

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE DES FORMULES CHIMIQUES À LA FONCTION D'ONDE

CHAPITRE PREMIER : LE CONCEPT DE STRUCTURE CHIMIQUE	3
1 Préliminaires épistémologiques	
1.1. Statut logique de la chimie	
1.2. Les postulats	
2 Adéquation de la notion de structure moléculaire	
2.1. Formules chimiques dans l'espace	
2.2. Des règles et des exceptions	
3 L'habillage quantique	
3.1. Deux noyaux, deux électrons et plus	
3.2. Le débat sur la forme des molécules	
CHAPITRE DEUX : MODÉLISATION PAR SÉPARATION DE VARIABLES	17
1 Le paramètre temps	
1.1. Systèmes conservatifs	
1.2. Opérateur d'évolution	
2 Découplage des différents types de mouvement	
2.1. Modalités du mouvement	
2.2. La séparation de Born-Oppenheimer	
3 Hamiltoniens électronique et vibrationnel du modèle adiabatique	
3.1. Fonctions d'onde vibroniques	
3.2. L'équation de Schrödinger vibrationnelle	
CHAPITRE TROIS : FONCTIONS D'ONDE ÉLECTRONIQUES	33
1 Présentation mathématique	

1.1. Spectre de l'opérateur de Schrödinger	
1.2. Formulation matricielle de l'équation des ondes	
2 Orbitales moléculaires et liaisons de valence	
2.1. Fonctions de base moléculaires	
2.2. Principe du calcul de l'énergie	
2.3. Valeurs moyennes d'opérateurs électroniques	
2.4. Expressions diverses de l'énergie électronique totale	
2.5. Introduction de fonctions de base atomiques	
3 Opérateurs et matrices de densité électronique	
3.1. Définitions	
3.2. Matrices de densité réduites	
3.3. Energie et densité électronique	
Références de la partie 1	55

SECONDE PARTIE LA CHIMIE QUANTIQUE ET SES MÉTHODES DE CALCUL

CHAPITRE QUATRE : THÉORIES DE CHAMP SELF-CONSISTANT	63
1 Simplification du mouvement des électrons	
1.1. Potentiel d'interaction moyen d'un système	
1.2. La théorie de Hartree-Fock standard	
1.3. Orbitales et énergies associées	
2 Les différentes méthodes de champ self-consistant	
2.1. Systèmes à couches électroniques complètes	
2.2. Extensions de la théorie	
2.3. Champs self-consistants sans contraintes de spin	
2.4. Champs self-consistants multiconfigurationnels	
3 Trois théorèmes de référence	
3.1. Spécificité et emploi	
3.2. Ionisations	
3.3. Excitations d'électrons	
3.4. Brisures de symétrie de la fonction d'onde	
CHAPITRE CINQ : TRAITEMENT DE LA CORRÉLATION ÉLECTRONIQUE	87
1 Systèmes d'électrons corrélés en chimie quantique	

- 1.1. *Le concept de corrélation*
- 1.2. *Description dynamique de la corrélation*
- 1.3. *Potentiel d'erreur, fluctuations*
- 2 Interaction de configurations et méthodes de perturbation
 - 2.1. *L'espace des configurations électroniques*
 - 2.2. *Détermination des éléments de la matrice-énergie*
 - 2.3. *Cas des opérateurs à deux électrons*
- 3 Techniques de sélection des configurations
 - 3.1. *Le problème à N corps*
 - 3.2. *Perturbations du second ordre*
 - 3.3. *Méthodes de perturbations généralisées*
 - 3.4. *Traitements variationnels hiérarchisés*
 - 3.5. *Développements multiconfigurationnels couplés*

CHAPITRE SIX : FONCTIONNELLES DE DENSITÉ

111

- 1 Théorie statistique d'un gaz d'électrons
 - 1.1. *Caractéristiques d'un gaz d'électrons*
 - 1.2. *L'atome de Thomas-Fermi*
 - 1.3. *Validité du modèle*
- 2 Méthode des fonctionnelles de densité
 - 2.1. *Hamiltonien de Kohn et Sham*
 - 2.2. *Notion d'électrons non-interagissants*
 - 2.3. *Potentiels d'échange et de corrélation*
 - 2.4. *Mise en œuvre et bilan de la théorie*
- 3 Applications en dynamique moléculaire
 - 3.1. *Trajectoires des noyaux*
 - 3.2. *Dynamique fictive des électrons*
 - 3.3. *Equations newtoniennes de Car et Parrinello*

Références de la partie 2

133

TROISIÈME PARTIE OUTILS D'ANALYSE POUR LA CHIMIE STRUCTURALE ET LA REACTIVITE

CHAPITRE SEPT : L'ATOME DANS SON ENVIRONNEMENT 143

1 Caractéristiques électroniques des atomes dans les molécules

- 1.1. *Echelles d'électronégativité*
- 1.2. *Concept d'état de valence*
- 1.3. *Détermination spectroscopique des états de valence*

2 Analyse de population

- 2.1. *Partition de la matrice de densité*
- 2.2. *Introduction du recouvrement*
- 2.3. *Exemple du moment dipolaire*

3 Transferts de charge et potentiel chimique

- 3.1. *Principe d'électroneutralité*
- 3.2. *Mécanismes des transferts de charge*
- 3.3. *Les modèles électrochimiques de molécules*

CHAPITRE HUIT : LIAISONS INTRA ET INTERMOLECULAIRES 161

1 L'alternative localisation-délocalisation

- 1.1. *Configurations électroniques et conformations*
- 1.2. *La méthode des paires d'électrons localisées*
- 1.3. *Orbitales moléculaires équivalentes*

2 Hybridation et recouvrement

- 2.1. *Notion d'orbitales atomiques hybrides*
- 2.2. *Critère du maximum de recouvrement local*
- 2.3. *Electrons sigma et électrons pi*
- 2.4. *Théorie de la valence dirigée*

3 Forces intermoléculaires

- 3.1. *Forces de Debye et forces de Van der Waals*
- 3.2. *Approche perturbative standard*
- 3.3. *Adaptation à la symétrie de permutation des électrons*
- 3.4. *Approche variationnelle et corrections*

CHAPITRE NEUF : CHIMIE QUANTIQUE DESCRIPTIVE 183

1 Cartes d'énergie moléculaire

1.1	<i>Hypersurfaces d'énergie potentielle</i>	
1.2.	<i>Le contexte du théorème de Hellmann-Feynman</i>	
1.3.	<i>Détermination algorithmique des extremums</i>	
1.4.	<i>Optimisation sous contrainte</i>	
2	Distributions spatiales de charges	
2.1.	<i>Analyse de population électronique par liaison</i>	
2.2.	<i>Indicateurs et indices de réactivité chimique</i>	
2.3.	<i>Orbitales frontières et potentiel électrostatique</i>	
2.4.	<i>Descripteurs topographiques de la densité</i>	
2.5.	<i>Interprétations probabilistes</i>	
3	Théorie, expérience et modèles	
	Références de la partie 3	205
APPENDICES		
A.1	Représentations des groupes de symétrie moléculaire	215
A.2	Variables de spin électronique	221
A.3	Fonctions d'onde relativistes	241
A.4	La méthode des liaisons de valence	257
	Index	269