

Chapitre 3: Les grandes méthodes de la chimie quantique

3.1 Introduction

Pour résoudre l'équation de Schrödinger électronique (indépendante du temps) d'un système de N particules en interaction (cf. Equation S.3), Hartree proposa une première méthode en 1927. Il s'agit de la méthode du champ auto-cohérent qui est plus généralement connue sous son nom anglais « self-consistent field method » (SCF). Il choisit la fonction d'onde de l'état fondamental sous la forme d'un produit de fonctions d'onde mono-électroniques. Malheureusement ce modèle ne respecte pas le principe de Pauli et ne donne donc des solutions acceptables que pour les systèmes simples comme l'atome d'hydrogène ou les ions hydrogénoïdes. Afin de rendre la fonction d'onde anti-symétrique par rapport à l'échange de deux électrons, Fock eut l'idée de corriger la méthode de Hartree en utilisant le principe variationnel dans laquelle la fonction d'onde approchée est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater. La répulsion coulombienne électron-électron n'est pas spécifiquement prise en compte. Seul son effet moyen est inclus dans le calcul.

3.2 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 Calculs ab-initio dépendent :

- Approximation de Born-Oppenheimer
- Champ autocohérent : Hartree
- Échange : Hartree-Fock
- Corrélation

Les méthodes ab initio désignent les méthodes Hartree-Fock (HF) (la méthodes la plus simple), post-HF et la DFT.

3.3 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)

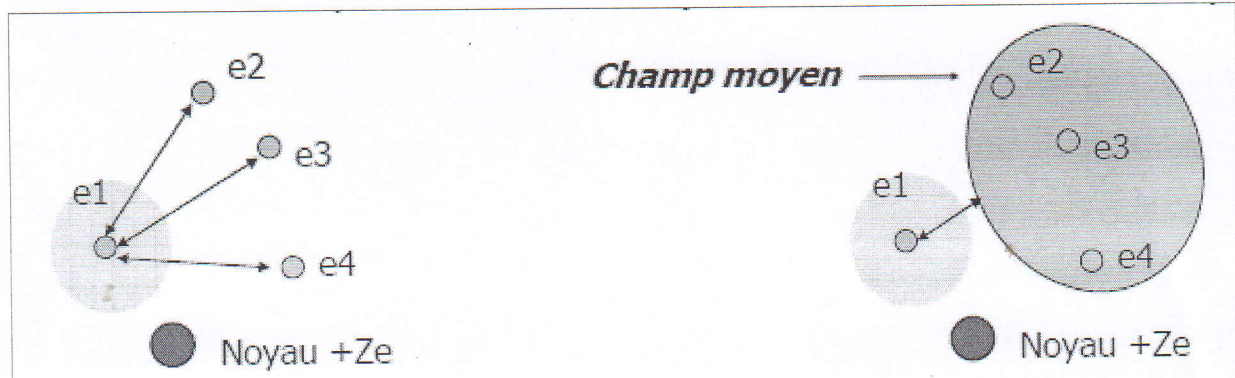


Fig.1 : Méthode de champ auto-cohérent (SCF : Self-Consistent Field)

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).

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

3.3.1. Les équations de Hartree-Fock

Dans cette méthode, on peut définir l'opérateur hamiltonien électronique (S.3), sous la forme suivante :

$$\hat{H} = \sum_i^n h(r_i) + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (S.18)$$

Avec $h(x_i)$, souvent appelé opérateur de coeur:

$$h^c(r_i) = \frac{1}{2} \Delta_i - \sum_k^N \frac{Z_k}{r_{ik}} \text{ ou } h^c(r_i) = -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{\text{externe}}(r_i) \quad (S.19)$$

Et :

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \text{ où } \Psi \text{ est une fonction exacte}$$

$$\xi = \langle \chi_i | \hat{H} | \chi_i \rangle \text{ où } \chi_i \text{ est une fonction approchée}$$

$$\xi = \sum_i^n \langle \chi_i | h^c(x_i) | \chi_i \rangle + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \left[\langle \chi_i(1) \chi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_i(1) \chi_j(2) \rangle - \langle \chi_i(1) \chi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_i(2) \chi_j(1) \rangle \right]$$

avec $\Psi = |\chi_1 \cdot \chi_2 \dots \chi_n|$ une fonction d'onde multiélectronique à n électrons écrite sous la forme d'un déterminant de Slater construit à partir de n spinorbitales.

En appliquant le principe variationnel, la meilleure fonction d'onde décrivant le système doit être celle qui correspond à un minimum ξ_0 de l'énergie. L'écriture de cette condition d'extremum de l'énergie par rapport à chaque spinorbitale conduit à un ensemble d'équations appelées équations de Hartree-Fock de la forme:

$$F\chi_i = e_i \chi_i \quad (S.21)$$

et qui définissent un ensemble de fonctions parmi lesquelles se trouvent des

spinorbitales permettant de construire un déterminant de Slater qui approche le mieux la fonction d'onde multiélectronique du système étudié

Ces équations définissent un opérateur F , appelé hamiltonien de Hartree-Fock, qui vérifie la relation:

$$F = \sum_i f(i) \text{ avec } f(i) = h(x_i) + \sum_j ([J_j(x_i) - K_j(x_i)]) \quad (\text{S.22})$$

où

- $f(i)$ est un opérateur monoélectronique (opérateur de Fock)
- $h(x_i)$ est l'hamiltonien de coeur relatif a un électron ;
- $J_j(x_i)$ est un opérateur coulombien, qui représente l'énergie d'interaction avec l'électron 2 dans la spin-orbitale $J_j(x_1)$ défini par:

$$J_j(x_1)\chi_i(x_1) = \langle \chi_j(x_2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_j(x_2) \rangle \chi_i(x_1) \quad (\text{S.23})$$

La valeur moyenne de cet opérateur appliqué à une spin-orbitale $J_i(x_1)$ a porte le nom d'intégrale coulombienne, et peut se trouver sous ces formes :

- $K_j(x_i)$ est un opérateur d'échange défini par son action sur une fonction $\chi_j(x_1)$

$$K_j(x_1)\chi_j(x_1) = \langle \chi_j(x_2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_i(x_2) \rangle \chi_j(x_1) \quad (\text{S.24})$$

On a alors :

$$\xi = \sum_{i=1}^n h_{ii} + \sum_i \sum_{j>i}^n [\langle \chi_i | J_j | \chi_i \rangle - \langle \chi_i | K_j | \chi_i \rangle] \quad (\text{S.25})$$

En utilisant ces relations et les expressions de J_{ij} et de K_{ij} , l'énergie de HF, ξ_{HF} , présentée à l'équation S.25, peut finalement s'écrire

$$\xi = \sum_{i=1}^{\frac{n}{2}} 2h_{ii} + \sum_{i=1}^{\frac{n}{2}} \sum_{j=i}^{\frac{n}{2}} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{S.26})$$

Cette expression de ξ est valable aussi bien pour un nombre pair que pour un nombre impair d'électrons.

Dans ce cas, on parle d'énergie restreinte de HF, ξ_{RHF} , qui est donnée par:

$$\xi = \sum_{i=1}^{\frac{n}{2}} 2h_{ii} + \sum_{i=1}^{\frac{n}{2}} \sum_{j=i}^{\frac{n}{2}} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{S.27})$$

$$\text{d'ou : } \xi = \sum_{i=1}^{\frac{n}{2}} 2e_i + \sum_{i=1}^{\frac{n}{2}} \sum_{j=i}^{\frac{n}{2}} (2J_{ij} - K_{ij})$$

Remark Les équations de Hartree-Fock modélisent le « comportement » d'un électron en interaction avec des noyaux atomiques fixes et un nuage électronique moyen

Remark Koopmans dans son théorème interprète l'énergie de Hartree-Fock comme l'opposé de l'énergie d'ionisation d'un électron dans χ_i

$$e_i \approx -EI(i) \quad (\text{S.26})$$

Remark La méthode de résolution la plus utilisée est la méthode du champ auto-cohérent

(Self Consistent Field -SCF). Elle est mise en oeuvre au moyen d'un algorithme itératif où l'opérateur de Fock est mis à jour à chaque itération avec les spinorbitales calculées à l'itération précédente. Le calcul est arrêté lorsqu'une convergence satisfaisante (sur l'énergie, la fonction d'onde, . . .) est obtenue.

3.3.2 Equations de Roothan:

Les expressions analytiques des orbitales moléculaires Ψ_i n'ont pas été définies dans le cadre de la méthode de Hartree-Fock. C'est Roothaan qui a utilisé la technique OM-CLOA pour construire les OM. Cette méthode consiste à exprimer l'orbitale moléculaire Ψ_i par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques φ_j :

$$\Psi_i = \sum_j^{N'} c_{ij} \varphi_j$$

c_{ij} sont les coefficients à faire varier. N' étant le nombre d'OA combinées. Les meilleurs coefficients sont ceux qui minimisent l'énergie. En procédant par la méthode des variations et après certaines manipulations algébriques, on aboutit aux équations de Roothaan définies par le système séculaire suivant :

$$\sum_j^{N'} c_{ij} (F_{jk} - e_i S_{jk}) = 0 \quad (\text{S.27})$$

L'intégrale de recouvrement S_{jk} entre deux orbitales atomiques φ_j et φ_k est définie par:

$$S_{jk} = \langle \varphi_j | \varphi_k \rangle \quad (\text{S.28})$$

Elles s'écrivent sous forme matricielle

$$FC = SCE \quad (\text{S.29})$$

- F matrice de Fock ou Fockien ;
- C matrice des coefficients des OM dans les OA;
- S matrice de recouvrement des OA.

3.3.3 Les formalismes RHF, UHF, ROHF

On peut distinguer deux types de systèmes moléculaires, en fonction de leurs nombres d'électrons et de leurs configurations électroniques.

- Les systèmes dits à couche fermée (*Restricted Hartree - Fock* ou *RHF*) pour lesquels tous les électrons sont appariés \Rightarrow partie d'espace commune pour un électron α et un électron β ;
- Les systèmes dits à couche ouverte (*Unrestricted Hartree - Fock* ou *UHF*), il y a au moins un électron célibataire décrit par une spinorbitale, les autres électrons comme RHF ;
- On utilise parfois des déterminants (*Restricted OpenShell Hartree - Fock* ou *ROHF*), qui consiste, à utiliser le formalisme RHF pour décrire les électrons appariés, et UHF pour les autres.

3.4 Les fonctions de base dans la théorie des orbitales moléculaires

Dans la plupart des calculs ab-initio, on utilise deux types de fonctions pour exprimer les bases atomiques :

- STO, Slater Type Orbital

$$\chi_{n,l,m}^{STO}(r, \theta, \varphi) = N_{n,l,m,\xi} \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi) \cdot r^{n-1} \cdot e^{-\xi r}$$

où n est un nombre entier appelé nombre quantique principal, $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ représente une harmonique sphérique,

l est le nombre entier appelé nombre quantique azimutal et m est le nombre quantique magnétique. N est un coefficient de normalisation. Ces orbitales représentent correctement le comportement de l'électron dans les régions les plus touchées par la liaison chimique. L'exposant ξ peut être obtenu au moyen d'un calcul d'optimisation des énergies atomiques ou être écrit sous la forme : $\xi = Z^*/n$ avec la charge effective Z^* déterminée de façon empirique.

- GTO, Gaussian Type Orbital

$$\chi_{a,b,c}^{GTO}(r, \theta, \varphi) = N_{a,b,c,\alpha} \cdot x^a \cdot y^b \cdot z^c \cdot e^{-\alpha r^2}$$

où a, b, c sont des nombres entiers ($l = a + b + c$). Les fonctions de base sont centrées sur l'atome A : $r_A = (x_a, y_b, z_A)$. Cette représentation des orbitales atomiques est intéressante, car les fonctions de type GTO réduisent considérablement l'effort de calcul. Une base de fonctions gaussiennes de la forme $e^{-\alpha r^2}$ présente une propriété très avantageuse : le produit de deux gaussiennes centrées en deux points différents est équivalent à une gaussienne unique. Ainsi, toutes les intégrales de répulsion électronique se ramènent à une somme d'intégrales monocentriques. La précision des résultats dépend évidemment du nombre de gaussiennes utilisées pour développer chaque orbitale.

3.5 Méthodes Post-SCF

La méthode Hartree-Fock-Roothaan présente l'inconvénient majeur de ne pas tenir compte de la corrélation électronique qui existe entre le mouvement des électrons. Ceci rend cette méthode relativement restreinte dans le calcul quantitative des propriétés thermodynamiques telles que l'enthalpie d'activation, l'énergie de Gibbs de réactions, énergies de dissociation,...

Ces propriétés peuvent être calculées d'une manière efficace par les méthodes Post-SCF en tenant-compte de la corrélation électronique.

La différence entre l'énergie exacte E et l'énergie de HF, $E_{HF} = \langle \chi_i | H | \chi_i \rangle$ est

l'énergie de corrélation.

$$\text{Energie de corrélation} = E_{\text{exacte}} - E_{HF}$$

Les méthodes pour approcher la corrélation à partir de la fonction d'onde HF sont

appelées les méthodes dites post-HF. On distingue deux grandes familles : celles qui utilisent le principe variationnel, et celles qui utilisent la théorie des perturbations

Différentes méthodes post-Hartree-Fock

- Théorie de la perturbation de Møller-Plesset (MPn)
- Interaction de configuration (CI)
- Cluster couplé (CC)
- Interaction de configuration quadratique (QCI)
- Méthodes composites de chimie quantique

3.6 La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

La DFT (Density Functional Theory) est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono-corps avec pour paramètre la densité électronique.

Elle a été développée par Hohenberg, Kohn et Sham pour le calcul de la structure

électronique de la matière dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste.

Approximation non relativiste : consiste à négliger la variation de la masse des particules du système avec leurs vitesses ainsi que les termes de couplage dus aux spins.

L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables comme l'énergie

Les méthodes basées sur la densité dépendent

- L.H. Thomas (1927)- E. Fermi (1927, 1928)
- Fonctionnelle de la densité
- Kohn-Sham et potentiel d'échange-corrélation : LDA, GGA
- Fonctionnelle de la densité dépendant du temps

la théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional theory ou DFT*) constitue une alternative sérieuse aux méthodes post-Hartree-Fock.

En DFT, le système d'électrons « indépendants » est introduit de la manière suivante :

Kohn et Sham (KS) considèrent un système fictif d'électrons non interagissants dont la densité électronique est égale à celle exacte du système réel.

$$\rho(r) = |\Psi(r)|^2$$

La fonction d'onde exacte d'un tel système fictif est un produit antisymétrisé (déterminant de Slater) de spinorbitales, déterminées en appliquant le principe variationnel.

Dans la théorie KS, l'expression de l'énergie est alors :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{en}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + V_{nn}$$

le premier terme représente l'énergie cinétique du système fictif notée T_s , le second V_{en} est l'énergie d'attraction électrons-noyaux, le troisième J est l'énergie de répulsion coulombienne interélectronique classique, et le dernier terme, l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} qui regroupe toutes les interactions électroniques non classiques. Si cette fonctionnelle E_{xc} était connue exactement la résolution des équations de KS (analogues aux équations de HF, en remplaçant le potentiel d'échange par un potentiel d'échange-corrélation) conduiraient à l'énergie exacte du système.

Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique en chimie quantique et en physique de la matière condensée. La DFT a été étendue au domaine de la mécanique quantique dépendante du temps et au domaine relativiste. Elle est également utilisée pour la description thermodynamique des fluides classiques. Notons que le temps du calcul est principalement déterminé par le niveau de la théorie utilisée (Hartree-Fock ou DFT).

3.7. Les méthodes semi-empiriques

Les méthodes semi-empiriques sont des techniques de résolution de l'équation de Schrödinger à systèmes plusieurs électrons. Contrairement aux méthodes *ab initio*, les méthodes semi-empiriques utilisent des données ajustées sur des résultats expérimentaux, de manière à réduire le nombre d'intégrales et ainsi alléger le temps de calcul, la durée des calculs étant corrélée au nombre d'intégrales bi électroniques impliquées dans le processus de résolution. Ces intégrales évoluent en $N^4/8$. N étant le nombre de fonctions de base.

Dans les méthodes semi-empiriques, en revanche, on simplifie le calcul par diverses approximations :

* On néglige les électrons internes, en ne considérant que les électrons de valence, pour les quels on utilise une base minimale de type Slater.

* On pourra négliger des intégrales faisant intervenir des atomes « éloignés ».

* Certaines intégrales sont évaluées à l'aide de paramètres ou de formules empiriques.

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

3.8 Conclusion

La plupart des logiciels calculent la fonction d'onde, l'énergie et ses dérivées premières et secondes par rapport aux coordonnées atomiques.

⇒ Optimisation de la géométrie, caractérisation des points stationnaires sur la surface d'énergie potentielle, calcul des fréquences de vibration....

⇒ Calcul de nombreuses observables qui dépendent de la structure électronique ⇒ « Chimie orbitale »

Limite actuelle des calculs précis : une centaine d'atomes