

La modélisation moléculaire...

POUR LES NULS

Adage du chimiste théoricien : il ne faut jamais se lancer dans un calcul sans en connaître déjà le résultat

Introduction	2
Traitement classique par champs de forces	3
Traitements quantiques : semi-empirique et <i>ab initio</i>	4
Les méthodes semi-empiriques	8
Les calculs <i>ab initio</i>	9
Les bases	9

Le prix des logiciels de modélisation moléculaire baissant et la puissance des ordinateurs personnels ne faisant qu'augmenter, une approche informatisée de la structure et de la réactivité chimique peut désormais trouver sa place dans l'enseignement. Nous proposons ici plusieurs pistes de TD réalisés en post-BTS de Synthèse Organique à l'ENCPB lors de l'année 2006-2007¹. Ce cours vient en parallèle du cours de chimie (organique) physique. Le logiciel utilisé est **Spartan**².

¹ AFTIA, ENCPB, 75013, Paris.

² Wavefunction, <http://www.wavefun.com/>. Le logiciel **Spartan** est décliné sous différentes formes (version étudiant ou version complète). La version étudiant sera utilisée par les étudiants dans le cadre du TD. Une version complète est utilisée par le formateur pour montrer d'autres fonctionnalités, comme la possibilité de simuler les spectres UV, RMN ¹H ou ¹³C.

Introduction

Einstein aurait dit que la chimie est quelque chose de bien trop difficile pour être confiée... à des chimistes. C'est aussi ce que l'on pourrait dire de la modélisation moléculaire. Sans rentrer dans le détail des calculs et en minimisant les aspects mathématiques nous allons proposer une approche simplifiée de cette discipline, qui, à la croisée de nombreux chemins, permet d'avoir une vision un peu plus globale de la chimie.

Pour modéliser une molécule, on calcule son énergie. La structure la plus stable, donc celle que l'on a le plus de chance de rencontrer sera celle d'énergie la plus basse. L'objectif de la modélisation moléculaire est de mettre en équation cette énergie, en fonction de la nature des atomes qui constituent l'entité moléculaire. Bien sûr, ces raisonnements et calculs valent autant pour une molécule que pour des agrégats de molécules. Une fois la molécule dessinée, la mise en équation est faite et le programme cherche à minimiser la valeur de l'énergie par ajustement de paramètres. Or il y a deux façons de calculer l'énergie du système : soit par une approche classique, soit par une approche quantique.

L'approche classique permet d'avoir une idée de la structure tridimensionnelle et est bien sûr très limitée. Elle est basée sur une description quasi newtonienne du système le en décrivant comme un assemblage de points soumis à des champs de forces, et où la minimisation résulte principalement de trois aspects : les liaisons de valence, les angles de valence et les interactions dites non-liantes (n'intervenant pas directement dans des liaisons) : les interactions électrostatiques, de van der Waals et liaisons hydrogène. Le traitement classique est désigné sous l'acronyme *CFM* pour **Champs de Forces Moléculaires** (*MMF* pour *Molecular Force Fields in eng.*)

La deuxième approche, celle de la mécanique quantique passe par l'utilisation de l'équation de Schrödinger. Il existe *grosso modo* trois approches quantiques. La première, la plus simple est appelée **méthode semi-empirique**, dont le plus simple représentant est la **méthode de Hückel**. La deuxième est désignée sous le nom d'*ab initio* également appelée méthode **Hartree-Fock** (*HF*). La dernière est la méthode de la **Théorie de la Fonctionnelle de Densité**, *TFD*, en anglais *DFT* pour *Density Functional Theory*. Cette dernière, basée sur le calcul de la densité électronique, ne sera pas traitée ici.

Mais que calcule-t-on exactement ? Que ce soit en approche classique ou en approche quantique, l'objectif de la modélisation moléculaire est de déterminer la forme moléculaire la plus proche de la réalité possible. De cette structure va dépendre la réactivité. Pour accéder à la fois à la structure et à la réactivité, plusieurs grandeurs vont être calculées : l'énergie totale de la molécule, bien sûr, ce qui se traduit par des distances internucléaires et des angles de liaisons en traitement classique, auquel on ajoute l'expression (les coefficients) des orbitales moléculaires en traitement quantique. De ces calculs vont être déduits de nombreuses paramètres que l'on pourra comparer à des grandeurs mesurées expérimentalement : longueurs et angles de liaisons, moment dipolaires, charges partielles, logP, spectres IR, RMN, UV etc.

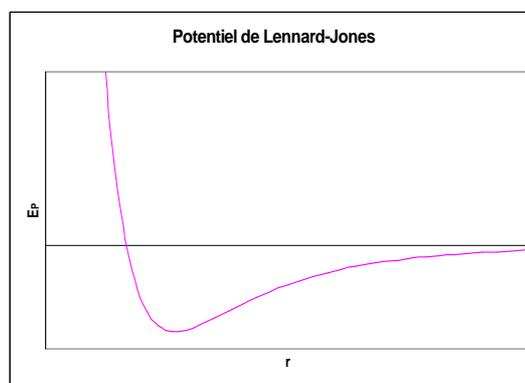
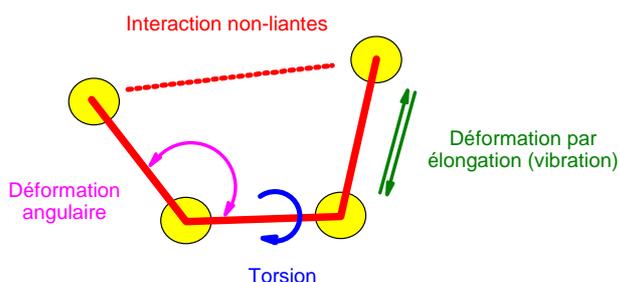
Deux types d'études peuvent ainsi être réalisées avec les logiciels de modélisation moléculaire. Ce peut être des analyses statiques sur une molécule donnée, ou des analyses dynamiques soit pour une molécule isolée (étude conformationnelle par ex.) soit dans le cadre d'une réaction chimique, où le logiciel permet de calculer des paramètres (énergie, géométrie) amenant à l'état de transition ou simulant un processus réactionnel.

Traitement classique par champs de forces

Dans une molécule, les atomes se stabilisent à une distance moyenne, fruit du compromis entre attraction et répulsion. De même, dans les agrégats, les molécules font de même. Les différents types d'interaction (attractif, répulsif) se combinent pour aboutir à un puits de potentiel fonction de la distance. Dans ces puits de potentiel (voir figure ci-dessous), les liaisons sont assimilées à des oscillateurs harmoniques. Cherchant les distances correspondant à un état d'énergie minimal, les calculs de mécanique moléculaire permettent d'optimiser la géométrie d'une molécule ou d'un agrégat. Les modèles courants sont le **MM3** ou le **MMFF (Merck Molecular Force Fields)**. Par itération, le logiciel cherche la géométrie la plus basse en énergie. N'utilisant aucune considération quantique, ce traitement se limite à une approche grossière et ne constitue en aucun cas une modélisation fiable.

Interactions prises en compte dans le traitement classique

Le traitement classique se fait par une modélisation assimilant les liaisons à des ressorts, des oscillateurs harmoniques. Les liaisons vibrent, se déforiment, s'allongent, autour d'une position d'équilibre. A cette modélisation des liaisons s'ajoutent les interactions dites de faible énergie entre atomes non liés. Ces « faibles » énergies (interactions de van der Waals, liaison hydrogène) sont modélisées selon des potentiels de Lennard-Jones³ qui font intervenir dans l'énergie un terme répulsif en $r^{-12(4)}$ et un terme attractif issu des interactions de Van der Waals en $r^{-6(5)}$ et éventuellement un terme attractif en r^{-10} pour simuler les liaisons hydrogène.



La structure moléculaire étudiée est considérée comme étant constituée de boules liées entre elles par des ressorts. La somme des fonctions est appelée champ de force moléculaire, « Molecular Force Field » :

$$E_{\text{totale}} = E_{\text{liaison}} + E_{\text{angle}} + E_{\text{torsion}} + E_{\text{électrostatique}} + E_{\text{van der Waals}} + E_{\text{liaison-H}}$$

Avec :

$$E_{\text{liaison}} = \frac{1}{2} \sum_i k_i (l_i - l_{0i})^2,$$

$$E_{\text{angle}} = \frac{1}{2} \sum_i k_{\theta,i} (\theta_i - \theta_{0i})^2,$$

$$E_{\text{torsion}} = \frac{1}{2} \sum_i E_{p,i} [1 + \cos(i \times \phi_i - \pi \times (i-1))],$$

$$E_{\text{vdW}} + E_{\text{LH}} = \sum_{j>i} \left[\frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^{10}} \right],$$

$$E_{\text{électrostatique}} = \sum_{j>i} \left[\frac{q_i \cdot q_j}{\epsilon \cdot r_{ij}} \right].$$

Partant de valeurs initiales connues (l_0 , θ_0 etc.)⁶, le logiciel fait varier les variables l_i , θ_i , ϕ_i et r_{ij} afin de minimiser l'énergie totale.

³ Sir John Edward Lennard-Jones (1894-1954).

⁴ Le choix de l'exposant 12 a été fait pour des raisons de commodité de calcul. La position d'équilibre correspond au minimum de cette fonction : $\frac{dE_{LJ}(r)}{dr} = 0$, soit : $r_e = \sigma \cdot 2^{1/6}$.

⁵ Les forces de van der Waals sont la somme des trois contributions principales : les interactions de Keesom, de Debye et de London : $E_{\text{van der Waals}}(r) = E_{\text{Keesom}}(r) + E_{\text{Debye}}(r) + E_{\text{London}}(r)$. Pour deux molécules A et B de moment dipolaire μ , de polarisabilité α et d'énergie d'ionisation E_I distantes de r interagissent avec une énergie de van der Waals de :

$$E_{\text{vdW}}(r) = -\frac{1}{3kT} \cdot \frac{\mu_A^2 \mu_B^2}{(4\pi\epsilon)^2} \left(\frac{1}{r^6} \right) - \frac{\mu_A^2 \alpha_B + \mu_B^2 \alpha_A}{(4\pi\epsilon)^2 r^6} - \frac{3}{2} \cdot \frac{E_{IA} E_{IB}}{(E_{IA} + E_{IB})} \cdot \frac{\alpha_A \alpha_B}{(4\pi\epsilon)^2 r^6}$$

⁶

Traitements quantiques : semi-empirique et *ab initio*

Le traitement quantique d'un système repose sur l'équation de Schrödinger :

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

Cette équation signifie que l'**opérateur hamiltonien** \hat{H} appliqué à la **fonction d'onde** Ψ est égal au produit de l'**énergie**, E , par cette fonction Ψ . Cette fonction d'onde contient les informations relatives à l'ensemble des électrons de la structure. Le nombre d'électrons devenant vite important, il est plus simple de travailler sur des fonctions d'onde relatives à un seul électron, notées φ_i . Chaque fonction d'onde monoélectronique dépend des trois nombres quantiques qui caractérisent l'**électron** dans une OA :

- le nombre quantique principal, n , ($n \geq 1$) ; les électrons de n le plus élevé étant les électrons de valence, les autres les électrons de cœur,
- le nombre quantique secondaire, azimutal ou orbital, l , ($l = \{0 ; \dots ; n-1\}$) ; $l = 0$ correspondant à une OA de type *s* (de *sharp*), $l = 1$ de type *p* (de *principal*), $l = 2$ de type *d* (de *diffuse*), $l = 3$ de type *f* (de *fundamental*) etc.
- et le nombre quantique tertiaire ou magnétique, m_l : $m_l = \{-l ; \dots ; 0 ; \dots ; +l\}$, donnant une information sur l'orientation de l'OA.

Donc :

$$\varphi_i = \varphi_{n_i, m_{l_i}, i}$$

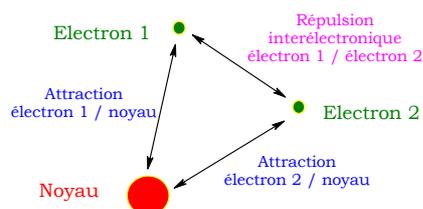
Nous ne rentrerons pas dans le détail de la résolution de l'équation de Schrödinger appliquée aux atomes, encore moins aux molécules, mais la première chose à savoir est que la résolution « mathématiquement exacte » de l'équation de Schrödinger est impossible dans le cas des systèmes constitués de plus de... un électron⁷. Un certain nombre d'approximations doit donc être établi, et c'est donc pour les espèces hydrogénoïdes⁸ que va être résolue l'équation de Schrödinger. L'encart qui suit résume les résultats.

	C-C	C=O	C-N	C=C
l_0 / pm	152,3	120,5	143,8	133,7
$k_l / \text{J.mol}^{-1}.\text{pm}^{-2}$	132,7	325,21	153,6	288,8

	C-C-C	C-C-H	H-C-H
$\theta_0 / ^\circ$	109,47	109,47	109,47
$k_\theta / \text{J.mol}^{-1}.\text{e}^{-1}$	41,44	33,07	29,30

7

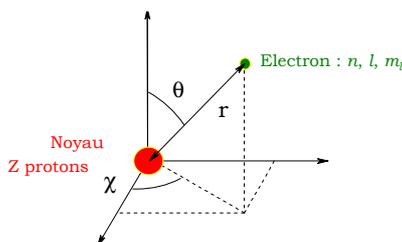
Car l'interaction entre les deux électrons et le noyau constitue un système dit « à trois corps ». Mathématiquement, il n'est pas possible de résoudre exactement un système de ce type.



⁸ On rappelle qu'une espèce hydrogénoïde est un ion atomique, qui, quelque soit le nombre de protons du noyau, n'a qu'un seul électron : ${}^A_Z X^{(Z-1)+}$.

Les fonctions d'onde des espèces hydrogénoïdes

Soit un électron caractérisé par ses trois nombres quantiques n , l et m_l en présence d'un noyau constitué de Z protons :



Pour résoudre le système, on fait une approximation, dite de **Born-Oppenheimer** : au moins 2000 fois plus lourd qu'un électron, le noyau est considéré comme immobilisé : il n'y a pas de corrélation entre le mouvement des électrons et celui du noyau. Dans ce cadre, les solutions de l'équation $\hat{H}\varphi_i = E\varphi_i$ sont les fonctions d'ondes, φ_i , appelées *orbitales atomiques* (OA), réparties en orbitales de type s, p, d etc. Selon les valeurs de ces trois nombres quantiques, l'expression de la fonction prendra des formes différentes. Par exemple, l'expression de l'OA 1s ($n = 1, l = 0, m_l = 0$) :

$$\varphi_{1s} = \varphi_1^{0,0} = \left[\frac{1}{\sqrt{\pi}} \right] \times \left[\left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \right] \times \left[e^{-Zr/a} \right]$$

Celle d'une $2p_x$ ($n = 2, l = 1, m_l = 1$) est :

$$\varphi_{2p_x} = \varphi_2^{1,1} = \left[\frac{1}{4\sqrt{4\pi}} \right] \times \left[\left(\frac{Z}{a} \right)^{5/2} \right] \times [r] \times [\sin \theta] \times [e^{i\chi}] \times [e^{-Zr/2a}]$$

Celle d'une $4s$ ($n = 4, l = 0, m_l = 0$) est :

$$\varphi_{4s} = \varphi_4^{0,0} = \left[\frac{1}{192\sqrt{\pi}} \right] \times \left[\left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \right] \times \left[24 - \frac{18Zr}{a} + \frac{3Z^2r^2}{9a^2} - \frac{Z^3r^3}{8a^3} \right] \times [e^{-Zr/4a}]$$

Celle de la $4d_{z^2}$ ($n = 4, l = 2, m_l = 0$) est :

$$\varphi_{4d_{z^2}} = \varphi_4^{2,0} = \left[\frac{1}{1536\sqrt{\pi}} \right] \times \left[\left(\frac{Z}{a} \right)^{7/2} \right] \times \left[r^2 \left(6 - \frac{Zr}{2a} \right) \right] \times [3\cos^2 \theta - 1] \times [e^{-Zr/4a}]$$

On remarque une similitude dans les expressions des fonctions d'onde. Il existe toujours un terme constant, un terme dépendant de la charge du noyau Z , un terme dépendant de r , la distance entre le noyau et l'électron et un terme dépendant des angles θ et χ . On peut ainsi mettre en évidence qu'une fonction d'onde peut se décomposer en deux parties :

- une partie angulaire, appelée harmonique sphérique, dépendant de θ et χ , dont l'expression dépend des nombres quantiques l et m_l , et notée $Y_l^{m_l}(\theta, \chi)$.
- une partie radiale dépendant de r , dont l'expression dépend des nombres quantiques n et l , et notée $R_{n,l}(r)$.

Soit :

$$\varphi_n^{l,m_l}(r, \theta, \chi) = N \times Y_l^{m_l}(\theta, \chi) \times R_{n,l}(r)$$

où N est une constante appelée constante de normalisation⁹. Les expressions des harmoniques sphériques et parties angulaires des espèces hydrogénoïdes sont :

⁹ On appelle normalisation la condition qui traduit que la probabilité de trouver un électron dans tout l'espace est de 1. Mathématiquement, cette condition se traduit par : $\int \varphi \varphi^* dV = 1$, φ étant la fonction d'onde décrivant l'électron, φ^* son conjugué et $\int dV$ l'opération par laquelle on intègre sur tout l'espace. De façon à simplifier les représentations, on utilisera la notation Bra-Ket de Paul Dirac simplifiant l'écriture des intégrales. Le Bra étant $\langle \varphi |$ et Ket : $|\varphi\rangle$. La condition de normalisation s'écrit : $\langle \varphi | \varphi \rangle = 1$.

Harmoniques sphériques $Y_l^{m_l}(\theta, \chi)$

$$Y_0^0 = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$$

$$Y_1^0 = \left(\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\right) \cos \theta$$

$$Y_1^{\pm 1} = \left(\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\right) \sin \theta e^{\pm i\chi}$$

$$Y_2^0 = \left(\frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}}\right) (3\cos^2 \theta - 1)$$

$$Y_2^{\pm 1} = \left(\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\right) \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\chi}$$

$$Y_2^{\pm 2} = \left(\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\right) \sin^2 \theta e^{\pm 2i\chi}$$

$$Y_3^0 = \left(\frac{1}{4}\sqrt{\frac{7}{\pi}}\right) (5\cos^3 \theta - 3\cos \theta)$$

$$Y_3^{\pm 1} = \left(\frac{1}{8}\sqrt{\frac{21}{\pi}}\right) \sin \theta (5\cos^2 \theta - 1) e^{\pm i\chi}$$

$$Y_3^{\pm 2} = \left(\frac{1}{4}\sqrt{\frac{105}{2\pi}}\right) \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\chi}$$

$$Y_3^{\pm 3} = \left(\frac{1}{8}\sqrt{\frac{35}{\pi}}\right) \sin^3 \theta e^{\pm 3i\chi}$$

Parties angulaires $R_{n,l}(r)$

$$R_{1,0} = 2\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-Zr/a}$$

$$R_{2,0} = 2\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a}\right) e^{-Zr/2a}$$

$$R_{2,1} = \left(\frac{1}{2\sqrt{6}}\right) \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} (r) e^{-Zr/2a}$$

$$R_{3,0} = \left(\frac{1}{9\sqrt{3}}\right) \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \left(6 - \frac{4Zr}{a} + \frac{4Z^2 r^2}{9a^2}\right) e^{-Zr/3a}$$

$$R_{3,1} = \left(\frac{1}{9\sqrt{6}}\right) \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} (r) \left(4 - \frac{2Zr}{3a}\right) e^{-Zr/3a}$$

$$R_{3,2} = \left(\frac{1}{9\sqrt{30}}\right) \left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} (r^2) e^{-Zr/3a}$$

$$R_{4,0} = \left(\frac{1}{96}\right) \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \left(24 - \frac{18Zr}{a} + \frac{3Z^2 r^2}{9a^2} - \frac{Z^3 r^3}{8a^3}\right) e^{-Zr/4a}$$

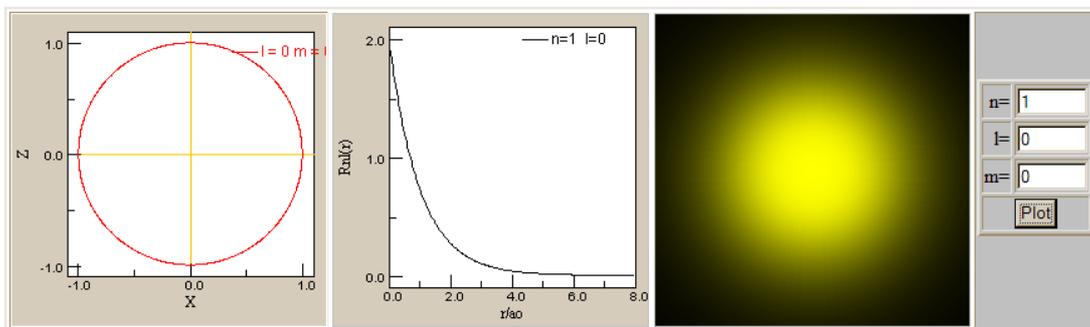
$$R_{4,1} = \left(\frac{1}{64\sqrt{15}}\right) \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} (r) \left(20 - \frac{5Zr}{3a} + \frac{Z^2 r^2}{4a^2}\right) e^{-Zr/4a}$$

$$R_{4,2} = \left(\frac{1}{384\sqrt{5}}\right) \left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} (r^2) \left(6 - \frac{Zr}{2a}\right) e^{-Zr/4a}$$

$$R_{4,3} = \left(\frac{1}{96\sqrt{35}}\right) \left(\frac{Z}{a}\right)^{9/2} \left(\frac{Z^3 r^3}{8a^3}\right) e^{-Zr/4a}$$

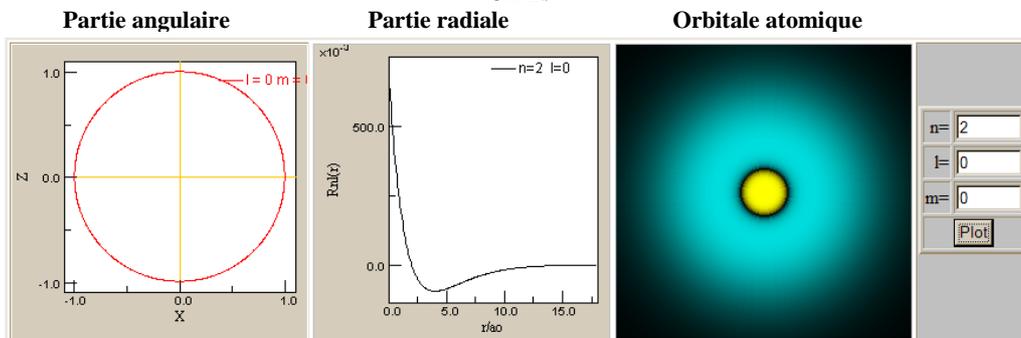
Pour avoir une représentation graphique complète, parties radiale et angulaire, et OA, voir ci-dessous.

Fonctions d'onde

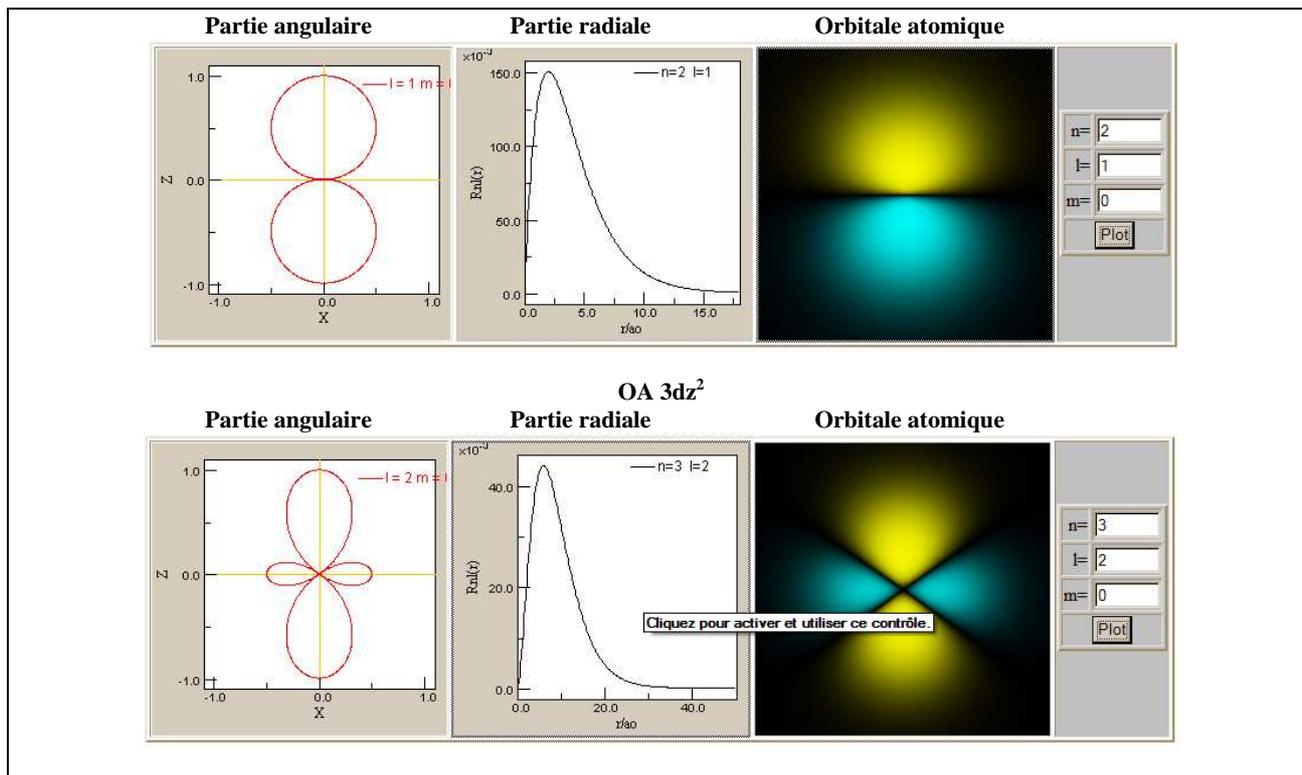


Source : webphysics.davidson.edu/faculty/dmb/Hydrogenic/HydrogenicLab.html

OA 2s



OA 2p_z



Les parties angulaires

Les fonctions angulaires sont, pour résumer un peu rapidement, responsables de la symétrie, de la « forme » des OA : une sphère pour les OA de type s, deux lobes pour les OA de type p, quatre lobes pour les OA de type d etc. Notons que les représentations courantes des OA mettent en évidence cette distribution angulaire, à quoi on ajoute une coloration mettant en évidence la phase¹⁰ (signe de la fonction d'onde). Elles sont délimitées en se basant sur un critère probabiliste : la forme délimite la zone de l'espace où l'on a une probabilité de trouver l'électron de 99,5%.

Représentations courantes des orbitales atomiques (OA)

s	p_x, p_y, p_z	$d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, d_{x^2-y^2}, d_z^2$

Les parties radiales

Les parties radiales peuvent être mises sous la forme : $R_{n,l}(r) = N.P(r)e^{-Zr/na}$ où $P(r)$ est polynôme en r^{n-1} . Or, mathématiquement, la résolution d'une équation avec un polynôme $P(r)$ pose problème. John Clark Slater (1900-1976) a proposé de simplifier les parties radiales : on appelle orbitales de Slater des orbitales où seul le nombre quantique principal intervient :

$$R_{n,l}(r) \xrightarrow{\text{Approximation de Slater}} R_n(r)$$

Avec :

$$P(r)e^{-Zr/na} \xrightarrow{\text{Approximation de Slater}} r^{n-1}e^{-\xi r}$$

Soit :

$$R_n(r) = Nr^{n-1}e^{-\xi r}$$



¹⁰ On rappelle que seule la superposition de lobes d'OA de même phase aboutit à une intégrale de recouvrement positive (et donc favorable à une liaison).

où :

$$\xi = \frac{Z^*}{n^*}$$

Z^* est la charge effective et n^* le nombre quantique principal effectif. La charge effective se calcule par : $Z^* = Z - \sum_i \sigma_{j \rightarrow i}$, $\sigma_{j \rightarrow i}$

étant les constante d'écran de Slater.

Electron d'origine	Contribution des autres électrons					n+1 n+2..
	n-2 n-3...	n-1	n			
			s, p	d	f	
s, p	1	0,85	0,35	0	0	0
d	1	1	1	0,35	0	0
f	1	1	1	1	0,35	0

L'orbitales atomique d'un électron i s'écrit désormais :

$$\varphi_n^{l,m_l}(r, \theta, \chi)_i = N \times Y_l^{m_l}(\theta, \chi)_i \times r^{n-1} e^{-\xi r}$$

Cette expression des OA porte le nom de **fonctions de Slater** (STO pour *Slater Type Orbital*).

Comment établir la fonction d'onde d'une molécule où plus d'une dizaine voire centaine d'électrons interagissent entre eux et avec les noyaux des atomes, sachant que, rigoureusement nous ne pouvons accéder qu'à des OA d'hydrogénoïdes ? Une solution consiste à réaliser une nouvelle approximation : assimiler la **fonction d'onde moléculaire** (Ψ) à une **combinaison linéaire de fonctions d'onde monoélectroniques** (φ_i), de type hydrogénoïdes. L'acronyme désignant cette approximation est **CLOA** : $\Psi = \sum_i c_i \varphi_i$

Exemple de CLOA pour l'atome de carbone

Par exemple, pour l'atome de carbone (2 électrons 1s, 2 électrons 2s et 2 électrons 2p), la CLOA s'écrit :

$$\Psi = C_1 \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-Zr/a} + C_2 \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-Zr/a} + C_3 \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a}\right) e^{-Zr/2a} + C_4 \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a}\right) e^{-Zr/2a} + C_5 \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} \cdot \sin \theta \cdot e^{i\chi} \cdot r \cdot e^{-Zr/2a} + C_6 \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} \cdot \cos \theta \cdot e^{-Zr/2a}$$

Les méthodes semi-empiriques

La plus simple, la **méthode de Hückel** (1930) est très connue et fort répandue¹¹ (voir annexe 1). Elle est basée sur l'équation de Schrödinger dont le traitement a été extrêmement simplifié par l'utilisation de nombreuses (et souvent grossières) approximations ajustées par des paramètres empiriques. De façon générale, les méthodes **semi-empiriques** utilisent les approximations suivantes :

- négliger les électrons internes (de cœur) en ne considérant que les électrons de valence,
- négliger les termes des atomes éloignés (**intégrales de recouvrement** et les **intégrales de répulsions biélectroniques**),
- évaluer certains termes grâce à des paramètres ou des formules empiriques.

On distingue les méthodes :

- **CNDO** (Complete Neglect of Differential Overlap) où sont totalement négligées certains recouvrements,
- **MNDO** (Modified Neglect of Differential Overlap),
- le modèle **AM1** (**Austin Model 1**), **relativement fiable pour les calculs d'énergie** ($\Delta_f H^\circ$, E_A etc),

¹¹ Voir **Nguyen Trong Anh**, Manuel des Orbitales Frontières, InterEditions, 2007, 2^{ème} éd., 304 p.

- le modèle **PM3 (Parametrization Method 3)**, relativement fiable pour la détermination de la géométrie des structures moléculaires¹².

Aux méthodes semi-empiriques, assez simples et utilisant un nombre important d'approximations, se sont ajoutées d'autres plus « gourmandes » en temps de calcul : les **méthodes *ab initio***.

Les calculs *ab initio*

Dans les méthodes *ab initio*, toutes les intégrales sont calculées sur toutes les OA occupées, y compris celles des électrons internes. Aucun paramètre empirique n'est utilisé.

A chaque *modèle théorique* correspond un jeu d'approximations déterminées. La méthode *ab initio* ou *Hartree-Fock* (HF) utilise les approximations de Born-Oppenheimer, CLOA et repose sur la technique du **champ autocohérent** (*Self Consistent Field, SCF*) et utilise comme fonctions d'onde, des **bases**. Détaillons ces deux derniers aspects.

Les bases

Nous l'avons vu, les solutions de l'équation de Schrödinger pour les OA hydrogénoïdes peuvent être mises sous la forme d'Orbitales de Type Slater (OTS, *STO* pour *Slater Type Orbital in eng.*), de type :

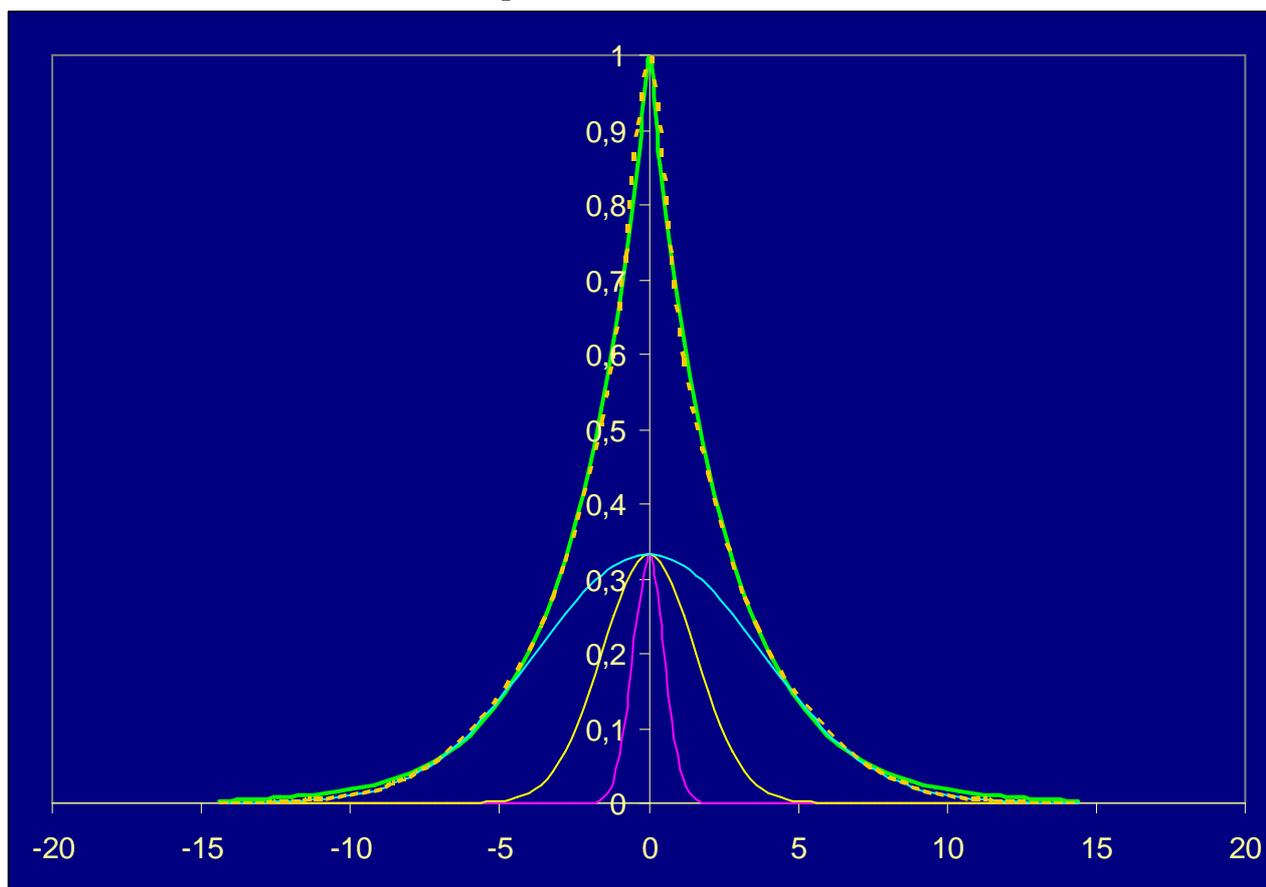
$$\phi_n^{l,m_l}(r) = N.Y_l^{m_l}.r^{n-1}.e^{-\xi r}.$$

Or, sans rentrer dans le détail, il n'est pas aisé de faire traiter par un ordinateur des orbitales présentant des fonctions de type $r^{n-1}.e^{-\xi r}$. Il est par contre beaucoup plus simple de calculer des intégrales de fonctions de type gaussienne¹³ : $e^{-\alpha r^2}$. La plus simple des techniques de modélisation consiste donc à transformer une orbitale de Slater par une combinaison d'orbitales gaussiennes. La plus simple consiste à remplacer une OTS par 3 OTG (Orbitale de Type Gaussienne, *GTO* pour *Gaussian Type Orbital in eng.*). Le modèle porte donc le nom de STO-3G.

¹² Les calculs semi-empiriques ne donnent de bons résultats que si les paramètres sont bien adaptés, c'est-à-dire uniquement pour des systèmes connus. Même pour des composés connus, les résultats ne sont pas toujours fiables. Les calculs **AM1 et PM3 sous-estiment les interactions frontalières par rapport aux répulsions stériques**. Les **basicités des anions sont surestimées et leurs nucléophilies sous-estimées**. Les optimisations peuvent conduire à des structures déraisonnables. Extrait de **Nguyen Trong Anh**, Manuel des Orbitales Frontières, InterEditions, **2007**.

¹³ Les gaussiennes présentent comme principal avantage que le produit de 2 gaussiennes soit une gaussienne. L'inconvénient est qu'il faut plusieurs gaussiennes pour représenter correctement la densité électronique.

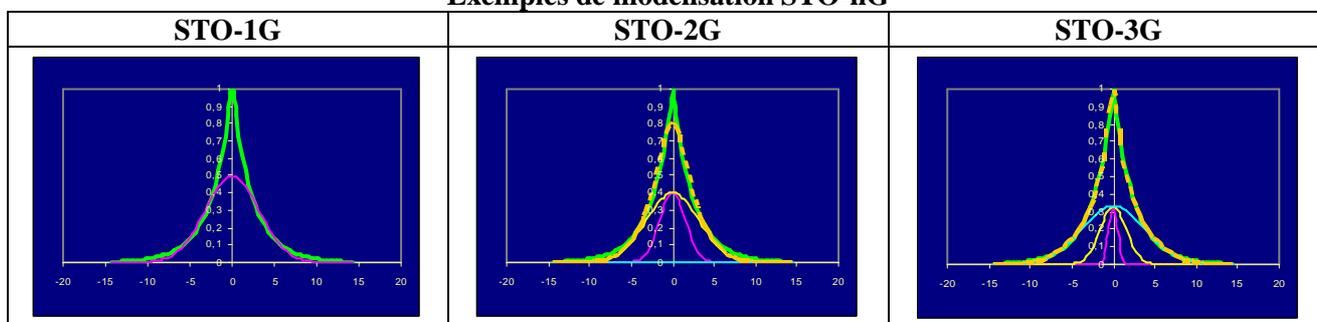
Exemple de modélisation STO-3G



Courbe verte : $\text{slater}(x) = \exp(-0,4 \cdot x)$

Courbe jaune : $\text{gaus1}(x) = 0,333 \cdot \exp(-1,7 \cdot x^2)$; Courbe magenta : $\text{gaus2}(x) = 0,333 \cdot \exp(-0,2 \cdot x^2)$; Courbe bleue : $\text{gaus3}(x) = 0,333 \cdot \exp(-0,035 \cdot x^2)$;
 Courbe orange pointillé : $\text{gaus}(x) = \text{gaus1}(x) + \text{gaus2}(x) + \text{gaus3}(x) = 0,333 \cdot [\exp(-1,7 \cdot x^2) + \exp(-0,2 \cdot x^2) + \exp(-0,035 \cdot x^2)]$.

Exemples de modélisation STO-nG



Notons que la résolution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation CLOA nécessite le calcul d'un grand nombre de calculs, de l'ordre de n^4 , n étant le nombre de bases du système. Le nombre d'intégrales croît donc rapidement avec la taille de la molécule. D'approximativement 40 000 pour le propane, il atteint près de 800 000 pour le cyclohexane.

Malgré cela, pour affiner les calculs, on peut utiliser les bases dites à « valence séparée » (*split-valence*) dans lesquelles seul le nombre de fonctions des orbitales de valence est augmenté. Ces bases sont dites étendues. C'est le cas des bases *a-bcG*, comme par exemple la 3-21G ou la 6-31G. Dans ces bases chaque orbitale est représentée par *a* gaussiennes et chaque orbitale de valence est découpée : *b* « gaussiennes internes » et *c* « gaussiennes externes ». On aura donc par OA 1 coefficient par orbitale interne et deux coefficients par orbitale de valence. On remarquera qu'un calcul en STO-3G fait intervenir autant de gaussiennes qu'une 3-21G, mais donne des résultats souvent meilleurs.

Bases de l'atome de carbone

Exemple de bases de l'atome de carbone (code Gaussian 94, source : <http://www.emsl.pnl.gov/forms/basisform.html>). De configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^2$, l'atome de carbone présente deux électrons de cœur (2 OA 1s) et quatre électrons de valence répartis dans 4 OA hybrides sp^3 .

BASIS="STO-2G"

C	0		
S	2	1.00	
	27.3850330	0.430128498	
	4.87452205	0.678913531	
SP	2	1.00	
	1.13674819	0.0494717690	0.511540708
	0.288309360	0.963782408	0.612819896

En base STO-2G, l'atome de carbone est constituée de deux gaussiennes de type s et de deux gaussiennes de type hybride sp^3 .

BASIS="STO-3G"

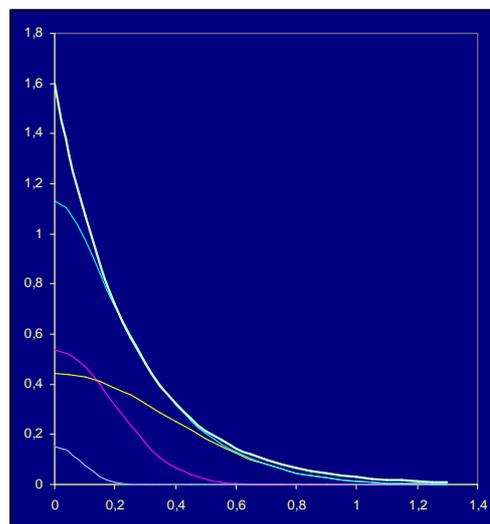
C	0		
S	3	1.00	
	71.6168370	0.154328970	
	13.0450960	0.535328140	
	3.53051220	0.444634540	
SP	3	1.00	
	2.94124940	-0.099967230	0.155916270
	0.68348310	0.399512830	0.607683720
	0.22228990	0.700115470	0.391957390

Ici, 3 gaussiennes pour l'OA s et trois gaussiennes pour les OA sp^3 .

BASIS="3-21G"

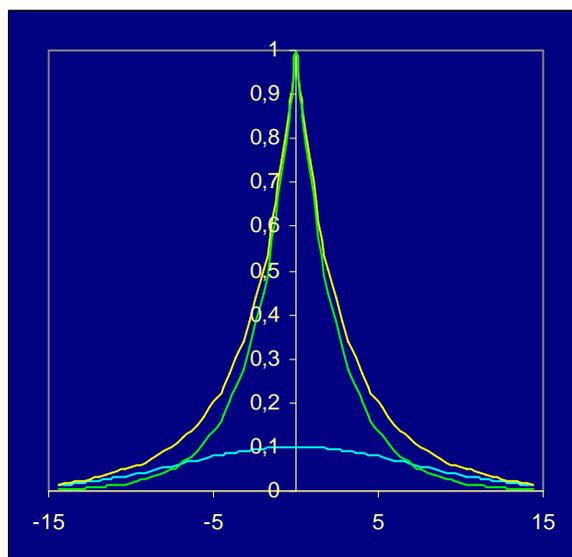
C	0		
S	3	1.00	
	172.2560	0.06176690	
	25.91090	0.3587940	
	5.533350	0.7007130	
SP	2	1.00	
	3.664980	-0.3958970	0.2364600
	0.7705450	1.215840	0.8606190
SP	1	1.00	
	0.1958570	1.00000000	1.00000000

3-21G : Ici, 3 gaussiennes de cœur, 2 sp^3 de valence et 1 sp^3 de diffusion.



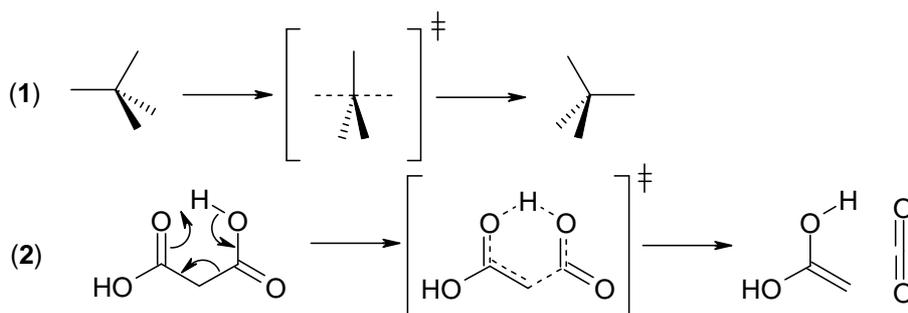
Extension des bases. Chaque paramètre α dans $e^{-\alpha r^2}$ est optimisé pour une entité neutre. Or ce sont les α_i qui déterminent la « taille » des OA. Ces paramètres étant optimisés pour des atomes neutres. Si les atomes sont chargés, comme par exemple sous forme anionique, un plus grand nombre d'électrons occuperont un même volume : les calculs seront faussés. On en conclut que la base **3-21G conduit à des géométries et des énergies d'activation peu fiables dans l'étude des réactions ioniques** et que cette **base convient mal à l'étude des anions**.

On peut corriger ce défaut en ajoutant à la base des orbitales supplémentaires : des *orbitales diffuses*. La présence de fonctions de diffuses est symbolisée par des « plus », +. Ce sont des gaussiennes de petit exposant α et dont la décroissance par rapport au noyau est faible. Elles servent à étendre artificiellement la taille de l'atome et sont nécessaires pour décrire des anions ou des liaisons faibles (Van der Waals, liaisons hydrogène).



Courbe verte : orbitale de base ; Courbe bleue : orbitale diffuse ; Courbe jaune : orbitale résultante

Au cours d'une réaction, des liaisons surnuméraires sont souvent créées dans l'état de transition. Par exemple, un intermédiaire pentavalent du carbone dans une S_N2 (1) ou un atome d'hydrogène divalent dans le mécanisme de décarboxylation d'un diacide (2).



C'est aussi en ajoutant à la base des orbitales supplémentaires que l'on peut corriger ce défaut : des *orbitales de polarisation*. La présence de fonctions de polarisation est symbolisée par des « étoiles », *. A une OA de nombre quantique secondaire l , on fait correspondre une fonction de polarisation de nombre quantique secondaire $l + 1$. A des OA de type s (pour H et He) on associe des fonctions de polarisation de type p ; à des OA de type p , pour les atomes dits lourds, ce sera des fonctions de polarisation de type d etc. Ces fonctions de polarisation servent à rendre compte de la distorsion des liaisons chimiques, généralement dans les états de transition.

Pour résumer :

- Bases $a-bcG$. Chaque atome est décrit par :
 - a gaussienne(s) pour chaque OA de cœur,
 - b gaussienne(s) pour chaque OA de valence et
 - c gaussienne(s) par OA de valence diffuse.
- * : ajout d'un jeu de gaussiennes de polarisation de type d , excepté pour H et He.
- ** : ajout d'un jeu de gaussiennes de polarisation de type p sur tous les atomes, H et He inclus.
- + : ajout d'un jeu de gaussiennes de diffusion excepté pour H et He.
- ++ : ajout d'un jeu de gaussiennes de diffusion pour tous les atomes, H et He inclus

Bases de l'atome de carbone

BASIS="6-31G**"

C	0		
S	6	1.00	
	3047.52490	0.00183470	
	457.369510	0.01403730	
	103.948690	0.06884260	
	29.2101550	0.23218440	
	9.28666300	0.46794130	
	3.16392700	0.36231200	
SP	3	1.00	
	7.86827240	-0.11933240	0.06899910
	1.88128850	-0.16085420	0.31642400
	0.54424930	1.14345640	0.74430830
SP	1	1.00	
	0.16871440	1.00000000	1.00000000
D	1	1.00	
	0.800000000	1.00000000	

6-31G* : 6 gaussiennes de cœur, 3 sp³ de valence, 1 sp³ externe et 1 gaussienne de polarisation de type d.

La méthode du champ autocohérent Self-Consistent Field (SCF)

La méthode du champ autocohérent repose sur un calcul par itération. Pour commencer, on considère un seul électron i soumis au champ créé par le(s) noyau(x) et les autres électrons. On lui calcule un jeu de coefficient d'orbitales, $c_{i,1}$. Le calcul est ensuite effectué pour chacun des électrons. On obtient ainsi l'énergie totale du système, $E_{T,1}$. Le calcul est renouvelé une deuxième fois, générant de nouveaux coefficient $c_{i,2}$ et une énergie totale du système, $E_{T,2}$. Le calcul est réitéré jusqu'à autocohérence, jusqu'à avoir une valeur constante de l'énergie, au $j^{\text{ème}}$ tour : $E_{T,j-1} = E_{T,j}$ ⁽¹⁴⁾.

Il existe une dernière technique, la Théorie de la Fonctionnelle de Densité. Elle ne sera pas abordée ici, mais nous dirons seulement qu'elle est basée sur la calcul de la densité électronique, et qu'elle est très gourmande en temps de calcul.

Pour conclure, pour les grosses structures, nous utiliserons le modèle AM1 pour les calculs d'énergie, le modèle PM3 pour les déterminations de structures. Concernant les calculs d'orbitales, le modèle 3-21G sera privilégié. En cas d'étude d'un système chargé, on utilisera les modèles 6-31+G ou 6-311+G. Dans le cas de l'étude d'un état de transition impliquant une déformation, les modèles à orbitales diffuses seront utilisés (6-31G** par ex.). Si les calculs s'avèrent trop long, on reviendra sur les modèles de type AM1 et PM3.

Bibliographie

- **Nguyen Trong Anh**, Manuel des Orbitales Frontières, InterEditions, **1995**.
- **David C. Young**, Computational Chemistry : A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problem, Wiley, **2001**.
- **Rivail J.-L.**, Eléments de Chimie quantique à l'usage des chimistes, InterEditions / CNRS, 2^{ème} éd., 436 p., **1994**.

¹⁴ Le calcul étant effectué électron par électron, il ne tient pas compte de la *corrélacion instantanée*, qui met en évidence la tendance qu'ont les électrons à se repousser de façon à minimiser les répulsions électrostatiques. D'autres modèles tiennent compte de cet aspect.