
CHAPITRE I.
PRINCIPALES METHODES DE LA CHIMIE
QUANTIQUE

1. Historique :

Les fondements de la Chimie Quantique sont apparus et se sont beaucoup développés dans les années 1920 grâce à des scientifiques comme Bohr, Schrödinger, Born, Oppenheimer, Hartree ou encore Slater. En 1930, Hartree et Fock développèrent la méthode du champ autocohérent qui permit d'effectuer les premiers calculs ab initio sur des systèmes diatomiques. Il fallut attendre les années 1950 pour que l'ordinateur fasse son apparition. En 1964, Hohenberg et Kohn ont défini un théorème, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). En 1970, Pople créa Gaussian qui est aujourd'hui le logiciel de modélisation de très loin le plus utilisé. Les méthodes semi-empiriques et l'utilisation des bases de fonction gaussiennes se sont particulièrement développées dans les années 1970 et 1980. Avec la forte augmentation de la puissance de calcul, la modélisation s'est invitée dans nos ordinateurs à partir des années 1990. En 1993 apparaît la méthode B3LYP, méthode hybride qui permet d'effectuer des calculs DFT. En 1998, le prix Nobel de chimie a été décerné à John. A. Pople et Walter Kohn pour leurs travaux dans le domaine de la chimie informatique et la modélisation moléculaire (chimie quantique) [1,2].

2. Introduction :

Le Développement important des moyens informatiques (mémoire plus importante, calcul scientifique, infographie, ...) au cours de ces dernières années a permis à la chimie de s'enrichir d'outils informatiques spécialement dédiés à la représentation des molécules. Ainsi un nouvel outil est apparu permettant à tout chimiste de mieux appréhender les problèmes liés au domaine moléculaire "*la Modélisation Moléculaire*".

La modélisation moléculaire implique l'utilisation de méthodes de calculs théoriques (mécanique moléculaire, dynamique moléculaire, mécanique quantique ab-initio ou semi-empirique, ...) permettant de déterminer la représentation graphique de la géométrie et d'évaluer les propriétés physico-chimiques de la molécule étudiée. La modélisation moléculaire permet d'interpréter des phénomènes physico-chimiques, de suggérer des nouvelles expériences et d'analyser ainsi des résultats d'une façon plus critique que les expériences classiquement utilisées, elle est donc complémentaire à l'expérience.

Objectifs de la modélisation moléculaire :

Nous citons dans ces lignes les principaux objectifs de la chimie théorique [3],

- Visualisation et dessin des molécules à partir de données structurales.
- Utilisation de banques de données pour identifier les systèmes moléculaire ;
Obtention d'informations sur les mouvements dynamiques des molécules et sur leurs énergies.
- Déterminer les propriétés moléculaires et les distances interatomiques.
- Reproduction et prédiction qualitative des propriétés des molécules et des macromolécules.
- Corrélation entre des propriétés moléculaires et une structure moléculaire donnée
- Évaluation de la validité d'une structure moléculaire.

La plupart des méthodes de calculs quantiques utilisent l'approximation de Born-Oppenheimer (BO).

Approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de Born-Oppenheimer [4] est utilisée pour simplifier le problème moléculaire en séparant les mouvements électroniques et nucléaires. Cette approximation est basée sur le fait que les électrons, beaucoup moins lourds que les noyaux, peuvent s'adapter quasi instantanément aux déplacements nucléaires. Ainsi, la distribution électronique au sein d'une molécule dépend surtout de la position des noyaux et non pas de leurs vitesses.

3. Méthodes de calculs :

Les méthodes dérivant de la mécanique quantique sont nombreuses et chacune présente avantages et inconvénients. Choisir la plus exacte n'est pas nécessairement une garantie de succès : il convient d'identifier celle qui se prêtera le mieux aux études envisagées.

3.1. Méthodes semi empiriques :

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 rapidement d'environ N^4 , où N est le nombre de fonctions de base des orbitales atomiques. Certaines de ces intégrales sont faciles à calculer, tel que les intégrales mono-électroniques, tandis que d'autres sont beaucoup plus difficiles, en particulier les intégrales bi-électroniques à trois et quatre 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 encore de les approximer d'une manière efficace, c'est la principale motivation des méthodes semi-empiriques.

Plusieurs méthodes semi-empiriques ont été développées telles que CNDO, MNDO, NDDO, ...etc. Les méthodes les plus connues sont la méthode AM1 "*Austin Model 1*" [6] et la méthode PM3 "*Parametrization Model 3*" [7] qui offrent des avantages réellement significatifs concernant la rapidité du calcul et une plus grande flexibilité dans la dimension du système à étudier.

3.2. Méthodes *ab initio* :

Le but ultime en chimie quantique est de pouvoir résoudre l'équation de Schrödinger, ce qui revient à chercher les énergies. Les méthodes *ab-initio* sont des méthodes non empiriques, il n'y'a pas d'approximation à faire sauf celle de Born Oppenheimer et l'approximation OM-CLOA [8]. Dans les méthodes *ab-initio*, toutes les particules (noyaux et électrons) sont traitées explicitement.

Cette méthode permet d'obtenir des résultats fiables et précis pour des molécules de petite taille. Cependant il est également possible d'obtenir de bons résultats à partir de méthodes quantiques moins exigeantes en moyens informatiques : les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont atteint un niveau de fiabilité compétitif avec des méthodes *ab initio* incluant la corrélation électronique, tout en permettant de réduire considérablement la charge de calculs.

3.3. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :

Les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) reposent sur le théorème d'Hohenberg-Kohn [9] décrit en 1964. Ce théorème stipule que toutes les propriétés électroniques d'une molécule peuvent être déterminées à partir de sa densité électronique. Un an plus tard, en introduisant des orbitales dans l'expression de la fonctionnelle d'énergie, Kohn et Sham [10] ont développé l'algorithme auto-cohérent (SCF) de la résolution de l'équation de Schrödinger.

Cette autre méthode, plus récente, repose justement sur une approximation plus abrupte : remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique. Le théorème de Hohenberg-Kohn [Hohenberg] donne une légitimité théorique à cette méthode en démontrant l'existence d'un lien entre la densité électronique et l'énergie totale, dans l'état fondamental du système.

De même, il convient en DFT comme dans les méthodes de type Hartree-Fock de faire préalablement un choix judicieux de base d'états. L'allègement calculatoire apporté par la DFT fut la cause de son succès depuis les années 1970 en physique du solide ou les systèmes étudiés comportent souvent un nombre d'atomes interdisant le recours aux méthodes *ab initio* précédemment citées. Par contre, en chimie quantique, il fallut attendre les années 1990 [Becke] [Lee4] pour que des approximations plus raffinées rendent la DFT suffisamment précise face aux méthodes *ab initio*.

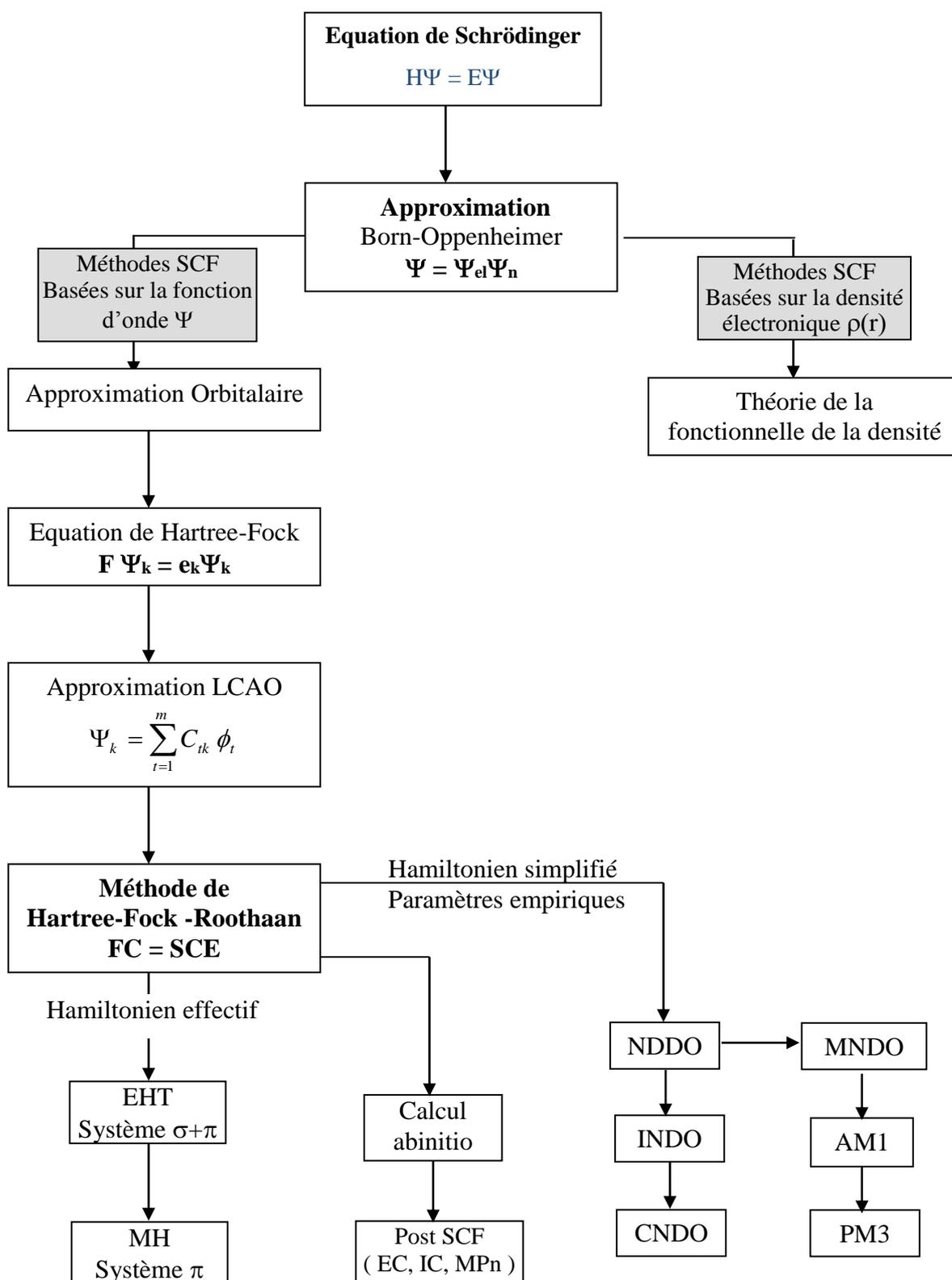


Figure 1 : Organigramme des méthodes utilisées en chimie quantique.

4. Les applications de la DFT en chimie organométallique :

Le programme Gaussian, NWChem (Peralta et Scuseria en 2004) [11] que nous avons utilisé dans ce mémoire offre maintenant la possibilité d'effectuer des calculs permettant d'obtenir des résultats comparables aux données expérimentales avec un coût en temps de calcul nettement moindre. C'est avec la méthode DFT qui permet une description satisfaisante et cohérente des systèmes moléculaires et de leurs observables physiques associées [12], comme le montrent quelques exemples ci-dessous.

4.1. Structures moléculaires :

Les résultats obtenus en DFT sont souvent de meilleure qualité que ceux obtenus dans le cadre HF. Comparées à l'expérience, les longueurs de liaisons prédites par des fonctionnelles locales sont systématiquement trop courtes. Typiquement, l'écart à l'expérience n'excède plus les 0,02 Å, et les erreurs maximales sur les angles de liaison et de torsion sont respectivement d'environ 1° et 3° [13].

4.2. Energies totales :

L'énergie totale calculée diffère entre 3 et 5 kcal/mol de la valeur attendue par l'expérience. Cette corrélation entre calculs et expérience pourrait être encore améliorée en diminuant la contribution d'échange exact qui est présent au sein de la fonctionnelle B3LYP [14].

Il est à noter que les calculs DFT sont toujours équivalents à des calculs réalisés dans le vide. Ainsi, si l'on souhaite modéliser l'interaction du système étudié avec son environnement, relatif à la protéine ou au solvant par exemple [15], les calculs couplant mécanique quantique et mécanique moléculaire (QM/MM) ou encore le modèle COSMO[16] implémenté au sein du programme Gaussian sont parmi les plus adaptés pour ce type de démarche.

5. Logiciels utilisés :

5.1. ChemBio3D :

Il peut être utilisé pour la création, la manipulation et l'analyse des structures moléculaires en trois dimensions, qui peuvent être créées ou importées par le programme ChemDraw.

On peut dire que ce logiciel est un outil indispensable dans le domaine de la chimie, la médecine, la biologie, ...etc [17].

5.2. Gaussian :

Gaussian est un programme utilisé par les chimistes, ingénieurs chimistes, biochimistes, physiciens et autres pour la recherche dans des domaines établis et émergents d'intérêt chimique. A partir des lois fondamentales de la mécanique quantique, Gaussian prédit les énergies, structures moléculaires et les fréquences de vibration des systèmes moléculaires, ainsi que de nombreuses propriétés moléculaires et électroniques issus de ces types de calcul de base. Il peut être utilisé pour étudier les molécules et les réactions en vertu d'un large éventail de conditions, y compris des espèces stables et des composés qui sont difficiles ou impossibles à observer expérimentalement, comme de courte durée et des structures intermédiaires et de transition. Notons que nous avons utilisé dans ce mémoire la version gratuite 2003[18]. Notons que la dernière version utilisée actuellement par les laboratoires et les centres de recherche est celle de l'année 2009. Le code Gaussian est rapidement devenu un programme de structure électronique très populaire et largement utilisé.

6. Bases et fonctionnelles utilisées :

6.1. La fonctionnelle B3LYP :

La B3LYP représente la fonctionnelle hybride la plus populaire de la chimie Computationnelle. Elle a été introduite par l'équipe de Becke en 1993 [19]. La particularité de cette fonctionnelle est de présenter une combinaison linéaire entre des fonctionnelles

d'échange corrélation GGA et de l'échange Hartree-Fock [20]. L'énergie d'échange calculée par cette méthode est composée de 80% de DFT et de 20% HF.

6.2. Base 6-31G et 6-311G :

La base 6-31G est constituée de deux familles de fonctions, une fonction de base approchée par 6 gaussiennes pour décrire les électrons de cœur et deux fonctions de base approchées respectivement par trois gaussiennes «interne» et une gaussienne «externe» pour décrire les électrons de valence [21].

Concernant la base 6-311G, chaque OA de cœur d'un atome est représentée par une gaussienne unique contractée composée de 6 *primitives* et chaque orbitale de valence par trois gaussiennes «interne» et une gaussienne «externe». Dans la base 6-311G, encore plus étendue, chaque orbitale de valence est représentée par cinq gaussiennes, réparties en trois groupes [22].

Références :

- [1] G. Ohanessian, *Applications de la Chimie Quantique en Chimie-Cours*, École Polytechnique, Orsay, **2005**.
- [2] R. Pollet, *Méthodes de la Chimie Quantique*, Cours de Master de Chimie–2^{ème} année, Université Paris-Sud 11 et ENS Cachan, **2006**.
- [3] S. K. Niazi, *Preformulation Handbook of Chemical*, Pharmaceutical Scientist Inc., USA, **2007**.
- [4] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.*, 84, 457, **1927**.
- [5] J. L. Rivail, *Elements de chimie quantique à l'usage des chimistes*, CNRS Editions, Paris, **1999**.
- [6] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 3902-3909, **1985**.
- [7] J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.*, 10, 209–220, **1989**.
- [8] G. Boucekkine, *Méthodes de la chimie quantique*, Techn. Ing., **2007**.
- [9] P. Hohenberg, W. Kohn, *Physical Review B*, 136, 864-871, **1964**.
- [10] W. Kohn, J. L. Sham, *Physical Review A*, 140, 1133-1138, **1965**.
- [11] J. E. Peralta, G. E. Scuseria, *J. Chem Phys.*, 120, 5875, **2004**.
- [12] T. Ziegler, *Chem. Rev.*, 91, 651, **1991**; T. Ziegler, *Can. J. Chem.*, **1995**, 73, 743.
- [13] L. Fan, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.*, 94, 6057, **1991**; J. E. McGrady, T. Lovell, R. Stranger, M. G. Humphrey, *Organometallics*, 4004, **1997**.
- [14] P. E. M. Siegbahn, *J. Biol. Inorg. Chem.*, 11, 695, **2006**.
- [15] L. Noodleman and W.-G. Han, *J. Biol. Inorg. Chem.*, 11, 674, **2006**.
- [16] A. Klamt and G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.*, 2, 799, **1993**.
- [17] Chem Office 8.0, CambridgeSoft.Com, Cambridge, MA, U.S.A., **2008**.
- [18] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B.

Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 03, revision E.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, **2004**, <http://www.gaussian.com>

[19] A. D. Becke, *the journal of Chemical Physics*, 98, 1372-1377, **1993**.

[20] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc., 24, 89, **1928**; V. Fock, Z. Physik, 61, 126, **1930**.

[21] W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton, J. A. Pople, *Gaussian 70 Quantum Chemistry Program Exchange*, Program N° 237, **1970**.

[22] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 37, 785, **1988**.