

$\hat{T}_N$  et  $\hat{T}_e$  sont les opérateurs d'énergie cinétique des noyaux et des électrons,  $\hat{V}_{ee}$ ,  $\hat{V}_{eN}$ ,  $\hat{V}_{NN}$  sont respectivement les opérateurs d'énergie potentielle d'interactions entre les électrons, entre les électrons et les noyaux et entre les noyaux. Les systèmes étant en général non isolés les uns des autres, les noyaux et les électrons de l'un subissent des champs électrostatiques "extérieurs" générés par les noyaux ( $\hat{V}_{N,ext}$ ) et les électrons ( $\hat{V}_{e,ext}$ ) des autres systèmes.

Cependant, les calculs quantiques en DFT sont réalisés sur des systèmes moléculaires pour lesquels la totalité des électrons et des noyaux sont pris en compte soit sous forme explicite, soit sous forme d'une valeur constante qui simule le champ électrostatique créé par une partie des électrons et des noyaux. Pour ce qui nous concerne, l'expression de l'hamiltonien utilisée peut s'écrire :

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN} \quad (3.3)$$

### Approximation de Born-Oppenheimer

La plupart des méthodes de calculs quantiques utilisent l'approximation de Born-Oppenheimer (BO).<sup>3</sup> Elle consiste à dissocier le mouvement des noyaux et des électrons en considérant que la vitesse de déplacement des noyaux est négligeable par rapport à celle des électrons. Les noyaux sont considérés immobiles. Cette approximation permet de simplifier l'expression de l'hamiltonien (3.3) qui s'écrit alors :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN} \quad (3.4)$$

En fait, seule l'équation de Schrödinger à un électron et deux centres (noyaux) est résolue de manière exacte. Différentes méthodes pour permettre de résoudre l'équation de Schrödinger à plusieurs électrons et plusieurs noyaux ont donc été développées. On les classe communément en deux grandes familles : les méthodes semi-empiriques et les méthodes *ab initio*.

### III.2.2. Les méthodes semi-empiriques

Les méthodes semi-empiriques (NDDO,<sup>4</sup> CNDO,<sup>5</sup> MNDO,<sup>6</sup> AM1,<sup>7</sup> PM3,<sup>8</sup> etc) ne calculent explicitement qu'une faible part des énergies d'un système. En général, seuls les électrons de valence sont traités de manière explicite. Un grand nombre d'interactions biélectroniques sont négligées. Pour le reste, de nombreux paramètres interviennent qui sont ajustés sur des données expérimentales. Ce niveau de calculs peut donc être utilisé pour des systèmes de taille importante (plusieurs milliers d'atomes). Néanmoins, il s'applique en général aux systèmes stables, qui connaissent peu de formations ou de ruptures de liaisons, réduisant ainsi son champ d'action. Nos travaux de thèse reposent sur l'étude de réactions catalytiques qui sont, intrinsèquement, l'étude de formation et de rupture de liaisons moléculaires. Par ailleurs, les méthodes semi-empiriques connaissent un déficit de paramétrages pour les systèmes organométalliques des métaux de transition. L'emploi de telles méthodes est donc inadaptée pour notre étude.

### III.2.3. Les méthodes *ab initio*

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

La méthode HF<sup>9</sup> est la plus simple des méthodes *ab initio*, mais elle souffre d'un manque de précision lié en particulier à l'absence de prise en compte de la corrélation dynamique et à l'utilisation d'un champ électronique moyen pour exprimer la fonction d'onde polyélectronique d'un système à N électrons.

Les méthodes *post*-HF (MP,<sup>10</sup> MP2,<sup>11</sup> MP4,<sup>12</sup> CI,<sup>13</sup> CC,<sup>14</sup> etc) tiennent compte de la corrélation électronique. Mais les temps de calculs deviennent alors importants et limitent la taille des systèmes que l'on veut étudier. Elles demeurent néanmoins des méthodes précises et un résultat de calcul *post*-HF (souvent CC) peut être utilisé comme référence de comparaison, au même titre qu'une donnée expérimentale, pour un calcul réalisé à un niveau moins élevé.

Les méthodes de calculs DFT se situent à mi-chemin des méthodes HF et *post*-HF car elles constituent un compromis pratique entre précision de calcul insuffisante (HF) et temps de calcul prééminent (*post*-HF). La précision et le temps d'un calcul DFT sont souvent satisfaisants pour des systèmes relativement importants (200 à 300 atomes).

Nous détaillons plus loin le cadre théorique de la DFT, qui est celui que nous avons choisi pour cette thèse.

### III.3. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

#### III.3.1. L'opérateur hamiltonien électronique

L'expression de l'opérateur hamiltonien non relativiste (3.4), dans le cadre de l'approximation de BO, peut être développée de la façon suivante :

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|} \quad (3.5)$$

avec,  $N$  le nombre total d'électrons,  $M$  le nombre total de noyaux,  $Z_A$  le numéro atomique du noyau  $A$ ,  $|R_A - r_i|$  la distance entre le noyau  $A$  et l'électron  $i$ ,  $|r_i - r_j|$  la distance entre les électrons  $i$  et  $j$ ,  $|R_A - R_B|$  la distance entre les noyaux  $A$  et  $B$ .

Le premier terme de cette expression exprime l'énergie cinétique des électrons, le deuxième l'énergie potentielle d'interaction noyaux-électrons, le troisième l'énergie potentielle d'interaction entre les électrons et enfin, le dernier terme exprime l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

#### III.3.2. Les théorèmes d'Hohenberg et Kohn

##### III.3.2.1. Le premier théorème HK

En 1964, Pierre Hohenberg et Walter Kohn montrent qu'un système dans un état fondamental *non-dégénéré* possède une densité électronique  $\rho_0(x, y, z)$  (ou  $\rho_0(r)$ ) qui permet de connaître la fonction d'onde, l'énergie et toutes les propriétés électroniques de ce système.<sup>15</sup>

On peut écrire l'hamiltonien (3.4) comme un hamiltonien électronique pur (3.6), en considérant l'interaction noyau-noyau comme une constante que l'on sort alors de l'expression (elle est simplement ajoutée à la fin d'un calcul) :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} \quad (3.6)$$

avec,

$$\hat{T}_e = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad (3.7)$$

$$\hat{V}_{ee} = +\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (3.8)$$

$$\hat{V}_{Ne} = -\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} \quad (3.9)$$

La valeur moyenne (3.10) de cet hamiltonien donne l'énergie électronique  $E_0$  (3.11) de l'état fondamental :

$$\frac{\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle}{\Psi_0 \Psi_0^*} = \bar{H} \quad (3.10)$$

$$\bar{H} = E_0 \quad (3.11)$$

avec,  $\Psi_0$  la fonction d'onde de l'état fondamental.

On peut écrire cette énergie comme la somme des valeurs moyennes des termes de l'expression (3.6) :

$$E_0 = \bar{T}_e + \bar{V}_{ee} + \bar{V}_{Ne} \quad (3.12)$$

Pour une meilleure lisibilité, la valeur moyenne  $\bar{X}$  d'un opérateur  $\hat{X}$  sera par la suite notée  $X$ .

Hohenberg et Kohn montrent alors que l'énergie  $E_0$  de l'état fondamental d'un système est une fonctionnelle *unique* de la fonction de densité électronique au point de coordonnées  $r$  de l'espace :

$$E_0 = E[\rho_0(r)] = T_e[\rho_0(r)] + V_{ee}[\rho_0(r)] + V_{ext}[\rho_0(r)] \quad (3.13)$$

avec,

$$V_{ext} = \langle \Psi_0 | \sum_{i=1}^N v(r_i) | \Psi_0 \rangle = \int \rho_0(r) v(r) d(r) \quad (3.14)$$

$v(r)$  est la fonction d'énergie potentielle d'attraction nucléaire *pour 1 électron* localisé au point de coordonnées  $r$  de l'espace.

$V_{ext}$  est le potentiel d'interaction noyaux-électron considéré comme un potentiel extérieur généré par les noyaux. Sa valeur est donc connue. L'expression (3.12) s'écrit donc :

$$E_0 = \int \rho_0(r) v(r) d(r) + T_e[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0]. \quad (3.15)$$

Seuls les deux derniers termes de cette expression ne sont pas connus directement.

### III.3.2.2. Le second théorème HK

Le second théorème HK<sup>15</sup> repose sur le principe variationnel de Ritz et Rayleigh<sup>16</sup> et montre que pour toute fonction densité électronique d'essai  $\rho_{tr}(r)$  qui satisfait les conditions suivantes :

$$\int \rho_{tr}(r) d(r) = N \quad (3.16)$$

( $N$  le nombre total d'électrons du système),

et

$$\rho_{tr}(r) \geq 0 \quad (\forall r) \quad (3.17)$$

alors, l'inégalité ci-dessous est vérifiée :

$$E[\rho_{tr}] \geq E_0 \quad (3.18)$$

avec,  $E[\rho_{tr}]$  la fonctionnelle de la densité électronique d'essai.

Selon ce théorème, une densité électronique d'essai peut donc en théorie fournir une énergie qui approche ou égale l'énergie vraie d'un état fondamental sans jamais être plus basse que celle-ci. En théorie, il serait donc possible, par itérations successives, d'abaisser l'énergie initiale jusqu'à atteindre l'énergie vraie qui ne doit plus varier (énergie de convergence).

Cependant, la DFT n'est pas, au sens strict, une méthode "variationnelle" car une fonctionnelle de la densité peut donner une énergie inférieure à l'énergie vraie d'un état fondamental.

Les deux théorèmes HK, démontrés pour des états fondamentaux non dégénérés, furent généralisés par Levy pour des états fondamentaux dégénérés.<sup>17</sup>

### III.3.3. La méthode Kohn-Sham

À partir d'une densité électronique d'essai  $\rho_{tr}(r)$  d'un système, les théorèmes HK nous disent qu'il est possible de connaître, en théorie, l'énergie de l'état fondamental de ce système.

Cependant, un moyen pratique pour parvenir à cette énergie doit être proposé.

C'est en 1965, que Kohn et Sham établissent une méthode pour accéder à  $\rho_0(r)$  et  $E_0$ .<sup>18</sup>

Ils firent l'hypothèse que, pour chaque système, un système auxiliaire ou "fictif" (noté S) d'électrons *non-interagissants* existe et que la densité électronique  $\rho_S(r)$  de son état fondamental est égale à la densité électronique  $\rho_0(r)$  de l'état fondamental du système réel d'électrons interagissants.

Donc, cette hypothèse nous dit que :

$$\rho_S(r) = \rho_0(r) \quad (3.19)$$

L'expression (3.15) s'écrit donc :

$$E_0 = \int \rho_S(r) v(r) d(r) + T_S[\rho_S] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_S(r)\rho_S(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho_S] \quad (3.20)$$

avec,  $T_S[\rho_S]$  l'énergie cinétique des électrons du système S, l'intégrale double étant l'expression de son énergie de répulsion électrostatique (les électrons sont considérés dans un continuum de charge de densité électronique  $\rho_S$ ,  $|r-r'|$  la distance entre deux positions électroniques  $r$  et  $r'$ ,  $E_{xc}[\rho_S]$  est définie comme la fonctionnelle d'échange-corrélation.

Par ailleurs, la densité électronique  $\rho_S(r)$  est définie en termes d'orbitales monoélectroniques, dites *orbitales Kohn-Sham*, notées  $\theta^{KS}$  :

$$\rho_S(r) = \sum_i^{occ} f_i |\theta_i^{KS}(r)|^2 \quad (3.21)$$

avec,  $f_i$  le coefficient qui indique le taux d'occupation de l'orbitale KS  $\theta_i^{KS}$  ( $f_i = 2$  si l'orbitale est totalement occupée).

$T_S[\rho_S]$  peut alors s'écrire :

$$T_S[\rho_S] = -\frac{1}{2} \sum_i^{occ} \int \theta_i^{KS}(r)^* \nabla_i^2 \theta_i^{KS}(r) dr \quad (3.22)$$

L'expression (3.20) devient :

$$E_0 = \int \rho_S(r) v(r) d(r) - \frac{1}{2} \sum_i^{occ} \int \theta_i^{KS}(r)^* \nabla_i^2 \theta_i^{KS}(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_S(r) \rho_S(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{XC}[\rho_S] \quad (3.23)$$

La difficulté de la DFT et de la méthode KS revient à exprimer correctement la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{XC}[\rho_S]$ .

Kohn et Sham établissent le système suivant d'équations aux valeurs propres qui sont les énergies électroniques  $\varepsilon_i$  des orbitales KS  $\theta_i^{KS}$  :

$$\hat{h}^{KS} \theta_i^{KS} = \varepsilon_i \theta_i^{KS}(r). \quad (3.24)$$

L'hamiltonien monoélectronique  $\hat{h}^{KS}$  s'écrit :

$$\hat{h}^{KS} = \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + \int \rho_S(r) v(r) dr + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \right) \quad (3.25)$$

avec,  $\frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}$  le potentiel d'échange-corrélation qui est la dérivée partielle de la fonctionnelle d'échange-corrélation par rapport à la densité électronique.

En pratique, deux orbitales KS  $\theta_i^{KS}$  et  $\theta_j^{KS}$  sont développées en combinaison linéaire de fonctions de base  $\chi_k$  et  $\chi_l$ , dans le cadre de l'approximation LCAO :

$$\theta_i^{KS} = \sum_{k=1}^b C_{ik} \chi_k \quad (3.26)$$

$$\theta_j^{KS} = \sum_{l=1}^b C_{jl} \chi_l \quad (3.27)$$

avec,  $b$  le nombre total de fonctions de base et  $C_{ik}$ ,  $C_{jl}$  les coefficients qui pondèrent chaque fonction de base des sommes.

Le recouvrement entre deux orbitales moléculaires est exprimé de la façon suivante :

$$\int \theta_i^{KS*} \theta_j^{KS} d\tau = \sum_{k=1}^b \sum_{l=1}^b C_{ik} C_{jl} \int \chi_{ik} \chi_{jl} = \sum_{k=1}^b \sum_{l=1}^b C_{ik} C_{jl} S_{kl} \quad (3.28)$$

avec  $S_{kl}$  le recouvrement entre deux orbitales atomiques défini en terme de fonctions de base :

$$S_{kl} = \langle \chi_{ik} | \chi_{jl} \rangle. \quad (3.29)$$

De la même manière, l'énergie des orbitales moléculaires s'exprime comme suit :

$$\int \theta_i^{KS*} \hat{h}^{KS} \theta_j^{KS} d\tau = \sum_{k=1}^b \sum_{l=1}^b C_{ik} C_{jl} H_{kl}^{KS} \quad (3.30)$$

avec,  $H_{kl}^{KS}$  la valeur propre "énergie" des orbitales atomiques définie en terme de fonctions de base :

$$H_{kl}^{KS} = \langle \chi_{ik} | \hat{h}^{KS} | \chi_{jl} \rangle. \quad (3.31)$$

Une intégrale variationnelle  $W^{KS}$  est alors définie :

$$W^{KS} = \frac{\int \theta_i^{KS*} \hat{h}^{KS} \theta_j^{KS} d\tau}{\int \theta_i^{KS*} \theta_j^{KS} d\tau} \quad (3.32)$$

laquelle est une fonction des  $b$  coefficients  $C_i$  :

$$W^{KS} = W^{KS}(C_1, C_2, \dots, C_b). \quad (3.33)$$

Les expressions (3.28), (3.30) et (3.32) nous donnent :

$$W^{KS} \sum_{k=1}^b \sum_{l=1}^b C_{ik} C_{jl} S_{kl} = \sum_{k=1}^b \sum_{l=1}^b C_{ik} C_{jl} H_{kl}^{KS}. \quad (3.34)$$

La minimisation de  $W^{KS}$  permet d'approcher l'énergie de l'état électronique fondamental calculé. Une condition pour qu'une fonction à différentes variables soit dans un minimum est que sa dérivée partielle par rapport à toutes ses variables soit égale à 0 :

$$\frac{\delta W^{KS}}{\delta C_i} = 0. \quad (3.35)$$

En dérivant partiellement l'expression (3.34) par rapport à chaque coefficient  $C_i$  on obtient  $b$  équations, chacune répondant à l'expression suivante :

$$\frac{\delta W^{KS}}{\delta C_i} \sum_{k=1}^b \sum_{l=1}^b C_{ik} C_{jl} S_{kl} + W^{KS} \frac{\delta}{\delta C_i} \sum_{k=1}^b \sum_{l=1}^b C_{ik} C_{jl} S_{kl} = \frac{\delta}{\delta C_i} \sum_{k=1}^b \sum_{l=1}^b C_{ik} C_{jl} H_{kl}^{KS} \quad (3.36)$$

Les coefficients  $C_j$  sont des variables indépendantes donc, si  $j \neq i$  alors  $\frac{\delta C_j}{\delta C_i} = 0$  et si  $j = i$

$$\text{alors } \frac{\delta C_j}{\delta C_i} = 1.$$

En appliquant cette condition à l'expression (3.36), et en tenant compte que l'opérateur hamiltonien est un opérateur d'Hermite ( $H_{lk}^{KS} = H_{lk}^{KS*} = H_{kl}^{KS}$ ), il vient :

$$2W^{KS} \sum_{l=1}^b C_l S_{kl} = 2 \sum_{l=1}^b C_l H_{kl}^{KS}, \text{ avec } k = 1, 2, \dots, b. \quad (3.37)$$

Les équations KS sont alors obtenues :

$$\sum_{l=1}^b [C_l (H_{kl}^{KS} - W^{KS} S_{kl})] = 0, \text{ avec } k = 1, 2, \dots, b. \quad (3.38)$$

La résolution du déterminant,

$$\det(H_{kl}^{KS} - W^{KS} S_{kl}) = 0, \quad (3.39)$$

permet d'obtenir les valeurs propres "énergies" des différents états ( $W^{KS} = E^{KS}$ ). La valeur propre la plus basse ( $W^{KS(1)}$ ) est alors injectée dans les équations (3.38) qui sont résolues pour fournir les coefficients  $C_l$ . Le coefficient  $C_l^{(1)}$  est déterminé par normalisation. Les  $C_b^{(1)}$  coefficients normés ayant été trouvés, ils sont injectés dans l'équation (3.27) ( $\theta_j^{KS} = \sum_b C_{jb}^{(1)} \chi_b$ ) qui permet d'obtenir la fonction d'onde approchée  $\theta_j^{KS}$  de l'état fondamental du système. Des valeurs propres  $W^{KS}$  plus hautes (3.39), injectées dans les équations (3.38), permettent de calculer des états excités.

### III.3.4. Les approximations LDA, LSDA et GGA

L'approximation de la densité locale (LDA)<sup>18</sup> suppose que la densité électronique varie suffisamment lentement pour qu'il soit possible de remplacer *localement*, en un point de coordonnées  $r$  de l'espace, le système réel par un *gaz d'électrons uniforme* de densité  $\rho_0(r)$ .

On écrit alors la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{XC}$  comme une fonctionnelle LDA :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho_0(r)] = \int \rho_0(r) \varepsilon_{XC}[\rho_0(r)] dr \quad (3.40)$$

avec,  $\varepsilon_{XC}[\rho_0(r)]$  l'énergie d'échange-corrélation du gaz d'électrons uniforme au point de coordonnées  $r$  de densité électronique  $\rho_0$ .

$\varepsilon_{XC}[\rho_0(r)]$  peut s'écrire comme la somme des parts d'échange et de corrélation:

$$\varepsilon_{XC}[\rho_0(r)] = \varepsilon_X[\rho_0(r)] + \varepsilon_C[\rho_0(r)] \quad (3.41)$$

avec la fonctionnelle d'échange<sup>15,18,19</sup> :

$$\varepsilon_X[\rho_0(r)] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} (\rho_0(r))^{\frac{1}{3}}. \quad (3.42)$$

La part de l'énergie de corrélation  $\varepsilon_C[\rho_0(r)]$ , dans le cadre de l'approximation LDA a été déterminée par Vosko, Wilk et Nusair (VWN).<sup>20</sup> On admettra que la corrélation électronique s'exprime le plus souvent par celle de VWN :

$$\varepsilon_C[\rho_0(r)] = \varepsilon_C^{VWN}[\rho_0(r)]. \quad (3.43)$$

(notons que dans le cadre d'autre approximation, par exemple GGA -voir ci-dessous-, l'énergie de corrélation s'exprimera d'une manière différente).

Dans l'approximation LDA, les électrons de spin opposés sont appariés dans la même orbitale Kohn-Sham.

Dans l'approximation de la densité de spin locale (LSDA), les électrons peuvent occuper des orbitales différentes ( $\theta_{i\alpha}^{KS}$  et  $\theta_{i\beta}^{KS}$ ).

Pour des molécules à couches ouvertes, avec des géométries proches de la dissociation, l'approximation LSDA offre de meilleurs résultats que l'approximation LDA.

LSDA est aussi appelée la méthode "*spin-DFT*" car elle consiste à calculer séparément la densité électronique liée aux électrons de spin  $\alpha$  ( $\rho_0^\alpha(r)$ ) et celle liée aux électrons de spin  $\beta$  ( $\rho_0^\beta(r)$ ) de façon à obtenir une fonctionnelle d'échange-corrélation dépendante de ces deux quantités :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_0(r)] = E_{XC}[\rho_0^\alpha(r), \rho_0^\beta(r)]. \quad (3.44)$$

L'approximation LSDA permet d'obtenir de bons résultats pour les géométries moléculaires à l'équilibre, les fréquences vibrationnelles et les moments dipolaires. En revanche, elle n'est pas optimale pour les calculs d'énergie d'atomisation.<sup>21</sup>

Les approximations LDA et LSDA reposent sur le modèle du gaz d'électrons uniforme et sont donc appropriées aux systèmes dans lesquels la densité électronique varie peu.

Les fonctionnelles qui utilisent l'approximation du gradient généralisé (GGA) corrigent la variation de la densité électronique avec le déplacement des atomes. Cela revient à intégrer sur tout l'espace les gradients des densités de spin électroniques  $\nabla\rho_0^\alpha(r)$  et  $\nabla\rho_0^\beta(r)$ .

Les fonctionnelles GGA dépendent donc d'une fonction  $f$  à quatre variables :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_0(r)] = \int f(\rho_0^\alpha(r), \rho_0^\beta(r), \nabla\rho_0^\alpha(r), \nabla\rho_0^\beta(r)) dr. \quad (3.45)$$

La fonctionnelle d'échange GGA **B88**,<sup>22</sup> est la fonctionnelle que nous avons choisie pour traiter la part d'énergie d'échange électronique dans les calculs DFT de nos travaux de thèse. Une autre fonctionnelle GGA, la fonctionnelle **LYP**,<sup>23</sup> a été utilisée pour traiter la corrélation électronique.

### III.3.5. Les fonctionnelles hybrides

Les fonctionnelles hybrides d'échange-corrélation utilisent des fonctionnelles GGA et L(S)DA classiques en introduisant une part de calculs HF, dans le calcul de l'échange électronique. Par ailleurs, des paramètres empiriques calés sur des données expérimentales interviennent souvent dans l'expression des fonctionnelles hybrides. L'utilisation de ces paramètres empiriques peut entraîner une réticence pour certains à classer la DFT dans les méthodes *ab initio*.

On montre ici l'écriture non détaillée de la fonctionnelle hybride **B3LYP**<sup>24</sup> que nous avons utilisée dans cette thèse :

$$E_{XC}^{B3LYP} = a_0 E_X^{LSDA} + (1 - a_0) E_X^{HF} + a_X E_X^{B88} + (1 - a_C) E_C^{VWN} + a_C E_C^{LYP} \quad (3.46)$$

avec,  $a_0 = 0,20$ ,  $a_X = 0,72$  et  $a_C = 0,81$ , trois paramètres empiriques sans dimension.

Les fonctionnelles GGA et hybrides offrent généralement de bons résultats sur les géométries d'équilibres, les fréquences vibrationnelles, les moments dipolaires et les énergies d'atomisation moléculaire.

## III.4. La méthode pseudospectrale

La méthode pseudospectrale<sup>25</sup> est implémentée dans le logiciel *Jaguar*<sup>26</sup> que nous avons utilisé pour réaliser la majorité des calculs. Elle permet d'améliorer les temps de calculs des procédures SCF classiques d'un facteur 10 en utilisant des séquences de calculs analytiques et numériques (Figure 1).

Dans un calcul SCF classique, les fonctions de base définissent un espace dit *spectral* dans lequel l'équation de Schrödinger est résolue en calculant les intégrales électroniques et biélectroniques de manière itérative et *analytique* jusqu'à obtenir la fonction d'onde de plus basse énergie.

Dans la méthode pseudospectrale, une grille définit un espace dit *physique* dans lequel les intégrales bi-électroniques  $J_{ij}$  et  $K_{ij}$  sont calculées de manière *numérique*.

Les valeurs de ces intégrales dans l'espace physique sont ensuite transformées vers l'espace spectral et intégrées à une procédure itérative de diagonalisation de matrice pour obtenir une nouvelle densité électronique.

Cette transformation de l'espace physique vers l'espace spectral s'opère par le biais d'un opérateur  $Q$  dit "des moindres-carrés" :

$$Q = S \left[ R^\dagger w R \right]^{-1} R^\dagger w \quad (3.47)$$

avec,  $S$  la matrice analytique classique de recouvrement,  $R$  la matrice formée par les valeurs des intégrales bi-électroniques  $J_{ij}$  et  $K_{ij}$  (ou matrice de Fock),  $R^\dagger$  sa matrice transposée et  $w$  la matrice diagonale des différents "poids" de la grille (équivalents aux coefficients des équations KS (39)).

L'opération de transformation s'appuie sur une intégrale à trois centres  $A_{klg}$  constituée d'un point  $g$  particulier de la grille, de deux centres atomiques  $k$  et  $l$ , et d'un électron :

$$A_{klg} = \int \frac{\varphi_k(1)\varphi_l(1)}{r_{1g}} dr_{1g} \quad (3.48)$$

La transformation proprement dite de  $J_{ij}$  et  $K_{ij}$ , de l'espace physique vers l'espace spectral, est alors réalisée suivant les équations :

$$J_{ij} = \sum_g Q_{ig} \left[ \sum_{kl} A_{klg} D_{kl} \right] R_{jg} \quad (3.49)$$

$$K_{ij} = \sum_g Q_{ig} \left[ \sum_n A_{jng} \sum_m D_{nm} D_{mg} \right] \quad (3.50)$$

avec,  $R_{jg}$  la matrice des valeurs de l'intégrale  $J_{ij}$  au point  $g$  de la grille,  $D_{kl}$ ,  $D_{nm}$  et  $D_{mg}$  les matrices densité électronique de l'espace spectral aux points  $k$ ,  $l$ ,  $n$ ,  $m$  (centres atomiques) et  $g$  (un point de la grille),  $i$  et  $j$  deux électrons.

La diagonalisation de la matrice de Fock  $\hat{F}$  dans l'espace spectral permet d'obtenir de nouveaux coefficients  $w$  qui fournissent une nouvelle matrice densité.

Dans la méthode pseudospectrale, seules les contributions d'échange et de Coulomb à un centre sont évaluées de manière analytique. Les autres sont évaluées de manière numérique.

Cette alternance entre des calculs analytiques et des calculs numériques permet un gain de temps non négligeable sans perte de précision par rapport aux méthodes de calculs purement analytiques.

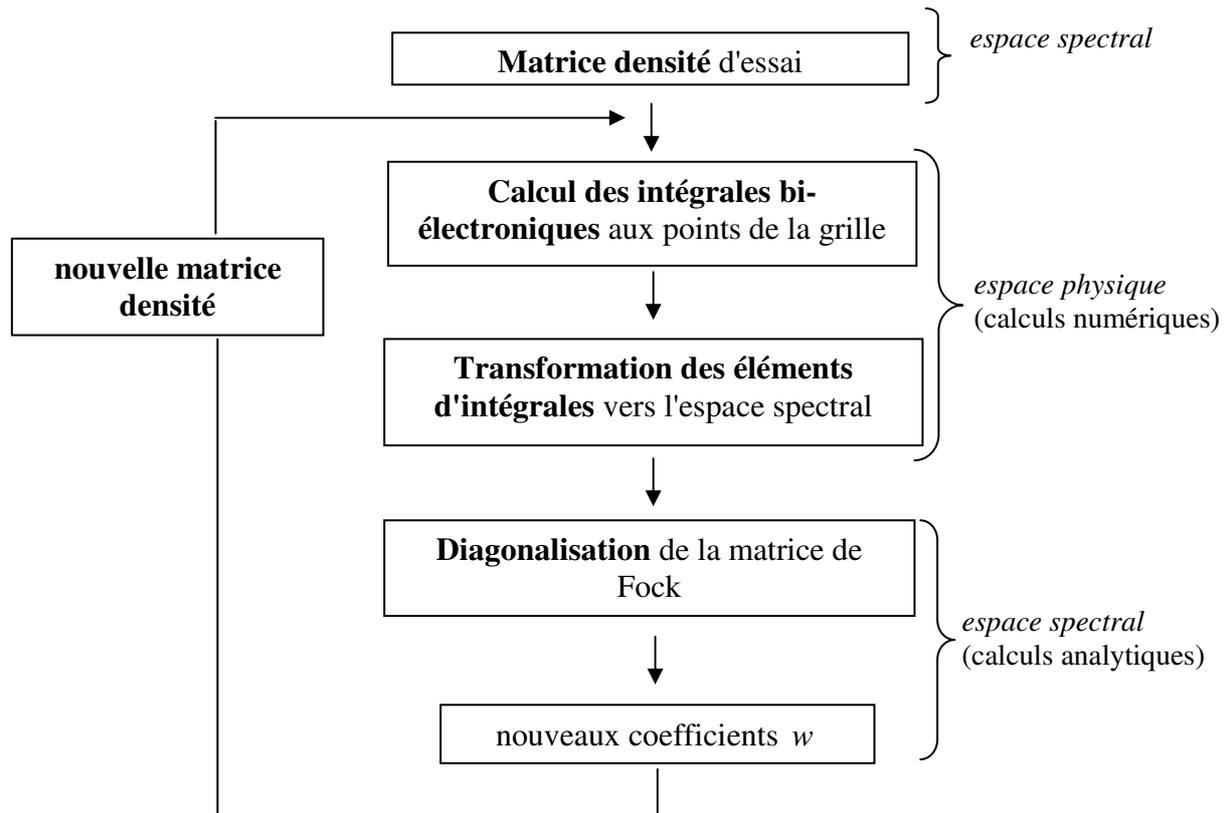


Figure 1 : Schéma descriptif de la méthode pseudospectrale.

### III.5. Choix de la fonctionnelle et des bases

Avant toute étude DFT, il est primordial de faire un bon choix de fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}$ . En effet, aucune méthode ne permet pour l'instant d'améliorer une fonctionnelle si celle-ci génère des résultats erratiques, c'est-à-dire éloignés des données expérimentales disponibles. Le seul recours revient à essayer une autre fonctionnelle. La validation des résultats de calculs DFT, après comparaison aux données expérimentales (par exemple issues de structures RX), assure souvent d'un choix pertinent d'une fonctionnelle.

Dans le cadre de travaux préliminaires sur les catalyseurs bis(imino)pyridine au fer, ce choix de la fonctionnelle et de la base a été réalisé en 2006 à l'IFP par Guillaume Fayet.<sup>27</sup> Les résultats montrent que la fonctionnelle hybride B3LYP<sup>24</sup> (3.46) est la mieux adaptée (parmi les nombreuses fonctionnelles testées) pour rendre compte des données expérimentales disponibles sur ce type de catalyseurs.<sup>28</sup>

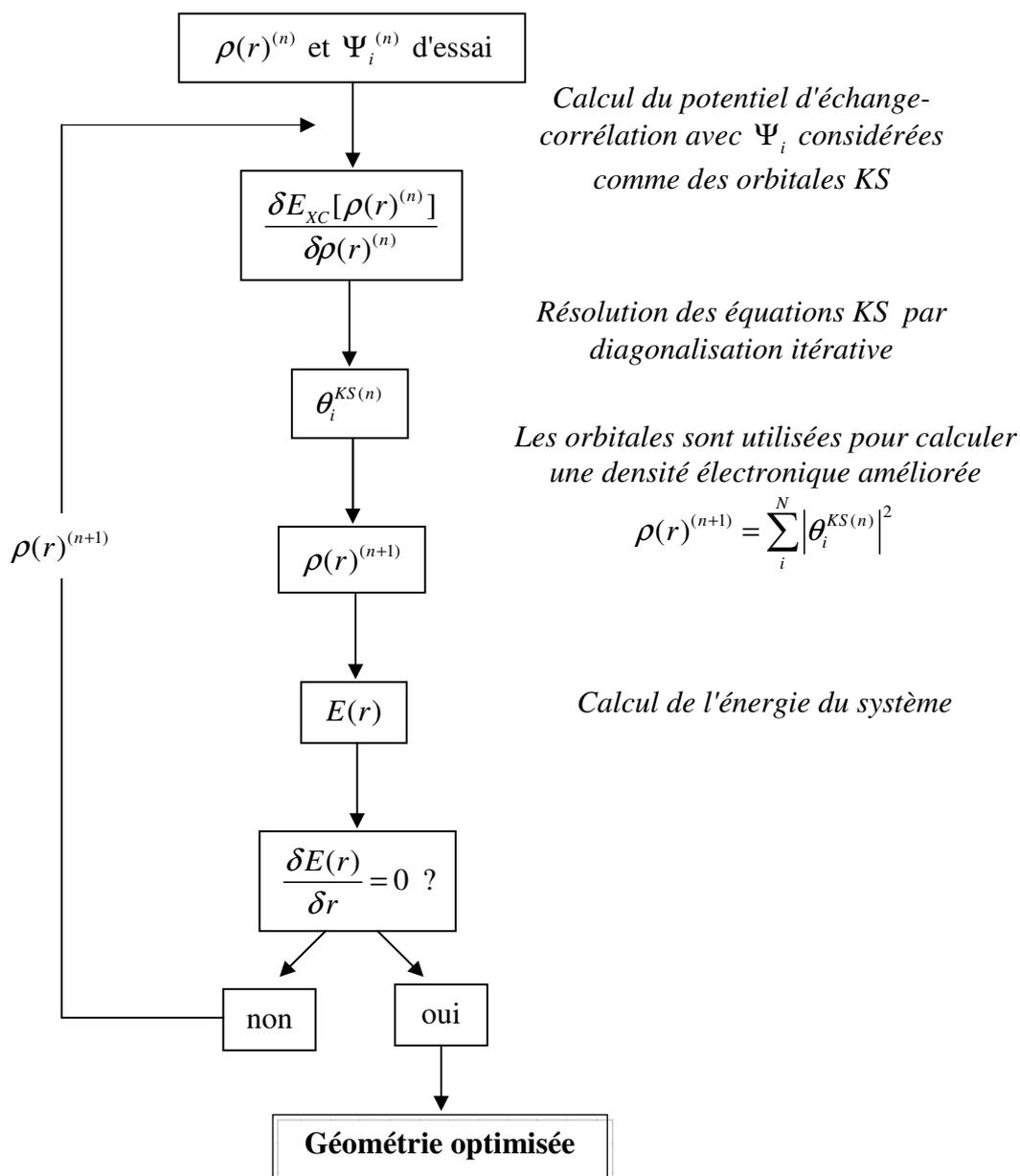
LACVP\*\*<sup>29</sup> est le nom générique de la combinaison des deux bases retenues qui ont offert le meilleur compromis de temps de calcul et de précision sur les géométries des systèmes moléculaires. Ces deux bases sont les suivantes :

- LanL2DZ (*Los Alamos National Laboratory – double zêta*) qui remplace les électrons de cœur de l'atome métallique par un pseudopotentiel et traite explicitement les électrons de valence ( $3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$  pour  $Fe^0$ ) par une base de qualité double zêta,
- 6-31G(d,p) (base également double zêta) qui traite tous les autres atomes.

### III.6. Techniques de calculs

#### III.6.1. La procédure SCF

La méthode KS utilise une technique de calculs itérative appelée procédure ou cycle SCF (Figure 2). En général, la densité d'essai  $\rho(r)^{(n)}$  est la somme des densités sur chaque atome à la géométrie de départ, et les fonctions d'onde d'essai  $\Psi_i^{(n)}$  la somme des orbitales atomiques centrées sur ces atomes.



**Figure 2** : Schéma descriptif d'une procédure SCF dans un calcul KS/DFT.

### III.6.2. L'optimisation de géométrie

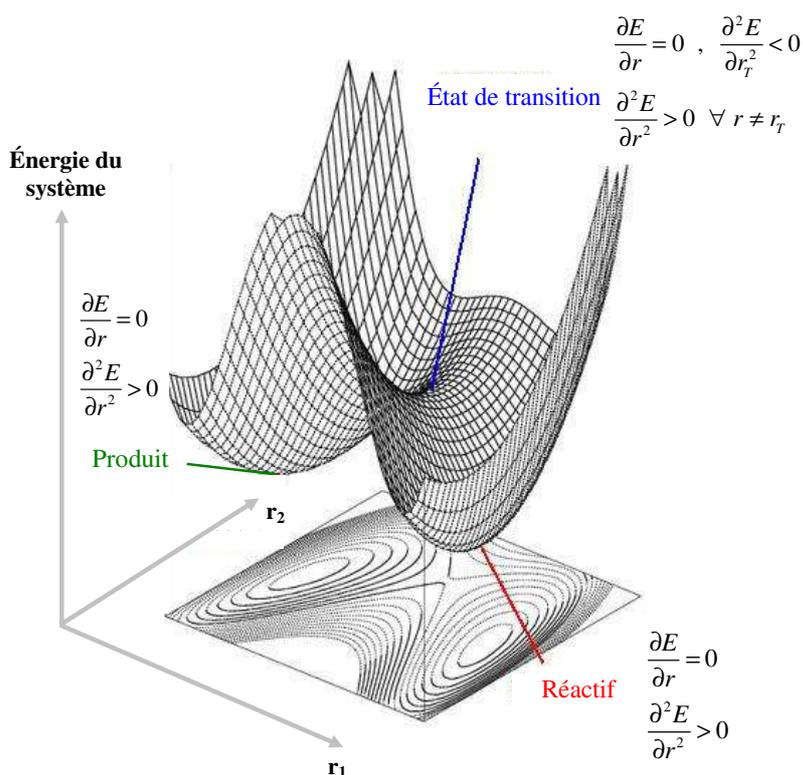
Pour les calculs de géométries d'équilibre, le logiciel *Jaguar* applique la méthode dite "quasi-Newton" ou les recherches STQN (*synchronous transit quasi-Newton*), ces dernières étant plus adaptées à la recherche d'états de transition.

### III.6.3. La recherche d'un état de transition

La recherche d'un réactif ou d'un produit de réaction consiste à atteindre une géométrie pour laquelle toutes les dérivées premières de l'énergie du système par rapport aux coordonnées  $r$  de réaction sont nulles :  $\partial E / \partial r = 0$  ( $\forall r$ ) et les dérivées secondes positives :  $\partial^2 E / \partial r^2 > 0$  ( $\forall r$ ).

Pour la recherche d'un état de transition (TS), le calcul repose sur le même principe (notamment la dérivée partielle  $\partial E / \partial r$  doit satisfaire la condition  $\partial E / \partial r = 0$ ) mais *une et une seule* dérivée seconde doit être négative par rapport à *une* coordonnée de réaction  $r_T$  :  $\partial^2 E / \partial r_T^2 < 0$ . En effet, une solution de cette dérivée seconde est imaginaire et correspond à la fréquence (stretching ou bending) de la coordonnée de réaction  $r_T$ .

La Figure 3 montre les localisations d'un réactif, d'un produit et d'un état de transition sur la surface d'énergie potentielle d'une réaction.



**Figure 3:** Schéma descriptif des variations d'une surface d'énergie potentielle d'un système en fonction des coordonnées de réaction  $r_1$  et  $r_2$ .  $r_T$  représente la coordonnée de réaction particulière à l'état de transition.

### III.7. Conclusions

Les calculs DFT de ces travaux de thèse ont été réalisés avec la fonctionnelle hybride B3LYP<sup>24</sup>. Les optimisations de géométrie et les analyses de fréquences ont été faites pour la majeure partie grâce au logiciel *Jaguar*.<sup>26</sup> Le logiciel *Gaussian*<sup>30</sup> a été utilisé au chapitre VII. Toutes les optimisations de géométrie ont été réalisées dans les conditions d'une phase gaz à température et pression standards ( $T = 298,15$  K et  $P = 1$  atm). Les calculs de fréquences ont permis d'obtenir des valeurs de grandeurs thermodynamiques (enthalpie  $H$ , entropie  $S$ , énergie libre de Gibbs ou enthalpie libre  $G$ , etc) dans ces conditions. Au chapitre IV, les calculs des variations d'enthalpie  $\Delta H$  ont été suffisants pour l'étude des chemins de réaction car les variations d'enthalpie libre  $\Delta G$  n'ont pas montré de différences notables. En revanche, les calculs des variations  $\Delta G$  ont été nécessaires pour les chapitres V et VI pour lesquels la prise en compte des variations d'entropie s'est avérée primordiale. Par ailleurs, les effets de la variation de  $T$  et  $P$  ont aussi pu être étudiés à partir des structures optimisées en conditions standards, en réalisant des calculs "single-point" (sans optimisation de géométrie) à différentes températures et pressions. Quand la modélisation a concerné l'étude d'une réaction chimique en phase liquide (chapitre V), les parts entropiques ( $\Delta S_{coord}$ ) dans les calculs d'enthalpie libre de coordination ( $\Delta G_{coord}$ ) ont été abaissés d'un facteur  $2/3$  (facteur proposé par Tobisch et Ziegler<sup>31</sup>) pour être mieux représentatives d'une phase liquide.

## Références bibliographiques

---

<sup>1</sup> (a) Schrödinger, E. *Ann. Phys.* **1926**, 79, 361.

(b) Schrödinger, E. *Ann. Phys.* **1926**, 79, 489.

(c) Schrödinger, E. *Ann. Phys.* **1926**, 79, 734.

(d) Schrödinger, E. *Ann. Phys.* **1926**, 80, 437.

(e) Schrödinger, E. *Ann. Phys.* **1926**, 81, 109.

(f) Schrödinger, E. *Phys. Rev.* **1926**, 28, 1049.

<sup>2</sup> De Broglie, L. *Ann. Phys.* **1925**, 3, 22.

<sup>3</sup> Born, M.; Oppenheimer, R. *Ann. Phys.* **1927**, 84, 457.

<sup>4</sup> Pople, J. A.; Santry, D. P.; Segal, G. A. *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, S129.

<sup>5</sup> (a) Pople, J. A.; Segal, G. A. *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, S136.

(b) Pople, J. A.; Segal, G. A. *J. Chem. Phys.* **1966**, 44, 3289. (c) Pople, J. A.; Gordon, M. J. *Am. Chem. Soc.*, **1969** 91, 3702.

<sup>6</sup> (a) Dewar, M. J. S.; Thiel, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4899.

(b) Dewar, M. J. S.; Thiel, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4907.

<sup>7</sup> Dewar, M. J. S.; Zoebisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3902.

<sup>8</sup> (a) Stewart, J. J. P. *J. Comp. Chem.* **1989**, 10, 209.

(b) Stewart, J. J. P. *J. Comp. Chem.* **1989**, 10, 221.

(c) Stewart, J. J. P. *J. Comp. Chem.* **1991**, 12, 320.

<sup>9</sup> (a) Hartree, D. R. *Proc. Cambridge Philos.* **1928**, 24, 89.

(b) Slater, J. C. *Phys. Rev.* **1930**, 48, 35.

(c) Fock, V. Z. *Phys.* **1930**, 61, 126.

(d) Roothaan, C. C. J. *Rev. Mod. Phys.* **1951**, 23, 69.

(e) Pople, J. A.; Nesbet, R. K. *J. Chem. Phys.* **1954**, 22, 571.

(f) McWeeny, R.; Dierksen, G. *J. Chem. Phys.* **1968**, 49, 4852.

<sup>10</sup> Moller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, 46, 618.

<sup>11</sup> (a) Head-Gordon, M.; Pople, J. A.; Frisch, M. J. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 153, 503.

(b) Frisch, M. J.; Head-Gordon, M.; Pople, J. A. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 166, 275.

(c) Frisch, M. J.; Head-Gordon, M.; Pople, J. A. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 166, 281.

(d) Head-Gordon, M.; Head-Gordon, T. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 220, 122.

(e) Saebo, S.; Almlof, J. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 154, 83.

<sup>12</sup> Krishnan, R.; Pople, J. A. *Int. J. Quant. Chem.* **1978**, 14, 91.

<sup>13</sup> Pople, J. A.; Head-Gordon, M.; Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.* **1987**, 87, 5968.

<sup>14</sup> (a) Pople, J. A.; Krishnan, R.; Schlegel, H. B.; Binkley, J. S. *Int. J. Quant. Chem.* **XIV 1978** 545.

(b) Bartlett, R. J.; Purvis, G. D. *Int. J. Quant. Chem.* **1978**, 14, 516.

(c) Cizek, J. *Adv. Chem. Phys.* **1969**, 14, 35.

(d) Purvis, G. D.; Bartlett, R. J. *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 1910.

(e) Scuseria, G. E.; Janssen, C. L.; Schaefer III, H. F. *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 7382.

(f) Scuseria, G. E.; Schaefer III, H. F. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 3700.

<sup>15</sup> Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev. B* **1964**, 136, 864.

<sup>16</sup> (a) Rayleigh, J. W. *Phil. Trans.* **1870**, 161, 77.

(b) Ritz, W. *J. Rein. Angew. Math.* **1908**, 135, 1.

(c) Arfken, G. *Mathematical Methods for Physicists*, Orlando, FL: Academic Press **1985**, 957.

<sup>17</sup> Levy, M. *Phys. Rev. A* **1982**, 26, 1200.

<sup>18</sup> Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev. A* **1965**, 140, 1133.

<sup>19</sup> Slater, J. C. *The Self-Consistent Field for Molecular and Solids, Quantum Theory of Molecular and Solids*, Vol. 4 (McGraw-Hill, New York, **1974**).

<sup>20</sup> Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.

<sup>21</sup> Levine, I. N. *Quantum Chemistry*, New Jersey, Prentice-Hall **2000**, 586. ISBN 0-13-685512-1.

<sup>22</sup> Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.

<sup>23</sup> Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.

<sup>24</sup> (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.

<sup>25</sup> (a) Friesner, R. A. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *116*, 39.

(b) Friesner, R. A. *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 1462.

(c) Friesner, R. A. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 3522.

(d) Ringnalda, M. N.; Won, Y.; Friesner, R. A. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 1163.

(e) Ringnalda, M. N.; Belhadj, M.; Friesner, R. A. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 3397.

(f) Langlois, J. M.; Muller, R. P.; Coley, T. R.; Goddard, W. A. III, Ringnalda, M. N.; et al. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 7488.

(g) Friesner, R. A. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 3091.

(h) Won, Y.; Lee, J.-G.; Ringnalda, M. N.; Friesner, R. A. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 8152.

(i) Friesner, R. A. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1991**, *42*, 341.

<sup>26</sup> Jaguar, version 7.0, Schrodinger, LLC, New York, NY, **2007**.

<sup>27</sup> Fayet, G.; Raybaud, P.; Toulhoat, H.; De Bruin, T. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2009**, doi:10.1016/j.theochem.2008.10.048.

<sup>28</sup> (a) Bianchini, C.; Giambastiani, G.; Rios, G. I.; Mantovani, G.; Meli, A.; Segarra, A. M. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1391.

(b) Gibson, V. C.; Redshaw, C.; Solan, G. A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1745.

<sup>29</sup> (a) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 270.

(b) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 284.

(c) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 299.

<sup>30</sup> Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, **2004**.

<sup>31</sup> Tobisch, S.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9059.