état obtenu après un calcul Hartree-fock ne sont ainsi pas valables pour traiter la corrélation non-dynamique (CC, MP2), pour obtenir une bonne description de cette corrélation consiste à utiliser des approches multi-déterminantales comme la méthode MCSCF (multi-configurational self-consistent field), ou CASSCF (complete Active space self-consistent field),

### 2.3. Méthodes post Hartree-Fock :

#### 2.3.1. Méthodes variationnelle :

##### 2.3.1.1. Méthode interaction de configuration (IC) :

La méthode des interactions de configuration (*configuration interaction, CI*) nous permettons la récupération de la corrélation électronique de notre système.

Cette méthode consiste à développer la fonction d'onde sous la forme d'une somme de déterminant de Slater qui représente les excitations électroniques comme suit :

$$| \Psi \rangle = \sum_I C_I | I \rangle \quad (2.2)$$

d'une façon plus explicite la formule 2. Devient :

$$| \Psi \rangle = C_0 | \phi_0 \rangle + C_S | \phi_S \rangle + C_D | \phi_D \rangle \quad (2.3)$$

Avec  $|\phi_0\rangle$  représentant le déterminant de Slater de l'état fondamental  $|\phi_S\rangle$ , le déterminant de Slater qui tient en compte toutes les simples (mono) excitations et  $|\phi_D\rangle$  les doubles excitations ...etc,  $C_0, C_S, C_D, \dots$  représentent les coefficients des différentes configurations.

Le passage d'une configuration à l'état fondamental  $|\phi_0\rangle$  à la configuration excitée  $|\phi_S\rangle$  ou  $|\phi_D\rangle$  se fait par l'application de l'opérateur de simple excitation  $E_{ai}$ , qui détruit un électron dans l'orbitale occupée ( $i$ ) et qui en crée un autre dans l'orbitale virtuelle (vide) ( $a$ ), et la formule (2.3) peut être réécrite sous la forme :

$$| \Psi \rangle = C_0 | \phi_0 \rangle + \sum_{ia} C_a^i E_{ai} | \phi_0 \rangle + \sum_{ia,jb} C_{ab}^{ij} E_{ai} E_{bj} | \phi_0 \rangle \quad (2.4)$$



## Chapitre II : Méthodes Post-Hartree-Fock étude critique

---

Avec :  $E_{ai}$   $E_{bi}$  sont deux opérateurs de simple excitation appliqués à  $(\phi_0)$  pour obtenir une double excitation.

Pour raison de simplicité, il est utile de réécrire l'action des opérateurs d'excitation sur les fonctions d'onde sous la forme :

$$E_{ai} \phi_0 = \phi_a \quad (2.5)$$

$$E_{ai} + E_{bj} \phi_0 = \phi_{ab} \quad (2.6)$$

Ce qui permet de s'écrire :

$$\phi = C_0 \phi_0 + \sum_{ia} C_a^i \phi_a^i + \sum_{ia,jb} C_{ab}^{ij} \phi_{ab}^{ij} \quad (2.7)$$

L'évaluation de l'énergie passe par le principe variationnel, c'est-à-dire la diagonalisation de la matrice  $\langle H \rangle$  et les coefficients  $C_i$  ( $C_0, C_a^i, C_{ab}^{ij}, \dots$ ) peuvent être calculés par la méthode variationnelle, et le spectre de valeurs de  $E$  donne l'énergie de l'état fondamental (la plus basse) et l'énergie d'états excités successifs.

D'un point de vue pratique, sauf pour quelques systèmes légers (*contenant peu d'électrons*), il est impossible de prendre en compte toutes les excitations généralement c'est pourquoi les méthodes utilisées sont dites (*troncquées*), car on se limite à un nombre faible d'excitation.

Il faut au moins aller jusqu'à l'ordre de deux excitations pour observer l'effet de la corrélation électronique, car la prise en compte de la première excitation n'apporte aucune amélioration par rapport au calcul HF comme suit :

L'utilisation de la condition de normalisation intermédiaire :

$$\langle \phi | \phi \rangle = 1 \quad (2.8)$$

## Chapitre II : Méthodes Post-Hartree-Fock étude critique

---

Nous permettons de décrire l'énergie exacte non relativiste d'un état stationnaire sous la forme suivante :

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= \langle \mathbf{H}^1 \rangle & (2.9) \\ &= \langle \mathbf{0}^1 \rangle\end{aligned}$$

Avec l'application du théorème de Brillouin<sup>(1)</sup> sur cette dernière équation devient :

$$\begin{aligned}\mathbf{E}^1 &= \langle \mathbf{0}^1 \rangle = \langle \mathbf{0}^1 \mathbf{H}^1 \mathbf{0} \rangle + \sum_{ia} C_a^i \langle \mathbf{0}^1 \mathbf{H}^1 \mathbf{a} \rangle \\ &= \langle \mathbf{0}^1 \mathbf{H}^1 \mathbf{0} \rangle & (2.10) \\ &= E^{HF}\end{aligned}$$

L'énergie du deuxième ordre devient égale à :

$$\begin{aligned}\mathbf{E}^2 &= \langle \mathbf{0}^1 \rangle \\ &= \langle \mathbf{0}^1 \mathbf{H}^1 \mathbf{0} \rangle + \sum_{ia} C_a^i \langle \mathbf{0}^1 \mathbf{H}^1 \mathbf{a} \rangle + \sum_{ijab} C_{ab}^{ij} \langle \mathbf{0}^1 \mathbf{H}^1 \mathbf{ab}^{ij} \rangle \\ &= E^{HF} + \sum_{ijab} C_{ab}^{ij} \langle \mathbf{0}^1 \mathbf{H}^1 \mathbf{ab}^{ij} \rangle & (2.11)\end{aligned}$$

Si on parle de la méthode *ICSD* (simple et double) si  $M_b$  et le nombre de fonction de la base utilise, l'effort numérique d'un calcul d'ICSD est :  $M_b^6$

---

(1) Le théorème de Brillouin est un théorème formulé par le physicien français Léon Brillouin en 1934. Il stipule que si  $\mathbf{0}$  et  $\mathbf{a}$  sont deux déterminants de Slater construits à partir de fonctions d'onde spatiales orthogonales satisfaisant aux équations de Hartree-Fock et qu'ils ne diffèrent que par une seule orbitale spatiale, alors :

$$\langle \mathbf{0}^1 \mathbf{H}^1 \mathbf{a} \rangle = 0$$

---

### II.3.1.2. Autres méthodes d'interaction de configuration :

En théorie l'énergie exacte est obtenue avec une « Full CI », c'est-à-dire la fonction d'onde du système est une combinaison linéaire de tous les déterminants excités possible, et c'est déterminants sont développés sur une base infinie. En pratique (numérique) la (Full CI) n'est pas réalisable pour un système chimique. Pour assurer une efficacité maximale avec un cout minimale certain nombre de méthodes approchées ont été mise au point.

### II.3.1.2.1. Méthodes MCSCF et MRDCI :

La méthode CI simple utilise une seule configuration de référence  $\phi_0$  dont les coefficients des OM proviennent d'un calcul HF (scf). Ces coefficients sont conservés lors de calcul CI et les seuls coefficients à optimiser sont les coefficients  $C_I$  de l'équation (2.2).

Lorsque l'énergie des OM vacantes se rapproche de celle des OM occupées, l'excitation des électrons sera favorable et le système devient multiconfigurationnelle. Donc il est préférable d'utiliser plusieurs configurations de références et les coefficients d'OM sont optimisés simultanément avec les coefficients  $C_I$  des configurations, c'est un calcul MCSCF (*Multi Configuration Hartree- Fock*).

Après un calcul MCSCF, les orbitales obtenues sont utilisées pour générer des déterminants excités et les faire interagir avec les configurations de référence, cette méthode est dite MRDCI (*Double Multi Referentielle CI*).

### II.3.1.2.2. Méthode CASSCF et CASMP2 :

La méthode CASSCF (*Complète Active Space Hartree Fock*) définit un espace actif de  $n$  électrons et  $p$  om. Puis on sélectionne un nombre suffisant des OM occupées de plus haute énergie pour qu'elles contiennent  $n$  électrons, et on leur ajoute les OMP vacantes de plus basse énergie jusqu'à un nombre de  $p$  OM.

- La configuration de référence est constituée de toutes les configurations possibles des  $n$  électrons et  $p$  OM et elle sera appelée (espace de référence) . on utilise ce espace de référence on génère les configurations excitées et les fait interagir comme une simple CI.
- Après un calcul CAS ( $n,p$ ) l'interaction des configurations hors de l'espace actif sera traitée par la méthode de perturbation MP2.

Cette méthode est coûteuse mais excellente, elle traite la corrélation non-dynamique par la méthode CAS, et la corrélation dynamique par la méthode MP2 et elle est nommée CASMP2.

### II.3 .1.2.3 Méthode CC :

La méthode CC (cupled Cluster) a été initialement développée en 1950 par Fritz Coester [25] et Hermann Kümmel [26] mais n'est devenue populaire qu'au début des années soixante quand Oktay Sinoglu[27] a exprimé la fonction d'onde sous forme d'une fonction exponentielle.

## Chapitre II : Méthodes Post-Hartree-Fock étude critique

Cette méthode consiste à exprimer la fonction d'onde du système à étudier sous la forme suivante :

$$|cc\rangle = e^T |0\rangle \quad (2.12)$$

L'exponentielle  $e^T$  dans l'équation ci-dessus se développe selon le développement de Taylor par :

$$\begin{aligned} e^T &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} T^k \\ &= 1 + T + \frac{1}{2} T^2 + \frac{1}{6} T^3 \end{aligned} \quad (2.31)$$

L'opérateur  $T$  est lui-même sous la forme :

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots + T_n$$

Avec : L'opérateur  $T_1$  transforme le déterminant de référence  $|0\rangle$  en une combinaison linéaire de tous les déterminants mono-excités  $T_2$  génère toutes les bi-excitations,  $T_3$  : engendre les tri-excitations .....etc

L'utilisation de ces deux dernières équations dans la fonction d'onde  $|cc\rangle$  nous permet de conclure que la fonction  $|cc\rangle$  est l'expression d'une CI complète, dont il reste à déterminer les coefficients affectés à chaque excitation comme il est impossible en pratique (numériquement) de prendre en compte toutes les excitations. Les méthodes CC représentent diverses approximations de cette fonction  $|cc\rangle$  en ne considérant que quelques termes de  $T$ .

La méthode CCD (*coupled cluster avec double excitation*) elle impose que  $T = T_2$

La méthode de CC est l'une des plus utilisées à l'heure actuelle pour les calculs de précision, mais c'est la plus coûteuse car elle peut générer des configurations proches de la fonction d'onde full CI.

### 3.2. Méthode perturbative :

#### 3.2.1. Méthode de Müller-Plesset :

Une alternative au traitement de la corrélation électronique par les méthodes « *ab initio* » et la théorie des perturbations Müller-Plesset (MP) les premières bases de cette méthode ont été publiées en 1934 par Christian Müller et Milton S. Plesset [28], qui ont démontré la possibilité de traiter la corrélation électronique à l'aide des moyens de la théorie de perturbation de Rayleigh et de Schrödinger (RS-Pt), en améliorant la méthode Hartree-Fock par l'ajout de cette corrélation.

## Chapitre II : Méthodes Post-Hartree-Fock étude critique

---

Dans la théorie Møller-Plesset, on prend l'hamiltonien non perturbé  $H_0$  du système comme la somme des opérateurs de Fock d'une particule et l'hamiltonien totale du système une somme de L'hamiltonien  $H^0$  (*non perturbé*) et une perturbation  $V$  comme suit :

$$H = H^0 + V \quad (2.11)$$

ET:

$$H^0 = \sum_{i=1}^N F(i)$$

$$H^0 = \sum_i [ h(i) + E_{HF}(i) ]$$

Où les  $(i)$  sont les coordonnées des électrons, on connaît en effet les fonctions propres  $\psi_i$  et les valeurs propres  $E_i$  opérateurs de Fock et le déterminant  $\psi_0$  est une fonction propre de l'hamiltonien non perturbé  $H^0$ , il reste de trouver l'opérateur de perturbation  $V$  pour obtenir L' hamiltonien Complet  $H$ , Et la valeur propre correspondant est donnée par la somme des énergies orbitales.

$$E^{(0)} = \sum_i E_i$$

Avec :  $N$  Le nombre des orbitales occupées. L'opérateur de perturbation (MP) est donné par :

$$V = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i E_{HF}(i)$$

L'énergie de corrélation (MP) du premier ordre est donnée par :

$$E^{(1)} = \langle \psi_0 | V | \psi_0 \rangle$$

$$= \langle \psi_0 | \sum_{h,l,f} \frac{1}{r_{hf}} | \psi_0 \rangle - \langle \psi_0 | H^0 | \psi_0 \rangle$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle ij || ij \rangle - \langle ij || ij \rangle$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle ij || ij \rangle$$

Si on fait la somme de  $E^{(0)} + E^{(1)}$  on aura :

$$E = \sum_i E_i - \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle ij || ij \rangle$$

Cette énergie n'est que L'énergie HF. Donc c'est obligatoire d'aller au delà  $E^{(1)}$ .

### APPLICATION VI:

#### PROBLEME I : traitement de la corrélation pour la molécule H<sub>2</sub>

##### *a-molécule dihydrogène :*

Dans cette application on a introduit la variation de l'énergie de la molécule H<sub>2</sub> en fonction des bases :

**Tableau 2.1.1 :**

Méthode Post-HF	Energie :
QCISD	-1.1737965
CCSD	-1.1737965
CASSCF(2,2)	-1.1520991
Mp2	-1.1665657
Mp3	-1.1716958
Mp4	-1.1734442

*Expérience : Distance : 0.74 Å<sup>0</sup> Energie : -1.1762 H*

##### *b-molécule F<sub>2</sub> :*

**Tableau 2.1.2 :**

Méthode Post-HF	Energie :
QCISD	-199.1718559
CCSD	-199.1706837
CASSCF(2,2)	-198.7395127
Mp2	-199.1656511
Mp3	-199.1614499
Mp4	-199.1729082

Energie de 2F= -199.0198966.

#### **Discussion des résultats :**

Le traitement de la molécule H<sub>2</sub> par une méthode Post-HF nous donne le résultat le plus proche de l'expérience (une différence de trois chiffres après la virgule) le meilleur résultat est obtenu par la méthode CI(QCISD) et CCSD avec une base qui prend la corrélation en compte (cc-pVQZ). Mais avec un temps machine plus élevé pour une simple molécule comme H<sub>2</sub> (**4 m 15 s**).

Contrairement à la méthode Hartree-Fock le traitement de la molécule F<sub>2</sub> nous permettons d'éviter le paradoxe de l'énergie de liaison négative (+0.1519593 ua).

## Chapitre II : Méthodes Post-Hartree-Fock étude critique

### APPLICATION VII: traitement du Problème RHF par les méthodes Post-HF

Comme nous avons vu dans le chapitre I application II, pour les molécules homo-nucléaires ( $H_2$ ) le problème RHF existe à partir de la distance ( $R=1.7A^0$ ).

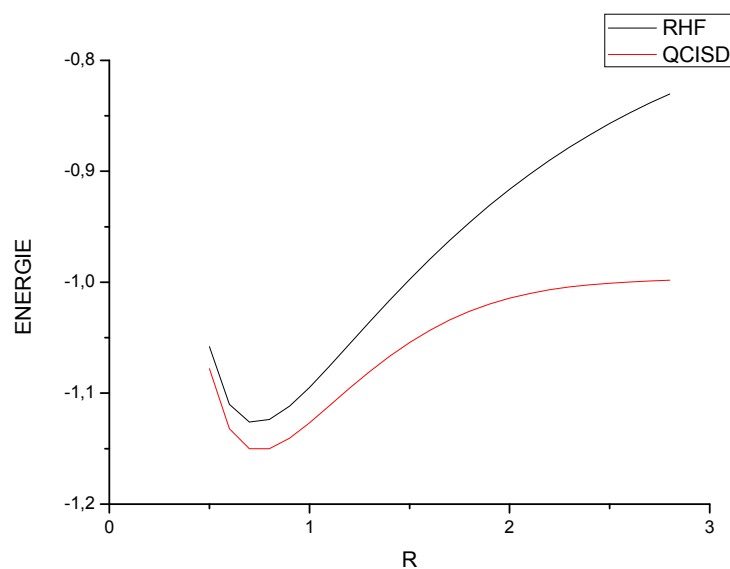
Dans cette application on va traiter la rupture de la liaison chimique par les différentes méthodes Post-HF.

#### Méthode CI(QCISD) :

Tableau 2.2.1 :

Distance	Energie QCISD	Distance	Energie QCISD
0.5000	-1.07786	3.0000	-0.99745
0.6000	-1.13195	3.1000	-0.9972
0.7000	-1.15016	3.2000	-0.99701
0.8000	-1.15003	3.3000	-0.99687
0.9000	-1.14060	3.4000	-0.99677
1.0000	-1.12678	3.5000	-0.99669
1.1000	-1.11127	3.6000	-0.99663
1.2000	-1.09560	3.7000	-0.99659
1.3000	-1.08061	3.8000	-0.99655
1.4000	-1.06678	3.9000	-0.99653
1.5000	-1.05435	4.0000	-0.99651
1.6000	-1.04343	4.1000	-0.99650
1.7000	-1.03404	4.2000	-0.99649
1.8000	-1.02614	4.3000	-0.99648
1.9000	-1.01960	4.4000	-0.99648
2.0000	-1.01431	4.5000	-0.99647
2.1000	-1.01010	4.6000	-0.99647
2.2000	-1.00679	4.7000	-0.99647
2.3000	-1.00424	4.8000	-0.99647
2.4000	-1.00229	4.9000	-0.99647
2.5000	-1.00081	5.0000	-0.99647
2.6000	-0.99970	5.1000	-0.99647
2.7000	-0.99887	5.2000	-0.99647
2.8000	-0.99826	5.3000	-0.99647
2.9000	-0.99780	5.4000	-0.99647

**Courbe 2.1 :**



### Méthode perturbative (MP2,MP3 ,MP4) :

**Tableau 2.2.2 :**

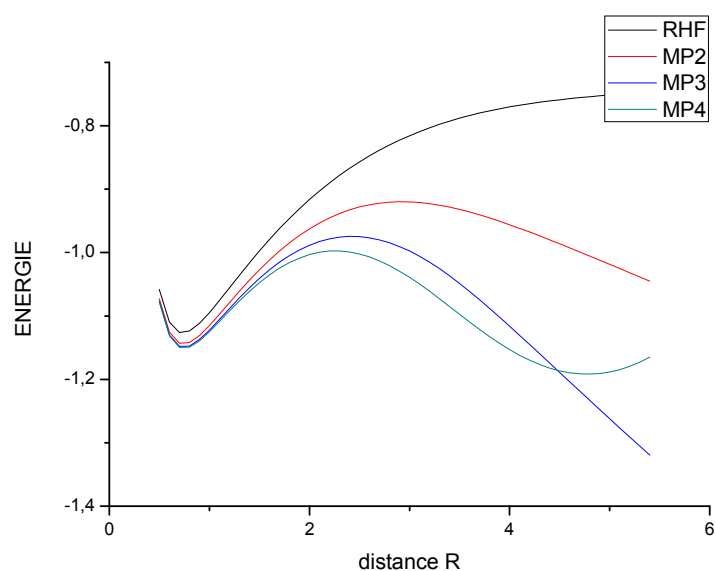
Distance	Energie MP2	Energie MP3	Energie MP4
0.5000	-1.07265	-1.07652	-1.07753
0.6000	-1.12586	-1.13028	-1.13149
0.7000	-1.14307	-1.14804	-1.14950
0.8000	-1.14175	-1.14732	-1.14908
0.9000	-1.13085	-1.13712	-1.13925
1.0000	-1.11521	-1.12229	-1.12488
1.1000	-1.09749	-1.10552	-1.10867
1.2000	-1.07916	-1.08831	-1.09214
1.3000	-1.06106	-1.07150	-1.07614
1.4000	-1.04365	-1.05558	-1.06116
1.5000	-1.02719	-1.04082	-1.04748
1.6000	-1.01182	-1.02739	-1.03529
1.7000	-0.99762	-1.01537	-1.02469
1.8000	-0.98464	-1.00486	-1.01577
1.9000	-0.97290	-0.99587	-1.00857
2.0000	-0.96241	-0.98845	-1.00313
2.1000	-0.95315	-0.98261	-0.99947
2.2000	-0.94510	-0.97833	-0.99757
2.3000	-0.93825	-0.97563	-0.99740
2.4000	-0.93255	-0.97446	-0.99893
2.5000	-0.92796	-0.97480	-1.00210
2.6000	-0.92444	-0.97662	-1.00683
2.7000	-0.92194	-0.97987	-1.01301
2.8000	-0.92041	-0.98448	-1.02054
2.9000	-0.91979	-0.99040	-1.02927



## Chapitre II : Méthodes Post-Hartree-Fock étude critique

3.0000	-0.92004	-0.99756	-1.03906
3.1000	-0.92107	-1.00586	-1.04972
3.2000	-0.92285	-1.01521	-1.06106
3.3000	-0.92529	-1.02552	-1.07290
3.4000	-0.92834	-1.03669	-1.08503
3.5000	-0.93194	-1.04861	-1.09724
3.6000	-0.93602	-1.06118	-1.10933
3.7000	-0.94052	-1.07430	-1.12112
3.8000	-0.94540	-1.08787	-1.13243
3.9000	-0.95059	-1.10180	-1.14308
4.0000	-0.95605	-1.11601	-1.15295
4.1000	-0.96174	-1.13043	-1.16190
4.2000	-0.96762	-1.14499	-1.16982
4.3000	-0.97366	-1.15964	-1.17662
4.4000	-0.97984	-1.17433	-1.18223
4.5000	-0.98611	-1.18903	-1.18660
4.6000	-0.99247	-1.20372	-1.18967
4.7000	-0.99891	-1.21836	-1.19141
4.8000	-1.00540	-1.23296	-1.19181
4.9000	-1.01193	-1.24749	-1.19083
5.0000	-1.01851	-1.26197	-1.18846
5.1000	-1.02511	-1.27639	-1.18470
5.2000	-1.03175	-1.29075	-1.17952
5.3000	-1.03841	-1.30506	-1.17293
5.4000	-1.04510	-1.31934	-1.16490

**Courbe 2.2.1 :**



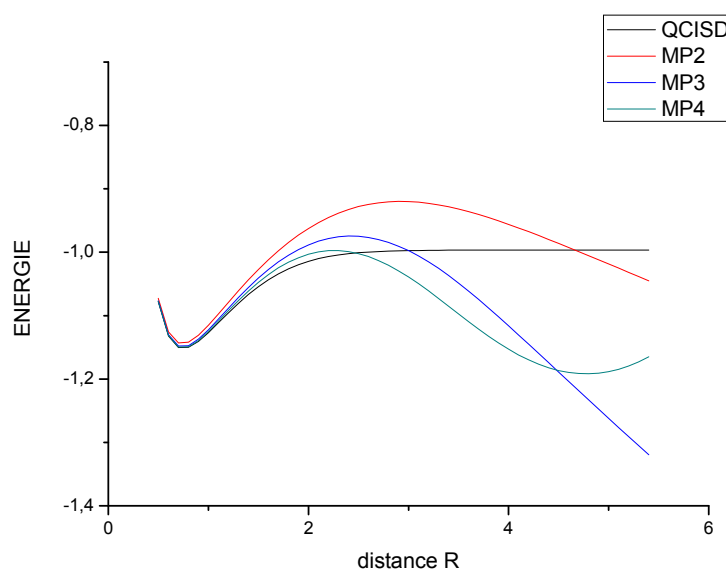
### Discussion des résultats :

Les résultats du traitement de la rupture de liaison  $H_2$  nous montrent que pour les méthodes (QCISD, MP3, MP4) le problème RHF est complètement résolu par contre pour la méthode MP2 l'énergie de la molécule  $H_2$  dépasse la somme d'énergie des deux atomes  $2H$  (la méthode MP2 nous permet de inclure l'énergie de corrélation du 2<sup>em</sup> ordre, mais elle ne permet pas d'éviter le problème RHF).

\* il faut noter que les méthodes perturbatives contiennent une grave erreur la quelle l'énergie de la molécule  $H_2$  tend vers 0 pour des grandes distances.

Cette erreur est créée par le fait que la théorie perturbative n'assure pas que l'énergie obtenue est toujours supérieure ou égale à l'énergie  $E_0$  de l'état fondamentale. La comparaison entre les méthodes Post-HF variationnelles et perturbatives sera présentée dans la courbe 2.2.2.

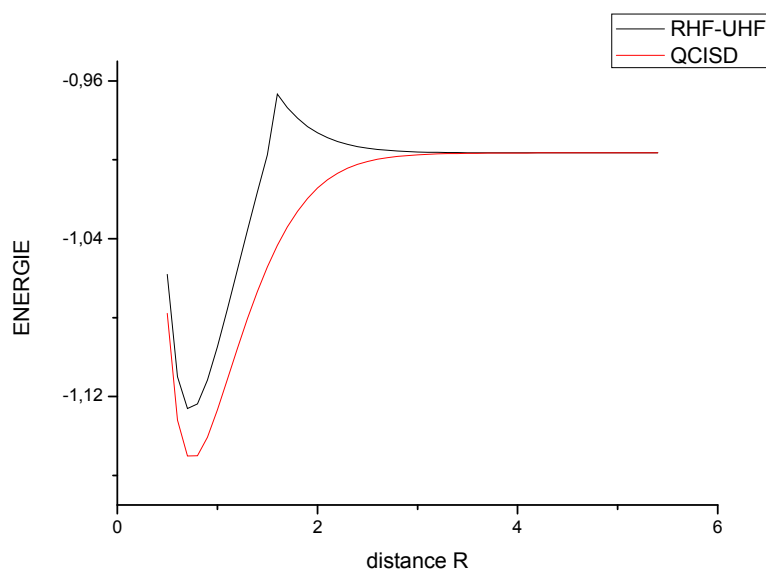
### Courbe 2.2.2 :



### Un mot sur la solution UHF et la méthode QCISD :

La méthode CI(QCISD) nous permet d'éviter le problème RHF pendant la rupture de la liaison  $H-H$ , alors il n'est pas obligatoire de corriger le problème RHF par la solution mixte RHF-UHF. Mais, pour justifier notre correction RHF-UHF la courbe suivante le présente une comparaison de la solution UHF-RHF et la solution QCISD.

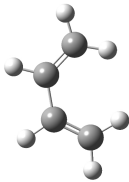
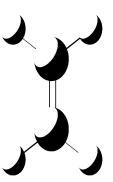
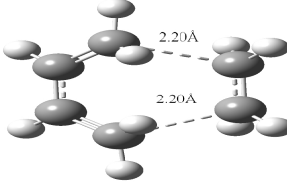
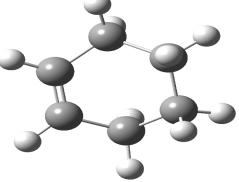
### Courbe 2.3 :



### APPLICATION V III :

#### Traitement de l'état de transition par les méthodes Post- HF :

**Tableau 2.3 :** les géométries optimisées au niveau Post-HF des réactifs, états de transition et de produit ainsi que leurs énergies.

<i>Molécules</i>	<i>Réactif 1</i>	<i>Réactif 2</i>	<i>Etat de transition</i>	<i>Produit</i>
<b>Géométrie optimisée</b>				
$E_{HF}$	<b>-97209.64691</b>	<b>- 48965.6415</b>	<b>-146083.923</b>	<b>-146215.5118</b>
$E_{MP2}$	<b>-97561.75231</b>	<b>- 49148.28456</b>	<b>-146630.1533</b>	<b>-146762.5856</b>

### Discussion des résultats :

Par contre dans la méthode HF ( $E_{HF}$  : **-91.36541** Kcal/mol) pour **-27** Kcal/mol expérimentale. la méthode MP2 nous donnent une énergie d'activation d'ordre de  $E_{MP2} = -72$  kcal/mol, une correction de d'ordre de 21%, nous permettons de constaté l'impact de la corrélation sur la réactivité chimique. Mais malgré ca nous pouvons pas accepter ce résultat qui est toujours sur estimer il faut utiliser des méthodes plus sophistiquer que MP2.

### Conclusion générale

Cette étude réalisée nous permettons de décrire et de comparer entre les différentes méthodes HF et Post-HF pour mieux comprendre les avantages et les inconvénients de chaque méthode.

A la lumière d'une étude approfondit des résultats obtenus par la méthode HF et les différentes méthodes Post-HF, nous avons constaté que les résultats obtenus à partir des méthodes Post-HF, sont meilleures par rapport à celles obtenues par la méthode HF. Les insuffisances de cette dernière méthode peuvent être dues au fait que cette méthode ne tient pas en compte de la corrélation électronique.

Concernant la deuxième partie du travail, nous avons vu l'impact de la corrélation sur la prédiction des résultats expérimentales et sur la réactivité chimique. Et nous avons constaté que les méthodes Post-HF basé sur l'approche variationnelle sont les meilleures mais avec un cout plus élevé, ainsi les méthodes perturbacionnelle nous permettons d'estimer la corrélation électronique, mais ces derniers n'assurent pas que l'énergie obtenue sera toujours supérieure où égale à l'énergie de l'état fondamentale.

Compte tenu de ces résultats, et en perspective, nous penssons à étendre cette étude à la méthode DFT et à d'autres méthodes semi-empiriques.