

Introduction à la Mécanique Quantique

Objectif:

Apprendre à utiliser des logiciels pour rechercher, visualiser, calculer et analyser des structures moléculaires et de la réactivité chimique.

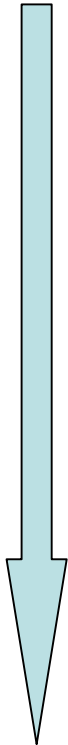
Logiciel utilisé :

SPARTAN:

Calculs de Mécanique Quantique.

De la Mécanique Quantique Générale à la Mécanique Quantique Appliquée

$$H\psi = E\psi$$



$$\sum_n (F_{mn} - \epsilon_i S_{mn}) c_{in} = 0$$

Equation de Schrödinger.

Equation différentielle.

**Solution explicite uniquement
pour les systèmes à un électron.**

**Approximation
de Born-Oppenheimer**

**Méthode de Hartree-Fock
(Champ Auto-Cohérent)**

Approximation OM CLOA

Equations de Roothaan

**Système des équations algébriques
non-linéaires. Résolu de façon itérative.**

Analogies entre équations de Schrödinger et de Roothaan.

**Mécanique Quantique
Générale**

**Mécanique Quantique
Appliquée
(Chimie Quantique)**

H
Opérateur de Hamilton



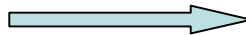
$F_{mm}(c_{in})$ Matrice de Fock

ψ
Fonction d'onde



$\{f_i\}$ Orbitales Moléculaires

E
Energie totale



$\{e_i\}$ Energie des OMs

Méthode OM - CLAO

Les Orbitales Moléculaires sont délocalisées sur la molécule. Elles ne peuvent pas toujours être reliées à un certain type de liaison chimique ou à des doublets libres.

$$f_i = \sum_{m=1}^N c_{im} c_m$$

Fonctions de Base:

(i) orbitales de Slater

$$\chi = N \cdot r^{n-1} \exp(-zr) \cdot Y_{lm}(Q, j)$$

(ii) orbitales gaussiennes

$$c = N \cdot x^k y^l z^m \exp(-ar^2) \cdot Y_{lm}(Q, j)$$

Méthode de Hartree-Fock-Roothan (Champ Auto-Cohérent)

$$\sum_n (F_{mn} - e_i S_{mn}) c_{in} = 0$$

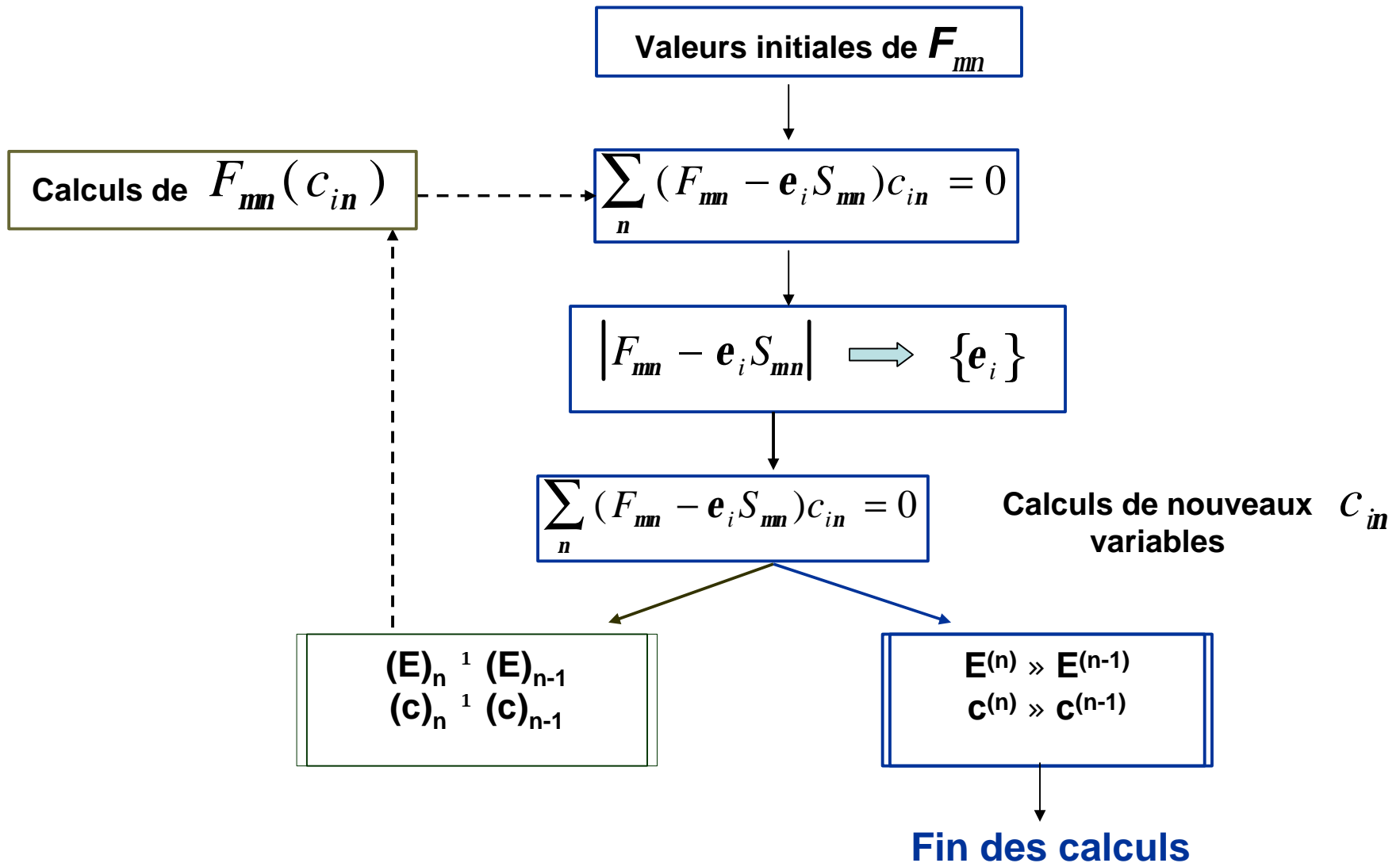


Pb.: $F_{mn}(c_{in})$

Les éléments de la matrice de Fock sont des fonctions des variables C_{iv} .

C'est pourquoi la solution des équations de Roothan nécessite une procédure itérative pour laquelle il faut définir les coefficients C_{iv} de départ.

Méthode de Hartree-Fock-Roothan (Champ Auto-Cohérent)



Méthodes Ab Initio

Les méthodes « *Ab Initio* » correspondent à des solutions des équations de Hartree-Fock-Roothan sans aucune approximation supplémentaires.

Aucun paramètre empirique n'est utilisé.

$$\sum_n (F_{nn} - \epsilon_i S_{nn}) c_{in} = 0$$

$$\mathbf{f}_i = \sum_{m=1}^N c_{im} \mathbf{c}_m \longleftrightarrow \{\mathbf{e}_i\}$$

$\{\mathbf{c}_m\}$ - fonctions de la base.

Hiérarchie des fonctions de Bases

En théorie cette série est infinie mais en pratique elle a un nombre fini de termes. Plus ce nombre est grand, plus le résultat sera précis.

$$f_i = \sum_{m=1}^N c_{im} \mathbf{C}_m$$

STO-3 G (« la base minimale »)

3-21 G* - (« double ζ »)

6-31 G*

6-31 G**

6-311 G**

L'énergie totale de la molécule décroît quand la complexité de la base augmente.

Méthodes Ab Initio

Problème « N^4 »

(**N** : nombre d'orbitales atomiques de la base)

Temps relatif pour des calculs *Ab Initio* de $\text{CH}_3\text{-COH}$ *

Base	Temps
STO-3 G	1
3-21 G*	3
6-31 G*	19
6-31 G**	36
6-311 G**	78

* W.J. Hehre » *Practical Strategies for electronic structure calculations* »
Wavefunction, Irvine, California, USA, 1995

Méthodes semi-empiriques

Objectif : développer à partir de méthodes *Ab Initio* des approches plus simples, mais suffisamment précises.

Caractéristiques principales des méthodes semi-empiriques.

1. La base constituée par les OAs de la couche de valence.

Tous AOs = AOs de cœur + AOs de valence

2. Pour réduire le nombre d'intégrales, on utilise l'approximation **NDDO** (Neglect of Diatomic Differential Overlap):

$$C_m C_n dt = 0 \quad \text{si} \quad m \hat{I} A, n \hat{I} B$$

Les fonctions χ_μ et χ_ν ne se recouvrent pas tant qu'elles sont localisées sur des atomes différents.

3. Certaines intégrales sont remplacées par des paramètres empiriques.

Méthodes semi-empiriques: Réduction significative du temps de calcul.

Exemple:

Le nombre des intégrales pour le propane C_3H_8 :

38226 (ab initio, STO-3G).

741 (NDDO)

Méthodes semi-empiriques disponibles dans SPARTAN.

MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap)

MNDO/d (avec orbitales *d* pour les Halogenes, Si, ...)

AM1 (Austin Model 1)

PM3 (Parametric Method 3)

PM3 (tm) - pour les calculs de complexes de métaux de transitions

Performance des méthodes quantiques: Calcul de paramètres géométriques de molécules organiques

Erreur moyenne dans le calcul de longueurs de liaisons (Å)

<i>Ab Initio</i>		
STO-3G	3-21 G*	6-31 G*
0.029	0.016	0.020

<i>Méthodes Semi-Empiriques</i>		
MNDO	AM1	PM3
0.054	0.050	0.036

Erreur moyenne dans les calculs d'angles de valence (°)

<i>Ab Initio</i>		
STO-3G	3-21 G*	6-31 G*
1.7	1.7	1.4

<i>Méthodes Semi-Empiriques</i>		
MNDO	AM1	PM3
4.3	3.3	3.9

Propriétés calculées par le programme quantique SPARTAN

Paramètres observables:

- la géométrie de molécules;
- la densité électronique,
- le potentiel électrostatique,
- les paramètres énergétiques (chaleurs de réactions, E activation, etc.)
- les paramètres spectraux (IR et UV).

Paramètres non-observables:

- les orbitales moléculaires;
- des charges sur les atomes.

Fonctions des coordonnées spatiales.

Une surface (une courbe) iso-potentielle est un ensemble des points ayant la même valeur de la fonction $f(x,y,z)$.

Les orbitales moléculaires

$$f_i = \sum_{m=1}^N c_{im} c_m$$

La densité électronique

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1} f_i^*(\mathbf{r}) f_i(\mathbf{r})$$

Le **potentiel électrostatique** en un point est égal à l'énergie électrostatique d'une particule de charge +1 qui serait déplacée de l'infini en ce point.

$$V(\mathbf{r}) = V_n(\mathbf{r}) + V_{el}(\mathbf{r})$$

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{i=1} \frac{Z_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} - \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$$

Potentiel électrostatique de H₂O

