



## *Approche quantique de la Chimie*

***Emmanuel Fromager***

*Laboratoire de Chimie Quantique, Institut de Chimie de Strasbourg,  
Université de Strasbourg, Strasbourg, France*

## *Equation de Schrödinger*

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

# *Equation de Schrödinger*

Je suis l'*équation différentielle fondamentale*  
de la physique quantique

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

# Equation de Schrödinger

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Je suis la **fonction d'onde électronique**  
(inconnue dans l'équation)

# *Fonction d'onde électronique*

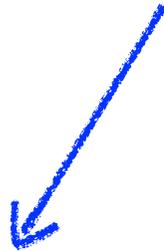
$\Psi$

## *Fonction d'onde électronique*

$$\Psi \equiv \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_N, y_N, z_N)$$

## Fonction d'onde électronique

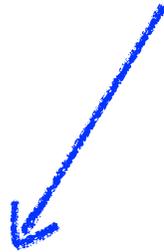
$$\Psi \equiv \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_N, y_N, z_N)$$



Coordonnées cartésiennes  
du **premier électron**

## Fonction d'onde électronique

$$\Psi \equiv \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_N, y_N, z_N)$$



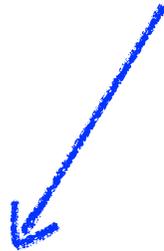
*Coordonnées cartésiennes  
du **premier** électron*



*Coordonnées cartésiennes  
du **second** électron*

## Fonction d'onde électronique

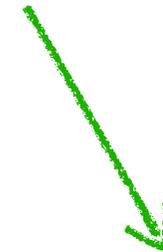
$$\Psi \equiv \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_N, y_N, z_N)$$



*Coordonnées cartésiennes  
du **premier** électron*



*Coordonnées cartésiennes  
du **second** électron*



*Coordonnées cartésiennes  
du **Nième** électron*

## Equation de Schrödinger

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Je suis un **opérateur différentiel connu**  
(je transforme la fonction d'onde)

# *Equation de Schrödinger*

$$\hat{H} \equiv ?$$

## Equation de Schrödinger

$$\hat{H} \equiv -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right)$$

Je **dérive deux fois** la fonction d'onde  
par rapport aux coordonnées du **premier électron**

## Equation de Schrödinger

$$\hat{H} \equiv -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) \longleftrightarrow \text{Énergie cinétique du premier électron}$$

## Equation de Schrödinger

$$\hat{H} \equiv -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right)$$

*Idem pour le second électron*

## Equation de Schrödinger

$$\hat{H} \equiv -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right) - \dots - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_N^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_N^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_N^2} \right)$$

## Equation de Schrödinger

$$\hat{H} \equiv -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right) - \dots - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_N^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_N^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_N^2} \right)$$

$$\left( - \sum_A^{\text{noyaux}} \frac{\mathcal{L}_A}{\sqrt{(x_1 - X_A)^2 + (y_1 - Y_A)^2 + (z_1 - Z_A)^2}} \right)$$



*Attraction du premier électron par les noyaux*

## Equation de Schrödinger

$$\hat{H} \equiv -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right) - \dots - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_N^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_N^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_N^2} \right)$$

$$\left( - \sum_A^{\text{noyaux}} \frac{\mathcal{Z}_A}{\sqrt{(x_1 - X_A)^2 + (y_1 - Y_A)^2 + (z_1 - Z_A)^2}} \right)$$

Numéro atomique  
du noyau A

## Equation de Schrödinger

$$\hat{H} \equiv -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right) - \dots - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_N^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_N^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_N^2} \right)$$

$$\left( - \sum_A^{\text{noyaux}} \frac{\mathcal{L}_A}{\sqrt{(x_1 - X_A)^2 + (y_1 - Y_A)^2 + (z_1 - Z_A)^2}} \right)$$

Coordonnées cartésiennes du noyau A

## Equation de Schrödinger

$$\hat{H} \equiv -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right) - \dots - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_N^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_N^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_N^2} \right)$$

$$\left( - \sum_A^{\text{noyaux}} \frac{\mathcal{L}_A}{\sqrt{(x_1 - X_A)^2 + (y_1 - Y_A)^2 + (z_1 - Z_A)^2}} - \sum_A^{\text{noyaux}} \frac{\mathcal{L}_A}{\sqrt{(x_2 - X_A)^2 + (y_2 - Y_A)^2 + (z_2 - Z_A)^2}} \right)$$

*Idem pour le **second électron***

## Equation de Schrödinger

$$\hat{H} \equiv -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right) - \dots - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_N^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_N^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_N^2} \right)$$
$$\left( - \sum_A^{\text{noyaux}} \frac{\mathcal{L}_A}{\sqrt{(x_1 - X_A)^2 + (y_1 - Y_A)^2 + (z_1 - Z_A)^2}} - \sum_A^{\text{noyaux}} \frac{\mathcal{L}_A}{\sqrt{(x_2 - X_A)^2 + (y_2 - Y_A)^2 + (z_2 - Z_A)^2}} \right.$$
$$\left. - \dots - \sum_A^{\text{noyaux}} \frac{\mathcal{L}_A}{\sqrt{(x_N - X_A)^2 + (y_N - Y_A)^2 + (z_N - Z_A)^2}} \right)$$

## Equation de Schrödinger

$$\hat{H} \equiv -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right) - \dots - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_N^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_N^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_N^2} \right)$$

$$\left( - \sum_A^{\text{noyaux}} \frac{\mathcal{L}_A}{\sqrt{(x_1 - X_A)^2 + (y_1 - Y_A)^2 + (z_1 - Z_A)^2}} - \sum_A^{\text{noyaux}} \frac{\mathcal{L}_A}{\sqrt{(x_2 - X_A)^2 + (y_2 - Y_A)^2 + (z_2 - Z_A)^2}} \right.$$

$$\left. - \dots - \sum_A^{\text{noyaux}} \frac{\mathcal{L}_A}{\sqrt{(x_N - X_A)^2 + (y_N - Y_A)^2 + (z_N - Z_A)^2}} \right.$$

$$\left. + \frac{1}{\sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}} \right)$$


**Répulsion entre les deux premiers électrons**

## Equation de Schrödinger

$$\hat{H} \equiv -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right) - \dots - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_N^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_N^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_N^2} \right)$$

$$\left( - \sum_A^{\text{noyaux}} \frac{\mathcal{L}_A}{\sqrt{(x_1 - X_A)^2 + (y_1 - Y_A)^2 + (z_1 - Z_A)^2}} - \sum_A^{\text{noyaux}} \frac{\mathcal{L}_A}{\sqrt{(x_2 - X_A)^2 + (y_2 - Y_A)^2 + (z_2 - Z_A)^2}} \right.$$

$$\left. - \dots - \sum_A^{\text{noyaux}} \frac{\mathcal{L}_A}{\sqrt{(x_N - X_A)^2 + (y_N - Y_A)^2 + (z_N - Z_A)^2}} + \frac{1}{\sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}} + \dots \right) \times \leftarrow \text{À multiplier à la fonction d'onde}$$

## *Equation de Schrödinger*

$$\hat{H}\Psi = E \times \Psi$$



*Fonction d'onde inchangée !*

## Equation de Schrödinger

Je suis l'**énergie des électrons**  
(inconnue dans l'équation)

$$\hat{H}\Psi = E \times \Psi$$

## Calcul numérique de solutions approchées

$$\Psi \equiv \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_N, y_N, z_N)$$

$$\approx \varphi_1(x_1, y_1, z_1) \times \varphi_2(x_2, y_2, z_2) \times \dots \times \varphi_N(x_N, y_N, z_N)$$



*Traitement “séparé” de chaque électron*

## Calcul numérique de solutions approchées

$$\Psi \equiv \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_N, y_N, z_N)$$

$$\approx \varphi_1(x_1, y_1, z_1) \times \varphi_2(x_2, y_2, z_2) \times \dots \times \varphi_N(x_N, y_N, z_N)$$



*Fonction d'onde du premier électron*

## Calcul numérique de solutions approchées

$$\Psi \equiv \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_N, y_N, z_N)$$

$$\approx \varphi_1(x_1, y_1, z_1) \times \varphi_2(x_2, y_2, z_2) \times \dots \times \varphi_N(x_N, y_N, z_N)$$



*Fonction d'onde du premier électron*



*“orbitale  $\varphi_1$ ”*

## Calcul numérique de solutions approchées

$$\Psi \equiv \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_N, y_N, z_N)$$

$$\approx \varphi_1(x_1, y_1, z_1) \times \varphi_2(x_2, y_2, z_2) \times \dots \times \varphi_N(x_N, y_N, z_N)$$



*Fonction d'onde du second électron*



*“orbitale  $\varphi_2$ ”*

## Calcul numérique de solutions approchées

$$\Psi \equiv \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_N, y_N, z_N)$$

$$\approx \varphi_1(x_1, y_1, z_1) \times \varphi_2(x_2, y_2, z_2) \times \dots \times \varphi_N(x_N, y_N, z_N)$$



Traitement “séparé” de chaque électron\*

\*Méthode Hartree-Fock, théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

## Calcul numérique de solutions approchées

$$\Psi \equiv \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_N, y_N, z_N)$$

$$\approx \psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) \times \chi(\dots, x_N, y_N, z_N)$$



*Fonction d'onde  
à deux électrons*

## Calcul numérique de solutions approchées

$$\Psi \equiv \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_N, y_N, z_N)$$

$$\approx \psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) \times \chi(\dots, x_N, y_N, z_N)$$

*Théorie de l'imbrication quantique*