



Fiche :

Les différentes modélisations en physique chimie

Table des matières

1	Introduction	1
2	La méthode de Hückel	2
2.1	Contexte	2
2.2	Approximations et aspect théorique	2
2.3	La méthode de Hückel	3
3	La méthode Hartree-Fock	3
3.1	Fondements théoriques	3
3.1.1	Qu'est-ce qu'une méthode variationnelle ?	4
3.2	Retour sur la méthode Hartree-Fock	4
3.2.1	Fonctionnement d'un cycle de calcul	5
3.3	Avantages et inconvénients	5
4	La DFT (density functional theory)	5
4.1	Approche historique	5
4.2	Principe	5
4.2.1	Décomposition de l'énergie	6
4.2.2	Le théorème de Kohn-Sham	6
4.3	Le Zoo des fonctionnelles	6
4.4	Avantages et inconvénients	7
5	Dynamique moléculaire	7
6	Conclusion	8

1 Introduction

La modélisation en physique chimie et notamment en chimie est une science à part entière et est devenue une pratique courante dans le monde de la chimie. En effet, cet outil est à la fois un outil de prédiction, d'exploration et d'explication ce qui le rend de nos jours, indispensable dans la publication de papiers (il est rare de voir un papier de chimie organique sans modélisation par exemple). Cependant c'est également un outil très varié, présentant de nombreuses méthodes et approches. L'objectif de cette fiche est de présenter les principales techniques de modélisation en chimie ainsi que les logiciels les utilisant. Pour cela, on étudiera les méthodes par complexité croissante. Cette étude nécessitera des notions de mécanique quantique bien que nous n'irons pas très loin dans la description des méthodes.

2 La méthode de Hückel

2.1 Contexte

La 1^{ère} méthode que nous allons rencontrer est en général la première méthode que les élèves rencontrent au cours de leur scolarité. C'est une méthode qui peut être vue au niveau PC/PC* en orbitalaire, notamment pour expliquer les réactions de Diels-Alder. En effet, celle-ci permet de calculer à la fois l'énergie d'une orbitale et les coefficients de chacun des atomes.

Cette méthode (et la méthode de Hückel dite étendue) a été présentée en 1931 par E.Hückel (resp. 1963).

2.2 Approximations et aspect théorique

On ne s'intéresse dans ce cas qu'aux systèmes π des molécules (on ne peut donc l'appliquer que sur des molécules présentant un système π conjugués). Chaque atome ne met en jeu qu'une seule orbitale atomique donc dans notre cas la π . C'est une méthode reposant sur la simplification de l'hamiltonien polyélectronique en une somme d'hamiltoniens monoélectroniques.

Comment est-ce que ça fonctionne ?

On commence par utiliser l'approximation de Born-Oppenheimer :

$$H_{el}\Phi = E_{el}\Phi \quad (1)$$

L'hamiltonien du système est :

$$H_{el} = -\frac{1}{2}(\delta(1) + \delta(2)) - \left(\frac{1}{r_{1a}} + \frac{1}{r_{2a}} + \frac{1}{r_{1b}} + \frac{1}{r_{2b}}\right) + \frac{1}{r_{12}} \quad (2)$$

Le premier terme correspond aux énergies cinétiques des électrons. Le second correspond au potentiel électrostatique entre les deux électrons et les noyaux 1 et 2. Le dernier terme est le terme de répulsion électrostatique entre deux électrons. C'est ce terme qui n'est pas calculable. On a donc :

$$H_{el} = \left(-\frac{1}{2}\delta(1) - \frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{1b}}\right) + \left(-\frac{1}{2}\delta(2) - \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{2b}}\right) + \frac{1}{r_{12}} \quad (3)$$

$$H_{el} = h(1) + h(2) + V(12) \quad (4)$$

On fait ensuite pour pouvoir continuer l'approximation monoélectronique :

$$V(1,2) = v(1) + v(2) \quad (5)$$

Avec $v(1)$ et $v(2)$ qui traduisent chacun la répulsion moyenne ressentie par un électron (des autres électrons et du noyau). On n'a pas forcément la nécessité d'explicitement $v(1)$ et $v(2)$. On peut alors réécrire le hamiltonien final :

$$H_{el} = \sum_{i=1}^n h_i(r_i) \quad (6)$$

Cela revient donc à écrire Φ sous la forme d'un déterminant de Slater de fonctions d'ondes monoélectroniques $\phi_i(r_i)$ associées à un électron.

$$\Phi(r_1, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} |\phi_i(r_i)| \quad (7)$$

Les fonctions ϕ_i sont appelées orbitales moléculaires et sont solutions de l'équation de Schrodinger monoélectronique :

$$h_i\phi_i(r_i) = \epsilon_i\phi_i(r_i) \quad (8)$$

L'énergie E de la fonction d'onde totale pour le système est alors :

$$E = \sum_{i=1}^n \epsilon_i \quad (9)$$

On se place alors dans le cadre de l'approximation LCAO (CLOA) qui nous donne que : chaque OM est une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (OA) centrées sur les atomes :

$$\phi_i = \sum_k c_{ik} \chi_k \quad (10)$$

On projette l'équation de Schrodinger moléculaire électronique sur une orbitale χ_k alors :

$$\chi_k h \sum_j c_{ij} \chi_j = \epsilon_k \chi_k \sum_j c_{ij} \chi_j \quad (11)$$

Ce qui se réécrit :

$$\sum_j c_{kj} h_{kj} = \sum_j c_{kj} \epsilon_i S_{kj} \quad (12)$$

Avec :

- $h_{kj} = \chi_k h \chi_j$. Qui correspond à l'intégrale de résonance lorsque (ab) et coulombienne si (aa). On note ici, $h_{ab} = \chi_a h \chi_b$ et $h_{aa} = \chi_a h \chi_a$
- $S_{kj} = \chi_k \chi_j$ qui correspond à l'intégrale de recouvrement. On a $S_{jj} = \chi_j \chi_j = 1$

Si on projette l'équation de Schrödinger sur chacune des orbitales on obtient un système d'équations qui forme le déterminant séculaire :

$$|h_{ij} - \epsilon_i S_{ij}| = 0 \quad (13)$$

C'est la résolution de ce déterminant qui permet d'obtenir l'énergie de la molécule. En utilisant la condition de normalisation et le déterminant on a trouvé les coefficients. Condition de normalisation :

$$\sum_j \sum_k c_{ij} c_{ik} S_{jk} = 1 \quad (14)$$

2.3 La méthode de Hückel

On introduit dans la méthode de Hückel le formalisme suivant :

- $\alpha = H_{ii}$ qui est l'intégrale coulombienne : énergie d'un électron occupant l'orbitale considérée de l'atome isolé.
- $\beta = H_{ij}$ qui est l'intégrale de résonance, qui vaut H_{ij} si les atomes sont adjacents et 0 sinon.
- $S_{ij} = \delta_{ij}$ qui est l'intégrale de recouvrement.

Attention, il ne faut pas oublier que α et β sont négatifs. Pour les hétéroatomes on a différentes valeurs de α et β . (Voir polycopié de Lilian).

Voici comment on obtient à partir de la méthode de Huckel les énergies des molécules. C'est la méthode qui est utilisée dans le logiciel HuLis (très pratique). Pour plus d'informations se référer au polycopié de Lilian ou au Jean et Volatron tome 2. Plein d'exemples sont détaillés.

3 La méthode Hartree-Fock

La méthode de Huckel présentée avant est une bonne méthode pour les molécules relativement simples. Néanmoins, nous avons vu que les conditions d'application de celle-ci implique l'utilisation de molécules avec un système π conjugués. De plus, les approximations faites ne permettent pas d'avoir une grande précision. La méthode Hartree-Fock est une méthode de référence en chimie computationnelle bien que la théorie de la DFT l'ai supplantée depuis bien longtemps.

3.1 Fondements théoriques

La méthode Hartree-Fock, comme la méthode de Huckel part de l'équation de Schrödinger et applique l'approximation de Born-Hoppenheimer. On trouve un hamiltonien électronique similaire à celui déjà vu :

$$H_e = \sum_i h_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (15)$$

Chaque électron est décrit par une orbitale qui ne dépend pas des coordonnées des autres électrons. Les électrons sont décrits par des spin-orbitales : produit d'une fonction de spin par une orbitale.

$$\phi(\vec{r}, w) = \phi(\vec{r})\alpha(w) \quad (16)$$

On écrit alors l'hamiltonien électronique comme :

$$H_e = \sum_i h_1(\vec{x}_i) + \sum_{ij} h_2(\vec{x}_i, \vec{x}_j) \quad (17)$$

La méthode Hartree-Fock est une méthode variationnelle basée sur la fonction d'onde ϕ . On se ramène à une description monoélectronique mais les orbitales qu'on cherche à obtenir sont affectées par la présence des autres électrons.

3.1.1 Qu'est-ce qu'une méthode variationnelle ?

Pour cela il faut connaître le hamiltonien de l'équation et faire un "guess" sur la forme de la fonction d'onde à utiliser. L'objectif est de calculer l'énergie E_ϕ associé à la fonction d'onde "guess" ϕ et de minimiser cette énergie en fonction d'un paramètre dont dépend la fonction d'onde. On cherche à avoir la meilleure valeur approchée de E_0 que l'on peut avoir avec ce système. Par exemple :

$$\phi_c(x) = \begin{cases} (a^2 - x^2)(1 + cx^2) & \text{si } -a < x < a \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (18)$$

ici le paramètre variationnel est c .

3.2 Retour sur la méthode Hartree-Fock

Par un développement mathématique fastidieux (qui ne sera pas détaillé ici) on peut définir de nouveaux opérateurs :

$$F\phi_k = [h_1 + \sum_i (J_i - K_i)]\phi_k = \sum_i \lambda_{ki}\phi_i(\vec{x}_1) \quad (19)$$

Avec :

$$J(\phi_i(\vec{x}_1)) = [\int \phi_j^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(\vec{x}_2) d\vec{x}_2] \phi_i(\vec{x}_1) \quad (20)$$

J correspond à l'opérateur de coulomb qui correspond à l'interaction classique entre des distributions électroniques. C'est un opérateur mono-électronique.

K correspond au terme d'échange et n'a pas d'équivalent classique, dans la méthode de Huckel on l'associe à β

$$K(\vec{x}_1)(\phi_i(\vec{x}_1)) = [\int \phi_i^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(\vec{x}_2) d\vec{x}_2] \phi_j(\vec{x}_1) \quad (21)$$

L'opérateur de Fock F dépend alors directement des orbitales. On ne somme que sur les orbitales occupées. Le terme $\sum_i (J_i - K_i)$ correspond au potentiel de Hartree-Fock. Il remplace le terme : $\sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}$. La différence sera notée P comme opérateur de perturbation d'ordre 1. Cela permet d'écrire :

$$F\phi_k = \sum_{i=1}^N \lambda_{ki}\phi_k \quad (22)$$

Qui devient :

$$F\phi_k = \epsilon_k \phi_k \quad (23)$$

Ce qui ressemble fortement à la résolution de la méthode de Huckel. On arrive à une équation appelée de Roothaan ce qui est l'équation qui régit cette méthode :

$$FC = SC\epsilon \quad (24)$$

Avec C des coefficients (associés à la fonction d'onde) et S une matrice de recouvrement.

3.2.1 Fonctionnement d'un cycle de calcul

1. Choix d'un jeu d'orbitale (étape importante) : souvent à partir d'un calcul de Huckel
2. Utiliser ces OM pour calculer les différentes valeurs de H_i , J_{ij} et K_{ij} pour ce jeu d'orbitale.
3. résolution des équations de Roothaan pour obtenir un nouveau jeu d'orbitale.
4. Comparaison entre les deux résultats. Si la différence est supérieure à 10^{-7} Hartree on recommence.
5. Convergence du cycle.

3.3 Avantages et inconvénients

Cette méthode permet une bonne approximation des angles et des distances (erreur à 1%). Les différences d'énergie entre deux conformères ne sont également pas mauvaises.

La méthode reproduit néanmoins particulièrement mal le comportement dissociatif des molécules, ce qui demande une correction qui sera apportée par la DFT. Des méthodes appelées Post-HF permettent de palier certains de ces problèmes et offrent une alternative intéressante à la DFT. La présentation de ces méthodes est néanmoins bien en dehors du cadre de mes compétences.

Cette méthode est donc plus complexe que la méthode de Huckel qui peut être effectuée, elle, à la main. Néanmoins, on arrive ici à avoir une plus grande précision sur les paramètres géométriques de la molécule. C'est cette méthode qui est retrouvée dans le logiciel Orbimol qui peut également être présenté dans les premières années du supérieur.

4 La DFT (density functional theory)

Cette méthode est LA grande méthode utilisée de nos jours en chimie. Elle est particulièrement étudiée et présente un développement large. Néanmoins, le développement mathématique de celle-ci est bien plus complexe que pour les autres, on ne donnera que des résultats quantitatifs. Si on discute de cette partie c'est plus pour l'aspect culturel que scientifique. Il peut être intéressant d'avoir quelques notions sur cette méthode.

4.1 Approche historique

La DFT naît à la fin des années 1920 d'après les travaux de Enrico Fermi et Llewellyn Thomas. Néanmoins la méthode telle qu'elle est utilisée aujourd'hui a été théorisée dans les années 1960 par (principalement) Walter Kohn qui obtiendra un prix nobel en 1998 pour ses travaux. Historiquement, c'est une approche non relativiste, néanmoins il est maintenant possible d'intégrer un traitement relativiste (voir Timothée Audinet de Pieuchon).

4.2 Principe

L'idée est d'avoir une approche semblable à la méthode Hartree-Fock, néanmoins en utilisant ici non pas une orbitale, mais la densité électronique que l'on note $\rho(\vec{r})$. Cela présente plusieurs avantages :

- Cela réduit le nombre de coordonnées : 3 vs $3N$
- C'est une grandeur accessible expérimentalement.
- C'est élégant.

On peut donc écrire l'énergie électronique comme :

$$E = E(N, V_{ext}) = F(\rho(\vec{r})) \quad (25)$$

Avec F qui est ici la fonctionnelle exacte (à ne pas confondre avec le F déjà introduit).

Une fonctionnelle est une fonction prenant en argument la densité électronique du système et renvoie l'énergie. L'existence d'une telle fonction est donnée par le théorème de Hohenberg-Kohn (théorème d'existence de la fonctionnelle). Celui-ci stipule que : un système à l'état fondamental, ainsi que toutes ses propriétés observables, est entièrement déterminé par sa densité électronique totale $\rho(\vec{r})$. C'est seulement un théorème d'existence.

Toute la difficulté repose sur la recherche de cette fonctionnelle. Pour la trouver, on décompose l'énergie électronique en différentes contributions et on passe par un système fictif. C'est l'approche de Kohn-Sham. Prenons un exemple pour montrer la puissance de cette méthode : Prenons l'exemple du cristal TiC de la Figure 1. Que peut on en tirer ?

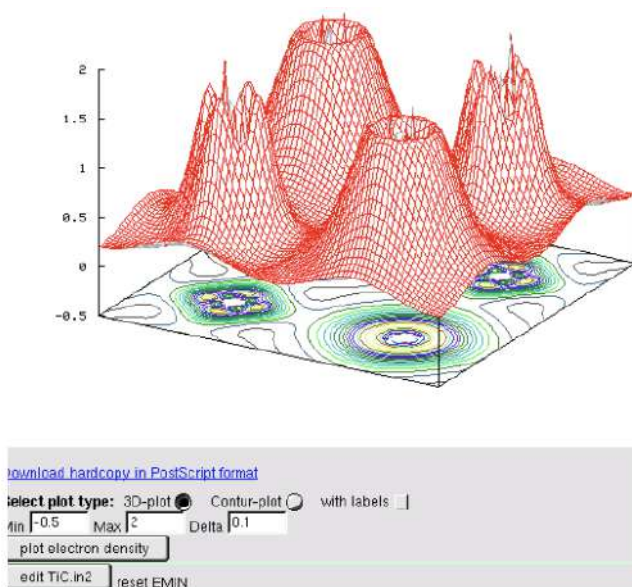


FIGURE 1 – Densité électronique calculée pour un cristal TiC

- en intégrant la densité électronique sur tout l'espace, on retrouve le nombre d'électrons du système N
- les singularités correspondent aux positions des atomes
- La densité électronique tend vers 0 quand on fait tendre r vers l'infini
- La dérivée de ρ en fonction de r correspond au numéro atomique.

A partir de cela, on peut remonter à l'hamiltonien et à l'énergie. Une densité électronique correspond à une molécule (preuve de Wilson).

4.2.1 Décomposition de l'énergie

L'énergie électronique correspond à une somme d'énergie provenant de différents facteurs :

$$E_{el} = E_T + E_V + E_J + E_K + E_C \quad (26)$$

Avec comme terme :

- E_T l'énergie cinétique
- E_V l'énergie potentielle

Les trois autres termes correspondent à la répulsion électronique :

- E_J : répulsion coulombienne classique (très bien approchée par la fonction d'onde de Hartree).
- E_K : énergie d'échange calculée parfaitement par la méthode Hartree-Fock (la DFT donne de moins bons résultats sur ce paramètre).
- E_C qui est l'énergie de corrélation. Correspond à la répulsion instantanée entre électrons.

C'est ce dernier terme qui explique pourquoi la DFT donne de si bons résultats. 99% de l'énergie est équivalent à l'énergie donnée par HF.

4.2.2 Le théorème de Kohn-Sham

C'est le second théorème central de la DFT, il donne une méthode pour trouver la fonctionnelle en imaginant un système fictif (constitué de particules n'interagissant pas entre elles) comme intermédiaire de calcul avant de faire les corrections avec le terme d'échange-corrélation.

4.3 Le Zoo des fonctionnelles

Comme vous l'avez compris, la détermination des fonctionnelles et leur utilisation est un point central en DFT. Il en existe des dizaines, chacune avec ses spécificités. Selon l'usage que l'on en fait, il est intéressant d'en comparer plusieurs car elles seront plus ou moins performantes et adaptées. Il n'est pas dans l'objectif de cette fiche de détailler toutes les fonctionnelles. La Figure 2 présente l'échelle de Jacob pour les catégories de fonctionnelles. Plus on monte

vers le haut de l'échelle plus la fonctionnelle est considérée comme "efficace" et juste. Encore une fois, tout cela dépend de l'usage qu'on en fait.

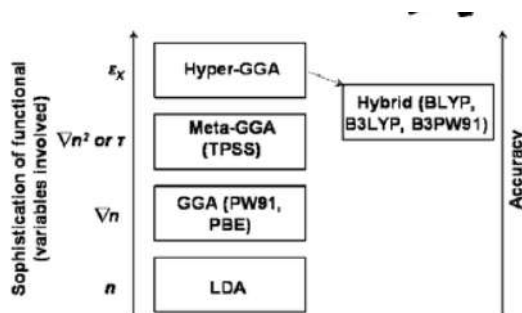


FIGURE 2 – Echelle de Jacob pour les catégories de fonctionnelle

Un point qui me semble néanmoins intéressant d'aborder est l'existence des fonctionnelles hybrides. En effet, ce sont des fonctionnelles mélangeant à la fois DFT et méthode HF (qui calcule très précisément les intégrales d'échange). Ces méthodes bien que très précises ont néanmoins un coût calculatoire important.

4.4 Avantages et inconvénients

La DFT présente de nombreuses caractéristiques intéressantes : les états fondamentaux sont modélisés avec une grande précision. Les grandeurs thermodynamiques et autres sont en général bien traitées. Les paramètres spectroscopiques sont également bien simulés. Les paramètres géométriques sont également très bien reproduits. Les effets de solvants peuvent être pris en compte.

Les limites de cette méthode sont tout d'abord des coûts de calculs pouvant être très importants. Il y a également des problèmes liés à la surdélocalisation et à la dispersion (non traités ici mais juste : tout n'est pas parfait). Les états excités peuvent être traités en faisant de la TD-DFT (time dependant - DFT).

C'est pour tout ces éléments : modularité, précision, diversité d'utilisation que cette méthode s'est imposée comme une méthode de choix en chimie computationnelle. De nombreux logiciels sont utilisés néanmoins ABINIT et GAUSSIAN en sont deux importants.

5 Dynamique moléculaire

Cette méthode est une méthode beaucoup utilisée en recherche, très utile dans l'étude des protéines ou même des minéraux. C'est probablement la technique qui nous sera le moins utile dans le cadre de l'agrégation mais elle reste néanmoins intéressante à mentionner.

La dynamique moléculaire est différente conceptuellement des autres méthodes présentées qui sont fondamentalement statiques. C'est également une approche plus simple car dans la majorité des cas, on a une approche "classique" des particules.

Le principe est le suivant : dans une boîte fictive on introduit un nombre connu de molécules dont la position et la vitesse est donnée. Des contraintes sont appliquées sur la boîte. L'utilisateur décrit les interactions entre les molécules en utilisant des potentiels/forces (force coulombienne comprise). Les lois de Newton sont alors résolues à chaque instant et pour chaque molécules ce qui permet d'avoir les positions et vitesses des molécules. On obtient donc un suivi temporel du système et on peut suivre les propriétés physique de celui-ci au cours du temps. La réactivité est plus difficile à aborder avec cette méthode. Il est possible d'introduire un traitement quantique des interactions (on parle de MD "ab initio") et également d'intégrer de la DFT. Les coûts de calculs deviennent alors très importants (typiquement plusieurs jours coucou Adri).

Les avantages de cette méthode sont : qu'il est possible d'intégrer facilement les effets de pression et de température, de remonter à des propriétés physiques. C'est également des calculs demandant "généralement" peu de ressources informatiques et pouvant être réalisé "relativement rapidement" par rapport à de la DFT (tout dépend

du système). C'est une méthode plus physique que réellement chimique. (source Putnis : Introduction to material sciences, Wiki)

De nombreux codes proposent des algorithmes de MD, néanmoins certains comme CP2K, LAMMPS, GULP, GRO-MACS sont particulièrement utilisés. Cette méthode est très dépendante des potentiels utilisés et peut être très modulable.

6 Conclusion

CQFR

Pour la **méthode de Huckel** : méthode de base qui est présentable dès la L2. Possible de la faire à la main. Donne de bons résultats qualitatifs pour certaines classes de molécules. Vite limitée mais adapté pour les élèves. Utilisé par Hulis.

Pour la **méthode Hartree-Fock** : ressemble sur le principe à Huckel mais rajoute la corrélation électronique. Traitement quantique plus compliqué. Donne de meilleurs résultats mais également limité. Utilisé par Orbimol.

Pour la **DFT** : utilise non pas une fonction d'onde mais la densité électronique comme outil de base à partir duquel on remonte à toutes les propriétés. Bon niveau de précision. S'appuie sur les fonctionnelles qui sont modulables selon les utilisations. Traitement mathématique plus complexe. Très utilisée de nos jours.