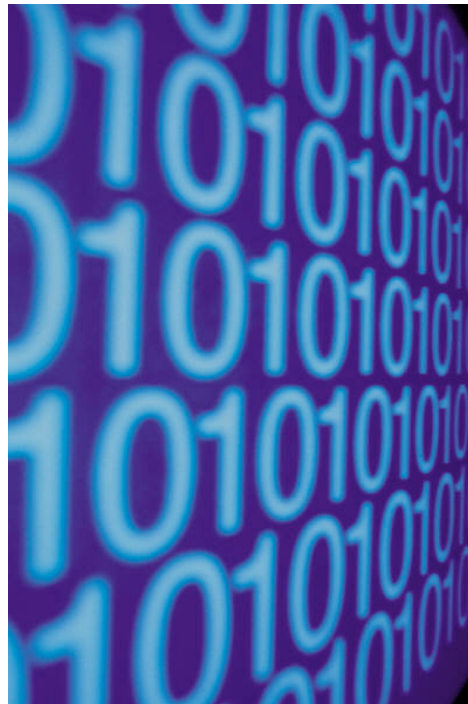


Modélisation d'un processus réactionnel ↗



Degrés de liberté moléculaires

N atomes $\Rightarrow 3N$ coordonnées $\Rightarrow 3N$ degrés de liberté

Degrés de liberté correspondant à des mouvements d'ensemble :

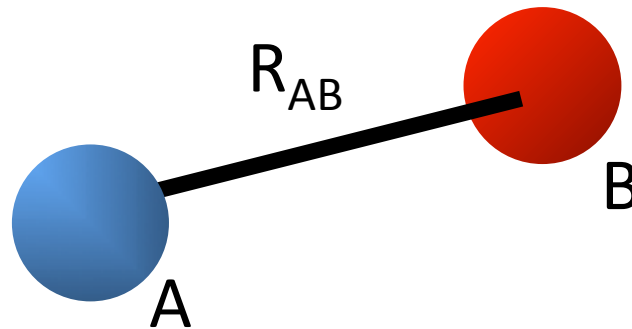
- 3 translations
- 3 rotations (2 pour les molécules linéaires)

6 au total (5 pour les molécules linéaires)

Mouvements de déformation interne : $3N-6$ degrés de liberté
($3N-5$ pour les molécules linéaires)

$\Rightarrow 3N-6$ (5) coordonnées internes

Molécule diatomique



$N = 2 \Rightarrow 6$ degrés de liberté

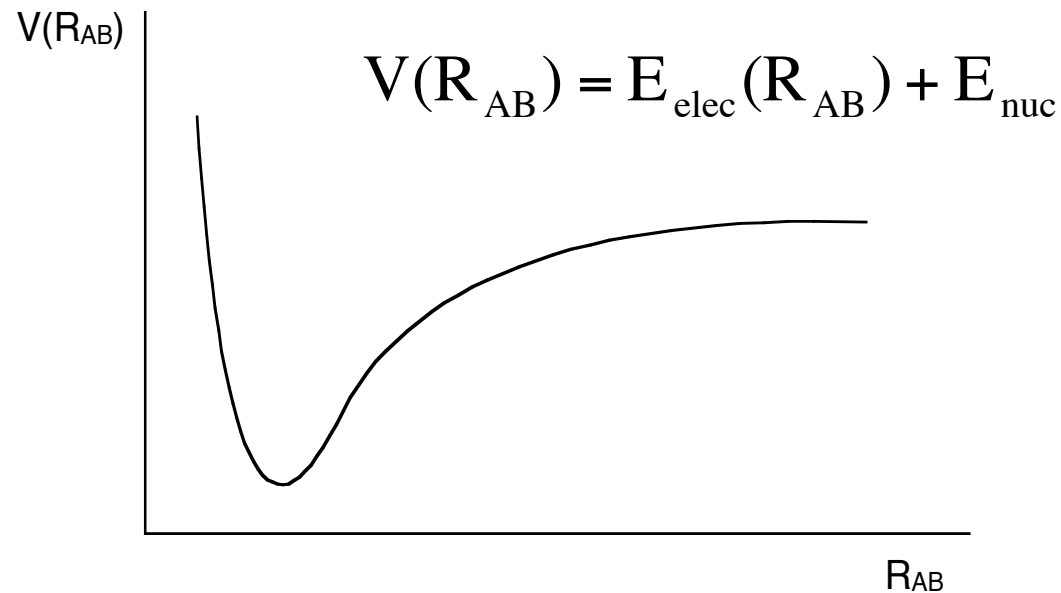
3 translations + 2 rotations = 5 mouvements d'ensemble

$6 - 5 = 1$ coordonnée interne (*distance R_{AB}*)

Molécule diatomique

Courbe d' énergie potentielle

Énergie potentielle moléculaire $V(R_{AB})$:

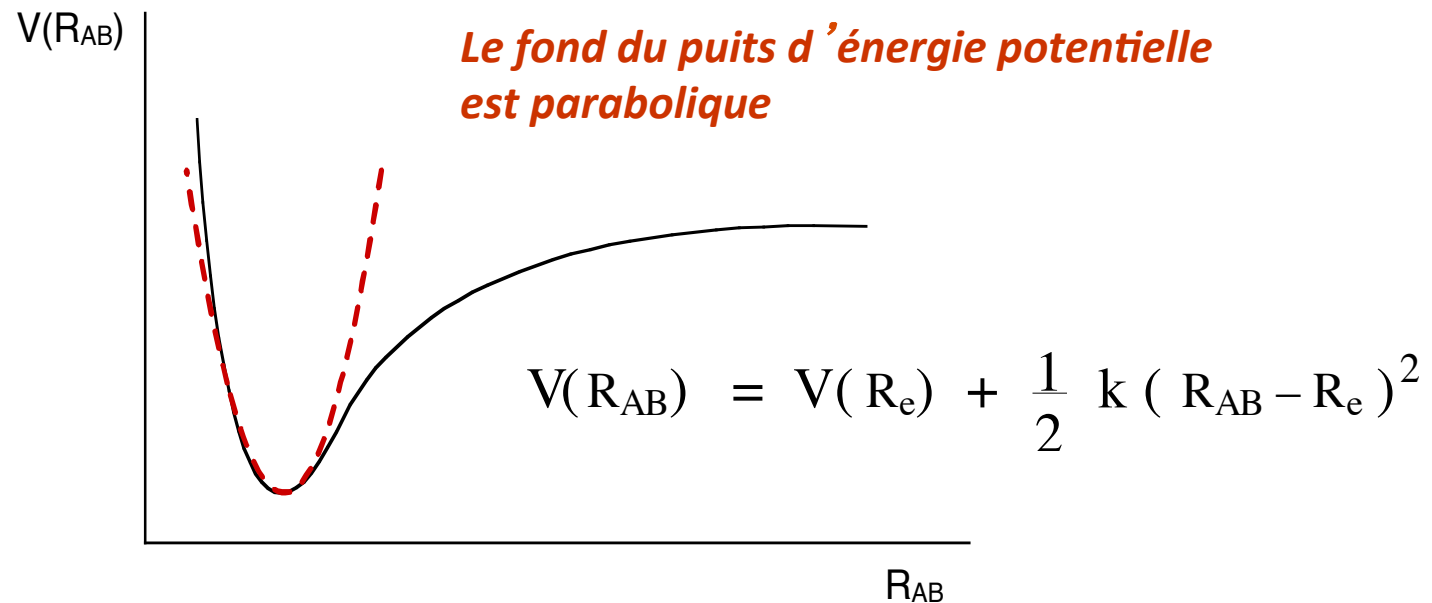


- quand R_{AB} tend vers 0, c'est la répulsion internucléaire qui l'emporte et l'énergie potentielle tend vers l'infini (asymptote verticale)
- quand R_{AB} tends vers l'infini, il n'y a plus d'interaction entre les particules appartenant à des atomes distincts et l'énergie potentielle est égale à la somme des énergies des atomes isolés (asymptote horizontale).

Molécule diatomique

Approximation harmonique

Si $R_{AB} \approx R_e$, on fait l'approximation que :



Cette énergie potentielle est similaire à celle d'un **ressort de raideur ou constante de force k** . L'approximation harmonique revient donc à traiter la molécule comme un système de deux masses reliées par un ressort.

Cette approximation n'est valable que si on se limite aux valeurs de R_{AB} proches de R_e ; on ne décrira correctement que les vibrations de faible amplitude.

Molécule diatomique

Dérivées de l'énergie potentielle

Energie potentielle harmonique :

$$V(R_{AB}) = V(R_e) + \frac{1}{2} k (R_{AB} - R_e)^2$$

Dérivée première de l'énergie par rapport à R_{AB} :

$$\frac{dE}{dR_{AB}} = k(R_{AB} - R_e)$$

$$\frac{dE}{dR_{AB}} = 0 \text{ si } R_{AB} = R_e \quad \text{La dérivée première de l'énergie est nulle à l'équilibre}$$

Dérivée seconde de l'énergie par rapport à R_{AB} :

$$\frac{d^2E}{dR_{AB}^2} = k$$

$$\frac{d^2E}{dR_{AB}^2} > 0 \text{ si } R_{AB} = R_e \quad \text{La dérivée seconde de l'énergie est positive à l'équilibre}$$

Molécule diatomique

Résolution de l'équation de Schrödinger nucléaire

Equation de Schrödinger électronique

$$\hat{H}_{\text{elec}} \Phi_{\text{elec}} = E_{\text{elec}} \Phi_{\text{elec}}$$

Résolution pour une valeur donnée de R_{AB}



Energie électronique $E_{el}(R_{AB})$

$$\hat{H}_{\text{nuc}} = \sum_p -\frac{m_e}{2m_p} \Delta_p + E_{\text{nuc}} + E_{\text{elec}}(R_{AB})$$

Résolution



Niveaux d'énergie vibrationnels

Molécule diatomique

Niveaux d'énergie de vibration

La résolution de l'équation de Schrödinger conduit à la **quantification de l'énergie de vibration**. Les niveaux d'énergie de l'oscillateur harmonique sont donnés par la relation :

$$E_v = (v + 1/2) h \nu_e \quad v = 0, 1, 2, 3 \dots = \text{nombre quantique de vibration}$$

ν_e est la **fréquence de vibration harmonique**.

Généralement on travaille en unité de nombre d'onde : le cm^{-1} .

On utilise alors l'expression modifiée :

$$\epsilon_v = \frac{E_v}{hc} = (v + 1/2) \bar{\nu}_e$$

ϵ_v est un nombre d'onde associé au niveau E_v .

$\bar{\nu}_e$ est le nombre d'onde de vibration harmonique. Il est relié à la constante de force k et à la masse réduite μ de la molécule :

$$\bar{\nu}_e = \frac{1}{2 \pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{avec} \quad \frac{d^2E}{dR_{AB}^2} = k$$

Molécule Polyatomique

Equation de Shrödinger électronique :

$$\hat{H}_{\text{elec}} \Phi_{\text{elec}} = E_{\text{elec}} \Phi_{\text{elec}}$$

Résolution pour une valeur donnée des
coordonnées internes $\mathbf{x} = \{\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3 \dots \mathbf{x}_{3N-6}\}$



Energie électronique $E_{\text{el}}(\mathbf{x})$ reportée dans
l'équation de Shrödinger nucléaire

$$\left(\sum_i -\frac{1}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial(\mathbf{x} - \mathbf{x}_e)^2} + \underbrace{E_{\text{Rep. Nuc.}} + E_{\text{elec}}(\mathbf{x})}_{V(\mathbf{x})} \right) \Phi_{\text{nuc}} = E_{\text{nuc}} \Phi_{\text{nuc}}$$

Coordonnées normales de vibration

Equation de Schrödinger nucléaire :

$$\left(\sum_i -\frac{1}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial (x - x_e)^2} + V(\mathbf{x}) \right) \Phi_{\text{nuc}} = E_{\text{nuc}} \Phi_{\text{nuc}}$$

1 Equation à 3N-6 variables

$\{x_1, x_2, x_3 \dots x_{3N-6}\}$

Changement de système de coordonnées



$$Q_i = f(m_i, x_i)$$

Coordonnées normales de vibration

$$\left(\sum_i -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} k_i Q_i^2 \right) \Phi_{\text{nuc}} = E_{\text{nuc}} \Phi_{\text{nuc}}$$

3N-6 équations à 1 variable Q_i

Résolution pour chaque valeur coordonnée Q_i



$$E_v^i = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu_i \quad v = 0, 1, 2, 3 \dots$$

Energie vibrationnelle 'du point zéro'

Energie totale vibrationnelle :

$$E_{\text{vib}}^{\text{tot}} = \sum_{i=1}^{3N-6} E_v^i = \sum_{i=1}^{3N-6} \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu_i \quad v = 0, 1, 2, 3 \dots$$

Etat fondamental vibrationnel : $v = 0$

$$E_{\text{vib}}^{\text{tot}} = \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{1}{2} h\nu_i$$

***ZPVE : Zero Point
Vibrational Energy***

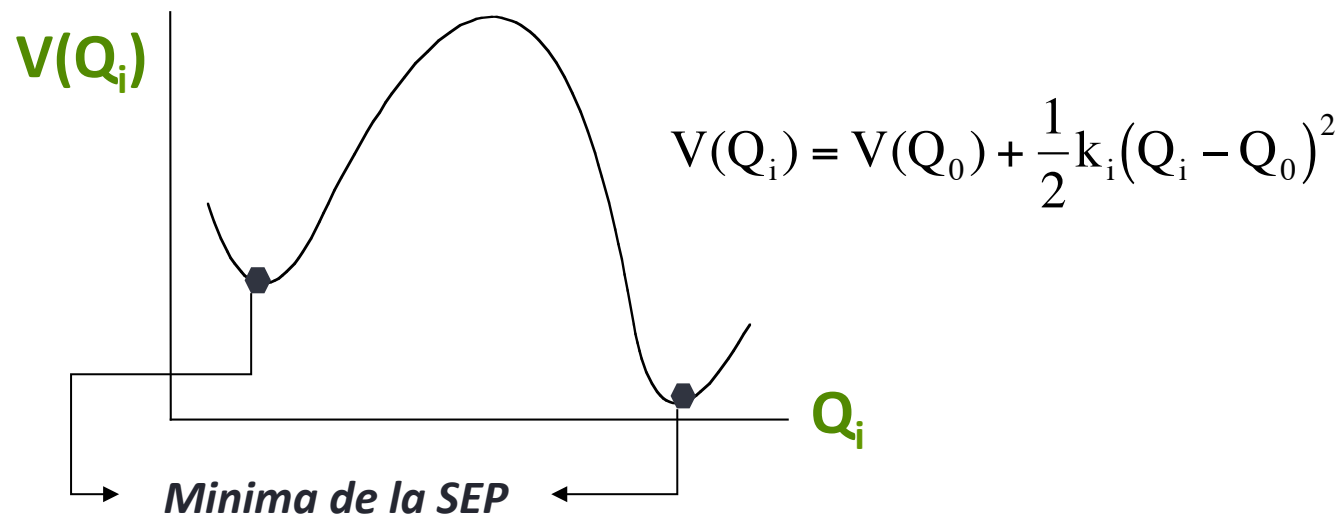
Energie potentielle totale de la molécule corrigée de la ZPVE :

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{elec}} + E_{\text{nuc}} + \text{ZPVE}$$

A utiliser pour évaluer l'énergie relative de différents conformères

Caractérisation des minima d'une SEP

Coupe de la SEP suivant une coordonnée normale de vibration Q_i



Dérivée première de l'énergie par rapport au mode normal de vibration Q_i

$$\frac{dV}{dQ_i} = k_i(Q_i - Q_0) = G_i$$

Vecteur gradient : $\mathbf{G} = \{G_1, G_2, G_3 \dots G_{3N-6}\}$

toutes les composantes de G sont nulles sur les minima de la SEP

Caractérisation des minima d'une SEP

*Dérivée seconde de l'énergie
par rapport aux modes normaux de vibration Q_i et Q_j :*

$$\frac{d^2V}{dQ_i dQ_j} = H_{ij}$$

Hessien : Matrice de dimension $(3N-6) \times (3N-6)$

Éléments H_{ij} = constantes de force harmoniques

Minimum de la SEP : toutes les valeurs propres du Hessien sont positives

Les valeurs propres de la matrice **H** (notées ε_i) sont liées aux fréquences harmoniques de vibration ν_i par la relation :

$$\varepsilon_i = (2\pi\nu_i)^2 = \omega_i^2$$

Donc : toutes les fréquences de vibration sont positives

Caractérisation des minima d'une SEP

Conclusion (à retenir !)

Un minimum de la SEP caractérise
une structure d'équilibre

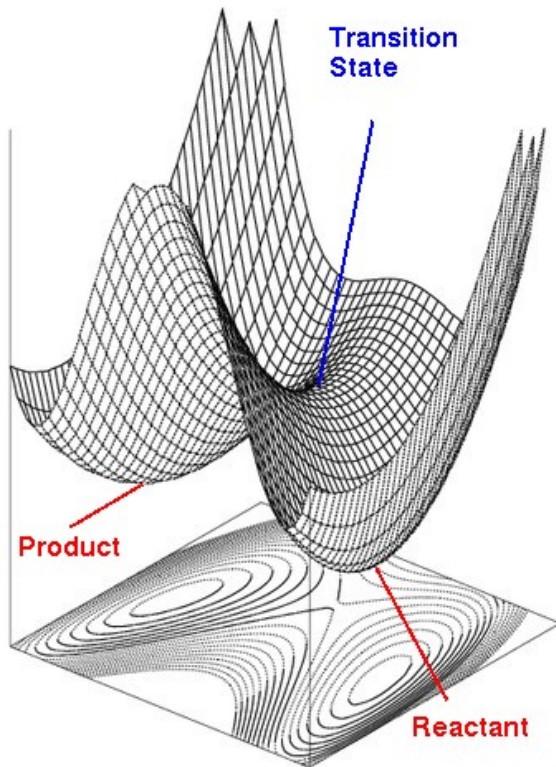
La norme du gradient doit être **nulle**
(ou très proche de zéro)

Toutes les fréquences de vibration doivent être
positives ou nulles

Caractérisation des 'points selles'

Point selle d'ordre 1 :

- maximum le long 'une coordonnée particulière Q_i
- minimum le long des autres coordonnées normales



Gradient :

Toutes les composantes sont nulles

$$\mathbf{G} = \{G_1, G_2, G_3 \dots G_{3N-6}\} = \{0, 0, 0 \dots 0\} \Rightarrow |\mathbf{G}| = 0$$

Hessien :

3N-7 valeurs propres positives, 1 valeur propre négative

$$\varepsilon_i = (2\pi\nu_i)^2 = \omega_i^2$$

Fréquences de vibration :

3N-7 fréquences positives, 1 fréquence imaginaire

Caractérisation des 'points selles'

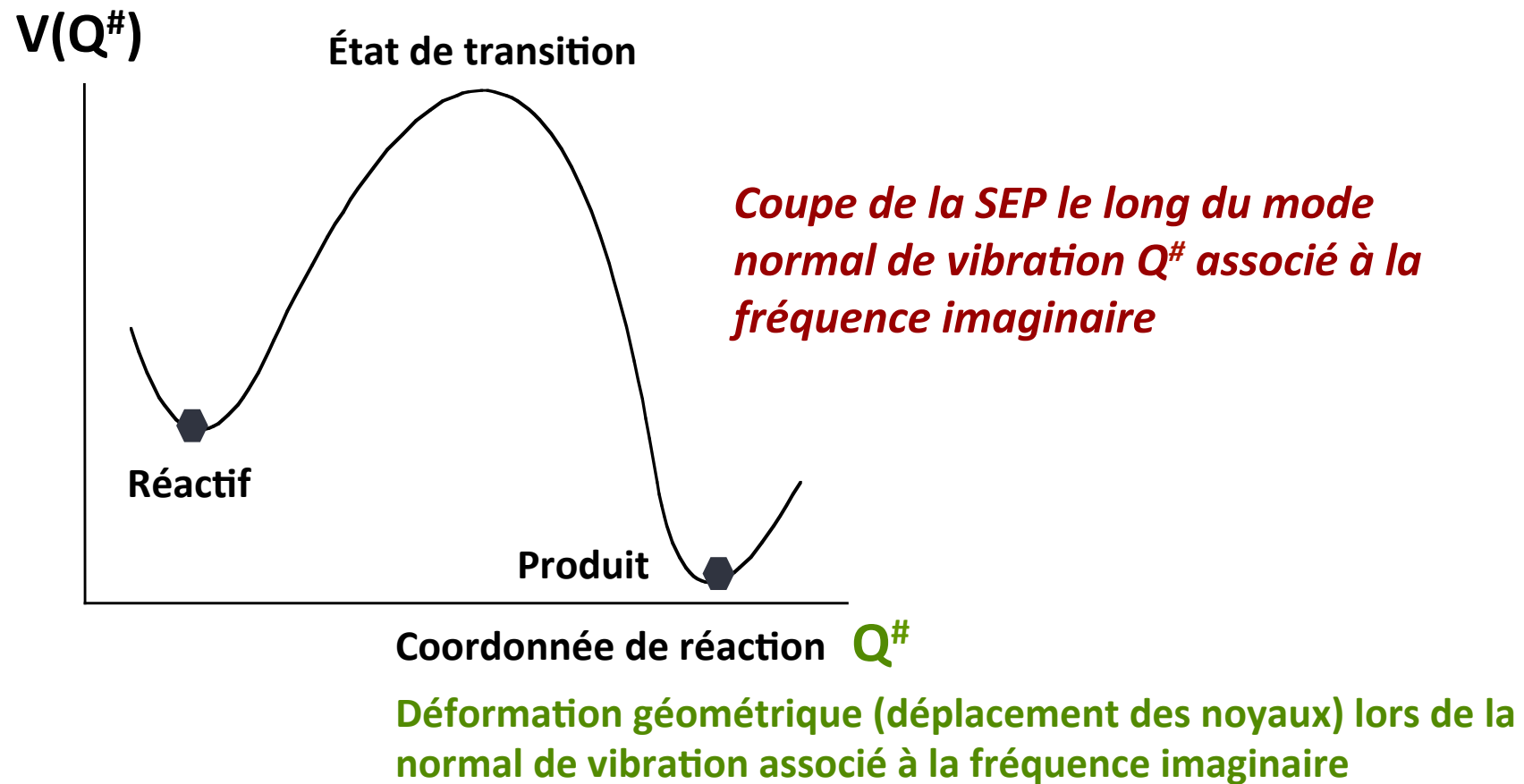
Conclusion (à retenir !)

Un point selle d'ordre 1 de la SEP caractérise
un état de transition

La norme du gradient doit être **nulle**
(ou très proche de zéro)

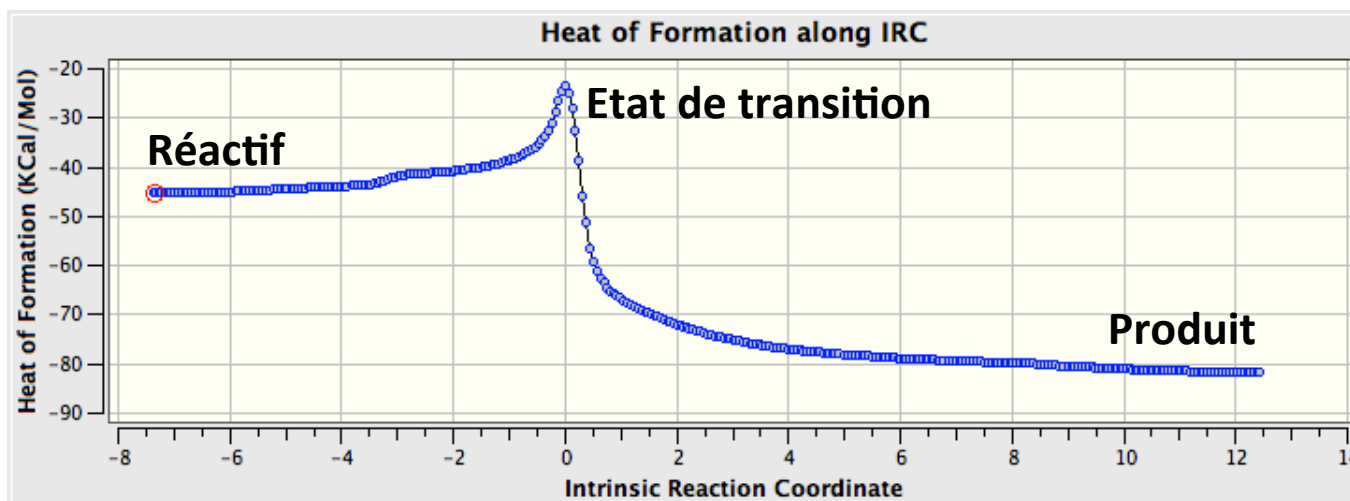
Une fréquence de vibration, et une seule, doit être
imaginaire

Représentation schématique d'un processus réactionnel

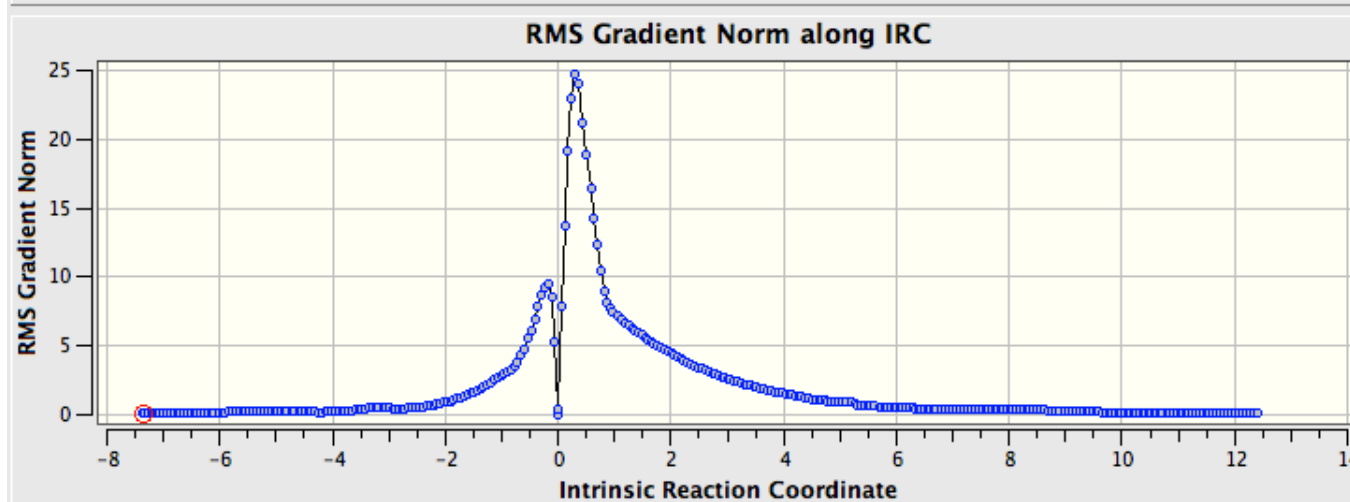




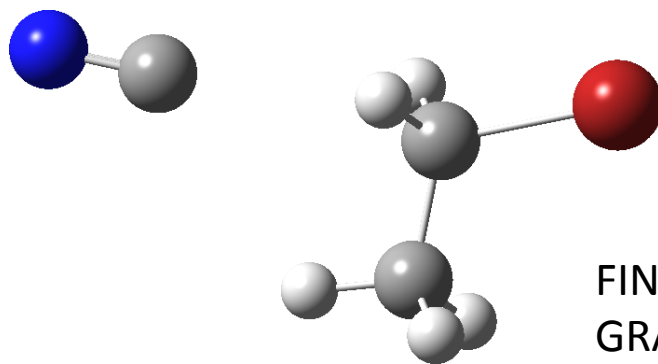
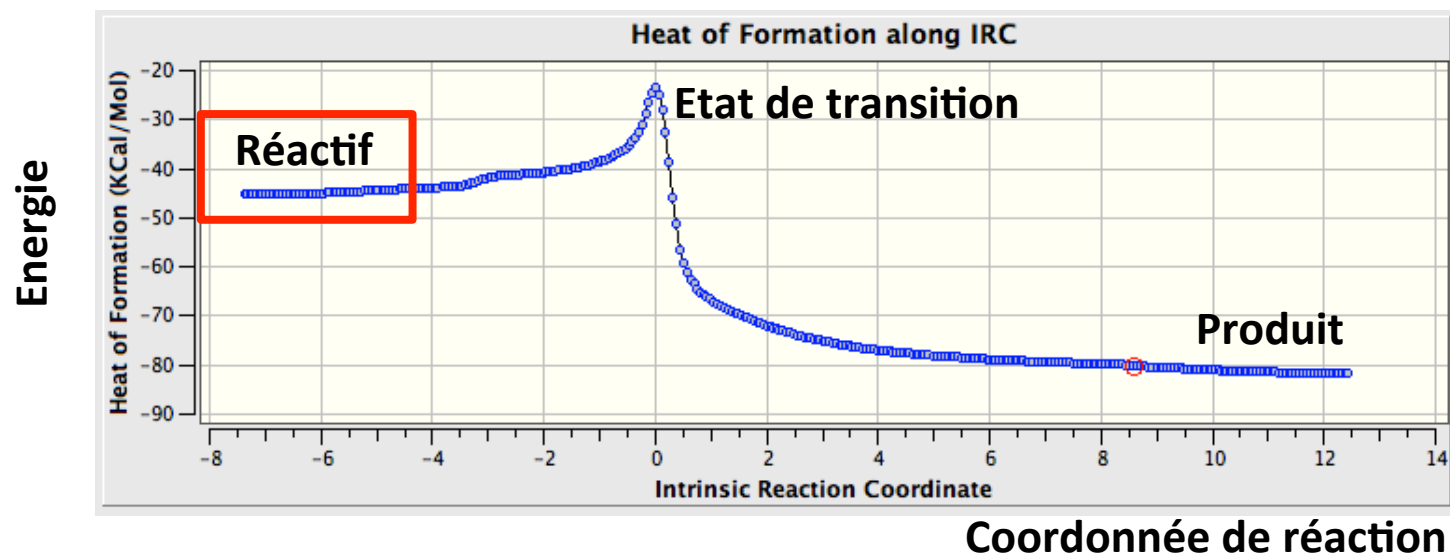
Energie



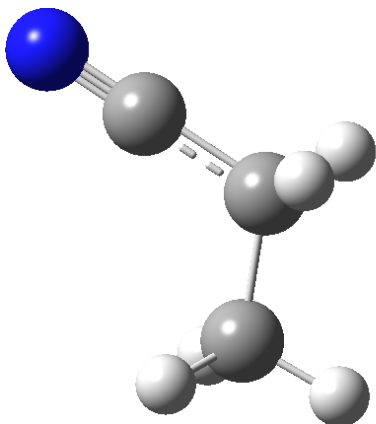
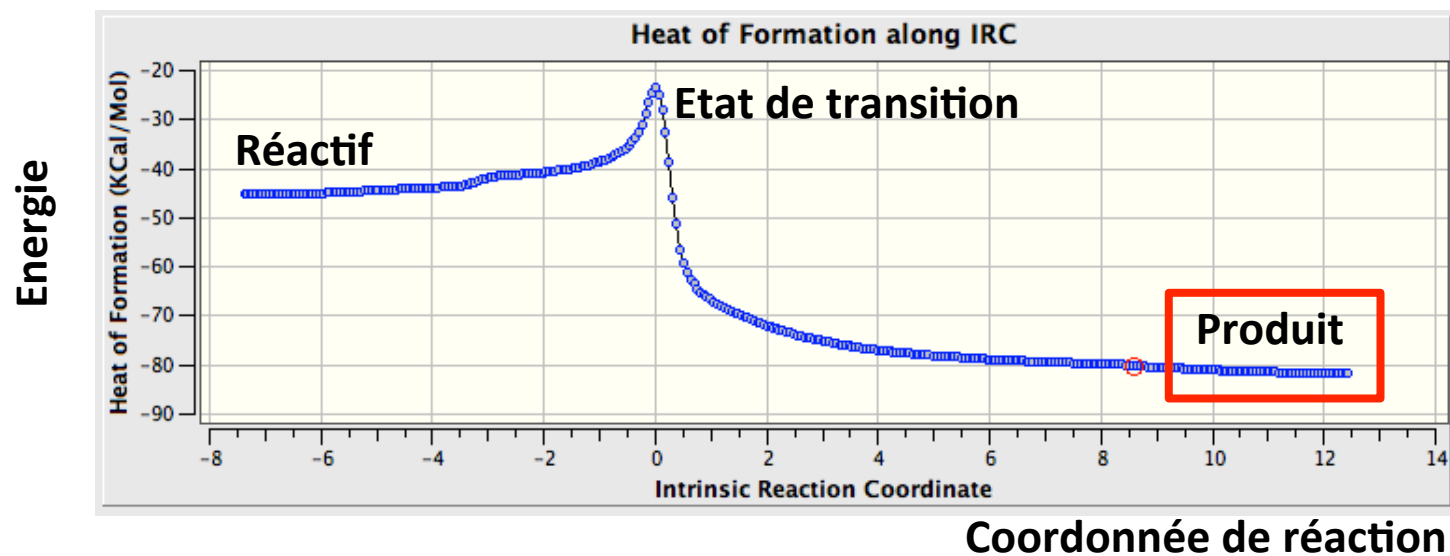
Norme du gradient



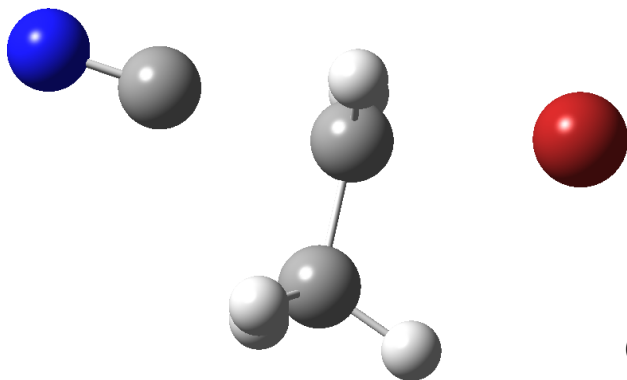
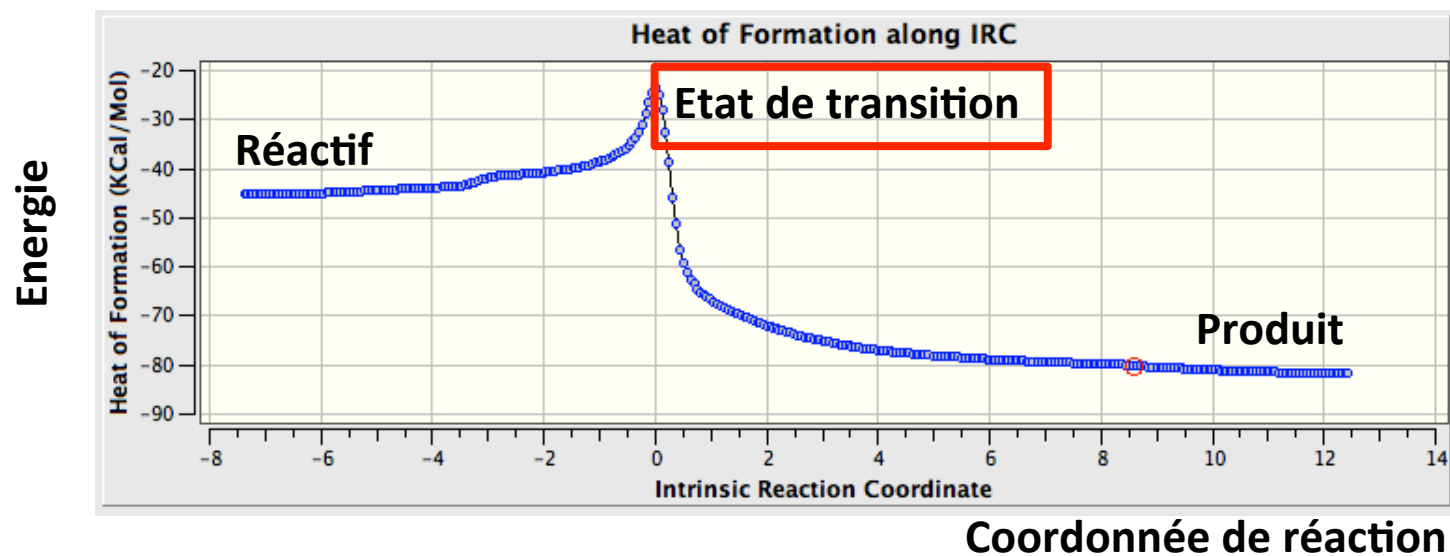
Coordonnée de réaction



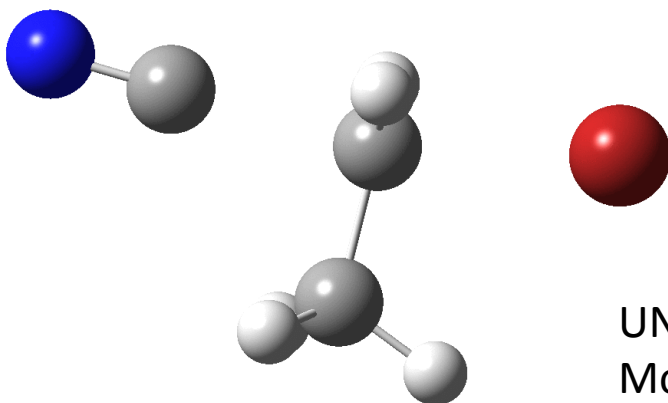
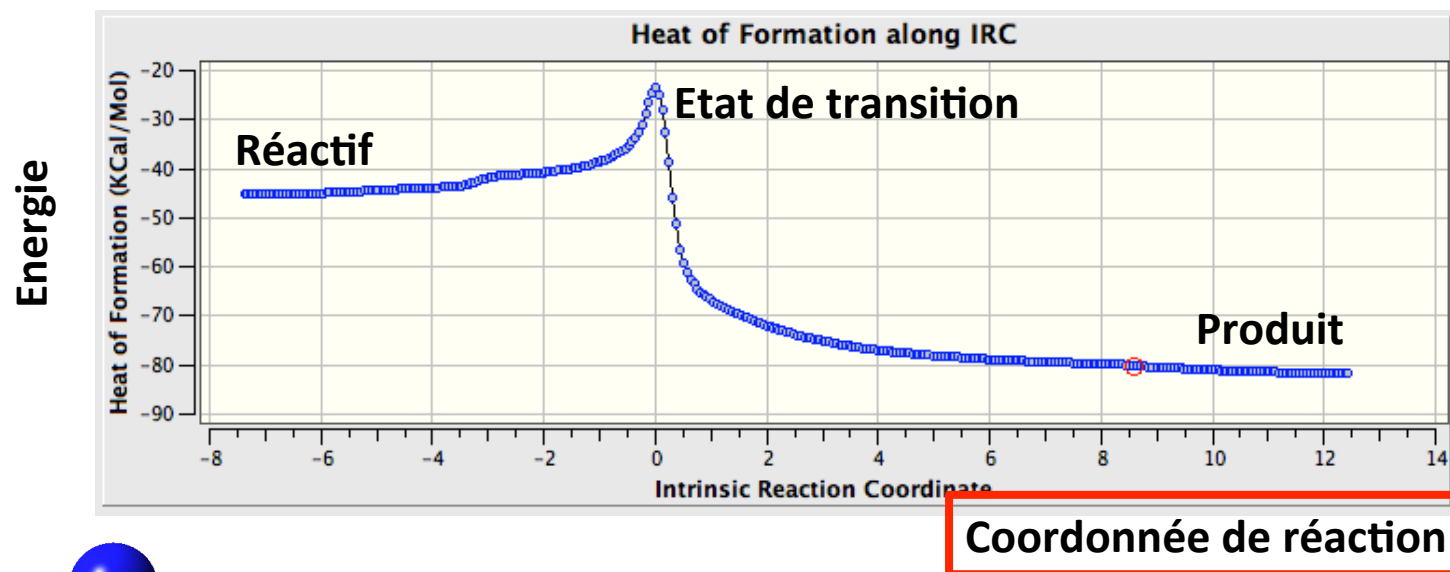
FINAL HEAT OF FORMATION	=	-45.22
GRADIENT NORM	=	0.54
UNSTABLE MODE(S)	=	0



FINAL HEAT OF FORMATION	=	-81.64
GRADIENT NORM	=	0.53
UNSTABLE MODE(S)	=	0



FINAL HEAT OF FORMATION	=	-23.60
GRADIENT NORM	=	0.05
UNSTABLE MODE(S)	=	1



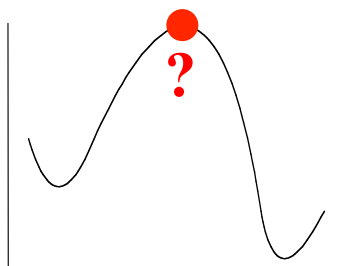
UNSTABLE MODE
Mode normal associé à la fréquence imaginaire

Méthodes numériques

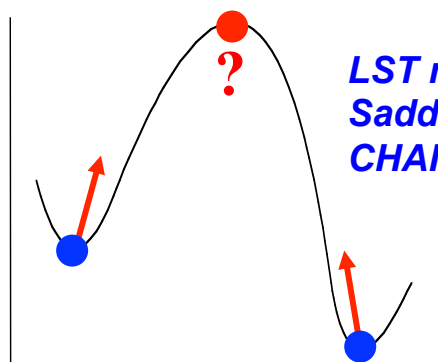
Recherche d'un état de transition

Prospection locale

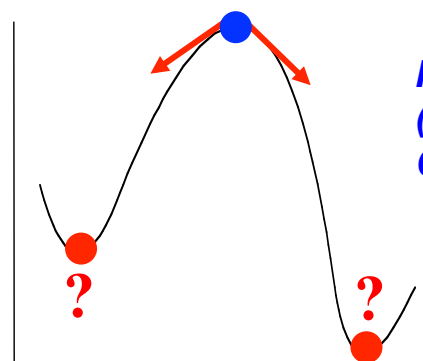
Géométrie initiale
« le plus proche possible de la géométrie réelle »



Méthodes d'interpolation



*LST method,
Saddle algorithm,
CHAIN method*



*IRC
(Intrinsic Reaction
Coordinate)*

Protocole à suivre pour modéliser un chemin réactionnel : $R \rightarrow TS \rightarrow P$

1) Choisir le niveau de calcul

Compromis à faire entre précision et temps de calcul

2) Construire à l'aide d'une interface graphique une géométrie initiale pour les structures d'équilibre R et P

Intelligente la structure...

3) Optimiser la géométrie moléculaire des structures d'équilibre R et P (minima de la SEP)

a) Vérifier la norme du gradient ≈ 0

b) Lancer un calcul de fréquences et vérifier que toutes sont ≥ 0

4) Choisir une stratégie pour localiser l'état de transition

Méthode locale ou interpolation, ou combinaison des 2

5) Pour la géométrie optimisée du TS

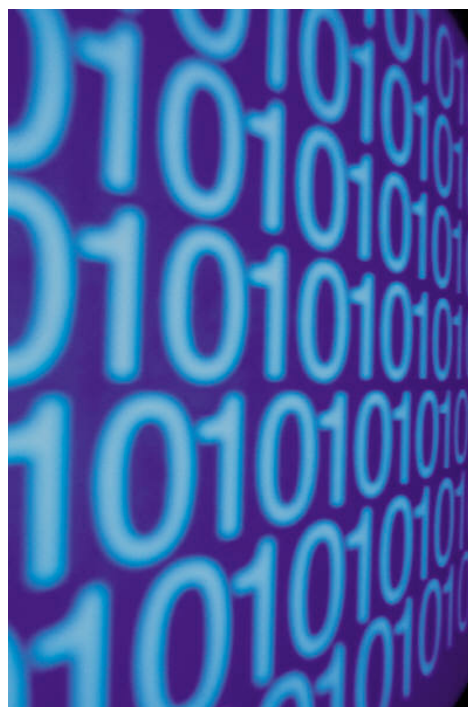
a) Vérifier la norme du gradient ≈ 0

b) Lancer un calcul de fréquences et vérifier que toutes sont ≥ 0 sauf une, imaginaire

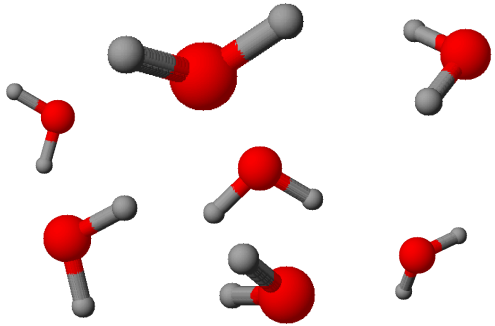
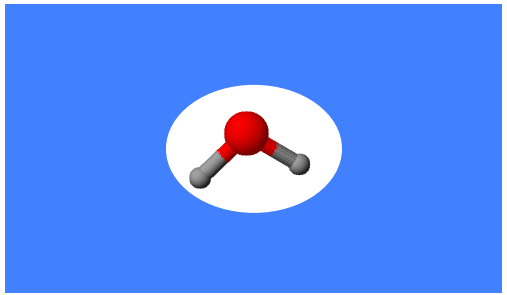
c) le mouvement des atomes décrit par la fréquence imaginaire doit être caractéristique du passage $R \leftrightarrow P$.



Simulation of solvent effects

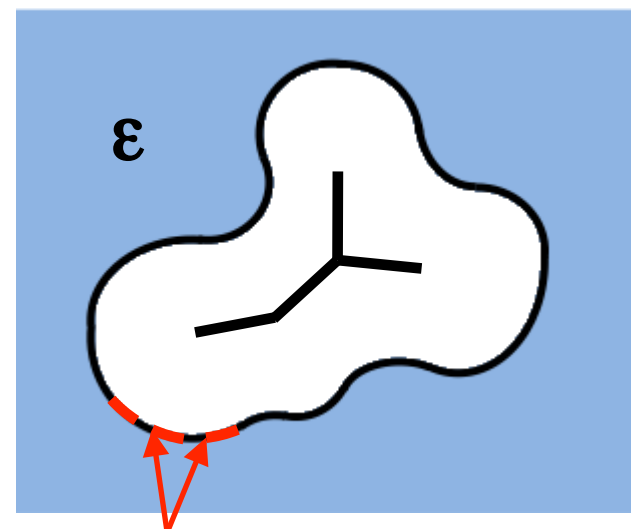
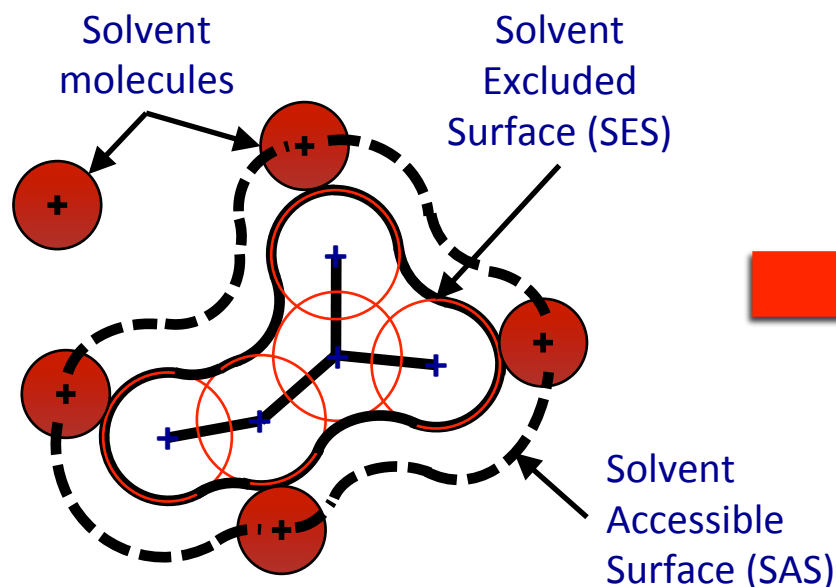


Solvation models

Models	Explicit solvent models	Continuum solvation models
Features	All solvent molecules are explicitly represented. 	Represent solvent as a continuous medium. 
Merits	Detail information is provided. Generally more accurate.	Simple, inexpensive to calculate
Disadvantages	Expensive for computation	Ignore specific short-range effects. Less accurate.

Polarizable Solvation models

Tomasi et al. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 2999.



ASC computed self-consistently:

$$\left(\frac{\epsilon + 1}{\epsilon - 1} - \frac{1}{2\pi} D \right) \sigma(k) = -\frac{1}{2\pi} E(k)$$

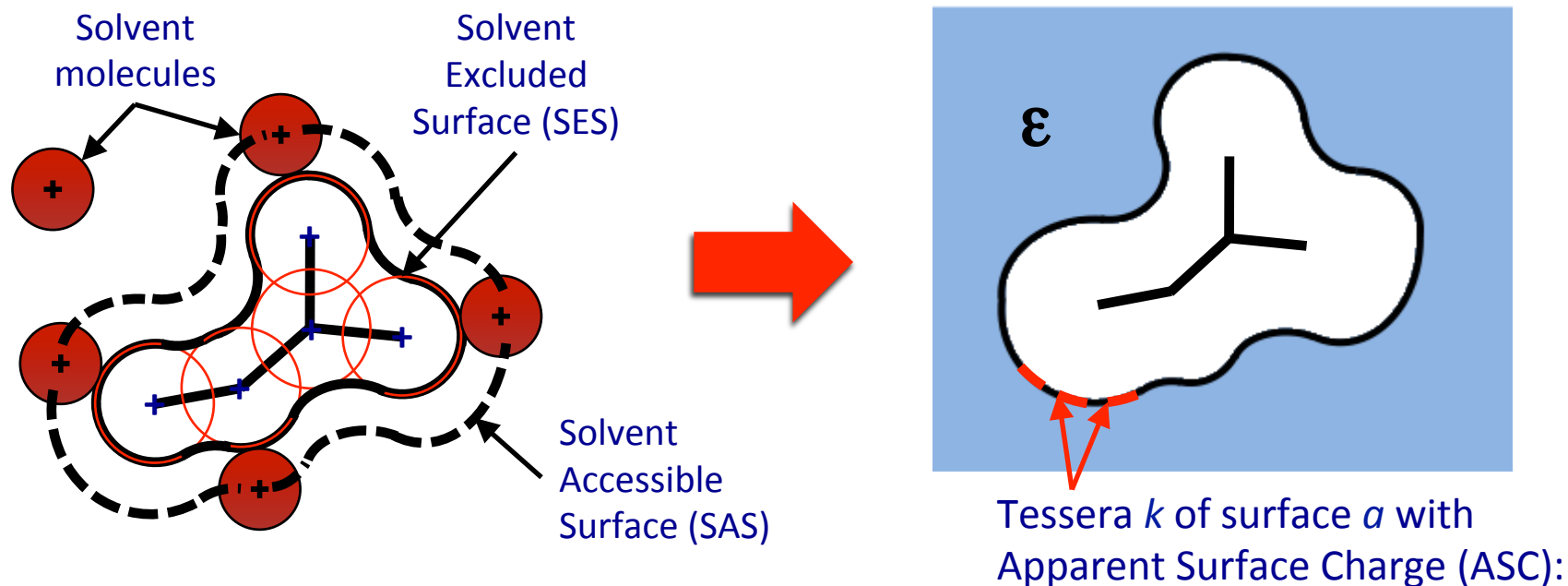
$E(k)$: normal component of the electric field generated by the solute on the tessera k

D : operator accounting for the electrical field generated by σ itself

$$\sigma(k) = q(k)/a$$

Polarizable Solvation models

Tomasi et al. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 2999.



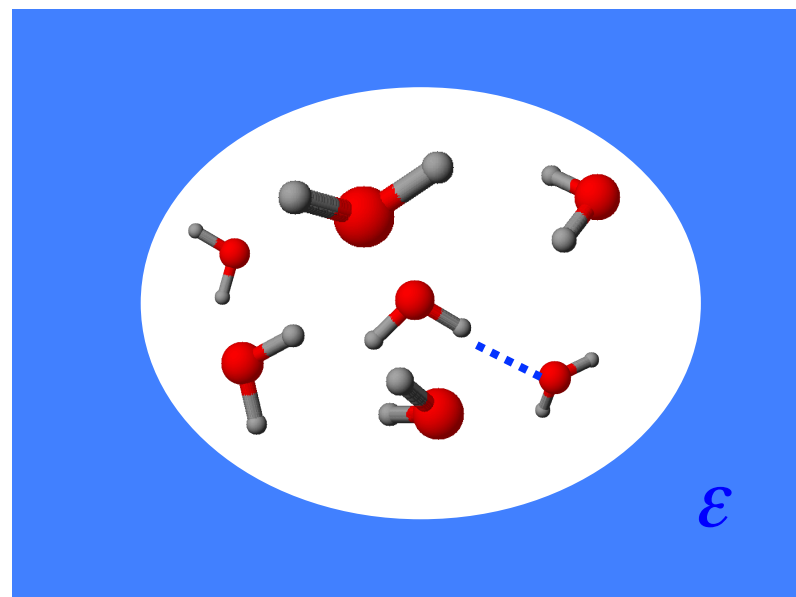
Hamiltonian operator for a solvated molecule

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}_{MS}$$

$$\hat{V}_{MS} = \sum_k \sum_i \hat{V}(i,k) q(k) \quad V(i,k): \text{electronic potential operator at tessera } k$$

Solvation models

- The first solvation sphere is explicitly described by a number of solvent molecules.
- The remaining solvent molecules are described by an uniform continuum medium with a dielectric constant.
- Advantage:
Account for specific short-range effects (e.g., H-bonding).
- Disadvantage:
Increase computational cost.
- Generally give substantial better results than pure continuum models.



Which solvation model should be used?

- A **compromise** between accuracy and cost.
- Start with **gas-phase** model (without solvent) before you go for solvation models. Gas-phase calculations usually help to understand the quantum nature of the problem under study. Yet sometimes gas-phase models can be **qualitatively** wrong.
- Try **continuum** models before you go for explicit models. Continuum model calculations are unlikely to give you very accurate results, but they are informative in suggesting whether or not **long-range** solvation effects are important.
- Try **mixed** models before you go for explicit models. Mixed models are relatively easy to handle and less expensive, with possibly reasonably good results.

