



MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE «Abbes LAGHROUR» KHENCHELA  
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE



Département Sciences de la Matière

N° de série :.....

## Mémoire de fin d'études

*Pour l'obtention du diplôme de Master II (L.M.D)*

**Spécialité: Physique**

**Option: Physique des matériaux**

# Etude des propriétés moléculaires du protoxyde d'azote( $N_2O$ ) par la méthode (SCF-LCAO) implémentée dans ArgusLab4.0

Réalisé par : - FERHATI Sabah  
- MOUSSA Zahra

Dirigé par: BAAOUAGUE Khaled

Membres de jury :  
-D<sup>r</sup> BOUDJEMAA Kheir-Eddine  
-ZOUIOUECHE Mohamed

Soutenu le: / /2018

2017/2018



## **Remerciements**

*Nous remercions avant tout ALLAH le tout puissant qui nous a offert volonté, patience et santé, pour mener à terme ce présent travail.*

*Nos plus sincères remerciements vont à notre directeur de mémoire, **Monsieur Baaouague Khaled** pour ses conseils et son encadrement ainsi que les longs moments passés à corriger et à discuter ce mémoire, nous souhaitons exprimer nos meilleurs vœux pour lui et toute sa famille.*

*Nous remercions vivement les Profs.*

*- Dr. BOUDJEMAA Kheir-Eddine*

*- ZOUIOUCHE Mohamed*

*D'avoir accepté d'évaluer ce modeste travail*

*Nous tenons également à remercier tout le staff d'enseignement ainsi que le staff administratif de l'université Abbas LAGHROUR et tout nos collègues de la promotion 2017/2018 et spécialement nos amies:*

***-BELKHIRI Somia***

***-BENOTHMANE Naima***

*Pour l'aide, les conseils et l'encouragement*



# Dédicace



*C'est dans l'effort que l'on trouve la satisfaction  
et non dans la réussite.*

*Un plein effort est une pleine victoire.*

*[Gandhi]*

*Extrait des Lettres à l'Âshram*

*A vous...*



**Zahra**



# Dédicace

*J'ai le grand honneur de dédier ce modeste travail :*

*A mes très chères parents pour l'amour, la tendresse, le courage, le soutien qu'ils m'apportés grâce à vous je suis arrivée à devenir ce que je suis*

*A ceux avec les quelles j'ai partagé beaucoup de plaisir et de joie, mes inoubliable*

*\*Frères: Izzeddine, Omar et Walid*

*\*Sœurs: Hakima et Salima*

*A les deux petits : Adem et Israa et leur belle maman : Siham*

*A mon cher oncle : M'hamed et a la mémoire de mon oncle : Issa que la miséricorde de Dieu soit sur lui*

*A mes cousins : Lwardi, Lazhar et Abd Elkarim*

*Ames tantes et cousines*

*A ce qui m'ont en courage et soutenu moralement pendant les moments les plus difficiles "Toi"*

*Son oublier mes amies :Souma ,Billa, Zaho, Mika, Fifi,Fofa,Lella, ,Zahra,Zeta, Ahlem, , Souad ,Zizo,Djas,Hadjer, ,Samia, Chiraz, Akila,Chaima, Randa Mina,, Radja, Lama, Mouna, Ilham,Chaima, Ismahan,Amal,Hafidha,Touta,Ghzala*

*Atout ma promotion 2018 et toutes les étudiants*

*A mes enseignants*

**Sabah**

## LISTE DES ABREVIATIONS

<b>Abréviation</b>	<b>Signification</b>	<b>Traduction</b>
AM1	Austin Model 1	Modèle d'Austin 1
BO	Born-Oppenheimer	Born-Oppenheimer
DFT	Density Functional Theory	Théorie Fonctionnel de la Densité
DM	Molecular Dynamic	Dynamique Moléculaire
EHT	Extended Hückel Theory	Méthode de Hückel Etendue
GTO	Gaussian Type Orbital	Orbitale Type Gaussienne
HF	Hartree-Fock	Hartree-Fock
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital	Plus Haute orbitale moléculaire Occupée
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals	Combinaison linéaire d'orbitales atomiques
LUMO	Lowest unoccupied Molecular Orbital	La plus basse Orbitale Moléculaire Inoccupée
MNDO	Modified Neglect Of Differential Overlap	Négligence modifiée du chevauchement différentiel
MM	Molecular Mechanics	Mécanique Moléculaire
OA	Atomic Orbital	Orbitale Atomique
OM	Molecular Orbital	Molecular Orbital
PES	Potential Energy Surface	Surface d'Energie Potentielle
PM3	Parametric Method 3	Méthode paramétrique 3
QM	Quantum Mechanics	Mécanique quantique
RHF	Restricted Hartree Fock	Hartree Fock restraint
RMN	Nuclear Magnetic Resonance	Résonance Magnétique Nuclaire
SCF	Self Consistent Field	Champ auto cohérent
STO	Slater Type Orbital	Orbitale de Slater
STO-Ng	Mixed Orbitals	Orbitales Mixtes
UHF	Unrestricted Hartree Fock	Configuration Hartree Fock sans contrainte
ZDO	Zero Differential Overlap	Chevauchement différentiel nul
ZINDO	Zerner Intermediate Neglect Of Diatomic Differential Overlap	Négligence intermédiaire de Zerner sur le chevauchement différentiel diatomique

## LISTE DES CONSTANTES ET DES SYMBOLES

Symbole	Définition	Valeur numérique
$\mathcal{H}$	Opérateur Hamiltonien	
$\Psi$	Fonction d'onde (spin-orbitale) totale	
$E$	Énergie du système associée à la fonction d'onde $\Psi$	
$\hbar$	Constante de Planck $h$ divisée par $2\pi$	
$m_e$	Masse de l'électron	$9.1093826 \times 10^{-31} \text{kg}$
$e$	Charge de l'électron	$1.60217733 \times 10^{-19} \text{C}$
$M_A$	Masse du noyau A	
$r_{kA}$	Distance entre l'électron $k$ et le noyau A	
$R_{AB}$	Distance entre les noyaux de l'atome A et de l'atome B dont les charges nucléaires sont respectivement $Z_A$ et $Z_B$	
$P_k$	Quantité de mouvement pour l'électron $k$	
$\nabla_k^2$	Opérateur laplacien du $k^{\text{ième}}$ électron	
$\epsilon_0$	Permittivité du vide	$8.854187817 \times 10^{-12} \text{F.m}$
$Z$	Nombre atomique	
$r_{kl}$	Distance entre l'électron $k$ et l'électron $l$	
$\varphi(R)$	Fonction d'onde nucléaire	
$\psi_R(r)$	Fonction d'onde électronique	
$V(r, R)$	Potentiel dépendant de la position des électrons et des noyaux	
$H_e(r; R)$	Hamiltonien électronique	
$(R)$	Valeur propre	
$U(r_k)$	Energie potentielle d'interaction	
$\varphi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi)$	Fonction d'onde spatiale	

$R_{nl}(r)$	Partie radiale	
$Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$	Harmonique sphérique	
$m_s$	Nombre magnétique de spin	+1/2 ou -1/2
$\phi(x)$	Spin-orbitale	
$\alpha(\omega)$ $\beta(\omega)$	Fonctions de spin	
$\omega_K(r_1)$	Orbitale spatiale	
$\delta_{il}$	Symbole de Kronecker	
$J_{kl}$	Intégrales de Coulomb	
$K_{kl}$	Intégrale d'échange	
$\varepsilon_{kl}$	Multiplicateur de Lagrange	
$x_k$	Coordonnées spatiales de spin du $k^{\text{ième}}$ électron.	
$\Phi_i(x_k)$	$i^{\text{ème}}$ Spin orbitale mono électronique occupé par le $k^{\text{ième}}$ électron	
F(1)	Opérateur monoélectronique de Fock	
$C_{\mu i}$	Coefficient d'expansion	
N	Constante de normalisation	
$\zeta$	Constante liée à la charge effective du noyau	
$n$	Nombre quantique principal	
$l$	Nombres quantique azimutal	
$m_l$	Nombre quantique magnétique	
$\Phi_c$	Fonction contractée	
$\Phi_p$	Fonction primitive,	
$c_a$	Coefficients de contraction	
$M$	Nombre de gaussiennes	

$\mu$	Moment dipolaire	
$\nu$	Indice d'une orbitale	
$S_{\mu\nu}$	Élément de la matrice de recouvrement des orbitales atomiques	
$P_{AB}^{OV}$	Population de recouvrement	
$q_A$	Charge de l'atome A	
$a_0$	Rayon de Bohr	0.529177Å

## LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
Figure(I.1)	Relation entre l'expérience la théorie et la simulation	2
Figure(II.1)	Expression de la fonction d'onde $\psi$ de n électrons dans l'approximation CLOA (N est un coefficient de normalisation, $u_1(1) \equiv \phi_1(x_1)$ )	25
Figure(II.2)	Différentes interactions dans la molécule H <sub>2</sub>	25
Figure (II.3)	Configurations électroniques possibles de H <sub>2</sub>	27
Figure (II.4)	Comparaison de la fonction de Slater par STO-1G, STO-2G et STO-3G	30
Figure(II.5)	Processus auto-cohérent	31
Figure (III.1)	Interface graphique du code ArgusLab 4.01	36
Figure(III.2)	La barre d'outils	36
Figure (III.3)	Boîte de dialogue pour les calculs de l'énergie du point singulier	39
Figure (III.4)	Orientation du moment dipolaire $\vec{\mu}$ dans une molécule linéaire	41
Figure (III.5)	Moment dipolaire résultant dans le cas d'une molécule de CO <sub>2</sub>	41
Figure (III.6)	Boîte de dialogue pour la création des surfaces dans AegusLab4.0	44
Figure (III.7)	Formule chimique de la molécule de N <sub>2</sub> O créée par ArgusLab4.0	47
Figure(III.8)	Forme de résonance et géométrie de la molécule de N <sub>2</sub> O	47
Figure (III.9)	Représentation schématique des différentes méthodes HF pour un système de N électrons	48
Figure (IV.1)	Identification des liaisons de la molécule N <sub>2</sub> O	53
Figure (IV.2)	Carte de la densité électronique pour la molécule N <sub>2</sub> O	54
Figure(IV.3)	Carte de la densité électronique de la molécule N <sub>2</sub> O pour une valeur de contour de 0.05000	54
Figure(IV.4)	Boîte de dialogue de la densité électronique, le potentiel électrostatique et les orbitales moléculaires. HOMO et LUMO sont indiqués.	55
Figure (IV.5)	Niveau HUMO $\equiv$ MO: 8 de la molécule N <sub>2</sub> O	55

Figure (IV.6)	Niveau HUMO pour contour 0.100000	56
Figure (IV.7)	Niveau LUMO $\equiv$ MO: 9 de la molécule N <sub>2</sub> O	56
Figure (IV.8)	Niveau LUMO pour contour 0.100000	57
Figure (IV.9)	Les orbitales dans la molécules N <sub>2</sub> O	58
Figure(IV.10)	Surface du potentiel électrostatique pour valeur de contour de 0.050000	58
Figure(IV.11)	Surface du potentiel électrostatique pour valeur de contour de 0.050000	59
Figure(IV.12)	Surface du potentiel électrostatique pour valeur de contour de 0.050000	59
Figure(IV.13)	Surface du potentiel électrostatique pour valeur de contour de 0.050000	60

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
Tableau(III.1)	Les unités utilisées dans <b>ArgusLab</b>	44
Tableau(III.2)	Propriétés physique du gaz protoxyde d'azote	46
Tableau (III.3)	Présentation des atomes N et O	47
Tableau(III.4)	Caractéristiques de la molécule N <sub>2</sub> O	48
Tableau (IV.1)	Résultat de l'énergie totale de la molécule protoxyde d'azote (N <sub>2</sub> O)	49
Tableau (IV.2)	Résultat de la distance inter-atomique de la molécule protoxyde d'azote(N <sub>2</sub> O)	50
Tableau(IV.3)	Résultat du moment dipolaire dans de la molécule protoxyde d'azote (N <sub>2</sub> O)	50
Tableau (IV.4)	Résultat de la charge de Mulliken de la molécule protoxyde d'azote (N <sub>2</sub> O)	51
Tableau (IV.5)	Résultat charge ZDO de la molécule protoxyde d'azote(N <sub>2</sub> O)	52
Tableau (IV.6)	Résultat de l'ordre de liaison de Wiberg de la molécule protoxyde d'azote (N <sub>2</sub> O)	52

## TABLE DES MATIÈRES

Liste des abréviations.....	i
Liste des constantes et des symboles.....	ii
Liste des figures.....	v
Liste des tableaux .....	vii
Table des matières.....	viii
Introduction Générale.....	xi

### PARIE THEORIQUE

#### Chapitre I : La simulation numérique (aperçu général)

I.1. Pourquoi la simulation?.....	01
I.1.1.Les avantages de la simulation.....	03
I.1.2.Les limites de la simulation.....	03
I.2.Méthodes de simulation.....	03
I.2.1.Méthodes quantique.....	03
I.2.1.1. Méthodes ab-initio .....	04
I.2.1.1.1.Méthode de Hartree Fock.....	04
I.2.1.1.2.Méthode post Hartree-Fock.....	05
I.2.1.1.3.La méthode de Hartree-Fock-Roothaan.....	05
I.2.1.2.La méthode de DFT.....	05
I.2.1.3.Les méthodes empiriques (Huckel Method) .....	06
I.2.1.4.Les méthodes semi- empiriques ou de Huckel étendue (EHM) .....	06
I.2.2.La mécanique moléculaire (MM) .....	07
I.2.3.Dynamique moléculaire (DM) .....	07

#### Chapitre II: la méthode Hartree-Fock

II.1.Equation de Schrödinger.....	09
II.2.Approximation de Born-Oppenheimer.....	11
II.3. L'Hamiltonien pour un atome à plusieurs électrons.....	13
II.4. Approximation de champ centrale.....	14
II.4.1.Méthode non perturbative.....	14
II.4.2.Principe de l'approximation.....	14
II.5.Spin-orbitale.....	16

II.6.Le déterminant de Slater.....	17
II.7.Le Principe variationnel.....	19
II.8. Principe de la méthode Hartree-Fock.....	20
II.9.La méthode HF pour le cas des molécules (les équations Roothaan-Hall) .....	23
II.9.1.La méthode LCAO (CLOA).....	23
II.9.2.Exemple molécule bi atomique (H <sub>2</sub> ) .....	25
II.9.2.1.Le formalisme LCAO MO de H <sub>2</sub> .....	25
II.9.2.2:calcul de l'energie électronique.....	26
II.9.3.Les bases d'orbitales atomiques.....	28
II.10.La méthode du champ auto cohérent (SCF) .....	30
II.11.Au-delà de l'approximation HF (Notation de la corrélation électronique) .....	32

## PARTIE PRATIQUE

### Chapitre III: Présentation du code et de la molécule

Introduction.....	34
III.1. Présentation du code ArgusLab 4.0.....	34
III.1.1.Interface graphique du code ArgusLab 4.0.....	35
III.1.2 La barre d'outils.....	36
III.2. Contrôles par la boîte de dialogue.....	37
III.2.1. Hamiltonien.....	37
III.2.2.Hartree-Fock SCF.....	39
III.2.3: Calculs des propriétés.....	39
III.2.4.Fichiers de sortie.....	44
III.2.5.Unités utilisées dans ArgusLab4.0.....	44
III.3:Application à la molécule de protoxyde d'azote(N <sub>2</sub> O) .....	45
III.3.1:Un peu d'histoire.....	45
III.3.2. Présentation du gaz protoxyde d'azote .....	45
III.3.3.Conditionnement (N <sub>2</sub> O) .....	46
III.3.4.Conditionnement (N <sub>2</sub> O+O <sub>2</sub> ) .....	46
III.3.5 Présentation de la molécule N <sub>2</sub> O.....	46
III.3.5.1.Caractéristiques des atomes N et O.....	47
III.3.5.2.Caractéristiques et propriétés de la molécule N <sub>2</sub> O.....	48
III.3.6.Les basis sets pour la molécule.N <sub>2</sub> O .....	48

## Chapitre IV: Résultats et discussions

IV.1.Energie totale.....	49
IV.2.Distance inter-atomique N-N-O.....	49
IV.3.Moments dipolaires .....	50
IV.4.Charges de Mulliken.....	51
IV.5.Charges ZDO.....	52
IV.6.Ordre de liaison de Wiberg (multiplicité) .....	52
IV.7.Optimisation de la géométrie.....	53
IV.7.1.Carte de la densité électronique.....	53
IV.7.2.Les niveaux LUMO et HOMO.....	55
IV.7.3.Surface du potentiel électrostatique (ESP) .....	58
Conclusion générale et perspectives.....	xii
Annexe A.....	xiii
Annexes B.....	xv
Référence.....	xxiv
Résumé.....	xxviii

## **Introduction générale :**

Les avancées méthodologiques de la physique théorique alliées à l'augmentation des ressources informatiques et des méthodes de calculs permettent aujourd'hui à la modélisation moléculaire de traiter de nombreux types de problèmes: La structure électronique de l'atome, des molécules et des solides, l'évaluation et prédiction de leurs propriétés spectroscopiques et magnétiques, la simulation de systèmes périodiques et des nanoparticules, ou encore la structuration de molécules d'intérêts biologiques, sont des exemples de sujets désormais traitables théoriquement. Chaque échelle et chaque type de problème disposent de techniques adaptées à leur modélisation

Le problème abordé au cours de ce travail est une simulation qui se base sur des formalismes théoriques implémentés dans le code ArgusLab4.0 pour étudier les propriétés d'une molécule qui a des effets très dangereux dans la vie courantes (participation à la pollution atmosphérique, provocation de l'effet de serre ...etc.) et une grande importance dans le domaine médicale.

Notre mémoire est subdivisé en deux parties principales, l'une théorique où une recherche bibliographique bien précise au possible a été menée. La deuxième est la partie pratique.

Dans le premier chapitre nous avons jugé utile de commencer ce travail par une vue générale sur la simulation numérique des propriétés moléculaires avec les différentes méthodes utilisées.

Le deuxième chapitre est consacré à la méthode Hartree-Fock en détaillant au possible les différentes approximations sur lesquelles elle se base et les différents passages entre les équations pour enfin aboutir aux équations de Hartree-Fock en passant par les équations de Roothaan-hall et la méthode Self Consistent Field-Linear Combination of Atomic Orbitals connue brièvement en SCF-LCAO.

Le troisième chapitre est une présentation du code ArgusLab4.0 avec les propriétés dont est capable de simuler,

Le dernier chapitre est concernant les résultats obtenus avec une brève discussion.

En fin une conclusion générale avec perspectives couronne le travail

### I.1. Pourquoi la simulation?

Le nombre d'études théoriques a fortement augmenté avec le développement des outils informatiques dans les 20 dernières années: des procédures de calculs numériques ainsi que des ordinateurs toujours plus puissants ont été mis au point, rendant ainsi possible l'étude de systèmes de plus en plus compliqués, et permettant l'utilisation de techniques de calculs et de niveaux de théorie de plus en plus poussés [1]. Ce qui a poussé la simulation numérique des molécules même géants ainsi que les solides à des niveaux de plus en plus sophistiqué.

La modélisation et la simulation sont deux termes, souvent confondus même par les spécialistes du domaine bien qu'elles recouvrent des réalités bien différentes même si elles sont liées d'une certaine manière.

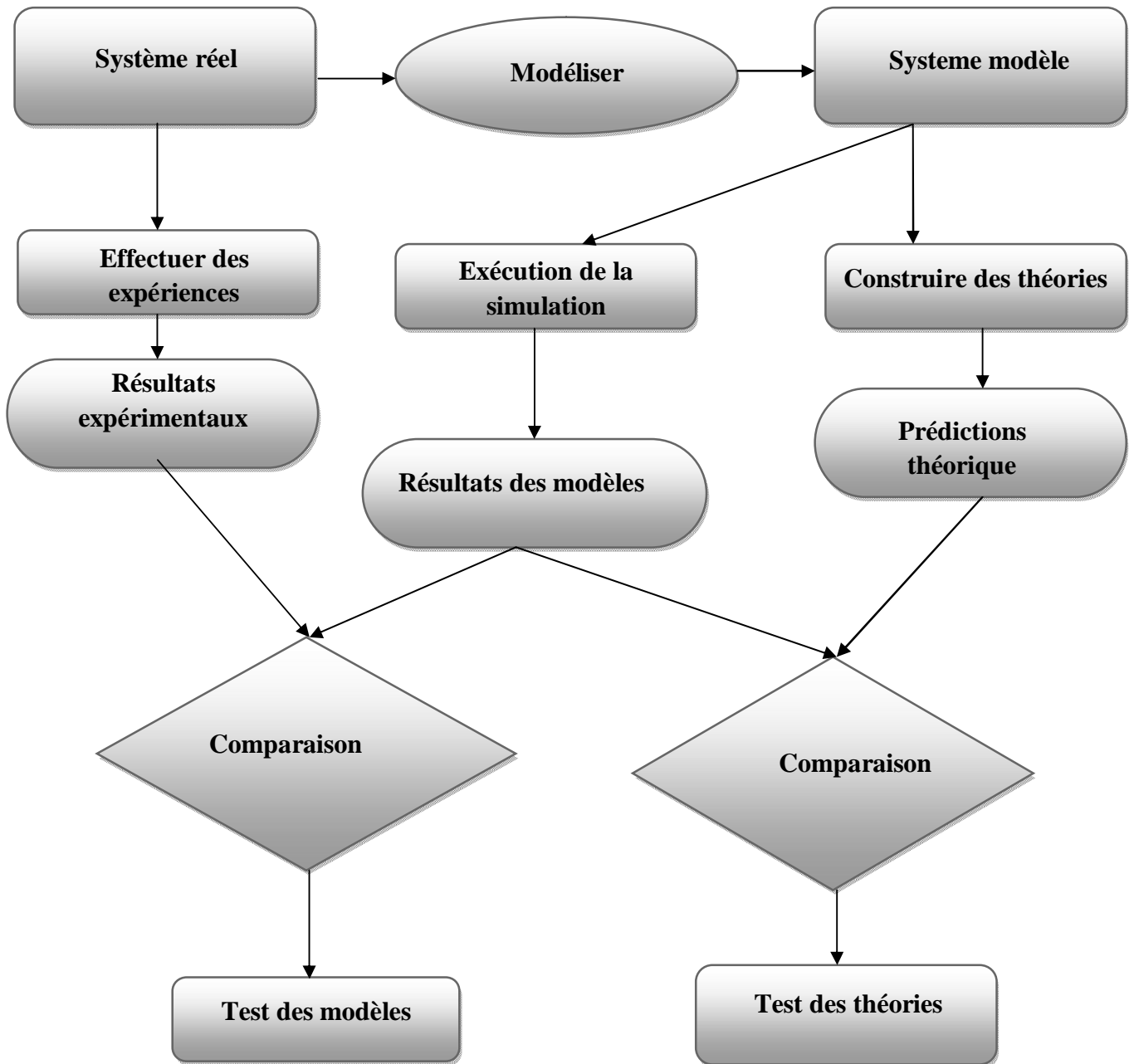
La modélisation consiste à mettre sous une forme analytique simple (dans la mesure du possible) un phénomène physique ou un ensemble de phénomènes physiques en utilisant des lois physiques. La représentation mathématique étant issue d'une théorie physique rigoureuse on parle de modèle car il possède un sens physique réel (par exemple les lois de Newton pour la gravitation, les équations de Maxwell de l'électromagnétisme, l'équation de Schrödinger pour la structure électronique de la matière, etc.)

Lorsque la représentation mathématique est issue de l'observation ou de l'expérience, la formulation mathématique est le plus souvent empirique et n'a pas toujours une signification physique rigoureuse. C'est le cas par exemple des lois de comportement utilisées en mécanique. On parle alors de simulation. [2].

La simulation est un outil précieux pour la prédiction des différentes propriétés des systèmes physiques qu'il soit des molécules ou des solides à savoir électroniques, mécaniques, thermiques optiques, magnétique...qui n'ont encore été prospectées ou difficilement accessibles expérimentalement (haute pression, très basse températures, haute toxicité des produits, expériences trop chères ou trop longues), ou bien elle est un intermédiaire entre théorie et expérience [3] : sur la figure(I.1) est présenté le schéma global de la simulation. Parmi les utilisations de la simulation on note ces deux utilisations principales:

- Tester la validité du modèle d'un système réel en comparant les mesures expérimentales avec les prédictions numériques.

- Tester la validité d'une Théorie sur laquelle est basée le même modèle que celui qui sert à la simulation [4].



**Figure (I.1):**Relation entre l'expérience, la théorie et la simulation [4]

**I.1.1. Les avantages de la simulation :**

- La simulation est non destructrice et peu coûteuse ;
- Le système considéré n'a pas besoin d'exister;
- La simulation est facile à répéter;
- L'évolution dans la simulation peut être plus rapide que la réalité;
- La simulation permet de considérer des modèles très complexes impossibles à traiter analytiquement.

**I.1.1. Les limites de la simulation :**

- Le coût (en temps et en argent) de modélisation et de programmation s'avère parfois important
- Le temps d'exécution peut devenir excessif
- La simulation ne fournit que des estimations
- L'analyse statistique des résultats ne peut pas toujours être simple [5]

**I.2. Méthodes de simulation:**

Les méthodes de la simulation moléculaire peuvent être rangées en trois catégories:

- Les méthodes quantiques
- Les méthodes de la mécanique moléculaire.
- Les méthodes de la dynamique moléculaire [6]

**I.2.1. Méthodes quantiques:**

Les méthodes quantiques permettent le calcul de la structure électronique de systèmes physiques tels que les atomes, les molécules neutres, les espèces radicalaires, les ions, les clusters d'atomes, les surfaces de solides, etc. Des algorithmes de calculs très précis sont utilisés pour minimiser l'énergie totale en fonction des paramètres structuraux et pour prédire la structure la plus stable des composés étudiés. Les fonctions d'onde ainsi obtenues permettent de calculer des propriétés électriques et magnétiques, de même qu'elles conduisent à l'obtention d'indices de réactivité et d'autres caractéristiques encore. Ces méthodes permettent donc aussi bien l'interprétation de résultats expérimentaux, que la prédiction de propriétés pour lesquelles aucune expérience n'a pu encore fournir d'informations.

Les méthodes quantiques consistent en l'utilisation des méthodes basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps. En résolvant l'équation aux valeurs propres et vecteurs propres  $H\psi = E\psi$ , où H est l'hamiltonien non relativiste, E

l'énergie totale et  $\psi$  la fonction d'onde du système, il sera alors possible de déterminer toutes les informations du système étudié.

Il n'est cependant pas possible de résoudre rigoureusement une telle équation, mis à part pour des systèmes mono-électroniques, et des approximations ont donc dû être développées afin de pouvoir résoudre cette équation de façon approchée. [7]

### **I.2.1.1.Méthodes *ab-initio*:**

Le terme *ab-initio* vient du grec « à partir du commencement. » Il désigne en fait une classe de méthodes calculatoires qui sont dérivées directement de la théorie sans recours à des données expérimentales. [8]

Les calculs rigoureux *ab-initio* qui ne partent que des constantes physiques fondamentales sont requis à l'heure actuelle en vue de trois objectifs principaux: primo, c'est la possibilité de savoir à quel point la théorie décrit elle fidèlement les faits expérimentaux bien établis; secundo, c'est le calcul des propriétés de systèmes moléculaires ou de certains effets qu'il est difficile ou impossible de déterminer par voie expérimentale (les états transitoires de réaction), tertio, c'est l'argumentation et le développement de diverses techniques semi-empiriques de calcul (voire plus)[ 9]

Les principales méthodes de calcul *ab-initio* actuelles sont:

#### **I.2.1.1.1.La méthode Hartree-Fock:**

En 1927 Une première approche a été développée par Douglas Hartree. Il proposa une méthode permettant de calculer les fonctions d'onde et les énergies approchées d'ions et d'atomes. La méthode de champ auto-cohérent (self consistent Field) était née. Par la suite, John Slater rendit la méthode Hartree directement applicable en proposant la décomposition de la fonction d'onde en produit de fonctions mono-électroniques.

En 1930, John Slater et Vladimir Fock introduisent le principe d'anti-symétrie de la fonction d'onde (développé par Wolfgang Pauli) dans la méthode Hartree.

Le principe d'exclusion de Pauli est respecté en utilisant un déterminant de Slater dans le calcul auto-cohérent, la méthode Hartree-Fock était née, mais elle n'est devenue réellement utilisée qu'à partir des années cinquante, avec l'invention de l'ordinateur la méthode HF sera l'objet du chapitre prochain avec amples détails

### I.2.1.1.2.La méthode post Hartree-Fock:

Malheureusement, l'approximation Hartree-Fock est insuffisante pour permettre un calcul précis des propriétés chimiques. La création de liaisons entre atomes afin de former des molécules est due à la mise en commun des électrons les plus externes des atomes. Ces électrons faiblement liés au noyau sont appelés électrons de valence. La description des liaisons inter-atomiques ne peut se faire correctement qu'en prenant en compte l'interaction simultanée entre ces électrons. Ce phénomène est appelé corrélation électronique. La méthode Hartree-Fock, qui est une méthode de champ moyen on considère qu'un électron ne subit que l'influence moyenne des autres électrons ne permet pas de traiter cette corrélation. Il a donc fallu aller au-delà de l'approximation Hartree-Fock. Toutes les méthodes ab initio (établies à partir des principes fondamentaux de la mécanique quantique)

Prenant en compte la corrélation électronique sont appelées méthodes post Hartree-Fock. [10]

### I.2.1.1.3.La méthode de Hartree-Fock-Roothaan:

Les expressions analytiques des Orbitales Moléculaires (OM)  $\phi$  n'ont pas été définies dans le cadre de la méthode de Hartree-Fock. C'est Roothaan qui utilisa la technique OM-CLOA pour construire les OM. Cette méthode consiste à exprimer l'orbitale moléculaire par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques. [11]

### I.2.1.2.La méthode DFT:

Il est très claire que la méthode de Hartree Fock est importante pour la prédiction des propriétés moléculaires comme la géométrie, mais elle est incapable pour d'autres surtout le phénomène de corrélation électronique. [12]

Les méthodes de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory) utilise une approche conceptionnelle différente de la méthode Hartree Fock, qui décrit les interactions qu'exercent sur un électron tous les noyaux et les autres électrons du système .la DFT considère le système d'électron dans son ensemble. L'énergie de l'état fondamental est une fonction unique de la densité électronique qui est elle-même fonction de coordonnées cartésiennes (théorème de Hohenberg-kohn) d'où l'appellation de fonctionnelle de la densité. Une fonction d'onde, pour un système à N électron, contient 3N coordonnées cartésiennes, la densité électronique est le carre de la fonction d'onde, mais ne dépend que de trois coordonnées indépendamment du nombre d'électron. Le problème est alors de trouver la

fonctionnelle qui relie la densité à l'énergie. Le formalisme de Kohn–Sham permet de diviser l'énergie en trois termes : énergie cinétique, énergie coulombienne, énergie d'échange–corrélation. [13]

### I.2.1.3. Les méthodes empiriques (Huckel Method):

Toutes les méthodes de calculs présentées jusqu'à présent rendent compte de l'environnement électronique des noyaux en supposant ces derniers fixes. Si un atome bouge, les électrons s'équilibrent aussitôt autour du noyau. L'environnement électronique a été modifié, les calculs *ab-initio* ou semi-empiriques doivent être relancés.

Considérons à présent le cas où la surface d'énergie potentielle associée à un atome au sein d'une molécule varie peu lorsque l'atome est transféré au sein d'une autre molécule. L'atome perçoit, au sein des deux molécules, des environnements électroniques comparables, il est de ce fait envisageable d'effectuer le calcul de la Surface d'Energie Potentielle (SEP) d'un atome une seule fois, puis d'effectuer des transferts. En ce sens, le noyau considéré perçoit un effet électronique moyen qui peut être transférable d'une molécule à une autre. C'est le principe des méthodes empiriques que sont : la mécanique et la dynamique moléculaire. Ces méthodes se basent en fait sur l'utilisation d'un champ de forces qui représente l'environnement électronique moyen de chaque type d'atome du système. [13]

### I.2.1.4. Les méthodes semi- empiriques ou de Huckel Etendue (EHM):

Les méthodes *ab initio* désignent les calculs qui dérivent des principes théoriques sans prendre en considération les données expérimentales. Les calculs *ab initio* au niveau Hartree-Fock, et surtout post Hartree-Fock, sont très demandeurs en temps de calcul. Ce temps augmente rapidement avec le nombre d'atomes. En réponse à ce problème les méthodes semi-empiriques ont été développées. Ces dernières réduisent de manière importante le nombre des intégrales à calculer tout en utilisant, en compensation, des données tirées de l'expérience.

Ces méthodes reposent sur les approximations suivantes:

- Les électrons de cœur sont gelés et seuls les électrons de valence sont traités.
- Les intégrales calculées sont déterminées à partir de valeurs expérimentales (spectrales, fit des calculs plus précises, des résultats expérimentaux), par exemple Pople a proposé que l'élément

diagonal de la partie monoélectronique de l'hamiltonien soit la demi –somme potentiel d'ionisation et de l'affinité électronique.

- négliger la plupart des intégrales de répulsion électronique [14]

### **I.2.2.La mécanique moléculaire (MM):**

La mécanique moléculaire est une méthode de calcul qui se base sur la mécanique classiques.

Les méthodes *ab-initio* sont limitées par la taille des system moléculaire .les calculs semi-empiriques sont utilisé dans ce cas, mais si la taille est aussi grande la mécanique quantique est non applicable au moins actuellement, la mécanique moléculaire est utilisée dans ce cas.

L'expression de l'énergie dans la mécanique moléculaire est très simple, les constantes de cette équation sont déterminées apartir de la spectroscopie ou les calculs *ab-initio*, l'ensemble de ces équations avec leurs constantes s'appelle le champ de force, la théorie de cette méthode est le transfert des paramètres, autrement dit l'énergie associé au mouvement d'une molécule est la même pour les autre molécules, donc cette théorie facilite le calcul pour les grands systèmes moléculaires. [15]

### **I.2.3.Dynamique moléculaire (DM):**

Les simulations de dynamique moléculaire sont apparues avec l'arrivée des premiers ordinateurs .Elle consistent à utiliser les équations du mouvement pour déduire les trajectoires des particules étudiées dans l'espace des phases. On part du principe qu'un corps se déplace en ligne droite à moins qu'une force agisse dessus. La force est égale à la masse multipliée par l'accélération .la dynamique moléculaire consiste à choisir une configuration initiale stable que l'on laisse évoluer librement en espérant que sa trajectoire parcourra les états d'équilibre successifs du système.

- En dynamique moléculaire classique, la dynamique des atomes est décrite par les équations de Newton de la mécanique classique, les interactions interatomiques sont décrites par des potentiels-modèle classiques;
- En dynamique moléculaire *ab initio*, les forces sur les atomes (surface d'énergie potentielle) sont obtenues par un calcul de la structure électronique pour chaque configuration atomique en utilisant une description quantique de l'interaction interatomique [16]

### II.1. Equation de Schrödinger:

Le premier postulat de la mécanique quantique stipule que l'état et toutes les propriétés observables d'un système quantique atome, molécule, ensembles de molécules, macromolécules ou solides sont en principe déterminés par sa fonction d'onde  $\Psi$  qui peut être obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger généralisée :

$$H\Psi(R, r, t) = i \frac{\partial \Psi(R, r, t)}{\partial t} \quad (\text{II.1.1})$$

Dans laquelle

$H$  : Représente l'opérateur Hamiltonien total du système à plusieurs corps

$\Psi(R, r, t)$ : Représente la fonction d'onde avec toutes les coordonnées ( $R$ : nucléaire,  $r$ : électroniques,  $t$ : temps),

L'équation (II.1.1) est séparable en deux équations, une pour le temps et une pour l'espace

$$\Psi(R, r, t) = \psi(R, r)\phi(t) \quad (\text{II.1.2})$$

Pour un système non relativiste, indépendant du temps, l'équation de Schrödinger est :

$$H\psi(R, r) = E\psi(R, r) \quad (\text{II.1.3})$$

Où  $E$ : représente l'énergie totale du système.

L'opérateur Hamiltonien non relativiste indépendant du temps,  $H$  associée à un système à plusieurs corps constitué de  $M$  noyaux et  $N$  électrons est donné par:

$$H = \sum_{k=1}^N \frac{p_k^2}{2m_e} - \sum_{k=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A}{r_{kA}} + \sum_{k=1}^N \sum_{l>k}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r_{kl}} + \sum_{A=1}^M \frac{p_A^2}{2 \cdot M_A} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>1}^M \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A \cdot Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{II.1.4})$$

Tel que :

Energie cinétique des électrons

$$\sum_{k=1}^N \frac{p_k^2}{2m_e}$$

Energie cinétique des noyaux

$$\sum_{A=1}^M \frac{P_A^2}{2 \cdot M_A}$$

Energie potentielle des électrons dans le champ des noyaux

$$\sum_{k=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A}{r_{kA}}$$

Energie de répulsion électrostatique entre les électrons

$$\sum_{k=1}^N \sum_{l>k}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_{kl}}$$

Energie de répulsion électrostatique entre les noyaux [1]

$$\sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A \cdot Z_B}{R_{AB}}$$

On utilisera par la suite les notations en unité atomiques

$m_e = 1$ ,  $e = 1$  et  $4\pi\epsilon_0 = 1$ . On assumera d'autre part que le système étudié est à couches fermées.

Grâce à l'utilisation des unités atomiques, l'Hamiltonien (II.1.4) se simplifie sous la forme :

(II.1.5)

$$H = \sum_{k=1}^N \frac{1}{2} p_k^2 - \sum_{k=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{kA}} + \sum_{k=1}^N \sum_{l>k}^N \frac{1}{r_{kl}} + \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} P_A^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A \cdot Z_B}{R_{AB}}$$

La résolution de l'équation de Schrödinger (II.1.3) avec l'Hamiltonien (II.1.5) donne les valeurs propres de l'énergie et les états propres correspondants, ainsi toutes les informations que l'on cherche sur notre système. Cependant, ce Hamiltonien est trop compliqué ce qui fait la résolution analytique de l'équation (II.1.3) avec celui-ci est presque irréalisable sauf dans des cas plus simples tels que ceux des atomes hydrogénoïdes ou les molécules  $H_2^+$

L'objectif ultime de la plupart des approches de la physique quantique est de simplifier et approximer la résolution analytique de l'équation de Schrödinger non relativiste indépendante du temps. Pratiquement, pour les systèmes multi-corps cette tâche se fera en deux niveaux principaux:

- Premier niveau: L'approximation adoptée de façon générale afin d'approcher la résolution du problème multi-corps est celle de Born-Oppenheimer. Cette dernière constitue le point de départ de toutes les approches de la physique quantique ; elle permet de ramener le problème multi-corps de  $(M+N)$  à un problème de  $N$  électrons''.
- Le deuxième niveau: l'approximation consiste à employer des approximations pour résoudre l'équation de Schrödinger électronique résultante de l'approximation de Born-Oppenheimer, on parle souvent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ou de l'approximation de Hartree-Fock [2]

## II.2.Approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation proposée par Born et Oppenheimer en 1927, visant à simplifier l'équation de Schrödinger (II.1.3), consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux atomiques s'appuyant sur la différence importante entre la masse de l'électron et celle du noyau .Puisque les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons, ils se déplacent plus lentement, et par conséquent, le nuage électronique s'adapte instantanément à la géométrie moléculaire, i.e., les états stationnaires électroniques ont le temps de s'établir avant que les noyaux n'aient bougé suffisamment pour changer appréciablement l'environnement moléculaire. De ce fait, pour une bonne approximation, on peut considérer que les électrons dans une molécule se déplacent dans le champ de noyaux fixes. Avec cette approximation, si l'on considère que les noyaux sont fixes, le terme énergie cinétique des noyaux peut être négligé (nulle), et celui décrivant l'interaction électrostatique entre les noyaux devient une constante évaluée simplement pour une géométrie donnée (constante) et donc n'intervient que dans le calcul de l'énergie totale du système, mais pas dans le calcul des fonctions d'ondes électroniques. En outre, le terme décrivant le potentiel d'interaction électrons-noyaux peut être assimilé à un potentiel externe indépendant des positions nucléaires

L'Hamiltonien résultant de cette approximation n'est constitué alors que par des contributions de type électroniques: monoélectronique (énergie cinétique des électrons et énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux), bioélectronique (énergie de

répulsion électrostatique entre les électrons), et par conséquent il se nomme l'Hamiltonien électronique [3].

$$H_e = \sum_{k=1}^N \frac{1}{2} p_k^2 - \sum_{k=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{kA}} + \sum_{k=1}^N \sum_{l>k}^N \frac{1}{r_{kl}} \quad (\text{II.2.1})$$

La solution de l'équation de Schrödinger avec ce Hamiltonien,

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II.2.2})$$

N'est que la fonction d'onde électronique décrivant le mouvement des électrons dans le champ des noyaux,

$$\psi_e = \psi_e(R, r) \quad (\text{II.2.3})$$

Cette dernière  $\psi_e$ , dépend explicitement des coordonnées électroniques ( $3N$  coordonnées spatiale plus  $N$  coordonnées de Spin) et ne dépend que paramétriquement des coordonnées nucléaires. Nous désignons ici par la dépendance paramétrique que, pour des arrangements nucléaires différents,  $\psi_e$  est une fonction différente des coordonnées électroniques. Les coordonnées nucléaires n'apparaissent pas explicitement dans  $\psi_e$  et ainsi c'est le cas de l'énergie électronique,

$$E_e = E_e(R)$$

L'énergie électronique rassemble les contributions des énergies cinétiques et les énergies potentielles dues aux interactions inter-électrons, et celles dues à l'interaction électrons-noyaux. L'énergie totale du système pour les noyaux fixe doit également inclure l'énergie de répulsion nucléaire constante.

$$E_{tot} = E_e + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A \cdot Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{II.2.4})$$

Grâce à cette première approximation, le traitement du problème multi-corps (N+M) de départ est réduit à celui de N électrons, malheureusement, ce dernier reste encore difficile à étudier.

La fonction d'onde électronique totale dépend des coordonnées de tous les électrons constituant le système et ne peut pas être décomposée en contributions de particules isolées, car les électrons interagissent fortement les uns avec les autres et leurs déplacements sont ainsi corrélés. La difficulté réside toujours dans l'énergie de répulsion électrostatique entre les électrons, ce qui, fait de la résolution analytique de l'équation de Schrödinger est toujours impossible, même par voie numérique, sauf dans des cas très simples comme celui de l'atome d'hydrogène. Afin de contourner cette difficulté, nous sommes alors amenés à effectuer une série d'approximations (l'approximation du champ central, le principe des variations...etc.) en général, c'est la méthode de **Hartree-Fock** (HF) [4]

### II.3.L'Hamiltonien pour un atome à plusieurs électrons :

Avant d'entamer l'étude d'un système moléculaire on a jugé utile de commencer par l'étude d'un système formé d'un seul atome poly-électronique à N électrons puis en généralise au cas des molécules

L'Hamiltonien de l'expression (II.2.1) est pour un système constitué de M atomes et N électrons qui deviennent pour un système monoatomique à N électrons:

$$H_e = \sum_{k=1}^N \frac{1}{2} p_k^2 - \sum_{k=1}^N \frac{Z}{r_k} + \sum_{k=1}^N \sum_{l>k}^N \frac{1}{r_{kl}} \quad (\text{II.3.1})$$

Il peut être écrit aussi sous la forme :

$$H_e = \sum_{k=1}^N \frac{1}{2} p_k^2 - \sum_{k=1}^N \frac{Z}{r_k} + \frac{1}{2} \sum_{kl=1; k \neq l}^N \frac{1}{r_{kl}} \quad (\text{II.3.2})$$

Ou aussi :

$$H = H_0 + H_1$$

Tel que :

$$H_0 = \sum_{k=1}^N \left[ \frac{1}{2} p_k^2 - \frac{Z}{r_k} \right]$$

est la somme de l'énergie cinétique et l'énergie potentielle des électrons dans le champs du noyau.

$$H_1 = \frac{1}{2} \sum_{k,l=1; k \neq l}^N \frac{1}{r_{kl}} = \sum_{k < l}^N \left( \frac{1}{r_{kl}} \right)$$

est L'interactions inter-électroniques

## II.4.Approximation du champ central :

### II.4.1.Méthode non perturbative:

Le dernier terme de L'Hamiltonien (II.3.2) est responsable de l'impossibilité à résoudre de manière analytique exacte l'équation(II.2.2)

On pourrait alors envisager de traiter ce terme en perturbation de l'Hamiltonien ne comportant que les deux premiers termes, mais une rapide évaluation du rapport  $\rho$  entre le troisième et le second terme

$$\rho = \frac{\frac{1}{2} Z^2 - \frac{1}{2} Z}{Z^2}$$

Montre que ce rapport vaut  $\frac{1}{4}$  si le nombre d'électrons est 4 et vaut  $\frac{1}{2}$  si le nombre est très grand Il paraît donc difficile de considérer ce terme comme une perturbation, problème bien connu en mécanique quantique et il est traité dans la majorité des ouvrage de la MQ à l'exemple de la référence [5], de ce fait, les résultats obtenus seront probablement très éloignés de la réalité. Il s'agit donc de trouver une méthode d'approximation plus fine. C'est l'approximation de champ central

### II.4.2.Principe de l'approximation:

Dans l'approximation de champ central connue aussi sous le nom de champ moyen ou champ effectif, on considère que le mouvement des électrons est indépendant et peut être réduit à la dynamique d'une particule évoluant dans le champ de  $M$  noyaux et celui de  $(N - 1)$  électrons [6]; avec lequel l'électron d'indice  $k$  interagit, avec une énergie potentielle d'interaction notée :  $U(r_k)$

L'Hamiltonien (II.3.3) s'écrit

$$H = H'_0 + H'_1 \quad (\text{II.4.2.1})$$

$$H'_0 = \sum_{k=1}^N \left( \frac{1}{2} p_k^2 + U(r_k) \right) \quad (\text{II.4.2.2})$$

$$\begin{aligned} H'_1 &= - \sum_{k=1}^N \frac{Z}{r_k} + \sum_{k<l}^N \frac{1}{r_{kl}} - \sum_{k=1}^N U(r_k) \\ &= \sum_{k<l}^N \frac{1}{r_{kl}} - \left\langle \sum_{k<l}^N \frac{1}{r_{kl}} \right\rangle \end{aligned} \quad (\text{II.4.2.4})$$

Dans lequel

$$\left\langle \sum_{K<L}^N \frac{1}{r_{KL}} \right\rangle$$

Est la moyenne sur la sphère de la répulsion des électrons, il est donc indépendant des coordonnées angulaires. Dans ce cas,  $H'_1$  devient l'Hamiltonien qui contient la partie non sphérique des répulsions électroniques alors que  $H'_0$  contient l'énergie cinétique des électrons, l'énergie potentielle dans le champ du noyau et l'énergie de répulsion moyenne (sphérique):

$$H'_0 = \sum_{k=1}^N \left( \frac{1}{2} p_k^2 - \frac{Z}{r_k} \right) + \left\langle \sum_{k<l}^N \frac{1}{r_{kl}} \right\rangle \quad (\text{II.4.2.5})$$

Il s'agit de l'approximation du champ central. Les avantages de cette approche peuvent maintenant être perçus les principales caractéristiques du mouvement électronique sont décrites par l'Hamiltonien.  $H'_0$  Comme on suppose que  $H'_0$  contient la plupart des répulsions inter-électroniques, le reste  $H'_1$  est assez petit pour être traité comme une perturbation. Ainsi, conceptuellement, le système d'électrons interagissant a été remplacé par un système qui, dans l'approximation zéro, consiste en des électrons indépendants se déplaçant dans un champ asymétrique produit par le noyau et tous les autres électrons.

Puisque  $U(r_k)$  est un opérateur à un électron, l'équation de Schrödinger est :

$$H'_0 \phi = \left\{ \sum_{k=1}^N \left[ \frac{1}{2} p_k^2 + U(k) \right] \right\} \phi = E \phi \quad (\text{II.4.2.6})$$

Pour la fonction d'onde spatiale N-électron  $\phi$  est séparable en N équations de la forme :

$$\left[ \frac{1}{2} p_k^2 + U(r) \right] \varphi(r) = \varepsilon \varphi(r) \quad (\text{II.4.2.7})$$

L'équation est semblable à celle d'un système hydrogénoïde, elle est séparable en deux parties, (partie radiale qui dépend de  $r$  et partie angulaire qui dépend de  $\theta$  et de  $\varphi$ ), l'équation radiale contient  $U(r)$  qui est inconnue à l'exception lorsque  $r \rightarrow \infty, U(r) \rightarrow 0$ , les solutions de l'équation angulaire sont les harmoniques sphériques. Par conséquent, la solution générale de (II.3.7) consiste aux fonctions d'un seul électron appelées orbitales de champs centrales :

$$\varphi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \varphi) = (1/r) P_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \varphi) = R(r) Y_{lm_l}(\theta, \varphi) \quad (\text{II.4.2.8})$$

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad l = 0, 1, 2, \dots, n-1 \quad m_l = l, l-1, \dots, -l$$

Il est important de ne pas confondre la fonction radiale  $P_{nl}(r)$  ou  $R_{nl}(r)$  pour un atome polyélectronique d'électrons  $N$  avec la fonction radiale pour un atome monoélectronique (hydrogénoïdes), malgré la similitude en notation. Dans notre cas  $P_{nl}(r)$  dépend de  $U(r)$  et est susceptible d'être une fonction compliquée qui peut ne pas être exprimable sous une forme analytique simple [7]

## II.5. Spin-orbitale:

La description des électrons n'est complète qu'avec l'ajout d'une composante de spin, cette quantité peut avoir deux valeurs de spin ( $m_s = +\frac{1}{2}$  ou  $m_s = -\frac{1}{2}$ ) auxquelles on associe respectivement les fonctions de spin  $\alpha(\omega)$  et  $\beta(\omega)$ ,

L'introduction de cette coordonnée nous amène à définir quelques conventions de notation. On appelle orbitale une fonction d'onde spatiale pour un unique électron. On parle

plus précisément d'orbitale moléculaire ou atomique selon que le système considéré est une molécule ou un atome. Une orbitale spatiale  $\omega_K(r_1)$  décrit la distribution spatiale de l'électron 1.

L'ajout de la composante de spin nous amène à définir la notion de spin-orbitale  $\phi(x)$

$$\phi(x) = \varphi(r)\alpha(\omega) \quad (\text{II.5.1})$$

Ou

$$\phi(x) = \varphi(r)\beta(\omega) \quad (\text{II.5.2})$$

Donc Lorsque l'équation (II.3.11) est multiplié par une fonction de Spin  $\xi(m_s)$  ( $\xi$  : la lettre grecque ksi) qui veut soit la fonction :  $\alpha(\omega)$  ou  $\beta(\omega)$ , elle devient :

$$\psi_{nlm_l m_s}(r, m_s) = \varphi_{nlm_l}(r)\xi(m_s) = \left(\frac{1}{r}\right) p_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \varphi) \xi(m_s) \quad (\text{II.5.3})$$

## II.6. Le déterminant de Slater :

L'inconvénient des expressions (II.5.1) et (II.5.2) est que le principe d'antisymétrie n'est pas respecté. En effet les électrons doivent respecter le principe de Pauli qui affirme que deux électrons ne peuvent être caractérisés par le même ensemble de nombres quantiques. ou aussi qu'une fonction d'onde électronique doit changer de signe quand les coordonnées de deux électrons sont échangées. Pour deux électrons par exemple, il est possible d'avoir :

$$\psi_1(x_1, x_2) = \phi_1(x_1)\phi_2(x_2) \quad (\text{II.6.1})$$

$$\psi_2(x_1, x_2) = \phi_1(x_2)\phi_2(x_1) \quad (\text{II.6.2})$$

Ou  $\psi_1$  et  $\psi_2$  doivent respecter  $\psi_1 = -\psi_2$  Pour imposer cette contrainte, on peut combiner les spins orbitales (en fait leur produit) de la façon suivante

$$\psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(x_1)\phi_2(x_2)] - \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(x_2)\phi_2(x_1)] \quad (\text{II.6.3})$$

De part sa structure mathématique,  $\psi$  peut être écrite comme un déterminant dite de Slater :

$$\psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_2(x_1) \\ \phi_1(x_2) & \phi_2(x_2) \end{vmatrix} \quad (\text{II.6.4})$$

Cette fonction est donc normée par le facteur  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  les électrons sont des particules indiscernables et  $\phi$  est une fonction anti symétrique. Aussi la fonction d'onde est nulle si un électron occupe la même spin-orbitale. [8]

En généralisant à un système à N électrons

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_2(x_1) & \phi_3(x_1) & \dots & \phi_N(x_1) \\ \phi_1(x_2) & \phi_2(x_2) & \phi_3(x_2) & \dots & \phi_N(x_2) \\ \phi_1(x_3) & \phi_2(x_3) & \phi_3(x_3) & \dots & \phi_N(x_3) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \phi_1(x_N) & \phi_2(x_N) & \phi_3(x_N) & \dots & \phi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.6.5})$$

Avec :

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$ : est le facteur de normalisation

$x = 1, 2, 3, \dots, N$

$\psi(x_1, x_2, \dots, N)$  : Fonction d'onde multiélectronique.

$x_k$  Représente les coordonnées spatiales de spin du  $k^{\text{ième}}$  électron.

$\phi_i(x_k)$ :  $i^{\text{ième}}$  Spin orbitale mono électronique occupé par le  $k^{\text{ième}}$  électron

L'indice  $i$  identifie un choix particulier des quatre nombres quantiques,  $n, l, m_l, m_s$

$\phi_i(x_k)$  Peut être condensée en  $\phi_i(k)$

$$\phi_i(x_k) \equiv \phi_i(k) \quad (\text{II.6.6})$$

Les  $\phi_i(x_j)$  sont soumis à la condition d'orthonormalité donc:

$$\langle \phi_i(x_k) | \phi_l(x_k) \rangle = \delta_{il} \quad (\text{II.6.7})$$

$\delta_{il}$ : Symbole de Kronecker

La forme déterminantale de la fonction d'onde respecte automatiquement le principe de Pauli l'inversion de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes (ou de deux colonnes), ce qui a pour effet de changer le signe du déterminant. Les spin-orbitales  $\phi_i$  doivent, d'autre part, être différentes les unes des autres, car dans le cas contraire, le déterminant s'annule. [1]

### II.7. Le Principe variationnel :

La question d'obtenir à la fois la fonction d'onde et l'énergie se résout en déclarant que l'énergie de notre système dans son état fondamental est l'énergie la plus basse possible, en fonction des orbitales. Soit  $\psi_0$  la fonction d'onde de l'état fondamental et  $E_0$  son énergie associée. Le principe variationnel nous dit que pour n'importe quelle fonction d'onde  $\psi$  satisfaisant  $\langle \psi | \psi \rangle = 1$  différente à  $\psi_0$  on a :

$$\frac{\langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = E \geq E_0$$

En d'autres mots, l'énergie de n'importe quelle fonction d'onde approximée (supposée une solution approchée de l'équation de Schrödinger.) sera toujours supérieure à celle de l'état fondamental. Il en résulte que plus basse sera l'énergie de la fonction, meilleure en sera son estimation. On cherche donc la fonction d'onde donnant le minimum d'énergie [6]

Soit  $E$  une énergie de l'état perturbé définie par :

$$E = \frac{\langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (\text{II.7.1})$$

Et soient  $E_0$  et  $\psi_0$  une valeur propre et un état propre de  $\mathcal{H}_0$  ce qui nous permet d'écrire :

$$E - E_0 = \frac{\langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} - E_0 = \frac{\langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle - \langle \psi | \psi \rangle E_0}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\langle \psi | \mathcal{H} - E_0 | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (\text{II.7.2})$$

Si  $\psi$  et  $\psi_0$  diffèrent d'un  $\delta\psi$  qu'on peut écrire :

$$\psi = \psi_0 + \delta\psi \quad (\text{II.7.3})$$

Par substitution de (II.6.6) dans (II.6.7) avec l'hermiticité de  $H$  on trouve :

$$E - E_0 = \frac{\langle \delta\psi | \mathcal{H} - E_0 | \delta\psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (\text{II.7.4})$$

Ce qui indique que la différence entre l'énergie  $E$  et la valeur propre réelle  $E_k$  quand la fonction d'essai  $\psi$  diffère de la fonction propre réelle  $\psi_k$  de  $\delta\psi$  varie quadratiquement avec  $\delta\psi$  ce qui veut dire encore que le plus bas ordre qui ne s'annule pas en  $E$  est le second ordre, par conséquent la variation en premier ordre en  $E$  doit s'annuler ce qui s'écrit :

$$\delta\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle = 0 \equiv \delta E = 0 \quad (\text{II.7.5})$$

C'est le principe de la variation qui stipule que la meilleure approximation de la valeur propre  $E_0$  est obtenue en variant  $\psi$  ou les paramètres dont elle dépend. [7]

## II.8.Principe de la méthode Hartree-Fock

Dans la méthode Hartree-Fock, nous résolvons l'équation électronique de Schrödinger en minimisant l'énergie évaluée sur la base des équations (II.6.5)

L'énergie moyenne du système définie par : [8]

$$E_e = \frac{\langle \psi | H_e | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

où  $\psi$  est un déterminant de Slater qui s'obtient aisément à partir des règles de Slater. Pour un système à couches fermées contenant  $N$  électrons, on obtient :

$$E_e = \sum_{k=1}^N h_{kk} + \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N (2J_{kl} - K_{kl}) \quad (\text{II.8.1})$$

où  $h_{kk}$  : est la partie monoélectronique définie par :

$$h_{kk} = \int \Phi_k(1) \left( \frac{1}{2} p_k^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) \Phi_k(1) d\tau_1 \quad (\text{II.8.2})$$

Les éléments de matrice de la partie bi-électroniques sont donnés par :

$$J_{kl} = \int \Phi_k^*(1) \Phi_l^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_k(1) \Phi_l(2) \cdot d\tau_1 d\tau_2 \quad (\text{II.8.3})$$

$$K_{kl} = \int \Phi_k^*(1)\Phi_l^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_l(1)\Phi_k(2). d\tau_1 d\tau_2 \quad (\text{II.8.4})$$

Les intégrales  $J_{kl}$  et  $K_{kl}$  sont respectivement appelées *intégrales de Coulomb* et *intégrale d'échange*. L'intégrale de coulomb a un équivalent en mécanique classique, alors que l'intégrale d'échange provient de l'indiscernabilité des électrons. Les intégrales de Coulomb et d'échange prennent en compte les interactions entre électrons.

L'intégrale  $J_{kl}$  Représente l'interaction coulombienne moyenne entre deux électrons situés dans les orbitales  $\Phi_k$  et  $\Phi_l$  respectivement. L'intégrale d'échange  $K_{kl}$  est non nulle seulement si les deux orbitales  $\Phi_k$  et  $\Phi_l$  sont associées à la même partie de spin. Lorsque les spins sont identiques,  $K_{kl}$  apparaît comme une correction à  $J_{kl}$ .

Le calcul des éléments de matrice  $h_{kk}$ ,  $J_{kl}$  et  $K_{kl}$  nécessite la connaissance des orbitales  $\Phi_k$ . Celles-ci sont déterminées en même temps que l'énergie en utilisant le principe variationnel. Fock et Slater ont développé de façon simultanée et indépendante, ce qui est maintenant connu sous le nom d'équation de Hartree-Fock. Etant donnée une fonction onde d'essai  $\psi'$  normée à l'unité, sous la forme d'un déterminant de Slater, le principe variationnel permet d'écrire :

$$E' = \langle E' | H_e | E' \rangle \geq E_0$$

Où  $E_0$  est l'énergie exacte  $\langle \Psi | H_e | \Psi \rangle$ ,  $\Psi$  normée à l'unité. La «meilleure» fonction d'onde de type déterminant de Slater sera donc obtenue en faisant varier tous les paramètres qu'elle contient, jusqu'à ce que l'on obtienne l'énergie la plus basse. Cela revient à minimiser la quantité  $\langle \psi' | H_e | \psi' \rangle$ , en conservant la condition de normalisation de la fonction d'onde soit  $\langle \psi' | \psi' \rangle = 1$ .

Le problème revient alors à faire une minimisation avec contrainte que l'on résout par la méthode des «*multiplicateurs de Lagrange*» (voir annexe A). Appliqué au problème de la recherche des orbitales conduisant à l'énergie minimale avec conservation de la norme, le procédé conduit aux «*équations de Hartree-Fock*» :

$$\left[ h(I) + \sum_l [2J_l(I) - K_l(I)] \right] \Phi_k(I) = \sum_{l=1}^N \varepsilon_{kl} \Phi_l, \quad k = 1, 2, \dots, n \quad (\text{II.8.5})$$

où les  $\varepsilon_{kl}$  sont les multiplicateur de Lagrange:

$$h(I) = \frac{I}{2} p_k^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{IA}} \quad (\text{II.8.6})$$

$$J_l(I) \Phi_k(I) = \left\{ \int \Phi_l^*(2) \frac{I}{r_{12}} \Phi_l(2) d\tau_2 \right\} \Phi_k(I) \quad (\text{II.8.7})$$

$$K_l(I) \Phi_k(I) = \left\{ \int \Phi_l^*(2) \frac{I}{r_{12}} \Phi_k(2) d\tau_2 \right\} \Phi_l(I) \quad (\text{II.8.8})$$

$h(I)$  est l'opérateur mono électronique défini par la relation (II.8.2), il prend en compte l'opérateur cinétique de l'électron  $\langle\langle 1 \rangle\rangle$  et le potentiel d'interaction avec les noyaux A. Les opérateurs  $J$  et  $K$  sont définis en (II.8.6) par leur action sur une orbitale.

Par une transformation orthogonale unitaire des  $\Phi_k$ , on transforme la matrice des multiplicateurs de Lagrange  $[\varepsilon_{kl}]$  en une forme diagonale. L'équation (II.8.4) prend alors la forme d'un problème aux valeurs propres :

$$F(1) \Phi_k(1) = \varepsilon_k \Phi_k(1) \quad (\text{II.8.9})$$

Où  $F(1)$  est l'opérateur monoélectronique de Fock donné par :

$$F(1) = h(1) + \sum_l [2J_l(1) - K_l(1)] \quad (\text{II.8.10})$$

Et  $\varepsilon_k$  est l'énergie correspondant à l'orbitale  $\Phi_k$ .

L'opérateur de Fock est invariant par rapport à une transformation unitaire appliquée aux orbitales constitutives d'un déterminant de Slater donc dans l'équation (II.8.9) il est bâti sur les orbitales  $\Phi_k$ . On l'exprime en fonction des solutions  $\Phi_k$  que l'on cherche. On se trouve donc en présence d'un ensemble de  $n$  équations mono-électroniques non linéaires qu'il faudra résoudre par un processus itératif.

A partir d'un jeu d'orbitales d'essai on construit l'opérateur :

$$[h(1) + \sum_l [2J_l(1) - K_l(1)]] \quad (\text{II.8.11})$$

On résout l'équation (II.8.9) avec cet opérateur, on déduit un nouveau jeu de fonctions  $\Phi_k$ , à partir duquel on calcule à nouveau l'opérateur et ainsi de suite jusqu'à la convergence: c'est à

dire lorsque le jeu d'orbitales obtenu est très proche du jeu d'orbitales qui a permis de l'obtenir. Ce processus est nommé auto-cohérent (ou self-consistent) [9].

## II.9. La méthode HF pour le cas des molécules (les équations Roothaan-Hall)

### II.9.1. La méthode LCAO (CLOA):

L'approche de résolution des équations Hartree-Fock pour les molécules sont identiques à celles pour les atomes tandis que le système croit en complexité avec l'absence de la symétrie de rotation en trois dimensions.

En 1951 Roothaan et Hall, indépendamment, proposèrent une solution au problème en représentant les orbitales moléculaires comme une combinaison linéaire des orbitales atomiques, c'est la méthode LCAO (**L**inear **C**ombination of **A**tomical **O**rbital).

Dans l'équation (II.8.9)

$$F(x_1)|\Psi_i\rangle(x_1) = \epsilon_i|\Psi_i\rangle(x_i) \quad (\text{II.9.1.1})$$

Les inconnus sont les coefficients permettant de développer les orbitales moléculaires sur une base d'orbitales atomiques sous la forme d'une LCOA

$$\psi_i(x) = \sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu}(x) \quad (\text{II.9.1.2})$$

Le développement exact devrait être fait sur une base infinie d'orbitales atomiques. Cela n'étant pas possible pour des questions évidentes de praticabilité, on se limite à un nombre  $K$  de fonctions de base. On introduit ainsi une approximation supplémentaire et dans la pratique on doit choisir un jeu de base ("basis set") permettant un calcul le plus précis possible et un temps de calcul raisonnable. Plus l'expansion est complète plus la représentation des orbitales moléculaires tend vers une description "exacte" de la fonction d'onde. Soit le jeu de base tronqué :

$$\psi_i(x) = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \chi_{\mu}(x) \quad (\text{II.9.1.3})$$

La résolution des équations Hartree-Fock est réduite au calcul des coefficients  $c_{\mu i}$  dans :

$$F(x_1) \sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu}(x_1) = \epsilon_i \sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu}(x_1) \quad (\text{II.9.1.4})$$

En multipliant par  $\chi_{\nu}^*(x_1)$  à gauche et en intégrant, on obtient:

$$\sum_{\mu} c_{\mu i} \int \chi_{\nu}^*(x_1) F(x_1) \chi_{\mu}(x_1) dx_1 = \epsilon_i \sum_{\mu} c_{\mu i} \int \chi_{\nu}^*(x_1) \chi_{\mu}(x_1) dx_1 \quad (\text{II.9.1.5})$$

-La matrice Intégrale de Recouvrement S dont les éléments sont :

$$S_{\nu\mu} = \int \chi_{\nu}^*(x_1) \chi_{\mu}(x_1) dx_1 \quad (\text{II.9.1.6})$$

C'est une matrice symétrique  $K \times K$  de réels, dont les éléments de la diagonale sont égaux à 1 et les autres plus petits que 1.

-La matrice de Fock F dont les éléments sont :

$$F_{\nu\mu} = \int \chi_{\nu}^*(x_1) F(x_1) \chi_{\mu}(x_1) dx_1 \quad (\text{II.9.1.7})$$

est aussi une matrice symétrique  $K \times K$ .

En utilisant ces notations on obtient les équations de Roothaan :

$$\sum_{\mu} F_{\nu\mu} C_{\mu i} = \epsilon_i \sum_{\mu} S_{\nu\mu} C_{\mu i} \quad (\text{II.9.1.8})$$

Ou plus compact :

$$FC = SC_{\epsilon}$$

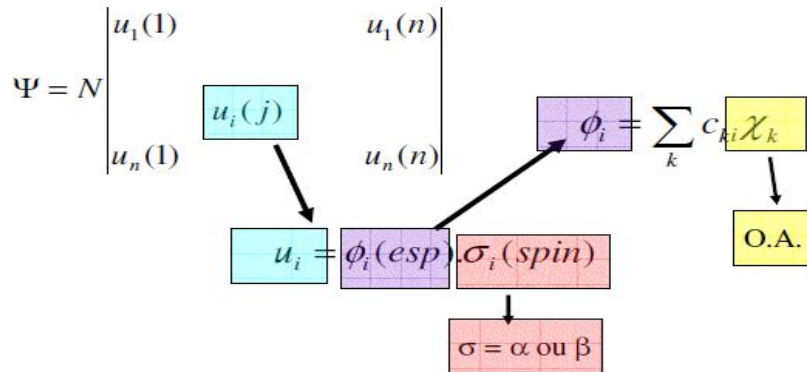
Ou C est une matrice  $K \times K$  des coefficients d'expansion  $C_{\mu i}$  :

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \dots & C_{1K} \\ C_{21} & C_{22} & \dots & C_{2K} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{K1} & C_{K2} & \dots & C_{KK} \end{pmatrix} \quad (\text{II.9.1.9})$$

Les coefficients décrivant 1 sont sur la première colonne de C est une matrice diagonale faisant apparaître les énergies des orbitales : [10]

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \epsilon_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \epsilon_k \end{pmatrix} \tag{II.9.1.10}$$

Les diverses étapes de la construction des fonctions moléculaires dans l'approximation LCAO sont résumées dans la (Figure II.1).



**Figure(II.1):** Expression de la fonction d'onde  $\psi$  de  $n$  électrons dans l'approximation CLOA (N est un coefficient de normalisation,  $u_1(1) \equiv \phi_1(x_1)$ )[6]

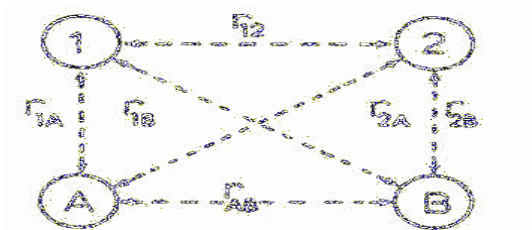
**II.9.2.Exemple d'une molécule bi-atomique (H<sub>2</sub>):**

Dans le cas moléculaire des approximations sont apportées à la méthode Hartree Fock (SCF) proposent d'écrire les orbitales moléculaires (MO)  $\psi_\mu$  comme une combinaison linéaire d'orbitale atomique  $\phi_i$

$$\psi_\mu = \sum_i a_{\mu i} \phi_i \tag{II.9.2.1}$$

**II.9.2.1.Le formalisme LCAO MO de H<sub>2</sub>:**

La molécule d'hydrogène se compose de deux protons (A et B) et deux électrons (1 et 2) la figure (II.2) représente les différentes interactions entre ces composantes



**Figure (II.2):**Différentes interactions dans la molécule H<sub>2</sub> [11]

Hamiltonien :

$$H = T^N + T^e + G^{NN} + G^{Ne} + G^{ee} \quad (\text{II.9.2.1.1})$$

$$T^N = -\frac{\hbar^2}{2M} (\nabla_A^2 + \nabla_B^2) \text{ Energie cinétique de nucléole (proton)}$$

$$T^e = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) \text{ Energie cinétique d'électron}$$

$$G^{NN} = \frac{e^2}{R_{AB}} \text{ Interaction coulombien proton-proton}$$

$$G^{Ne} = -e^2 \left( \frac{1}{r_{1A}} + \frac{1}{r_{1B}} + \frac{1}{r_{2A}} + \frac{1}{r_{2B}} \right) \text{ Interaction coulombien proton-électron}$$

$$G^{ee} = \frac{e^2}{r_{12}} \text{ Interaction coulombien électron-électron}$$

L'énergie totale de système:

$$E^T = E^e + \frac{e^2}{r_{AB}} \quad (\text{II.9.2.1.2})$$

L'énergie électronique :

$$E^e = \int \Psi H^e \Psi d\tau \quad (\text{II.9.2.1.3})$$

L'hamiltonien électronique:

$$H^E = T^E + G^{NE} + G^{EE} \quad (\text{II.9.2.1.4})$$

Il peut être aussi écrit sous la forme:

$$H^E = H_1^C + H_2^C + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (\text{II.9.2.1.5})$$

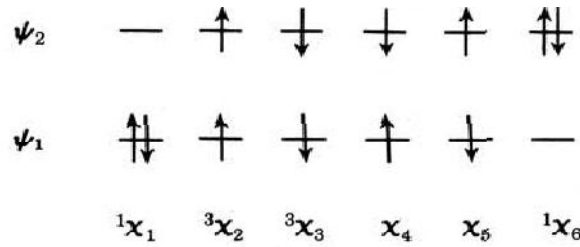
Où les hamiltoniens  $H_1^C$  et  $H_2^C$  sont définis par :

$$H_1^C = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_{1A}} - \frac{e^2}{r_{1B}} \quad (\text{II.9.2.1.6})$$

$$H_2^C = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{2A}} - \frac{e^2}{r_{2B}} \quad (\text{II.9.2.1.7})$$

### II.9.2.2. Calcul de l'énergie électronique :

Les deux électrons de la molécule  $H_2$  peuvent occuper les orbitales moléculaires de différentes configurations (Figure II.3)



**Figure (II.3):** Configurations électroniques possibles de  $H_2$  [11]

Le cas  $\chi_1^1$  :

$$E_1^E = \int \psi_1^1 H_1^C \psi_1^1 d\tau_1 \int (\psi_1^2)^2 d\tau_2 + \int (\psi_1^2)^2 d\tau_1 \int \psi_1^2 H_2^C \psi_1^2 d\tau_1 + J_1$$

$$= 2E_1^E + J_{11}$$

(II.9.2.2.1)

Tel que :

$$J_{11} = \iint \psi_1^1 \psi_1^2 \frac{1}{r_{12}} \psi_1^1 \psi_1^2 d\tau_1 d\tau_2$$

(II.9.2.2.2)

Les cas  $\chi_2^3$   $\chi_3^3$   $\chi_4$  :

$$E_1^E = \frac{H_{11}^C + H_{12}^C}{1 + S_{12}} + \frac{H_{11}^C - H_{12}^C}{1 - S_{12}} + J_{12} - K_{12}$$

(II.9.2.2.3)

Tel que :

$$J_{12} = \iint (\psi_1^1)^2 (\psi_2^2)^2 \frac{1}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$$

$$= \frac{1}{1 - S_2^2} [1/2 (11.11) + 1/2 (11.22) - (12.12)]$$

(II.9.2.2.4)

Et

$$K_{12} = \iint (\psi_1^1 \psi_2^1)^2 (\psi_1^2 \psi_2^2)^2 \frac{1}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$$

$$= \frac{1}{2(1 - S_{12}^2)} [(11.11) + (11.22)]$$

(II.9.2.2.5)

Le cas  $\chi_5^1$  :

$$E_1^E = \frac{H_{11}^C + H_{12}^C}{1 + S_{12}} + \frac{H_{11}^C - H_{12}^C}{1 - S_{12}} + J_{12} + K_{12}$$

(II.9.2.2.6)

Le cas  $\chi_6^1$ :

$$E_1^E = \frac{2(H_{11}^C - H_{12}^C)}{1 - S_{12}} + J_{22} \quad (\text{II.9.2.2.7})$$

Tel que :

$$J_{22} = \iint (\psi_2^1)^2 (\psi_2^2)^2 \frac{1}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$$

$$= \frac{1}{(1 - S_{12}^2)^2} \left[ \frac{1}{2} (11.11) + \frac{1}{2} (11.22) + (12.12) - 2(11.12) \right] \quad (\text{II.9.2.2.8})$$

Il est bien clair que le calcul de tout ces intégrales prend du temps donc l'utilisation d'un logiciel numérique est très indispensable [11]

### II.9.3. Les bases d'orbitales atomiques :

Dans un système, l'orbitale moléculaire (permettant de décrire un électron) est représentée par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (approximation LCAO pour **L**inear **C**ombination of **A**tomical **O**rbital), le choix d'une base d'orbitales atomiques est très important pour les calculs électroniques.

Il doit prendre en compte à la fois la nature et l'étendue des fonctions analytiques utilisées pour représenter les orbitales atomiques.

Il y a deux types de fonctions permettant d'exprimer les orbitales atomiques :

- Les fonctions de base de **Slater**, **STO** (pour **S**later **T**ype **O**rbital).

Une fonction de Slater est représentée par l'expression générale suivante :

$$\phi_{n,l,m_l,\zeta}(r, \theta, \varphi) = N Y_l^{m_l}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (\text{II.9.3.1})$$

Avec  $n, l$  et  $m_l$  des nombres quantiques associés à l'orbitale atomique,  $N$  est un facteur de normalisation,  $Y$  est une harmonique sphérique et  $\zeta$  (la lettre grecque zêta) est une constante liée à la charge effective du noyau (effet d'écran).

Les fonctions de Slater ont un bon comportement que ce soit à très courte ou à longue distance mais elles sont très peu utilisées en raison de la complexité du calcul des intégrales multicentriques.

- les fonctions gaussiennes, **GTO** (pour **G**aussien **T**ype **O**rbital).

La meilleure alternative est de représenter les orbitales atomiques par des fonctions gaussiennes. La forme générale de ce type de fonction est :

$$\phi_{n,l,m_l,\zeta}(r, \theta, \varphi) = NY_l^{m_l}(\theta, \varphi)r^{2n-2-1}e^{-\zeta r^2} \quad (\text{II.9.3.2})$$

Le principal avantage des fonctions gaussiennes est que le produit de deux gaussiennes centrées sur deux atomes différents va donner une autre gaussienne, ce qui facilite les opérations et réduit le temps de calcul. Mais les fonctions gaussiennes n'ont pas un bon comportement très près du noyau (leur dérivées sont nulles au point ( $r = 0$ ) et à longue distance (le terme  $e^{-\zeta r^2}$  va les faire décroître trop vite).

C'est pourquoi, pour décrire correctement les liaisons entre les atomes, il faut utiliser plusieurs fonctions gaussiennes ensembles. Afin de pallier au nombre élevé de fonctions (qui est de plus en plus important avec l'augmentation de la taille du système), il faut compenser par des procédures de contraction. La contraction permet de réduire le nombre de fonctions en regroupant les gaussiennes (appelées fonctions primitives) en combinaisons linéaires avec des coefficients constants en une fonction de base contractée qui aura cette forme :

$$\phi_c = \sum_{a=1}^M c_a \phi_p \quad (\text{II.9.3.3})$$

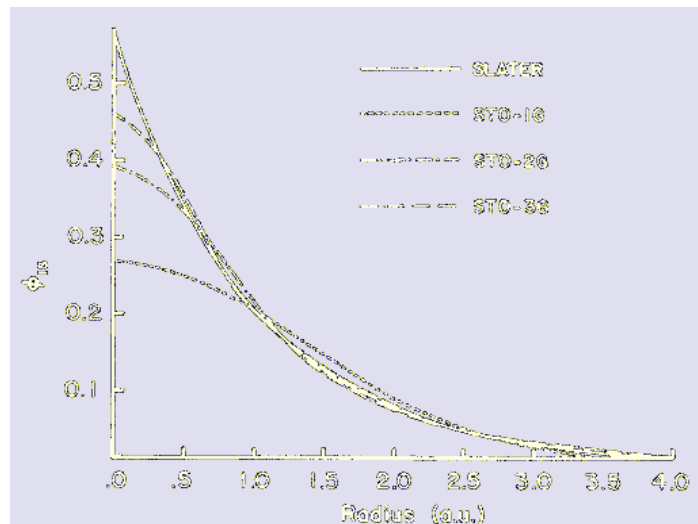
Avec  $\phi_c$  fonction contractée,  $\phi_p$  fonction primitive,  $c_a$  sont les coefficients de contraction et  $M$  le nombre de gaussiennes.

La contraction est particulièrement utile pour les orbitales décrivant les électrons de cœur car elles dépendent peu du milieu extérieur, donc une seule contraction suffit pour les représenter.

Par contre, le nombre de fonctions décrivant les orbitales de valence est supérieur au nombre d'orbitales atomiques, afin de rendre la base atomique plus flexible. Ainsi, chaque orbitale atomique est représentée par deux fonctions de base:

**Valence double zêta** deux fonctions de base pour chaque orbitale atomique (STO-2G)

**Valence triple zêta** trois fonction de base pour chaque orbitale atomique (STO-3G) [12]



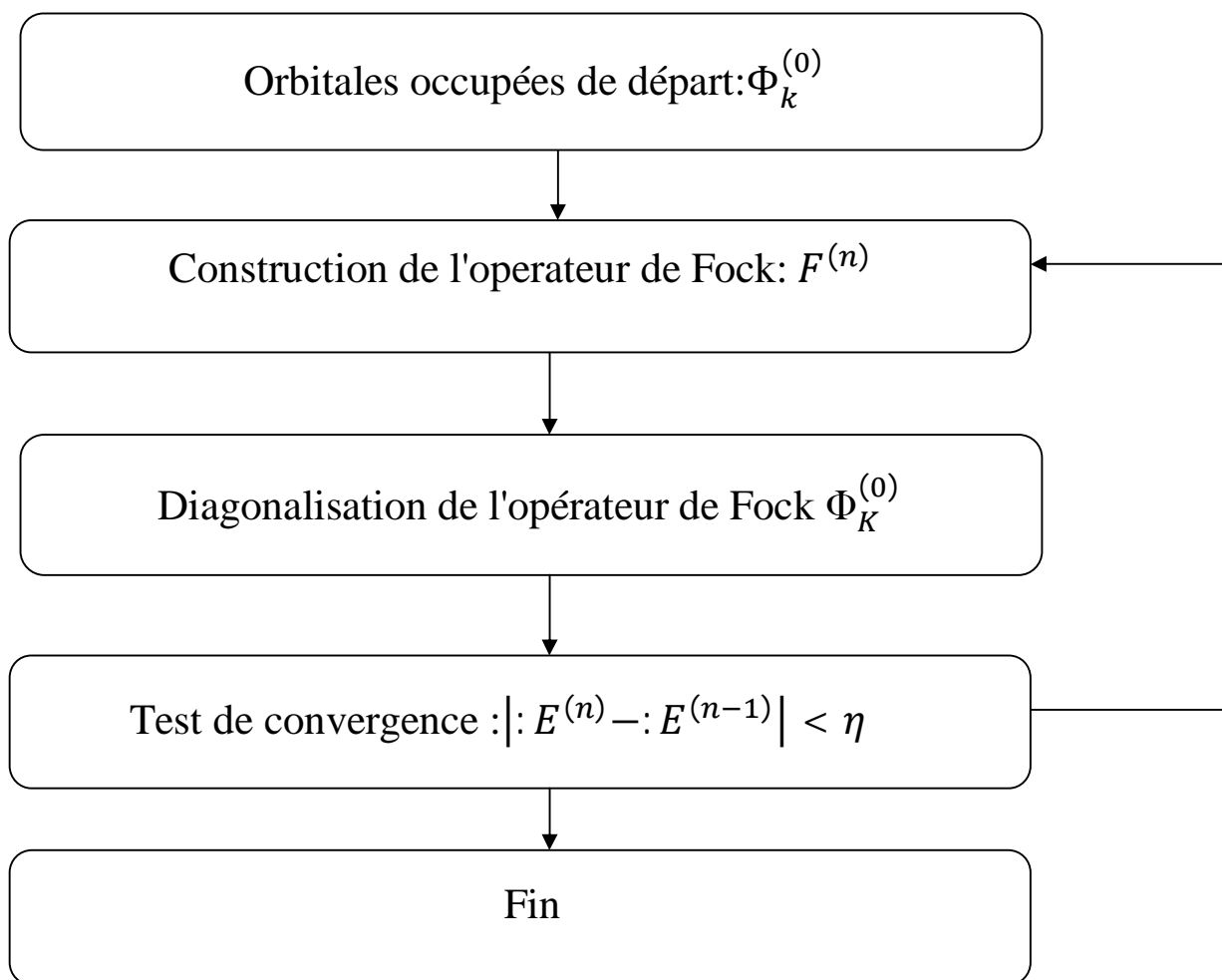
**Figure (II.4):** Comparaison de la fonction de Slater par STO-1G, STO-2G et STO-3G [13]

## II.10. La méthode du champ auto-cohérent (SCF) :

La méthode du champ auto-cohérent (**Self-Consistent-Field**, SCF) est un algorithme itératif par lequel les équations de Roothaan sont résolues pour calculer l'énergie et la fonction d'onde du système. Il consiste en:

- Spécifier la molécule (Coordonnées atomiques, nombre d'électrons et fonctions de bases)
  - Calculer toutes les intégrales requises  $S_{\nu\mu}$ ,  $F_{\nu\mu}$
  - Obtenir une première proposition (initial guess) de la matrice densité  $P$
  - Calculer la matrice de Fock  $F$
  - Diagonaliser  $F$  pour obtenir les matrices  $C$  et  $\epsilon$
  - A partir de la matrice  $C$  former la nouvelle matrice  $P$
  - Vérifier la convergence :
    - Déterminer si la nouvelle densité  $P^*$  a beaucoup changé par rapport à  $P$
    - Déterminer si l'énergie est différentes de l'énergie précédente d'une valeur fixé d'avance  $\eta = \Delta E$  précision de calcul.
  - Si la convergence est atteinte on sort de la boucle et on calcule les grandeurs voulues. Sinon on reprend la boucle à l'étape de calcul de la matrice de Fock en posant  $P^* = P$
- [11]

L'organigramme du processus SCF est sur la page



**Figure(II.5):** Processus auto-cohérent. [10]

## II.11. Au-delà de l'approximation HF :

### (Notion de la corrélation électronique)

La théorie Hartree-Fock est valable uniquement pour l'état fondamental (ou l'état de plus basse énergie pour une symétrie donnée) à cause de son caractère variationnel, l'énergie la plus basse pouvant être obtenue est l'énergie Hartree-Fock, notée  $E_{HF}$ . Or, cette théorie est approximative; elle prend en compte de façon moyenne la répulsion électronique. Les électrons de spin opposés (particulièrement ceux situés dans des orbitales ayant des parties spatiales similaires) exercent, en effet, les uns sur les autres des forces répulsives dépendant de leur positions instantanées. Or dans le modèle de Hartree-Fock, cet effet est en partie négligé puisque l'on suppose que chaque électron se trouve dans le champ moyen créé par tous les autres. La contribution à l'énergie totale de cette interaction électronique d'origine quantique est faible, mais elle devient importante lorsque de petites différences d'énergie sont en jeu. Elle est, en particulier, souvent capitale pour la formation d'une liaison chimique. La prise en compte des effets de corrélation peut se révéler essentielle pour l'obtention de certaines propriétés atomiques ou moléculaires [14], on définit l'énergie de corrélation d'un système comme étant la différence entre l'énergie Hartree-Fock et l'énergie «exacte» non-relativiste du système :

$$E_{cor} = E - E_{HF}^e$$

La recherche des fonctions d'onde dans ce cas est plus compliquée que dans le cas Hartree-Fock, et pour ce faire, plusieurs méthodes ont été proposées. En général la fonction d'onde HF ne décrit pas correctement le comportement des électrons à proximité du noyau et surestime la probabilité de trouver deux électrons proches l'un de l'autre. Ces effets de corrélation à courte distance sont dus au *trou de Coulomb* et l'énergie de corrélation qui en découle est dite « corrélation dynamique ». Les effets de corrélation à longue distance contribuent, quant à eux, à l'énergie de « corrélation non dynamique » (ou statique) et à cause de ces effets, les calculs HF ont tendance à sous-estimer les longueurs de liaison. Lorsque ces effets sont faibles, la fonction d'onde HF fournit une bonne description du système et pour évaluer l'énergie de corrélation, des méthodes post-HF dites « à référence unique » basées sur un seul déterminant, (déterminant de Slater obtenu en Hartree-Fock), suffisent. Par chance, cette situation est la plus répandue (systèmes dans l'état fondamental proche de l'équilibre). Par contre, dans les autres situations, la description mono-déterminantale de la théorie HF est

insuffisante (états excités, molécules proches de la dissociation ou états électroniquement quasi-dégénérés). Dès lors, il faut utiliser des méthodes post-HF dites « à multiréférences » (MCSCF, MRCI) dans lesquelles plusieurs déterminants de Slater sont considérés. [15]

## Introduction

Le terme de physique théorique peut être défini comme la description mathématique de la physique, tandis que la physique numérique est habituellement utilisée lorsqu'une méthode mathématique est suffisamment bien développée pour être automatisée puis implémentée dans un code de calcul.

Les physiciens numériques essaient parfois de résoudre l'équation de Schrödinger non relativiste, avec ajout de corrections relativistes, bien que des progrès aient été réalisés dans la résolution de l'équation de Schrödinger totalement relativiste. Il est, en principe, possible de la résoudre exactement, soit dans sa forme dépendante soit dans sa forme indépendante du temps, mais cela n'est possible en pratique que pour des systèmes très petits. Cependant, de nombreuses méthodes d'approximations permettent d'obtenir le meilleur compromis entre précision et « coût numérique ». La physique numérique actuelle peut permettre de manière routinière et très précise d'obtenir les propriétés de système jusqu'à une quarantaine d'électrons au plus, le traitement de systèmes plus importants (quelques dizaines d'électrons) sont traitables de manière numérique par des méthodes d'approximation comme la méthode de Hartree-Fock

Les efforts des physiciens théoriciens, les physiciens des solides, les informaticiens et les mathématiciens se conjuguent pour le développement des algorithmes et l'implémentation des codes afin de prédire des propriétés atomiques, moléculaires ou solides pour des systèmes de plus en plus complexes.

Le logiciel ArgusLab qu'on a utilisé dans notre travail de mémoire s'affiche dans cette logique.

La physique numérique se place donc à la fois en amont (moyen de prédiction et de prospection) et en aval (moyen d'explication) de l'expérience [1]

### III.1. Présentation du code ArgusLab 4.0.:

Le logiciel **ArgusLab 4.0** est un paquet de modélisation moléculaire, gratuitement téléchargeable est auto instable sur Windows ou linux, peut être téléchargé pour un usage personnel à partir du site <http://www.arguslab.com>. [2]

Notre choix pour le code **ArgusLab 4.0** a été motivé par les considérations suivantes:

- Les capacités de calculs. Le nombre des cycles SCF=200
- La limite de convergence  $1.5936 \times 10^{-13}$  a.u
- La possibilité d'étudier des molécules complexes
- Un éventail de méthodes bien large ainsi que les propriétés (les différentes méthodes et les différentes propriétés sont détaillées ci-dessous)
- Interface graphique conviviale est offre une maniabilité fluide surtout l'input et l'output
- Le code **ArgusLab 4.0** est libre et ne nécessite aucune licence d'utilisation
- Utilise la méthode Hartree-Fock, cette dernière propriété qui est le point fort de ce logiciel [3]

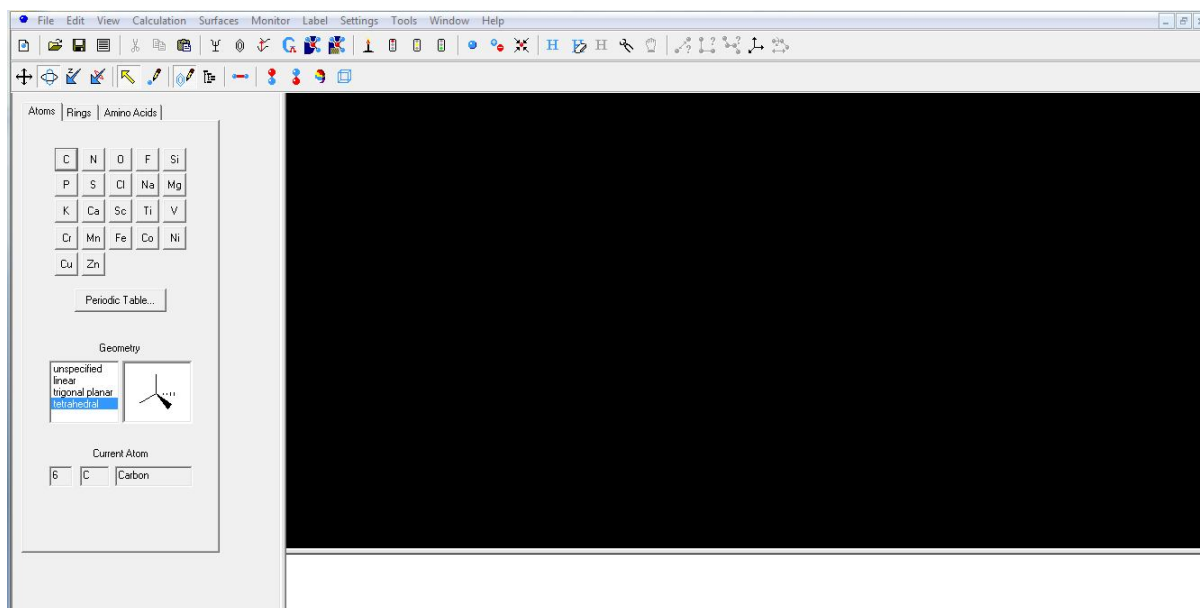
**Arguslab** est capable d'anticiper de nombreuses propriétés des molécules comme:

- L'énergie moléculaires et structures.
- L'énergie et structures des états de transition
- Les énergies de liaison et de réaction
- Les orbitales moléculaires
- Les moments multiples (dans notre cas c'est seulement le moment dipolaire)
- Les charges atomiques et potentielles électrostatique
- Les fréquences vibratoires
- Les propriétés RMN

L'interface **Arguslab** ressemble beaucoup à celle d'autres outils de design 3D simples, avec une seule différence : dans ce cas les molécules chimiques ont été ajoutées. [4]

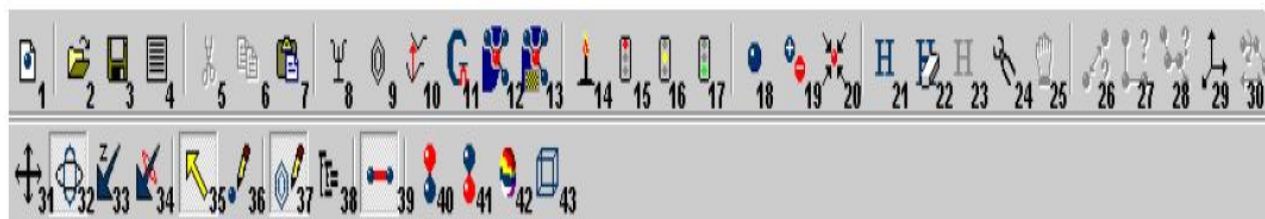
### II.1.1. Interface graphique du code ArgusLab4.0:

Pour contrôler les différents paramètres du calcul, le code est muni d'une interface graphique avec une barre d'outils en haut qui permet une manipulation rapide des commandes avec un clic de souris ce qui évite l'utilisation de la ligne des commandes. En agrément, une entrée Help permet un accès direct au guide d'utilisation ainsi que des tutoriaux pour le calcul des propriétés possibles avec différents réglages. [2]



**Figure (III.1) :** Interface graphique du code ArgusLab4.0 [2]

### III.1.2 .La barre d'outils [5]:



**Figure(III.2):** La barre d'outils [5]

- |   |  |
|---|--|
| 1-Create new molecule (Ctrl+N)                    | 12-Set up a Dock Calculation (shift+click will start Dock with current settings) |
| 2-Open molecule (Ctrl+O)                          | 13-Set up a Dock Database Calculations   |
| 3-Save molecule (Ctrl+S)                          | 14-Run a calculation   |
| 4-View latest calculation results                 | 15-Gently Kill the Active Window's calculation                                   |
| 5-Cut (Ctrl+X)                                    | 16-Suspend the Active Window's Calculations                                      |
| 6-Copy (Ctrl+C)                                   | 17-Resum the Active Window's Calculations  |
| 7-Paste (Ctrl+V)                                  | 18-Show the Display Setting Dialog for the current Windows:                      |
| 8- Setting for a single-point energy calculation. | 19-Show the Display Setting Dialog for the current Winds:                        |
| 9-Setting for geometry optimization calculation   | 20-Center the Molecule in the Window   |
| 10-Calculate the Electronic absorption spectrum   |  |
| 11-Set up a Gaussian Calculation                  |  |

21-Add Hydrogens	33-Set Mode to 'Zoom' for left Mouse Button
22-Remove Hydrogens	34-Set Mode to 'Rotate' About Z-Axis for left Mouse Button
23-Show/Hide Hydrogens	35-Set Mode to 'selection for Right Mouse Button
24-Clean Geometry	36-Set Mode to 'Add Atoms for Right Mouse Button
25-Attach Selection to a Manipulator	37-Show/Hide the builder toolkit
26-Display the Distance Between 2 atoms	38-Sho/Hide the Molecule Tree view
27-Display the Angle Between 3 atoms	39-Automatic Bonds are On/Off
28-Display the torsion Angle Between 4 atoms	40-Quickplot Highest Occupied MO surface
29-Show the X Y Z Axes	41-Quickplot Lowest Unoccupied MO surface
30-Orient the Molecule Using 2 or 3 select Atoms	42-Quikkplot ESP mapped Density Surface
31-Set Mode to 'Translate' for left Mouse Button	43-Macke surfaces
32-Set Mode to 'Rotate' for left mouse Button	

### III.2. Contrôles par la boîte de dialogue:

Le contrôle des paramètres et le choix des propriétés à calculer est disponible par une boîte de dialogue spécifique. Figure (III.1)

#### III.2.1. Hamiltonien:

Le code offre une multitude d'Hamiltonien semi-empiriques qui sont :

**EHT:** Pour **E**xtended **H**uckel **T**heory or **M**ethod. C'est la méthode de structure électronique la plus simple disponible. Dans quelques ouvrages de littérature de la physique elle est dite méthode des liaisons fortes

EHT repose sur les considérations suivantes :

- A. Toutes les orbitales de valence et les orbitales  $p$  sont utilisées dans le basis set, chaque élément de la matrice de Fock est une intégrale représentant une interaction entre deux orbitales, cependant, dans EHT le basis set est un ensemble des orbitales de la couche de valence (la couche externe par opposition aux couches de cœur qui sont bien plus attachés au noyau et de ce fait ne contribuent en rien aux liaisons inter-atomiques) de

chaque atome dans la molécule. Un tel ensemble de base qui utilise les orbitales de valence des atomes est dit : minimal valence basis set.

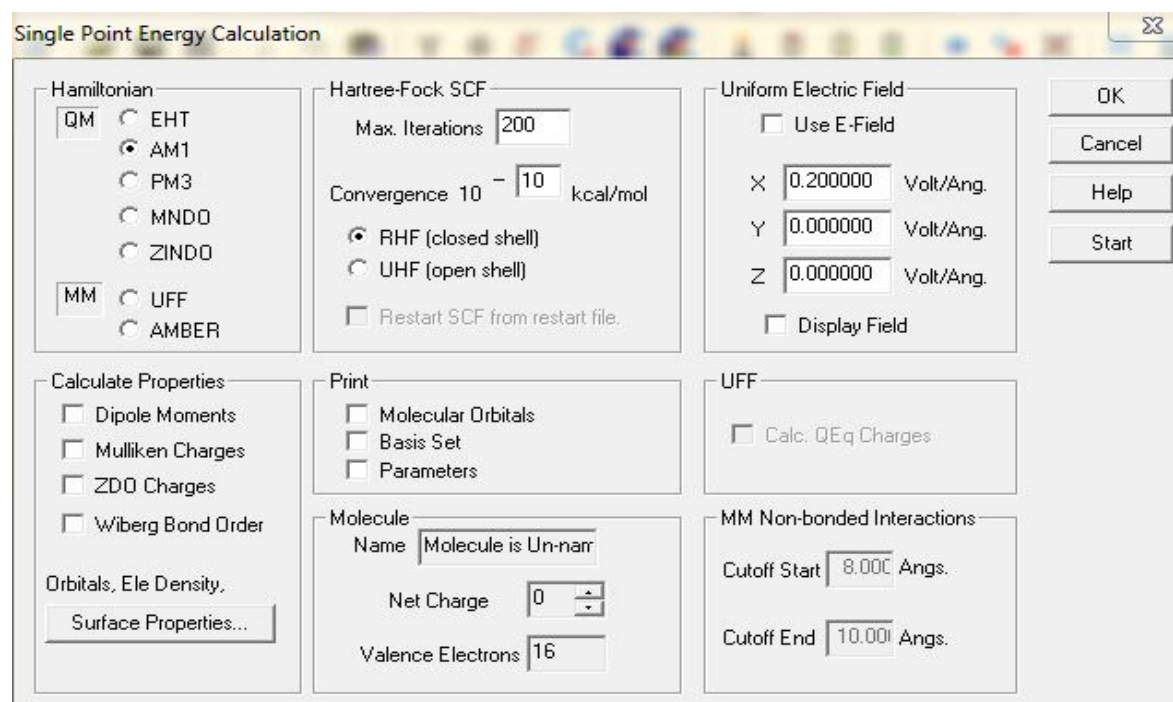
- B. Les énergies d'interaction des orbitales sont calculées et elles varient doucement avec la géométrie moléculaire.
- C. Les éléments de la matrice de Fock sont calculés, tandis que les éléments de la matrice de Fock-EHT sont calculés à partir d'une grandeur physique bien définie qui est l'énergie d'ionisation.
- D. Les intégrales de recouvrement sont calculées. Dans EHT la matrice de recouvrement ne peut être identifiée à l'unité [6]

**AM1** : Pour **Austin Model 1**. Cette méthode fut développée à l'université de Texas à Austin. AM1 est une version améliorée de la méthode **MNDO** (Modified Neglect of Diatomic Overlap) [7]

**PM3**: Pour **Parametric Method 3**. Paramétrage de la méthode MNDO. PM3 est une variation de AM1 elle diffère de celle-ci uniquement de la façon d'aboutir à la paramétrisation. [8]

**MNDO**: Pour **Modified Neglect of Diatomic Differential Overlap** La méthode MNDO originale de Thiel & Dewar. Il s'agit d'un Hamiltonien semi-empirique NDDO. En général, AM1 et PM3 donnent de meilleurs résultats sur un ensemble plus large de molécules que MNDO. MNDO est un code développé par le groupe du professeur Walter Thiel, du Max-Planck Institut für Kohlenforschung à Mülheim (Allemagne) [9]

**ZINDO**: Pour **Zerner Intermediate Neglect of Diatomic Differential Overlap**. C'est une méthode utilisée surtout pour avoir des résultats spectroscopique de ce fait cette ZINDO est souvent dite INDO/S pour spectroscopique [10]



**Figure (III.3) :** Boite de dialogue pour les calculs de l'énergie du point singulier [2]

### III.2.2. Hartree-Fock SCF: [2]

**Max. Itérations:** Le nombre maximal d'itérations SCF à effectuer avant de déclarer la non convergence du calcul SCF, La convergence est atteinte si la différence entre deux itération est inférieure à une valeur fixée d'avance ( $1.5936 \times 10^{-13}$  au)

Dans **ArgusLab4.0** deux configurations sont possibles à choisir :

**RHF:** (Run a Closed-Shell **R**estricted **H**artree **F**ock calculation) Exécute un calcul dans une configuration fermée par contrainte

**UHF:** (Run a Closed-Shell **U**nrestricted **H**artree **F**ock calculation) exécute un calcul dans une configuration Hartree-Fock sans restriction (contrainte)

### III.2.3. Calculs des propriétés:

**ArgusLab4.0** offre la possibilité de calculer plusieurs propriétés, il suffit de les cocher dans la boite de dialogue ou les lancer par la barre d'outils.

Le code **Arguslab 4.0** permet l'optimisation géométrique seulement avec les hamiltonien EHT, AM1, et PM3 suivant le schéma suivant :

- Convergence du gradient : Le calcul se termine lorsque le gradient entre deux étapes successives de la recherche géométrique est plus petit que la valeur de convergence (en kcal/mol/Angstrom).
- Le maximum des étapes : le maximum des étapes à accomplir. Le calcul se continue jusqu'à atteindre le maximum des étapes à parcourir sinon le calcul est déclaré non convergent.
- Recherche de ligne : Descente abrupte : l'algorithme de recherche de ligne suit le chemin de la descente abrupte pour le choix de nouvelles coordonnées.
- Recherche de ligne : BFGS (pour Broyden-Fletcher-Golfarb-Shanno). Cet algorithme utilise une approximation de la matrice hessienne pour mener la recherche du point optimal [2].

**Dipôle Moments (moments dipolaires)** [11]: Le moment dipolaire est le vecteur qui résulte entre deux charges de signes opposés ( $+\delta, -\delta$ ) et de distance  $r$ . L'orientation du dipôle est dirigée vers l'atome de l'élément le moins électronégatif c'est-à-dire du pôle négatif vers le pôle positif comme c'est indiqué sur la Figure(III.4)

Le moment dipolaire est donné par la relation suivante.  $\vec{\mu} = \delta \cdot \vec{r}$  Pour le cas de l'atome. L'expression (III.2.2.1) donne le moment dipolaire  $\vec{\mu}$  pour un système moléculaire formé des charges  $\delta_1, \delta_2, \dots, \delta_n$  avec des distances correspondantes  $r_1, r_2, r_3, \dots, r_n$ , où il est la somme des moments dipolaires atomiques (Figure.III.4)

$$\vec{\mu} = \sum_i^n \delta_i \vec{r}_i \quad (\text{III.2.2.1})$$

Dans le formalisme de HF le moment dipolaire est donnée par :

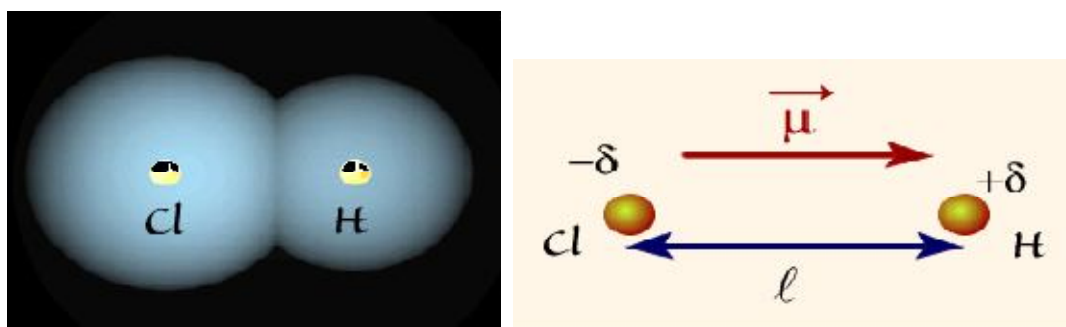
$$\vec{\mu} = \left\langle \Psi \left| \sum_{j=1}^{2n} \delta \vec{r}_j \right| \Psi \right\rangle \quad (\text{III.2.2.2})$$

Avec  $\Psi$  est la spin-orbitale moléculaire qui est une combinaison linéaire des orbitales atomiques.

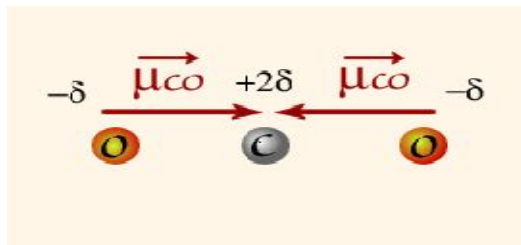
$$\mu = -2.5416 \left[ \sum_A^N Z_A R_A - \sum_r^m \sum_s^m P_{rs} \langle \phi_r | r | \phi_s \rangle \right] \quad (\text{III.2.2.3})$$

Le moment dipolaire est une grandeur vectorielle tridimensionnelle avec trois composantes

$$\begin{cases} \vec{\mu} = \begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} \\ \mu = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2} \end{cases} \quad (\text{III.2.2.4})$$



**Figure(III.4):** Orientation du moment dipolaire  $\vec{\mu}$  dans une molécule linéaire. [11]



**Figure (III.5):** Moment dipolaire résultant dans le cas d'une molécule de  $\text{CO}_2$  [11]

**Mulliken Charges:** Les charges atomiques de Mulliken. Les unités sont des électrons. L'analyse de Mulliken exploite, dans l'approximation LCAO, la matrice densité déjà introduite et définie pour un système RHF

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{\text{occ}} c_{\mu i}^* c_{\nu i} \quad (\text{III.2.2.5})$$

Où la somme est étendue à toutes les orbitales moléculaires occupées et  $\nu$  (la lettre grecque nu) est l'occupation de l'orbitale de rang  $i$ . Pour un système à  $N$  électrons, on trouve aisément

$$\sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = N \quad (\text{III.2.2.6})$$

$S_{\mu\nu}$  Élément de la matrice de recouvrement des orbitales atomiques déjà définie par (II.7.1.6)

La population de recouvrement (« Overlap ») des atomes A et B est définie par :

$$P_{AB}^{OV} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad (\text{III.2.2.7})$$

$\mu \in A$  Signifie que ne sont retenues dans la somme que les orbitales atomiques centrées sur l'atome A.

La population électronique de l'atome A est définie par :

$$N_A = P_{AB}^{OV} + \frac{1}{2} \sum_{B \neq A} P_{AB}^{OV} \quad (\text{III.2.2.8})$$

La charge de Mulliken de l'atome A est l'excès de charge par rapport à l'atome neutre isolé, ou charge nette  $q_A$  définie par :

$$q_A = Z_A - N_A \quad (\text{III.2.2.9})$$

L'analyse de Mulliken affecte ainsi arbitrairement aux atomes la moitié de leur population de recouvrement avec chaque autre atome. Cette analyse est très utilisée pour fournir des indications qualitatives sur la polarisation s'opérant spontanément dans une molécule par exemple, mais les valeurs obtenues dépendent de la base d'orbitales atomiques adoptées : leur sens physique est donc à relativiser:[12]

**Charges ZDO** : les charges atomiques ZDO (**Z**ero **D**ifferential **O**verlap). Ceci est similaire à la charge de Mulliken, sauf qu'une matrice de chevauchement d'unité est supposée dans la transformation de la matrice de densité. Les unités sont des électrons. [2]

Ce qui revient à dire que les éléments de la diagonale de la matrice densité deviennent les nombres d'occupation des orbitales atomiques. Cependant  $P_{\mu\mu}$  est le nombre effectif des électrons occupant l'orbital atomique  $\phi_{\mu}$ . La somme de ces nombres sur toutes les orbitales atomique sur un atome spécifique est le nombre total des électrons  $P_{AA}$  sur l'atome A. la charge atomique nette est alors la charge du noyau  $Z_A$  moins la charge  $P_{AA}$  [13]

$$q_A = Z_A - P_{AA} = Z_A - \sum_{\mu}^A P_{\mu\mu} \quad (\text{III.2.2.10})$$

**Wiberg Bond Orders (Ordre de liaison de Wiberg):**

Les ordres de liaison sont fréquemment utilisés dans la littérature chimique pour discuter la stabilité des molécules ou des fragments des molécules [14]

L'ordre de liaison de Wiberg est donné par l'expression suivante :

$$W_{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} P_{\mu\nu}^2 \quad (\text{III.2.2.11})$$

Où  $\mu$  et  $\nu$  englobent les orbitales atomiques de valences orthogonales centrées sur les centres  $A$  et  $B$

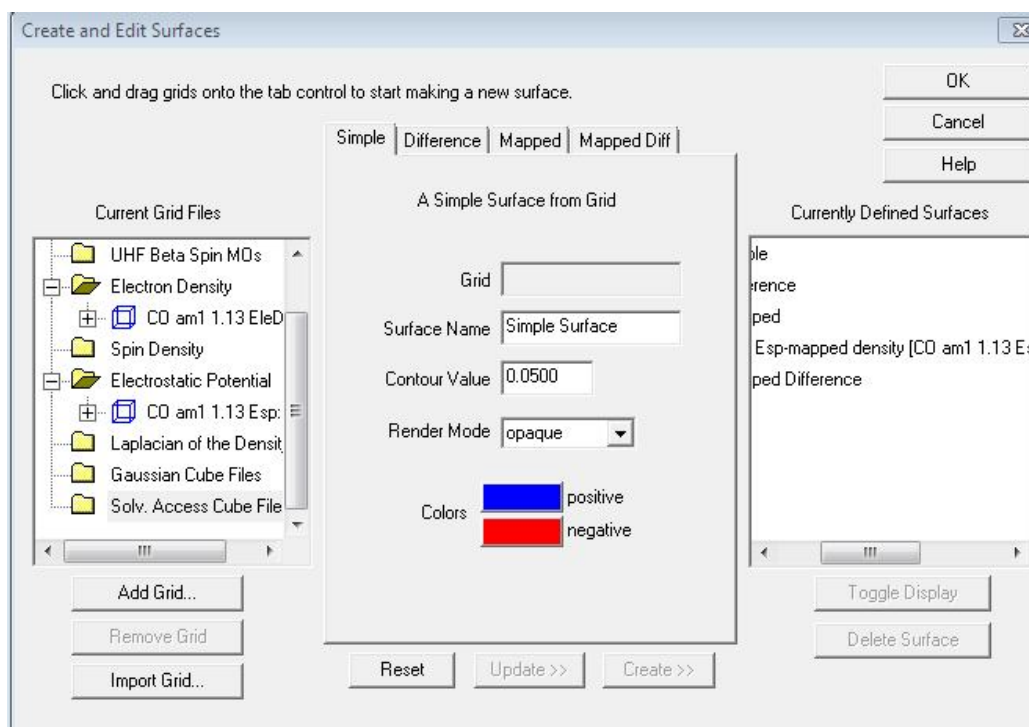
Une liaison singlet idéale a une ordre de liaison égale à un, une idéale liaison double ou une idéale liaison triple a un ordre de liaison deux (2) ou trois(3), respectivement. [15]

**Potentiel Energy Surface (PES):** Surface de l'énergie potentielle : la surface de l'énergie potentielle est un concept central dans la modélisation chimique. C'est une relation mathématique ou graphique entre l'énergie d'une molécule ou collection de molécules) et sa géométrie. [15].

Les propriétés moléculaires citées ne sont pas exhaustives, il existe d'autres qui malheureusement ne sont pas implémentées dans le code. [16]

- Forces atomiques
- Moment dipolaire magnétique;
- Constantes de couplage hyperfin;
- Fréquences (harmonique) de vibration;
- Intensités d'absorption infra-rouge;
- Polarisabilité électrique;
- Dichroïsme circulaire;
- Susceptibilité magnétique;
- Constante d'écran RMN;
- Couplages pin-spin

**ArgusLab4.0** offre une boîte de dialogue pour la l'édition et création des surfaces pour la densité électronique et le potentiel électrostatique (Figure III.6)



**Figure (III.6):** Boite de dialogue pour la création des surfaces dans **ArgusLab4.0** [2]

### III.2.4. Fichiers de sortie:

Les résultats de tous les calculs dans **ArgusLab4.0** ainsi que les paramètres et la configuration adoptée (après avoir coché la case Print) sont affichés dans un fichier de sortie de format texte. (Annexes) en plus des fichiers nécessaires pour tracer les différentes surfaces sont produites.

### III.2.5. Unités utilisées dans **ArgusLab4.0**: [2]

Dans le fichier de sortie les grandeurs physiques sont affichées en unité atomique. Le tableau Tableau(III.1) donne les valeurs de conversion avec les unités du système internationales

Grandeur	Unité atomique	Equivalent SI
Énergie	1 hartree	<b>27.212 eV</b>
	1 hartree	<b>219474.6 cm<sup>-1</sup></b>
	1 hartree	<b>4.3597 × 10<sup>-16</sup> J</b>
Moment dipolaire	1 unité atomique	<b>2.5418 D</b>
Longueur	1 unité atomique = $a_0$	<b>0.529177 Å</b>

**Tableau(III.1):** Les unités utilisées dans **ArgusLab** [17]

### III.3: Application à la molécule de protoxyde d'azote ( $N_2O$ ):

L'activité humaine a radicalement modifié la production de protoxyde d'azote dans la biosphère, en raison de la formation de grande quantité de ce gaz dans la chambre de combustion des moteurs à explosion, dans certaines chaudières et moteurs industriels et lors de certains processus de l'industrie chimique

L'oxyde  $N_2O$  est un polluant atmosphérique réglementé. Il est une source croissante de la pollution de l'air : aussi contribue à l'effet de serre et au dérèglement climatique, il est devenu la source principale des pluies acides et de l'acidification de l'eau douce.

#### III.3.1: Un peu d'histoire:

Le protoxyde d'azote ( $N_2O$ ) voit le jour au 17<sup>ème</sup> siècle. Il est synthétisé pour la première fois de façon accidentelle par un anglais nommé Mayo puis purifié en 1772 par Joseph Priestley. Ses premiers effets sont décrits en 1799 par Humphrey Davy qui se l'administrant à lui-même découvre ses propriétés analgésiantes et dysphoriques. C'est donc pour ses propriétés euphorisantes que le protoxyde d'azote ou □ gaz hilarant □ est utilisé à la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle dans les foires ou les soirées mondaines. [18]

#### III.3.2. Présentation du gaz protoxyde d'azote:

Le protoxyde d'azote est un gaz incolore, inodore, sans saveur ou légèrement sucré. Il a pour formule  $N_2O$ , et pour synonymes hémioxyde d'azote, oxyde nitreux, nitrous oxide.

Dans le langage de la rue, c'est le proto. [19]

Les différentes propriétés de ce gaz sont citées dans le tableau suivant

Propriété	Valeur numérique
Formule brute	$N_2O$
Masse molaire	44.013g/mol
Conductivité thermique (à 288,15 K et 1,013 bar)	0,0016 J s <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Chaleur spécifique (à 298,15 K et 1,013 bar)	0,88 kJ kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Chaleur latente de vaporisation	376,14 kJ kg <sup>-1</sup>
Densité par rapport à l'air (à 288,15 K et 1,013 bar)	1,53

Masse volumique	1.23 g.cm <sup>-3</sup>
Vitesse du son	263 m.s <sup>-1</sup> à 0°C et 1 atm
Densité	1.23g/cm <sup>3</sup> à -89°C
Energie de la première ionisation	12.886 ev (gaz)
Susceptibilité magnétique	-18.6x10 <sup>-6</sup> cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>

**Tableau(III.2):** Propriétés physique du gaz protoxyde d'azote [20]

### III.3.3. Conditionnement (N<sub>2</sub>O):

- A température ambiante (20 °C)
- N<sub>2</sub>O liquide, surmonté de N<sub>2</sub>O gazeux
- Vapeur surmontant le liquide à une pression de 52 bars (la pression de vapeur saturante à cette température)
- Cette pression reste constante tant qu'il reste du N<sub>2</sub>O liquide dans la bouteille
- Le contenu ne peut être déterminé qu'en pesant la bouteille

### III.3.4. Conditionnement (N<sub>2</sub>O+O<sub>2</sub>):

- Mélange équimoléculaire de protoxyde d'azote et d'oxygène
- Totalement sous forme gazeuse à température ambiante
- Pression à 137 bars (bouteille pleine)
- Précaution d'emploi du conditionnement
- En dessous de -7 °C, le protoxyde d'azote commence à se liquéfier
- Mélange gazeux initialement plus riche en oxygène qu'en protoxyde d'azote
- Cylindre pourvu d'un tube allant jusqu'à 10cm du fond
- O<sub>2</sub> ne peut sortir qu'en se chargeant de N<sub>2</sub>O
- Concentration en O<sub>2</sub> au moins de 20%
- Utilisation en position verticale entre 10°C et 38°C
- Stockage en position horizontale [18]

### III.3.5. Présentation de la molécule N<sub>2</sub>O:

Avant de présenter la molécule N<sub>2</sub>O nous avons jugé utile de présenter les atomes constituants à savoir l'oxygène et l'azote.

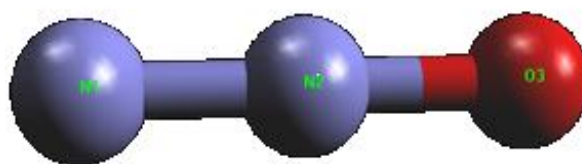
La molécule de N<sub>2</sub>O est formée par deux atomes d'azote (2N) séparée par une distance de 1.12Å et d'un atome d'oxygène lié à un des atomes d'azote à une distance 1.18Å [21]

### III.3.5.1. Caractéristiques des atomes N et O:

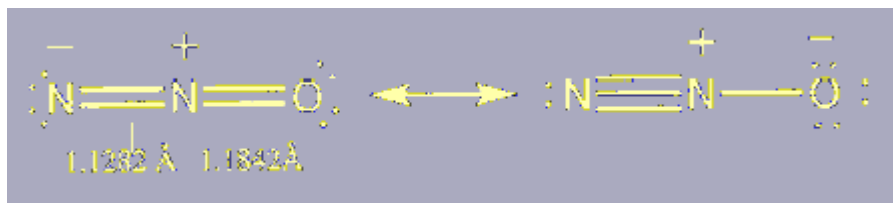
Le tableau suivant présente les différentes caractéristiques de ces deux constituants (azote et oxygène)

Caractéristique	Azote(N)	Oxygène(O)
Nombre atomique	7	8
Configuration électronique	$1s^2 2s^2 2p^3$	$1s^2 2s^2 2p^4$
Masse atomique	14.00672	15.9994
Etat d'oxydation	+5, +3, -3	-2
Affinité électronique (eV)	Non stable	1.46 -8.75
Électronégativité $\chi$ (eV)	3.07	3.5
1 <sup>ère</sup> énergie d'ionisation (eV)	14.53414	13.61806

**Tableau (III.3):** Présentation des atomes N et O [22]



**Figure (III.7):** Formule chimique de la molécule de  $N_2O$  créée par ArgusLab4.0



**Figure(III.8):**Forme de résonance et géométrie de la molécule de  $N_2O$  [23]

III.3.5.2. Caractéristiques et propriétés de la molécule N<sub>2</sub>O:

Caractéristique	N <sub>2</sub> O
L'énergie totale	-183.73209 au [20]
Distance inter-atomique $R_{N-N}$ (Å)	1.12 [20]
Distance inter-atomique $R_{N-O}$ (Å)	1.18 [20]
Charges de Mulliken:	
-N(1)	-0.18
-N(2)	0.39
-O	-0.21
-Moments dipolaires de N <sub>2</sub> O	0.14 [11]
Ordre de liaison de Wiberg (multiplicité)	
-N1-N2	2.73 [24]
-N1-O	/
-N2-O	1.61 [24]

Tableau(III.4):Caractéristiques de la molécule N<sub>2</sub>OIII.3.6. Les basis sets pour la molécule N<sub>2</sub>O:

Pour l'azote:

$$(N) 1: \phi(N, 1s), \phi(N, 2s), \phi(N, 2p_x), \phi(N, 2p_y)$$

$$(N) 2: \phi(N, 1s), \phi(N, 2s), \phi(N, 2p_x), \phi(N, 2p_y)$$

Pour l'oxygène:

$$(O): \phi(O, 1s), \phi(O, 2s), \phi(O, 2p_x), \phi(O, 2p_y), \phi(O, 2p_z)$$

Les calculs sont menés dans la configuration RHF

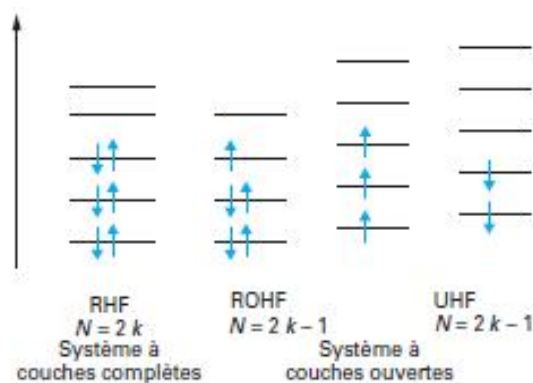


Figure (III.9):Représentation schématique des différentes méthodes HF pour un système de N électrons [25]

### IV.1.Énergie totale :

Les distances interatomiques adoptées pour nos calculs qui ne présente pas une optimisation géométrique à savoir EHT, ZINDO sont [1]:

$$R_{N-N} = 1.126\text{Å}$$

$$R_{N-O} = 1.186\text{Å}$$

Pour les hamiltoniens procédant par optimisation géométrique AM1, PM3, et MNDO les résultats sont obtenus bien entendu après optimisation. La convergence de calcul est atteinte à l'itération 24 ce qui jugé bien acceptable pour adopter ces distances. (\*)

Hamiltonien	Basis set	Energie (au)	Autres calculs
EHT	STO-6G	-11.4933	-183.73209** [1]
AM1	STO-6G	-26.9011987348	
PM3	STO-6G	-22.6303117634	
MNDO	STO-6G	-26.9736244192	
ZINDO	STO-6G	-28.8436255869	

\*\* : Le résultat est obtenu par un calcul DFT et formalisme de corrélation B3LYP

**Tableau (IV.1):** Résultat de l'énergie totale de la molécule protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O)

Les énergies pour AM1, PM3, MNDO et ZINDO sont bien proches l'une de l'autre à l'exception celle pour EHT. Mais dans l'ensemble sont bien loin de la valeur calculée par d'autres méthodes plus sophistiquée à savoir DFT-B3LYP qui est -183.73209au ce qui représente presque le dixième.

Ceci peut être du au formalisme de Hartree-Fock qui ne prend pas en charge la corrélation électronique mais cette non prise en charge de la corrélation n'explique pas à elle seul ces résultats. Les hamiltoniens adoptés (EHT, AM1, PM3, MNDO et ZINDO) sont des méthodes semi-empiriques ce qui implique une paramétrisation expérimentale à partir du formalisme Hartree-Fock ainsi que les basis sets utilisés qui peut être ne représente pas parfaitement les orbitales atomiques.

### IV.2.Distance inter-atomique N-N-O:

Comme déjà indiqué au paragraphe (\*), les distances inter-atomiques sont optimisées uniquement avec les hamiltoniens AL1, PM3 et MNDO Les résultats de l'optimisation géométrique sont regroupés dans Tableau (IV.2)

Hamiltonien	Basis set	Distance $R_{N-N}$ (Å)	Autres résultats.	Distance $R_{N-O}$ (Å)	Autres résultats
AM1	STO-6G	1.118472 (calculé)	1.126[1]	1.1768 (calculé)	1.186[1]
PM3	STO-6G	1,118472 (calculé)		1.1767 (calculé)	
MNDO	STO-6G	1,11439 (calculé)		1.1828 (calculé)	

**Tableau (IV.2):** Résultat de la distance inter-atomique de la molécule protoxyde d'azote( $N_2O$ )

Malgré les résultats non concordant des énergies pour tout les hamiltoniens adoptés, on remarque une concordance presque parfaite. Pour AM1 et PM3 on trouve pour  $R_{N-N}$  la valeur 1.118472 ce qui colle parfaitement avec la valeur déjà optimisée ce qui n'est le cas pour  $R_{N-O}$  ou on remarque que c'est l'hamiltonien MNDO qui donne le meilleur résultat. Parce que l'optimisation nécessite la recherche des points singuliers de l'énergie qui est donné par l'expression (II.8.1) des distances optimisées avec les résultats optimisés avec des formalismes plus développé.

### IV.3.Moments dipolaires:

Hamiltonien	Basis set	Moment dipolaire	Valeur exp $\mu$ (D)
EHT	STO-6G	0.39976462	0.14 [2] 0.16083 [3]
AM1	STO-6G	0.74118499	
PM3	STO-6G	0.36557207	
MNDO	STO-6G	0.81959711	
ZINDO	STO-6G	0.65617864	

**Tableau(IV.3):** Résultat du moment dipolaire dans de la molécule protoxyde d'azote ( $N_2O$ )

La valeur expérimentale du moment dipolaire est 0.14D qui est très faible par rapport à celle de l'eau qui est  $1.8546 \pm 0.0040D$ .

Vu la symétrie de la molécule (absence de la symétrie miroir) ca favorise grandement la présence d'un moment dipolaire en plus vu la structure électronique des deux atomes l'oxygène ( $Z=8$ ) et de l'azote ( $Z= 7$ ) dans la molécule on peut prédire l'existence du moment dipolaire.

Parmi les résultats obtenus, celle calculé par l'hamiltonien PM3 et EHT semblent les plus proches de la valeur expérimental alors que les autres valeurs qui sont presque égaux sont bien loin de la valeur de référence de sept à huit fois.

Cette faible valeur du moment dipolaire signifie que cette est très sensible ce qui rend les effets quantiques très influents sur elle, donc ce calcul a besoin d'un formalisme plus consistant pour pousser la précision aux limites des effets ce qui est malheureusement non disponible avec les hamiltoniens utilisés.

#### VI.4.Charges de Mulliken :

Hamiltonien	Basis set	Charge de Mulliken			Valeur exp		
		N(1)	N(2)	O	N(1)	N(2)	O
EHT	STO-6G	-0.5269	1.3382	-0.8112	-0.18 [4]	0.39 [4]	-0.21 [4]
AM1	STO-6G	-0.0263	0.3135	-0.2871			
PM3	STO-6G	-0.4858	0.9969	-0.5111			
MNDO	STO-6G	-0.0272	0.3080	-0.2807			
ZINDO	STO-6G	0.3627	0.5059	-0.3794			

**Tableau (IV.4)** : Résultat de la charge de Mulliken de la molécule protoxyde d'azote ( $N_2O$ )

De première vue, on remarque que les résultats obtenus avec sont dans la majorité bien concordants avec ceux obtenus expérimentalement surtout pour les hamiltoniens AM1 et MNDO pour l'atome d'oxygène. Pour l'atome d'azote N(2) se sont les mêmes hamiltoniens qui donnent toujours satisfaction avec une différence de quelques 0.01e. Pour l'atome N(1) se sont les mêmes hamiltoniens mais on remarque que les résultats ne sont pas bien concordants comme les deux premiers atomes avec une différence qui passe à quelques 0.1. Pour les autres résultats (EHT, PM3 et ZINDO) sont acceptables en général.

De par sa définition, la charge de Mulliken repose sur l'occupation des orbitales moléculaires ce qui revient à dire les basis sets qui les décrivent. Cette concordance des résultats reflète la bonne représentation par les GTOs.

**VI.5.Charges ZDO :**

Hamiltonien	Basis set	Charge ZDO			Valeur exp		
		N(1)	N(2)	O	N	N	O
EHT	STO-6G	-0.5267	1.2303	-0.7037	/	/	/
AM1	STO-6G	-0.0719	0.3651	-0.2932			
PM3	STO-6G	-0.4719	0.9785	-0.5066			
MNDO	STO-6G	-0.0670	0.3484	-0.2814			
ZINDO	STO-6G	-0.1748	0.5443	-0.3695			

**Tableau (IV.5) :** Résultat charge ZDO de la molécule protoxyde d'azote( $N_2O$ )

Les résultats de la charge ZDO obtenus suivant la relation (III.2.2.10) sont bien conformes aux résultats déjà obtenus pour la population Mulliken et réaffirme les résultats obtenus pour les dipôles électriques. La neutralité de la molécule est assurée pour tout les hamiltoniens.

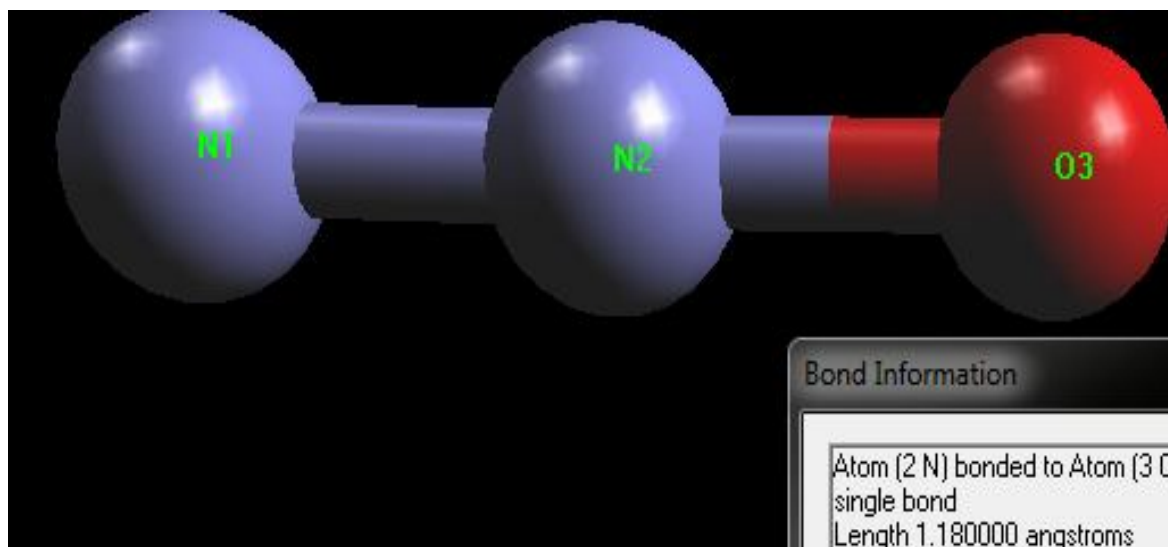
**IV.6.Ordre de liaison de Wiberg (multiplicité):**

Hamiltonien	Basis set	Ordre de liaison N1-N2	Valeur exp	Ordre de liaison N1-O	Valeur exp	Ordre de liaison N2-O	Valeur exp
EHT	STO-6G	2.493009	2.73 [3]	0.379065	/	1.465328	1.61 [3]
AM1	STO-6G	2.419306		0.493636		1.371123	
PM3	STO-6G	2.505328		0.351459		1.454239	
MNDO	STO-6G	2.412360		0.504178		1.375864	
ZINDO	STO-6G	2.476072		0.460708		1.450395	

**Tableau (IV.6) :** Résultat ordre de liaison de Wiberg de la molécule protoxyde d'azote ( $N_2O$ )

En mettant en exergue la définition de la valence qui est le nombre de liaisons covalentes que peut contracter un atome [5] on remarque directement la concordance des résultats avec cette définition. Dans la moyenne, tous les hamiltoniens donnent le même résultat pour toutes les liaisons N-N ou N-O. Intuitivement, on s'attend d'avoir des nombres entiers, mais suivant la définition (III.2.2.10) cette grandeur dépend de la matrice densité de la molécule.

### IV.7.Optimisation de la geometrie:



**Figure (IV.1):** Identification des liaisons de la molécule N<sub>2</sub>O

#### IV.7.1.Carte de la densité électronique:

La densité électronique est tracée en 3D pour 80x80x80 points avec une valeur de contour 0.0500 au la carte de la densité électronique confirme les résultats déjà obtenus pour le moment dipolaire parce que on remarque une forte concentration de charges négatives du coté de l'atome d'oxygène puis commence à se dégrader jusqu'à mi distance entre l'atome d'oxygène l'atome azote 2. De la mi-distance O-N2 à la mi-distance N2-N1 la densité est nulle puis elle commence à changer graduellement (gradient de densité) avec des plages qui diffèrent de ceux de l'autre coté avec une densité minime de charge négative. Ceci semble résulter des deux électrons restant de l'oxygène, c'est le phénomène des « lone pairs » phénomène propre aux éléments halogènes (la colonne de l'oxygène dans le tableau périodiques des éléments) déjà connu et toujours sujet de recherche [3].on peut prospector la carte de la densité électronique en faisant varier la valeur de contour en l'augmentant ou en le diminuant.

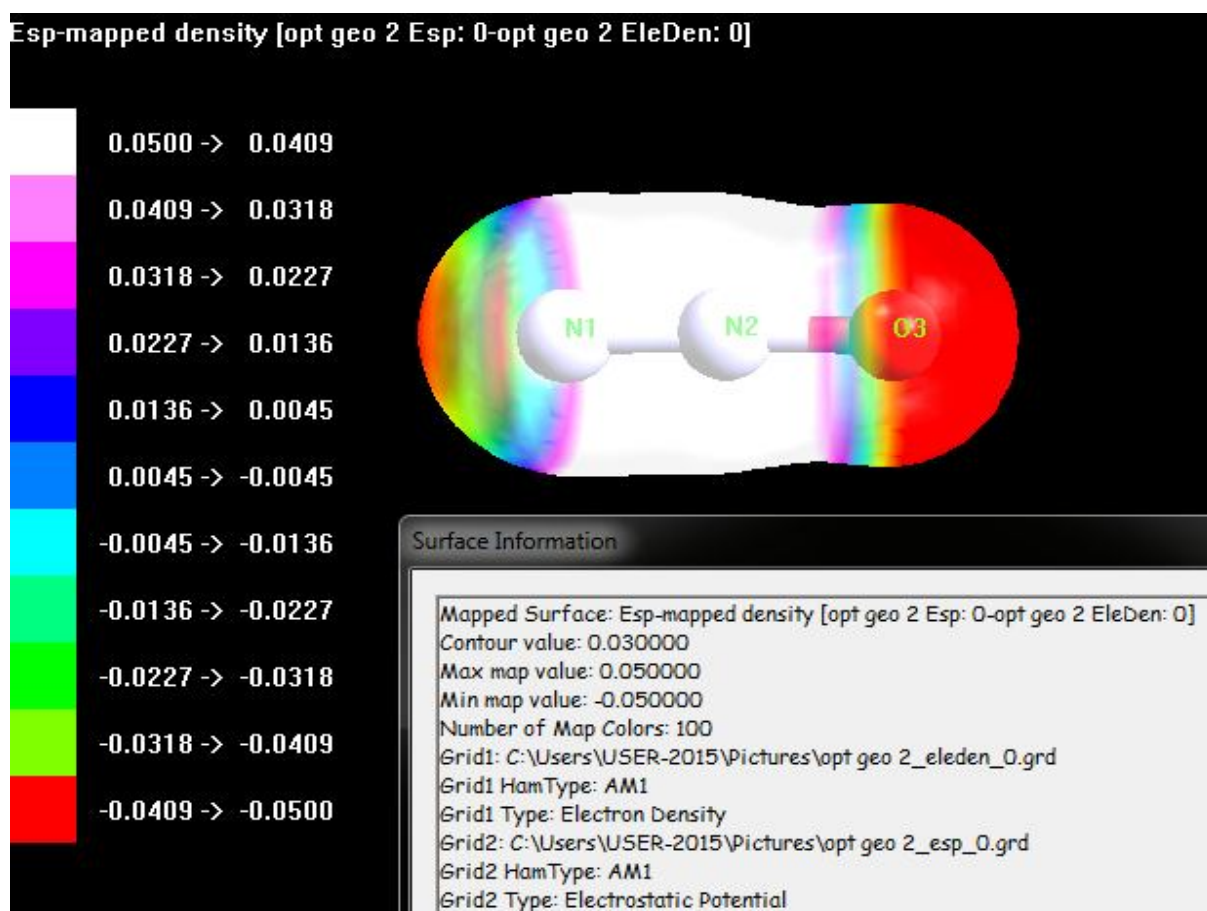
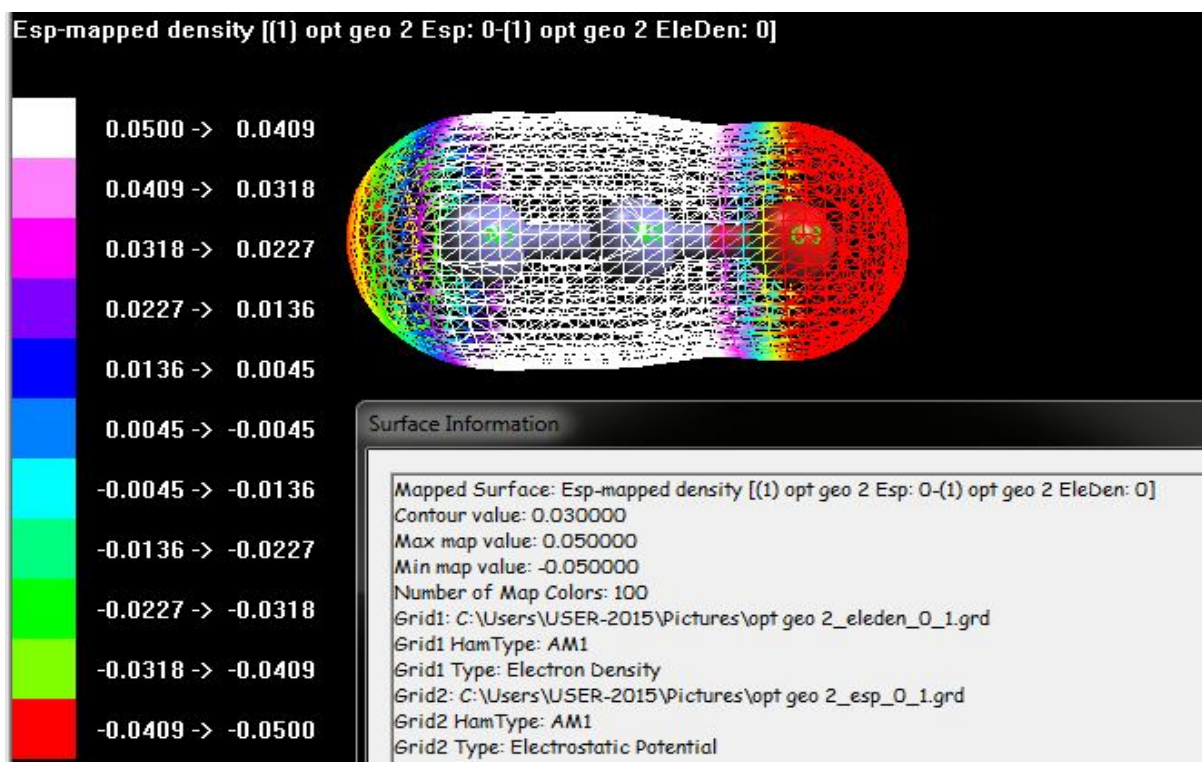


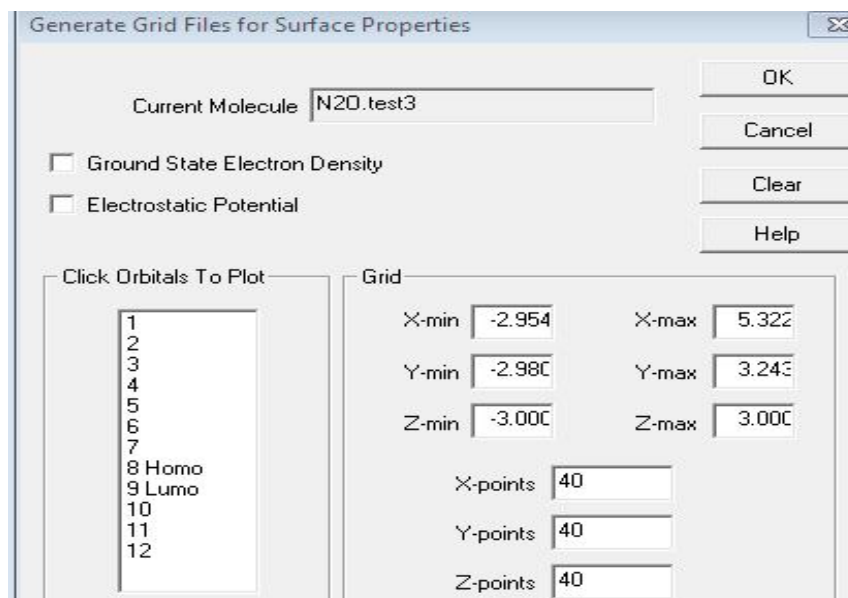
Figure (IV.2): Carte de la densité électronique pour la molécule  $N_2O$



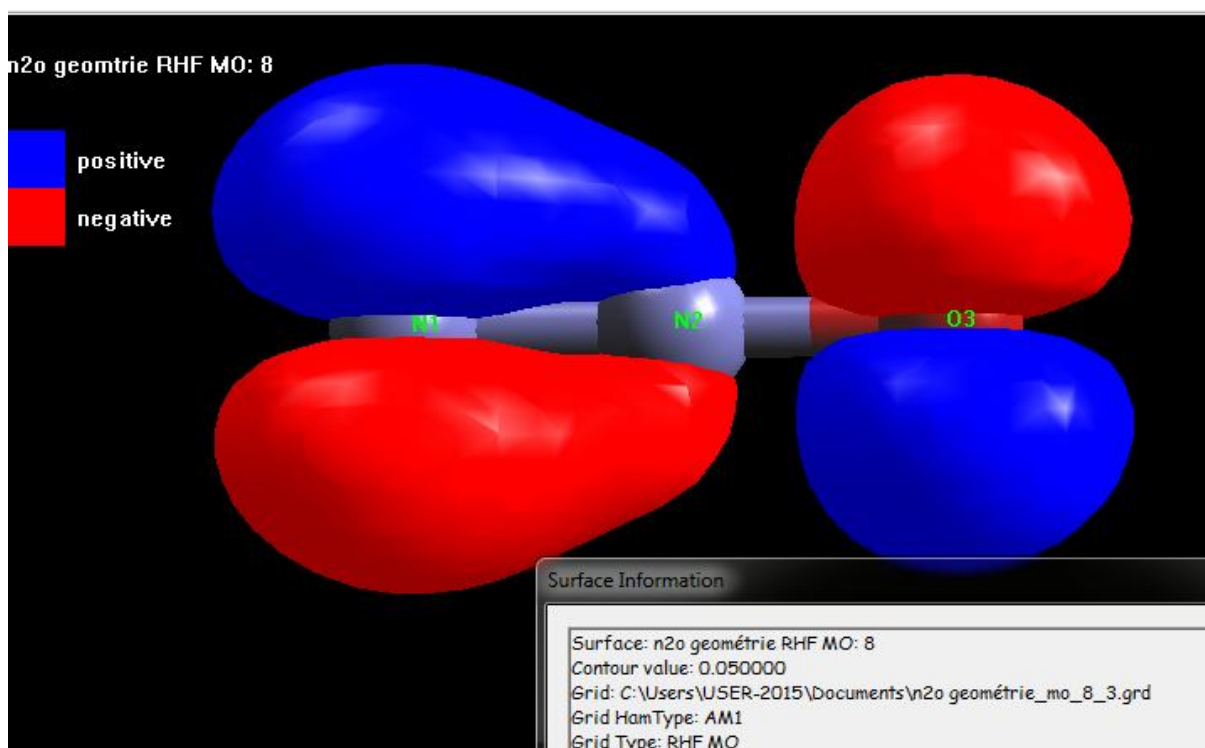
Fig(IV.3): Carte de la densité électronique de la molécule  $N_2O$  pour une valeur de contour de 0.05000

## IV.7.2. Les niveaux LUMO et HOMO:

Le niveau LUMO est toujours lié au niveau HOMO il sont dans les structure moléculaire ce que sont la bande de conduction et la bande de valence en théorie des semiconducteurs.



**Figure(IV.4):**Boite de dialogue de la densité électronique, le potentiel électrostatique et les orbitales moléculaires. HOMO et LUMO sont indiqués.



**Figure (IV.5):** Niveau HUMO  $\equiv$  MO: 8 de la molécule N<sub>2</sub>O

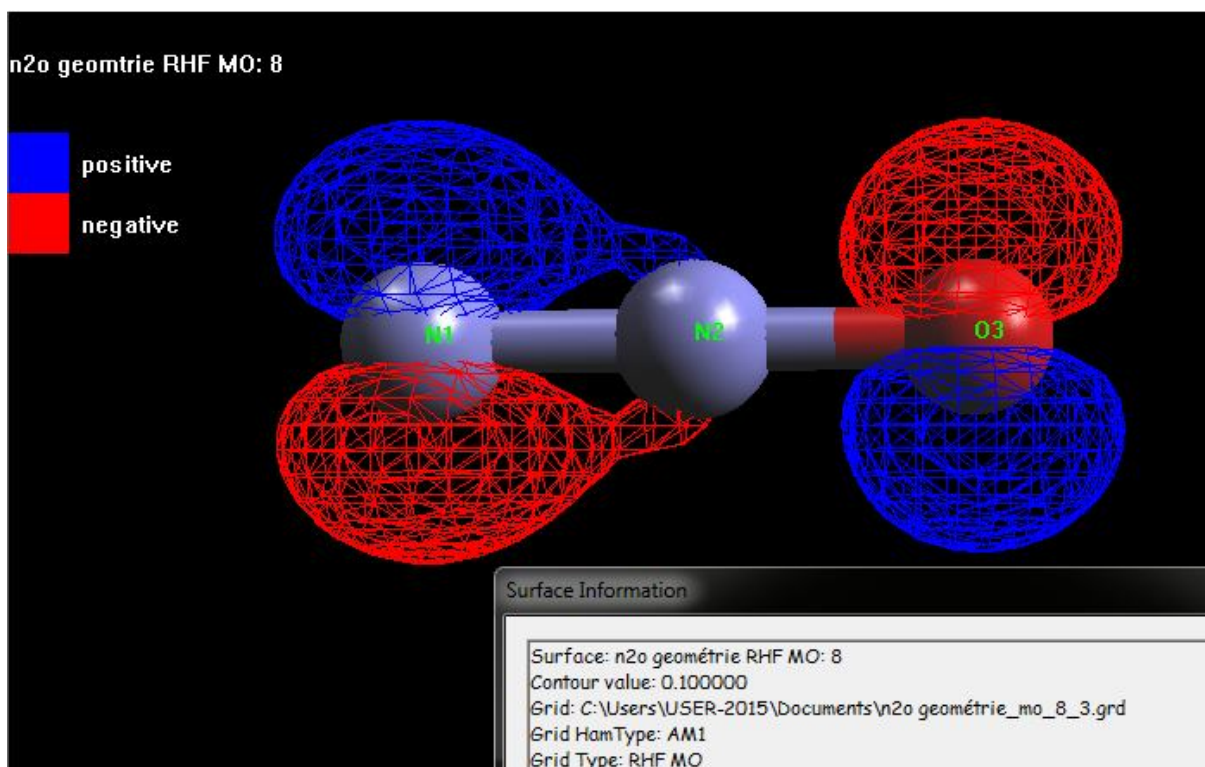


Figure (IV.6): Niveau HOMO pour contour 0.100000

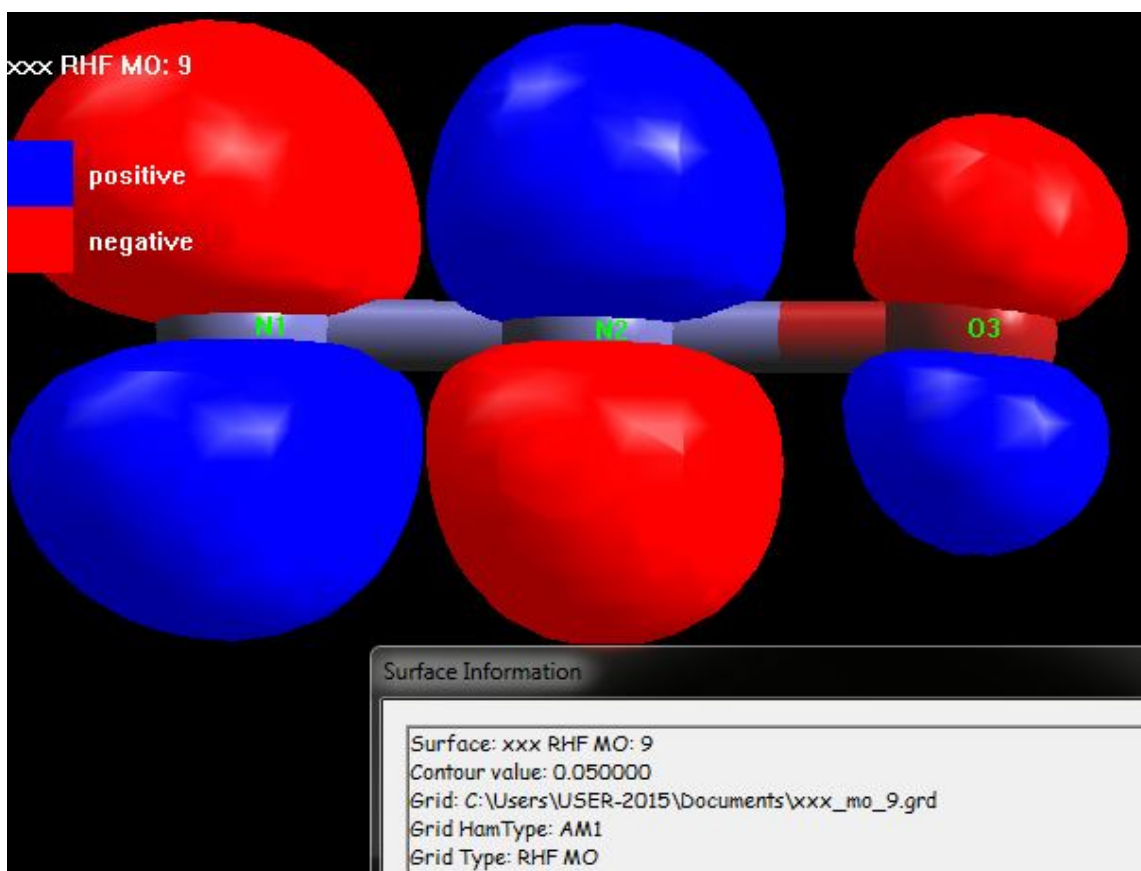
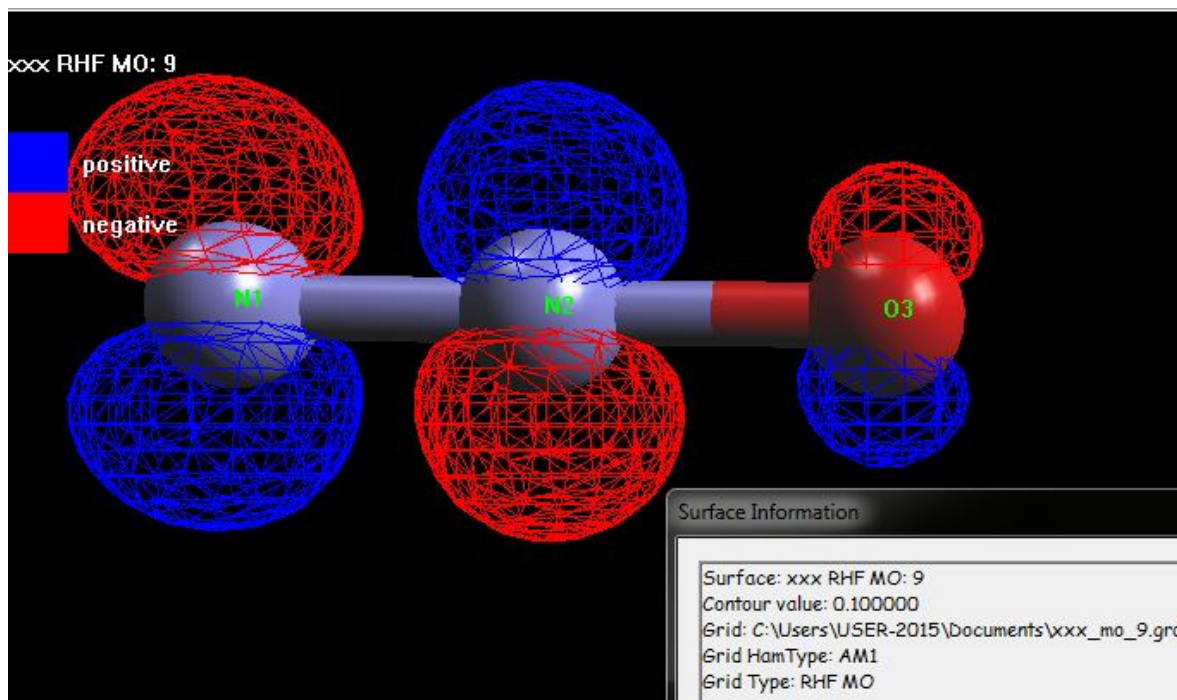


Figure (IV.7): Niveau LUMO  $\equiv$  MO: 9 de la molécule  $N_2O$



**Figure (IV.8):**Niveau LUMO pour contour 0.100000

La configuration électronique de l'orbital moléculaire du  $N_2O$  est :

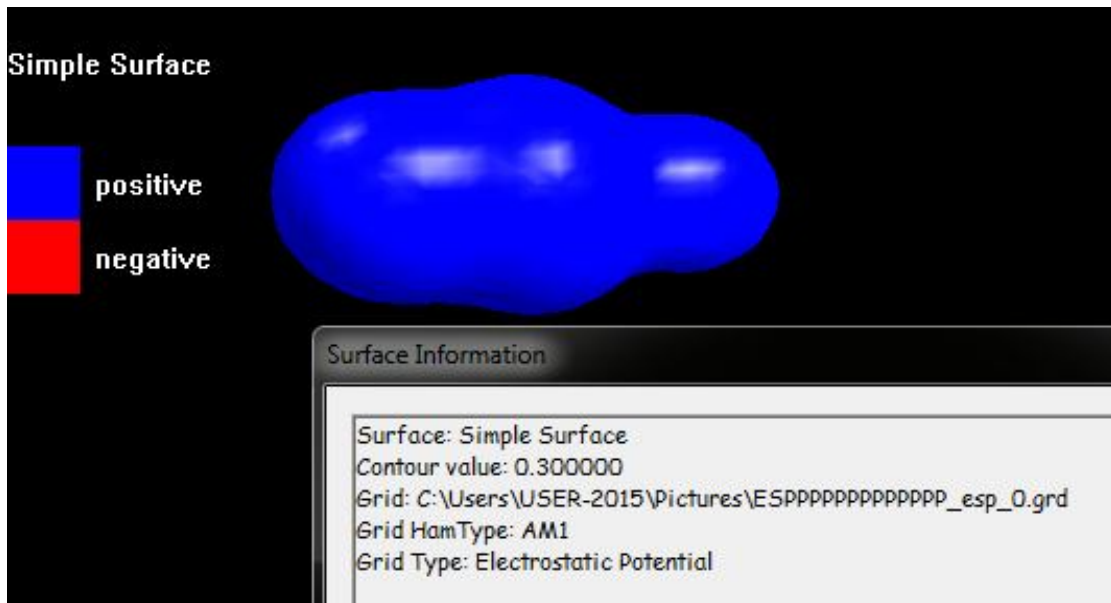
$$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(5\sigma)^2(6\sigma)^2(1\pi)^4(7\sigma)^2(2\pi)^4$$

Les orbitales 10, 11 et 12 dans la boîte de dialogue Figure(IV.5):sont non occupés mais d'une énergie supérieure à l'énergie de LUMO

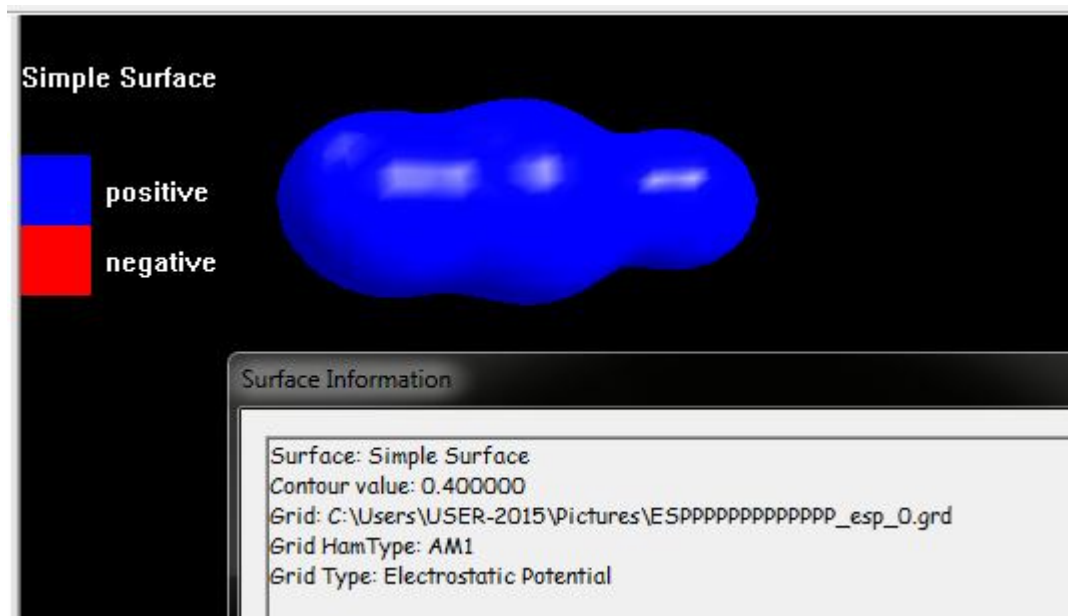
Les HUMOs  $1\pi$  et  $2\pi$  chacun consiste à une paire dégénérée type  $\pi$  comme sur la Figure (IV.10)

Dans ce schéma, l'orbitale  $2\pi$  est approximativement non liante, la LUMO est une orbitale  $3\pi$  non liante. Des calculs théoriques suggèrent que l'orbitale  $3\pi$  est légèrement liante entre N-N mais anti liante entre N-O ce qui bien visible sur la figure HOMO. Cette suggestion normalement conforte la faible distance N-N. la forte électronégativité de l'oxygène favorise une forte composition du caractère  $\pi$  dans les orbitales occupées et un fort caractère en orbitales  $\pi$  dans les orbitales anti liantes  $3\pi$  non occupées. Le HOMO  $\sigma$  ( $4\sigma$ ) est prédominée par le caractère  $\sigma$  dans la liaison N-O [3]

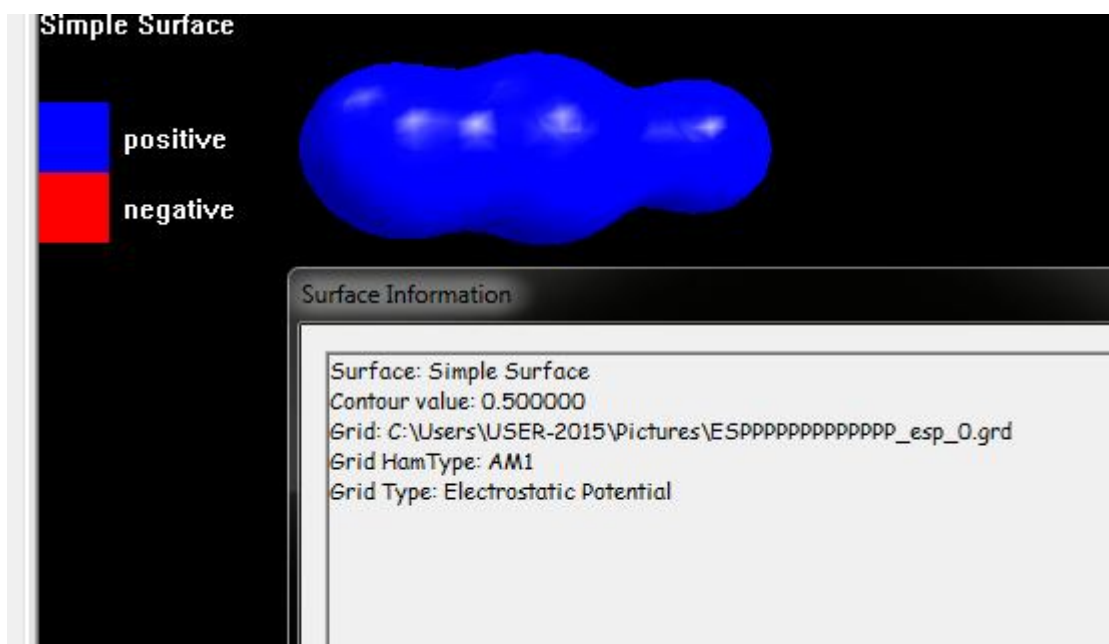




**Figure(IV.11):** Surface du potentiel électrostatique pour valeur de contour de 0.300000



**Figure(IV.12):** Surface du potentiel électrostatique pour valeur de contour de 0.0400000



**Figure(IV.13):** Surface du potentiel électrostatique pour valeur de contour de 0.500000

## Conclusion générale

Les lois de la mécanique quantique et la seule connaissance de l'espèce chimique permettent de calculer en principe toute observable physique : c'est le domaine de la physique quantique. Avec l'arrivée massive des ordinateurs se sont développés les simulations quantiques, qui permettent aujourd'hui de mieux explorer et de comprendre les propriétés de la matière.

Les codes de physique quantique sont basés sur de nombreuses méthodes qui permettent la résolution de l'équation de Schrödinger. Dans la mesure où elles cherchent à n'inclure aucun paramètre empirique ou semi-empirique dans leurs équations, on les désigne par le terme *ab initio*. Elles contiennent néanmoins certaines hypothèses, et introduisent des approches adaptées, en particulier pour résoudre le problème multiélectronique dans de bonnes conditions de temps de calcul et de taille mémoire. Une des méthodes de base pour le calcul *ab initio* est la méthode de Hartree-Fock, qui est la méthode de départ pour toutes les autres méthodes de calcul théoriques.

Les méthodes *ab initio* nécessitent d'établir un niveau d'application de la théorie et une base (au sens mathématique du terme, soit un ensemble de fonctions). En fait, des méthodes de différents niveaux et des bases de fonctions variées sont intégrées dans des codes spécialisés, qui rendent les calculs très faciles.

Un des codes de calcul *ab initio* le plus connu est ArgusLab, il a connu plusieurs versions tel que la version 4.0 qui offre une bonne capacité de calculs. (Nombre des cycles SCF=200, convergence de  $1.5936 \times 10^{-13}$  au) avec ces propriétés l'utilisation de la simulation moléculaire et des codes de calculs de grande performance rendent le monde quantique mieux compris et facile à l'étude, ce qui motive les physiciens d'augmenter le nombre de recherches afin de découvrir des nouvelles informations et concepts dans ce vaste domaine.

## Perspectives

Les propriétés de la molécule du protoxyde d'azote sont très importantes à comprendre et à assimiler dans le but de préserver l'environnement de l'effet de serre et le réchauffement climatique. Ce sera le but des travaux ultérieurs, Inch'Allah, avec des méthodes bien plus consistantes et performantes comme la DFT.



## Annexe A

### Méthode des Multiplicateurs de Lagrange:

Cette méthode s'applique à toute recherche de minimum en présence de contraintes. L'idée est d'associer à chaque contrainte (voir ci-après) un multiplicateur a priori indéterminé.

Prenons le cas simple de la minimisation de la valeur moyenne d'une observable, par exemple l'énergie associée à un déterminant  $\Phi$  décomposé sur une base orthonormée  $\{\Psi_i\}$ . On écrit par conséquent,

$$\Phi = \sum_{i=1}^N c_i \Psi_i \quad (1)$$

Alors que l'énergie prend la forme suivante :

$$\langle \Phi | \Psi | \Phi \rangle = \sum_{ij} c_i c_j H_{ij} \quad \text{Avec } H_{ij} = \langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle \quad (2)$$

La fonction,  $\Phi$  dite aussi fonction d'essai, doit satisfaire la condition de normalisation:

$$\langle \Phi | \Phi \rangle = \sum_{ij} c_i c_j \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \sum_{i=1}^N c_i^2 = 1 \quad (3)$$

Cette équation est appelée contrainte. En effet, les variations des coefficients  $\{c_i\}$  sont liées par cette condition. Elles sont non-indépendantes.

La minimisation de l'énergie consiste à rechercher les coefficients  $\{c_i\}$  rendant Stationnaire  $\langle \Phi | H | \Phi \rangle$

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \langle \Phi | H | \Phi \rangle = 0 \quad i=1, N \quad (4)$$

L'idée est de construire un Lagrangien  $\mathcal{L}$  de manière à rendre stationnaire l'énergie par rapport à toute variation des  $\{c_i\}$ . Ecrivons "naïvement" (on retranche une quantité nulle à la quantité que l'on souhaite minimiser !):

$$\mathcal{L}(c_1, c_2, \dots, c_N, E) = \langle \Phi | \Psi | \Phi \rangle - E (\sum_{i=1}^N c_i^2 - 1) \quad (5)$$

La stationnarité de  $\mathcal{L}$  et celle de  $\langle \Phi | H | \Phi \rangle$  sont bien évidemment réalisées pour le même jeu de  $\{c_i\}$ . Ces coefficients  $\{c_i\}$  étant liés par une unique contrainte (Eq. 3), choisissons les variations de  $c_1, c_2, \dots, c_{N-1}$  comme indépendantes. Nous pouvons alors écrire :

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial c_i} = 0 \quad i=1, N-1 \quad (6)$$

$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial c_N}$  ne s'annule pourtant pas nécessairement. Cependant, le multiplicateur de Lagrange  $E$  reste encore indéterminé. Nous pouvons donc librement choisir  $E$  de manière à annuler  $\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial c_N}$  et par conséquent

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial c_i} = 0 \quad i=1, N-1, N. \quad (7)$$

Remarque : Le multiplicateur lève en quelque sorte la contrainte qui imposait aux variations des  $\{c_i\}$  d'être liées.

Reprenant les équations précédentes, nous pouvons donc écrire :

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial c_i} = \sum_j c_j H_{ij} + \sum_k c_k H_{ki} - 2E c_i = 2 \sum_j c_j H_{ij} - 2E c_i = 0 \quad (8)$$

Nous retrouvons alors le traditionnel problème aux valeurs propres :

$$Hc = Ec \quad (9)$$

Signalons enfin qu'il nous faut introduire autant de multiplicateurs qu'il y a de contraintes. Dans le problème Hartree-Fock, nous imposons l'orthonormalité des  $N$  orbitales moléculaires, soit exactement  $N^2$  contraintes que l'on interprète a posteriori comme les valeurs propres de l'opérateur de Fock.

## Annex B

```

*****
*
*           ArgusLab (tm)
*
*           Versi on 4.0
*
*           Copyri ght (c) 1996-2003
*
*           Pl anari a Software LLC
*           ALL RIGHTS RESERVED
*
*           i nfo@pl anari a-software. com
*           http: //www. pl anari a-software. com
*
*****

```

```

*****
WARNING -- ArgusLab may not be used in any manner that competes with
the business of Planaria Software LLC or will provide assistance to
any competitor of Planaria Software LLC. The licensee of this program
is prohibited from giving any competitor of Planaria Software LLC
access to this program. By using this program, the user acknowledges
that Planaria Software LLC. is engaged in the business of creating and
licensing software in the field of computational chemistry and
represents and warrants to Planaria Software LLC that it is not a
competitor of Planaria Software LLC. and that it will not use this
program in any manner prohibited above.
*****

```

\*\*\*\*\* Validated Experiment & Chemical System Settings \*\*\*\*\*

Calculation started: Wed Jun 20 11:52:09 2018

Title:

C:\Users\USER-2015\Pictures\optimisation memoir f

System Type	Quantum Mechanical
Hamiltonian	AM1 (NDDO)
SCF Type	RHF
Run Type	Optimize Geometry
Search Type	BFGS
Atoms	3
Electrons	16
Water Model	SPCE
Coordinates	angstroms
Basis set	Minimal Valence Basis as STO 3G
Max. SCF cycles	200
SCF convergence	1.5936e-013 au. for energy

Max. geom cycles 100  
Convergence criteria:  
max. grad. component < 0.000084 au.

AM1 param file C:\Program Files\ArgusLab\params\am1.prm  
SCF saved every 1000 cycles

Two-electron integrals  
buffer size 1000  
storage random list in core

Property integrals one center  
Dipole integrals length operator

## Input Atomic Information

\*\*\*\*\*

1	N	-0.007019	0.063175	0.000000
2	N	1.112893	0.049176	0.000000
3	O	2.292893	0.049176	-0.000000

## Cite ArgusLab as:

\*\*\*\*\*

ArgusLab 4.0  
Mark A. Thompson  
Planaria Software LLC, Seattle, WA.  
<http://www.arguslab.com>

## Journal Citations for this Calculation

\*\*\*\*\*

Thompson, M. A., Zerner M. C.  
J. Am. Chem. Soc., 113, 8210, (1991)

Mark A. Thompson, Eric D. Glendenning,  
and David Feller J. Phys. Chem. 98,  
10465-10476, (1994)

Mark A. Thompson, and Gregory K. Schenter  
J. Phys. Chem. 99, 6374-6386, (1995)

Mark A. Thompson, J. Phys. Chem. 100,  
14492-14507, (1996)

## AM1 references:

\*\*\*\*\*

Michael J. S. Dewar, Eve G. Zoebisch  
Eamonn F. Healy, and James J. P. Stewart  
JACS, 107, 3902-3909, (1985)

\*\*\*\*\*

---

Constructing Chemical System(s)

Basis Set  
\*\*\*\*\*

basis functions : 12  
shells : 6  
primitives : 18

AtNum Atom Type Nzeta STO coeff STO exp. Contracti on

-----  
-----  
7 N S 1 1.0000 2.3154  
C(1) = -0.059945 Exp(1) = 13.840161 Norm(1) = 5.114061  
C(2) = 0.596039 Exp(2) = 0.840422 Norm(2) = 0.625580  
C(3) = 0.458179 Exp(3) = 0.322650 Norm(3) = 0.305112

7 N P 1 1.0000 2.1579  
C(1) = 0.162395 Exp(1) = 4.280620 Norm(1) = 8.776541  
C(2) = 0.566171 Exp(2) = 1.098607 Norm(2) = 1.603220  
C(3) = 0.422307 Exp(3) = 0.372993 Norm(3) = 0.415495

8 O S 1 1.0000 3.1080  
C(1) = -0.059945 Exp(1) = 24.937693 Norm(1) = 7.953390  
C(2) = 0.596039 Exp(2) = 1.514301 Norm(2) = 0.972903  
C(3) = 0.458179 Exp(3) = 0.581363 Norm(3) = 0.474510

8 O P 1 1.0000 2.5240  
C(1) = 0.162395 Exp(1) = 5.856256 Norm(1) = 12.985693  
C(2) = 0.566171 Exp(2) = 1.502989 Norm(2) = 2.372111  
C(3) = 0.422307 Exp(3) = 0.510287 Norm(3) = 0.614763

Memory for Main Chemical System  
Max. number 2-ele. ints. = 348

Memory Requirements (bytes)  
\*\*\*\*\*

Core 91144  
Scratch 2880

Contents Of Parameter Database For Relevant Atoms  
\*\*\*\*\*

energy in EV. others in AU.

\*\* WARNING \*\* PrintParams: under construction for this HamType

System charge 0.000000

\*\*\*\*\* Integrals \*\*\*\*\*

AM1 two-center two-electron integrals

MNDO-type Two-electron integrals: elapsed time 0 sec.

elapsed time 0 sec.

Coulomb integrals for semi-empirical

elapsed time 0 sec.

One-center exchange integrals for semi-empirical

elapsed time 0 sec.

Total number of 2-ele integrals 202

Dipole length integrals

elapsed time 0 sec.

Overlap integrals

elapsed time 0 sec.

Transformation Matrix

elapsed time 0 sec.

Integrals elapsed time 0 sec.

\*\*\*\*\* SCF \*\*\*\*\*

Core repulsion 26.4438 au

Calculating one electron matrix

Diagonalizing starting one-ele. matrix

Performing SCF

Cycle	Energy (au)	Difference
-------	-------------	------------

\*\*\*\*\*

1	-24.073440	
2	-24.740414721	-0.666974
3	-26.155243097	-1.41483
4	-26.609549271	-0.454306
5	-26.876147679	-0.266598
6	-26.899304971	-0.0231573
7	-26.903562716	-0.00425774
8	-26.903578801	-1.60845e-005
9	-26.903580924	-2.12325e-006
10	-26.903581253	-3.2914e-007
11	-26.903581310	-5.73974e-008
12	-26.903581321	-1.11085e-008
13	-26.903581324	-2.39896e-009
14	-26.903581324	-5.87455e-010
15	-26.903581325	-1.65095e-010
16	-26.903581325	-5.28573e-011
17	-26.903581325	-1.87441e-011
18	-26.903581325	-7.14806e-012
19	-26.903581325	-2.84217e-012
20	-26.903581325	-1.15108e-012
21	-26.903581325	-4.68958e-013
22	-26.903581325	-1.91847e-013
23	-26.903581325	-9.9476e-014

SCF converged

Writing final SCF to disk

Final SCF Energy = -26.9035813247 au  
 Final SCF Energy = -16882.2674 kcal/mol

Saving the final SCF to the restart file  
 C:\Users\USER-2015\Pictures\optimization\memoi f.restartscf

SCF elapsed time 0 sec.

\*\*\*\*\* Geometry Optimization \*\*\*\*\*

Checkpointing coordinate to C:\Users\USER-2015\Pictures\optimization\memoi f.cor

Geometry Search using BFGS update

Cycle	Energy(au)	del E (au)	Grad Norm	Max Grad(i)	alpha
start	-26.903581	0.0000e+000	0.038482	0.028977	
1	-26.903726	-1.4429e-004	0.020406	0.016558	4.0000e-001
2	-26.903763	-3.7570e-005	0.012168	0.009745	4.0000e-001
3	-26.903777	-1.4004e-005	0.007105	0.005664	4.0000e-001
4	-26.903783	-5.6776e-006	0.004111	0.003188	4.0000e-001
5	-26.903786	-2.6909e-006	0.002227	0.001608	4.0000e-001
6	-26.903787	-1.5025e-006	0.001098	0.000691	4.0000e-001
7	-26.903788	-9.5799e-007	0.000690	0.000551	4.0000e-001
8	-26.903789	-6.5101e-007	0.000807	0.000511	4.0000e-001
9	-26.903789	-4.3402e-007	0.000900	0.000673	4.0000e-001

10	-26.903789	-2.6679e-007	0.000845	0.000661	4.0000e-001
11	-26.903790	-1.4703e-007	0.000693	0.000552	4.0000e-001
12	-26.903790	-7.2756e-008	0.000515	0.000413	4.0000e-001
13	-26.903790	-3.2803e-008	0.000356	0.000287	4.0000e-001
14	-26.903790	-1.3796e-008	0.000235	0.000190	4.0000e-001
15	-26.903790	-5.5178e-009	0.000150	0.000121	4.0000e-001
16	-26.903790	-2.1297e-009	0.000094	0.000076	4.0000e-001

Geometry optimization converged !!

\*\*\*\*\* Final Geometry \*\*\*\*\*

N	-0.01135581	0.06077709	-0.00000000	7
N	1.11662523	0.05392494	-0.00000001	7
O	2.29349732	0.04682484	-0.00000000	8

Final Geom Energy = -26.9037896462 au  
 Final Geom Energy = -16882.3981 kcal/mol

Geometry Optimization elapsed time 0 sec.

\*\*\*\*\* Properties \*\*\*\*\*

Ground state properties

\*\*\*\*\*

\*\*\*\*\* Heat of Formation \*\*\*\*\*  
 27.4959 kcal/mol

ZDO Atomic Charges

\*\*\*\*\*

1	N	-0.0739
2	N	0.3537
3	O	-0.2798

Wi berg Atom-Atom Bond Orders

\*\*\*\*\*

	1	2	3
1	0.000000		
2	2.395645	0.000000	
3	0.506792	1.385143	0.000000

## Ground State Di pole (debye)

X	Y	Z	length
-0.65234307	0.00390452	-0.00000003	0.65235475

## Mulliken Atomic Charges

\*\*\*\*\*

1	N	-0.0290
2	N	0.3032
3	O	-0.2742

## SCF eigenvalues (au) eigenvectors

\*\*\*\*\*

MO number ->	1	2	3	4	5
Eigenvalues ->	-1.580168	-1.434242	-0.863084	-0.707018	-0.707018
1 N 2S	-0.386073	-0.494357	0.433883	0.000000	-0.000005
1 N 2Px	-0.242361	-0.225847	-0.107446	0.000004	-0.002773
1 N 2Py	0.001470	0.001374	0.000654	0.000693	-0.457003
1 N 2Pz	0.000000	0.000000	-0.000000	-0.457011	-0.000693
2 N 2S	-0.716194	-0.124390	-0.420053	-0.000000	0.000012
2 N 2Px	-0.011193	0.534617	-0.261311	0.000007	-0.004360
2 N 2Py	0.000058	-0.003236	0.001590	0.001089	-0.718728
2 N 2Pz	-0.000000	-0.000000	-0.000000	-0.718741	-0.001089
3 O 2S	-0.470611	0.612102	0.582267	-0.000000	0.000012
3 O 2Px	0.240148	-0.169215	0.465217	0.000005	-0.003144
3 O 2Py	-0.001450	0.001019	-0.002801	0.000794	-0.523966
3 O 2Pz	0.000000	-0.000000	-0.000000	-0.523975	-0.000794
MO number ->	6	7	8	9	10
Eigenvalues ->	-0.638121	-0.445130	-0.445130	0.015255	0.015255
1 N 2S	0.600006	-0.000000	-0.000002	0.000011	-0.000000
1 N 2Px	-0.550518	0.000033	0.003739	-0.003838	0.000001
1 N 2Py	0.003340	0.005464	0.613617	-0.643860	0.000110
1 N 2Pz	0.000000	-0.613629	0.005464	-0.000110	-0.643871
2 N 2S	-0.140911	-0.000000	-0.000003	-0.000066	-0.000000
2 N 2Px	0.389971	0.000009	0.001039	0.004074	-0.000001
2 N 2Py	-0.002371	0.001528	0.171647	0.673741	-0.000115
2 N 2Pz	0.000000	-0.171650	0.001528	0.000115	0.673754
3 O 2S	-0.187416	0.000000	-0.000000	0.000008	-0.000000
3 O 2Px	-0.360339	-0.000041	-0.004644	-0.002258	0.000000
3 O 2Py	0.002156	-0.006862	-0.770646	-0.362602	0.000062
3 O 2Pz	0.000000	0.770660	-0.006862	-0.000062	-0.362609
MO number ->	11	12			
Eigenvalues ->	0.055419	0.289314			
1 N 2S	-0.133770	0.201006			
1 N 2Px	-0.613990	0.445668			
1 N 2Py	0.003660	-0.002714			

---

1	N	2Pz	-0.000000	-0.000000
2	N	2S	0.524659	-0.005032
2	N	2Px	0.013736	0.702476
2	N	2Py	0.000010	-0.004251
2	N	2Pz	0.000000	-0.000000
3	O	2S	-0.082902	-0.151079
3	O	2Px	0.568127	0.494590
3	O	2Py	-0.003469	-0.002980
3	O	2Pz	-0.000000	0.000000

Properties elapsed time 0 sec.

Total Elapsed Time 0 sec.

## Les références:

### Chapitre I

- [1] Rivail, J.L " Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes," Deuxième édition, Savoirs Actuels, Inter-Editions / CNRS Editions, **1994**
- [2] Mireille Defranceschi. Agrégée de chimie. Technique de l'ingénieur .AF 6 040.
- [3] Maryline Coquidé et Jean-François Le Mréchal. "Revue Aster. INRP ,2006.
- [4] M.P.Allen, D.J.Tildesley,"Computer simulation of liquids", Clarendon Press Oxford (1997)
- [5] Vincent Goulet, Laurent Caron "méthodes numériques en actuariat, (partie II) simulation stochastique "Edition 2016.
- [6] Clifford E. DYKSTRA." Ab initio calculation of the structures and properties of molecules Studies in physical and theoretical chemistry 58". Elsevier Science Publishers B. V., 1988
- [7] Levine, I.N. "Quantum Chemistry", 5<sup>th</sup> edition, **1999**, 455
- [8] Ghania BOUCEKKINE."Méthodes de la chimie quantique". AF 6050
- [9] Hervé TOULHOAT Modélisation moléculaire. Bases théoriques Techniques de l'ingénieur (partie 1). J 1 01
- [10] J.M Seminario, P.Politser"Modern Density Functional Theory, a Tool for Chemistry", (Amsterdam: Elsevier . 1995)PP 08.
- [11] Pierre Mignon," Méthodes Hartree-Fock et Post-Hartree-Fock de la Chimie quantique "label Chimie Théorique Université Lyon1 2012
- [12].A.Savin, H, .Stoll &H.Preuss"An application of correlation energie density functional to atoms and molecules "(stuttgart.1986) pp 407
- [13] Armand. SOLDERA. "Modélisation moléculaire des polymères linéaires" Techniques de l'ingénieur AF 6 042
- [14] Levine, I.N. Quantum Chemistry, 5<sup>th</sup> edition, **1999**, p 480,481
- [15] Davide c.young "computational chemistry"(a practical guide for applying techniques to real world) 2001.pp49
- [16] Mireille Defranceschi. Agrégée de chimie. Technique de l'ingénieur AF 6 040

## Chapitre II

- [1] Claude Aslangul, "Mécanique quantique", éditions De Boeck, Bruxelles 2010
- [2] Gaston BERTHIER, "Nécessaire de chimie théorique "Université rue des Minimes, 2009 p 24
- [3] C. David Sherrill, "the Born-Oppenheimer Approximation, School of Chemistry and Biochemistry", Georgia Institute of Technology March 2005
- [4] Thanh Tung Nguyen-Dang, Chimie Quantique, CHM-13212 Hiver 2001
- [5] Claude Cohen-TANNOUDJI, Bernard Diu et Franck Laloe. MECANIQUE QUANTIQUE tome II, Hermann.1973
- [6] A Szabo and N.S. Ostlund "Modern Quantum Chemistry Introduction to Advanced Electronic Structure Theory"
- [7] WEISSBLUTH, Mitchell "Atoms and Molecules" ACADEMIC PRESS INC.1978 Chapitre 19
- [8] Thanh Tung Nguyen-Dang, "Chimie Quantique", 2<sup>ème</sup> édition, savoirs Actuels, EDP Sciences / CNRS Editions, Hiver 2001
- [9] Pablo Echenique. and J. L. Alonso "A mathematical and computational review of Hartree-Fock SCF methods in Quantum Chemistry" Universidad de Zaragoza, Spain May 2007
- [10] Hosussmann, Rudolf, "Self-consistent quantum field theory and bosonisation for strongly correlated Electron systems"; Berlin, Heidelberg; New York .Milan Paris; Tokyo; Springer, 1999
- [11] Michael J. S. Dewor and Jozsef Kelemen, "LCAO MO Theory Illustrated by Its Application to H<sub>2</sub>", The University of Texas at Austin Austin, 78712
- [12] Torino structure calculations. European Summer School "Ab initio modeling in solid-state chemistry" Torino September 2000
- [13] Attila SZABO ; NEIL S. OSTLUND. Modern quantum chemistry: "introduction to advanced electronic structure theory". McGraw-Hill, Inc.
- [14] Löwdin, P.-O.; *Advan. Chem. Phys.*; **1959**; 2; 207
- [15]. Knowles. P. J.; Schütz, M.; Werner, H. J.; "Ab initio methods for electron correlation in molecules in modern and algorithms of Quantum Chemistry"; publication series of the John von Neumann Institut for Computing (NIC); **2000**.

### Chapitre III

- [1] François-Marie Blondel et Monique Schwob "Etude des utilisations de l'informatique dans l'enseignement des sciences physiques "Revue française de pédagogie, 1985 pp. 5-11
- [2] M. Thompson, ArgusLab 4.0.1 Planaria software LLC, Seattle, Wash, USA, 2004. <http://www.arguslab.com>.
- [3] Chrissy M.W. van Enkevort, "Student's learning of Molecular Modeling in Science Education (The case of computer-aided drug design against malaria disease.)" August 2014
- [4] Clifford E Dykstra "Ab Initio Calculation Of The Structures And Properties Of Molecules" School of Chemical Sciences, University of Illinois, Urbana IL 61801, U.S.A.
- [5] ArgusLab, A brief user's guide
- [6] John P. Lowe "Quantum Chemistry", Academic Press, 1978, ISBN 0-12-457552-8, (chapter 10).
- [7] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, and J. J. P. Stewart, J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, 3902-3909.
- [8] James J.P. Stewart "Optimization of Parameters for Semiempirical Methods II. Applications, Computational Chemistry," 1989, 10, 221-264.
- [9] Michael J. S. Dewar and Walter, Thiel. "Ground States of Molecules 38 The MNDO Method. Approximations and Parameters", Chem. Soc., 1977, 99, 4899-4907.
- [10] Pyrrole and the Azines "An Intermediate Neglect of Differential Overlap Technique for Spectroscopy: Theoret. Chim. Acta (Berl.), 1973, 32, 111-134.
- [11] Ramdane Benazzouz "les liaisons chimiques " université M'hamed Bougrara boumardes ,9 juil. 2016
- [12] Hervé Toulhoat. Modélisation moléculaire. Bases théoriques. (Partie 2); Technique de l'ingénieur. J 1012
- [13] Hyper Chem® Computational Chemistry. 1996 Hypercube, Inc.
- [14] BERNHARD DICK . HANS-JOACHIM FREUND. Analysis of Bonding Properties in Molecular Ground and Excited States by a Cohen-Type Bond Order. INTERNATIONAL JOURNAL OF QUANTUM CHEMISTRY, VOL. XXIV, 747-765 (1983)]
- [15] Errol LEWARS. "COMPUTATIONAL CHEMISTRY, Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics". Kluwer Academic Publishers. 2003
- [16] Méthodes de chimie quantique Nicolas Ferré. [http://sites.univ-provence.fr/lcp-ct/ferre/nf\\_perso\\_edu.html](http://sites.univ-provence.fr/lcp-ct/ferre/nf_perso_edu.html)

- [17] W Martienssen and H. Warlimont (Eds) "Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data" Universitat Frankfurt Fachbereich 13, Physik Robert Mayer-Str 2-4 60325 Frankfurt Germany
- [18] Dr Pierre Biehler "pharmacologie du protoxyde d'azote" 23 janvier 2006
- [19] Claire BOUTRON, Monique MATHIEU-NOLF, Nicolas PETY, Marc DEVEAUX "Utilisations détournées du protoxyde d'azote (Abuse of nitrous oxide)" 19 juillet 200
- [20] Protoxyde d'azote" Base de données FICHES TOXICOLOGIQUES", édition 2007
- [21] H. U. Suter and T. Greber "On the Dissociation of N<sub>2</sub>O after Electro Attachment" Physik Institut, Universitat Zurich, Winterthurerstrasse 190, CH 8057 Zurich, Switzerland Received, 3 May 2004
- [22] W. Martienssen and H. Warlimont (Eds.) Handbook Springer of Condensed Matter and Materials Data Springer Berlin Heidelberg 2005 Printed in Germany
- [23] William C. Troglor Physical properties and mechanisms of formation of nitrous oxide. Coordination Chemistry Reviews .187 (1999) 303-327. Elsevier
- [24] N. N. GREENWOOD and A. EARNSHAW "Chemistry of the Elements" Second Edition, School of Chemistry University of Leeds, U.K.
- [25] Ghania BOUCEKKINE "Méthodes de la chimie quantique "Technique de l'ingénieur AF 6 050

#### **Chapitre IV**

- [1] H. U. Suter and T. Greber "On the Dissociation of N<sub>2</sub>O after Electro Attachment" Physik Institut, Universitat Zurich, Winterthurerstrasse 190, CH 8057 Zurich, Switzerland Received, 3 May 2004
- [2] Ramdane Benazzouz "les liaisons chimiques " université M'hamed Bougrara boumardes ,9 juil. 2016
- [3] N. N. GREENWOOD and A. EARNSHAW "Chemistry of the Elements" Second Edition, School of Chemistry University of Leeds, U.K.
- [4] Chimie Physique et Théorique Laboratoire de Chimie Théorique fuster @ lct.jussieu.fr
- [5] R.Ouahes. B.Devallez. "chimie générale" SNED Alger.1981

## Résumé

Le protoxyde d'azote est un gaz employé depuis le 18<sup>ème</sup> siècle à des fins récréatives (gaz hilarant) et médicales (anesthésie)

L'impact du protoxyde d'azote sur l'environnement dérive de sa capacité d'absorber le rayonnement infrarouge, et de sa longue durée de vie dans l'atmosphère contribuant à l'effet de serre

Pour ces propriétés le (N<sub>2</sub>O) été le thème de notre mémoire où on essaye d'étudier ces propriétés moléculaires par des méthodes semi-empiriques issues de la méthode **Hartree-Fock**, qui est une méthode **ab-initio**, qui nécessite un long temps de calcul à cause du grand nombre des intégrales à effectuer. Les méthodes semi-empiriques sont un compromis entre précision et temps de calcul.

Nos résultats sont en bon accord avec les résultats déjà publiés néanmoins des corrections sont à faire en adoptant des méthodes plus sophistiquées qui prennent en charge la corrélation électronique qui s'est avérée après nos calcul que c'est un paramètre très important.

**Keywords** : Simulation ; Equation de Schrödinger ; ab-initio, Hartree-Fock ; semi-empirique ; SCF-LCAO ; ArgusLab4.0 ; protoxyde d'azote

## ملخص

أكسيد النيتروز هو غاز مستعمل منذ القرن 18 لأغراض ترفيهية (غاز الضحك) وطبية (التخدير)

تأثير أكسيد النيتروز على البيئة يعود إلى قدرته في امتصاص الأشعة تحت الحمراء و إلى طول فترة حياته في الغلاف الجوي مساهما بذلك في الاحتباس الحراري

نظرا لهذه الأسباب N<sub>2</sub>O هي موضوع دراستنا أين حاولنا دراسة خصائصها الجزيئية بواسطة طريقة هارترى-فوك

وهي طريقة بدائية و ذلك لان تطبيقها محدود بطول زمن حساب المقادير التي تأخذ صيغة التكامل و هنا تطرح الطرق الشبه تجريبية حلولا مقبولة من حيث الدقة و الحساب

نتائجنا متوافقة مع النتائج المعمول بها مع أن هناك تصحيحات متخذة في طرق أكثر تطورا لأنها تأخذ في عين الاعتبار الترابط الإلكتروني الذي تبين من خلال عملنا انه معيار مهم للغاية.

## Abstract

The nitrous oxide is used since the 18<sup>th</sup> century for leisure (laughing gas) and medical (anesthesia)

The impact of nitrous oxide at the environment is related to its ability of absorbing infrared radiation also it has a long life at the atmosphere so causing green house effect

For these raisons we choose the N<sub>2</sub>O as a theme of our work where we try to study its molecular proprieties using the Hartree- Fock method which is an ab –initio method as we know it s application is limited by the long time of calculation in this way the semi- empirical methods suggest some solutions to the problem of exactly results and the time calculation

Our results are agree well with published results but there is some other sophisticated methods which include the problem of electronics correlation ,this problem which are very important according to our study