

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche Scientifique

Université 08 Mai 1945 Guelma

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique

Et des Sciences de la Matière

Département des Sciences de la Matière



Cours de la Chimie Informatique

Master 2

Filière : Chimie physique

Préparé par : Dr. DJEMIL Rayenne

Programme de la chemoinformatique UEM2.2

INTRODUCTION GENERALE	1
Chapitre I : Généralités sur la chemoinformatique	
1. Introduction	2
1. Définition.....	2
2. Applications	2
3. Présentation des logiciels.....	7
4. Logiciels de modélisation moléculaire.....	11
Chapitre II: Mécanique quantique	
1. Introduction	16
1. Mécanique quantique.....	17
1.1. Approximation de Born Oppenheimer (BO).....	22
1.2. Approximation orbitalaire.....	26
1.3. Approximation LCAO.....	28
2. Méthodes ab initio.....	29
2.1. Méthodes Hartree-Fock.....	30
2.2. Equations de Hartree-Fock.....	32
2.3. Equations de Roothaan.....	33
3. Bases atomiques.....	38
Chapitre III Méthodes post Hartree-Fock	
1. Corrélation électronique.....	42
2. Principales méthodes post HF.....	43
2.1. Méthodes variationnelles.....	43
2.1.1. Interactions de configurations.....	43
2.1.2. Méthode de champ auto cohérent multiconfigurationnelle (MCSCF).....	45
2.2. Méthodes Perturbatives.....	46
2.2.1. Méthodes de multicorps (MBPT).....	46
2.2.2. Méthodes de Cluster Couplé.....	47
Chapitre IV: Méthodes semi empiriques	
1. Introduction	50

2. Méthodes semi-empiriques.....	50
3. Principe.....	52
4. Approximations et différentes méthodes.....	53
4.1. Méthode monoélectronique de Huckel étendue.....	53
4.2. Méthode CNDO.....	54
4.3. Approximation NDDO.....	55
4.4. Approximation INDO.....	57

Chapitre V: Méthodes de fonctionnelles de la densité

1. Introduction.....	58
1. Fondement de DFT.....	58
2. Principes des calculs DFT.....	60
2.1. Energie, Fonctionnel de la fonction d'onde et de la densité.....	60
2.2. Théorème de Hohenberg et Kohn.....	60
2.3. Méthode de KOHN- SHAM.....	61
3. Principales méthodes DFT.....	65
3.1. Approximation de la densité locale (LDA).....	66
3.2. Approximation du gradient Généralisé (GGA).....	67
3.3. Fonctionnelles hybrides.....	68
3.4. DFT-D.....	68
3.5. Meta-GGA.....	69
3.6. DFT-TD.....	70

INTRODUCTION GENERALE :

La Chemoinformatique est un nouveau domaine apparu il y a quelques années. Il concerne le développement, la création, l'organisation, le stockage, la diffusion, l'analyse, la visualisation et l'utilisation de l'information chimique, elle représente un domaine en évolution rapide. Actuellement, les méthodes spécifiques de la chemoinformatique indispensables pour le développement de nouveaux composés, matériaux et processus.

Ainsi, les méthodes ont été développées pour la construction des bases de données sur les composés chimiques et leurs réactions, pour la prédiction des propriétés physiques, chimiques et biologiques des composés et des matériaux à l'échelle de l'atome et de la molécule, dans tous les secteurs de l'activité humaine, la conception des médicaments, pour élucider la structure, pour la prévision des réactions chimiques et de la conception de synthèse organique. La recherche et le développement sont essentiels en chemoinformatique d'une part pour accroître notre compréhension des phénomènes chimiques et d'autre part pour que l'industrie reste compétitive dans une économie mondiale.

La Chémoinformatique vise à exploiter les connaissances en chimie et chimie-physique pour aider à rationaliser la recherche et le développement de nouveaux composés et substances. Le concept n'est pas neuf et, au fond, constitue le corpus de ce que fait tout chimiste. Mais l'informatique et la fouille de données ont complètement bouleversé les choses, faisant émerger une discipline scientifique à part entière et de nouveaux métiers. Elle a principalement été développée par l'industrie pharmaceutique. Ces technologies sont un élément essentiel pour la compétitivité des laboratoires. Mais elles ont aujourd'hui des applications dans n'importe quel domaine de la chimie, depuis la chimie analytique (chimie des solutions, réactions cinétiques, etc...) à la chimie organique (synthèse de réactions, mécanismes, etc...). La chemoinformatique peut être appliquée pour le développement de produits phytosanitaires, de produits cosmétiques, agroalimentaires, de solvants, etc... En outre, elle a une importance particulière le développement des médicaments.

Ce cours comprend cinq chapitres c :

Chapitre I: Généralités sur la chemoinformatique

Chapitre II: La mécanique quantique

Chapitre III Méthodes post Hatree-Fock

Chapitre IV: Méthodes semi empiriques

Chapitre V: Méthodes de fonctionnelles de la densité

Chapitre I : Généralités sur la chemoinformatique

Introduction :

Il a été constaté que dans de nombreux domaines de la chimie, l'énorme quantité de données et d'informations produites par la recherche en chimie ne peut être traitée et analysée que par les méthodes assistées par ordinateur.

La frontière entre la simulation effectuée et système réel est bien sur définie par le niveau de précis requis et/ou la complexité des systèmes étudiés et les théories employées lors de la modélisation. Les propriétés recherchées peuvent être la structure, relation entre constituants, l'énergie totale, l'énergie d'interaction, les charges, dipôles et moments multipolaires, fréquences vibrationnelles, réactivité et autres quantités spectroscopiques,...

1. Définition:

La chemoinformatique également démontré chemoinformatique émergé pour la première fois lors du développement d'un médicament en 1998 par FRANCK BROWN. C'est une branche de la chimie et /ou de la physico-chimie qui consiste à l'application de l'informatique aux problèmes relatifs à la chimie. Elle utilise les lois de la chimie théorique exploitées dans des codes informatiques spécifiques afin de calculer les propriétés des structures chimiques.

Elle a pour objectif de fournir des outils et des méthodes pour le traitement des données issues des différents domaines de la chimie.

2. Applications:

Les applications de la chemoinformatique sont nombreuses, certaines reposent sur les équations de la physique quantique, elles permettent ainsi de modéliser les conformations des molécules.

- gestion de bases de données de molécules et de réactions ;
- prédiction de propriétés physiques, chimiques ou biologiques ;
- aide pour la conception de nouveaux médicaments ;
- résolution de structures moléculaires ;
- prédiction de réactions chimiques ;
- conception de protocoles de synthèse chimique.

i) Construction de bases de données de molécules et de réactions :

Une base de données chimiques est un stock d'informations organisé et structuré de manière à pouvoir être facilement manipulé. La plupart des bases de données chimiques stockent des informations sur des molécules stables.

Les grandes bases de données chimiques devraient être capables d'assurer le stockage et la recherche d'informations sur des millions de molécules sur des téraoctets de mémoire physique.

Exemples de banques de données :

CHIRBASE : banque de données pour la séparation chromatographique chirale

THERMODATA : Banques de données experts pour la thermochimie

SXD : Extraction liquide-liquide des métaux

ii) prédiction de propriétés physiques, chimiques ou biologiques :**Un de l'informatique chimique ; la représentation des structures moléculaires pour la prédiction des propriétés**

Les méthodes de recherche des bases de données et des similarités entre molécules sont suffisantes pour modéliser les caractéristiques de composés chimiques comme l'activité biologique. De plus, elle ne prend pas en compte la nature 3D des molécules. La représentation 3D des molécules est en réalité réalisée à partir des générateurs automatiques, qui intègrent des règles et des principes d'élaboration des composés organiques. On peut ainsi décrire des propriétés physico-chimiques de la molécule à partir de sa représentation 3D. Une nouvelle étape est franchie avec la détermination des surfaces de potentiel par la méthode d'autocorrélation du potentiel électrostatique moléculaire (MEP), qui permet de distinguer les sites récepteurs d'interaction entre molécules biologiques. L'élaboration d'un code de chiralité permet de prendre l'énantiomère le plus favorable dans une réaction catalytique énantioselective. Enfin, la flexibilité moléculaire, liée à la recherche des conformations bioactives, étape ultime dans la

connaissance des molécules biologiques, a fait l'objet de nombreuses recherches, mais reste encore un sujet d'étude très ouvert.

iii) Synthèse en chimie organique :

Les chimistes ont à leur disposition divers types de systèmes traitant les données chimiques :

- Soit de trouver une information chimique stockée dans des bases de données sur les molécules et les réactions connues.
- Soit d'appliquer un mécanisme de raisonnement sur une connaissance, dont ils disposent ou produire de nouvelles connaissances (la difficulté de la rétro synthèse)
- Ils disposent de systèmes logiques « synthèse assistée par ordinateur (SAO) qui apportent une aide en raisonnement dans l'élaboration de plans de synthèse ou la simulation de réactions

La simulation reste un outil d'aide précieux aux chimistes pour :

- La recherche d'un protocole expérimental à l'aide de banques de données riches.
- La recherche rapide des conditions optimales de réaction.
- La visualisation de l'influence de différents paramètres sur les résultats obtenus.
- La réalisation des graphiques différents afin d'illustrer les modèles décrits et les confronter aux données expérimentales.
- La modélisation et l'explication de mécanismes longs et complexes de synthèse.

iv) Aide pour la conception des médicaments :

La chemoinformatique peut être appliquée dans n'importe quel domaine de la chimie, depuis la chimie analytique (chimie des solutions, réactions cinétiques, etc..) à la chimie organique (synthèse de réactions, mécanismes, etc..). En outre, elle a une importance particulière le développement des médicaments.

- **Chimie combinatoire :**

La première de la découverte d'un médicament consiste souvent à tester une grande collection de composés chimiques différents ainsi on obtient un mélange de produits en une seule étape. Alors que le chimiste fait réagir un produit A sur un produit B pour obtenir la molécule A-B, la chimie combinatoire utilise une famille de A, appelés synthons (A1, A2,, An) et les fait réagir sur une famille de B (B1, B2, ..., Bn), et ainsi de suite... Ainsi on obtient un mélange de produits en une seule opération

Cette nouvelle chimie permet de générer au laboratoire des milliers de molécules rapidement. Il est aussi possible de constituer des bibliothèques de molécules virtuelles.

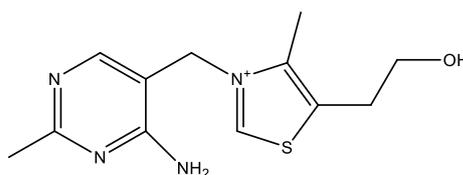
Deux axes d'application pour la synthèse combinatoire apparaissent intéressants :

1. La synthèse de molécules organiques en grand nombre et de grande diversité chimique. Cette diversité chimique permet d'atteindre des nouvelles espèces chimiques qui peuvent être le départ pour une étude approfondie.
2. L'optimisation rapide d'une molécule qui présente déjà une réactivité intéressante. En effet, la synthèse d'un grand nombre de composées issus d'un squelette chimique connu permet de parcourir rapidement les modifications stériques et/ou fonctionnelles qui pourraient accroître sa réactivité chimique.

Le système d'exploitation de la chimie combinatoire est identique dans le secteur alimentaire

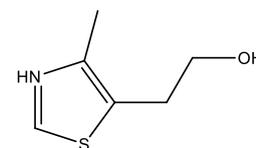
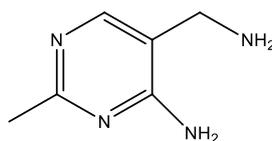
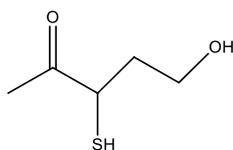
Programme de synthèse assistée a été développé le logiciel GRAAL (Générateur d'Arômes Alimentaires). Son utilisation a été dans la formation d'arômes alimentaires mais son fonctionnement est devenu général.

Les résultats obtenus dans le cas de la dégradation de la thiamine :



Qui a conduit aux produits :

H_2S , $HCOOH$, CH_3COOH , HCO , CH_3CHO , $HSCH_2CH_2CHO$, $HSCH_2CH_2CH_2OH$ et:



Ces réactifs ont été fournis au programme afin de déterminer les structures susceptibles de se former à partir des réactions de base : substitution nucléophile, addition nucléophile, élimination, oxydation et réduction.

En mode intramoléculaire 29 structures ont été générées et 283 en mode intermoléculaire.

Ces structures peuvent être utilisées ensuite dans d'autres combinaisons. Plus de 3000 structures ont été générées.

- **QSAR : Quantitative Structure-Activity Relationship**

Une relation quantitative structure activité est le procédé par lequel une structure chimique est corrélée avec un effet bien déterminé comme l'activité biologique ou la réactivité chimique. Ainsi l'activité biologique peut être exprimée de manière quantitative, comme pour la concentration de substance nécessaire pour obtenir une réponse biologique. De plus lorsque les propriétés ou structures physiochimiques sont exprimés par des chiffres, on peut proposer une relation mathématique, ou relation quantitative structure à activité, entre les deux. L'expression mathématique obtenue peut alors être utilisée comme moyen prédictif de la réponse biologique pour des structures similaires.

En chimie, une des premières applications de la QSAR concernait la prédiction des points d'ébullition.

Il est bien connu par exemple que pour une famille de composés chimiques particulièrement en chimie organique, il existe une corrélation forte entre la structure et les propriétés observées. Telle que la relation entre le nombre de carbones dans les alcanes et leur point d'ébullition. Il existe une tendance nette à l'augmentation de la température d'ébullition avec le nombre d'atomes de carbone, ce qui sert de moyen prédictif pour les points d'ébullition des alcanes les plus lourds.

La QSAR la plus commune est de la forme : activité=f (propriétés physico-chimiques et /ou structurales)

Modélisation

Activité =f (concentrations) prédiction de l'activité pour des structures similaires

Relation mathématique

Exemple : activité =f (log p) $\log p = C_{\text{oct}} / C_{\text{eau}}$

La lipophilie est mesurée par le log p qui représente l'équilibre entre une phase polaire ('aqueuse) et une phase non polaire, comme l'octanol et le plus approprié à la simulation des membranes biologiques comme le métabolisme, la distribution dans les tissus, la liaison entre le site récepteur, le système n-octanol est devenu le standard pour la mesure des coefficients de partition.

La lipophilie est par conséquent une variable importante dans les équations de corrélations utilisées pour la prédiction de l'activité biologique QSAR.

3- Présentation des logiciels :

- Le logiciel de modélisation moléculaire :

Un logiciel de modélisation moléculaire comprend de manière générale les modules suivants :

- 1- Construction, visualisation et manipulations des molécules.
- 2- Calculs.
- 3- Sauvegarde des structures et gestion des fichiers.
- 4- Etude des propriétés moléculaire.

3.1. Construction, visualisation et manipulation :

- a- La construction des molécules peut se faire selon plusieurs méthodes :

- **A partir de fragments préexistants : (Chem 3D)** : ceux-ci sont associés par substitution, la structure est alors élaborée par des modifications successives du squelette initial (Type de liaison, type d'atome, stéréochimie).
- **A partir d'une structure dessinée en deux dimensions : (Hyperchem)** : la transformation en structure en trois dimensions est ensuite obtenue par ajustement globale des paramètres, la stéréochimie aléatoire peut alors être modifiée.
- **A partir de données géométriques (coordonnées des atomes provenant d'une structure de Rx)** ou a partir de bases de données courantes (ex : Cambridge Structural Data Base, Brookhaven Protéine Bank)
 - b- La visualisation en 3D de molécules constitue une partie importante de la stéréochimie. On peut visualiser des molécules à l'aide d'un micro-ordinateur grâce à des programmes permettant de déplacer la molécule en 3D et d'afficher les principaux paramètres : distances interatomiques, angles entre liaisons, rayons de VDW etc...
 - La visualisation des molécules peut être faite dans une grande variété de modes graphiques permettant dans chaque cas de mettre en valeur les informations demandées (boules et bâtons, bâtons, compact,...)
 - **Display** : permet de choisir un mode de représentation de la molécule. Il existe plusieurs sortes de modèles moléculaires :
 - **Wireframe** : les atomes sont représentés par des joints par des lignes colorés qui simulent les liaisons. Ce mode de représentation est très simple. Du fait de sa simplicité, elle économise la mémoire et les ressources vidéo de l'ordinateur et accélère l'affichage sur l'écran. Toute fois sa lisibilité diminue avec la taille des molécules.
 - **Stick (ou bâtons)** : C'est une version plus consistante du mode Wireframe où les liaisons sont indiqués par des bâtons colorés ou des cylindres au lieu des lignes. Ce mode introduit par Dreiding, est surtout utile quand on veut mettre en évidence la géométrie d'un réseau de liaisons

- **Ball and stick (boules et bâtons, appelé aussi modèle éclaté) :** Dans ce mode, chaque atome est figuré par un sphère de diamètre arbitraire. Les couleurs obéissent au code **CPK**. Les liaisons sont représentées par des bâtons de mêmes couleurs que les atomes correspondants. cette manière de représenter les molécules est surtout utile pour montrer leur composition atomique globale car elle met en évidence le codage des couleurs.

- **Compact :** Ces modèles introduits par Corey, Pauling et Koltun, sont également connus sous le nom **CPK**. Cette représentation est particulièrement utile pour montrer les volumes et les formes. Ils utilisent simultanément les rayons de Van Der Waals R_{vdw} (représentant l'encombrement spatial du nuage électronique de l'atome et les rayons de covalence R_c représentant la distance internucléaire entre deux atomes liés

- La manipulation des molécules sur l'écran :

- 1- Déplacer l'ensemble de la molécule.
- 2- Déplacer un atome ou un groupe d'atomes.
- 3- Couper une molécule.
- 4- Associer plusieurs molécules.

3.2. Les calculs :

Le calcul et la minimisation de l'énergie E :

- a) **Choix des outils :**

Dans un premier temps, en fonction de la structure étudiée et des résultats recherchés, il faut choisir les outils :

- **Le type de calcul :**

Les utilisateurs de la modélisation moléculaire se divisent en deux groupes :

- ceux qui font des calculs relativement précis sur des petites molécules (environ 100 atomes)

- ceux qui cherchent par des méthodes plus approximatives à déterminer la structure des macromolécules.

Les méthodes de calculs utilisées répondent plus ou moins bien à ces deux types de préoccupation :

- **la Mécanique Moléculaire (MM)** basée sur les calculs de mécanique classique qui permet de calculer l'énergie stérique du système. Elle utilise comme outil le "**champ de force**"

- **la Mécanique Quantique (MQ)** basée sur la résolution d'une équation différentielle fonction des seules coordonnées électroniques du système (équation de Schrödinger). Le principe de ces calculs est d'exprimer les orbitales moléculaires comme combinaisons d'orbitales atomiques ou "**bases**". La méthode de Huckel et la méthode de Hartree-Fock (calculs semi-empiriques et *ab initio*) mettent en jeu différentes approximations correspondant à différentes "**méthodes**". La méthode de la fonctionnelle de densité (DFT) calcule l'énergie du système à partir de la densité et non plus des orbitales moléculaires. Cette dernière méthode demande moins de calculs pour des résultats similaires.

Le choix du type de calcul dépendra donc du problème étudié (degré de liberté du système et précision souhaitée du calcul) et évidemment des ressources de calculs (puissance de l'ordinateur) :

Limitation du nombre d'atomes par le potentiel de calcul de la machine

Coût en temps (et donc en argent) : pour n orbitales, il y a n^4 calculs *ab initio* et n^2 ou n^3 calculs semi-empiriques suivant les approximations admises; le nombre de calcul varie *linéairement* avec le nombre d'atomes en mécanique moléculaire.

A partir de l'expression du champ de force (MM) ou de la base de la méthode (MQ), l'énergie de la structure est calculée. (Single point).

L'état de plus basse énergie correspondant à un puits de potentiel est recherché par **minimisation**.

L'opérateur de minimisation est appelé « minimiseur »

- **b) Choix du minimiseur**

Les logiciels précédemment décrits proposent trois types d'algorithmes:

- utilisant la dérivée première :

Steepest Descent

Conjugate Gradient :

Fletcher-Reeves

Polak-Ribière

- utilisant la dérivée seconde :

Newton-Raphson Block Diagonal

3.3. La sauvegarde des structures

Les structures sont sauvegardées sous forme d'une matrice contenant les coordonnées des atomes et une table de liaisons.

- leur utilisation ultérieure dans le même logiciel
- l'utilisation de ces données dans d'autres programmes

3.4. Etudes des propriétés moléculaires

A partir de calculs de Mécanique Moléculaire :

- mesures de géométrie : angles de valence, longueurs de liaison, angles dièdres, ...
- la caractérisation des centres asymétriques
- analyse des différentes composantes de l'énergie stérique (énergie d'élongation, de torsion, etc...)

A partir de calculs de Mécanique Quantique :

- analyse du calcul de l'énergie
- orbitales moléculaires
- potentiel électrostatique
 - caractéristiques spectrales (IR, UV)

4- Logiciels de modélisation moléculaire :

La chemoinformatique est utilisée pour la modélisation moléculaire grâce à certains logiciels comme :

- **ChemSketch** : Editeur de formules en 2D et 3D, optimisation géométrique par mécanique moléculaire grâce au langage de programmation ChemBasis)
- **RasMol** : (Visualiseur de molécules)
- **Chime** : (Plug-in pour Netscape ou Internet Explorer. Même principe que **RasMol**, avec des options supplémentaires comment le potentiel de lipophilie)

- **Mopac** : Calculs quantiques semi-empiriques
- **Open Babel** : Convertisseur de fichiers de coordonnées moléculaires
- **Tinker** : Ensemble très complet de programmes pour la mécanique et la dynamique moléculaires
- **PovChem** : Permet de créer des images de molécules en 3D par la technique du tracé de rayons à l'aide du logiciel **Pov-Ray**
- **Vega** : Ce programme permet de calculer un grand nombre de propriétés moléculaires (volume, lipophilie...), d'analyser des trajectoires de dynamique moléculaire et de réaliser divers traitements sur les fichiers de coordonnées)
- **MMTK** (Molecular Modeling Toolkit) est une extension de langage Python permettant de créer des programmes de dynamique, il requiert les extensions Numeric Python et Scientific Python)
- **VMD** (Visual Molecular Dynamics est un Visualiseur de trajectoires de dynamique moléculaire. Le site présente en outre une très belle collection d'images et d'animation.
- **Epi Suite** (Ensemble de programmes permettant de calculer diverses propriétés physiques telles que le coefficient de partage octanol/eau

❖ **Autres logiciels pour la chimie :**

Les logiciels de calculs très utiles :

- **ASV** : Calcul Analytique des surfaces et volumes de Van der Waals
- **RADI** : Sphère minimale et coefficients de forme

Viennent ensuite les logiciels qui permettent de mieux comprendre la chimie. Il y a d'une part les logiciels d'analyses qui aident à reconnaître la molécule (formule brute, structure, configuration spatiale,...) et d'autre part les logiciels de géométrie qui permettent aux chimistes de visualiser la molécule sous sa véritable forme et ainsi de mieux comprendre les mécanismes et les propriétés.

- **EPIOS** : Elucidation structurale en RMN-13C
- Logiciels pour la RMN : RMN1, RMN2, RELAX, CHAINE, ECHANGE
- Logiciels pour la PRE : HREOI, RIGMAT, DISTRIB, MULTIP, BIRAD, HAMILTON, BRNDF, FNJP, LQCR
- **QCM** : Chiralité et symétries quantitatives
- **ISIDA** : In silico Design and Data Analysis (Conception in silico et analyse des données)
- **FRAMES**: Framework for Atomic, Molecular and Extended Systems (Structures atomiques, Systèmes moléculaires étendues)

❖ **Logiciels utilisés**

1- Logiciel ChemOffice ultra :

ChemOffice ultra réunit chem3D ultra, ChemDraw Ultra, chemFinder ultra,....

Chem 3D ultra est un pro-logiciel (produit-Logiciel) de modélisation et de visualisation moléculaire doté d'une nouvelle interface graphique. Il permet de faire la mécanique moléculaire avec MM₂ pour l'optimisation de la géométrie et de la dynamique moléculaire, calculs semi-empiriques (AM₁, PM₃, MNDO,...) avec interfaces aux programmes : GAMESS, Gaussian, Tagmar et MOPAC.

Il optimise la géométrie des états de transition et évalue certaines propriétés physiques (dipôles, charges, densités,...)

2- Logiciel Hyperchem

Hyperchem est un logiciel de modélisation moléculaire développé par Autodesk, INC, et distribué par Hypercube INC (Ontario, Canada).

C'est un logiciel de modélisation moléculaire sophistiqué qui est connu pour sa qualité, sa flexibilité, et sa faculté d'usage.

Unissant 3D visualisation et animation, hyperChem peut faire des calculs de la mécanique moléculaire et de la dynamique moléculaire, MM ou a les champs de force (AMBER, MM+, OPLS, BIO+....)

Il offre aussi la possibilité de faire des calculs semi-empiriques (AM₁, PM₃, CNDO, MINDO₃,...) et mêmes des calculs quantiques simples ab-initio (base minimale STO-3G, Small 3-21G, medium 6-21G*, large 6-21 G**,DFT.

3- Logiciel Gaussian

Gaussian est un logiciel de chimie numérique crée à l'origine par John Pople et sorti en 1970 (Gaussian 70). Le nom vient de l'utilisation des fonctions gaussiennes pour représenter les orbitales atomiques (OA). Ceci à faciliter le développement de la chimie numérique en particulier les méthodes ab-initio comme Hartree-Fock pour calculer les orbitales moléculaires (OM) à partie des orbitales atomiques (OA).

Gaussian est rapidement devenu un programme sélectif électronique très populaire et largement utilisé.

➤ Les Méthodes disponibles :

Selon le plus récent manuel de Gaussian, Gaussian peut faire:

- Les calculs de la mécanique moléculaire type AMBER ou Champs de force UHF).
- Les calculs semi-empiriques : AM₁, PM₃, CNDO
- Théorie de la fonctionnelle densité (DFT) : B3lyp, HF (RHF, UHF).
- La méthode ONIOM (QM/MM).

➤ Propriétés Calculées :

Le Gaussian est capable de prédire beaucoup de propriétés des molécules, réactions incluant :

- Energies et structures des molécules, énergies et structures des états de transition, énergies de liaison ou de réactions.

- Orbitales moléculaires, charges atomiques, moments dipolaires, potentiel d'ionisation, potentiel électrostatique,...
- Paramètres des spectres RMN.
- Fréquences de vibrations, spectres IR, UV,...

Chapitre II : Mécanique quantique

Introduction :

La mécanique quantique est le prolongement de la théorie de quanta, elle explique la quantification de certaines grandeurs (énergie, moment cinétique) et fait émerger le principe d'exclusion de Pauli.

Le développement de la mécanique quantique a commencé au début du vingtième siècle avec la découverte de la quantification du rayonnement du corps noir par le physicien allemand Max Planck (prix Nobel de physique en 1918) et par l'explication de l'effet photo-électrique par Albert Einstein (prix Nobel de physique en 1921).

En 1900, Planck détermine la loi de répartition spectrale du rayonnement thermique du corps noir sans en maîtriser l'interprétation physique : l'énergie émise par les atomes entre les états excités est quantifiée alors que la mécanique classique prédit, *a contrario*, un continuum d'états. En 1905, Einstein expose ses théories sur la nature corpusculaire de la lumière suite à ses études sur l'effet photoélectrique. Il reprend les travaux de Planck et démontre que la lumière se comporte simultanément comme une onde et un flux de particules. L'effet photoélectrique corrobore ainsi l'hypothèse des quantas énergétiques avancée par Planck quelques années auparavant.

De cette dernière et de ses conséquences dont la vision duale de la nature de la lumière, vision qui s'avèrera ultérieurement étendue à toutes les composantes de la matière quantique

Cette dualité onde-corpuscule de la lumière est ensuite généralisée en 1924 par de Broglie à l'ensemble des particules matérielles qui doivent être associées à une onde réelle elle-même reliée à la quantité de mouvement

La nouvelle conception des particules qui découle de la dualité onde –corpuscule, explicitée dans les travaux de De Broglie (1923) conduit à la mécanique ondulatoire.

Cette approche est ensuite généralisée en 1925 par Schrödinger qui introduit alors son équation éponyme.

1. Mécanique quantique :

La chimie quantique consiste en l'application de la mécanique quantique à des systèmes moléculaires afin d'en extraire les différentes propriétés chimiques et physiques. Le comportement électronique et nucléaire des molécules étant responsable des propriétés chimiques ne peut être décrit adéquatement qu'à partir de l'équation de mouvement quantique (équation de Schrödinger).

La chimie quantique est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger afin de déterminer l'énergie et la fonction d'onde d'une molécule. L'équation de Schrödinger indépendante du temps pour une molécule s'écrit pour les états stationnaires.

$$H_{\text{tot}}\Psi_{\text{tot}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_{\text{tot}}\Psi_{\text{tot}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad \dots\dots\dots (1)$$

Où : \mathbf{r} est le vecteur position pour les électrons et \mathbf{R} est le vecteur position pour les noyaux.

L'opérateur hamiltonien total de la molécule, H_{tot} , s'écrit comme la somme des énergies cinétique et potentielles des noyaux et des électrons.

- Ψ est la fonction d'onde du système,

- E est l'énergie totale du système.

L'équation de Schrödinger est une équation de base de la physique quantique régissant l'évolution spatiale et temporelle de la fonction d'onde.

Dès que Schrödinger eut abouti à ce résultat, il se posa la question du problème inverse, puisque toute particule peut être traitée comme une onde, peut-on retrouver la particule à partir d'une fonction d'onde solution de son équation ?

Cela amène à se demander, qu'est ce qui est la fonction d'onde ? Est-ce un objet physique ou bien un simple intermédiaire de calcul ?

a. Fonction d'onde électronique :

La fonction d'onde électronique doit satisfaire au *principe de Pauli* ; elle doit inclure le spin de l'électron, sous la forme de *spin-orbitale*. Sa détermination exigera en outre des approximations qui lui imposent une forme a priori : *l'approximation orbitale*, et le développement en une *combinaison linéaire* d'un nombre limité d'*orbitales atomiques* (LCAO).

b. Principe de Pauli ou principe d'antisymétrisation :

On connaît sous le nom de principe de Pauli une condition à laquelle est soumise une fonction d'onde multiélectronique afin de satisfaire à l'indiscernabilité des électrons. Dans un système formé de n particules identiques, il n'existe pas de moyen physique de distinguer et de « suivre » l'une d'entre elle. La fonction d'onde du système $\psi^2(1, 2 \dots i \dots j \dots n)$ doit donc être telle que ses propriétés observables sont inchangées lors de la permutation des coordonnées de deux particules. En particulier, la densité de probabilité ψ^2 doit être inchangée en tout point :

$$\psi^2(1, 2 \dots i \dots j \dots n) = \psi^2(1, 2 \dots j \dots i \dots n) \dots \dots \dots (2)$$

(on suppose ici les fonctions réelles). Soit :

$$\psi(\dots i \dots j \dots) = \pm \psi(\dots j \dots i \dots) \dots \dots \dots (3)$$

La nature du signe dépend de type de corpuscule. Pour les électrons et autres particules de spin semi entier (*fermions*) c'est le signe – qui doit être retenu. Une fonction d'onde multiélectronique doit donc être *antisymétrique* lors de la permutation de deux coordonnées de deux particules.

c. Hamiltonien moléculaire :

Pour un système constitué de N noyaux de numéro atomique Z, de masse M et de n électrons de charge e et de masse m. Leurs positions peuvent être repérées par les vecteurs R, r relatifs à une origine quelconque O

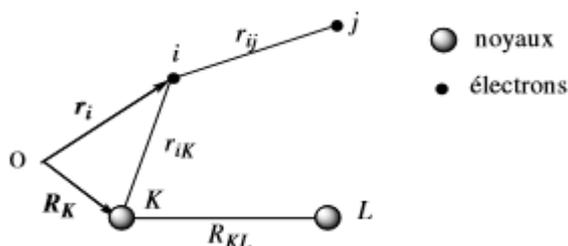


Fig.1 : Distances inter-particules dans un système de noyaux et d'électrons

L'Hamiltonien \hat{H} de ce système s'écrit sous la forme d'une somme d'opérateurs associés aux divers termes de l'énergie cinétique et potentielle (électrostatique).

1 - énergie cinétique des noyaux

$$T_N = \sum_{A=1}^N -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_A$$

2- énergie cinétique des électrons

$$T_e = \sum_i^n -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta(i)$$

3- interaction noyaux-noyaux :

$$V_{NN} = \frac{1}{4\epsilon_0\pi} \sum_A^N \sum_{B < A}^N \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}} \quad R_{AB} = | \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B |$$

4- interaction noyaux-électrons :

$$V_{NE} = -1/4\epsilon_0\pi \sum_{i=1}^n \sum_A^N \frac{Z_A e^2}{r_{Ai}}$$

5- interaction électrons-électrons :

$$V_{EE} = 1/4\epsilon_0\pi \sum_{i=1}^n \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad r_{ij} = |r_i - r_j|$$

L'hamiltonien totale : $H_{tot} = T_N + T_e + V_{NN} + V_{Ne} + V_{ee}$

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} \quad \dots\dots\dots(4)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{r=1}^M \frac{\Delta_A}{M_A} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\Delta_i}{m_e} + \sum_{A=1}^M \sum_{B=1}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} + \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Ai}} \quad \dots\dots\dots(5)$$

➤ *Unités atomiques :*

L'hamiltonien moléculaire a été écrit précédemment dans les unités SI. En mécanique quantique,

l'écriture des équations est grandement simplifiée par l'utilisation des unités atomiques (u.a.).

Tableau 1 : Unité atomique

Grandeur	Nom	Symbole	Valeur en unité SI [2]
Charge	Charge électrique élémentaire	e	1,60217653(14).10 ⁻¹⁹ C
Masse	Masse de l'électron	m _e	9,1093826(16).10 ⁻³¹ Kg
Action	Constante de Plank réduite	ħ	1,05457168(18).10 ⁻³⁴ Js
Longueur	Rayon de Bohr	$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0}{m_e e^2}$	0,5291772108(18).10 ⁻¹⁰ m
Energie	Energie de Hartree	$E_h = \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2}$	4,35974417(75).10 ⁻¹⁸ J

L'utilisation des unités atomiques, rappelées dans le Tableau I, permet de simplifier cette expression :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\Delta_A}{M_A} + \sum_{A=1}^M \sum_{B \neq A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} \quad \dots(6)$$

Les méthodes de la mécanique quantique, qui font appel à la distribution des électrons répartis en orbitales autour de la molécule ; impliquent des temps de calcul souvent élevés qui limitent leur usage à des petites molécules ou nécessitent le recours à des nombreuses approximations. Elles sont particulièrement adaptées au calcul des charges et des potentiels électrostatiques, à l'approche des mécanismes réactionnels ou à la polarisabilité. L'objectif de la mécanique quantique est principalement de déterminer l'énergie et la distribution électronique

La résolution exacte de cette équation n'est possible que pour l'atome d'hydrogène et les systèmes mono-électroniques. Pour les systèmes poly-électroniques, on fait appel aux méthodes d'approximation, pour la résolution approchée de l'équation de Schrödinger.

1.1. Approximation de Born-Oppenheimer (BO) :

La première approximation utilisée dans la chimie quantique est celle de Born-Oppenheimer. M. Born et R. Oppenheimer (BO) ont proposé de simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde.

Elle repose sur le découplage du mouvement des électrons de celui des noyaux en estimant que le mouvement de ces derniers est beaucoup plus lent que celui des électrons. Ceci étant dû à la masse beaucoup plus faible des électrons (environ 1836 fois plus petite que la masse du proton). La fonction d'onde du système solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation de (BO) peut s'écrire sous la forme d'un produit de 2 fonctions :

$$\Psi_{\text{BO}}(\{\mathbf{r}\};\{\mathbf{R}\}) = \psi_e(\{\mathbf{r}\};\{\mathbf{R}\})\psi_{\text{nucl}}(\{\mathbf{R}\}) \dots\dots\dots(7)$$

L'approximation B.O consiste à négliger le terme d'énergie cinétique des noyaux T_N . Ainsi les coordonnées des noyaux deviennent des paramètres de l'équation de Schrödinger. Le terme d'interaction des noyaux V_{NN} devient constant. Nous pouvons alors séparer l'hamiltonien en deux termes, l'hamiltonien électronique et un terme d'interaction électrostatique entre les noyaux :

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{V}_{NN} \quad \text{avec} \quad \hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne}$$

Dans cette équation, V_{Ne} perd son caractère corrélé, les fonctions électroniques et nucléaires sont découplées. H_{el} est appelé "Hamiltonien électronique".

L'équation de Schrödinger à n électrons et N noyaux est ainsi simplifiée en séparant la partie électronique de la partie nucléaire :

$$H_{el} \Psi_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_{el}(\mathbf{R}) \Psi_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad \dots\dots\dots(8)$$

Où: H_{el} est l'hamiltonien électronique, $\Psi_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ la fonction d'onde électronique dépendant des coordonnées (\mathbf{r}) des électrons et de celles (\mathbf{R}) des noyaux. E_{el} est l'énergie totale des électrons, dépendant des coordonnées des noyaux \mathbf{R} .

Dans cette approximation, nous devons résoudre l'équation de Schrödinger pour déterminer les "fonctions d'ondes électroniques" $\psi(\mathbf{r})$ qui ne dépendent que des électrons. Ils seront solutions de cette équation qui nous donne une description du mouvement des électrons dans un champ fixe de noyaux.

L'énergie totale du système E_{sys} sera la somme de l'énergie électronique E_{el} et de la valeur propre du potentiel d'énergie électrostatique d'interaction des noyaux V_{NN} .

Cet hamiltonien purement électronique comprend l'énergie cinétique des électrons, l'attraction électrostatique des électrons par le champ électrostatique des noyaux fixes (c'est-à-dire traités classiquement) et la répulsion électrostatique des électrons entre eux. C'est ce dernier terme qui rend difficile la résolution exacte de l'équation de Schrödinger

$$\hat{H}_{el} = V_{nuc} + \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_a^{noyaux} \frac{Z_a}{r_{ia}} \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

$$\hat{H}_{el} = V_{nuc} + \sum_{i=1}^N \hat{h}(i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

$$\sum_i \hat{h}(i) = \sum_i \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_a^{noyaux} \frac{Z_a}{r_{ia}} \right) \quad \text{est une somme d'opérateurs monoélectroniques}$$

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad \text{est une somme de termes se rapportant à des paires d'électrons (termes bioélectroniques)}$$

Cette équation ne peut être résolue de façon exacte que pour l'atome à un électron.

On est donc amené à écrire les solutions de l'équation de Schrödinger sous la forme :

$$\varphi(r, \theta, \chi) = R(r) Y_l^m(\theta, \chi) \dots\dots\dots (9)$$

la fonction $R(r)$ devant obéir à l'équation :

$$-\frac{\hbar}{2m_e} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[\frac{l(l+1)\hbar}{2m_e r^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} - E \right] R = 0 \dots\dots\dots (10)$$

$Y_{l,m}$ Représente une harmonique sphérique ou le nombre entier l appelé nombre quantique azimutal ne peut être supérieur à $n-1$ et le nombre m , qui obéit aux conditions usuelles $-l \leq m \leq +l$ est appelé nombre quantique magnétique

n : nombre quantique principal

$l \leq n-1$: nombre quantique azimutal

$-l \leq m \leq +l$: nombre quantique magnétique

$$1s = \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \exp(-Zr)$$

$$2s = \frac{Z^{3/2}}{4\sqrt{2\pi}} (2 - Zr) \exp(-Zr/2)$$

$$2p_x = \frac{Z^{5/2}}{4\sqrt{2\pi}} r \exp(-Zr/2) \sin \theta \cos \varphi$$

$$3d_{xz} = \frac{Z^{7/2}}{81\sqrt{2\pi}} r^2 \exp(-Zr/3) \sin 2\theta \cos \varphi$$

l est associé au moment cinétique orbital

m est associé à L_z

Les fonctions propres normales de l'hamiltonien sont également fonctions propres du moment cinétique et de l'une de ses composantes.

L'équation de Schrödinger s'écrit, pour une fonction d'onde φ en coordonnées polaires :

$$-\frac{\hbar}{2m_e r^2} \left[\frac{\delta}{\delta r} \left(r^2 \frac{\delta \varphi}{\delta r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\delta}{\delta \theta} \left(\sin \theta \frac{\delta \varphi}{\delta \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\delta^2 \varphi}{\delta x^2} \right] - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \varphi = E\varphi \quad \dots\dots\dots (11)$$

L'atome hydrogénoïde, constitué d'un noyau de charge $+Ze$ et d'un électron (charge $-e$, masse m_e), présente des états stationnaires d'énergies :

$$E_n = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{m_e Z^2 e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \dots\dots\dots (12)$$

Où n est un nombre entier appelé nombre quantique principal

- **Spin-orbitale**

L'interprétation de la structure fine du spectre de l'hydrogène nécessite d'introduire un moment cinétique intrinsèque à l'électron, le spin, dont la norme est définie par le nombre quantique $1/2$:

La composante S_z de ce moment est $m_s \hbar$

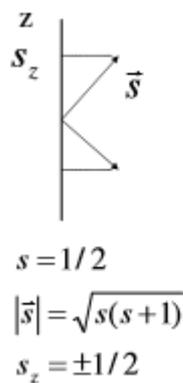
m_s peut prendre deux valeurs, $\pm 1/2$.

Rappelons qu'un électron, isolé ou non, possède un moment cinétique dont le carré du module

vaut $|\vec{s}|^2 = s(s+1)$

avec s , nombre de spin, égal à $1/2$, d'où $s(s+1) = 3/4$, valeur propre de l'opérateur \hat{S}^2 . Il existe deux fonctions propres α et β de l'opérateur \hat{S}_z , projection du moment cinétique sur un axe z , associées respectivement aux valeurs propres $m_s = +1/2$ et $m_s = -1/2$

Un seul électron



Ensemble d'électrons

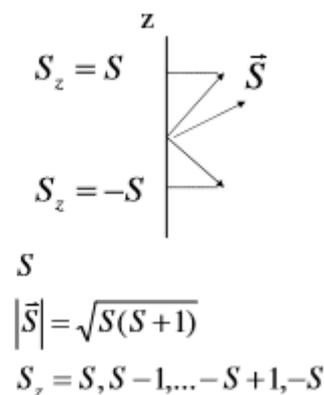


Fig.2 : spin d'un électron et d'un ensemble d'électrons

Pour un électron dans un atome ou une molécule, s'il n'existe pas de terme énergétique dépendant à la fois de ses coordonnées spatiales et de son spin (*couplage spin-orbite* négligeable, cas des atomes légers),

La fonction d'onde de l'électron peut alors se mettre sous la forme d'un produit $\varphi = \phi_{\text{esp}} \cdot \eta_s$, appelé *spin-orbitale*, d'une fonction ϕ_{esp} ne dépendant que des coordonnées d'espace et d'une fonction de spin η_s . Il existe donc deux spin-orbitales associées à une fonction d'espace à ϕ_{esp} :

$$\varphi_1 = \phi_{\text{esp}} \cdot \alpha \qquad \varphi_2 = \phi_{\text{esp}} \cdot \beta$$

$$\varphi = \Phi(x, y, z) \eta(m_s)$$

$$\eta(m_s) = \alpha \text{ si } m_s = 1/2;$$

$$\eta(m_s) = \beta \text{ si } m_s = -1/2$$

1.2. Approximation orbitalaire :

L'hamiltonien électronique n'est encore solvable que pour les systèmes hydrogénoïdes, c'est-à-dire ne possédant qu'un électron. Pour résoudre des systèmes possédant n électrons, l'équation de Schrödinger électronique est transformée en un système d'équations monoélectroniques en considérant un modèle de particules indépendantes.

L'approximation orbitalaire, introduite par Hartree en 1928 consiste à développer la fonction d'onde d'un système multi-électronique en un produit de spin-orbitales monoélectroniques supposées normalisées, ceux sont les orbitales atomiques s, p, d, f... des atomes hydrogénoïdes.

La fonction d'onde Ψ devient le produit de Hartree:

$$\Psi(1, 2, \dots) = \varphi_1(1) \varphi_2(2) \dots \varphi_n(\dots) \quad (13)$$

Sachant que chaque spin-orbitale est le produit d'une fonction de position de l'électron ϕ_i et d'une fonction de spin $\eta(s_i)$.

$$\varphi(\mathbf{n}_i) = \Phi_i(\mathbf{r}_i) \cdot \eta(s_i) \dots\dots\dots (14)$$

On associe à la fonction de spin $\eta(s_i)$ deux formes : α pour le spin $+1/2$ et β pour le spin $-1/2$.

Où chaque ϕ_i ne dépend explicitement que des coordonnées d'un seul électron. Les $\{\phi_i\}$ Solutions d'un hamiltonien monoélectronique, forment une base orthonormée

L'utilisation de cette approximation n'implique pas qu'on néglige l'énergie de répulsion électron-électron, ce qui serait inacceptable si on prétend à des résultats quantitatifs. Mais on se contentera d'évaluer leur énergie moyenne de répulsion en calculant l'énergie de l'état décrit par $\phi_1\phi_2$ avec l'hamiltonien complet H

En 1930, Fock démontre que la méthode de Hartree ne respecte pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde. En effet, d'après le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique.

Ainsi Slater propose d'écrire la fonction d'onde comme un déterminant des n spin-orbitales.

- **Le déterminant de Slater :**

L'approximation orbitalaire telle qu'est exprimée par l'équation (13), ne respecte pas le principe de Pauli puisqu'elle ne satisfait pas à l'exigence d'antisymétrie. Si les coordonnées 1 et 2 sont permutées, $\phi(1)\phi(2)$ est remplacé par $\phi(2)\phi(1)$ qui ne présentent en général aucune relation entre eux. C'est pourquoi Fock a proposé d'écrire la fonction d'onde totale Ψ sous forme d'un déterminant, appelé le déterminant de Slater:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \dots\dots\dots(15)$$

Si on permute les coordonnées 1 et 2, on permute 2 lignes du déterminant et on change donc son signe. Par ailleurs, si deux électrons sont dans le même état quantique (même spin-orbitale), par exemple $\varphi_1 = \varphi_2$, le déterminant présente deux colonnes identiques et s'annule. On retrouve ainsi le principe d'exclusion de Pauli. Le développement de ce déterminant est une somme de $n!$ termes présentant toutes les permutations des coordonnées des électrons dans les fonctions u . On utilise souvent la notation condensée :

1.3. Approximation CLOA :

La partie d'espace Φ des spin-orbitales peut être prise a priori sous la forme d'une *combinaison linéaire d'orbitales atomiques* c dont l'ensemble constitue une base (normée, mais pas orthogonale). C'est le cas dans la quasi-totalité des programmes de chimie quantique.

Chaque orbitale moléculaire s'exprime comme une combinaison linéaire de fonctions de base χ_p

$$\Phi_i = \sum_{p=1}^M C_{pi} \chi_p \quad \dots\dots (16)$$

Ce sont les coefficients c_{pi} qui sont les paramètres variationnels du calcul HF

La méthode CLOA exprime les orbitales moléculaires sous la forme d'une combinaison linéaires d'orbitales centrées sur chaque noyau, appelées par commodité orbitales atomiques (OA).

La méthode est connue sous le sigle CLOA, en anglais LCAO. En réalité, ces orbitales de base peuvent être assez différentes des seules orbitales atomiques connues exactement, à savoir les OA de l'hydrogène et des hydrogénoïdes. Le choix de cette base est un des éléments essentiels de la qualité du résultat des calculs de chimie quantique.

Les diverses étapes de la construction des fonctions moléculaires dans les approximations orbitales-LCAO sont résumées dans la figure 3.

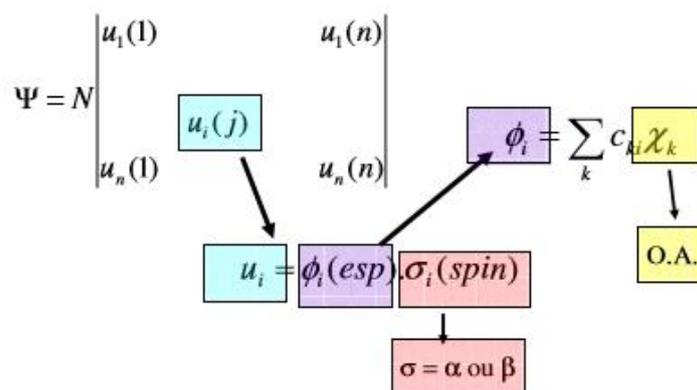


Fig.3 : Expression de la fonction d'onde Ψ de n électrons dans l'approximation orbitale CLAO

2. Méthodes ab initio :

Ab initio (du latin depuis le début ou des premiers principes désigne un calcul effectué à partir de données théoriques sans modèles simplificateurs recalés sur l'expérience, et censé être totalement prédictif.

En gros c'est approche théorique a priori de la chimie ou de la biochimie sans introduire des données empiriques c.à.d. issue de l'observation dans le raisonnement

Les calculs ab initio consistent à résoudre l'équation de Schrödinger via différentes approximations.

Les méthodes ab initio sont des méthodes non empiriques, toutes les intégrales sont calculées rigoureusement. Dans ces méthodes, toutes les particules (noyaux et électrons) sont traitées explicitement. On n'utilise aucun paramètre empirique dans le calcul de l'énergie. Les méthodes la plus simple dans les méthodes ab initio, celle d'Hartree -Fock (HF).

Pas de paramètres expérimentaux

Résolution basée sur les lois de la mécanique

Utilisation des constantes physiques comme la vitesse de la lumière, la masse et la charge des électrons, la constante de Planck, ..

Limites de la méthode : les temps et moyens de calcul

2.1. Méthodes de Hartree-Fock :

Encore appelée approximation du champ self consistant SCF, Hartree (1928), Fock (1930) elle fut proposée en 1928 par Hartree. Le problème électronique est un problème multi corps et du fait de la présence des termes d'interaction entre les électrons, il est impossible de traiter séparément les différents électrons.

Toutefois, on peut séparer les variables en supposant que chaque électron se meut dans le champ moyen des autres électrons. Méthode de champ auto-cohérent (SCF : Self-Consistent Field)

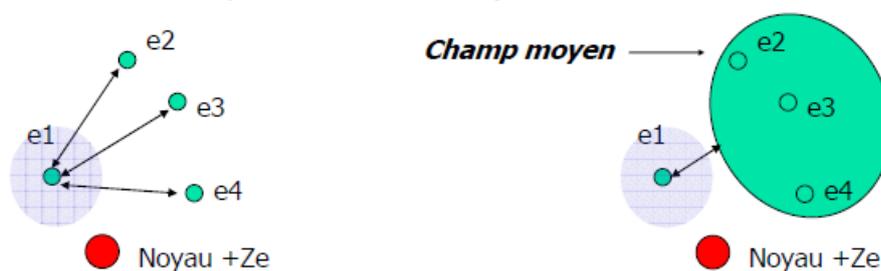


Fig.4 : Méthode de champ auto-cohérent (SCF : Self-Consistent Field)

Elle consiste à écrire la fonction d'onde sur une seule configuration électronique limitant ainsi le nombre de déterminant apparaissant dans la fonction d'onde (approximation mono-déterminant).

Il existe plusieurs variantes pour la méthode Hartree-Fock-SCF (Self Consistent Field) selon les conditions décrétées à la fonction d'onde notamment, la multiplicité de spin est imposée. Pour un système à couche fermée, c'est-à-dire sans électron célibataire (multiplicité de spin singlet), des paires d'électrons sont considérées au lieu de chaque électron individuel permettant d'augmenter la vitesse des calculs.

$$F \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i$$

F : l'opérateur de Fock.

La méthode Hartree-Fock permet d'obtenir une bonne estimation de la fonction d'onde du système lorsque l'approximation des électrons indépendants est valable

La méthode de Hartree-Fock permet une résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à n électrons et N noyaux dans laquelle la fonction d'onde poly-électronique Ψ_{HF} est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater composé de spinorbitales mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \dots & \varphi_N(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(N) & \varphi_2(N) & \dots & \varphi_N(N) \end{vmatrix}$$

Les spin orbitales (i) φ_i sont les solutions de l'équation de Hartree-Fock :

$$\hat{F}\varphi_i(i) = \varepsilon_i\varphi_i(i) \dots\dots\dots (17)$$

Où F^{\wedge} est l'opérateur de Hartree-Fock défini pour un électron par :

$$\hat{F}(1) = \hat{T}_e(1) + \hat{V}_{Ne}(1) + \sum_i \left(\hat{J}_i(1) - \hat{K}_i(1) \right) \dots\dots\dots (18)$$

$h(1)$ est l'opérateur monoélectronique défini en (19) L'action des deux autres sur une fonction quelconque $\varphi_i(1)$ est la suivante :

$$\hat{F}(1) = \hat{h}(1) + \sum_j [\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \quad \dots\dots\dots (20)$$

Le fait important ressortant de ces expressions est que l'opérateur \hat{F} dont on cherche les fonctions propres φ_k est défini à partir des fonctions $\{\varphi\}$ elles-mêmes. On doit donc utiliser une *méthode itérative* (ou auto-cohérente, *self consistent*). Un ensemble de *fonctions d'essai* (*initial guess*) $\{\varphi_0\}$ (obtenues souvent par la méthode de Hückel généralisée, EHT) fournit une valeur de l'énergie moyenne $\langle E \rangle_0$ et permet de calculer \hat{F}_0 , dont la diagonalisation fournit un nouveau jeu de fonctions $\{\varphi_1\}$ qui donne une nouvelle valeur E_1 et un nouvel ensemble $\{\varphi_2\}$ etc. On arrête ce processus lorsque deux valeurs consécutives de l'énergie diffèrent de moins d'une valeur fixée d'avance, généralement de 10^{-5} à 10^{-8} Hartree.

Définissent un ensemble de fonctions parmi lesquelles se trouvent des spin orbitales permettent de construire un déterminant de Slater qui approche le mieux la fonction d'onde multiélectronique du système correspondant

2.3. Equations de Roothaan

L'approximation LCAO nous amène à considérer que chaque électron garde partiellement son identité. Ainsi chaque orbitale ϕ_a est décrite comme une combinaison linéaire de K orbitales atomiques :

$$\Phi_i = \sum_{p=1}^M C_{pi} \chi_p$$

Chaque χ_p correspond à une orbitale atomique, solution de l'équation de Schrödinger pour un atome donné, et qui est centrée sur cet atome. Ici nous pouvons constater que pour être parfaite, l'approximation LCAO devrait avoir pour chaque χ_p , p qui tendrait vers l'infini. La précision de cet approximation dépendra donc en partie du nombre p d'orbitales prises en compte dans le modèle. Un autre facteur dans la qualité de l'approximation est le type de base choisi pour décrire les orbitales atomiques. L'équation Hartree-Fock devient :

$$\hat{f}_i(\vec{r}_i) \sum_{p=1}^k c_{pi} \chi_p(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \sum_{p=1}^k c_{pi} \chi_p(\vec{r}_i) \quad \dots\dots\dots (21)$$

Roothan et Hall proposent alors une méthode pour résoudre cette équation. Ils dérivent les équations de Roothan-Hall :

$$\sum_{p=1}^M F_{pq} C_{pi} = \varepsilon_i \sum_{p=1}^M C_p S_{pq} \quad \dots\dots\dots (22)$$

Avec $S_{pq} = \langle \chi_p | \chi_q \rangle$ (recouvrement des OA)

Et $F_{pq} = \langle \chi_p | F | \chi_q \rangle$ (élément de la matrice de Fock)

Dans ces conditions, les équations HF prennent la forme matricielle suivante, constituant les équations de Roothaan

$$\sum_{p=1}^M (F_{pq} - \varepsilon_i S_{pq}) C_{ip} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, N \quad \dots\dots\dots (23)$$

Q étant le nombre de fonctions de base

Le système d'équations (23) s'écrit sous forme matricielle :

$$FC = SC\varepsilon \quad \dots\dots\dots (24)$$

Où ε est une matrice diagonale d'énergies orbitales, ε_i est l'énergie de la $i^{\text{ème}}$ orbitale moléculaire φ_i , C est la matrice des coefficients des fonctions de base,

F et S représentent respectivement les matrices de Fock et des intégrales de recouvrement dont les éléments s'écrivent :

$$S_{pq} = \langle \chi_p | \chi_q \rangle \dots \dots \dots (25)$$

$$F_{pq} = H_{pq}^{\text{coeur}} + \sum_{\lambda=1}^N \sum_{\sigma=1}^N P_{\lambda\sigma} \left[(pq | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (p\lambda | q\sigma) \right] \dots \dots \dots (26)$$

L'expression (26) est celle de l'élément de la matrice P appelée matrice de densité car elle détermine la valeur de la densité électronique en tout point de l'espace.

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{\text{occ}} C_{\lambda i}^* C_{\sigma i} \dots \dots \dots (27)$$

$(ij | kl)$ étant une intégrale de répulsion bioélectronique.

Pour résoudre les équations de Roothaan-Hall, la matrice de Fock doit être initialisée. Cette matrice nécessite la matrice densité, qui dépend des coefficients du développement des orbitales moléculaires. Ces coefficients sont initialement inconnus. On cherche uniquement à optimiser par la méthode variationnelle les C_i de manière à minimiser l'énergie totale. Par conséquent, on utilise une méthode itérative pour résoudre ces équations. D'abord, on choisit un jeu de coefficients de départ.

Dans la pratique, ce jeu est obtenu en utilisant un niveau de calcul plus bas, tel que Huckel étendu, ou bien une méthode semi-empirique. Ces coefficients sont alors utilisées pour construire la matrice de Fock. Les équations de Roothaan-Hall sont résolues en ε et un nouveau jeu de coefficients est obtenu. La méthode est répétée jusqu'à ce que les énergies et les coefficients aient convergé. Cette procédure est la méthode du champ auto-cohérent SCF

A la sortie d'un calcul LCAO-SCF, on obtient M orbitales moléculaires OM dont seules les $n/2$ d'énergies les plus basses sont doublement occupées. Les $M-n/2$ OM restantes sont appelées orbitales virtuelles.

La fonction d'onde spatiale Φ_i exacte serait dans l'idéal obtenue pour $M \rightarrow \infty$: c'est la limite Hartree-Fock. Pour cette raison, la taille M de la base d'OA utilisée est un critère de qualité d'un calcul de chimie quantique

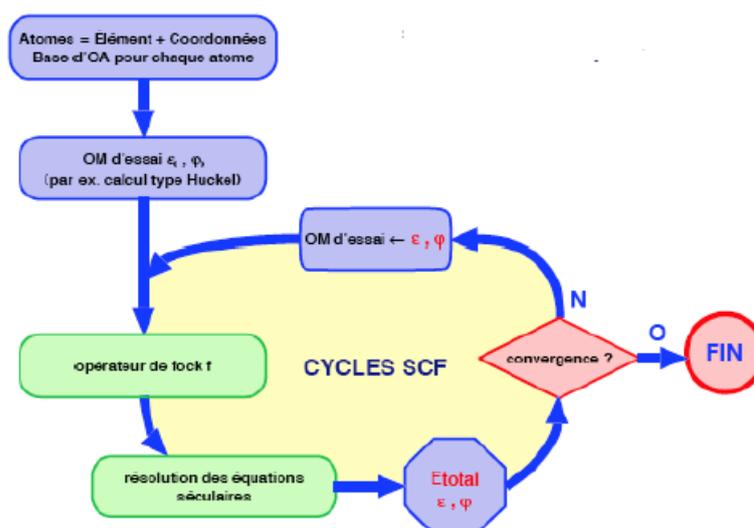


Fig.5 : Processus itératif (SCF)

➤ **Méthodes avec contrainte de spin (RHF et ROHF) ou sans contrainte de spin (UHF)**

Avec un système à couches électroniques complètes (*closed-shell*), chaque électron est soumis à la répulsion d'un ensemble de paires électroniques, plus l'électron de spin opposé occupant la même OM. Les OM des électrons α et β sont donc deux à deux dans un environnement identique et on leur attribue a priori les mêmes coefficients : c'est la méthode *RHF* (*Restricted Hartree-Fock*, H-F avec contrainte de spin).

Dans des systèmes possédant des couches incomplètes (*open-shell*), les électrons α et β ne sont pas soumis à la même répulsion, car ils ne « voient » pas le même nombre d'électrons de chaque

spin. On peut donc optimiser indépendamment leurs coefficients orbitales au cours du processus SCF : c'est la méthode *UHF* (sans contrainte de spin, *Unrestricted H-F*).

L'énergie s'en trouve améliorée, mais il existe un risque que la fonction ne soit plus une fonction propre de S^2 . Par exemple, au chapitre I, nous avons vu que les configurations 3 et 4, qui sont des fonctions UHF (les électrons de spin α et β n'ont pas la même fonction d'espace) sont des mélanges de singulet et de triplet. Ce phénomène est connu sous le nom de *contamination de spin* et peut être détecté en regardant la valeur moyenne de S^2 fournie par le programme.

Cet inconvénient est évité en imposant l'égalité des coefficients des OM de toutes les paires $\alpha\beta$: c'est la méthode ROHF (*Restricted Open-shell H-F*).

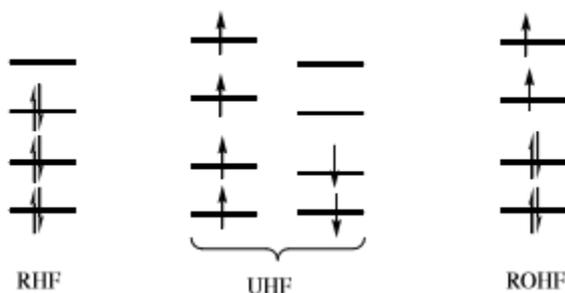


Fig.6 : Configurations dans les méthodes RHF, UHF et ROHF

❖ Outils mathématiques de détermination d'une solution approchée :

• Méthode des variations

Si une solution approchée Ψ de l'état fondamental d'un système dépend d'un paramètre ajustable λ , l'énergie moyenne correspondante $E(\lambda)$ est d'autant plus proche de la valeur exacte E_0 qu'elle sera plus faible. On cherchera donc λ qui minimise $E(\lambda)$, ce qui implique la *condition nécessaire* (mais non suffisante) :

$$\frac{\delta E(\lambda)}{\delta \lambda} = 0 \quad \dots\dots\dots (28)$$

- **Méthode des perturbations**

Elle s'applique au contraire lorsqu'on dispose de solutions exactes $|i\rangle$ (de valeurs propres E_i^0) d'un hamiltonien \hat{H}_0 alors que l'on recherche les solutions de $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{h}$. Les valeurs propres E_i de \hat{H} s'obtiennent sous la forme d'un développement aux ordres successifs 1, 2 etc. :

$$E_i = E_i^0 + E_i^1 + E_i^2 + \dots \dots \dots (29)$$

3. Bases atomiques :

Une base en chimie quantique est un ensemble de fonctions utilisées afin de créer des orbitales moléculaires, qui sont développées comme combinaison linéaire de telles fonctions avec des poids à déterminer. Ces fonctions sont habituellement des orbitales atomiques.

3.1. Bases minimales

Sont constitués de nombre minimum de fonctions de base requis pour représenter tous les électrons de chaque atome.

Une base minimale est celle dans laquelle est utilisée pour chaque atome du système, une seule fonction de base est utilisée pour chaque orbitale.

Les bases minimales les plus courantes sont STO-nG ou n est un nombre entier.

$$NY_{lm}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\xi} \dots \dots \dots (30)$$

L'idée la plus simple est de partir des seules orbitales connues sans approximation, les OA de l'hydrogène et des hydrogénoïdes, en se limitant aux OA occupées et aux orbitales vides de la couche de valence : 1s pour H, 1s, 2s, 2p pour C, N, etc. On a ainsi une *base minimale*. Par analogie avec les OA de l'hydrogène

$$\langle n, l, m \rangle = NY_{lm}(\theta, \varphi) r^{n-1} P(r)^{n-1} \exp\left(-\frac{2r}{na_0}\right) \dots \dots \dots (31)$$

Cependant, dans ce type de fonction, l'exponentielle pose de grandes difficultés dans le calcul des intégrales lorsque plus de deux atomes sont présents. On la remplace donc généralement par une gaussienne $\exp(-\alpha r^2)$ avec $\alpha > 0$. Mais cette gaussienne présente des différences avec

L'exponentielle : elle décroît plus vite quand on s'éloigne du noyau, mais surtout elle n'a pas le même comportement pour $r = 0$ (par exemple, sa dérivée est nulle). Elle est donc remplacée par une combinaison linéaire, en général de trois gaussiennes (fig. 7). On parle de base STO-3G, orbitales de Slater « approximée » par 3 gaussiennes

Cette base est l'option par défaut dans le programme *Gaussian*. Elle est d'une qualité médiocre pour des résultats quantitatifs, mais peut être utilisée pour obtenir rapidement les représentations des OM. Nous l'utiliserons aussi dans la suite pour des calculs modèles d'une interprétation aisée.

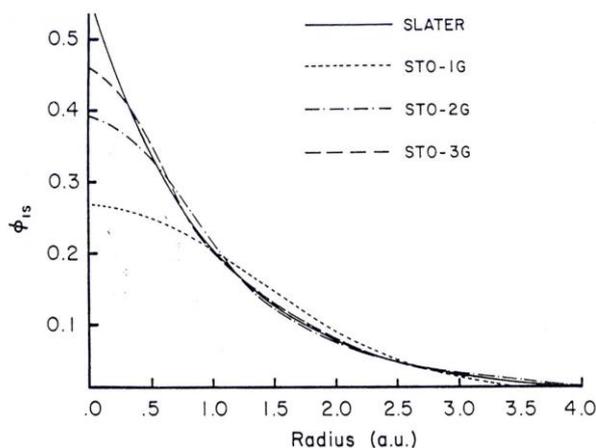


Fig.7 : Approximation d'une fonction de Slater par une deux et trois gaussiennes

3.2. Bases étendues

Dans les bases les plus utilisées, la partie radiale de chaque OA est représentée une combinaison linéaire de n gaussiennes :

$$\sum_{p=1}^M d_p e^{-\alpha_p r^2} \dots \dots \dots (32)$$

Les OA sont adaptées aux atomes, de symétrie sphérique. Il n'est pas étonnant qu'elles le soient moins à des systèmes de symétrie quelconque ou sans symétrie, dès qu'on s'éloigne du noyau.

Pour comprendre les stratégies d'amélioration des bases, on peut découper l'espace en trois zones (Fig. 8)

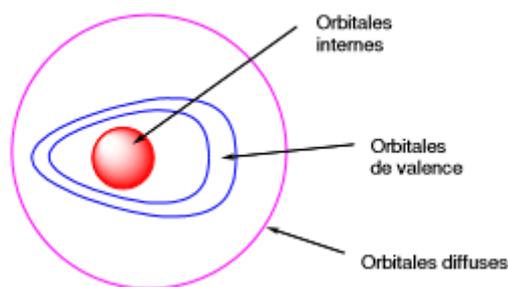


Fig.8 : Les zones à traiter dans la conception d'une base

3.2.1. Les orbitales internes

Les électrons y sont proches d'un seul noyau : le potentiel nucléaire est pratiquement à symétrie sphérique. Les orbitales atomiques sont donc bien adaptées, mais l'énergie étant très sensible à la position de l'électron au proche voisinage du noyau, il sera préférable de prendre un nombre élevé de gaussiennes.

3.2.2. La zone de valence

C'est la région « délicate » de la molécule, où la densité électronique est délocalisée entre plusieurs atomes, loin de la symétrie sphérique. On utilisera donc pour la décrire au mieux :

- la *démultiplication de la couche de valence*, ou *multiple zêta de valence* (ou, en anglais *split valence*). Par exemple, pour le carbone, une base « double zêta » utilisera deux orbitales s de valence, $2s$ et $2s'$ et six orbitales p , $2p$ et $2p'$. Les bases usuelles de bonne qualité sont double zêta (DZ) ou triple zêta (TZ).

- l'ajout d'*orbitales de polarisation*. Il faut donner à la densité électronique un maximum de plasticité. Ceci se fait en ajoutant à la couche de valence des fonctions de l supérieur : orbitales p , d ...pour H, d , f , g pour les atomes de la deuxième période etc. En effet, au voisinage d'un atome d'hydrogène ne possédant qu'une orbitale $1s$, aucune direction de l'espace ne peut être privilégiée. Avec les orbitales p , on peut particulariser une *direction*, et avec un mélange sp , une *direction* et un *sens*, et ainsi de suite avec les hybrides sd , spd etc.

3.2.3. La zone diffuse

Au-delà de la couche de valence, loin des noyaux, l'écart à la symétrie sphérique s'estompe à nouveau. On peut ajouter des *orbitales diffuses*, c'est-à-dire d'exposant a faible, qui diminuent lentement quand on s'éloigne du système. Ces OA ne sont pas indispensables dans les systèmes usuels, mais le deviennent quand on s'intéresse à des interactions à longue distance (complexes de Van der Waals), ou quand on a un anion. Dans ce cas l'électron supplémentaire tend à s'éloigner

sensiblement du noyau et il faut fournir les fonctions permettant d'optimiser cette situation. La polarisation est moins importante pour ces OA, et un ensemble s et p est en général suffisant.

3.3. Nomenclature de bases usuelles

Outre la base minimale STO-3G, un jeu de bases très utilisé est symbolisé par $n-n'n''\dots(++)G(**)$. n désigne le nombre de gaussiennes de la couche interne. $n'n''\dots$ indiquent le nombre de gaussiennes utilisée dans chaque couche de valence. $++$ (facultatif) désigne un (+) ou deux (++) ensembles de diffuse $**$ (facultatif) désigne pour la première * des fonctions d sur les atomes de la deuxième période et des fonction p sur H. Une notation équivalente est $(...)G(d,p)$. Par exemple, la base très utilisée 6-31G** comporte, pour le carbone, 6 gaussiennes pour l'orbitale $1s$, un double ensemble de valence, $2s$ $2p$ décrit par 3 gaussiennes et $2s'$ $2p'$ décrit par 1 gaussienne, avec des orbitales de polarisation d (p sur les hydrogènes). Ce code est reconnu par le programme GAUSSIAN.

Chapitre III: Méthodes Post Hartree-Fock

Fonction multiélectronique et corrélation

1. Corrélation Electronique

Le terme de corrélation électronique fait référence à la dépendance des mouvements et des positions entre les électrons d'un même système moléculaire. L'énergie de corrélation a été définie par Löwdin comme la différence entre l'énergie Hartree-Fock et l'énergie exacte non relativiste.

$$E_{\text{cor}} = E_{\text{exact}} - E_{\text{HF}} \dots\dots\dots (1)$$

La fonction d'onde Hartree-Fock contient une partie de la corrélation électronique. L'antisymétrie du déterminant permet de prendre en compte la corrélation instantanée entre les électrons de spins parallèles (trou de Fermi). Par ailleurs, tous les électrons subissent la répulsion coulombienne des autres électrons du système, quel que soit leur spin (trou de Coulomb). Cependant, ce terme est traité dans l'approximation du champ effectif moyen et n'introduit qu'en partie la corrélation électronique instantanée entre les électrons de spins opposés.

La probabilité de trouver un électron dans un endroit donné est modulée en fonction des coordonnées et du spin des autres électrons mais il reste à prendre en compte la dépendance du mouvement entre ces électrons. Pour les électrons de spins parallèles, cette corrélation dynamique est partiellement introduite via le terme d'échange présent dans les équations Hartree-Fock. En revanche, pour les électrons de spins opposés, l'approche Hartree-Fock reste largement insuffisante. Enfin, l'approximation mono-déterminantale ne permet pas de traiter correctement des systèmes présentant des niveaux d'énergie quasi-dégénérés, ce qui se traduit par un manque de corrélation nondynamique.

Pour récupérer cette énergie de corrélation, on a recourt aux méthodes dites de post HF.

Question : comment modifier la fonction d'onde Hartree-Fock HF pour obtenir une énergie plus basse ?

Les méthodes post Hartree-Fock permettent d'améliorer les résultats Hartree-Fock en estimant l'énergie de corrélation.

Il existe deux types de méthodes de corrélation électronique :

- Les méthodes variationnelles telles que : l'interaction de configuration (CI). L'interaction de configuration multi référence (MRCI) et la méthode du champ auto – cohérent multiconfigurationnelle (MCSCF).
- Les méthodes de perturbation telles que la théorie des perturbations multi corps (MBPT) et la méthode de clusters couplés (CC).

2. Principales méthodes post Hartree-Fock

2.1. Méthodes variationnelles

2.1.1. Interactions de configurations :

- **Principe de la méthode**

La méthode des interactions de configuration (IC, en anglais configuration interaction, CI) consiste à optimiser une fonction d'onde formée d'une combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater. Elle prend en compte la corrélation dynamique. Relevons qu'il existe deux types de corrélation :

- La corrélation de coulomb qui correspond à des spins antiparallèles.
- La corrélation de Fermi qui correspond à des spins parallèles.

Les déterminants d'IC en référence au déterminant Hartree-Fock

La fonction d'onde s'écrit donc :

$$\Psi = a_0 \Psi_{\text{HF}} + \sum a_i \Psi_i \dots\dots\dots (2)$$

Après l'étape HF-SCF, dans laquelle orbitales moléculaires OM ont été calculées pour minimiser l'énergie d'une configuration qui sera la configuration de référence). La fonction d'onde Ψ est prise sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants incluant Ψ_0 et d'autres déterminants $\Psi_1 \Psi_2 \dots\dots$ déduits de celui-ci en déplaçant les électrons d'orbitales moléculaires OM initialement occupée dans des OM initialement vacantes.

$$\Psi = a_0 \Psi_0 + a_1 \Psi_1 + a_2 \Psi_2 + \dots\dots\dots \sum a_i \Psi_i \dots\dots\dots (3)$$

Les Ψ_i permettent de décrire l'état fondamental et les états excités du système

Ce déplacement d'électrons rappelle le phénomène d'excitation électronique (induit par exemple par absorption d'un photon). On parle donc des déterminants monoexcités (Ψ_1), biexcités (Ψ_2).

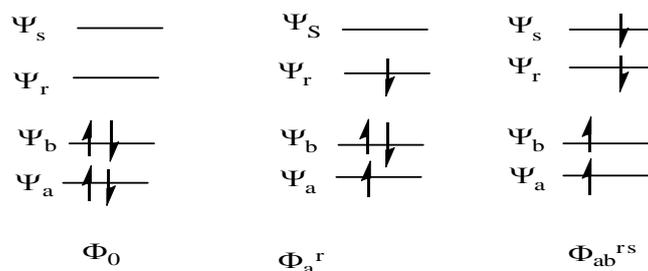


Fig. 1 : Déterminant correspondant aux états fondamental et excités

Toute fonction exacte représentant l'état fondamental d'un système à N électrons peut être écrite comme la combinaison linéaire de tous les déterminants à N électrons que l'on peut construire à partir du jeu d'orbitales moléculaires Φ_i .

On peut construire plusieurs déterminants correspondant à des états excités en échangeant une spin-orbitale virtuelle (non occupée) avec une spin-orbitale occupée initialement utilisée dans le déterminant de l'état fondamental. On obtient alors un déterminant mono-excité ou un électron d'une orbitale occupée ψ_a de l'état fondamental a été promu vers une orbitale virtuelle ψ_r (voir Figure 1). On obtient un déterminant Φ_{a^r} . De la même façon un déterminant doublement excité peut être construit ou un second électron est promu de ψ_b à ψ_s pour donner Φ_{ab}^{rs} .

Ces déterminants s'écrivent :

$$\Phi_0 = |\Psi_1 \Psi_2 \cdots \Psi_a \Psi_b \cdots \Psi_N \rangle$$

$$\Phi_{a^r} = |\Psi_1 \Psi_2 \cdots \Psi_r \Psi_b \cdots \Psi_N \rangle$$

$$\Phi_{ab}^{rs} = |\Psi_1 \Psi_2 \cdots \Psi_r \Psi_s \cdots \Psi_N \rangle$$

Les orbitales moléculaires ne sont pas réoptimisées et la méthode des variations conduit à une équation séculaire qui permet d'obtenir les coefficients a_i

Il y a un grand nombre de configurations, on se limite généralement aux simples et doubles excitations CISD.

Cette méthode permet d'approcher de façon variationnelle les fonctions d'ondes exactes pour les différents états, excités ou fondamental. Dans le cas d'une base complète (de taille infinie) et de la prise en compte de toutes les excitations (on parle de Full CI), la solution obtenue est exacte.

2.1.2. Méthode du champ auto cohérent multiconfigurationnelle (MCSCF)

La méthode IC utilise les orbitales moléculaires OM dont les coefficients proviennent d'une étape préliminaire qui a optimisé l'énergie de configuration Ψ_0 dite configuration de référence. Ces coefficients sont conservés lors de l'IC au cours de laquelle sont optimisés.

En effet, la méthode d'IC est valide lorsque la configuration de HF est largement prédominante (système monoconfigurationnel).

Cependant, lorsque l'énergie des orbitales moléculaires vacantes se rapproche de celles des OM occupés, le système devient de moins au moins monoconfigurationnel.

La HO et la BV sont de la même énergie, de sorte que la configuration $(HO)^2 (BV)^0$ et $(HO)^0 (BV)^2$ le sont également, Il est donc préférable d'effectuer un calcul SCF optimisant l'énergie d'une combinaison de plusieurs déterminants impliquant donc plusieurs configurations de référence ; c'est un calcul MCSSCF multi configuration SCF. Alors les c_i sont optimisés simultanément pour minimiser l'énergie de ϕ

Elle a l'avantage de prendre en compte une partie de la corrélation électronique. La fonction d'onde s'écrit :

$$\Psi_{MCSCF} = \sum C_i \Psi_i \dots \dots \dots (4)$$

Dans la théorie MCSCF, Parallèlement à l'optimisation des coefficients C_i , les orbitales moléculaires OM utilisées pour construire les déterminants Ψ_i sont également réoptimisées dans un processus variationnel, afin de minimiser l'énergie totale du système

La procédure de minimisation de l'énergie consiste à résoudre les équations : $E_i/C_i = 0$

$$E_i/\Phi_i=0$$

Un tel calcul peut se réaliser sous la forme CASSCF (Complete Active Space Self-Consistent-Field). Elle consiste à partitionner les orbitales moléculaires OM du déterminant de Slater en 2 espaces actif et inactif.

Les n électrons seront distribués dans M orbitales moléculaires sélectionnées à partir d'un calcul préliminaire Hartree-Fock et appelées « espace actif ». Les autres orbitales sont dites inactives. La fonction d'onde CASSCF $[n,M]$ est le résultat d'un calcul d'interaction de configurations à l'intérieur de l'espace actif. Dans cet espace, on réalise une interaction totale

comme pour tout le calcul IC totale. La méthode CASSCF permet d'inclure une grande partie de l'énergie de corrélation nondynamique

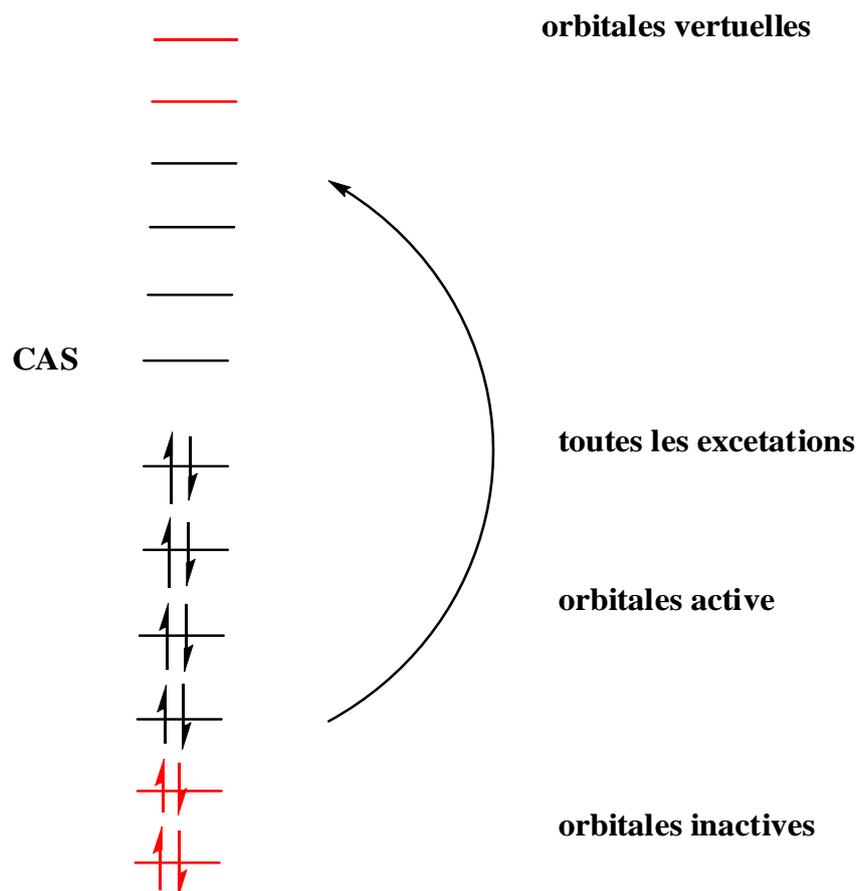


Fig. 2; Représentation schématique d'un espace CASSCF.

2.2. Méthodes Perturbatives

2.2.1. Théorie de Perturbation

❖ Méthodes de multiorbitales (MBPT)

Une autre méthode pour calculer l'énergie de corrélation vient de la théorie de la perturbation, qui elle est size consistant. Initialement développée par Rayleigh et Schrödinger, cette technique est connue comme la théorie de la perturbation de Rayleigh-Schrödinger, ou Many body perturbation theory (MBPT). Le développement de cette théorie a été effectué par Møller et Plesset et on l'appelle la *Møller-Plesset Perturbation*, MPx.

En commençant à partir de la fonction d'onde et de l'énergie de Hartree-Fock, on souhaite appliquer une perturbation au système en écrivant l'hamiltonien total comme la somme de

l'hamiltonien d'Hartree-Fock et d'un terme de perturbation V comme :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \dots\dots\dots (5)$$

La fonction d'onde à l'ordre 0 est le déterminant de Hartree Fock et l'énergie d'ordre 0 est la somme des énergies des orbitales moléculaires

La correction sur l'énergie au premier ordre est la moyenne de l'opérateur de perturbation dans la fonction d'onde d'ordre 0, et l'énergie totale au premier ordre est exactement l'énergie Hartree-Fock :

$$E_{MP0} = E_0^{(0)} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i \dots\dots\dots (6)$$

$$E_{MP1} = E_{MP0} + E_0^{(1)} = E_{HF} \dots\dots\dots (7)$$

La prise en compte de l'énergie de corrélation commence donc au deuxième ordre de perturbation. Dans cet équation la correction à l'énergie d'ordre i est notée $E_0^{(i)}$ et l'énergie totale de l'ordre n , E_{MPn} ,

$$E_{MPn} = E_{HF} + \sum_{i=2}^n E_0^{(i)} \dots\dots\dots (8)$$

En pratique, seuls les ordres de perturbation les plus bas sont accessibles. Il est souvent observé que les résultats Hartree-Fock et MP2 sont très différents, les résultats MP3 se rapprochent des résultats HF alors que les résultats MP4 s'en éloignent à nouveau. Un calcul MP4 commence à être très lourd.

2.2.2. Méthodes Coupled-cluster (CC)

La méthode Coupled Cluster a été initialement développée par Coester et Kümmel dans les années cinquante, mais n'est devenue populaire qu'au début des années soixante quand Sinanoglu a introduit l'ansatz exponentiel pour exprimer la fonction d'onde. Cette méthode est l'une des plus utilisées à l'heure actuelle pour les calculs de précision, car elle permet de récupérer une fraction importante de la corrélation dynamique, tout en présentant l'avantage d'être cohérente en taille, contrairement par exemple à la méthode d'Interaction de Configuration Simple et Double (ICSD).

Comme il a été vu dans la partie sur la méthode IC, le traitement de la corrélation électronique passe par le développement de la fonction d'onde sur une base constituée de plusieurs déterminants, pondérés par leurs coefficients CI. La fonction d'onde en CC est équivalente à

celle de l'IC totale. Ces déterminants sont générés par excitations à partir du niveau fondamental Ψ_0 . On peut écrire l'opérateur responsable de ces excitations sous la forme :

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots + T_n \dots \dots \dots (9)$$

Où n est le nombre total d'électrons et l'opérateur T_i engendre tous les déterminants possibles ayant i excitations par rapport au déterminant Hartree-Fock de référence.

Avec T_1 , T_2 responsables respectivement des mono- et bi-excitations, dont l'action est définie de la manière suivante :

$$T_1 |\Psi_0\rangle = \sum_i^{occ} \sum_a^{virt} t_i^a |\Psi_i^a\rangle \dots \dots \dots (10)$$

$$T_2 |\Psi_0\rangle = \sum_{ij}^{occ} \sum_{ab}^{virt} t_{ij}^{ab} |\Psi_{ij}^{ab}\rangle \dots \dots \dots (11)$$

Ainsi, T_1 crée une excitation de l'électron de l'orbitale i vers l'orbitale a . Les coefficients t sont appelés amplitudes Coupled Cluster, et sont similaires aux coefficients C définis. Ainsi, en les intégrant dans la fonction d'onde, on écrit :

$$|\Psi\rangle = (1 + T) \Psi_0 = (1 + T_1 + T_2 + T_3 + \dots) |\Psi_0\rangle \dots \dots \dots (12)$$

La théorie du Coupled Cluster consiste à exprimer la fonction d'onde du système étudié en définissant l'ansatz suivant :

$$|\Psi_{cc}\rangle = e^T |\Psi_0\rangle \dots \dots \dots (13)$$

L'exponentielle se développe naturellement selon le développement de Taylor :

$$e^T = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} T^k = 1 + T + \frac{1}{2} T^2 + \frac{1}{6} T^3 + \dots \dots \dots (14)$$

La fonction d'onde Coupled Cluster peut être exprimée avec l'intervention explicite des excitations i -électroniques :

$$e^T = 1 + T_1 + \left(T_2 + \frac{1}{2} T_1^2 \right) + \left(T_3 + T_2 T_1 + \frac{1}{6} T_1^3 \right) + \dots \dots \dots (15)$$

Le premier terme engendre l'état de référence Hartree-Fock, le second les simples excitations. Le premier terme entre parenthèses engendre tous les doubles excitations, de deux manières différentes. T_2 est un terme d'excitation dit connecté (c'est-à-dire que les deux électrons interagissent de manière simultanée), alors que le terme T_1^2 est qualifié de déconnecté (c'est-à-dire que l'on obtient le même niveau d'excitation à l'aide d'opérateurs d'ordre inférieur).

$$D_1 = T_1$$

$$D_2 = T_2 + \frac{1}{2!} T_1^2$$

$$D_3 = T_3 + T_1 T_2 + \frac{1}{3!} T_1^3$$

Pour traiter des systèmes plus conséquents, il faut tronquer les équations CC à un certain niveau d'excitation. Cette troncature va entraîner une approximation des amplitudes, ce qui va amener une approximation de l'énergie CC.

La troncation la plus répandue consiste à s'arrêter aux doubles excitations ($T=T_1+T_2$). C'est le modèle CCSD (Coupled Cluster Simple et Double). Les ressources mobilisées croissent en N^6 (avec N la taille du système).

La troncation d'ordre supérieur avec $T=T_1+T_2+T_3$ se nomme CCSDT et croit en N^8 , et est beaucoup plus exigeante qu'ICSdT.

Chapitre IV : Méthodes semi empiriques

Introduction :

Dans un calcul ab initio la plus grande proportion du temps de calcul est invariablement pour l'évaluation des intégrales. Le nombre d'intégrales à évaluer augmente considérablement d'environ N^4 ou N^6 le nombre de fonctions de base des orbitales atomiques.

Tandis que d'autres sont beaucoup plus difficiles, en particulier les intégrales bioélectroniques à 3 et 4 centres qui apparaissent au cours du processus de résolution.

La voie la plus évidente pour réduire ce temps de calcul est de négliger un certain nombre de ces intégrales à évaluer ou de les approximer d'une manière efficace. C'est la principale motivation des méthodes semi empiriques.

1. Méthodes semi-empiriques :

Les méthodes semi-empiriques sont des techniques de résolution de l'équation de Schrödinger de systèmes à plusieurs e^- contrairement aux méthodes ab-initio, les méthodes semi-empiriques utilisent des données ajustées sur des résultats expérimentaux afin de simplifier les calculs.

La longueur et la difficulté des calculs est en grande partie due aux intégrales biélectroniques qui apparaissent en cours du processus de résolution.

Celles -ci ont pour forme :

$$(pq|rs) = \int \frac{\chi_p(\mu)\chi_q(\mu)\chi_r(\nu)\chi_s(\nu)}{r_{\mu\nu}} dV_\mu dV_\nu$$

Elles sont généralement décrites sous une forme simplifiée, ces intégrales évoluent à $n^4 / 8$ avec n le nombre de fonction de base.

Le plus souvent, les méthodes semi-empiriques ont recours à l'approximation valentielle, selon laquelle, lorsque les orbitales moléculaires sont d'orbitales linéaires d'orbitales atomiques, les calculs semi-empiriques traitent seulement les électrons de valence et utilisent un Hamiltonien plus simple ayant des facteurs de correction basés sur des données expérimentales. L'équation de Schrödinger d'un système moléculaire peut être résolue sans approximation (ab initio) ou en introduisant des approximations (semi-empirique).

Les modèles semi-empiriques de valence ne portent que sur les électrons de valence, Ils supposent que ces électrons sont soumis à un écran connu et constant des électrons de cœur. Ils se fondent aussi sur un espace actif minimal : l'espace de valence. Il n'y a pas d'espace de cœur ni d'espace externe. Le développement des orbitales se limite alors à une base minimale de valence comportant autant de fonctions atomiques que d'orbitales atomiques de valence des atomes constituant la molécule. Les différentes méthodes semi-empiriques vont se différencier suivant le type d'approximation utilisée. Il existe cependant des points communs en toutes ces méthodes.

Pour les systèmes polyélectroniques, l'équation de Schrödinger n'est pas résolue car on traite ici d'un problème à N-corps. Il faut donc aussi faire des approximations orbitales en tenant compte de chaque électron de façon indépendante. On parle alors d'un développement linéaire de combinaisons d'orbitales atomiques ("LCAO") pour chaque électron.

Les orbitales de la molécule sont développées en combinaisons linéaires des orbitales atomiques (OA) de valence

$$\Phi_i = \sum_{p=1}^M C_{pi} \chi_p$$

Où les Φ_i sont les orbitales de valence, et les χ_p les OA de valence.

Les intégrales énergétiques nécessaires pour évaluer les matrices hamiltoniennes et de recouvrement sont de type monoélectronique :

$$I_{pq} = \int \chi_p(\mathbf{v}) \hat{h}(\mathbf{v}) \chi_q(\mathbf{v}) dV_{\mathbf{v}} \quad (\text{interaction monoélectronique entre OA})$$

$$I_{pp} = \int \chi_p(\mathbf{v}) \hat{h}(\mathbf{v}) \chi_p(\mathbf{v}) dV_{\mathbf{v}} \quad (\text{énergie monoélectronique d'une OA})$$

$$S_{pq} = \int \chi_p(\mathbf{v}) \chi_q(\mathbf{v}) dV_{\mathbf{v}} \quad (\text{recouvrement entre OA})$$

Où h représente l'énergie cinétique d'un électron et son attraction par les cœurs atomiques (noyaux + électrons de cœur) de la molécule,

Ou bioélectronique :

$$(pq|rs) = \int \frac{\chi_p(\mu) \chi_q(\mu) \chi_r(\nu) \chi_s(\nu)}{r_{\mu\nu}} dV_{\mu} dV_{\nu} \quad (\text{interactions à 2 électrons})$$

2. Principes des méthodes semi-empiriques :

Ces méthodes ont tous un objectif commun qui est de réduire des proportions importante le nombre des intégrales à calculer et en particulier celui des intégrales biélectroniques.

Elles sont toutes fondées sur les approximations suivantes :

- 1- La base d'orbitales utilisée est constituée par les orbitales de Slater de la couche de valence.
Seuls les e^- de valence sont traités de manière explicite dans les calculs (cette approximation se base sur le fait que ce sont les e^- de valence qui interviennent dans les liaisons chimiques et définissent donc les propriétés d système).
- 2- Les intégrales de recouvrement sont négligées dans la résolution des équations SCF.
Un grand nombre d'intégrales bioélectroniques sont négligées (ou pourra négliger des intégrales faisant intervenir des atomes « éloignées »)
- 3- Toutes les intégrales bioélectroniques à 3 et 4 centres sont supposés nulles.
Certaines intégrales bioélectroniques à 1 et 2 centres sont également négligées, leur nombre et leur nature dépendent de la méthode utilisée.
- 4- La plupart des intégrales mono ou bioélectroniques à 1 centre sont souvent estimées à partir de données triées des spectres électroniques des atomes ou des ions.

Les différentes approximations sur le modèle de structure électronique, sur l'évaluation de ces intégrales et le choix d'une technique de résolution des équations conduisent à différentes « méthodes » de calcul implémentées dans des programmes de simulation numérique, disponibles commercialement ou en licence libre.

Une des approximations les plus sévères consiste à négliger ces termes lorsque p différent de r (pp/rr). C'est la méthode CNDO (*Complete Neglect of Differential Overlap*). Des approximations plus douces conduisent aux méthodes INDO (*Intermediate Neglect ...*), MNDO (*Modified Neglect..*

Deux variantes de ces dernières sont d'un très bon rapport qualité/prix et sont largement utilisées dans le calcul des molécules organiques, les méthodes AM1 et PM3, PM6, PM7 disponibles dans le programme GAUSSIAN

intégrales	ab initio	MNDO	INDO	CNDO
	base minimale			
1 centre	368	173	26	11
2 centres	6652	568	55	55
3,4 centres	31206	0	0	0

Nombre d'intégrales calculées pour le propane (ref Rivail p 325)

3. Différentes méthodes semi empiriques :

3.1. Méthode monoélectronique de Hückel étendue

Le modèle de Hückel étendu (Extended Hückel Theory - EHT) est un modèle purement monoélectronique : il néglige toutes les interactions à 2 électrons. Les orbitales moléculaires EHT sont donc solutions approchées de l'équation

$$\hat{h}\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$$

L'application des variations linéaires conduit alors à l'équation matricielle :

$$\begin{pmatrix} I_{11} & I_{12} & I_{13} & \dots \\ I_{21} & I_{22} & I_{23} & \dots \\ I_{31} & I_{32} & I_{33} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{1i} \\ C_{2i} \\ C_{3i} \\ \dots \end{pmatrix} = \varepsilon_i \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & \dots \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & \dots \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{1i} \\ C_{2i} \\ C_{3i} \\ \dots \end{pmatrix}$$

Mettant en jeu la matrice de Hückel d'éléments I_{pq} et la matrice de recouvrement entre les OA d'éléments S_{pq} . Il n'y a pas de procédure autocohérente dans ce cas puisque la matrice hamiltonienne ne dépend pas des OM comme dans le modèle Hartree-Fock (la partie autocohérente de l'opérateur de Fock est la partie biélectronique). La méthode de Hückel étendue consiste donc simplement à résoudre un système d'équation linéaire. Les OA sont des fonctions de Slater (Slater Type Orbitals – STO) similaires aux OA hydrogénoïdes avec une charge effective en remplacement du numéro atomique.

$$\chi_p^{n,l,m}(r,\theta,\varphi) = \frac{(2\xi_p)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} \exp(-\xi_p r) Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

n, l et m sont les nombres quantiques de l'OA χ_p

ξ_p est la charge effective pour l'OA χ_p

$Y_{lm}(\theta, \varphi)$ est la partie angulaire de l'OA χ_p C'est un paramètre empirique, souvent déduit du modèle des constantes d'écran de Slater.

Les intégrales de recouvrement sont calculées explicitement à partir de l'expression des OA.

Les intégrales monoélectroniques ne sont pas calculées, mais sont paramétrées :

$I_{pp} = -EI(\chi_p)$ est l'opposé de l'énergie d'ionisation de l'atome pour un électron dans l'OA χ_p

$I_{pq} \approx \frac{1}{2} K_{pq} (I_{pp} + I_{qq}) S_{pq}$ où K_{pq} où K_{pq} est un paramètre empirique, couramment égal à 1,75

Ces expressions signent le caractère « semi-empirique » de la méthode. La détermination mathématique des OM suit la procédure rigoureuse des variations linéaires, mais les intégrales énergétiques I_{pq} sont paramétrés par rapport à des grandeurs expérimentales (les I_{pp}) ou ajustés a posteriori par comparaison entre résultats théoriques et expérimentaux (les ξ_p et I_{pq}).

La méthode EHT n'est plus guère utilisée de nos jours pour l'étude de la structure et de la réactivité des molécules. Elle ne fournit pas en effet de bons résultats sur les géométries moléculaires des espèces réactives et des intermédiaires réactionnels. Elle ne permet pas non plus de décrire de façon fiable les profils énergétiques réactionnels. Elle ne permet pas en outre de rendre compte de la compétition entre différents états de spin. L'absence d'interaction bioélectronique est à l'origine de ces défauts. Elle est par contre toujours utilisée pour l'étude de la structure électronique des cristaux. On utilise toujours le formalisme EHT pour étudier les propriétés électroniques (conductivité) de composés inorganiques, de polymères ou de cristaux moléculaires.

3.2. Méthode CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap)

La Méthode CNDO, néglige complètement la plupart des intégrales biélectroniques. Seules les intégrales biélectroniques de type (pp/rr) sont conservés. Ce choix impose pour ces intégrales de négliger l'aspect directionnel des orbitales p.

Dans l'évaluation de ces intégrales chaque p se comporte comme ayant une symétrie sphérique (dans l'évaluation des biélectroniques seulement pas pour les monoélectroniques).

- La Méthode CNDO est inapte à prendre compte les différences d'interaction entre e^- de n spin et e^- de spin contraire. De ce fait elle ne permet pas de calculer certaines grandeurs liées au spin.

3.3. Approximation du recouvrement différentiel diatomique nul NDDO

Cette approximation consiste à négliger toutes les intégrales biélectroniques contenant un produit du type $\chi_p^A(\mu)\chi_q^B(\mu)$ dans lequel les OA χ_p^A et χ_q^B sont concentrées sur 2 atomes différents A et B.

$$S_{pq} = \int_{\text{espace}} \chi_p(\mu)\chi_q(\mu)dV_\mu$$

$$\begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & F_{13} & \dots \\ F_{21} & F_{22} & F_{23} & \dots \\ F_{31} & F_{32} & F_{33} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{1i} \\ C_{2i} \\ C_{3i} \\ \dots \end{pmatrix} = \epsilon_i \begin{pmatrix} C_{1i} \\ C_{2i} \\ C_{3i} \\ \dots \end{pmatrix}$$

$$\text{Ou : } F_{pq} = \int_{\text{espace}} \chi_p(\mu)\hat{F}\chi_q(\mu)dV_\mu$$

Les F_{pq} dépendent des I_{pq} , des intégrales $pq(rs)$ et des éléments de la matrice densité.

La paramétrisation des intégrales I_{pq} est similaire à celle employée dans la méthode EHT. Les intégrales bioélectroniques non nulles sont également paramétrées. En outre, l'énergie de répulsion entre les cœurs atomiques est aussi paramétrée. On peut alors obtenir une énergie potentielle moléculaire - somme de l'énergie électronique de valence et de la répulsion des cœurs - qui traite explicitement et de façon équilibrée les interactions coulombiennes (électron/électron, électron/cœur, cœur/cœur). Pour cette raison, les méthodes basées sur l'approximation NDDO sont beaucoup plus efficaces pour la prédiction des géométries moléculaires et des chemins réactionnels.

- On considère donc uniquement des intégrales de coulomb et d'échange centrées sur un seul atome (intégrales monocentriques) ou sur 2 atomes (intégrales bicentriques).
- Toutes les autres interactions à 3 et 4 atomes sont négligés.
- Il existe différents types de paramétrisation NDDO (MNDO, AM1, PM3...) qui diffèrent par la valeur des paramètres utilisées et le traitement de certaines interactions, et donnent des résultats plus ou moins proches de l'expérience selon

l'observable étudiée. Ces paramétrisations sont obtenues par ajustement de propriétés calculées sur les propriétés expérimentales d'un ensemble de molécules de référence.

3.3.1. Méthodes MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap)

Il n'est plus guère utilisé que dans sa version comportant des orbitales d (MNDO), permettant de traiter de certains composés organométalliques, il est utilisé au niveau HF (méthode SCF/MNDO ou SCF/MND..) parfois au niveau interaction de configuration.

3.3.2. Approximation AM1 (Austin Model1)

Le modèle AM1 fut développé dans le but d'améliorer le modèle MNDO qui conduisait à des énergies de répulsion trop élevées. Le terme répulsif a alors été modifié par l'introduction de fonctions gaussiennes de forme mathématique :

$$\hat{V}(A, B) = Z_A Z_B \langle s_A s_A | s_B s_B \rangle [1 + F(A) + F(B)]$$

Où

$$\begin{aligned} \bullet \quad \hat{F}(A) &= e^{-\alpha_A R_{AB}} + \sum_i e^{[L_{Ai}(R_{AB} - M_{Ai}^2)]} \\ \bullet \quad \hat{F}(B) &= e^{-\alpha_B R_{AB}} + \sum_j e^{[L_{Aj}(R_{AB} - M_{Aj}^2)]} \end{aligned}$$

Les termes K, L et M sont des paramètres tandis que les indices i et j sont les nombres de fonctions gaussiennes impliquées dans les calculs. La valeur de ces indices varie typiquement de 2 à 4 selon l'atome considéré.

AM1 est adapté à la détermination des géométries, des répartitions de charges, des chaleurs de formation. Sa paramétrisation rend compte des liaisons hydrogène, il est utilisé au niveau HF et IC (Méthodes SCF/AM₁ ou CI/AM₁) plus rarement en liaisons de valence.

3.3.3. Méthode PM3 (Parametrical Model 3)

C'est une variante du modèle AM1 dont la fiabilité est cependant l'objet de controverses. PM3 diffère de AM1 seulement dans les valeurs des paramètres. Ces derniers ont été établis en comparant un grand nombre et une grande variété de valeurs expérimentales avec des propriétés moléculaires calculées.

D'autres paramétrisations peuvent être utilisées dans des problèmes spécifiques PM6, PM7...

3.4. Méthode INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap)

C'est une Méthode intermédiaire entre NDDO et CNDO qui tient compte de la différence dans la répulsion coulombienne INDO prend en compte les intégrales monocentriques e^- de spin parallèles de type (pr/pr) à condition que p et r appartiennent à un n atome. Les approximations conduisent à négliger l'aspect directionnel des orbitales p comme dans la méthode CNDO.

- Dewar a modifié l'évaluation des intégrales pour mieux tenir compte des grandeurs thermodynamiques (enthalpies de formation).
- Ces sont les méthodes MINDO/1,2 et 3 correspondant à des paramétrisations successives chaque fois adaptées à une seine de molécules particulières (linéaires, cycliques, avec une liaison H) ou à des propriétés particulières (densité électronique, énergie de formation, énergie de transition).
- La Méthode INDO/S est paramétrée pour les études spectrales.
- SINDO1 est une méthode dérivée de INDO mais dans laquelle 'hypothèse de recouvrement différentiel nul (ZDO) est remplacée par une orthogonalisation symétrique de la base des OA.

D'autre paramétrisations peuvent être utilisées dans des problèmes spécifiques. On citera par exemple la paramétrisation ZINDO (Zerner's Intermediate Neglect of Diatomic Overlap) pour simuler les spectres d'absorption UV. Des paramétrisations plus récentes tentent de reproduire plus fidèlement les propriétés de composés organométalliques (orbitales d) et de s'adapter à des niveaux de calcul post Hartree-Fock. Elles sont cependant trop récentes pour pouvoir prouver leur bien fondé.

Chapitre V : Méthodes de fonctionnelles de la densité DFT

Introduction :

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) est aujourd'hui l'une des méthodes les plus utilisées en modélisation de systèmes moléculaires. La raison de ce succès tient au fait qu'elle offre un très bon compromis entre précision et temps de calcul, permettant ainsi de traiter des systèmes de taille moyenne à grande (de l'ordre de quelques centaines d'atomes), plus réalistes que les modèles accessibles par les méthodes post Hartree-Fock puisqu'il est possible de considérer l'environnement chimique

Les méthodes utilisant la DFT sont les plus répandues actuellement. Les raisons de ce succès sont une bonne précision, un effort calculatoire modéré, la possibilité de traiter de nombreux atomes. La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le postulat proposé en 1927 par Thomas et Fermi, selon lequel toute propriété électronique d'un système peut être calculée à partir de sa densité électronique.

1. Fondement de la théorie DFT :

Historiquement, les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent Thomas (1927), Fermi (1927, 1928) et Dirac (1930) sur le modèle du gaz uniforme d'électrons non interagissants. Les bases de la théorie de la DFT ont été élaborées en 1927 par Thomas et Fermi, qui calculent l'énergie d'un atome en représentant son énergie cinétique en fonction de la densité électronique. En 1928, Dirac introduit le terme d'échange prédit par Hartree mais il n'y a toujours aucune prise en compte de la corrélation électronique qui fut finalement ajoutée par Wigner.

Dans ce modèle, la fonction d'onde d'une molécule à N électrons dépend de $3N$ coordonnées d'espace et de N coordonnées de spin. La densité électronique d'une molécule dépend simplement de trois coordonnées $r = (x, y, z)$, vecteur position d'un point donné de

l'espace. Les n électrons dépendants de $3n$ coordonnées d'espace sont remplacés par leur densité $\rho(\mathbf{r})$ qui ne dépend plus que de 3 variables. Autrement dit, il y a une correspondance entre la densité électronique et l'énergie. Il existe un principe variationnelle pour la densité. L'état fondamental de ce système est décrit par la fonction d'onde $\psi_0 = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$ qui correspond à une unique densité électronique $\rho_0(\mathbf{r})$. Cette fonction d'onde et l'énergie E_0 qui lui est associée, sont déterminées par la minimisation de l'énergie totale du système. Le potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ créé par les N noyaux du système est alors complètement déterminé et forme donc l'hamiltonien. Ainsi, le nombre d'électron n et le potentiel $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, définissent toutes les propriétés de l'état fondamental.

C'est en 1964 que Pierre Hohenberg et Walter Kohn (HK) ont prouvé que les propriétés de l'état fondamental sont définies de façon univoque par la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. $\rho(\mathbf{r})$ est la densité de probabilité électronique totale i.e., le nombre d'électron par unité de volume à un point donné de l'espace repéré par le vecteur position \mathbf{r} . Cette démonstration marque le début du développement des méthodes issues de la théorie de la DFT.

Le but de ces méthodes est de produire des fonctions mettant en relation la densité avec l'énergie

L'utilisation de la densité électronique comme variable en démontrant qu'à un état fondamental dégénéré sous un potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ donné, on ne peut associer qu'une unique densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Ainsi, l'énergie de l'état fondamental peut être définie comme une fonctionnelle de $\rho(\mathbf{r})$, ce qui en principe permet de déterminer toutes les propriétés de l'état fondamental.

2. Principe des calculs DFT :

2.1. L'énergie, fonctionnelle de la fonction d'onde et de la densité :

Une fonction f d'une variable x associe un scalaire $y = f(x)$ à tout scalaire x . Une fonctionnelle associe un scalaire $x = F[f]$ à toute fonction f . Une intégrale définie de $f(x)$, par exemple, est une fonctionnelle de f .

Dans les chapitres précédents, l'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la fonction d'onde Φ normalisée selon :

$$E[\Phi] = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle \dots\dots\dots (1)$$

2.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Deux théorèmes sont à la base de l'utilisation de la DFT en chimie, ils ont été introduits en 1964 par Hohenberg et Kohn.

– **Premier théorème** : “toute propriété physique d'un système à N électrons soumis à l'effet d'un potentiel extérieur (V_{ext}) statique peut s'écrire, dans son état fondamental, comme une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(r)$ ”

Hohenberg et Kohn ont repris la théorie développée par Fermi et démontré qu'il existe une correspondance biunivoque entre l'énergie d'un système E et sa densité électronique $\rho(r)$. C'est-à-dire qu'à une densité électronique $\rho(r)$ est associée un unique potentiel V_{NE} . Or V_{NE} détermine H , ainsi si on connaît $\rho(r)$ on connaît H et donc l'état fondamental du système et toutes ses propriétés. L'énergie peut donc être calculée comme une fonctionnelle de la densité :

$$E = F [\rho(r)] \dots\dots\dots (2)$$

– **Deuxième théorème** : “Il existe une fonctionnelle universelle exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique, valide pour tout potentiel externe. Pour chaque potentiel

externe particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, la densité qui lui est associée correspond à la densité exacte de l'état fondamental''

Dans ce second théorème, Hohenberg et Kohn ont établi le principe variationnel pour l'énergie, en montrant que la densité électronique du système à l'état fondamental ρ_0 est celle qui minimise l'énergie calculée grâce à cette même fonctionnelle, c'est-à-dire que $(\delta F/\delta \rho)_{\rho=\rho_0} = 0$. Ainsi nous avons $E_0 \leq E(\rho(r))$ quelque soit ρ .

2.3. Méthode de Kohn-Sham

L'énergie est décomposée comme suit en termes d'énergie cinétique T , d'énergie potentielle noyaux-électrons V_{Ne} et électrons-électrons V_{ee} , tous fonctionnelles de ρ .

$$E = T[\rho] + V_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad \dots\dots\dots (3)$$

Seul, le deuxième terme s'exprime aisément : la charge d'un volume élémentaire de coordonnée \mathbf{r}_1 étant $\rho(\mathbf{r}_1)d\mathbf{v}_1$, on a :

$$V_{Ne}[\rho] = \int_{\infty} \sum_{i,K} \frac{Z_K \rho(\vec{r}_1) d\mathbf{v}_1}{R_{iK}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

Les deux autres fonctionnelles sont inconnues. Une partie de l'énergie électrons-électrons peut s'exprimer sous la forme de la répulsion de deux charges $\rho d\mathbf{v}$ placées en deux points distants de r_{12} , soit :

$$J[\rho] = \iint_{\infty} \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 \quad \dots\dots\dots (6)$$

Mais ce terme, entre autres inconvénients, n'est pas corrélé, puisque le produit des densités de probabilité devrait être modulé en fonction de r_{12} . L'énergie d'échange (trou de Fermi) n'y est pas non plus incluse. En outre, tous les électrons participant à la densité totale, un même

électron a une certaine densité en r_1 et en r_2 , de sorte que cette relation le fait interagir avec lui-même (*self interaction*) !

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent pas une procédure pour calculer l'énergie E_0 à partir de ρ_0 , ni comment déterminer ρ_0 , sans déterminer, au préalable, la fonction d'onde. C'est Kohn et Sham, en 1965, qui ont élaboré une méthode pratique pour trouver E_0 à partir de ρ_0 . Ils ont considéré un système fictif de référence, noté s , constitué par les n électrons non interagissant évoluant dans un potentiel effectif V_s . Ce système de référence possède la même densité ρ_s que le système réel :

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) \dots\dots\dots (7)$$

Suivant la méthode de Kohn-Sham, la densité est exprimée le plus souvent en fonction d'un déterminant de Slater d'orbitales moléculaires (monoélectroniques). Ceci permet d'exprimer sans approximation les termes V_{Ne} et J . L'énergie cinétique de ce système, puisque l'opérateur associé est monoélectronique est :

$$T_0 = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \varphi_i | \Delta | \varphi_i \rangle \dots\dots\dots (8)$$

Mais elle n'est pas égale à l'énergie cinétique du système réel. Tout « le reste » de l'énergie est regroupé dans un terme E_{xc} d'échange corrélation, soit finalement, en exprimant les densités en fonction des OM de Kohn-Sham (KS) :

$$E = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \varphi_i | \Delta | \varphi_i \rangle + \sum_i \int_{\infty} \sum_{i,k} \frac{Z_k |\varphi_i(\vec{r}_i)|^2 dv}{R_{ik}} + \sum_{i,j>i} \iint_{\infty} |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{2} |\varphi_j(\vec{r}_2)|^2 dv_1 dv_2 + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \dots\dots\dots (9)$$

Ils répartissent la fonctionnelle de l'énergie totale en divers termes

Dans l'approche mise au point par Kohn et Sham, la fonctionnelle d'énergie $E[\rho(\mathbf{r})]$ s'écrit comme la somme de trois termes :

$$E[\rho(r)] = V[\rho(r)] + T[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \dots\dots (10)$$

Où $V[\rho(r)]$ regroupe les interactions entre les électrons et les noyaux et des électrons entre eux. $T[\rho(r)]$ est un terme d'énergie cinétique d'un système d'électrons sans interaction.

$E_{xc}[\rho(r)]$ regroupe enfin l'énergie d'échange-correlation et la différence entre le vrai terme cinétique et $T[\rho(r)]$.

Le terme d'échange corrélation doit dépendre explicitement de r_1 et r_2 . Son expression représente la principale difficulté de la méthode, et de nombreuses solutions ont été proposées. Ensuite, on est dans une situation assez semblable à celle du SCF. Une énergie à minimiser est exprimée en fonction des orbitales KS, également inconnues a priori. Une méthode itérative est donc utilisée, à partir de fonctions d'essai fournit directement l'énergie corrélée.

a. Terme d'échange d'échange-corrélation :

Soit ΔT la différence de l'énergie cinétique entre le système réel (électrons interagissant) et le système fictif (électrons non-interagissant)

$$\Delta T = T[\rho] - T_s[\rho] \dots\dots\dots (11)$$

Donc :

$$\Delta V = V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \dots\dots\dots (12)$$

ΔV : est la différence entre la vraie répulsion électron-électron et la répulsion coulombienne entre deux distributions de charge ponctuelle.

La fonctionnelle d'énergie d'échange- corrélation est définie comme suit :

$$E_{xc}[\rho] = \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \dots\dots\dots (13)$$

Le problème majeur pour les calculs DFT, selon le schéma de Kohn et Sham, est de trouver une bonne approximation pour l'énergie échange- corrélation Exc.

Equations de Kohn et Sham

Etant donné que les électrons n'interagissent pas entre eux dans le système de référence, l'hamiltonien de système de référence s'écrit :

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(r_i) \right] = \sum_{i=1}^n h_i^{KS} \quad \dots\dots\dots (14)$$

Avec :
$$h_i^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(r_i) \quad \dots\dots\dots (15)$$

Par conséquent, les équations de Kohn et Sham, pour l'électron i, peuvent s'écrire comme suit :

$$h_i^{KS} \theta_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS} \quad \dots\dots\dots (16)$$

θ_i^{KS} : Orbitale de Kohn et Sham de l'électron i.

On peut envisager de dériver les équations de Kohn-Sham suivantes :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{ext}(r) + V_{coul}(r) + V_{xc}(r) \right] \theta_i^{ks}(r) = \varepsilon_i \theta_i^{ks}(r) \quad \dots\dots\dots (17)$$

L'équation aux valeurs propres correspondante est de la forme :

$$h_i^{ks} \theta_i^{ks}(1) = \varepsilon_i^{ks} \theta_i^{ks}(1)$$

Le potentiel d'échange-corrélation V_{xc} est défini comme la dérivée de l'énergie échange-corrélation E_{xc} par rapport à la densité électronique :

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad \dots\dots\dots (18)$$

L'équation aux valeurs propres est très similaire à l'équation aux valeurs propres de la méthode Hartree-Fock. Cependant, l'opérateur de Fock est un opérateur non-local, c'est-à-dire qui diffère pour chaque électron, alors que l'opérateur de Kohn-Sham dépend seulement de r . Il est le même pour tous les électrons. On résout le système d'équations de Kohn-Sham à peu près de façon analogue à celle de Hartree-Fock à l'aide de la procédure itérative du champ auto cohérent ou SCF. Les orbitales de KS issues de cette résolution permettent de calculer la densité électronique ρ_0 à l'aide de la formule suivante :

$$\rho_0 = \rho_s = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2 \dots\dots\dots (19)$$

Le potentiel conduisant à l'énergie d'échange-correlation n'étant pas connu dans sa forme exacte, plusieurs formes approchées existent.

Des approximations de plus en plus nées de la fonctionnelle d'échange-corrélation continuent d'être publiées. Si on considère qu'on a une approximation raisonnable de cette fonctionnelle,

3. Principales méthodes de la DFT

Comme nous l'avons dit, il existe de nombreuses approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation ; elles sont désignées dans *Gaussian* par un groupe de lettres (souvent les initiales des auteurs) dont la première partie désigne la méthode de calcul de l'échange et la deuxième la celle de la corrélation

Pour pouvoir faire le calcul il nous faut maintenant une approximation pour le terme d'échange et corrélation, qui est le dernier terme pour lequel nous ne connaissons pas d'expression en fonction de la densité ou des orbitales. La recherche d'approximation précise pour l'échange et corrélation est toujours d'actualité et nous ne présentons ici que les fonctionnelles standards, qui ont déjà été largement utilisées.

3.1. Approximation de la densité locale

L'approximation la plus utilisée en physique est l'approximation de la densité locale (LDA) dans laquelle l'énergie d'échange-corrélation est évaluée pour un gaz uniforme d'électrons de densité ρ .

Dans un seul cas modèle, celui du gaz uniforme d'électrons (correspondant assez bien aux électrons de la bande de conduction d'un métal), on connaît les expressions exactes ou avec une excellente approximation des termes d'échange et de corrélation respectivement. Dans cette approximation LDA (*Local Density Approximation*), la densité électronique est supposée localement uniforme et la fonctionnelle d'échange-corrélation est de la forme :

$$\hat{E}_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\vec{r} \quad \dots\dots\dots (20)$$

Cette énergie peut être séparée en deux composantes :

$$\hat{E}_{xc}^{LDA}[\rho] = E_x^{LDA}(\rho) + E_c^{LDA}(\rho) \quad \dots\dots\dots (21)$$

Avec $E_x^{LDA}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3}$ d'après la fonctionnelle d'échange de Dirac.

Son extension aux systèmes sans contrainte de spin (*unrestricted*) prend le nom de LSD (*Local Spin Density*). La fonctionnelle d'échange-corrélation distingue les densités α et β sous la forme :

$$E_{xc}^{LSD}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r})) dv \quad \dots\dots\dots (22)$$

Les mots-clés correspondant dans Gaussian est SVWN (échange : Slater ; corrélation : Vosko, Wilk, Nusair) et SVWN5. Ces méthodes fournissent souvent d'assez bonnes propriétés

moléculaires (géométrie, fréquences) mais conduisent généralement à de très mauvaises données énergétiques telles que les énergies de liaison etc...

3.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

Pour pallier les défauts des méthodes LDA et LSD, l'approximation du gradient généralisé considère des fonctions d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient $\Delta\rho(r)$ afin de rendre compte du non homogénéité de la densité électronique réelle, elle de la forme générale :

$$\hat{E}_{xc}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla_\alpha, \nabla_\beta) d\vec{r} \quad \dots\dots (23)$$

De même que précédemment, on peut séparer les termes d'échange et de corrélation :

$$\hat{E}_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_x^{GGA}(\rho, \nabla\rho) + E_c^{GGA}(\rho, \nabla\rho) \quad \dots\dots (24)$$

Plusieurs expressions des énergies d'échange et de corrélation ont été proposées.

La partie d'échange est en général la fonctionnelle de Becke (B), la partie de corrélation celle de Lee, Yang et Parr (LYP) ou celle de Perdew-Wang (PW) avec les variantes 86 et 91, d'où finalement les mots-clés BLYP, BPW86 et BPW91.

L'approximation GGA a fait ses preuves dans de très nombreux cas et est connue pour donner de meilleurs résultats que la LDA, notamment pour les systèmes magnétiques. Les systèmes avec des fortes variations de densité électronique sont ainsi décrits plus correctement.

Enfin, il s'est avéré que dans les méthodes LDA, il y avait du bon à prendre, que d'autre part, comme on l'a vu, la méthode HF traitait correctement l'énergie d'échange, d'où des méthodes hybrides basées sur une combinaison empirique de ces énergies avec l'énergie GGA. La plus répandue est la méthode de « Becke à trois paramètres » (B3) ; ainsi, la fonctionnelle

B3LYP utilise la fonctionnelle LYP pour la partie GGA. Les paramètres ont été ajustés pour reproduire les valeurs des énergies d'atomisation. La partie GGA peut être également les fonctionnelles PW91 et PW86.

3.3. Fonctionnelles hybrides

Dans la méthode de Hartree-Fock, le traitement de l'échange est exact mais celui de la corrélation est partiellement omis. Si l'on inclut un terme de corrélation dans le calcul de l'énergie Hartree-Fock, les résultats obtenus sont étonnamment moins bons qu'en GGA où aussi bien l'échange que la corrélation sont traités approximativement. Les fonctionnelles hybrides sont composées d'une somme de terme d'échange et de corrélation et contiennent des paramètres empiriques déterminés à partir de données expérimentales.

Par exemple, la fonctionnelle d'échange-corrélation B3LYP [20, 21], est une des plus populaire :

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LSDA} + aE_x^{HF} + b\Delta E_x^{B88} + (1 - c)E_c^{LSDA} + cE_c^{LYP} \dots (25)$$

Où E_c^{LYP} est la partie de corrélation définie par Lee, Yang et Parr, ΔE_x^{B88} celle d'échange définie par Becke, et les paramètres a, b et c sont déterminés par ajustement par rapport à des données expérimentales. Généralement, les valeurs typiques sont a=0,2 ; b=0,7 et c=0,8. L'introduction d'échange exact permet d'améliorer les résultats des calculs, même si la fraction d'échange à utiliser dépend du système étudié. Généralement, a=0,2 est une valeur correcte pour de nombreux systèmes.

3.4. Théorie de fonctionnelles de la densité –Dispersion (DFT-D)

Récemment, la dispersion a été introduite dans la DFT par Grimme [22] et Head-Gordon dans MP2 [23, 24] en corrigeant l'énergie totale. Ces approches traitent la dispersion à l'aide d'une correction empirique de l'énergie en $C_{ij}^6 R_{ij}^{-6}$ où R_{ij} est la distance interatomique et C_{ij}^6 sont les coefficients de dispersion. L'énergie totale en DFT, par exemple, devient :

$$E_{\text{DFT-D}} = E_{\text{DFT}} + E_{\text{disp}} \quad \dots (26)$$

Où l'énergie de dispersion est définie empiriquement par la loi :

$$E_{\text{disp}} = -S_6 \sum_i^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{C_{ij}^6}{R_{ij}^6} f^{\text{att}}(R_{ij}) \quad \dots (27)$$

$$f^{\text{att}}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-D(R_{ij}/R_0 - 1)}} \quad \dots (28)$$

Où S_6 et D sont deux paramètres optimisés respectivement en accord avec la fonctionnelle utilisée et avec la fonction d'atténuation ($f^{\text{att}}(R_{ij})$). Cette dernière est nécessaire pour empêcher la divergence à courte distance. N représente le nombre d'atomes, R_0 est la somme des rayons atomiques de VDW des atomes i et j . Les coefficients C_{ij}^6 sont obtenus en faisant la moyenne des valeurs atomiques. Les géométries et énergies obtenues avec la DFT-D sont en excellent accord avec les méthodes post-HF incluant la dispersion.

3.5. Méta- Approximation du gradient généralisé (Méta GGA)

Dans la pratique, les fonctionnelles GGA donnent de meilleurs résultats que les fonctionnelles LDA mais ne conduisent pas à une description précise de toutes les propriétés des molécules. C'est notamment le cas des spectres UV/visible pour lesquels les énergies de transition électronique restent sous-estimées. Il existe également des fonctionnelles méta-GGA, où la fonctionnelle d'échange-corrélation dépend, en plus de la densité et de son gradient, de la dérivée seconde de la densité électronique (notamment).

$$E_{xc}^{\text{méta-GGA}}[\rho] = \int f(\rho, \nabla\rho, \tau, \Delta\rho) dr \quad \dots (29)$$

Des exemples de ce type de méta-GGA sont celles les fonctionnelles de Minisota (MXX) développées par le groupe de Truhlar de l'université de Minnisota appartenant à la famille Minnisota sont de troisième génération de fonctionnelle méta-GGA [25-28]. On peut citer, M05, M06, M08, M11..... etc.

3.6. Théorie de fonctionnelles de la densité- dépendant du temps (DFT-TD)

Cependant, la DFT souffre encore d'un certain nombre de faiblesses [29]. Etant une méthode mono-déterminantale, elle ne permet pas la description correcte des systèmes multi configurationnelles des états excités. En raison de sa limitation par l'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation, l'énergie du système peut varier dans de très larges limites selon la fonctionnelle utilisée. De plus, il n'existe pas de critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre ; comme il est difficile de trouver des critères permettant l'amélioration d'une fonctionnelle donnée.

La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) est une approche qui décrit les excitations électroniques. Similairement au premier théorème de Hohenberg et Kohn de la DFT, le théorème de Runge-Gross [30] établit une relation directe entre la densité électronique dépendante du temps et le potentiel dépendant du temps ($v[\rho(r, t)]$) ; dès lors le potentiel et la fonction d'onde seront dépendants de la densité.

$$\rho(r, t) \leftrightarrow v[\rho(r, t)] + C(t) \leftrightarrow [\rho(r, t)] e^{-i\alpha(t)} \dots\dots\dots (30)$$

Récemment van Leeuwen a généralisé le théorème de Runge-Gross aux systèmes moléculaires [31]. De la même manière, les équations de Kohn-Sham dépendantes du temps devront être dérivées. En supposant qu'il existe un système de référence dépendant du temps sans interaction avec un potentiel extérieur $v_s(r, t)$ dont la densité électronique $\rho_s(r, t)$ est égale à la densité exacte du système réel avec interaction $\rho(r, t)$.

$$\rho(r, t) = \rho_s(r, t) = \sum_i^N |\phi(r, t)|^2 \dots\dots\dots (31)$$

Références bibliographiques :

1. Benard VIDAL Chimie quantique de l'atome à la théorie de Huckel. Masson. 1993.
2. Claude Leforestier. Introduction à la chimie quantique cours et exercices corrigés. DUNOD 2005.
3. P. Chaquin. Pratique de la chimie theorique. LCT-UPMC
4. Jean-Louis Rivail. Elements de chimie quantique à l'usage des chimists. CNRS editions. 1999.
5. David C. Young Cytoclonal Pharmaceuticals Inc. Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems Copyright. John Wiley & Sons, Inc. 2001
6. Bernard Silvi et Najib Fourati Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics 1984, 52: 415-430.
7. James J. P. Stewart J Mol Model. 2007, 13:1173–1213
8. T. Tung Nguyen-Dang Chimie quantique, Université Laval, Quebec A-2005
9. Koch, W.; Holthausen, M.C. in A Chemist's guide to Density Functional Theory, Oxford University Press, New-York, 1989.
10. Jensen, F. Introduction to computational chemistry, Ed. J. Wiley & Sons Ltd. 1999.