



Étude de la spectroscopie de molécules contenant de gros ligands

Yannick Carissan

► To cite this version:

Yannick Carissan. Étude de la spectroscopie de molécules contenant de gros ligands. Chimie théorique et/ou physique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2004. Français. <NNT : 2004TOU30268>. <tel-04416670>

HAL Id: tel-04416670

<https://hal.science/tel-04416670v1>

Submitted on 25 Jan 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

Numéro d'ordre :

THESE

Soutenue le 04 octobre 2004 devant

L'UNIVERSITÉ PAUL SABATIER

au laboratoire de Physique Quantique, IRSMAC, UMR5626 du CNRS

en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PAUL SABATIER

Spécialité : Chimie Théorique

par

Yannick CARISSAN

Étude de la spectroscopie de molécules contenant de gros ligands.

Jury

Président	Jean-Pierre LAUNAY	Professeur à l'Université Paul Sabatier
Rapporteur	Maurizio PERSICO	Professeur à l'Université de Pise
Rapporteur	Francesc ILLAS	Professeur à l'Université de Barcelone
	Jean-Jacques GIRERD	Professeur à l'Université Paris-Sud 11
	Stefano EVANGELISTI	Professeur à l'Université Paul Sabatier
	Jean-Louis HEULLY	Chargé de recherche, UMR 5626 (Directeur de thèse)

Remerciements

Je tiens à remercier Jean-Louis pour tout ce qu'il a pu m'apprendre tout au long de ma thèse. J'ai appris bien au-delà de la science et je l'en remercie. J'espère qu'il sait combien j'ai apprécié travailler avec lui. Sans lui, évidemment, ce document n'aurait jamais vu le jour.

Je voudrais aussi remercier affectueusement Fabienne et Fabienne pour leur aide et leur soutien tout au long de ma thèse. Elles ont toujours été là lorsque j'en avais besoin.

Je voudrais remercier les professeurs Maurizio Persico, Francesc Illas, Jean-Pierre Lounay, Jean-Jacques Girerd et Stefano Evangelisti d'avoir accepté de constituer le jury devant lequel j'ai présenté mon travail.

Un merci particulier à Colin pour m'avoir pris en stage et m'avoir le premier ouvert les portes du laboratoire. Au cours de ce stage, Romuald m'a fait découvrir les pseudo-potentiels de groupe qui sont devenus le sujet principal de mon travail en D.E.A. puis en thèse. Je l'en remercie. Merci aussi à Jean-Pierre et Thierry pour s'être occupé du D.E.A. de physico-chimie théorique. Je leur suis très reconnaissant de leurs efforts pour trouver une bourse à tous mes camarades. Je remercie plus particulièrement Jean-Pierre pour m'avoir aidé à trouver un stage en Suède.

Merci à Laurent pour m'avoir toujours aidé et soutenu, notamment dans mes choix d'orientation et mes relations avec les administrations suédoises et à Franck pour les discussions que nous avons eu dans notre bureau, qu'elles furent scientifiques ou non, elles ont toujours été amicales.

J'embrasse Sophie. Je la remercie pour sa gentillesse et sa bonne humeur. J'ai notamment adorer enseigner avec elle. Merci aussi à Carine, c'est grâce à elle si j'ai fait mon stage, puis le D.E.A., puis la thèse. Elle m'a en quelque sorte ouvert la voie. Je remercie Manu et Christophe et je leur souhaite bon courage pour la fin de leurs thèses et la suite. Hélène et Nathalie ont accepté de travailler avec moi quelques temps. Je les remercie de leur patience à mon égard. Merci à Marie-Catherine avec laquelle j'ai eu grand plaisir à discuter et rire. Merci à Florent pour les grands moments de cinéma (et de kebab) que nous avons partagé. Merci à Ginette, pour m'avoir appris à magnétiser les poissons.

Je tiens enfin à dire un très grand merci à mes amis, Charlotte et Rémi, les trois Messieurs (Dedieu, Breteau et Chailly), Val et Franck, Toto, Claire et tous les autres pour m'avoir soutenu, encouragé et supporté jusque dans mes pires moments.

Un merci très spécial pour Florence. Elle a été pour moi au cours des mes années universitaire d'un aide incommensurable, notamment en me poussant à passer la plupart de mes samedis à travailler sérieusement.

Je remercie mes parents pour m'avoir permis de faire mes études dans de bonnes conditions. Bien qu'ils s'en défendent, ils ont dû faire quelques efforts pour me permettre d'arriver là où je suis aujourd'hui. Qu'ils sachent que j'en suis conscient et reconnaissant. Un gros bisou à Odile, ma soeur. Elle compte parmi les personnes les plus importante de ma vie. Je suis le plus chanceux de tous les frères.

Merci à Paola pour être auprès de moi.

Table des matières

I	Les méthodes de la chimie quantique	7
1	Le problème à résoudre	11
1.1	La fonction d'onde	11
1.2	L'équation de Schrödinger indépendante du temps	14
1.3	Le principe variationnel	16
2	Des potentiels différents	17
2.1	Hückel	18
2.2	Hartree-Fock	21
3	Différents traitements de la corrélation	25
3.1	La corrélation	25
3.2	Les interactions de configurations	26
3.2.1	La corrélation non-dynamique	27
3.2.2	Le cas multiconfigurationnel : La méthode CASSCF [1]	28
3.3	La théorie des perturbations	29
3.3.1	Le cas monodéterminantal : MP2	30
3.3.2	Le cas multiconfigurationnel : CASPT2	31
3.4	Les calculs multiréférences	33
3.5	La méthode Coupled Cluster	34

3.6	La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	35
II	Les pseudopotentiels	39
4	Les pseudopotentiels atomiques	43
4.1	L'école energy-consistent	46
4.2	L'école shape-consistent	47
4.3	Extraction d'un potentiel atomique	47
4.4	Vers des potentiels atomiques hybridés	55
5	Les pseudopotentiels moléculaires	57
5.1	Les ligands par projection	58
5.1.1	Définition du système réduit	59
5.1.2	Étude du système réduit	60
5.1.3	Extraction de potentiels	65
5.2	Les EGP	84
5.2.1	Le calcul de référence	87
5.2.2	Le calcul tronqué	87
5.2.3	Le calcul de l'opérateur pseudopotentiel	89
5.2.4	La détermination de l'opérateur	91
5.3	Vers de nouvelles méthodes d'extraction	102
III	Applications des pseudopotentiels moléculaires	107
6	Un composé à valence mixte du fer	111
6.1	Présentation du problème	112
6.1.1	Le champ des ligands	114
6.1.2	Les composés à valence mixte	118

6.1.3	Le phénomène d'échange	122
6.1.4	Le transfert électronique	126
6.1.5	Le phénomène de double échange	130
6.2	Les résultats expérimentaux	133
6.3	Les calculs	136
6.3.1	Choix de la méthode	136
6.3.2	Extraction des paramètres B et J à partir des énergies des états . .	137
6.3.3	Introduction des EGP	138
6.4	Étude de l'influence de la corrélation électronique	141
6.4.1	Analyse de l'influence de la corrélation dynamique	142
6.4.2	Prise en compte des orbitales 4s	150
6.5	Vers un autre hamiltonien ?	150
6.6	Étude des courbes d'énergie potentielles	153
7	Étude de composés sandwichs	157
7.1	Deux points de vues différents	157
7.2	Étude du système sandwich	159
7.2.1	La cage $(C_8H_8)_2$	159
7.2.2	Le Cérium et les potentiels	161
7.3	Le choix de la base atomique	167
7.4	Vérification de l'EGP C_8H_8	169
7.5	Le cas du Cérium	170
7.5.1	Une structure électronique complexe	170
7.5.2	Le degré d'oxydation du Cérium	173
A	L'approximation de Born-Oppenheimer	181
B	Un peu d'algèbre	183

TABLE DES MATIÈRES

C	Les notations des excitations	187
D	Le groupe de symétrie D_{3d}	189
E	Le groupe de symétrie D_{8h}	191

Introduction

Introduction

Le sujet de ma thèse est la modélisation de parties plus ou moins grandes, considérées comme inactives, d'un système moléculaire par des pseudopotentiels. Ce document, qui contient la majeure partie des travaux que j'ai effectués au cours des trois dernières années, est divisé en trois parties.

La première partie est un travail de revue de sur les méthodes de la chimie quantique utilisées au cours de mon parcours. Dans un premier temps, les principes fondamentaux de la mécanique quantique sont présentés (chapitre 1). Dans un deuxième temps, deux méthodes primordiales de la chimie théoriques, la méthode de Hückel et celle de Hartree-Fock, sont introduites (chapitre 2), en se basant sur les résultats de la mécanique quantique. Enfin, le phénomène de corrélation électronique est discuté et plusieurs méthodes à même de la modéliser sont présentées (chapitre 3). Ces méthodes sont plus raffinées que les méthodes introduites précédemment et par conséquent bien plus coûteuses. Ceci nous emmène donc à chercher des méthodes qui nous permettent de réduire la taille des problèmes mathématiques à résoudre.

C'est ce qui est fait dans la seconde partie. Cette partie est constituée de deux chapitres qui sont cruciaux dans mon travail de thèse. Il s'agit en effet de présenter les techniques de pseudopotentiel utilisées et développées au cours de ma thèse. Les pseudopotentiels ato-

miques sont tout d’abord traités (chapitre 4). Ils sont présentés dans leur forme classique, c’est-à-dire sphérique. Une partie de mon travail de thèse a été de développer des pseudopotentiels atomiques non sphériques. Dans les faits, un seul de ces potentiels a été extrait pour l’instant, mais ce type d’approche donne des résultats très intéressants. C’est une approche que je souhaite continuer à développer à l’avenir. En second, les pseudopotentiels moléculaires sont présentés (chapitre 5). Deux types de pseudopotentiels moléculaires sont décrits : les ligands par projection que je me suis attaché à développer et étudier au cours de ma thèse et les pseudopotentiels de groupe au développement desquels j’ai contribué. L’étude de ces derniers montre qu’ils sont susceptibles d’être améliorés, notamment en modifiant la méthode d’extraction.

La troisième partie présente deux exemples de systèmes moléculaires dans lesquels les pseudopotentiels moléculaires ont été utilisés avec succès. Le premier système (chapitre 6) est un composé à valence mixte du fer $[\text{Fe}_2(\text{OH})_3(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ qui est ferromagnétique. Le spectre magnétique est étudié en utilisant des méthodes *ab-initio* corrélées de la chimie quantique. Cette étude est grandement facilitée par l’utilisation de pseudopotentiels de groupe qui permettent de réduire le temps de calcul de manière très importante. Le second système (chapitre 7) est un composé sandwich du cérium $\text{Ce}(\text{C}_8\text{H}_8)_2$. Dans cette étude, certains défauts des pseudopotentiels de groupe se font jour. Il faut noter que ces défauts avaient déjà été mentionnés dans la partie précédente de ce document. Malgré ces écueils, l’étude est menée à son terme et les résultats obtenus sont très satisfaisants. De plus, ils permettent de mettre à jour la nature multiconfigurationnelle de la fonction d’onde très particulière du composé étudié.

Ainsi, ce document présente la chimie quantique, propose de nouveaux outils pour la modélisation de systèmes moléculaires complexes et démontre sur deux exemples les intérêts de ces outils et de leur développement.

Première partie

Les méthodes de la chimie quantique

Cette première partie est principalement une revue de la plupart des méthodes usuelles de la chimie quantique. J'ai voulu faire une présentation didactique qui parte des principes premiers de la mécanique quantique pour arriver aux méthodes usuelles de la chimie quantique. Cette partie est articulée en trois chapitres. Tout d'abord, le premier chapitre présente les équations issues de la mécanique quantique que la chimie quantique se propose de résoudre. Le second chapitre insiste sur le fait que le terme qui pose problème dans la formulation de l'équation à résoudre est le terme qui contient l'inverse de la distance interélectronique $\frac{1}{r_{ij}}$. Dans ce chapitre sont présentés deux types de potentiels qui permettent de contourner ce problème et de traiter la structure électronique de manière approchée mais satisfaisante dans une certaine mesure. Enfin, le dernier chapitre indique comment les potentiels utilisés dans le second chapitre, n'ont fait que déplacer la complexité du problème et présente les méthodes généralement utilisées pour tenter de tendre vers la solution exacte de l'équation de Schrödinger indépendante du temps.

Chapitre 1

Le problème à résoudre

1.1 La fonction d'onde

La mécanique quantique postule que pour tout système, il existe un objet mathématique appelé fonction d'onde qui contient toutes les informations relatives au système. C'est le premier postulat de la mécanique quantique. La fonction d'onde est en général notée Ψ . Si nous considérons un système constitué d'une particule libre, sans degré de liberté interne (tel le spin), dans un potentiel donné $V(\mathbf{r}, t)$, la fonction d'onde Ψ va dépendre de la position de cette particule \mathbf{r} et du temps t . Elle est alors notée $\Psi(\mathbf{r}, t)$. La quantité :

$$P(\mathbf{r}, t) = |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (1.1)$$

est interprétée comme la densité de probabilité de présence de la particule en \mathbf{r} au temps t . Pour être interprétée comme une densité de probabilité il faut que l'intégrale sur tout l'espace de P soit égale à 1. Autrement dit à un temps t donné, la particule est présente dans l'espace. Donc :

$$\int |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r} = 1 \quad (1.2)$$

La généralisation des considérations précédentes à un système constitué de n particules ne pose pas de problème. La fonction d'onde d'un tel système dépend alors des positions des n particules ($\mathbf{r}_i, i = 1, n$) et du temps t . Tout comme précédemment, la quantité

$$P(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_n, t) = |\Psi(\mathbf{r}, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_n, t)|^2 \quad (1.3)$$

doit être égale à 1 pour donner à P le sens de la densité de probabilité du système. Nous venons de définir une fonction d'onde pour un ensemble de particules n'ayant pas de coordonnées internes par soucis de clarté. Cependant, si les particules ont des coordonnées internes (tel le spin), les considérations précédentes se généralisent sans problème si nous prenons garde à intégrer sur ces coordonnées dans les équations qui donnent la densité de probabilité (Eq. 1.1, 1.3).

Le second postulat de la mécanique quantique, ou principe de superposition, est probablement le plus difficile à comprendre. La mécanique quantique postule que si un système peut admettre deux fonctions d'onde, Ψ_1 et Ψ_2 , pour deux états distincts alors la fonction d'onde du système Ψ est une combinaison linéaire de ces deux fonctions d'ondes.

$$\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 \quad (1.4)$$

Le troisième postulat indique qu'à chaque grandeur mesurable est associé un opérateur linéaire, \hat{A} . Ce postulat est très important car il introduit le principe de correspondance. Ce principe donne la forme quantique de l'opérateur associé à une grandeur dont on connaît la forme en mécanique classique. La correspondance se fait selon le tableau 1.1.

Le postulat numéro quatre stipule qu'une mesure précise d'une grandeur associée à un opérateur \hat{A} ne peut être qu'une des valeurs propres de ce dernier.

De plus, si une série de mesures de la grandeur précédente est faite sur un système

Grandeur physique	Opérateur
Position x	\hat{x}
Vecteur position \mathbf{r}	$\hat{\mathbf{r}}$
Composante x du moment p_x	$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$
Moment p	$-i\hbar \nabla$
Énergie cinétique $T = \frac{p^2}{2m}$	$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$
Énergie potentielle $V(\mathbf{r}, t)$	$V(\mathbf{r}, t)$
Énergie totale $\frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}, t)$	$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t)$

TABLE 1.1 – Correspondance entre grandeurs classiques et opérateurs quantiques [2].

décrit par la fonction d'onde Ψ , la valeur moyenne de cette grandeur est donnée par :

$$\langle A \rangle = \frac{\langle \Psi | A | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (1.5)$$

C'est le cinquième postulat.

Le sixième postulat nous dit qu'une fonction d'onde peut être exprimée comme une combinaison linéaire des fonctions propres d'un opérateur \hat{A} ; cet opérateur étant associé à une grandeur mesurable.

Enfin le septième postulat concerne l'évolution temporelle d'une fonction d'onde. Cette évolution est déterminée par l'équation de Schrödinger [3] dépendante du temps :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = \hat{H} \Psi(t) \quad (1.6)$$

De l'énoncé de ces postulats nous retiendrons plusieurs choses. Tout d'abord la fonction d'onde est un objet indispensable en mécanique quantique. Il va donc falloir construire les fonctions d'onde des molécules que nous voudrions traiter avec grand soin. Ensuite grâce au principe de correspondance nous pourrions construire les opérateurs associés aux grandeurs physique dont nous connaissons l'expression en mécanique classique. Enfin le principe de superposition et le septième postulat nous montrent bien que les règles de la mécanique quantique ne sont pas simples et qu'il faudra faire attention à ne pas nous

laisser abuser par notre "bon sens".

1.2 L'équation de Schrödinger indépendante du temps

Si l'on se place dans le cas particulier où l'énergie potentielle du système que nous étudions, V_T , ne dépend pas du temps, alors l'hamiltonien total $\hat{H}_T = \hat{T}_T + \hat{V}_T$, dans lequel \hat{T}_T est l'opérateur énergie cinétique totale, est aussi indépendant du temps. Il est alors possible d'écrire une fonction d'onde exacte $\Psi(\mathbf{r}, t)$ comme le produit d'une fonction d'onde stationnaire $\Psi(\mathbf{r})$ par une fonction qui dépend du temps, $f(t)$. Un développement simple[2] nous permet de trouver la forme de $f(t)$ (Eq. 1.7) et l'équation de Schrödinger indépendante du temps (Eq. 1.8).

$$f(t) = \exp\left(\frac{-iEt}{\hbar}\right) \quad (1.7)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \quad (1.8)$$

Dans l'intégralité de ce document, nous nous attacherons à résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps (Eq.1.9). Par souci de clarté nous utiliserons les unités atomiques (Tab.1.2).

Grandeur physique	Valeur de référence	
distance	rayon de Bohr	$5.29177 \cdot 10^{-11}$ m
masse	masse de l'électron	$9.10953 \cdot 10^{-31}$ kg
charge	charge de l'électron	$1.60210 \cdot 10^{-19}$ C
moment angulaire	\hbar	$1.05459 \cdot 10^{-34}$ J s
l'unité d'énergie est alors le Hartree		27.2116 eV

TABLE 1.2 – Les unités atomiques

$$\hat{H}_T\Psi_{ex} = E_T\Psi_{ex} \quad (1.9)$$

La fonction d'onde exacte du système étudié Ψ_{ex} est fonction propre de l'hamiltonien

total \hat{H}_T . Sa valeur propre associée E_T est l'énergie totale du système. Dans le cas d'une molécule, \hat{H}_T se sépare en un opérateur d'énergie cinétique, \hat{T}_T et un opérateur d'énergie potentielle \hat{V}_T . L'opérateur énergie potentielle, \hat{V}_T , peut l'écrire comme la somme de trois opérateurs (voir Eq.1.11). Les termes z_i représentent les charges des électrons ou des noyaux i et N est la somme du nombre d'électrons (n_e) et de noyaux (n_N).

$$\hat{V}_T = \sum_i^N \sum_{j<i}^N \left(\frac{z_i z_j}{r_{ij}} \right). \quad (1.10)$$

$$\hat{V}_T = \hat{V}^{el-el} + \hat{V}^{el-nu} + \hat{V}^{nu-nu}. \quad (1.11)$$

Les opérateurs \hat{V}^{el-el} et \hat{V}^{el-nu} sont respectivement associés au potentiel de répulsion électronique et au potentiel d'attraction électrons-noyaux. Le potentiel associé à l'opérateur \hat{V}^{nu-nu} est celui de répulsion nucléaire.

Grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer (cf . ANNEXE A), il nous est possible de découpler l'hamiltonien relatif à l'énergie des noyaux de l'hamiltonien électronique. Par la suite nous chercherons donc à résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour les électrons dans le champs des noyaux. L'hamiltonien que nous utiliserons est donc le suivant :

$$\begin{aligned} \hat{H}_{BO} = & \sum_i^{n_e} -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_i^{n_e} \sum_A^{n_N} \frac{Z_A}{r_{iA}} \\ & + \sum_i^{n_e} \sum_{j<i}^{n_e} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_A^{n_N} \sum_{B<A}^{n_N} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \end{aligned} \quad (1.12)$$

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, la grandeur $\sum_A^{n_N} \sum_{B<A}^{n_N} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$ est indépendante de la position des électrons. C'est alors une constante que l'on ajoute à la fin du calcul.

1.3 Le principe variationnel

L'équation de Schrödinger que nous avons à résoudre est une équation aux valeurs propres. Comme nous le verrons par la suite, nous ne pouvons pas déterminer de fonction d'onde exacte pour des systèmes moléculaires. Nous allons donc tenter d'en trouver une forme approchée. Il nous faut un critère de qualité pour déterminer quelle forme approchée est acceptable dans notre cas. Pour cela nous allons choisir pour meilleure fonction d'onde la fonction d'onde approchée dont l'énergie est la plus proche de l'énergie exacte. Maintenant que nous avons un critère de qualité, il nous faut trouver comment satisfaire à ce critère. C'est alors que vient à notre secours le principe variationnel. L'énoncé de ce principe est le suivant :

"Soient Ψ la fonction d'onde exacte de l'état fondamental ayant l'énergie $E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$, et Ψ' une fonction d'onde antisymétrique différente de Ψ ayant l'énergie E' , alors $E' \geq E$."

Ainsi, quelle que soit la fonction d'onde approchée que nous prendrons, son énergie sera supérieure à celle de l'état fondamental réel. Toute amélioration de la forme de la fonction d'onde approchée entraînera une diminution de l'énergie. À ce stade il est intéressant de noter que rien ne nous indique comment améliorer la fonction d'onde. Il faut aussi être conscient que le fait de choisir un critère énergétique est purement arbitraire.

Chapitre 2

Des potentiels différents

Dans le chapitre précédent nous avons rappelé les bases de la mécanique quantique qui est capable de décrire correctement le comportement des électrons. Nous avons vu que l'équation de Schrödinger dépendante du temps pouvait se simplifier si nous ne décidons de considérer que les états stationnaires des molécules. Nous avons donc écrit l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Pour résoudre cette équation nous avons besoin d'un hamiltonien que nous avons simplifié grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer qui nous permet de découpler la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde. Enfin, nous avons besoin d'un outil pour trouver une fonction d'onde qui soit correcte pour décrire les systèmes moléculaires. Nous avons alors décidé d'utiliser le principe variationnel qui nous assure que, quelle que soit la fonction d'onde approchée que nous écrirons, l'énergie de cette dernière sera au-dessus de l'énergie exacte.

Dorénavant nous allons chercher à résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps avec l'hamiltonien Born-Oppenheimer. Il nous reste cependant un problème à résoudre. Reprenons l'hamiltonien que nous cherchons à utiliser :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{n_{el}} -\frac{\Delta_i}{2} + \sum_{A=1}^{N_{at}} -\frac{Z_A}{r_{iA}} + \underbrace{\sum_{j<i} \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{V}} \quad (2.1)$$

Le terme en $\frac{1}{r_{ij}}$ rend le comportement des électrons interdépendants. Ce problème n'est soluble exactement que pour quelques systèmes simples (comme les atomes hydrogénoïdes) qui n'ont que peu d'intérêt en pratique. Il va donc nous falloir trouver une forme approchée pour le potentiel \hat{V} pour laquelle la résolution soit possible. C'est tout l'objet des différents potentiels que l'on peut utiliser en chimie quantique.

2.1 Hückel

La méthode de Hückel [4] est une des méthodes de la chimie théorique les plus utilisées. C'est une méthode largement employée pour générer des orbitales moléculaires de départ pour des méthodes itératives comme la méthode Hartree-Fock (cf. partie 2.2). Dans le cadre de la théorie de Hückel, le potentiel \hat{V} n'est pas explicité. La seule hypothèse faite à son propos est que c'est un potentiel moyen, c'est-à-dire que chaque électron i ressent le champs des $n_{el} - 1$ électrons restants comme un champ moyen noté \hat{V}_i . La forme de l'hamiltonien général (Eq. 2.1) devient donc :

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}_i \quad (2.2)$$

avec \hat{h}_i un hamiltonien monoélectronique pour chaque électron i :

$$\hat{h}_i = -\frac{\Delta_i}{2} + \sum_{A=1}^{N_{at}} -\frac{Z_A}{r_{iA}} + \hat{V}_i \quad (2.3)$$

Nous pouvons alors écrire l'équation suivante pour chaque électron i :

$$\hat{h}_i \psi(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i \psi(\mathbf{r}_i) \quad (2.4)$$

Nous allons utiliser l'approximation LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) c'est-à-dire que les orbitales moléculaires seront décrites comme des combinaisons linéaires

de fonctions de base atomiques [5]. Nous prendrons une fonction de base par orbitale atomique¹. Ainsi chaque orbitale moléculaire $\psi(\mathbf{r})$ s'écrit comme une combinaison linéaire des fonctions de bases centrées sur les atomes :

$$\psi = \sum_{p=1}^{N_{at}} c_p \chi_p \quad (2.5)$$

Nous allons maintenant utiliser le principe variationnel et minimiser l'énergie de chaque orbitale moléculaire ϵ_i par rapport aux coefficients c_p du développement LCAO. :

$$\epsilon_i = \frac{\langle \psi(i) | \hat{h}_i | \psi(i) \rangle}{\langle \psi(i) | \psi(i) \rangle} \quad (2.6)$$

soit à résoudre pour toutes les orbitales moléculaires :

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial c_p} = 0, \forall p = 1, \dots, N_{at} \quad (2.7)$$

En introduisant l'ensemble des équations 2.5 dans les équations 2.7, nous obtenons les équations séculaires suivantes :

$$\sum_p c_p (h_{pk} - \epsilon S_{pk}) = 0, \forall k = 1, \dots, N_{at} \quad (2.8)$$

avec :

$$h_{pk} = \langle \psi_p | \hat{h} | \psi_k \rangle, S_{pk} = \langle \psi_p | \psi_k \rangle \quad (2.9)$$

Ceci peut s'écrire de manière plus élégante sous forme matricielle :

$$\mathbf{HC} = \mathbf{SCE} \quad (2.10)$$

1. Le raisonnement suivant pourrait être fait avec une base plus étendue mais ce choix est standard dans l'application de la méthode de Hückel.

\mathbb{H} étant la matrice représentative de l'hamiltonien (2.2), \mathbb{C} , la matrice des coefficients du développement LCAO (2.5). Il existe deux variantes de la méthode de Hückel, la seconde étant appelée méthode de Hückel étendue. Dans le cadre de la méthode de Hückel standard, la matrice de recouvrement \mathbb{S} est égale à la matrice unité, autrement dit $S_{pq} = \delta_{pq}$. L'approximation qui est faite ici est très lourde : le recouvrement des orbitales atomiques est négligé², or ce recouvrement est une condition essentielle de l'existence des liaisons inter-atomiques. La valeur de h_{pq} est paramétrée comme suit :

$$h_{pq} = \begin{cases} \alpha & \text{si } p=q \\ \beta & \text{si } p \text{ et } q \text{ sont voisins} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (2.11)$$

α est l'énergie de l'orbitale considérée dans l'atome isolé. β est l'intégrale de saut entre les deux atomes[5].

Dans le cadre de la méthode de Hückel étendue[6], la matrice de recouvrement \mathbb{S} est obtenue par un calcul dans une base d'orbitales atomiques explicite. Cette base est une base d'orbitales de Slater : $r^n \exp(-ar)$. Les termes h_{pq} sont aussi raffinés :

$$h_{pq} = \begin{cases} \alpha & \text{si } p=q \\ K \frac{h_{pp}+h_{jj}}{2} S_{ij} & \text{sinon} \end{cases} \quad (2.12)$$

L'équation (2.12) a été utilisée pour la première fois dans un calcul moléculaire par Wolfsberg et Helmholtz [7] c'est pourquoi elle est en général appelée relation de Wolfsberg-Helmholtz. Cependant cette relation avait été discutée précédemment par Mulliken[8]. Dans la version étendue de la méthode de Hückel, les paramètres sont plus nombreux. Le paramètre K est purement empirique. Il est généralement pris égal à 1.75[6].

Les méthodes de Hückel et Hückel étendue sont des méthodes très intéressantes. Elles

2. En fait le recouvrement n'est pas totalement négligé. Il est introduit de manière non explicite dans le paramètre β comme cela apparaît dans la référence [5], page 213, Eq.8.

ont été mises au point alors que les ordinateurs ne permettaient pas de faire de gros calculs et sont de très bonnes méthodes de modélisation qualitative. Elles sont de bons outils pour la détermination de stabilités relatives pour différentes géométries d'un même composé ou de différents composés entre eux[6, 9, 10, 11]. Leur écueil principal est la paramétrisation, notamment celle du paramètre K qui peut mener à des solutions non-physiques[6].

2.2 Hartree-Fock

La fonction d'onde exacte Ψ_{ex} peut s'écrire comme la superposition de toutes les configurations possibles des n_e électrons dans n_{orb} orbitales construite sur une base de fonctions monoélectroniques complète (Eq. 2.13).

$$\Psi = c_0 \Psi_0 + \sum_{a,p} c_a^p \Psi_a^p + \sum_{ab,pq} c_{ab}^{pq} \Psi_{ab}^{pq} + \sum_{abc,pqr} c_{abc}^{pqr} \Psi_{abc}^{pqr} + \dots \text{ordre } n \quad (2.13)$$

On peut écrire la fonction d'onde qui dépend des coordonnées de tous les électrons (spatiales et de spin) $\Psi_{ex}(r_1, r_2, \dots, r_{n_e})$ comme le produit de fonctions d'onde monoélectroniques que l'on nomme spin-orbitales produit d'une fonction d'espace ψ par une fonction de spin α ou β :

$$\Psi_{ex}(r_1, r_2, \dots, r_{n_e}) = \prod_{i=1}^{n_e} \chi(x_i, y_i, z_i, \xi_i) \quad (2.14)$$

avec :

$$\chi(x, y, z, \xi) = \psi(x, y, z) \alpha(\xi) \quad (2.15)$$

En écrivant Ψ_{ex} comme le produit de fonctions monoélectroniques, on fait l'hypothèse que les électrons sont indépendants les uns des autres, c'est-à-dire que le champ ressenti par chaque électron est un champ moyen créé par tous les autres électrons.

Étant donné que les objets que nous manipulons sont des fermions, il faut que la fonction d'onde obéisse au principe de Pauli, c'est-à-dire qu'elle doit être antisymétrique par

rapport à l'échange de deux particules. Pour cette raison les configurations Ψ_j sont des déterminants de Slater [12] de spin-orbitales :

$$\Psi_j = \frac{1}{\sqrt{n_e!}} \times \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(n) & \chi_2(n) & \dots & \chi_n(n) \end{vmatrix} \quad (2.16)$$

que l'on note pour alléger l'écriture $\Psi = |12\dots n\rangle$. Les propriétés des déterminants assurent l'antisymétrie car échanger deux particules revient à permuter les deux lignes correspondantes ce qui change le signe du déterminant.

La méthode Hartree-Fock [13, 14, 15, 16] fait l'hypothèse que le déterminant Ψ_0 est une bonne approximation de la fonction d'onde Ψ_{ex} , autrement dit que les coefficients c sont négligeables devant 1.

Les paramètres à optimiser

Que doit-on optimiser ? A première vue, c'est la fonction d'onde qui n'est pas correcte puisqu'on ne sait pas la calculer. Cependant, cette fonction d'onde est un déterminant de Slater de spin-orbitales Eq.(2.16). Dans les spin-orbitales, seule la partie spatiale peut être modifiée Eq.(2.15). Ce sont donc les parties spatiales ψ que l'on cherchera à optimiser au cours de la procédure Hartree-Fock.

Le principe des calculs Hartree-Fock

La procédure Hartree-Fock consiste à minimiser l'énergie de la fonction d'onde en modifiant les parties spatiales ψ des spin-orbitales χ . La minimisation de l'énergie est le critère choisi mais ce n'est pas le seul possible. Grâce à l'équation de Hartree-Fock

Eq.(2.17), on peut déterminer les orbitales optimales ψ_j d'énergie ϵ_j :

$$\hat{F}(i)\psi_j(i) = \epsilon_j\psi_j(i) \quad (2.17)$$

avec $\hat{F}(i)$ l'opérateur de Fock :

$$\hat{F}(i) = -\frac{1}{2}\Delta_i - \sum_{A=1}^{n_N} \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{HF}(i) \quad (2.18)$$

où $v^{HF}(i)$ est le potentiel moyen ressenti par l'électron i dû à la présence des autres électrons et $\frac{Z_A}{r_{iA}}$ le potentiel d'attraction de l'électron i par le noyau A . $v^{HF}(i)$ agit sur une spin orbitale ψ_a comme suit :

$$v^{HF}(i)\psi_b = \left(\sum_{b \neq a} \hat{J}_b(i) - \hat{K}_b(i) \right) \psi_a \quad (2.19)$$

avec :

$$\hat{J}_b(i)\psi_a(i) = \left(\int \psi_b^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_b(j) d_j \right) \psi_a(i) \quad (2.20)$$

le terme d'interaction coulombienne entre la densité électronique de l'électron i dans la spin orbitale ψ_a et celles de l'électron j dans la spin orbitale ψ_b et

$$\hat{K}_b(i)\psi_a(i) = \left(\int \psi_b^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_a(j) d_j \right) \psi_b(i) \quad (2.21)$$

le terme d'échange des électrons i et j dans les spin orbitales ψ_a et ψ_b . Le potentiel $v^{HF}(i)$ dépend de la position de tous les électrons. Cette méthode ne peut être traitée que de manière itérative. La démarche à suivre est alors simple en principe : à partir des orbitales de départ, on calcule $v^{HF}(i)$ pour chaque électron i ce qui permet de trouver un nouveau jeu d'orbitales en résolvant l'équation aux valeurs propres (2.17). Il est alors possible de recalculer un champ pour ces nouvelles orbitales, et ainsi de suite jusqu'à ce que les orbitales qui servent à la construction de l'opérateur de Fock soient aussi ses fonctions

propres.

Chapitre 3

Différents traitements de la corrélation

3.1 La corrélation

La corrélation est définie comme le(s) phénomène(s) physique(s) qui ne se trouve(nt) pas dans la méthode Hartree-Fock. L'énergie de corrélation est définie comme la différence d'énergie entre l'énergie donnée par l'opérateur de Fock pour une base complète dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer non-relativiste et l'hamiltonien exact dans les mêmes approximations. La corrélation est donc le défaut du modèle à champ moyen (Hartree-Fock) par rapport au modèle exact. Par exact, dans la suite de cette partie, on entendra modèle non-relativiste dans une base complète.

À ma connaissance, il y a trois moyens de traiter la corrélation. Le premier moyen est de traiter la corrélation comme une correction à la méthode Hartree-Fock. Ces méthodes dites post-Hartree-Fock se divisent en deux familles : les méthodes monoconfigurationnelles et les multiconfigurationnelles. En effet, un des défauts de la méthode Hartree-Fock est d'écrire la fonction d'onde comme une seule configuration à l'aide d'un seul déterminant de Slater. Les méthodes multiconfigurationnelles tentent de corriger ce biais en développant la fonction d'onde avec plusieurs configurations. C'est ce qui est appelé la corrélation non-dynamique. Les méthodes monoconfigurationnelles se proposent de traiter un autre

défaut de la méthode Hartree-Fock à savoir le traitement par champ moyen. Pour cela nous allons utiliser la fonction d'onde Hartree-Fock comme fonction de départ à laquelle nous allons ajouter des excitations vers les orbitales virtuelles de manière explicites ou en utilisant la théorie des perturbations. Ceci permet de traiter la corrélation dynamique.

Le second moyen est l'introduction de la distance interélectronique de manière explicite dans les équations à résoudre. Ce type de traitement est connu sous le nom de méthodes r_{12} . Je ne développerai pas ces méthodes dans ce document car je ne les ai jamais utilisées. Néanmoins il me semble important de les citer ici d'autant plus que mon stage post-doctoral devrait se faire à Karlsruhe dans le groupe de Wim Klopper qui développe ce type d'approche.

Le dernier moyen est d'utiliser un autre type de potentiel que le potentiel Hartree-Fock. C'est ce que fait la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Cette méthode est quelque peu développée plus avant (partie 3.6 page 35). Dans ce type d'approche on va utiliser un opérateur et une résolution itérative de type Hartree-Fock. L'opérateur utilisé va être construit et paramétré de manière à contenir un maximum d'information sur la corrélation.

3.2 Les interactions de configurations

Dans les méthode multidéterminantales on ne se limite pas au premier terme du développement de la fonction d'onde Eq. (2.13 page 21). Pour obtenir le premier déterminant excité, on envoie l'électron de l'orbitale a dans l'orbitale virtuelle p , ce qui correspond à une excitation monoélectronique. Après avoir fait cela pour tous les électrons vers toutes les orbitales virtuelles, on a tous les déterminants monoexcités $\Psi_a^p = |123 \cdots pb \cdots n_e\rangle$. Les déterminants diexcités $\Psi_{ab}^{pq} = |123 \cdots pq \cdots n_e\rangle$ sont obtenus en excitant deux électrons en même temps, et ainsi de suite pour toutes les excitations. La fonction d'onde totale s'écrit alors comme l'indique l'équation 2.13 page 21. Seuls ceux de même symétrie et

de même spin interagiront avec Ψ_0 . Le cas où la fonction d'onde tient compte de toutes les excitations dans une base donnée est appelé full-CI (FCI), c'est le meilleur calcul que l'on puisse faire pour une base donnée avec l'interaction de configuration. En pratique, on calcule l'énergie de corrélation dans une base donnée :

$$E_{corr/base} = E_{FCI/base} - E_{HF/base} \quad (3.1)$$

Ce calcul n'est quasiment jamais réalisé en pratique car il fait intervenir un nombre très élevé de déterminants. Pour donner un ordre de grandeur, en base minimale, la molécule d'éthane requiert le calcul de 2.3×10^7 déterminants. Les calculs de type FCI prennent en compte l'énergie de corrélation totale. Néanmoins, la corrélation est due à deux phénomènes physiques différents. La corrélation non-dynamique est due à la nature multiconfigurationnelle de la fonction d'onde. La corrélation dynamique est due au défaut du modèle à particules indépendantes. En effet, le champ moyen ne prend pas en compte les interactions instantanées des électrons entre eux. Ces deux phénomènes sont traités avec des méthodes différentes.

3.2.1 La corrélation non-dynamique

Il existe des systèmes pour lesquels, l'occupation des orbitales n'est pas simple à déterminer. Prenons le cas de l'atome de béryllium. Dans l'approximation hydrogénoïde (c'est-à-dire un noyau de charge Z et un seul électron), l'énergie des orbitales atomiques ne dépend que du nombre quantique principal n :

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2} \quad (3.2)$$

Les orbitales 2s et 2p sont dégénérées selon l'équation 3.2. *A priori*, il n'est pas possible de savoir où mettre les deux électrons de valence. Évidemment, la configuration $2s^2 2p^0$

devrait être majoritaire, cependant, la proximité énergétique des orbitales 2p nous interdit d'exclure la configuration $2s^0 2p^2$ de la description du système. Salomonson et collaborateurs [17] ont montré que l'introduction de la configuration $2s^0 2p^2$ dans la fonction d'onde du béryllium permet de recouvrer 54% de l'énergie de corrélation. Ainsi, la description du

Fonction d'onde	Énergie(H)	Énergie de corrélation(H)
$ 2s^2 2p^0\rangle$	-14.5471	0 (0%)
$0.942 \times 2s^2 2p^0\rangle + 0.335 \times 2s^0 2p^2\rangle$	-14.5983	-0.0512 (54%)
Limite[18]	-14.6673	-0.1202 (100%)

TABLE 3.1 – Énergie de l'état fondamental du béryllium 1S .

système par une seule configuration n'est pas suffisante. La corrélation non-dynamique est l'énergie due au fait que la description d'un système à l'aide d'une seule configuration n'est pas valable à cause de la proximité énergétique de plusieurs états. Il faut alors décrire la fonction d'onde de manière multiconfigurationnelle.

3.2.2 Le cas multiconfigurationnel : La méthode CASSCF [1]

La méthode de choix pour prendre en compte la nature multidéterminantale de la fonction d'onde est la méthode CASSCF (Complete Active Space SCF). Lors d'un calcul CASSCF, on détermine un espace d'orbitales, occupées et virtuelles, dans lequel on fait un calcul FCI. Les orbitales sont optimisées tout au long du processus. Lors de ces calculs, il est possible de définir le nombre d'électrons que l'on souhaite exciter, et quelles orbitales on veut remplir. Les orbitales sont séparées en trois catégories :

- les orbitales actives ont un nombre d'occupation de 0, 1 ou 2 dans chaque configuration. Le choix des orbitales actives n'est pas simple. Le choix des dernières orbitales occupées et des premières virtuelles en ordre énergétique n'est pas toujours le plus approprié. L'ensemble de ces orbitales est appelé l'espace actif,
- les orbitales inactives, qui sont toujours doublement occupées. Elles sont modifiées

au cours de la procédure CASSCF pour satisfaire aux critères d'orthogonalité avec les orbitales actives. Il est possible de geler les plus internes qui ne seront alors pas optimisées,

- les orbitales virtuelles, qui sont les orbitales qui restent. Leur occupation n'est pas permise. Elles sont construites de manière à satisfaire au théorème de Brillouin généralisé.

C'est le principe variationnel qui va déterminer la forme optimale de la fonction d'onde.

3.3 La théorie des perturbations

La méthode CASSCF permet de prendre en compte la nature multidéterminantale de la fonction d'onde. Ce traitement permet de prendre en compte la corrélation non-dynamique. Qu'en est-il pour la corrélation dynamique ? Cette partie de l'énergie de corrélation totale est due au fait que les électrons se repoussent quasiment instantanément. Ceci n'est pas pris en compte dans le modèle de champ moyen où chaque électron se déplace dans le champ moyen de tous les autres électrons. Une image classique utilisée pour visualiser à quoi est due la partie non-dynamique est la suivante : lorsque deux électrons s'approchent trop l'un de l'autre, l'un d'eux va subir une excitation vers une orbitale plus haute en énergie pour éviter que la distance entre eux ne soit trop petite. Ceci peut être réalisé de deux manières comme le montre la figure 3.1. Pour deux électrons, l'approximation du champ moyen donne un angle θ entre les électrons de 90° et une distance au noyau égale pour les deux électrons ($r_1 = r_2$). En effet, dans la théorie du champ moyen, chaque électron se déplace dans le champ moyen créé par les autres électrons. En coordonnées sphériques ($r, \theta \in [0; \pi], \phi \in [0; 2\pi]$), les deux électrons ont la même partie radiale r , et, si l'on fixe l'électron 1 dans l'espace, alors, quel que soit ϕ , l'électron 2 n'a aucune préférence en ce qui concerne θ . En moyenne il est donc à $\theta = 90^\circ$. Si l'on introduit la corrélation

dynamique, ceci n'est plus vrai. Chaque électron ressent tous les autres électrons individuellement. Ainsi, pour un système à deux électrons, les distances r_1 et r_2 sont différentes, c'est la corrélation radiale. Pour prendre en compte la corrélation radiale, il faut que la base contienne des fonctions de base de nombre quantique principal supérieur à celui de la valence. De plus, l'angle θ n'est plus un angle droit car le fait de fixer un électron dans l'espace oriente ce dernier, c'est la corrélation angulaire. Pour prendre en compte la corrélation angulaire, il faut des fonctions de base de moment angulaire supérieur à celui de la valence. Cette image qui fait intervenir des concepts classiques est fausse, cependant elle

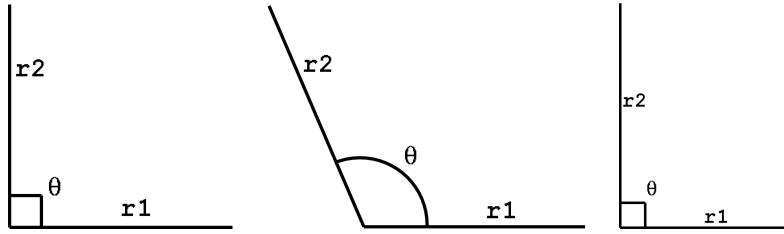


FIGURE 3.1 – La corrélation dynamique radiale ($\theta \neq 90^\circ$) et angulaire ($r_1 \neq r_2$).

permet de comprendre pourquoi on prendra en compte les excitations de tous les électrons dans le traitement perturbatif [19] multiconfigurationnel (cf. partie 3.3.2 page 31). Pour la récupérer on peut utiliser une méthode basée sur la théorie des perturbation : la méthode CASPT2 [20].

3.3.1 Le cas monodéterminantal : MP2

La théorie des perturbations est utilisée au second ordre sur la fonction d'onde HF dans la méthode MP2 [21] (Möller Plesset à l'ordre 2). On fait l'hypothèse que l'hamiltonien total \hat{H} peut être écrit comme la somme d'un hamiltonien d'ordre 0 perturbé par un hamiltonien de perturbation de poids λ petit devant 1 :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1 \quad (3.3)$$

On a alors les développements suivants :

$$\begin{aligned}\Psi &= \Psi_0 + \lambda\Psi_1 + \lambda^2\Psi_2 + \dots \\ E &= E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \dots\end{aligned}\tag{3.4}$$

d'où $E_2 = \langle \Psi_0 | \hat{H}_0 | \Psi_1 \rangle$. On prend comme déterminant d'ordre 0 le déterminant HF Ψ_0 et on construit l'hamiltonien \hat{H}_0 d'ordre 0 tel que Ψ_0 en soit une fonction propre :

$$\hat{H}_0 = \hat{P}_0 \hat{F} \hat{P}_0 + \hat{P}_X \hat{F} \hat{P}_X\tag{3.5}$$

avec \hat{P}_0 le projecteur sur Ψ_0 , \hat{P}_X un projecteur sur tout le reste de l'espace des configurations et \hat{F} l'opérateur de Fock. Après avoir développé Ψ_1 sur l'ensemble des configurations Φ_μ et avoir appliqué les règles de Slater [22] et le Théorème de Brillouin (les configurations monoexcitées n'interagissent pas directement sur les déterminant de l'état fondamental donc $E_1 = 0$), on arrive à l'expression suivante pour l'énergie de perturbation à l'ordre 2 :

$$E_2 = - \sum_{a,b,i,j} \frac{|\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Phi_{ij \rightarrow ab} \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j}\tag{3.6}$$

3.3.2 Le cas multiconfigurationnel : CASPT2

Dans ce cas on prend comme fonction de référence Ψ_0 une fonction d'onde issue d'un calcul complet d'interaction de configurations dans un espace d'orbitales actives. Ceci exclut les fonctions d'ondes issues d'un calcul RASSCF par exemple. En général on prendra une fonction d'onde d'un calcul CASSCF [23]. L'espace des configurations est alors partitionné en 4 sous-espaces :

- 0 la fonction de référence,
- K le reste de l'espace CASSCF,

- SD le sous-espace des configurations généré par toutes les excitations simples et doubles possibles sur la fonction d'onde CASSCF,
- X le reste de l'espace d'interaction de configurations.

L'hamiltonien d'ordre 0 s'écrit alors :

$$\hat{H}_0 = \hat{P}_0 \hat{F} \hat{P}_0 + \hat{P}_K \hat{F} \hat{P}_K + \hat{P}_{SD} \hat{F} \hat{P}_{SD} + \hat{P}_X \hat{F} \hat{P}_X \quad (3.7)$$

Par analogie avec la méthode MP2, il faut un opérateur \hat{F} . Cependant cela ne peut plus être l'opérateur de Fock. L'opérateur choisi est en général l'opérateur monoélectronique suivant :

$$\hat{F} = \sum_{p,q} f_{pq} \hat{E}_{pq} \quad (3.8)$$

avec :

$$f_{pq} = h_{pq} + \sum_{r,s} D_{rs} \left[(pq|rs) - \frac{1}{2}(pr|qs) \right] \quad (3.9)$$

et \hat{E}_{pq} l'opérateur d'excitation de l'orbitale p vers l'orbitale q . La définition de l'opérateur d'ordre 0 entraîne que seules les configurations qui interagissent directement avec la fonction de référence $|0\rangle$ doivent être incluses dans la fonction d'onde d'ordre 1. Celles-ci appartiennent à l'espace SD, donc :

$$|\Psi_1\rangle = \sum_{p,q,r,s} C_{pqrs} |pqrs\rangle \quad (3.10)$$

avec :

$$|pqrs\rangle = \hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs} |\Psi_0\rangle \quad (3.11)$$

On est alors en mesure de calculer l'énergie de perturbation au deuxième ordre $E_2 = \langle 0|\hat{H}|\Psi_1\rangle$. Cette méthode permet de calculer une partie de l'énergie de corrélation beaucoup plus rapidement que les méthodes d'interactions de configurations. Néanmoins, si la fonction d'onde d'ordre 0 ne décrit pas le système correctement, un état intrus peut

apparaître lors du traitement perturbatif, ce qui fait échouer la procédure CASPT2. Pour éviter ceci, la seule solution est d'augmenter l'espace actif du CASSCF pour inclure cet état dans la description d'ordre 0. Cette solution n'est évidemment pas toujours envisageable et il ne reste qu'à utiliser une autre méthode de calcul. C'est le paradoxe de la théorie des perturbations. L'approche par perturbation permet d'avoir des résultats corrects si la fonction d'onde à l'ordre 0 est déjà une bonne approximation de la fonction exacte.

3.4 Les calculs multiréférences

Les calculs multiréférences (MRCI pour *Multi Reference Configuration Interaction*) sont des calculs qui ajoutent à un calcul multiconfigurationnel certains types d'excitations. Prenons le cas d'un calcul MRCISD (SD pour simples et doubles excitations) que l'on ferait après un calcul CASSCF. La fonction d'onde CASSCF s'écrit comme une combinaison linéaire de configurations que nous noterons Φ_I . La fonction d'onde obtenue est alors :

$$\Psi_{MRCISD} = \underbrace{\sum_I C_I \Phi_I}_{\Psi_{CASSCF}} + \sum_i c_i \Phi_i \quad (3.12)$$

Les déterminants Φ_i sont les mono et di-excitations par rapport aux références Φ_I . Ces calculs d'IC tronquées (tous les types d'excitations ne sont pas pris en compte) présentent des problèmes de *size-extensivity*, c'est-à-dire que l'énergie d'un système constitué de deux fragments sans interaction A et B, E_{MRCI}^{AB} n'est pas égale à la somme des énergies de ces deux systèmes : $E_{MRCI}^{AB} \neq E_{MRCI}^A + E_{MRCI}^B$.

Il existe des corrections à ces méthodes pour retrouver la *size-extensivity*. Parmi ces méthodes, notons la méthode ACPF [24] (pour *Averaged Coupled Pair Functional*). Dans cette méthode, la correction à l'énergie est proportionnelle au nombre de paires d'électrons.

Ce type de correction permet de revenir à la *size-extensivity*, donc de pouvoir calculer des énergies de dissociation ou d'ionisation [25].

3.5 La méthode Coupled Cluster

La théorie du *Coupled Cluster* (CC) [26, 27] est basée sur une réécriture de la fonction d'onde exacte donnée dans l'équation (2.13) page 21. Dans l'approche CC la fonction d'onde exacte résultante de la combinaison linéaire de toutes les excitations possibles sur la configuration Ψ_0 est écrite sous la forme suivante [28] :

$$\Psi_{ex} = \left[\prod_{\mu} (1 + t_{\mu} \hat{\tau}_{\mu}) \right] \Psi_0 \quad (3.13)$$

Les opérateurs $\hat{\tau}_{\mu}$ sont des opérateurs d'excitations génériques (simple, doubles, etc.). Les coefficients t_{μ} sont les amplitudes associées à ces excitations. La configuration Ψ_0 est la fonction d'onde Hartree-Fock (partie 2.2). Ainsi la détermination des amplitudes t_{μ} définit la fonction d'onde exacte. Cette méthode est valable si la fonction d'onde Ψ_0 est une bonne approximation de la fonction d'onde exacte. Les orbitales moléculaires doivent, en particulier, avoir la bonne forme. Cependant les équations à résoudre pour déterminer ces coefficients sont non-linéaires ce qui entraîne un coût de calcul très élevé (voir plus loin le coût du Coupled Cluster Singles-and-Doubles CCSD).

Il est intéressant de noter que les opérateurs $\hat{\tau}_{\mu}$ ne peuvent pas être appliqués plusieurs fois à une configuration. Autrement dit :

$$\hat{\tau}_{\mu}^n = 0 \quad \forall n \geq 2 \quad (3.14)$$

Ainsi, les termes $(1 + t_{\mu} \hat{\tau}_{\mu})$ de l'équation 3.13 sont strictement égaux à $\exp(t_{\mu} \hat{\tau}_{\mu})$. Si l'on introduit l'opérateur $\hat{T} = \sum_{\mu} t_{\mu} \hat{\tau}_{\mu}$, on peut réécrire la fonction d'onde exacte CC sous la

forme :

$$\Psi_{ex} = \exp(\hat{T})\Psi_0 \quad (3.15)$$

Cette forme, dite forme exponentielle, est la plus couramment utilisée. Elle permet de définir très facilement les différentes approximations du CC en jouant sur le paramètre μ . Pour $\mu = 2$, toutes les excitations simples et doubles sont introduites, ainsi que les triples et quadruples résultant respectivement des termes $\hat{T}_1 \times \hat{T}_2$ et \hat{T}_2^2 , c'est le CCSD. Le coût d'un calcul CCSD pour un état à couches fermées croît comme $V^4 O^2$ avec V orbitales virtuelles et O orbitales occupées[28].

3.6 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Jusqu'à présent, nous n'avons vu que des méthodes post-Hartree-Fock, c'est-à-dire qui tentent de prendre en compte la corrélation électronique en prenant la théorie Hartree-Fock comme base. La théorie de la fonctionnelle de la densité se propose, au contraire, de prendre en compte la corrélation en modifiant le potentiel moyen utilisé dans l'approche Hartree-Fock. La théorie de la fonctionnelle de la densité part du constat suivant : lors des calculs Hartree-Fock, les propriétés du système sont calculées à partir de la matrice densité. Ainsi, si on connaît l'expression de la densité électronique, on peut calculer l'énergie du système. Le théorème de Hohenberg et Kohn [29] dit que l'état électronique fondamental d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique, et sa seule connaissance permet de déterminer toutes les propriétés de ce système à l'état fondamental. De la même manière que dans le calcul Hartree-Fock, on sépare l'énergie totale en énergie cinétique, énergie potentielle (c'est à dire l'énergie d'attraction électron/noyau) et en énergie potentielle d'interaction électron/électron. On écrit l'énergie totale comme une fonctionnelle de la densité ρ :

$$E[\rho] = T[\rho] + V^{el-nu}[\rho] + V^{el-el}[\rho] \quad (3.16)$$

On sépare alors l'énergie du système en deux parties : une partie calculée comme si les électrons n'interagissaient pas entre eux et l'énergie d'échange-corrélation. L'énergie du système sans interaction comprend trois termes :

- $V^{el-nu}[\rho]$: l'énergie potentielle d'attraction électron-noyau due au potentiel électrostatique créé par les noyaux (souvent nommé potentiel extérieur),
- $T_{SI}[\rho]$: l'énergie cinétique des électrons sans interaction,
- $J[\rho]$: l'énergie de répulsion coulombienne.

C'est l'énergie d'échange-corrélation qui permet de prendre en compte les interactions des électrons entre eux, c'est-à-dire de combler la différence entre le système sans interaction et le système réel. On a donc :

$$E[\rho] = V^{el-nu}[\rho] + T_{SI}[\rho] + J[\rho] + \underbrace{T[\rho] - T_{SI}[\rho] + V^{el-el}[\rho] - J[\rho]}_{E_{XC}[\rho]} \quad (3.17)$$

Le problème réside dans la détermination de la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation E_{XC} . Étant donné que la forme de cette fonctionnelle est inconnue, on la construit de manière semi-empirique. En définissant le potentiel d'échange et corrélation comme suit :

$$V_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (3.18)$$

on peut résoudre les n_e équations aux valeurs propres suivantes :

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta + V_{eff}(r)\right]\psi_i^{KS} = E_i^{KS}\psi_i^{KS} \quad (3.19)$$

ce sont les équations de Kohn-Sham [30] où

$$V_{eff} = V^{el-nu}[\rho] + V_{XC} + \frac{\partial J[\rho]}{\partial \rho} \quad (3.20)$$

Les orbitales ψ_i^{KS} sont les orbitales de Kohn-Sham. Leur signification physique n'est pas évidente, cependant leur caractère est très proche de celui des orbitales Hartree-Fock [31, 32]. On leur impose de vérifier la relation :

$$\rho(r) = \sum_i^{n_e} |\psi_i^{KS}|^2 \quad (3.21)$$

Elles peuvent être développées en combinaison linéaire de fonctions de base ce qui permet de résoudre les équations (3.19) de la même manière que les équations de Hartree-Fock. Ainsi, un calcul ayant un coût comparable à Hartree-Fock permet de tenir compte de la corrélation. La différence fondamentale entre le calcul Hartree-Fock et le calcul DFT est le fait que le calcul DFT n'est pas perfectible : les erreurs proviennent uniquement de la fonctionnelle qui est toujours une approximation basée sur des résultats connus. Autrement dit si on connaissait la forme exacte du potentiel $V_{XC}(r)$ la résolution des équations de Kohn-Sham conduirait à l'énergie exacte solution de l'équation de Schrödinger. Cependant, ce calcul dépend non seulement de la base choisie (comme Hartree-Fock), mais en plus de la fonctionnelle utilisée. Les fonctionnelles sont créées de manière semi-empirique.

Deuxième partie

Les pseudopotentiels

Les pseudopotentiels sont utilisés en chimie quantique pour diminuer le nombre d'électrons et de fonctions de base à traiter explicitement dans le calcul. Ceci est salubre pour deux raisons. La première raison vient du fait que tous les électrons dans une molécule ou un processus chimique ne jouent pas le même rôle. En effet, un certain nombre d'électrons restent purement atomiques, comme par exemple les électrons de la couche 1s de la plupart des éléments chimiques. Les électrons de valence vont, en général, diriger la chimie du problème et ne peuvent être considérés comme purement atomiques. Il semble donc raisonnable de traiter différemment les électrons de cœur et les électrons de valence. La seconde raison est à mon avis plus importante car elle touche au problème même de la modélisation. Lors de la modélisation d'un phénomène quel qu'il soit, il est important de ne traiter que les paramètres pertinents du problème. Or, dans le cas de la chimie, les électrons de valence sont, la plupart du temps, les plus importants. Il convient donc de les traiter au mieux, quitte à éliminer *de manière adéquate* les électrons de cœur du problème. C'est ce que permettent les pseudopotentiels. Ainsi, la base peut être augmentée sur la partie de valence pour permettre un calcul précis sur la valence. Néanmoins, le remplacement des électrons de cœur par des pseudopotentiels est un problème très complexe, tant au niveau de l'extraction de ces potentiels que de leur utilisation.

Cette partie présente deux types de pseudopotentiels : les pseudopotentiels atomiques et les pseudopotentiels moléculaires. La théorie des pseudopotentiels atomique est tout d'abord présentée. Pour illustrer cette partie je présente l'extraction d'un pseudopotentiel atomique que j'ai fait au cours de ma thèse. Ensuite, les pseudopotentiels moléculaires sont introduits comme une généralisation des pseudopotentiels atomiques. Les pseudopotentiels moléculaires se proposent de remplacer une partie de la molécule par un pseudopotentiel. Une approche que j'ai développée au cours de ma thèse, intitulée les ligands par projection, est présentée. Cette étude permet de comprendre ce que doit être un pseudopotentiel moléculaire en première approximation. Ensuite, est présentée la théorie des pseudopotentiels de groupes (EGP pour Effective Group Potentials) que j'ai utilisés dans

les calculs présentés dans la dernière partie de ce document. Il est intéressant de voir que grâce à l'étude des ligands par projection, certains défauts des EGP trouvent une explication. Plus important encore, les ligands par projection apportent un début de solution à l'amélioration des EGP.

Chapitre 4

Les pseudopotentiels atomiques

Un pseudopotentiel atomique permet de ne traiter que les électrons de valence de manière explicite. Il existe plusieurs manières d'extraire un potentiel atomique, néanmoins toutes ces méthodes sont basées sur une approche identique que l'on peut séparer en trois étapes distinctes. Premièrement il faut définir le système pour lequel nous voulons extraire le potentiel. Dans cette étape nous devons choisir quelles propriétés l'on veut reproduire, à quel niveau de calcul, et quelle sera notre référence (niveau de calcul, base, etc.). Ensuite, il faut définir un système tronqué, évidemment plus petit que le système de référence qui ait la possibilité de reproduire les propriétés choisies dans notre première étape. La définition de ce système est un arbitraire très important qui doit être pensé avec soin. Ces deux premières étapes sont intimement liées l'une à l'autre et sont difficilement différenciables pour l'extraction d'un pseudopotentiel atomique. Nous verrons ce qu'il en est pour un pseudopotentiel moléculaire. Enfin, il faut extraire le potentiel proprement dit qui, appliqué au système réduit, redonne avec une précision donnée les propriétés choisies. Là encore, il existe plusieurs arbitraires comme la forme du potentiel et sa précision.

Prenons le cas d'un atome A de charge nucléaire Z_A . Pour un calcul atomique de type Hartree-Fock, toutes les orbitales atomiques occupées vérifient l'équation suivante

(cf. Eq. 2.17 p.23) :

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_i + \frac{Z_A}{r_i} + \hat{V}\right) |\phi_j(i)\rangle = \epsilon_j |\phi_j(i)\rangle \quad (4.1)$$

Si nous voulons remplacer les n_c électrons de cœur de cet atome par un pseudopotentiel il faut trouver un opérateur et une base tels que :

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_i + \frac{Z_A - n_c}{r_i} + \hat{V} + \hat{V}_{ps}(i)\right) |\phi'_j(i)\rangle = \epsilon_j |\phi'_j(i)\rangle \quad (4.2)$$

Le potentiel monoélectronique, $\hat{V}_{ps}(i)$, est le pseudopotentiel que l'on cherche à déterminer. Dans ce cas, l'équation (4.2) n'est vérifiée que pour les orbitales de valence de l'atome A. Il est très important de noter ici que les solutions des deux hamiltoniens ci-dessus diffèrent par leur nombre de nœuds. Prenons le cas de l'atome A. Comme nous décidons de supprimer ses électrons 1s, nous supprimons par le fait l'orbitale 1s. Les solutions de l'hamiltonien (4.2) n'auront plus la contrainte d'être orthogonales à celle-ci. Autrement dit la première solution de l'hamiltonien ne contiendra pas de nœud quelle que soit l'orbitale qu'elle doit remplacer. Ainsi les orbitales générées par le nouvel hamiltonien sur la base réduite reproduisent les orbitales du calcul tous électrons uniquement pour la partie de valence, c'est-à-dire loin du noyau. Ces orbitales qui cherchent à reproduire les orbitales du calcul tous électrons dans la partie de valence uniquement sont appelées des pseudo-orbitales. Il est important de noter que nous avons fait plusieurs approximations. En remplaçant le terme en Z/r par Z_{eff}/r avec $Z_{eff} = Z_A - n_c$, nous avons estimé que les n_c électrons de cœur écrantent parfaitement n_c protons. De plus, il a fallu choisir une base électronique réduite certes, mais suffisamment étendue pour reproduire les orbitales moléculaires de valence. Maintenant, nous avons notre système réduit. Ce dernier est un pseudo-atome $A^\#$ de charge réduite $Z_{eff} = Z_A - n_c$ qui porte une base réduite capable de reproduire les orbitales atomiques des électrons à traiter explicitement.

Avant d'extraire notre pseudopotentiel, il nous faut choisir une forme pour celui-ci.

Nous avons le choix entre les formes dites locales, semi-locales ou non-locales. La forme locale consiste à dire que tous les électrons restant, quelle que soit la valeur du nombre quantique l (c'est-à-dire les symétries d'espace s, p, d, etc.), subissent le même potentiel :

$$\hat{V}_{ps}(i) = \hat{V}_{ps}^l(i), \quad \forall l \quad (4.3)$$

Cette approximation d'un potentiel identique pour toutes les symétries n'est pas valable. En effet, cette approximation implique que des électrons p et s seraient écrantés de la même manière par les électrons de cœur. Nous choisirons donc la forme de notre potentiel parmi les deux formes suivantes. La forme semi-locale prend en compte le fait que le potentiel ressenti est différent selon les symétries. Chaque partie du potentiel est donc projetée sur les différentes symétries grâce à un projecteur $\hat{P}_l = \sum_{m_l=-l}^{m_l=+l} |ml\rangle \langle ml|$. Le potentiel s'écrit alors :

$$\hat{V}_{ps}(i) = \sum_{l=0}^{l=l_{max}} \underbrace{\sum_{m_l=-l}^{m_l=+l} |ml\rangle \langle ml|}_{\hat{P}_l} \underbrace{\sum_k C_{kl} r^{n_k l} \exp(-\alpha_{kl} r^2)}_{\hat{V}_{ps}^l(i)} \quad (4.4)$$

Le choix de l_{max} est crucial car il détermine les symétries pour lesquelles le potentiel est nul. l_{max} doit alors être choisi comme étant égal au l_{max} de la base atomique de manière à agir sur tous les électrons de l'atome, notamment lors de l'inclusion de la corrélation qui utilise des orbitales virtuelles. Une forme alternative du potentiel semi-local permet de changer cet état de fait en utilisant un potentiel constant pour $l \geq l_{max}$ et un potentiel différent pour les autres symétries. Cette forme est la suivante :

$$\hat{V}_{ps}(i) = \hat{V}_{ps}^{l_{max}} + \sum_{l=0}^{l=l_{max}-1} \underbrace{\sum_{m_l=-l}^{m_l=+l} |ml\rangle \langle ml|}_{\hat{P}_l} \underbrace{\sum_k C_{kl} r^{n_k l} \exp(-\alpha_{kl} r^2)}_{\hat{V}_{ps}^l(i)} - \hat{V}_{ps}^{l_{max}} \quad (4.5)$$

La forme non-locale a été proposée par Pélissier et collaborateurs[33]. Il s'agit de déloca-

liser le potentiel sur une base de gaussiennes. L'intérêt de cette méthode est le gain en temps de calcul car l'évaluation des éléments de matrice du potentiel revient à des calculs de recouvrement entre gaussiennes. Le potentiel sous forme non-locale s'écrit comme suit :

$$\hat{V}_{ps}(i) = \sum_{l=0}^{l=l_{max}} \underbrace{\sum_{m_l=-l}^{m_l=+l} |ml\rangle \langle ml|}_{\hat{P}_l} \sum_{p,q} C_{pq} |g_p\rangle \langle g_q| \quad (4.6)$$

Il faut noter ici que c'est cette forme de potentiel qui sera utilisée dans le cadre des pseudopotentiels de groupes.

Maintenant que nous avons choisi une forme pour notre potentiel il nous reste à l'extraire. Pour cela il y a deux grandes écoles : l'école "energy-consistent" et l'école "shape-consistent". Les deux parties suivantes définissent les grandes lignes de ces deux manières d'extraire des pseudopotentiels. Pour approfondir le sujet, le lecteur est renvoyé à la référence [34].

4.1 L'école energy-consistent

Les pseudopotentiels atomiques de type *energy-consistent* ont été principalement développés par le groupe de Stuttgart [35, 36, 37, 38, 39, 40]. Dans cette version, les pseudopotentiels sont définis et obtenus sous forme semi-locale (cf. Eq. 4.4). Les coefficients et les exposants du potentiel sont ajustés de manière à reproduire au mieux les différences d'énergies entre plusieurs états atomiques excités. Il est intéressant de noter que les pseudo-orbitales obtenues lors de ces calculs sont similaires à celles obtenues en utilisant des pseudopotentiels de type *shape-consistent* qui, eux, sont extraits sur des informations orbitales (cf. partie 4.2).

4.2 L'école shape-consistent

Les pseudopotentiels *shape-consistent* ont initialement été proposés par Durand et Barthelat [41] en 1975. Ces potentiels sont extraits de manière à retrouver comme solutions de l'hamiltonien (4.2) les orbitales choisies dans la phase préliminaire de l'extraction du pseudopotentiel avec des valeurs propres les plus proches possibles des orbitales atomiques de référence. Le calcul de référence se fait au niveau d'un modèle à particules indépendantes. Il existe plusieurs procédures d'extractions. La procédure Durand-Barthelat est similaire à celle utilisée pour les pseudopotentiels de groupe. Dans cette procédure d'extraction, les pseudo-orbitales sont choisies de manière à ce qu'elles reproduisent au mieux (au sens des moindres carrés) les orbitales de références au-delà d'un rayon de coupure R_C . La partie interne de la pseudo-orbitale est un polynôme. Le rayon de coupure R_C est pris arbitrairement comme la valeur de r pour laquelle l'orbitale de valence nl coupe l'orbitale $(n-l)l$ de la même symétrie.

4.3 Extraction d'un potentiel atomique

Dans la suite de cette thèse, j'ai extrait des pseudopotentiels moléculaires sur des ligands. Les outils utilisés sont complexes. Il me semblait donc important de vérifier si je savais utiliser ces outils correctement en extrayant un potentiel pour un ligand sous sa forme la plus simple : un atome. Dans le cadre de mon étude je me suis intéressé à des système comprenant la plupart du temps des carbones, j'ai donc décidé d'extraire un pseudopotentiel pour cet atome. Voyons maintenant quels ont été mes choix pour l'extraction.

Tout d'abord je choisis mon système tronqué. Ce sera un pseudo-atome $C^\#$ de charge $Z_{eff} = 4$. Je compte donc remplacer les deux électrons 1s du carbone par un potentiel. De plus, la base tronquée associée au pseudopotentiel que j'ai utilisée (Tab. 4.2) contient

les mêmes fonctions de bases que celle du carbone à six électrons (Tab. 4.1) amputée des exposants de la fonction de base 1s. De cette manière j’évite les problèmes dus à la perte

type	exposants	coefficients
s	3047.5249000	0.00183470
s	457.3695100	0.01403730
s	103.9486900	0.06884260
s	29.2101550	0.23218440
s	9.2866630	0.46794130
s	3.1639270	0.36231200
s	7.8682724	-0.11933240
s	1.8812885	-0.16085420
s	0.5442493	1.14345640
s	0.1687144	1.00000000
p	7.8682724	0.06899910
p	1.8812885	0.31642400
p	0.5442493	0.74430830
p	0.1687144	1.00000000

TABLE 4.1 – Base 6-31G du carbone

type	exposants	coefficients
s	7.8682724	-0.11933240
s	1.8812885	-0.16085420
s	0.5442493	1.14345640
s	0.1687144	1.00000000
p	7.8682724	0.06899910
p	1.8812885	0.31642400
p	0.5442493	0.74430830
p	0.1687144	1.00000000

TABLE 4.2 – Base 6-31G modifiée du carbone pour obtenir la base tronquée du carbone

d’information entre le calcul de référence et le calcul tronqué. Autrement dit ce choix m’assure que la base tronquée a la potentialité de reproduire parfaitement les orbitales moléculaires de référence. La méthode d’extraction est de type *shape-consistent* : je choisis de reproduire les orbitales moléculaires et leurs valeurs propres au niveau Hartree-Fock.

Commençons la procédure d’extraction. Le calcul de référence a été fait sur la molécule

de méthane. Les bases sur le carbone et les hydrogènes sont des bases standards de type double zeta de valence (Tab 4.1,4.3). Les conditions que doit remplir le pseudopotentiel

type	exposants	coefficients
s	13.247876	0.019255
s	2.003127	0.134420
s	0.455867	0.469565
s	0.124695	1.000000

TABLE 4.3 – Base de l'hydrogène de Toulouse

sont de reproduire les orbitales de liaison $C-H$ dans le méthane et leur valeurs propres. Pour la délocalisation du potentiel, il faut choisir une base de gaussiennes, c'est-à-dire la base de g_i telle que le pseudopotentiel s'écrive sous la forme donnée dans l'équation 4.6 page 46. Étant donné que le programme dont je dispose ne permet pas de déterminer automatiquement cette base, j'ai choisi de prendre la base utilisée dans la bibliothèque de pseudopotentiels du programme *MOLCAS* [42] pour délocaliser le pseudopotentiel du carbone de Stuttgart [35] (cf. Tab.4.4). Il faut noter que le pseudopotentiel atomique que j'ai extrait n'est pas sphérique. En effet, les outils utilisés pour les EGP que je prétend tester dans le cadre d'un atome, permettent l'extraction de pseudopotentiels non-isotropes. Ainsi, le potentiel du carbone extrait avec ces outils est spécifique à un carbone hybridé sp^3 .

De manière à tester son efficacité, les valeurs propres des orbitales moléculaires de différents composés au niveau HF ont été calculées avec les bases tous électrons, le pseudopotentiel du carbone sp^3 et le pseudopotentiel atomique du groupe de Stuttgart. J'ai décidé de faire ces calculs sur des composés dans lesquels on substitue un, deux, trois ou les quatre hydrogènes par un atome de chlore : CH_nCl_{4-n} pour $n = 1, 2, 3, 4$. Les résultats sont consignés dans les tableaux 4.5 et 4.6. Les valeurs propres des orbitales moléculaires se comparent tout à fait pour les deux types de pseudopotentiels. Une mesure simple de la différence entre le calcul de référence et les deux potentiels du carbone peut être faite

type	exposant	type	exposant
s	0.125000000000E+00	p	0.100000000000E+01
s	0.181776929181E+00	p	0.137124087838E+01
s	0.264342815860E+00	p	0.188030154654E+01
s	0.384411402545E+00	p	0.257834634430E+01
s	0.559016994375E+00	p	0.353553390593E+01
s	0.812931140780E+00	p	0.484806861872E+01
s	0.118217701125E+01	p	0.664786987118E+01
s	0.171914005483E+01	p	0.911583092152E+01
s	0.250000000000E+01	p	0.125000000000E+02
s	0.363553858362E+01	p	0.171405109798E+02
s	0.528685631720E+01	p	0.235037693318E+02
s	0.768822805090E+01	p	0.322293293038E+02
s	0.111803398875E+02	p	0.441941738242E+02
s	0.162586228156E+02	p	0.606008577340E+02
s	0.236435402251E+02	p	0.830983733898E+02
s	0.343828010967E+02	p	0.113947886519E+03

TABLE 4.4 – Base utilisée pour la délocalisation du pseudopotentiel pour le carbone.

en faisant la moyenne des erreurs relatives des N valeurs propres :

$$\Delta_{relatif} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{\epsilon_i^{ref} - \epsilon_i^{pseudo}}{\epsilon_i^{ref}} \quad (4.7)$$

Les valeurs de $\Delta_{relatif}$ sont consignées dans le tableau 4.7. Ces résultats montrent clairement que le pseudopotentiel du carbone extrait grâce aux outils utilisés plus tard pour l'extraction des EGP est d'une qualité tout à fait honorable dans le cadre de molécules où l'hybridation du carbone est sp^3 . Quand est-il pour des molécules plus grosses ? Le potentiel donne-t-il toujours des résultats raisonnables dans le cas d'une autre hybridation ? Pour répondre à ces questions deux molécules ont été testées : C_2H_6 et C_2H_4 . Les valeurs propres des orbitales moléculaires de ces deux molécules avec et sans pseudopotentiel sont données dans le tableau 4.8. Les résultats obtenus sont bons (cf. tableau 4.7), ce qui est surprenant dans le cas de l'éthylène où le carbone est hybridé sp^2 . Cependant comme le pseudopotentiel est surtout présent pour éliminer du calcul une orbitale totalement

sphérique (la 1s du carbone), le potentiel est essentiellement sphérique et n'a que peu d'influence sur les orbitales de type p. C'est pour cette raison que les résultats sont bons pour une hybridation différente de l'atome de carbone.

CH_4	$C^\#H_4$	CH_2Cl_2	$C^\#H_2Cl_2$	$CHCl_3$	$C^\#HCl_3$	CCl_4	$C^\#Cl_4$
-0.5451	-0.5451	-0.3336	-0.3321	-0.2974	-0.3016	-0.3188	-0.3195
-0.5451	-0.5451	-0.3547	-0.3516	-0.4091	-0.3990	-0.3188	-0.3195
-0.5451	-0.5451	-0.4653	-0.4715	-0.4091	-0.3990	-0.3188	-0.3195
-0.9408	-0.9408	-0.4666	-0.4800	-0.4277	-0.4357	-0.5276	-0.5031
-11.2080		-0.7082	-0.6894	-0.6039	-0.5915	-0.5276	-0.5031
		-0.7898	-0.8407	-0.6039	-0.5915	-0.5276	-0.5031
		-0.9659	-0.9522	-0.7844	-0.7727	-0.7576	-0.7538
		-0.9877	-0.9704	-0.7844	-0.7727	-0.7576	-0.7538
CH_3Cl	$C^\#H_3Cl$	-1.2784	-1.2540	-0.8416	-0.9259	-0.8249	-0.8095
-0.3415	-0.3469	-1.7114	-1.6946	-1.1348	-1.1090	-0.8249	-0.8096
-0.3415	-0.3469	-8.0485	-8.0597	-1.4405	-1.4040	-0.8249	-0.8096
-0.6502	-0.6707	-8.0486	-8.0598	-1.4405	-1.4040	-0.8768	-0.9953
-0.7941	-0.7895	-8.0493	-8.0609	-1.8998	-1.8850	-1.5801	-1.5409
-0.7941	-0.7895	-8.0495	-8.0611	-8.0742	-8.0802	-1.5801	-1.5409
-0.8332	-0.8345	-8.0740	-8.0845	-8.0742	-8.0802	-1.5801	-1.5409
-1.4561	-1.4440	-8.0745	-8.0865	-8.0743	-8.0802	-2.0255	-2.0239
-8.0235	-8.0422	-10.5966	-10.6069	-8.0747	-8.0805	-8.0922	-8.0948
-8.0235	-8.0422	-10.5966	-10.6071	-8.0751	-8.0809	-8.0922	-8.0948
-8.0482	-8.0672	-11.3910		-8.0751	-8.0809	-8.0922	-8.0948
-10.5697	-10.5876	-104.7929	-104.8070	-8.1001	-8.1037	-8.0926	-8.0951
-11.3000		-104.7929	-104.8070	-8.1001	-8.1070	-8.0926	-8.0951
-104.7697	-104.7929			-8.1008	-8.1070	-8.0926	-8.0951
				-10.6231	-10.6279	-8.0927	-8.0953
				-10.6231	-10.6279	-8.0927	-8.0953
				-10.6232	-10.6283	-8.1162	-8.1159
				-11.4771		-8.1162	-8.1207
				-104.8170	-104.8250	-8.1162	-8.1207
				-104.8170	-104.8250	-8.1169	-8.1207
				-104.8170	-104.8251	-10.6409	-10.6425
						-10.6409	-10.6425
						-10.6409	-10.6425
						-10.6410	-10.6430
						-11.5170	
						-104.8327	-104.8369
						-104.8327	-104.8369
						-104.8327	-104.8369
						-104.8327	-104.8370

TABLE 4.5 – Comparaison des énergies des orbitales moléculaires Hartree-Fock avec une base 6-31G (première colonne) ou le pseudopotentiel décrit dans le texte, $C^\#$, (seconde colonne) sur le carbone pour des composés du type CH_nCl_{4-n} pour $n = 1, 2, 3, 4$.

CH_4	$C^S H_4$	CH_2Cl_2	$C^S H_2Cl_2$	$CHCl_3$	$C^S HCl_3$	CCl_4	$C^S Cl_4$
-0.5451	-0.5444	-0.3336	-0.3567	-0.2974	-0.3223	-0.3188	-0.3511
-0.5451	-0.5444	-0.3547	-0.3617	-0.4091	-0.4333	-0.3188	-0.3511
-0.5451	-0.5444	-0.4653	-0.4796	-0.4091	-0.4333	-0.3188	-0.3511
-0.9408	-0.9550	-0.4666	-0.4838	-0.4277	-0.4410	-0.5276	-0.5568
-11.2080		-0.7082	-0.6995	-0.6039	-0.6134	-0.5276	-0.5568
		-0.7898	-0.7825	-0.6039	-0.6134	-0.5276	-0.5568
		-0.9659	-0.9658	-0.7844	-0.7810	-0.7576	-0.7390
		-0.9877	-1.0026	-0.7844	-0.7810	-0.7576	-0.7390
CH_3Cl	$C^S H_3Cl$	-1.2784	-1.3121	-0.8416	-0.8375	-0.8249	-0.8332
-0.3415	-0.3533	-1.7114	-1.7810	-1.1348	-1.1554	-0.8249	-0.8332
-0.3415	-0.3533	-8.0485	-8.0789	-1.4405	-1.4900	-0.8249	-0.8332
-0.6502	-0.6436	-8.0486	-8.0790	-1.4405	-1.4900	-0.8768	-0.8770
-0.7941	-0.7986	-8.0493	-8.0801	-1.8998	-1.9946	-1.5801	-1.6689
-0.7941	-0.7986	-8.0495	-8.0803	-8.0742	-8.1037	-1.5801	-1.6689
-0.8332	-0.8373	-8.0740	-8.1044	-8.0742	-8.1037	-1.5801	-1.6689
-1.4561	-1.4995	-8.0745	-8.1052	-8.0743	-8.1038	-2.0255	-2.1545
-8.0235	-8.0579	-10.5966	-10.6301	-8.0747	-8.1052	-8.0922	-8.1284
-8.0235	-8.0579	-10.5966	-10.6303	-8.0751	-8.1056	-8.0922	-8.1284
-8.0482	-8.0827	-11.3910		-8.0751	-8.1056	-8.0922	-8.1284
-10.5697	-10.6066	-104.7929	-104.8179	-8.1001	-8.1294	-8.0926	-8.1289
-11.3000		-104.7929	-104.8179	-8.1001	-8.1294	-8.0926	-8.1289
-104.7697	-104.802			-8.1008	-8.1305	-8.0926	-8.1289
				-10.6231	-10.6565	-8.0927	-8.1289
				-10.6231	-10.6565	-8.0927	-8.1289
				-10.6232	-10.6569	-8.1162	-8.1531
				-11.4771		-8.1162	-8.1531
				-104.8170	-104.8379	-8.1162	-8.1531
				-104.8170	-104.8379	-8.1169	-8.1544
				-104.8170	-104.8379	-10.6409	-10.6818
						-10.6409	-10.6818
						-10.6409	-10.6818
						-10.6410	-10.6823
						-11.5170	
						-104.8327	-104.8573
						-104.8327	-104.8573
						-104.8327	-104.8573
						-104.8327	-104.8573

TABLE 4.6 – Comparaison des énergies des orbitales moléculaires Hartree-Fock avec une base 6-31G (première colonne) ou le pseudopotentiel du groupe de Stuttgart, C^S , (seconde colonne) sur le carbone pour des composés du type CH_nCl_{4-n} pour $n = 1, 2, 3, 4$.

Molécule	CH_4	CH_2Cl_2	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4	C_2H_4	C_2H_6
$\Delta_{C^\#}$	0.00%	0.45%	0.08%	0.21%	0.37%	0.34%	0.20%
Δ_{C^S}	0.28%	1.01%	1.23%	1.54%	2.09%	0.60%	0.43%
Δ_{C^D}	—	—	—	—	—	0.24%	0.22%

TABLE 4.7 – Différences relatives sur les énergies orbitales par rapport aux calculs de référence (base 6-31G sur le carbone) pour le pseudopotentiel extrait dans le cadre de ce travail, $C^\#$, celui du groupe de Stuttgart, C^S et une base de qualité comparable à celle de référence C^D (Dunning cc-pvdz [43]).

C_2H_6	$C^\#H_3CH_3$	$C^SH_3CH_3$	C_2H_4	$C^\#H_2CH_2$	$C^SH_2CH_2$
-0.4815	-0.4829	-0.4801	-0.3713	-0.3684	-0,3722
-0.4815	-0.4829	-0.4801	-0.5054	-0.5068	-0,5046
-0.5172	-0.5205	-0.5170	-0.5732	-0.5775	-0,5754
-0.6123	-0.6121	-0.6126	-0.6412	-0.6404	-0,6437
-0.6123	-0.6121	-0.6126	-0.7811	-0.7802	-0,7852
-0.8285	-0.8270	-0.8327	-1.0278	-1.0250	-1,0364
-1.0409	-1.0399	-1.0474	-11.2274		
-11.2039			-11.2290	-11.2229	-11,2319
-11.2047	-11.2047	-11.2043			

TABLE 4.8 – Comparaison des énergies des orbitales moléculaires Hartree-Fock obtenues avec une base 6-31G (première et quatrième colonne), le pseudopotentiel décrit dans le texte, $C^\#$ (seconde et cinquième colonne) et le pseudopotentiel du groupe de Stuttgart, C^S , (troisième et sixième colonne) sur un carbone (l'autre portant une base 6-31G) pour des composés C_2H_4 et C_2H_6 .

4.4 Vers des potentiels atomiques hybridés

Dans la partie précédente, j'ai présenté l'extraction d'un potentiel atomique pour un carbone sp^3 . Cette idée n'est pas nouvelle [44] mais n'est pas utilisée à ma connaissance. Les résultats sur les énergies orbitales sont de très bonne qualité comme l'indique le tableau 4.7. Malgré le nombre d'arbitraires utilisés lors de l'extraction que j'ai effectué, les énergies orbitales sont même meilleures que celles obtenues avec un pseudopotentiel de Stuttgart qui sont les pseudopotentiels atomiques très populaires. Ces résultats sont un peu biaisés car les pseudopotentiels extraits dans le cadre de ce travail l'ont été pour reproduire au mieux les résultats de la base 6-31G à laquelle je me compare. Ainsi, deux tests ont été faits avec une base de Dunning [43] sur le carbone. Les résultats des écarts entre les valeurs propres des orbitales Hartree-Fock sont donnés dans le tableau 4.7. Les écarts entre la base de Dunning et la base de référence (6-31G) sont identiques à ceux obtenus avec le pseudopotentiel hybridés. Le pseudopotentiel de coeur de Stuttgart montre des écarts énergétiques deux fois plus importants. Cela tient probablement au fait que l'extraction du pseudopotentiel atomique que j'ai effectué génère un potentiel atomique non sphérique. Le potentiel contient une information sur la symétrie du système. Autrement dit, le carbone est prédisposé à être polarisé selon la symétrie dans laquelle il a été extrait. Ceci peut s'apparenter aux paramètres de champs de force utilisés en mécanique moléculaire. En effet, dans ces méthodes, les paramètres utilisés pour un atome sont différents selon son hybridation dans le système moléculaire étudié. Dans le cas des pseudopotentiels atomiques hybridés, il faut choisir un potentiel adapté à l'hybridation de l'atome. L'avantage par rapport aux méthodes basées sur des champs de force est le fait que l'on garde les électrons de valence, permettant ainsi un traitement de la fonction d'onde par les méthodes de la chimie quantique.

Chapitre 5

Les pseudopotentiels moléculaires

Les pseudopotentiels moléculaires ont pour but de diminuer la taille du calcul de chimie quantique en remplaçant une partie des électrons par un potentiel. On cherche à remplacer les électrons qui n'interviennent pas dans la chimie étudiée par des potentiels de la forme la plus simple possible. Ce problème n'est pas simple et encore plus complexe que pour un atome. En effet, nous avons à résoudre les mêmes problèmes que lors de l'extraction des pseudopotentiels atomiques, mais certaines propriétés que nous avons utilisées pour les atomes n'existent plus lorsque l'on passe à des ligands. Le meilleur exemple étant l'isotropie. Les atomes sont sphériques dans leur état fondamental. Ainsi les pseudopotentiels atomiques sont de symétrie sphérique : pour un l donné, le même potentiel s'applique sur les fonctions ayant un m_l différent. Dans le cas d'un ligand, ceci n'est plus le cas. En fait il n'y a plus de bon nombre quantique. Un ligand peut avoir une symétrie locale, comme une rotation autour de l'axe de liaison mais toutes les directions ne sont pas identiques. Un autre problème majeur de l'extraction de pseudopotentiels moléculaires est le choix des électrons pertinents et les fonctions de base associées. Ce choix est en général dicté par des raisonnements chimiques mais la séparation des électrons n'est pas aussi évidente que dans le cas des atomes, pour lesquels, des électrons séparés spatialement le sont aussi énergétiquement. Cela n'est plus le cas pour des groupements

chimiques dans lesquels, la séparation énergétique n'est pas vérifiée.

Dans ce chapitre, deux types de pseudopotentiels moléculaires vont être présentés : les ligands par projection et les EGP. Les ligands par projection sont une approche grossière de ce que doit être un pseudopotentiel moléculaire. Cependant, elle permet de comprendre ce que sont les EGP et quelles informations ils doivent contenir. Les EGP sont ensuite présentés, ainsi que le détail de la méthode d'extraction. Enfin, cette étude débouche sur de nouvelles pistes pour l'extraction d'EGP plus performants.

5.1 Les ligands par projection

La dénomination des ligands par projections vient du fait qu'ils sont construits comme une combinaison linéaire de projecteurs moléculaires définis *a priori*. Chronologiquement les pseudopotentiels par projection découlent d'un raisonnement fait à partir des discussions et réflexions issus des pseudopotentiels de groupe. Néanmoins de par leur constructions et les résultats obtenus ils sont inférieurs en qualité et en sophistication aux EGP. C'est pour cela qu'ils sont présentés avant les EGP dans ce document.

Le raisonnement qui conduit à l'idée de pseudopotentiels par projection est simple. Si l'on peut obtenir des pseudopotentiels pour des atomes dans un état d'hybridation donné [44], alors il doit être possible de les générer non pas grâce à des outils complexes mais en les pensant *a priori*. Par penser les potentiels *a priori*, je veux dire qu'il doit être possible de placer les projecteurs de manière systématique sur des systèmes réduits définis pour reproduire un système moléculaire. Une contrainte supplémentaire est le fait que les potentiels que nous voulons extraire doivent être utilisables par n'importe quel programme de chimie quantique sans modification du code source. Ceci est la principale différence avec les EGP. Prenons l'exemple du ligand cyclooctatétraène C_8H_8 . Ce ligand est friand d'électrons car l'ion $C_8H_8^{2-}$ plan est aromatique ce qui a tendance à stabiliser le système. Dans cette configuration il peut interagir via son système π qui contient dix

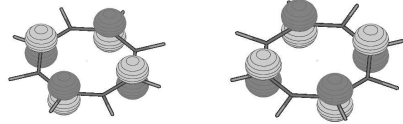
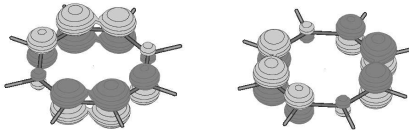
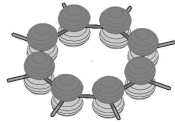
	$\epsilon_{ref}^a(\text{u.a.})$	$\epsilon_{ref}^b(\text{u.a.})$	$\epsilon_{ref}^c(\text{u.a.})$	Orbitales moléculaires
ϵ_1	+0.1781	+0.1621	+0.1640	
ϵ_2	-0.0241	-0.0400	-0.0369	
ϵ_3	-0.0995	-0.1153	-0.1119	

FIGURE 5.1 – Orbitales moléculaires du système π de l'ion $C_8H_8^{2-}$ et leurs énergies HF. ϵ_{ref}^a , ϵ_{ref}^b et ϵ_{ref}^c sont les énergies obtenues en utilisant un pseudopotentiel de Stuttgart, Toulouse et Barandarian respectivement sur le carbone.

électrons (Fig. 5.1). Ainsi une manière de modéliser ce ligand est de remplacer les carbones par des centres à un seul proton portant une base p uniquement. Le potentiel aura alors pour tâche d'agir sur ce système fictif pour redonner comme solutions lors du calcul les orbitales moléculaires π à la bonne énergie.

5.1.1 Définition du système réduit

Le système réduit que nous allons choisir pour modéliser le ligand C_8H_8 est donc composé de huit centres de charge $Z^\# = 1$ portant une base de type p uniquement. La géométrie avec laquelle nous allons travailler tout au long de cette modélisation est issue d'une optimisation de géométrie au niveau HF de l'ion $C_8H_8^{2-}$ obtenue avec des pseudopotentiels de Stuttgart en D_{8h} donne les paramètres géométriques suivants :

- $d_{C-C} = 1.41148 \text{ \AA}$
- $d_{C-H} = 1.09100 \text{ \AA}$

5.1.2 Étude du système réduit

Étude sans contrainte

Avant même d'extraire un pseudopotentiel pour le ligand nous allons faire un calcul sur le système réduit seul de charge -2 . Les orbitales issues de ce calcul sont données dans la figure 5.2. Dans ce calcul, on occupe quatre orbitales de type σ et une de type π . Tel quel, ce calcul n'a pas de sens. Le système sur lequel nous faisons un calcul est grossièrement assimilable à un octogone d'hydrogènes dans leur état excité 2P ayant deux électrons excédentaires. La base étant utilisée est grotesque pour ce système (je passe sous silence la présence du pseudopotentiel atomique sur les pseudo carbones) et ne permet pas de trouver de solution liée si tant est qu'il en existe une. Par solution liée, j'entends un système ayant des orbitales moléculaires ayant des valeurs propres négatives. Malgré l'absence de fonctions de base s, un système de type σ tente de se former à partir des orbitales p_x et p_y de notre base p comme le montre la figure 5.2. On notera aussi le fait que l'orbitale totalement liante π est occupée sans utiliser un quelconque artifice. Néanmoins, sa valeur propre est positive et très éloignée de celle de référence donnée dans la figure 5.1. Il est très intéressant de noter aussi la perte de symétrie du système. En effet dans ces calculs aucune contrainte de symétrie n'est faite. Je fais ce choix car lors de son utilisation, l'objet que nous tentons de mettre au point doit être capable de remplacer le cyclooctatétraène quels que soient les éléments de symétrie présents. Il me semble donc important de l'extraire sans introduire de biais. Ainsi sans élément de symétrie, notre système tronqué a comme solution une fonction d'onde de symétrie inférieure à D_{8h} . Cette affirmation n'est pas absolue, c'est-à-dire que la solution trouvée dépend beaucoup des vecteurs de départ, du code utilisé, de la base, etc. Néanmoins ceci peut nous donner à réfléchir et il faudra s'en souvenir tout au long de notre étude. En effet, si le système tronqué a une solution dont la symétrie est différente de celle du système réel, alors la symétrie du potentiel à extraire sera sûrement différente de celle du système réel aussi.

Il faut noter que cette baisse de symétrie entraîne la levée de dégénérescence des deux orbitales π les plus hautes en énergie. Cette levée de dégénérescence relève du fait que l'orbitale de type σ dont la valeur propre est $+0.3207 \text{ u.a.}$ (Fig.5.2) est occupée alors que l'orbitale de type σ qui devrait être dégénérée avec elle (qui correspond à une rotation de $\frac{\pi}{2}$ autour de l'axe de l'octogone) n'est pas occupée. Ceci entraîne directement le fait que les deux orbitales de type π les plus hautes ne sont pas équivalentes. Avant de passer à la suite, notons aussi que l'orbitale moléculaire la plus profonde pour notre système tronqué est une orbitale qui, dans le système réel, n'apparaît pas comme occupée. Ce lobe d'électrons au centre de l'octogone est orthogonal au système π , ce qui le rend insensible (directement du moins) aux projecteurs sur les orbitales p_z que nous tentons de mettre en place. Ainsi, si les orbitales π du ligand que nous voulons créer ne sont pas suffisamment stabilisées par rapport à cette orbitale, elle pourrait être occupée et ainsi donner une solution non-physique. Sur ce problème, voir la partie 7.5 page 170.

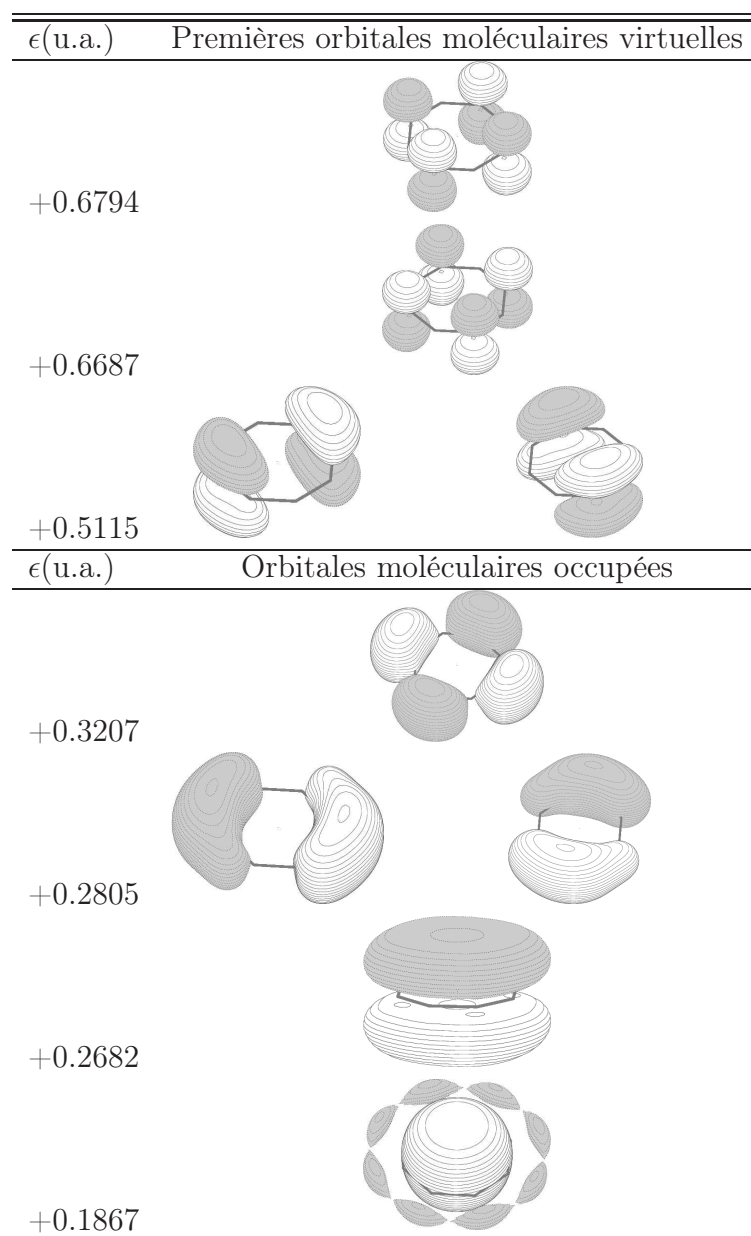


FIGURE 5.2 – Orbitales moléculaires et leurs valeurs propres associées au niveau HF du système tronqué décrit dans le texte dans la section 5.1.

Étude avec une contrainte de symétrie

Pour le moment nous allons chercher à exprimer le potentiel moléculaire comme une combinaison linéaire de projecteurs de symétrie π uniquement. Dans cette optique il nous faut comme point de départ des orbitales de type π dont nous modifierons les valeurs propres grâce au potentiel. Il nous faut donc connaître les valeurs propres de ces orbitales pour le système tronqué défini précédemment. Pour ce faire nous allons utiliser la symétrie du système. Nous allons introduire dans le calcul l'élément de symétrie qu'est le plan de l'octogone et demander une solution dans laquelle seules des orbitales antisymétriques par rapport à cet élément de symétrie sont occupées. Le résultat de ce calcul est donné dans la figure 5.3. Grâce à ce calcul, nous connaissons la différence entre le système tronqué π issu de notre système réduit (Fig. 5.3) et le système réel (Fig. 5.1).

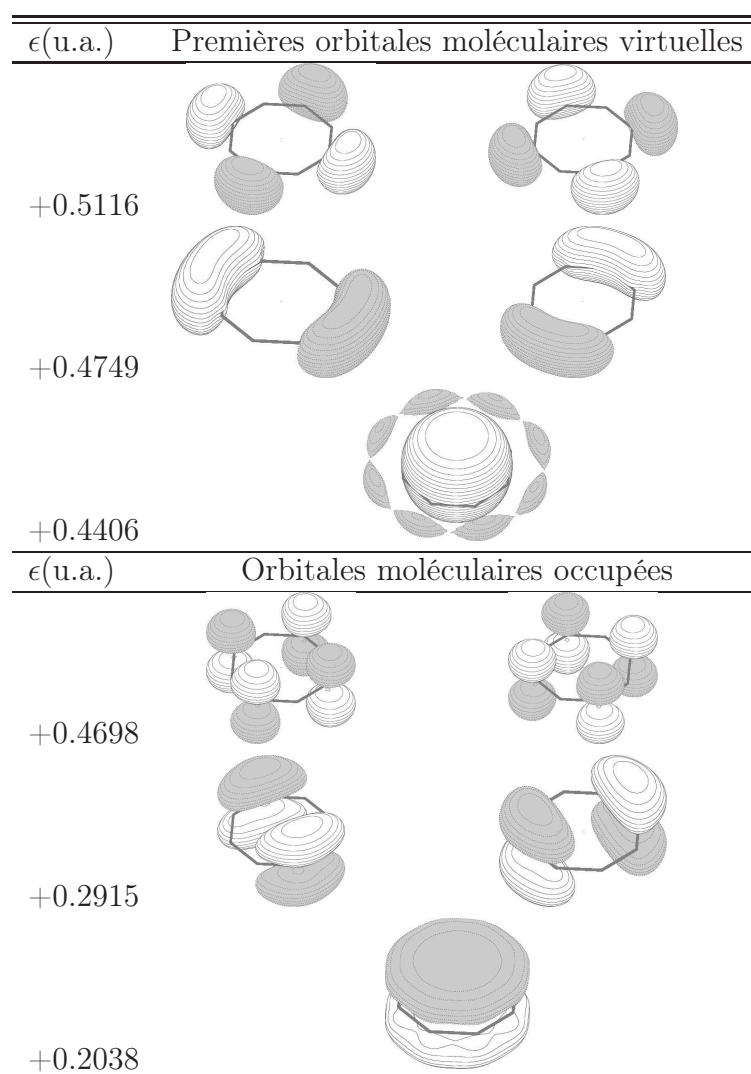


FIGURE 5.3 – Orbitales moléculaires obtenues en occupant cinq orbitales antisymétriques par rapport au plan de l'octaèdre.

5.1.3 Extraction de potentiels

Extraction d'un potentiel à un paramètre

Étant donnée la contrainte forte de pouvoir utiliser le potentiel que nous cherchons à extraire avec tous les programmes de chimie quantique sans modification du code source, nous ne possédons que peu d'outils pour arriver à notre fin. Le plus gros problème est la non discrimination des orbitales (et *a fortiori* des projecteurs sur les orbitales) lors du calcul des intégrales. En effet, pour des raisons d'efficacité lors de l'évaluation et du stockage des intégrales, les programmes de chimie quantique ne permettent pas de définir par exemple une base seulement p_z sur un atome. Avec une fonction de type p viennent obligatoirement les orbitales p_x et p_y . Ceci est bienvenue la plupart du temps, mais dans notre cas c'est un obstacle qui s'avèrera insurmontable. Ainsi lorsque nous modifierons les orbitales π de notre système via l'utilisation de projecteurs sur les orbitales p, nous modifierons du même coup les orbitales p_x et p_y et donc les orbitales moléculaires de type σ . La stratégie que nous allons utiliser pour extraire le potentiel du ligand cyclooctatétraène est simple : nous allons utiliser un seul projecteur p sur chaque atome puis nous allons faire varier la valeur propre qui lui est associée jusqu'à ce que la différence entre les valeurs propres du système tronqué avec pseudo et celles du système réel soit la plus petite possible. De manière à simplifier la mise en place du potentiel et l'analyse des résultats obtenus grâce à lui, j'ai choisi de donner une forme très simple au potentiel de type p sur chaque atome, à savoir un projecteur sur la première fonction de base p du carbone du potentiel de Stuttgart. Étant donné que les orbitales moléculaires du système réduit sont plus hautes que celles du système réel, il faut ajouter un projecteur qui les stabilise. Autrement dit, il faut un projecteur dont la valeur propre est inférieure à 0. J'ai donc fait varier la valeur propre associée à ce potentiel de 0 à -0.9 par pas de 0.1. Les valeurs propres des orbitales moléculaires π obtenues lors de ces calculs sont consignées dans le tableau 5.1. Pour trouver la meilleure valeur propre du projecteur dans notre cas, la fi-

Valeur propre	ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3
0.0	+0.2038	+0.2915	+0.4698
-0.1	+0.1599	+0.2491	+0.4385
-0.2	+0.1123	+0.2033	+0.4048
-0.3	+0.0609	+0.1543	+0.3687
-0.4	+0.0057	+0.1019	+0.3301
-0.5	-0.0533	+0.0463	+0.2889
-0.6	-0.1161	-0.0127	+0.2451
-0.7	-0.1825	-0.0748	+0.1987
-0.8	-0.2523	-0.1400	+0.1496
-0.9	-0.3255	-0.2083	+0.0978

TABLE 5.1 – Variation des valeurs propres des trois orbitales moléculaires de symétrie π lors de la variation de la valeur propre du projecteur sur la fonction de base p du carbone.

gure 5.4 permet de visualiser les valeurs du tableau 5.1 et de les comparer aux valeurs de référence (Fig. 5.1). Graphiquement, il nous est possible de déterminer qu’une valeur approchée satisfaisante pour le projecteur est de -0.6 . Nous pouvons comparer les résultats de ce calcul simple avec ceux obtenus dans un calcul standard avec différents potentiels sur le carbone. Cette comparaison est consignée dans le tableau 5.2. Les performances

	Stuttgart	Barandarian	1 projecteur (VP=-0.6)
ϵ_1	+0.1781	+0.1640	+0.2451
ϵ_2	-0.0241	-0.0369	-0.0127
ϵ_3	-0.0995	-0.1119	-0.1161

TABLE 5.2 – Comparaison des performances de différents pseudopotentiels classique avec le ligand obtenu grâce à un seul projecteur par carbone sur la fonction de base 2p du carbone. La valeur propres associée a été déterminée graphiquement comme étant de l’ordre de -0.6 (voir texte).

de notre potentiel ne sont pas encore suffisantes. La vision graphique de l’évolution des valeurs propres des orbitales moléculaires π en fonction de la valeur propre du potentiel nous dit pourquoi. En effet, les valeurs propres des orbitales moléculaires évoluent de manière parallèle. Autrement dit nous ne faisons que décaler vers le bas l’ensemble du spectre π de notre système réduit alors que ce que nous cherchons à faire c’est décaler

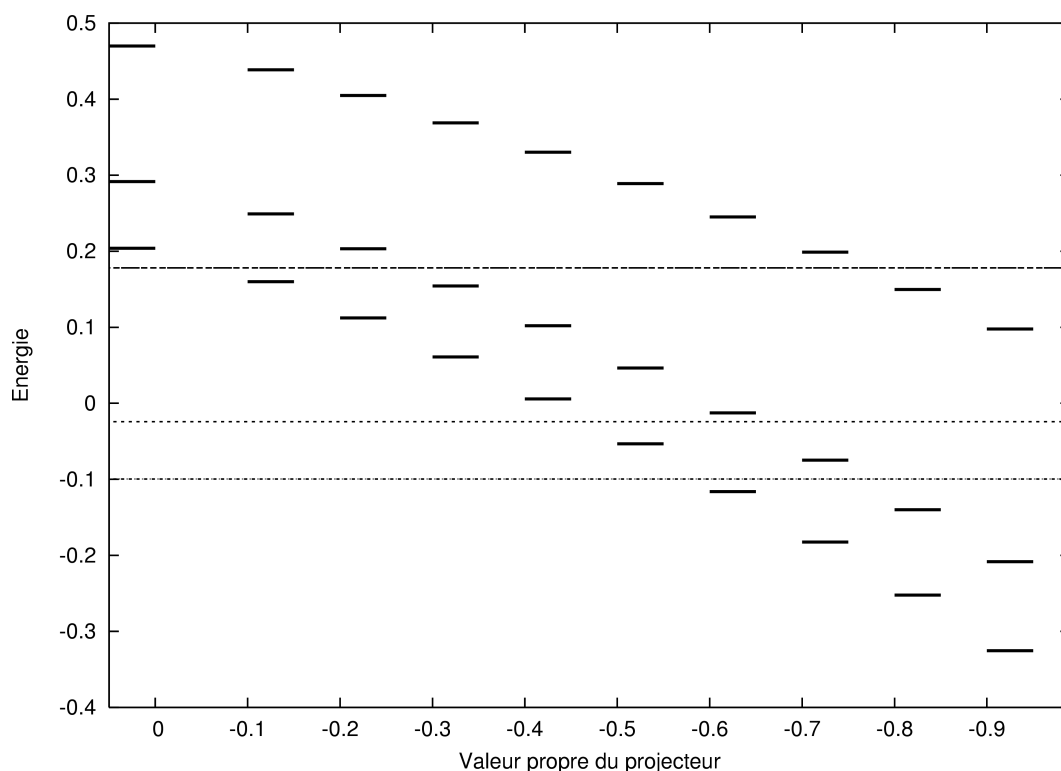


FIGURE 5.4 – Évolution des valeurs propres des orbitales moléculaires de type π en fonction de la valeur propre associée au projecteur sur les atomes de carbone. Les ϵ de référence (cf. 5.1) sont signifiés par les trois droites en pointillés.

trois valeurs propres moléculaires. Je pensais que l'utilisation d'un seul projecteur p sur les atomes serait suffisant pour une approche qualitative. Je pensais que la symétrie du système suffirait à établir le bon écartement entre les orbitales moléculaires π . Apparemment je me trompais. Il faut donc introduire un nombre de degrés de liberté supérieur pour obtenir le résultat voulu.

Extraction d'un potentiel à deux paramètres

Il nous faut augmenter le nombre de degrés de liberté sur lesquels jouer. Nous allons optimiser la valeur propre associée au projecteur et son exposant. Ces deux paramètres sont indépendants et devraient nous permettre une amélioration de nos résultats. Pour faire cette étude j'ai utilisé un programme d'optimisation de paramètres sommaire mis

au point lors de mon DEA. Les résultats de cette optimisation sont donnés dans les figures 5.5 et 5.6. Cette optimisation n'est pas allée à son terme de mon fait. Néanmoins

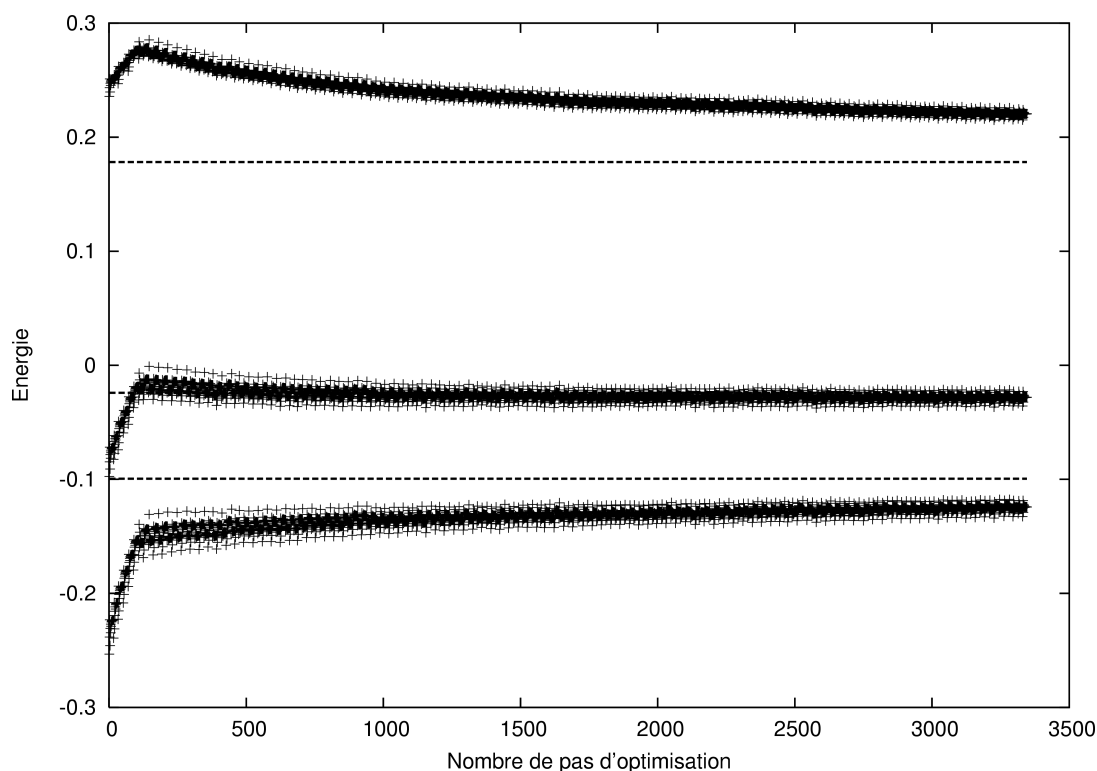


FIGURE 5.5 – Évolution des valeurs propres des orbitales moléculaires de type π en fonction du nombre de pas d'optimisation de la valeur propre associée au projecteur sur les atomes de carbone et son exposant. Les ϵ de référence (cf. 5.1) sont signifiés par les trois droites en trait plein (une de ces droites est confondue avec les points au centre).

la figure 5.6 montre que la convergence lente et monotone (basée sur la minimisation de la somme des différences entre les valeurs propres des orbitales moléculaires) n'améliorera plus les résultats de manière drastique. Aux vues de la figure 5.5, il apparaît qu'il y a une amélioration des résultats lorsqu'on augment le nombre de degrés de liberté, ce qui est plutôt rassurant. Cependant, cette amélioration n'est pas très spectaculaire comme on peut le constater sur la figure 5.5 et le tableau 5.3. Une des raisons pour lesquelles il n'est pas possible de retrouver les résultats des calculs avec ECP est le fait que la base du projecteur est minimale et manque de flexibilité. Une mise en évidence de la rigidité

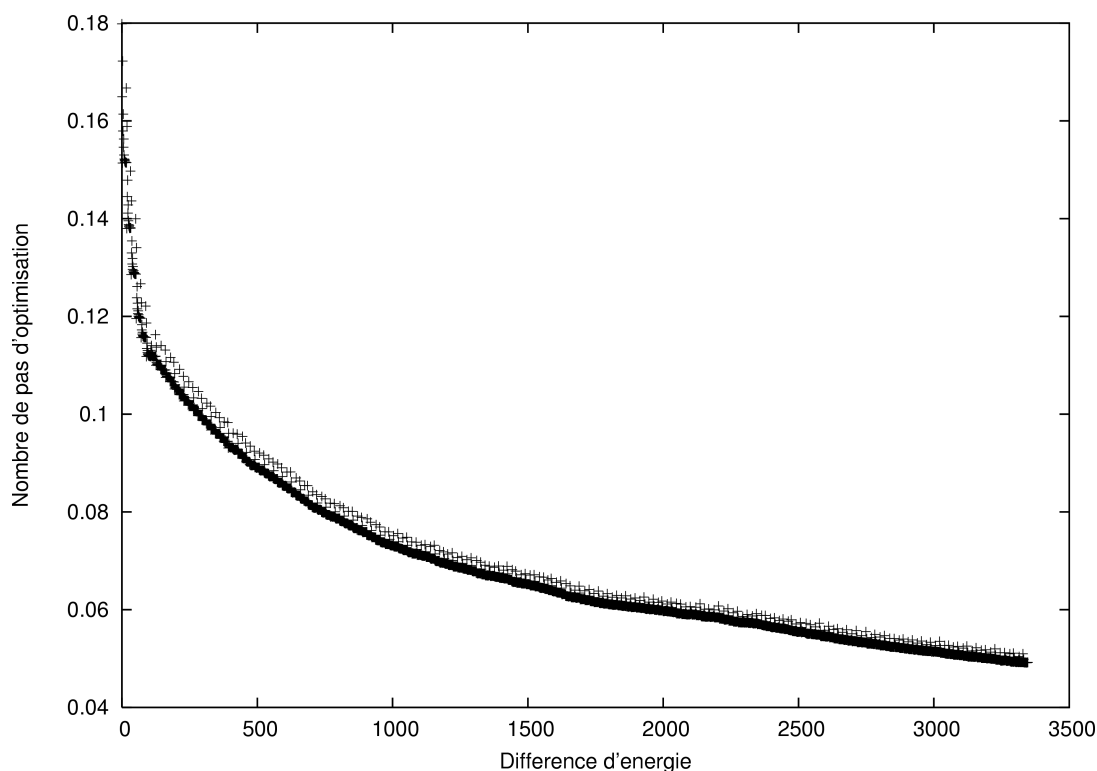


FIGURE 5.6 – Évolution de la différence d'énergie entre les orbitales moléculaires obtenues grâce au potentiel à deux paramètres et les valeurs de référence en fonction du nombre de pas d'optimisation.

de cette base minimale peut être faite en comparant les écarts énergétiques entre les orbitales moléculaires à reproduire et celle que nous construisons effectivement. En effet, le projecteur, localement, c'est-à-dire sur les atomes, n'est construit que sur une orbitale de type p . Ainsi, si l'on cherche à en avoir une vision délocalisée, disons moléculaire, il est construit sur autant d'orbitales de type π que possible, c'est-à-dire huit. Néanmoins, il est illusoire de croire que notre projecteur agit sur les huit orbitales moléculaires qui se recouvrent avec ces huit projecteurs moléculaires de manière indépendante. En fait, le projecteur a une influence sur ces orbitales grâce à sa valeur propre, mais le reste de son influence est dicté par la symétrie. Tout comme les orbitales moléculaires résultent de combinaisons linéaires adaptées de symétrie des orbitales atomiques, les projecteurs moléculaires qui résultent de l'ajout d'un projecteur p sur les pseudo-carbones doivent

	Stuttgart	Barandarian	1 paramètre	2 paramètres
ϵ_1	+0.1781	+0.1640	+0.2451	+0.2205
ϵ_2	-0.0241	-0.0369	-0.0127	-0.0280
ϵ_3	-0.0995	-0.1119	-0.1161	-0.1242

TABLE 5.3 – Comparaison des performances de différents pseudopotentiels standard avec les ligands obtenus grâce à un ou deux paramètres (voir texte).

respecter la symétrie. Les valeurs associées à ces projecteurs moléculaires dépendent donc de la valeur associée au potentiel atomique, au recouvrement entre les fonctions sur lesquelles ce potentiel est développé (dans notre cas une seule fonction p) et à la symétrie du système qui impose les formes adaptées de symétrie. La symétrie est responsable de l'écart entre les valeurs associées aux projecteurs moléculaires. Il est donc intéressant de vérifier comment évolue l'écart entre les orbitales moléculaires en fonction de la valeur propre associée au projecteur atomique. Sur la figure 5.7 sont tracés les évolutions des écarts entre les orbitales moléculaires $\pi : \epsilon_2 - \epsilon_1$ et $\epsilon_3 - \epsilon_2$ en fonction de la valeur associée au projecteur atomique. Sur cette même figure, les valeurs de ces écarts pour le calcul de référence, c'est-à-dire en utilisant les pseudopotentiels du groupe de Stuttgart pour les carbones sur le système $[\text{C}_8\text{H}_8]^{2-}$ sont indiqués. Sur la figure 5.7, on note qu'aucune des deux approches utilisées jusqu'à maintenant ne nous a permis d'obtenir les écarts entre les orbitales moléculaires que l'on cherche à reproduire. Certes, le premier graphique de la figure 5.7 montre qu'il existe une valeur associée au potentiel qui permet avec un bon accord de reproduire les écarts correctement. Néanmoins, avec cette valeur du potentiel, les valeurs propres des orbitales moléculaires (voir Tab. 5.1) sont trop éloignées de celles de référence.

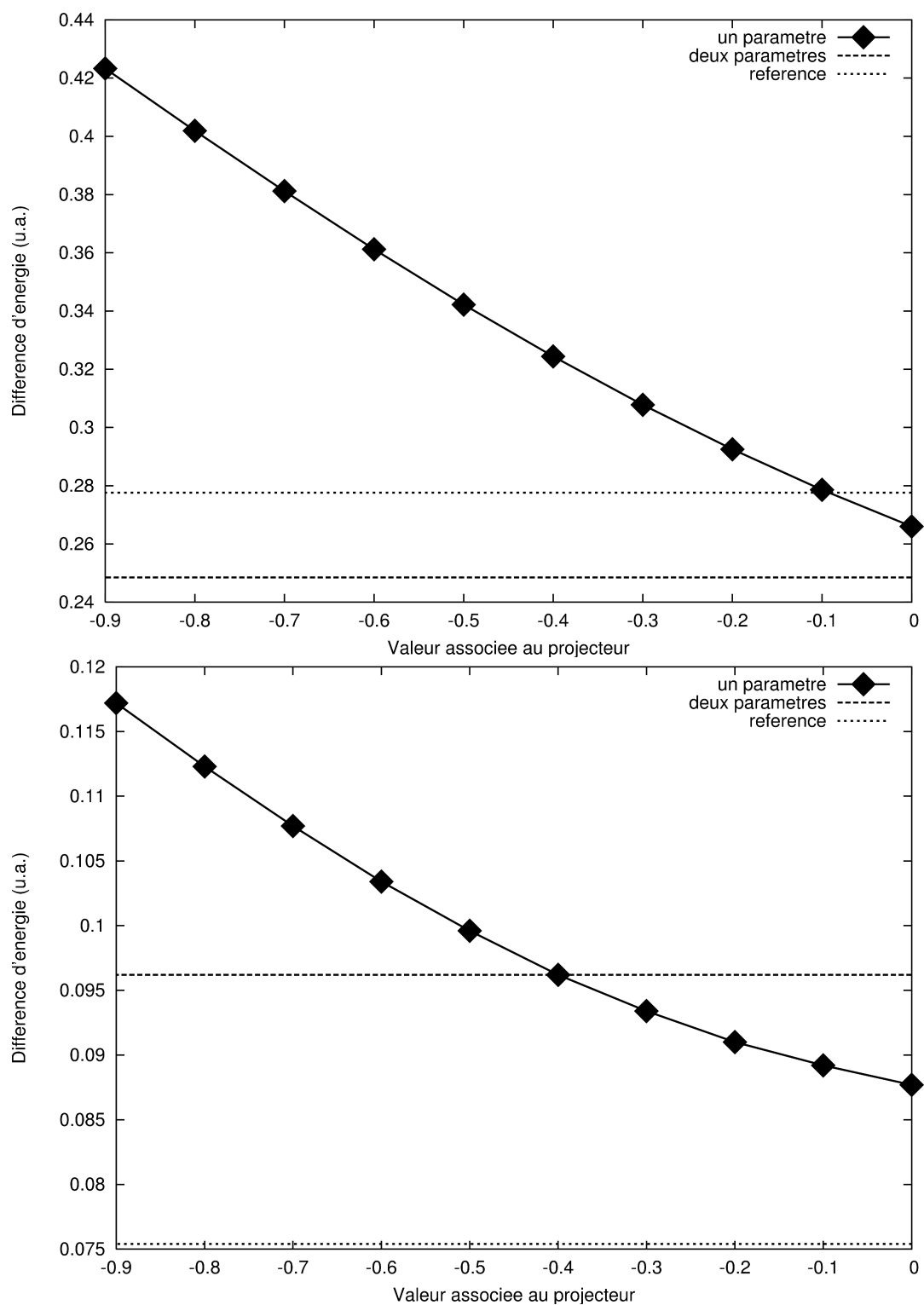


FIGURE 5.7 – Évolution des écarts entre les orbitales moléculaires π en fonction de la valeur associée au potentiel atomique.

Utilisation du potentiel

Lors de ces extractions, nous avons cherché à reproduire les orbitales moléculaires du système $[\text{C}_8\text{H}_8]^{2-}$ isolé au niveau HF. Ces expériences sont intéressantes d'un point de vue de la compréhension même de ce que doit être un pseudopotentiel moléculaire. Nous avons vu que les orbitales reproduites avec un seul potentiel moléculaire n'ayant que peu de degrés de liberté ne permettent pas de reproduire de manière très satisfaisante les orbitales moléculaires de référence. Néanmoins les orbitales et leurs valeurs propres associées, obtenues dans les parties précédentes, sont probablement un bon point de départ pour un pseudopotentiel moléculaire. Il nous reste une dernière expérience à faire avant de raffiner les méthodes d'extraction et d'utilisation et de passer aux EGP. Nous allons tenter d'utiliser notre potentiel moléculaire sans contrainte de symétrie. Par contrainte de symétrie, il faut se souvenir que, jusqu'à présent, le plan de symétrie qu'est le plan du cycle nous a servi pour n'occuper que les orbitales moléculaires qui nous intéressent, c'est-à-dire les orbitales moléculaires de type π . Maintenant il nous faut sortir de ce groupe de symétrie et voir si les résultats que nous avons obtenus en stabilisant les orbitales moléculaire π se confirment.

Réflexion préalable Avant de se confronter à ces résultats, il est important de noter que nous n'avons pas stabilisé les orbitales moléculaires π directement, mais en utilisant un projecteur sur les fonctions de base p des carbones. Nous n'avons donc pas stabilisé les orbitales moléculaires π mais toutes les orbitales construites sur les fonctions p des carbones. La situation de départ, c'est-à-dire le cas où les atomes sont traités de manière standard, est représentée dans la figure 5.8. La situation que nous recherchons est représentée dans la figure 5.9. Dans la figure 5.9, on note que la stabilisation des orbitales p des atomes doit créer une stabilisation suffisante des orbitales de type π pour rendre l'occupation de ces orbitales la plus favorable. De plus, le fait que l'interaction avec les orbitales atomiques s soit interdite par la grande différence énergétique entre s et p de-

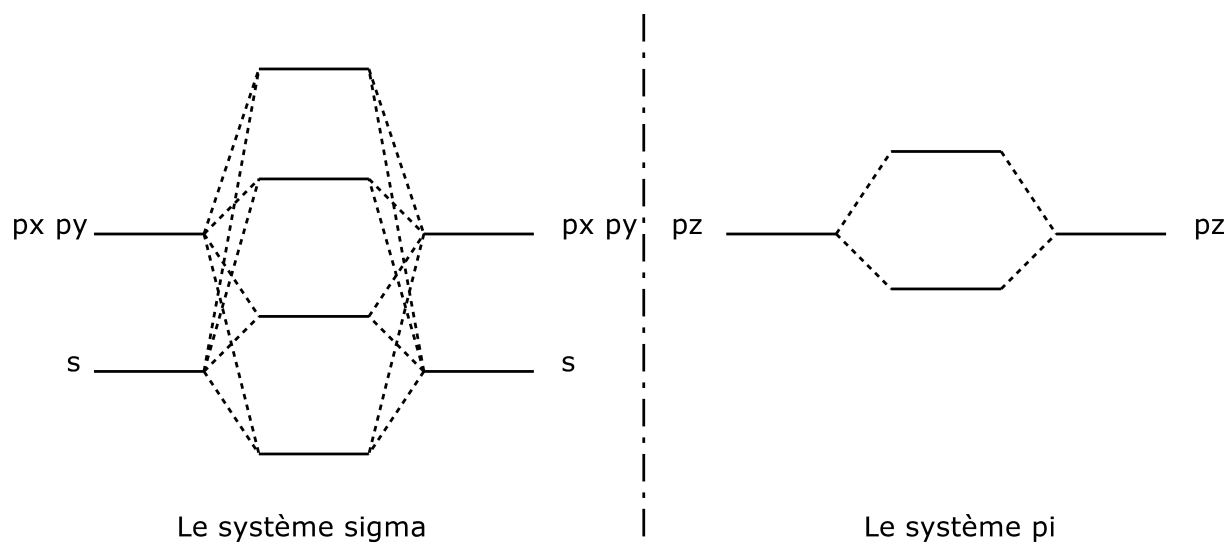


FIGURE 5.8 – Interaction moléculaire simplifié entre deux carbones.

vrait nous permettre de moins stabiliser les orbitales σ que les orbitales π . Fort de ce raisonnement, nous sommes confiants quant au fait que notre potentiel devrait occuper pour sa solution la plus stable les orbitales moléculaires π et ce sans utiliser le plan de symétrie. La réalité est toute autre.

Utilisation du potentiel brut dans le groupe de symétrie C_1 La figure 5.10 indique que les orbitales occupées sont de type σ malgré les projecteurs. Il apparaît dans ce spectre des orbitales qui n'ont pas de sens physique, notamment la seconde orbitale occupée de la figure 5.10. Cette orbitale était déjà présente dans le spectre du système tronqué seul (Fig. 5.2). De manière à éliminer cette orbitale lors de l'utilisation de notre potentiel, nous devons trouver un projecteur qui va modifier son énergie et rendre son occupation très défavorable. Cependant il faut que cette opération ne modifie pas l'énergie des orbitales π que nous avons correctement placées grâce au potentiel sur les orbitales p des carbones.

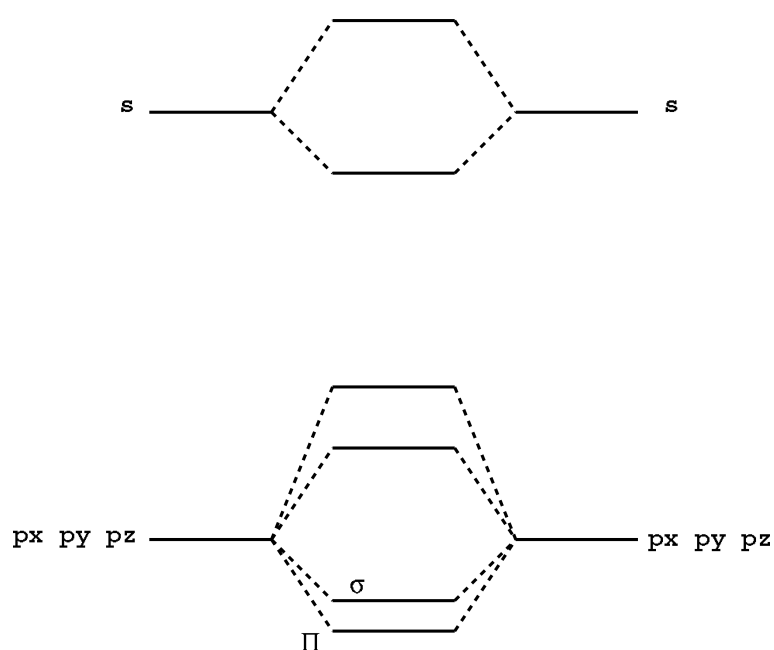


FIGURE 5.9 – Interaction moléculaire simplifié entre deux pseudo carbones. Cas "idéal", c'est-à-dire que la stabilisation des orbitales p entraîne une stabilité plus grande pour les orbitales π que pour les σ .

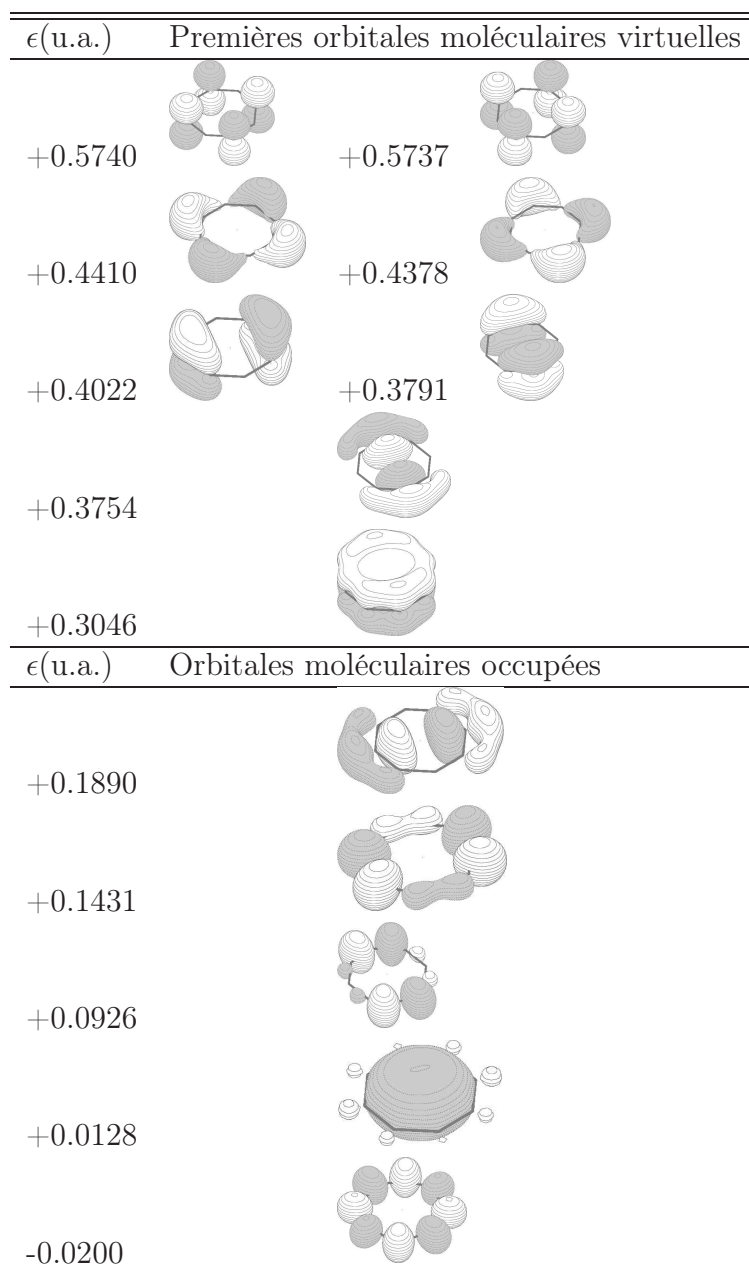


FIGURE 5.10 – Utilisation du potentiel brut.

Ajout d'un potentiel au centre Une solution possible pour atteindre notre but est de placer un potentiel sphérique au centre de l'octogone. Si le potentiel est totalement sphérique et qu'il est placé précisément au centre de l'octogone, alors il sera orthogonal avec les orbitales p_z des carbones. Ainsi, quelle que soit la valeur que nous lui associerons, les orbitales π ne seront pas modifiées directement par ce potentiel. De plus il faut choisir un potentiel sphérique dont le recouvrement soit non négligeable avec cette orbitale. De manière arbitraire et par manque d'idée pour trouver une manière raisonnable de choisir ce potentiel, j'ai choisi de mettre au centre de l'octogone la partie s du pseudo potentiel de coeur de Stuttgart de l'uranium. Nous pouvons donc faire un calcul avec notre pseudopotentiel. Dorénavant il est constitué de :

- 8 pseudo carbones de charge +1 ayant la base p associée au pseudopotentiel de coeur du carbone de Stuttgart,
- 8 projecteurs p, placés sur ces carbones, construits sur les orbitales 2p des carbones associées au potentiel de Stuttgart et dont la valeur associée est -0.6 ,
- la partie s du pseudopotentiel de coeur de l'uranium du pseudo potentiel de Stuttgart au centre de l'octogone.

Les orbitales moléculaires résultant du calcul HF sur l'objet définit ci-dessus chargé 2— sont données dans la figure 5.11. Ces résultats sont encourageants. On peut noter plusieurs améliorations, même si le résultat n'est pas encore celui escompté. Tout d'abord on note que l'orbitale que l'on cherchait à repousser est assez loin dans le spectre pour ne plus être occupée. De plus la symétrie du système est de retour. Cependant les orbitales π ne sont plus occupées du tout. Les orbitales occupées sont, soit localisées le long des liaisons C-C, soit en dehors du plan π . En fait les orbitales occupées dont la valeur propre est $+0.1709$ sont intéressantes. Ce sont des orbitales qui sont similaires à l'orbitale que nous avons repoussée grâce au potentiel placé au centre, à ceci près qu'elles ont un noeud de plus de manière à être orthogonales au projecteur sphérique. Il est intéressant de savoir néanmoins si notre système ne peut pas avoir comme solution HF une fonction d'onde dans laquelle

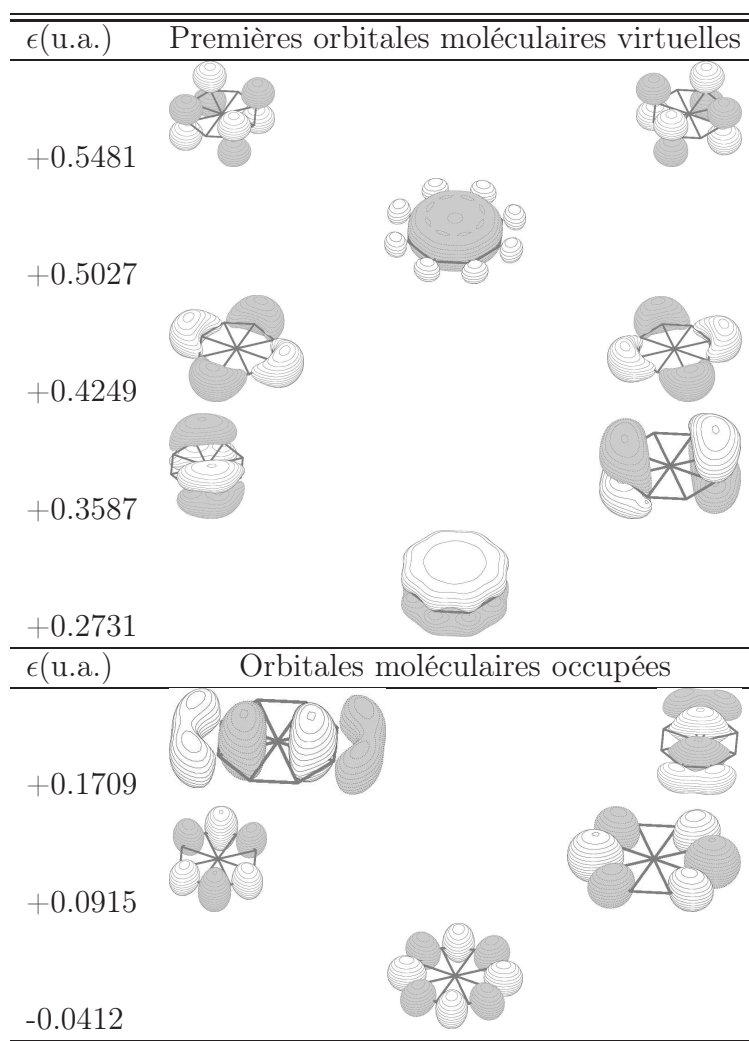


FIGURE 5.11 – Utilisation du potentiel en ajoutant un potentiel sphérique au centre.

des orbitales π sont occupées. Nous allons donc changer les orbitales de départ de notre programme SCF en lui donnant comme orbitales à occuper les orbitales π . Le résultat est consigné dans la figure 5.12. En prenant un jeu d'orbitales π au départ on obtient une fonction d'onde dont quelques orbitales π sont occupées. Néanmoins il reste encore deux orbitales de type σ . De plus l'une d'elles n'appartient à aucune représentation irréductible du groupe de symétrie de la molécule. C'est la raison pour laquelle la dégénérescence est levée.

Ajout de potentiels sur les arêtes En suivant le même raisonnement que celui qui nous a conduit à placer un potentiel sphérique au centre de l'octogone, nous allons placer au centre des liaisons C-C des potentiels sphériques identiques. En effet, ces potentiels seront orthogonaux aux orbitales π et permettront de repousser les orbitales de type σ . Là encore le choix de ces potentiels est totalement arbitraire. J'ai choisi de faire un potentiel en utilisant les orbitales 1s de l'hélium de la base STO-3g et de mettre une valeur associée à ces potentiels de 1.0. La figure 5.13 montre que le résultat escompté, à savoir envoyer les orbitales σ dans les orbitales virtuelles, est atteint. Cependant les orbitales occupées ne sont pas les bonnes. En donnant comme orbitales de départ les orbitales π , la solution est cependant celle attendue. On retombe alors sur les orbitales de la figure 5.1 et les énergies données dans le tableau 5.2. Ce résultat est satisfaisant pour nous car nous savons maintenant que notre potentiel peut avoir comme solution une fonction d'onde dans laquelle les orbitales π sont occupées et ont des valeurs propres proches de celles de référence.

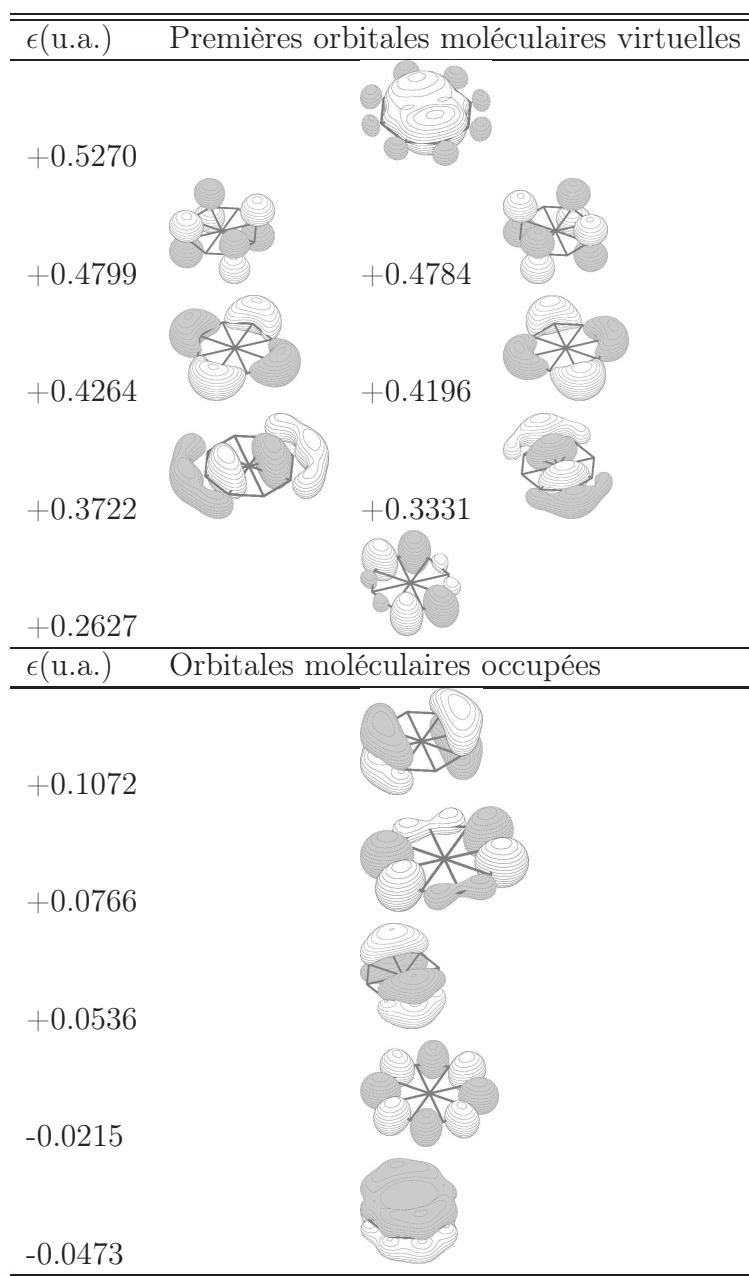


FIGURE 5.12 – Utilisation du potentiel avec un potentiel sphérique au centre en partant avec les orbitales π occupées.

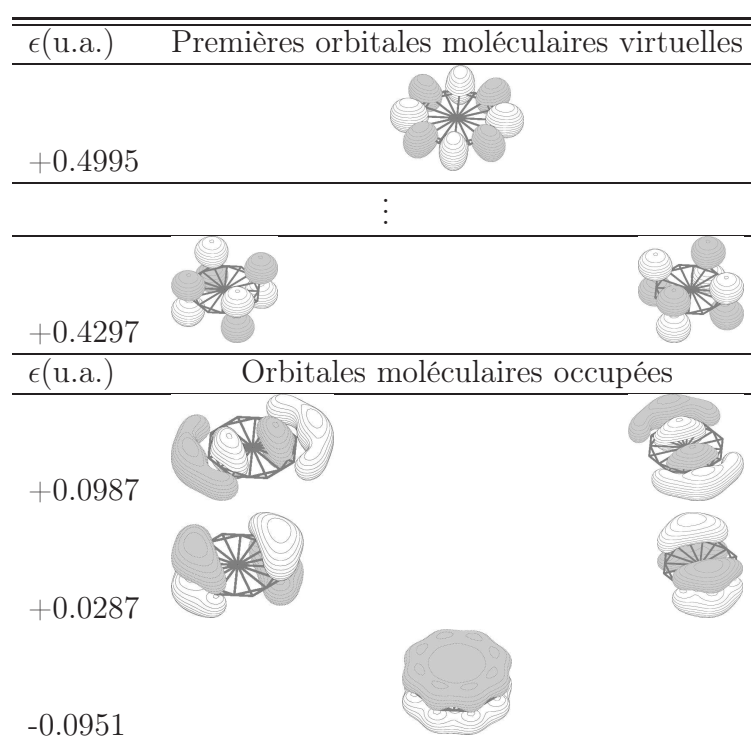


FIGURE 5.13 – Utilisation du potentiel en ajoutant un potentiel sphérique au centre et des potentiels sur les arêtes de l'octaèdre.

Amélioration finale Néanmoins, nous pouvons tenter d'améliorer encore notre potentiel en lui demandant d'avoir cette fonction d'onde comme solution *la plus stable*. Pour cela, nous allons choisir d'ajouter des potentiels identiques à ceux que nous avons mis au milieu des liaisons C-C, à l'endroit où se trouvaient les hydrogènes dans le système de référence. Ce calcul donne les orbitales de la figure 5.14. Cette figure nous indique que les

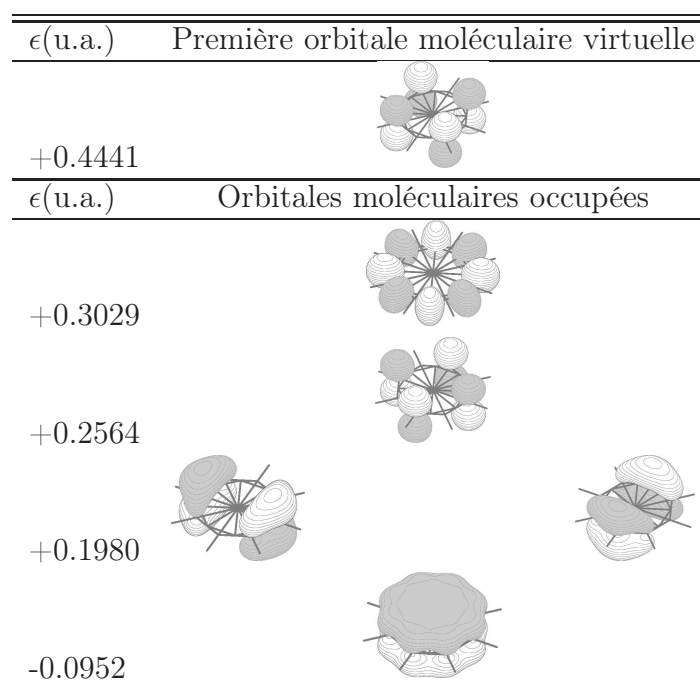


FIGURE 5.14 – Utilisation du potentiel en ajoutant un potentiel sphérique au centre et des potentiels sur les arêtes de l'octaèdre et des potentiels sur les hydrogènes.

potentiels le long des liaisons ne sont pas assez répulsifs. Nous allons alors modifier les valeurs propres qui leur sont associées. et passer de 1.0 à 2.0. Cette ultime modification à pour effet de mettre un terme à notre extraction. En effet, la solution qui sort en premier de la procédure SCF est celle que nous recherchons. Notre potentiel est finalement constitué de :

- 8 pseudo carbones de charge +1 ayant la base p de associée au pseudopotentiel de cœur du carbone de Stuttgart,
- 8 projecteurs p, placés sur ces carbones, construits sur les orbitales 2p des carbones

- associées au potentiel de Stuttgart et dont la valeur associée est -0.6 ,
- la partie s du pseudopotentiel de cœur de d'uranium du pseudo potentiel de Stuttgart au centre de l'octogone,
- 8 potentiels s au centre de liaisons C-C écrits sur la fonction de base 2s STO-3G de l'hélium avec une valeur propre de 2.0
- 8 potentiels s à la place des atomes d'hydrogènes du système de référence écrits sur la fonction de base 2s STO-3G de l'hélium avec une valeur propre de 1.0

Conclusion sur ce type de potentiel Lors de cette étude, nous avons choisis un système de référence qui nous paraissait adapté pour reproduire le système $[\text{C}_8\text{H}_8]^{2-}$. Nous avons tout d'abord cherché comment faire pour que ce système reproduise les orbitales moléculaires du système de référence en utilisant astucieusement la symétrie du système. Nous avons choisi, pour que notre étude soit par la suite simple, de conserver une forme à un seul projecteur sur les orbitales p des carbones. Ensuite, nous avons ôté cette contrainte de symétrie ce qui nous a obligé à rendre plus complexe l'expression de notre potentiel. En effet, une contrainte très importante était alors de ne pas modifier les orbitales moléculaires que nous avions mises en place précédemment. Enfin, nous avons pu mettre au point un objet dont les solutions sont celles du système de référence.

Nous avons donc mis au point un potentiel dont le nombre d'arbitraire est très grand. En effet, nous avons un projecteur sur les orbitales p des carbones mais aussi :

- Un potentiel sphérique au centre du système dont le choix a été complètement arbitraire et qui par construction contient un grand nombre d'arbitraire,
- 16 potentiels sur les arêtes et autour de l'octogone construits de manière complètement artificielle et dont le choix est sans fondement.

Nous ne pouvons donc pas dire que la construction de notre potentiel soit systématique, ni même que nous ayons des règles générales de construction. Cependant nous avons appris que la stabilisation des orbitales π par un potentiel n'est pas suffisante pour garantir

la qualité de notre potentiel. En fait, cette conclusion est très lourde de conséquence et devra conduire dans le futur à, soit faire très attention lors de l'utilisation des potentiels moléculaires, soit prendre en compte ce problème et ajouter des projecteurs répulsifs aux endroits où des orbitales que l'on ne souhaite pas avoir dans la solution puisse apparaître. Enfin, l'approche que nous venons de décrire dans cette partie ne me semble pas avoir d'application pratique. C'est un exercice de style qui nous a permis de mettre en avant différents problèmes. Par la suite nous nous servirons de l'expérience que nous avons acquise lors de ce travail pour proposer des améliorations des EGP mais aussi pour interpréter des résultats lors de calculs avec pseudopotentiels moléculaires.

5.2 Les EGP

L'idée des pseudopotentiels de groupe est de remplacer non plus un atome, mais un groupement chimique entier[45, 46, 47]. Ainsi, il est possible d'utiliser ces pseudopotentiels pour des calculs sur de grosses molécules [48], telles celles étudiées en chimie organique. De plus, et c'est le plus important à mes yeux, remplacer un groupement chimique s'il est spectateur c'est faire de la modélisation. Que le calcul complet du système à étudier puisse être fait en utilisant un ordinateur aussi gros soit-il ne présente pas d'intérêt du point de vue de la modélisation. Ce qui est intéressant c'est de simplifier le système au maximum tout en gardant ses caractéristiques essentielles. Ainsi, nous pourrions dire que nous avons compris le système que nous étudions. Dans la pratique, mes belles idées perdent un peu de leur force. En effet il n'est pas toujours évident de savoir si une partie du système est spectatrice ou non et si c'est le cas, comment la modéliser ? Il faudra toujours des calculs qui nous permettront de valider notre modèle avant de nous lancer dans l'étude du système proprement dite. Cependant je reste persuadé qu'il faut faire cette démarche aussi souvent que possible. Avant d'entrer dans les détails de la fabrication d'un pseudopotentiel de groupe, il nous faut préciser le raisonnement sur lequel nous nous appuyons.

Quelle que soit la molécule étudiée en chimie quantique, tous les fragments moléculaires n'ont pas la même importance vis à vis du problème posé. Ce constat est utilisé dans les méthodes dites QM/MM où certains fragments ne sont modélisés qu'en mécanique moléculaire alors que la partie "intéressante" elle, est calculée au niveau de la mécanique quantique. On définit alors une partie active (celle qui nous intéresse) et une partie inactive. Prenons l'exemple d'une molécule $A - B$ qui possède une spectroscopie particulière due au groupement chimique B . Malheureusement la partie A de la molécule est grosse et le système $A - B$ n'est pas calculable dans un temps raisonnable même en utilisant des pseudopotentiels de cœur. La mécanique moléculaire ne peut pas reproduire les interactions qui existent entre les deux parties A et B au niveau quantique. La solution

envisagée est de remplacer le fragment A par un pseudopotentiel de groupe. Pour cela on découpe le système en trois parties distinctes.

- Tout d’abord il y a les orbitales actives, qui sont celles qu’il faut absolument conserver et traiter de manière aussi précise que possible.
- Ensuite viennent les orbitales de liaison entre les deux fragments. Ces orbitales doivent être modélisées fidèlement car elles interagissent avec le fragment B et déterminent une partie de son comportement.
- Enfin il reste un grand nombre d’orbitales et d’électrons dont l’influence sur le problème est minime. Ils ne servent qu’à créer un champ ressenti par le reste du système. Ces électrons et leurs orbitales n’ont pas à être traités explicitement. Néanmoins, c’est sur ces objets qui sont en général très nombreux que les programmes de chimie quantique passent la plupart du temps.

Les pseudopotentiels de groupe permettent de modéliser l’effet des orbitales inactives sans les traiter explicitement grâce à un opérateur. De plus ils reproduisent les orbitales de liaisons en les traitant explicitement. Il ne faudra pas oublier que le pseudopotentiel de groupe a été construit sur un système donné. La géométrie du système moléculaire (c’est-à-dire la position relative de la partie active par rapport à la partie inactive) intervient dans la forme des orbitales moléculaires de liaison donc du pseudopotentiel de groupe qui est extrait pour une géométrie donnée. Les orbitales actives ne sont pas modifiées et peuvent être traitées aussi précisément que l’utilisateur le désire. Le pseudopotentiel que l’on cherche à créer ici doit reproduire un ensemble d’orbitales moléculaires. Ceci est la différence majeure qui existe entre les pseudopotentiels de groupe et les pseudopotentiels de cœur. En effet, le fait de travailler sur un ensemble d’orbitales et non plus des orbitales bien séparées spatialement et énergétiquement (comme dans le cas des pseudopotentiels de cœur) nous oblige à travailler sur la représentation matricielle de l’opérateur qui génère les orbitales (avant diagonalisation) et non sur le spectre de l’hamiltonien (valeurs propres et vecteurs propres obtenus après diagonalisation). Tous les pseudopotentiels de groupe

extraits jusqu'à présent l'ont été au niveau Hartree-Fock, cependant il n'y pas de restriction quant à la méthode de calcul à employer, tant qu'elle fournit une représentation matricielle de l'hamiltonien dans une base d'orbitales.

Il reste à résoudre le problème de la transférabilité de l'hamiltonien dont on connaît la représentation matricielle. En effet, la matrice représentative de notre hamiltonien effectif n'est absolument pas transférable c'est-à-dire utilisable sur d'autres systèmes car elle est exprimée dans une base d'orbitales. Pour rendre cet objet transférable on va chercher à construire un opérateur dont la représentation matricielle dans la base d'orbitales de notre système est la matrice que l'on vient de construire. Cet opérateur n'est pas unique et sa détermination n'est pas simple.

Résumons ce que nous savons des pseudopotentiels de groupe jusqu'à présent. Les électrons qui vont être modélisés par le pseudopotentiel ne doivent pas intervenir directement dans la chimie du fragment. De plus, le pseudopotentiel de groupe est extrait pour une géométrie donnée, il ne pourra donc être utilisé que dans des molécules où il sera dans cette configuration spatiale. Un pseudopotentiel de groupe devra être utilisé dans un cadre bien précis :

- sa géométrie doit être fixe (néanmoins il peut se déplacer dans l'espace)
- les électrons traités implicitement (remplacés par le pseudopotentiel) ne doivent pas intervenir fortement (voire ne pas intervenir du tout) sur le comportement des électrons traités explicitement.

Ces conditions ne doivent jamais varier au cours de l'étude (calculs de dynamique moléculaire par exemple) pour que celle-ci reste valide. Ceci étant posé voyons d'un peu plus près les différentes étapes de la construction d'un pseudopotentiel de groupe. Tout au long de la description de ces étapes, nous allons prendre comme exemple le ligand $[\text{C}_8\text{H}_8]^{2-}$.

5.2.1 Le calcul de référence

La première étape est le choix d'un système de référence sur lequel nous allons effectuer un calcul préliminaire. Le choix de ce système est une étape cruciale de la construction du pseudopotentiel de groupe et n'est malheureusement pas simple. Le choix le plus simple pour le système de référence est le fragment moléculaire seul. Cette approche est dite *principielle*. C'est celle que nous allons choisir pour le ligand $[\text{C}_8\text{H}_8]^{2-}$. Il faut alors prendre comme référence un système moléculaire dans lequel le fragment a le même comportement que dans les systèmes dans lesquels on veut l'utiliser. Ces deux approches se basent sur le premier postulat de la mécanique quantique (voir Part. I). On fait alors l'hypothèse que la fonction d'onde de l'objet pseudopotentiel de groupe que l'on construit a le même comportement que la fonction d'onde du groupement chimique dans le calcul de référence. Quelle que soit la méthode choisie on va ensuite séparer le système de référence en deux parties : la partie active (qui peut être vide dans le cas d'une approche principielle) et la partie spectatrice c'est-à-dire le fragment à remplacer par le pseudopotentiel de groupe. Toutes les extractions ont été faites au niveau Hartree-Fock. De ce calcul de référence on obtient l'opérateur de Fock de référence \hat{F}_{ref} .

Dans notre exemple, le système de référence est le système $[\text{C}_8\text{H}_8]^{2-}$ isolé. Les orbitales de valence de $[\text{C}_8\text{H}_8]^{2-}$ sont celles de son système π . Nous allons donc chercher à modéliser le spectre π du système de référence.

5.2.2 Le calcul tronqué

La seconde étape consiste à refaire un calcul Hartree-Fock en réduisant la partie spectatrice. On remplace le fragment chimique spectateur par un ou plusieurs pseudo-atomes ayant une base très réduite. Les orbitales moléculaires engendrées par ces nouvelles fonctions de base et la base intacte de la partie active sont appelées pseudo-orbitales de valence. Les pseudo-orbitales de valence sont optimisées pour reproduire le mieux possible les or-

bitales moléculaires du calcul de référence. On obtient alors des exposants optimisés pour la base tronquée. Il est intéressant de noter que ces exposants dépendent des grandeurs que l'on a cherché à reproduire lors de l'optimisation. Par exemple, on peut décider que le critère d'optimisation des exposants est un recouvrement proche de 1 entre les orbitales tronquées et les orbitales de référence, ou un recouvrement nul entre les orbitales tronquées et les orbitales que l'on veut exclure du calcul. On réitère cette opération en modifiant le système tronqué jusqu'à ce que les pseudo-orbitales de valence ressemblent au mieux aux orbitales moléculaires de référence. Dans notre exemple, le système tronqué est composé de :

- 8 pseudo carbones de charge +1,
- 1 fonction de base p par pseudo carbone dont l'exposant optimisé est 0.3094973, (cet exposant nous permet de reproduire les orbitales moléculaires de référence avec précision comme en atteste la figure 5.16)
- 2 électrons pour conserver la charge.

On effectue ensuite un calcul Hartree-Fock sur le système tronqué avec la base optimisée. A ce calcul correspond un opérateur de Fock dans la base tronquée noté \hat{F}_{tr} . Le pseudopotentiel de groupe doit combler la différence entre le système tronqué et le système de référence. Dans la référence [45], l'exemple du pseudopotentiel de groupe de NH_3 illustre parfaitement ceci. La figure 5.15 extraire de cet article montre la différence entre les orbitales de référence (colonne de gauche), les orbitales du calcul tronqué et celles du calcul avec EGP. Dans cette figure, il est flagrant que les orbitales tronquées ne sont qu'une pâle copie des orbitales de références que le pseudopotentiel doit reproduire. L'influence du pseudopotentiel de groupe est très importante et permet de rattraper la différence entre le calcul tronqué et celui de référence. La forme de ce potentiel est définie lors de la dernière étape de l'extraction.

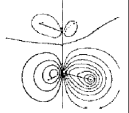
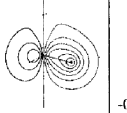
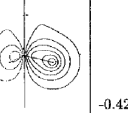
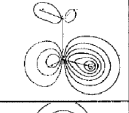
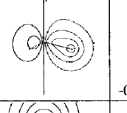
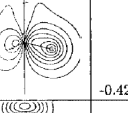
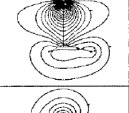
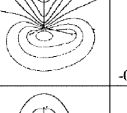
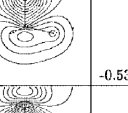
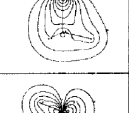
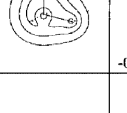
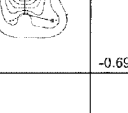
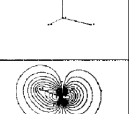
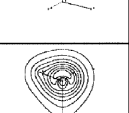
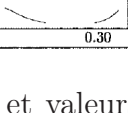
	BH ₃ NH ₃	BH ₃ N/	BH ₃ N#
	energy	energy	energy
π_{BH_3}	 -0.41191	 -0.43884	 -0.42990
π_{BH_3}	 -0.41191	 -0.43884	 -0.42990
$\sigma_{BN}, \sigma_{BH_3}$	 -0.50503	 -0.38505	 -0.53579
$\sigma_{BN}, \sigma_{BH_3}$	 -0.70336	 -0.69450	 -0.69816
π_{NH_3}	 -0.72548		
π_{NH_3}	 -0.72548		
σ_{NH_3}	 -1.24772		
CT	0.30	1.01	0.25

FIGURE 5.15 – Formes et valeurs propres des orbitales moléculaires pour BH₃NH₃ lors des calculs de référence (gauche), tronqué (centre) et avec EGP (droite). Le transfert de charge est indiqué sur la dernière ligne.

5.2.3 Le calcul de l'opérateur pseudopotentiel

La dernière étape est la plus coûteuse. Le pseudopotentiel de groupe doit permettre de reproduire le calcul de référence en utilisant le système tronqué. L'opérateur de Fock associé au pseudopotentiel de groupe \hat{F}_{EGP} doit donc combler la différence entre \hat{F}_{ref} et \hat{F}_{tr} . Ceci est résumé dans le tableau 5.4. Cependant cette différence ne peut être effectuée directement car les matrices représentatives de ces opérateurs sont exprimées dans des bases différentes. Il faut donc projeter \hat{F}_{EGP} dans la base des pseudo-orbitales de valence.

Système	Référence	Tronqué	avec EGP
Carac.	$C_8H_8^{2-}$	$C_8^\#(1p) + 10 e^-$	Sys. tr. + EGP
Matrice F	F_{ref}	F_{tr}	$F_{tr} + F_{EGP}$
Nbre e^-	40	10	10
Base min.	24	8	8

TABLE 5.4 – Définition des systèmes de référence, tronqués et avec EGP (système final). Les matrices représentatives des opérateurs de Fock associés à ces systèmes sont donnés, ainsi que les tailles des différents systèmes.

On peut alors écrire :

$$\hat{F}_{EGP} = \hat{F}_{ref} - \hat{F}_{tr} \quad (5.1)$$

L'hamiltonien effectif que l'on recherche s'écrit :

$$\hat{H}_{eff} = \hat{F}_{tr} + \hat{F}_{EGP} \quad (5.2)$$

De manière à pouvoir utiliser le pseudopotentiel de groupe dans d'autres systèmes moléculaires il faut trouver un opérateur qui reproduise \hat{F}_{EGP} dans la base des pseudo-orbitales de valence. Cet opérateur \hat{W}_{EGP} est lui-même construit sur des fonctions de base en utilisant une méthode mise au point par Ginette Nicolas et Philippe Durand [44]. \hat{W}_{EGP} est exprimé sous forme non-locale car les éléments de matrice et les dérivées du pseudopotentiel sont très faciles à calculer. Cette étape est la plus coûteuse en ressource informatique de la mise au point d'un pseudopotentiel de groupe. Cependant, contrairement à l'extraction *à la main* que nous avons faite lors de la mise au point du potentiel dans la partie 5.1 page 58, la méthode de Nicolas et Durand est en grande partie automatique. De plus les résultats obtenus avec cette méthode sont bien meilleurs que ceux obtenus précédemment comme l'indique la figure 5.16. Voyons un peu plus en détail la méthode utilisée pour déterminer cet opérateur.

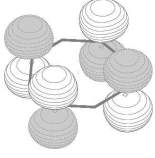
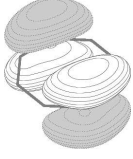
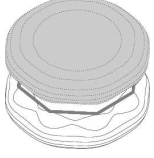
$\epsilon_{ref}(\text{u.a.})$	Orbitales moléculaires occupées	$\epsilon_{EGP}(\text{u.a.})$
+0.1620		+0.1620
-0.0400		-0.0400
-0.1153		-0.1153

FIGURE 5.16 – Orbitales moléculaires obtenues lors d'un calcul de référence en utilisant un pseudopotentiel de cœur de Toulouse sur le carbone (colonne de gauche) et un EGP (colonne de droite)

5.2.4 La détermination de l'opérateur

Les détails de la méthode

La méthode mise au point par Nicolas et Durand [44] est basée sur la théorie des hamiltoniens effectifs. On veut reproduire un hamiltonien de référence \hat{H}_{ref} par un hamiltonien effectif \hat{H}_{eff} . On choisit un sous-espace de l'espace de Hilbert engendré par les vecteurs propres de \hat{H}_{ref} . Dans notre cas, ce sous-espace Ω de dimension n_{occ} , est l'espace engendré par les orbitales occupées du système. C'est-à-dire que pour les orbitales moléculaires occupées $\{\Phi_i\}_{i=1, n_{occ}}$ on veut que l'égalité suivante soit vérifiée :

$$\langle \Phi_i | H_{eff} | \Phi_j \rangle = \langle \Phi_i | H_{ref} | \Phi_j \rangle \quad \forall i, j \in [1; n_{occ}] \quad (5.3)$$

On définit un produit scalaire entre deux opérateurs hermitiques \hat{O}_1 et \hat{O}_2 qui sera pratique dans la suite de notre étude.

$$\left(\hat{O}_1|\hat{O}_2\right) = \sum_{i,j} \langle \Phi_i | \hat{O}_1^+ | \Phi_j \rangle \langle \Phi_j | \hat{O}_2 | \Phi_i \rangle \omega_{ij} \quad (5.4)$$

avec \hat{O}_1^+ l'opérateur conjugué de \hat{O}_1 et ω_{ij} des poids qui sont généralement égaux à 1. Il est intéressant de noter que si $\hat{B} = \hat{A}$ et $\hat{A} = \hat{O}_1 - \hat{O}_2$ alors le produit scalaire précédemment définit (voir équation 5.4) est la somme du carré des erreurs lorsque l'on remplace \hat{O}_1 par \hat{O}_2 . Ce produit scalaire est équivalent à calculer la somme des carrés des éléments des matrices représentatives de \hat{O}_1 et \hat{O}_2 en prenant tous les ω_{ij} égaux à 1. Ainsi si on calcule le produit scalaire de la matrice représentative de $\hat{H}_{ref} - \hat{H}_{eff}$ avec elle-même, cela revient à calculer la somme des termes $(\langle \Phi_i | H_{eff} | \Phi_j \rangle - \langle \Phi_i | H_{ref} | \Phi_j \rangle)^2 \forall i, j \in [1; n_{occ}]$. C'est-à-dire que ce produit scalaire représente une mesure de l'erreur que l'on fait en remplaçant \hat{H}_{ref} par \hat{H}_{eff} . Plus la valeur de ce terme sera petite, plus on se rapprochera de l'égalité que l'on cherche à vérifier 5.3. Alors l'équation 5.3 est équivalente à minimiser le produit scalaire suivant :

$$\left(\hat{H}_{ref} - \hat{H}_{eff} | \hat{H}_{ref} - \hat{H}_{eff}\right) \rightarrow min \quad (5.5)$$

Pour résoudre cette équation on effectue une expansion de \hat{H}_{eff} en combinaison linéaire d'opérateurs hermitiques :

$$\hat{H}_{eff} = \hat{A} + \sum_i C_i \hat{A}_i \quad (5.6)$$

Dans notre cas on prend comme opérateurs \hat{A}_i des fonctions gaussiennes cartésiennes : $\hat{A}_i = x^a y^b z^c \exp^{-\alpha_i r^2}$. Selon les techniques de Fourier usuelles la minimisation de l'expression (équation 5.5) revient à résoudre le système linéaire suivant :

$$\left(\hat{A}_i | \hat{H}_{ref} - \hat{A}\right) = \sum_j C_j \underbrace{\left(\hat{A}_i | \hat{A}_j\right)}_{S_{ij}} \quad (5.7)$$

Les valeurs S_{ij} sont les éléments de la matrice $S = (\hat{A}_i | \hat{A}_j)$. On note généralement E_{min} les valeurs propres de S . La diagonalisation de S fait apparaître nettement deux classes de valeurs propres. Les "petites" valeurs propres qui sont très proches de 0 et généralement inférieures à 10^{-10} . Une telle valeur de E_{min} signifie que le vecteur propre associé à cette valeur propre est linéairement dépendant des autres vecteurs propres. D'un point de mathématique l'élimination de ces valeurs propres permet de se débarrasser des dépendances linéaire. Les vecteurs propres solutions s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire des vecteurs de départ :

$$\hat{V}_i = \sum_j \beta_{ij} \hat{A}_j \quad (5.8)$$

En utilisant les vecteurs propres \hat{V}_i dans l'équation 5.7 on obtient l'ensemble des coefficients C_j .

$$C_j = (\hat{V}_j | \hat{H}_{ref} - \hat{A}) \quad (5.9)$$

A ce point, le système linéaire 5.7 est résolu mathématiquement.

Néanmoins la résolution n'est pas aussi simple d'un point de vue physique. Il reste à étudier les "grandes" valeurs propres. Ce sont les valeurs propres qui correspondent aux vecteurs propres que l'on peut garder. Ces vecteurs propres sont linéairement indépendants et orthogonaux. En effet, même si le découpage entre "petites" et "grandes" valeurs propres est net, le pseudopotentiel de groupe qui résulte de ce découpage "mathématique" (c'est-à-dire en gardant uniquement toutes les "grandes" valeurs propres) est médiocre la plupart du temps. Ceci est du au fait que l'on est en "sous-information", c'est-à-dire qu'il n'y a pas assez d'information pour contraindre le système comme on le souhaite. Il faut, pour obtenir un pseudopotentiel de groupe valable, éliminer certaines "grandes" valeurs propres. Il n'est pas question de tester tous les pseudopotentiels de groupe issus de toutes les valeurs de E_{min} car cela demande beaucoup de temps et de patience. Pour un jeu de

fonctions de base donné, il faut d'abord diagonaliser S . Ensuite il faut choisir une valeur de E_{min} pour laquelle on veut extraire le pseudopotentiel de groupe, enfin extraire l'opérateur W_{EGP} et le tester sur un système au moins (le système de référence par exemple). Le test de la validité du pseudopotentiel de groupe se fait sur autant de systèmes que l'utilisateur le désire. Le critère de validité est la faculté du pseudopotentiel de groupe à reproduire les énergies des orbitales moléculaires en comparaison avec un calcul sans pseudopotentiel de groupe. Ainsi on a pu remarquer qu'il existait plusieurs plages de valeurs de E_{min} pour lesquelles le pseudopotentiel de groupe se comportait correctement. Malheureusement, selon les systèmes ces plages de validité ne se trouvent pas toujours pour les mêmes valeurs de E_{min} [49]. Un gros travail d'investigation reste à faire dans cette partie de l'extraction des pseudopotentiels de groupe. Il faut répondre à plusieurs questions cruciales notamment : à partir de quelle valeur de E_{min} doit-on tronquer ?

L'opérateur \hat{W}_{EGP}

L'opérateur W_{EGP} est exprimé sous forme non-locale :

$$W_{EGP} = \sum_{\lambda, \mu} C_{\lambda\mu} |g_\lambda\rangle \langle g_\mu| \quad (5.10)$$

On peut simplifier encore son écriture en diagonalisant la matrice des $C_{\lambda\mu}$. On obtient alors la forme suivante :

$$W_{EGP} = \sum_n \lambda_n |G_n\rangle \langle G_n| \quad (5.11)$$

Cette forme d'opérateur est très riche pour plusieurs raisons. Tout d'abord cette forme nous donne accès à la visualisation du potentiel moléculaire. En effet il suffit de traiter les projecteurs G_λ comme des orbitales moléculaires, ainsi nous pouvons visualiser l'extension spatiale des potentiels extraits. De plus elle justifie la partie sur les pseudopotentiels par projecteurs détaillés dans la partie 5.1 page 58. En effet on peut toujours réécrire

l'équation 5.11 sous la forme :

$$W_{EGP} = \sum_n \lambda_n \sum_i B_{ni} |\gamma_n\rangle \langle \gamma_i| \quad (5.12)$$

La somme sur i courant sur les centres du potentiel. Alors les fonction γ sont des projecteurs localisés spatialement sur chaque centre du potentiel. Il est alors possible d'extraire la partie du potentiel portée par chaque centres indépendamment. On revient à une définition localisée (sur chaque centre du potentiel) d'un objet par nature non local (le potentiel moléculaire).

Revenons au cas du ligand $[\text{C}_8\text{H}_8]^{2-}$. Notre système tronqué a été défini dans la partie précédente. Il nous faut maintenant choisir une base de gaussienne pour délocaliser notre pseudopotentiel. Pour cela nous n'avons aucune règle prédéfinie. Nous allons donc choisir un exposant égal à 1.0. Le pseudopotentiel se trouve alors sous la forme donnée dans la figure 5.17. Nous sommes cependant en droit de nous demander si le choix de

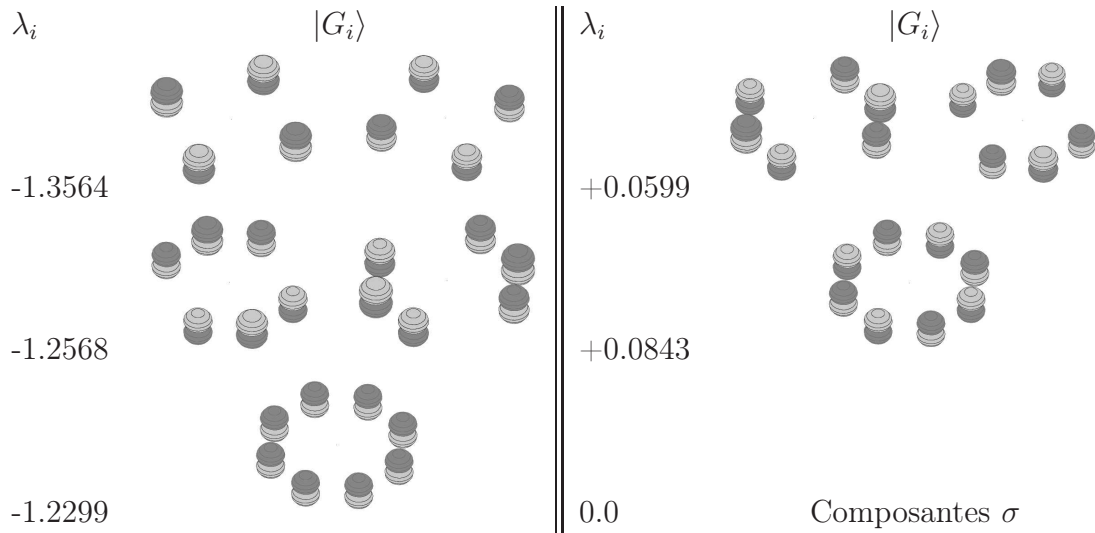


FIGURE 5.17 – Le pseudopotentiel de groupe obtenu pour le système $[\text{C}_8\text{H}_8]^{2-}$ sous sa forme diagonale $\hat{W}_{EGP} = \sum_i \lambda_i |G_i\rangle \langle G_i|$. Les valeurs de λ_i sont données pour une base p de délocalisation de l'EGP ayant un exposant de 1.0.

l'exposant de la base de délocalisation, que nous avons choisi de manière arbitraire, a

une influence sur notre opérateur. J'ai fait des extractions de ce pseudopotentiel pour un échantillon d'exposants entre 0.5 et 7.0. L'évolution des valeurs propres associées aux projecteurs sur le système π en fonction de l'exposant de délocalisation du pseudopotentiel est tracée dans la figure 5.18. Nous pouvons noter plusieurs choses sur ce graphe. Tout

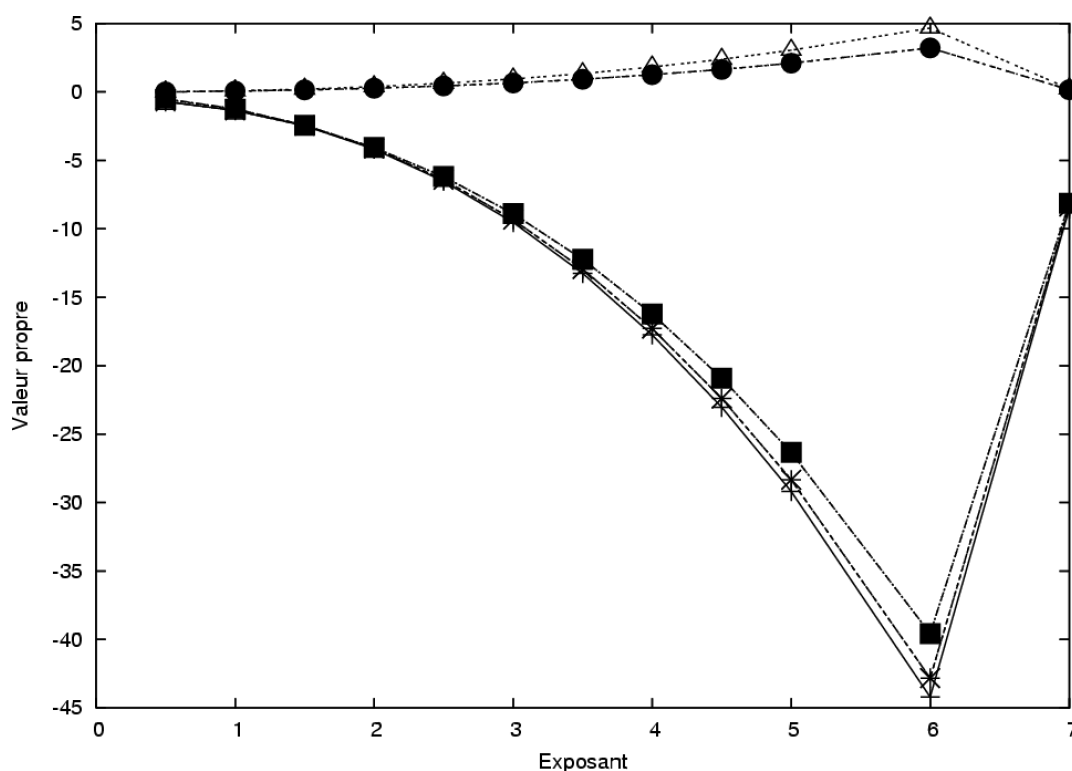


FIGURE 5.18 – Évolution des valeurs propres associées aux projecteurs sur le système π en fonction de l'exposant de délocalisation du pseudopotentiel de groupe.

d'abord, nous pouvons remarquer que les valeurs propres associées aux projecteurs sur les orbitales virtuelles π sont très peu sensibles à l'exposant utilisé pour délocaliser le potentiel. Nous pouvons comprendre cet état de fait car les informations sur lesquelles nous avons construit le pseudopotentiel sont les valeurs propres des orbitales occupées du système π uniquement. Ainsi le pseudopotentiel n'a pas d'information pour savoir quoi faire sur les orbitales virtuelles et les orbitales σ . C'est pour cela que les projecteurs sur les orbitales σ ont des valeurs propres nulles. Les projecteurs sur les orbitales virtuelles π n'ont pas de valeurs propres nulles. En effet, ils doivent vérifier les conditions d'orthogonalité

aux projecteurs sur les orbitales occupées π . Les valeurs propres associées à ces derniers n'étant pas nulles, elles imposent probablement les valeurs propres sur les virtuelles qui ne sont là que pour compléter la base π .

Ensuite, les valeurs propres décroissent en fonction de l'exposant de délocalisation sauf pour le plus grand exposant (7.0) sur lequel nous reviendrons plus tard. En fait cette décroissance peut se comprendre car la valeur du recouvrement entre la base électronique et celle de délocalisation du pseudo diminue. En compensation, la valeur propre associée doit augmenter en valeur absolue pour conserver la même influence sur le système. Plus formellement, nous pouvons écrire pour une orbitales moléculaire occupée donnée $|\phi\rangle$ et son projecteur associée $|G\rangle$ la correction à l'opérateur monoélectronique $\Delta\epsilon$ comme suit :

$$\Delta\epsilon = \lambda \times \langle\phi| G\rangle \langle G| \phi\rangle \quad (5.13)$$

Or si l'exposant de délocalisation augmente, alors le produit scalaire $\langle\phi| G\rangle$ diminue. $\Delta\epsilon$ décroît alors quadratiquement. Pour éviter cela il faut que la valeur absolue de λ augmente quadratiquement. De fait, l'évolution de λ en fonction de l'exposant de délocalisation α_{deloc} est bien quadratique. On trouve $\lambda = -1.17\alpha_{deloc}^2$ pour la valeur propre la plus basse. Pour valider notre raisonnement, il faut quand même utiliser ces différents pseudopotentiels et vérifier que la valeur de la correction reste constante, c'est-à-dire que les valeurs propres des orbitales occupées soient identiques quelle que soit la valeur de α_{deloc} . Les onze premiers calculs donnent exactement le même résultat, à savoir les orbitales moléculaires et leurs valeurs propres associées données dans la figure 5.16. Pour l'exposant 7.0, les résultats sont consignés dans la figure 5.19. Ces résultats sont à rapprocher de ceux de la figure 5.13. En effet comme le montre la figure 5.20, le pseudopotentiel de groupe obtenu avec l'exposant 7.0 n'est pas aberrant. Il ne possède pas de projecteurs sur les orbitales σ (les valeurs propres associées sont nulles) et les signes et formes des projecteurs sur les orbitales π semblent raisonnables au premier abord. En fait on se retrouve dans un cas

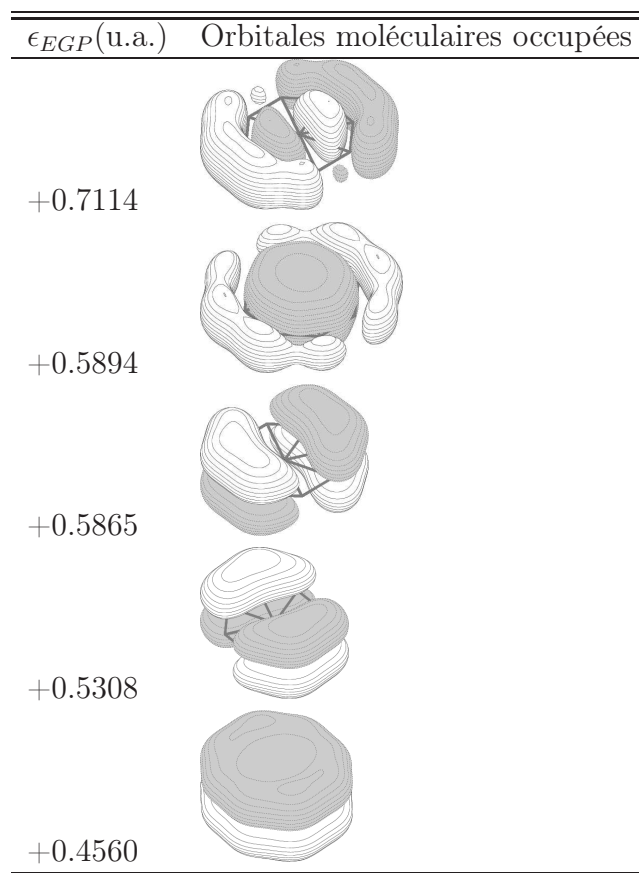


FIGURE 5.19 – Orbitales moléculaires obtenues avec l’EGP délocalisé avec un exposant de 7.0.

où la procédure d’extraction des EGP est mise en défaut. Il faut dire à sa décharge qu’un exposant de 7.0 est très contracté et que le recouvrement avec les fonctions de base électroniques dont l’exposant est proche de 0.3 doit être faible (voir figure 5.21). Cependant ce n’est probablement pas le plus gros problème. En effet, dans la procédure d’extraction, nous avons vu à l’équation 5.7 que le recouvrement entre les opérateurs sur lesquels le pseudopotentiel est écrit (c’est-à-dire les gaussiennes p que nous avons utilisé) intervient. La matrice de recouvrement entre ces fonctions, $S = (\hat{A}_i | \hat{A}_j)$, est diagonalisée de manière à obtenir les valeurs de E_{min} qui seront utilisées pour déterminer où se situent les dépendances linéaires. Or si l’on trace le recouvrement des gaussiennes de délocalisation les plus proches en fonction de l’exposant (voir figure 5.22), le recouvrement diminue très

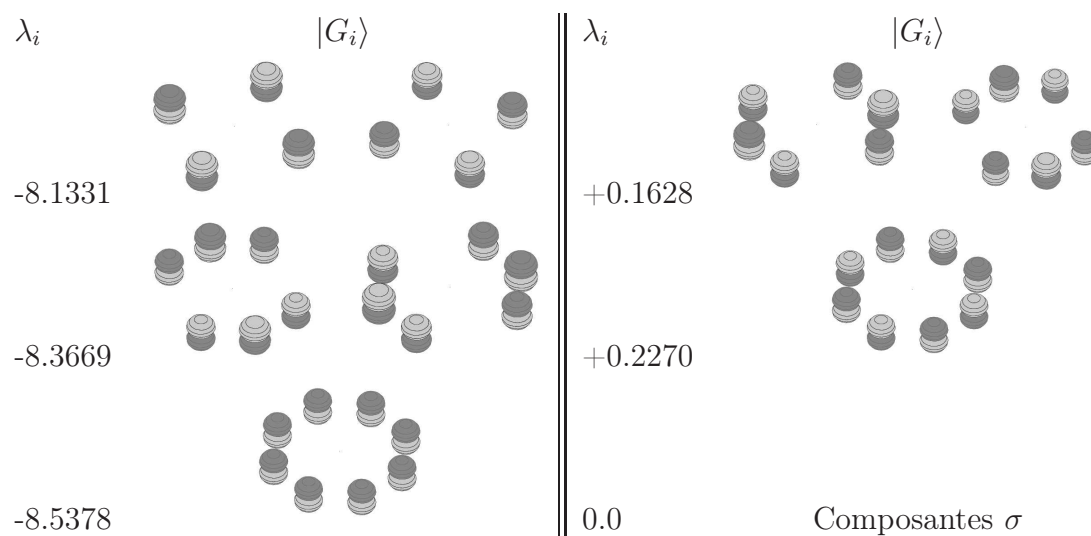


FIGURE 5.20 – Le pseudopotentiel de groupe obtenu pour le système $[\text{C}_8\text{H}_8]^{2-}$ sous sa forme diagonale $\hat{W}_{EGP} = \sum_i \lambda_i |G_i\rangle \langle G_i|$. Les valeurs de λ_i sont données pour une base p de délocalisation de l'EGP ayant un exposant de 1.0.

vite jusqu'à devenir négligeable. Attendu que cela doit être accentué pour les gaussiennes plus éloignées, il est très probable que les recouvrements entre les fonctions de délocalisation (notamment les plus éloignées) soient considérés comme nuls par la procédure d'extraction ce qui entraîne une perte d'information au cours du processus.

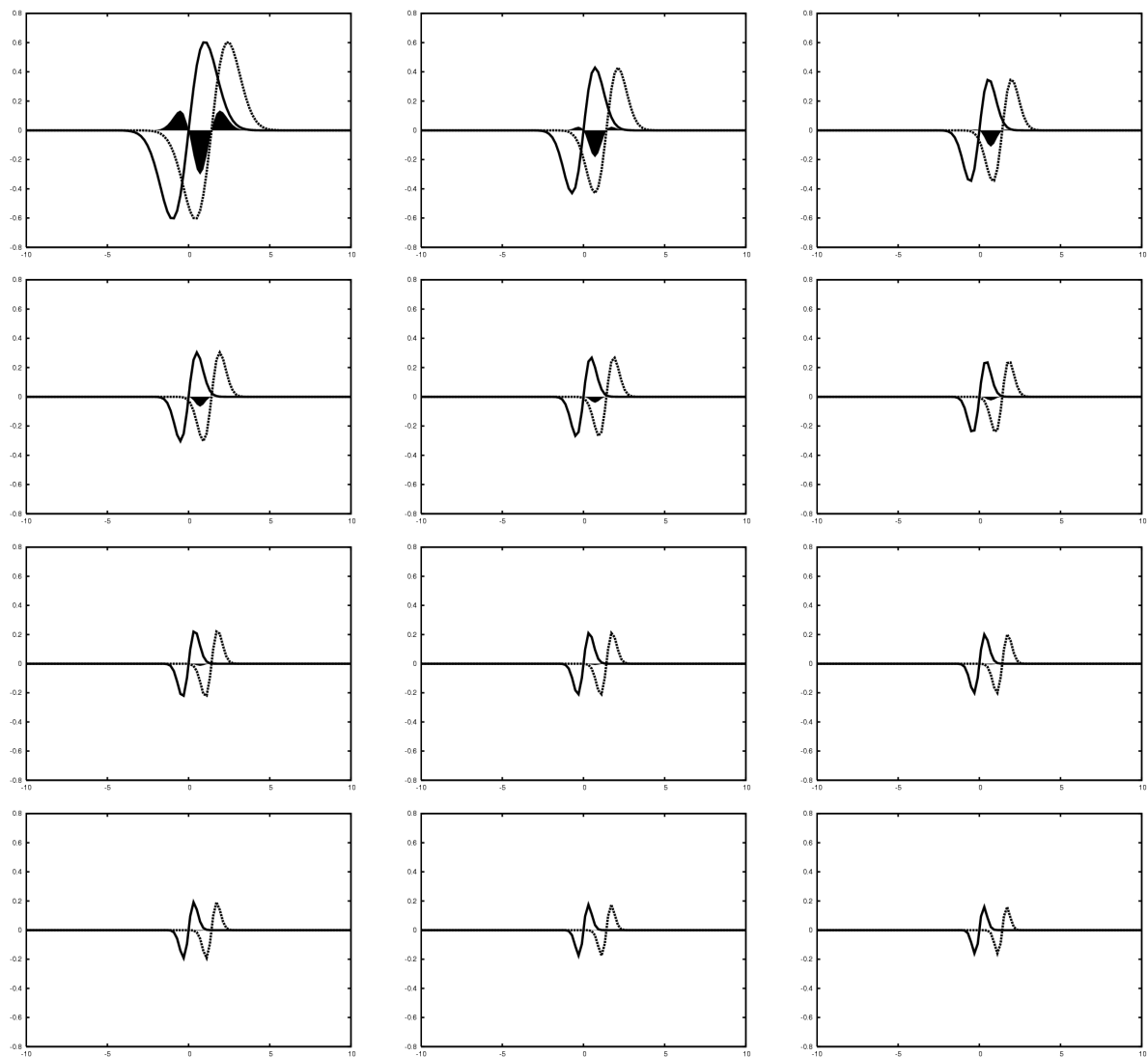


FIGURE 5.21 – Recouvrement de deux gaussiennes distantes de 1.41148 en fonction de leur exposant. De gauche à droite et de bas en haut l'exposant prend les valeurs 0.5, 1.0, 1.5, ..., 5.5, 6.0, 7.0, 8.0.

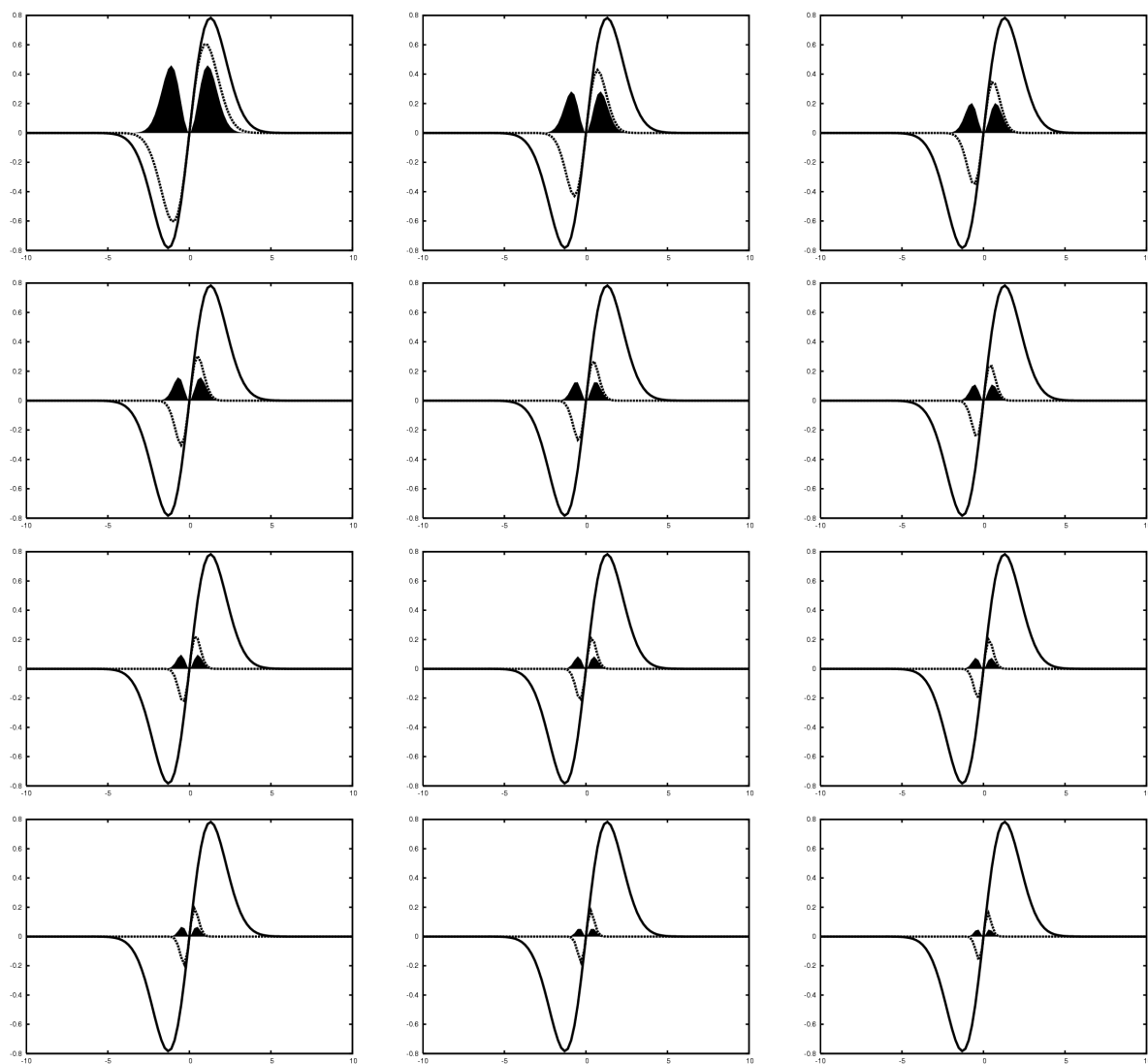


FIGURE 5.22 – Recouvrement de deux gaussiennes, l'un dont l'exposant est 0.3, l'autre dont l'exposant varie. De gauche à droite et de bas en haut l'exposant prend les valeurs 0.5, 1.0, 1.5, ..., 5.5, 6.0, 7.0, 8.0.

5.3 Vers de nouvelles méthodes d'extraction

Avant d'utiliser les EGP dans la dernière partie de ce document, je vais exposer quelques idées qui sont venues au cours de mes discussions avec différentes personnes du laboratoire.

Les projecteurs moléculaires

Cette idée est une conséquence directe des projecteurs par projections sur des pseudopotentiels atomiques et de la formulation diagonale des EGP. Il s'agit de construire les EGP *a priori*, c'est-à-dire en imposant la forme des projecteurs moléculaires. Ainsi, il n'existe qu'un paramètre par orbitales moléculaire à reproduire qui est la valeur propre associée. Sa définition peut-être simple du fait que la formes des orbitales moléculaires à reproduire est connue et que les projecteurs sont connus aussi. La détermination de ces valeurs ne peut être simple du fait que les valeurs propres associées aux projecteurs influent sur les valeurs propres HF des orbitales moléculaires qui elles-mêmes déterminent les corrections énergétiques à faire. Cependant un système itératif simple doit pouvoir remédier à cela sans difficulté majeure. Les EGP seraient alors extraits sous une forme diagonale de manière très simple. Si nous prenons le cas du $[\text{C}_8\text{H}_8]^{2-}$, il suffirait de prendre les cinq première orbitales moléculaires π que nous avons cherché à reproduire et d'ajuster les valeurs propres associées. Tous les autres projecteurs seraient mis à zéro :

$$\hat{W}_{EGP} = \sum_{i=1}^{n_{\pi OCC}=5} \lambda_i \hat{P}_{\pi i} + 0 \quad (5.14)$$

Il faut noter toutefois que cette démarche ne réglerai pas les problèmes que nous avons eu lors de l'extraction du ligand par projection atomique. En effet, l'occupation des orbitales de type σ serait très défovarisée du fait que, grâce aux projecteurs sur les orbitales moléculaires π seulement, les combinaisons des orbitales atomiques p_x et p_y ne seraient

pas entraînées par la stabilisation des orbitales atomiques p. Néanmoins défavorisé ne veut pas dire exclue et il est alors possible que pour certains cas particulier ces orbitales moléculaires apparaissent dans la fonction d'onde. Pour remédier à ça il faudrait ajouter des projecteurs sur les orbitales indésirables à l'image de ce que nous avons fait lors de l'extraction du ligand par projection.

$$\hat{W}_{EGP} = \sum_{i=1}^{n_{\pi OCC}=5} \lambda_i \hat{P}_{\pi i} + \sum_{j=1}^{n_{\sigma}=16} \mu_j \hat{P}_{\sigma j} + 0 \quad (5.15)$$

Il reste à déterminer quoi faire pour les valeurs de μ_j . Une solution simple serait de les envoyer à l'infini, c'est-à-dire de prendre une valeur unique pour $\mu_j \forall j$ grande et positive. Cette solution est probablement extrême et une rationalisation de l'extraction de ces valeurs propres semble préférable. Dans un travail similaire, Abarenkov et Tupitsyn [50] propose de prendre comme valeurs propres celles qui nous permettraient de retrouver le spectre du ligand seul. Dans leur travail, ils se proposent d'extraire un potentiel moléculaire pour le ligand SiH_3 . Ils définissent l'orbitale occupée parfaitement, puis génèrent les orbitales virtuelles de manière à reproduire le spectre de l'atome de silicium. De la même manière, dans le cas d'un ligand de type NH_3 , une définition des EGP pourrait être de reproduire l'orbitale de liaison du ligand, puis le spectre de l'azote seule. Pour un ligand de type $[\text{C}_8\text{H}_8]^{2-}$, il faudrait alors reproduire le spectre électronique du ligand seul. La définition des projecteurs par le spectre du ligand est très intéressante car elle permet de donner un sens à tous les projecteurs. Cependant la base n'étant plus adéquate pour représenter le ligand seul, cette définition ne sera pas toujours simple.

Conclusion sur les pseudopotentiels

Cette partie sur les pseudopotentiels nous a permis de comprendre les différences entre les pseudopotentiels atomiques et moléculaires. Même si les motivations et la théorie sont identiques dans les deux cas, les pseudopotentiels moléculaires sont bien plus complexes à déterminer que leurs homologues atomiques. De plus, l'approche des pseudopotentiels moléculaires en partant des ligands par projection nous a permis de comprendre en profondeur ce que sont les EGP et de mettre en avant leurs forces et leurs faiblesses. Ceci nous permettra de comprendre certains résultats inattendus dans la dernière partie de ce document. Enfin, grâce à cette étude, nous avons proposé deux pistes nouvelles pour l'extraction d'EGP.

Troisième partie

Applications des pseudopotentiels moléculaires

Cette dernière partie présente deux applications pour lesquelles j'ai utilisé des pseudopotentiels moléculaires de manière à réduire la taille du système.

La première application est le calcul du spectre magnétique de basse énergie du composé à valence mixte $[\text{Fe}_2(\text{OH})_3(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Le système et les phénomènes physiques intéressants sont présentés en détail, et comparés aux résultats expérimentaux. Enfin, une analyse de la différence entre l'hamiltonien modèle généralement utilisé pour modéliser le phénomène de double échange et les résultats issus de l'expérimentation numérique est présentée. Cette analyse confirme la validité de l'hamiltonien modèle mais permet de mettre en garde expérimentateurs et théoriciens sur sa précision et les précautions à prendre pour faire des calculs précis. La seconde application est l'étude de composés sandwichs de type $\text{M}(\text{C}_8\text{H}_8)_2$, $\text{M}=\{\text{Ce}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Yb}, \text{Th}, \text{U}\}$. Ce travail permet de montrer la précision que l'on peut atteindre avec les EGP mais aussi leurs limites. Ainsi, l'apparition d'orbitales moléculaires absurdes due à l'utilisation des EGP est analysée et permet de donner des recommandations lors de l'extraction et de l'utilisation de tels pseudopotentiels moléculaires.

Chapitre 6

Un composé à valence mixte du fer

Dans ce chapitre, on se propose d'étudier le composé à valence mixte du fer $[\text{Fe}_2(\text{OH})_3(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Tout d'abord, la problématique est présentée ainsi que les concepts nécessaires à sa compréhension, notamment les classes de Robin et Day qui permettent de classer les composés à valence mixte. Suite à cela, les principaux résultats expérimentaux sont présentés. Suivent les calculs que nous avons fait sur ce composé et leur interprétation. Ensuite, nous comparons les transitions obtenues par nos calculs *ab-initio* corrélés avec celles que l'on obtient en utilisant l'hamiltonien de double échange. Les résultats obtenues par le calcul ne reproduisent pas ceux que donne l'hamiltonien de spin. Ceci nous emmène à vouloir proposer une correction à la formule qui donne les valeurs propres de l'hamiltonien de spin. Ceci restera infructueux mais nous permettra de faire des recommandations pour traiter ce type de molécule. Enfin, un travail d'investigation sur la localisation de la charge est présenté qui nous permet de conclure quant à la classe de Robin et Day à laquelle ce composé appartient.

Le travail présenté dans ce chapitre a fait l'objet d'une publication dans *Inorganic Chemistry* [51]. Une autre publication sur ce travail sera soumise prochainement [52].

6.1 Présentation du problème

Le composé $[\text{Fe}_2(\text{OH})_3(\text{tmtacn})_2]^{2+}$ ¹ représente un vrai défi pour un chimiste théoricien pour plusieurs raisons. Tout d'abord c'est un composé à valence mixte, c'est-à-dire que les deux centres métalliques se partagent un nombre impair d'électrons (11 électrons dans le cas du $[\text{Fe}_2(\text{OH})_3(\text{tmtacn})_2]^{2+}$). Par symétrie, les deux atomes de fer sont équivalents. Leurs nombres d'oxydation doivent donc être fractionnaires. De plus les orbitales occupées par ces électrons sont proches énergétiquement. Ainsi tous les électrons ne s'apparient pas. En fait, l'état fondamental de ce composé présente neuf couches ouvertes (voir figure 6.14 page 131). Ceci est loin des états de spin habituels des molécules traitées en chimie théorique, qui dépassent rarement les quintuplets. Enfin ces électrons non appariés présents dans des orbitales moléculaires proches énergétiquement, ont la possibilité de changer d'orbitale moléculaires (*i.e.* la partie d'espace de la fonction d'onde) et/ou de spin (*i.e.* le spin de la fonction d'onde) sans bouleversement énergétique. La variation de partie d'espace va entraîner des phénomènes d'échange. La variation de spin sans changement de partie d'espace est à l'origine du magnétisme du composé.

Le composé $[\text{Fe}_2(\text{OH})_3(\text{tmtacn})_2]^{2+}$ a déjà été étudié expérimentalement [53] ainsi que de manière théorique [54]. Lors de l'étude de ce composé par Barone et al., les ligands tridentates tmtacn (voir figure 6.1) ont été remplacés chacun par trois ligands NH_3 (voir Fig. 6.2). Ce remplacement est légitimé par les expériences de Gamelin et collaborateurs [53] qui montrent que les azotes du tmtacn ne jouent pas de rôle majeur dans la spectroscopie de ce composé. De plus, Barone et collaborateurs indiquent qu'afin de modéliser la contrainte de cycle due au tmtacn, les ligands NH_3 doivent être gardés fixes à une distance Fe-N de 221pm et un angle Fe-Fe-N de 130° [54]. Nous ferons notre étude en respectant ces recommandations dans le groupe de symétrie D_{3h} . Nous allons remplacer les NH_3 par des EGP extraits pour reproduire le groupement NH_3 .

1. tmtacn (formule brute $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3$) : N, N', N''-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane voir figure 6.1

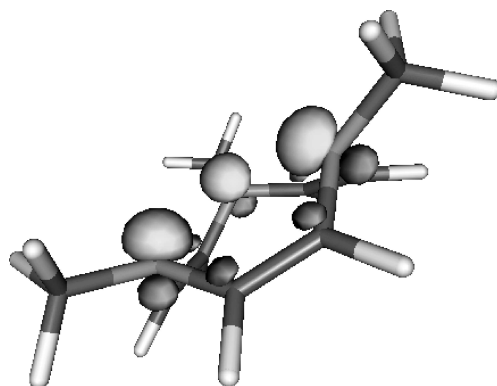


FIGURE 6.1 – HOMO du ligand tmtacn obtenue au niveau semi-empirique MNDO. Les paires des atomes d'azote apparaissent clairement.

Avant de rentrer dans la présentation du problème proprement dit, il me semble très important de présenter l'état d'esprit dans lequel cette étude a été menée. Au tout début de cette étude, je n'étais pas familier des phénomènes de magnétisme moléculaire. Ce composé présentait pour moi deux intérêts. Le premier était la présence de ligands NH_3 pour lesquels préexistait un EGP qui avait toujours donné satisfaction[55]. Le second était le spin de l'état fondamental de ce composé. En effet, il nous paraissait important de voir si les EGP étaient capables de reproduire un champ des ligands correct pour permettre un tel état de spin. Ainsi, nous nous sommes placés d'un point de vue expérimental : nous avons fait différents calculs et avons calculé le spectre des premiers états excités de la molécule. Un des avantages de l'exploration numérique par rapport à l'expérimentation pratique est l'accès à tous les états de manière indépendante, notamment aux états non observables expérimentalement. Ceci nous a permis par la suite de confronter le spectre calculé avec celui prédit par l'hamiltonien modèle de double échange. Cet hamiltonien ne permettant pas de modéliser complètement nos résultats, nous avons proposés une interprétation de ce désaccord.

Avant de commencer notre étude proprement dite, il nous faut définir un ensemble de concepts et le vocabulaire utilisé tout au long de ce travail.

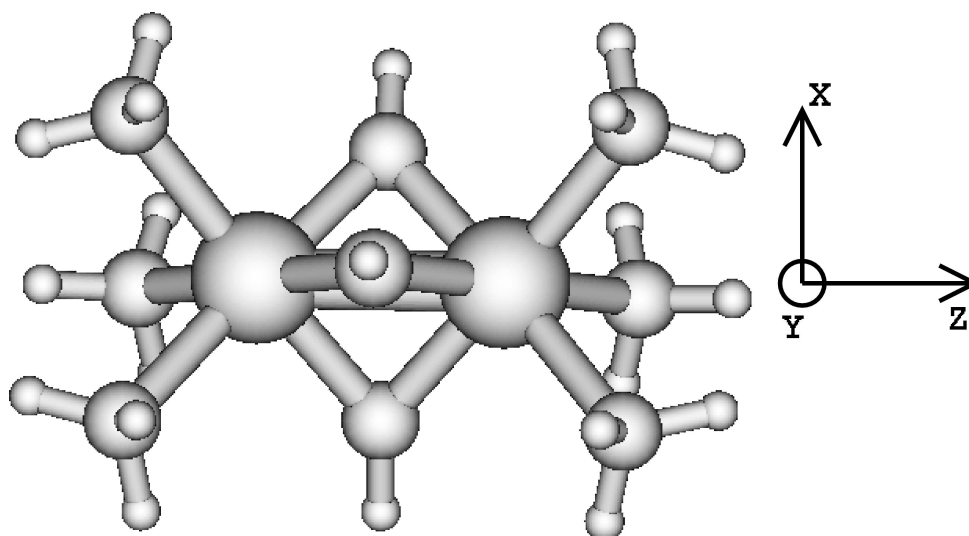


FIGURE 6.2 – La molécule $[Fe_2(OH)_3(NH_3)_6]^{2+}$

6.1.1 Le champ des ligands

Le champ octaédrique

Dans le composé étudié, chaque fer est entouré de six ligands en position quasi-octaédrique : trois ligands NH_3 et trois ligands OH . Ce champ entraîne la levée de dégénérescence des orbitales d du métal. De manière à modéliser la levée de dégénérescence des orbitales d d'un centre métallique, nous allons utiliser la théorie du champ cristallin (chaque ligand est assimilé à une charge ponctuelle) en faisant l'hypothèse que les six ligands sont identiques. De plus, nous allons faire l'hypothèse que la géométrie d'un centre métallique entouré de six ligands est parfaitement octaédrique. Ceci implique que la levée de dégénérescence des orbitales d se fait, dans le groupe de symétrie O_h dans les représentations irréductibles T_{2g} et E_g . Ainsi, nous savons que, quel que soit le groupe de symétrie dans lequel nous nous plaçons, les cinq orbitales d vont se séparer en deux groupes dégénérés, l'un contenant deux orbitales et l'autre en contenant trois de plus basse énergie. Enfin, de manière à pouvoir transposer facilement nos résultats au complexe bimétallique, nous allons faire cette étude dans le groupe de symétrie D_{3d} . Ainsi, l'axe principal passe

par le centre métallique et le barycentre de trois ligands comme le montre la figure 6.3. La

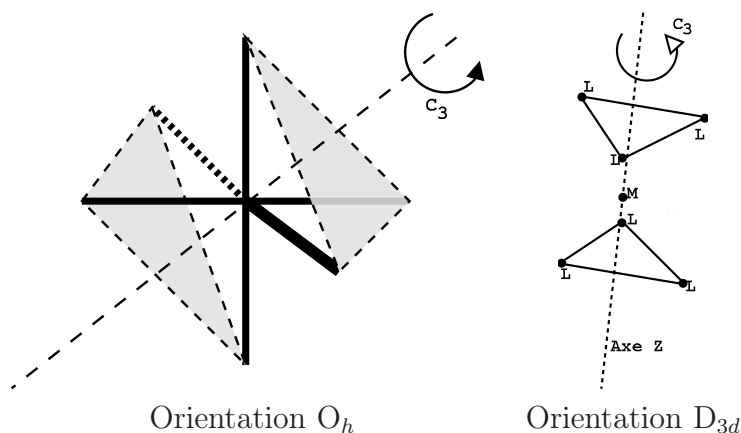


FIGURE 6.3 – Orientation de la symétrie locale $\text{Fe}(\text{NH}_3)_3\text{OH}_3$ en remplaçant tous les ligands par des points identiques L en et orientant l'octaèdre pour faire apparaître la symétrie D_{3d} .

table de symétrie du groupe D_{3d} est donnée en ANNEXE D. Dans ce groupe de symétrie, les orbitales d engendrent une représentation réductible Γ_d qui se réduit en :

$$\Gamma_d = A_{1g}(d_{z^2}) + E_g(d_{x^2-y^2}, d_{xy}) + E_g(d_{yz}, d_{zx}) \quad (6.1)$$

Si l'on prend en compte le fait que trois orbitales d doivent être de plus basse énergie et dégénérées, nous savons que l'orbitale d_{z^2} en fait partie. De plus, dans l'orientation D_{3d} , les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{xy} sont parallèles aux deux triangles de ligands donnés dans la figure 6.3. Au contraire, les orbitales d_{yz} et d_{zx} pointent vers des ligands. De ceci, nous pouvons conclure que les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{xy} sont plus stables que les orbitales d_{yz} et d_{zx} . Ainsi, en D_{3d} , la levée de dégénérescence des orbitales d est donnée dans la figure 6.4. Maintenant, nous allons prendre en compte l'interaction des deux métaux entre eux.

Interaction des deux fers

L'interaction entre les deux métaux faite selon la figure 6.5 va induire une nouvelle levée de dégénérescence. De manière à la prédire, nous allons baser notre raisonnement

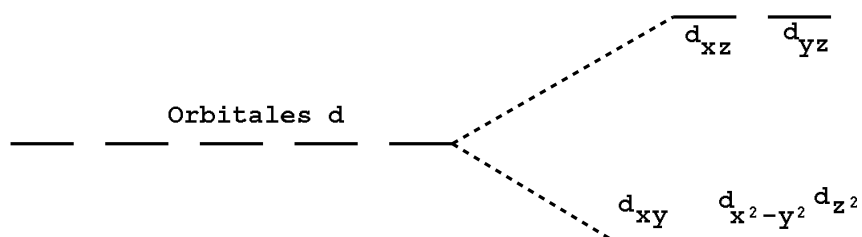


FIGURE 6.4 – Levée de dégénérescence des orbitales d pour une géométrie octaédrique dans le groupe de symétrie D_{3d} .

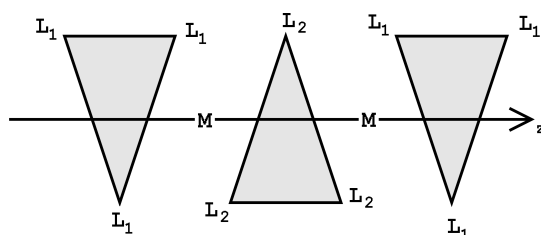


FIGURE 6.5 – Interaction entre les octaèdres de ligands autour des deux métaux $M=Fe$ décrits dans la figure 6.3. Les ligands L_1 et L_2 sont les ligands NH_3 et OH respectivement.

sur les recouvrement entre les orbitales d des fers. Une recouvrement de type σ est plus favorable qu'un recouvrement de type π , lui-même plus favorable qu'un recouvrement de type δ . La figure 6.6, montre les types d'interaction possibles entre les orbitales d des deux fers et propose un schéma de levée de dégénérescence pour la molécule.

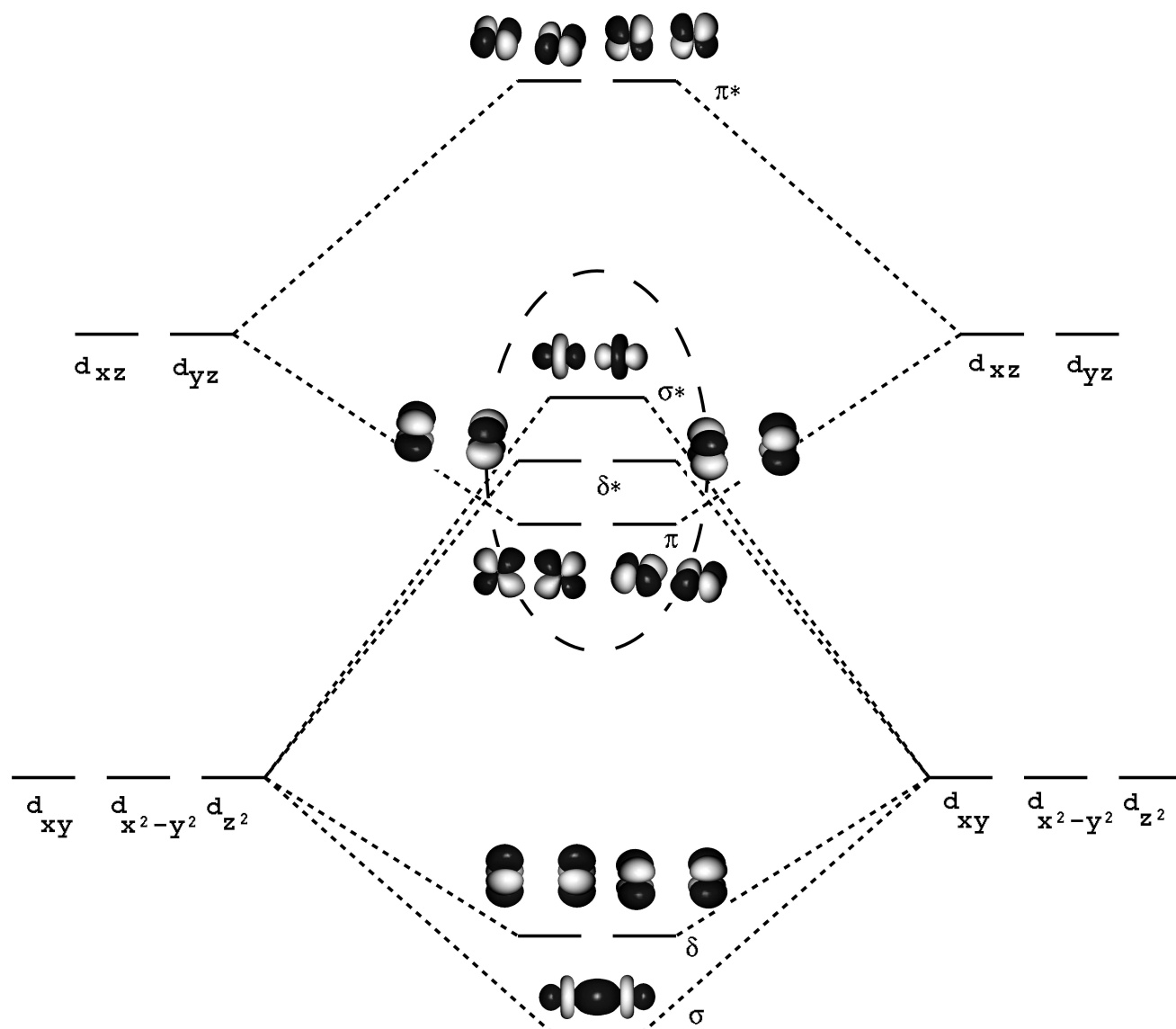


FIGURE 6.6 – Interaction des orbitales d des fers dans le cadre de la théorie du champ cristallin, dans des géométries locales parfaitement octaédriques. L'échelle énergétique est arbitraire. Les types de recouvrements liants σ , π et δ sont indiqués, les recouvrement anti-liants correspondant sont étoilés. À l'intérieur de la zone encadrée, l'ordre énergétique des orbitales moléculaires est arbitraire.

Il est à noter qu'aux vues des approximations que nous avons faites, il reste une incision quant à l'ordre énergétique des orbitales. Cette étude indique cependant que dans l'état fondamental du composé à valence mixte que nous étudions, l'électron excédentaire va se placer préférentiellement dans l'orbitale $d_{z^2}+d_{z^2}$. Ce résultat, obtenu avec un raisonnement simple sur la symétrie du système nous permet *a priori* de placer les électrons dans les orbitales magnétiques.

6.1.2 Les composés à valence mixte

Les composés à valence mixte sont appelés ainsi du fait qu'ils contiennent plusieurs centres métalliques de même nature qui se partagent un nombre impair d'électrons. Ainsi, la fonction d'onde est une combinaison linéaire de déterminants dans lesquels les degrés d'oxydation formels des métaux sont différents. Robin et Day [56] ont proposé une classification de ce type de composés en trois classes.

L'approche de Robin et Day

En fait l'article de Robin et Day [56] ne fait pas allusion directement aux surfaces de potentiel. Leur approche est basée sur le raisonnement suivant. Soit un atome métallique A au centre d'un octaèdre de 6 atomes identiques B (figure 6.7). Les ligands situés autour de cet octaèdre ne sont pas pris en compte pendant le reste de cette étude. Supposons que les degrés d'oxydation de A et B soient $+III$ et $+IV$ respectivement. Notons ψ_R^ω la fonction d'onde de l'atome R au degré d'oxydation ω . La fonction d'onde à l'ordre zéro du système peut alors s'écrire :

$$\Psi'_0 = \psi_A^{III} \psi_{B_1}^{IV} \psi_{B_2}^{IV} \psi_{B_3}^{IV} \psi_{B_4}^{IV} \psi_{B_5}^{IV} \psi_{B_6}^{IV} \quad (6.2)$$

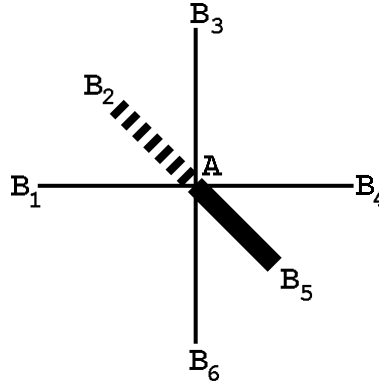


FIGURE 6.7 – Système octaédrique d'un atome A entouré de six atomes $B_1 \dots B_6$. Comme spécifié dans le texte, les voisins (atomes ou ligands) des atomes B ne sont pas pris en compte.

La fonction d'onde de l'état excité dans lequel un électron a sauté du centre A vers le centre B_1 s'écrit donc :

$$\Psi_1 = \psi_A^{IV} \psi_{B_1}^{III} \psi_{B_2}^{IV} \psi_{B_3}^{IV} \psi_{B_4}^{IV} \psi_{B_5}^{IV} \psi_{B_6}^{IV} \quad (6.3)$$

La fonction d'onde excitée complète s'écrit alors comme une combinaison linéaire des six fonctions de type 6.3, soit :

$$\Psi_k = \psi_A^{IV} \sum_j C_{kj} \psi_{B_1}^{IV} \psi_{B_2}^{IV} \dots \psi_{B_j}^{III} \dots \psi_{B_6}^{IV} \quad (6.4)$$

En prenant en compte l'interaction entre la fonction d'onde de l'état fondamental et une fonction d'onde excitée pour $k = l$, la fonction d'onde du système s'écrit :

$$\Psi = \sqrt{1 - \alpha^2} \Psi'_0 + \alpha \Psi_l \quad (6.5)$$

Soit en introduisant les équations précédentes dans le calcul et en définissant $\pi_{B_3} = \psi_{B_1}^{IV} \psi_{B_2}^{IV} \psi_{B_4}^{IV} \psi_{B_5}^{IV} \psi_{B_6}^{IV}$ et de même pour tous les π_{B_j} :

$$\Psi = \frac{1}{N} \sum_j \pi_{B_j} \left\{ \frac{\sqrt{1 - \alpha^2}}{6} \psi_A^{III} \psi_{B_j}^{IV} + C_{lj} \alpha \psi_A^{IV} \psi_{B_j}^{III} \right\} \quad (6.6)$$

avec $\frac{1}{N}$ le coefficient de normalisation. Robin et Day font alors l'hypothèse simplificatrice que les espèces A et B au degré d'oxydation IV sont des espèces à couches fermées. L'ensemble de couches fermées est noté ϕ^C , ϕ^* étant l'orbitale occupée par l'électron excédentaire. On trouve alors :

$$\Psi = \frac{\kappa}{N} \left\{ \sqrt{1 - \alpha^2} \phi_A^* + \alpha \sum_j C_{lj} \phi_{B_j}^* \right\} \quad (6.7)$$

en introduisant $\kappa = \phi_A^C \phi_{B_j}^C \pi_{B_j}$. La discussion de Robin et Day porte alors sur la valeur de α . Si α est petit devant 1, alors Ψ tend vers Ψ'_0 et la charge est localisée sur le centre A. Ce cas de figure est choisi comme étant la classe I. Par opposition, le cas où α est grand devant 1 est la classe III. Dans ce cas la probabilité pour l'électron excédentaire de sauter du site A vers un site B est non négligeable. La charge se délocalise sur tous les centres métalliques. Enfin, si la délocalisation n'est pas négligeable ($\alpha > 0$) mais que les centres A et B ne se la partagent pas également, le composé est dit de classe II.

Le cas d'un composé bimétallique symétrique

Comme nous l'avons vu précédemment, les classes de Robin et Day sont définies selon la tendance de la charge à être, ou non, localisée sur l'un des centres métalliques. Dans le cas particulier d'un composé bimétallique symétrique, les classes de Robin et Day sont caractérisées par les surface d'énergies potentielles ressenties par les noyaux. En effet, la localisation de la charge sur un centre métallique dépend de la préférence du système pour une géométrie symétrique ou non. Plus précisément, il faut considérer la profondeur du double puits de potentiel. Dans le cas du composé bimétallique symétrique $[\text{Fe}_2(\text{OH})_3(\text{tmtacn})_2]^{2+}$, l'allure du puits de potentiel est donnée dans la figure 6.8.

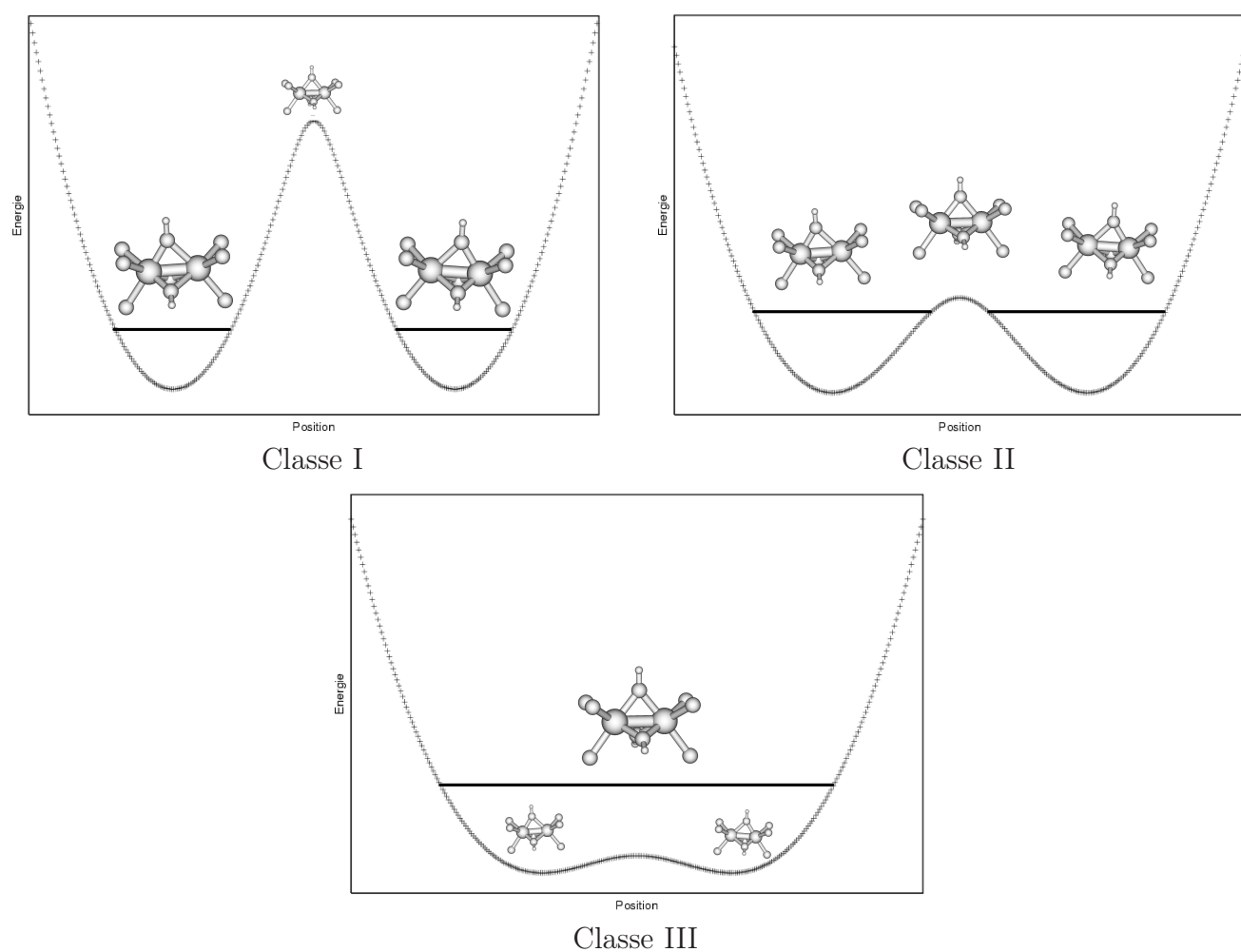


FIGURE 6.8 – La classification de Robin et Day caractérisée par la hauteur de la barrière de potentiel du double puits. Le premier niveau vibrationnel est tracé pour chaque cas en trait plein. Les géométries symétriques et déformées sont placées sur les graphes à une échelle arbitraire qui représente leur prédominance dans la fonction d'onde dépendante du temps. Il est à noter que la charge se localise à l'opposé du plan OH_3 .

Si la charge est complètement délocalisée sur les deux centres, alors le composé fait partie de la classe III. Dans ce cas on peut dire que les deux centres métalliques ont le même degré d'oxydation fractionnaire. Néanmoins, nous devons garder à l'esprit qu'un degré d'oxydation est défini comme devant être un entier car il correspond à un comptage formel des électrons. La situation opposée est le cas où la charge est localisée sur l'un ou l'autre des centres métalliques. Dans ce cas nous sommes face à un composé appartenant à la classe I de la classification de Robin et Day. Alors les nombres d'oxydation sont entiers et différents. Enfin la classe intermédiaire, c'est-à-dire lorsque la localisation de la charge dépend de la température, est la classe II.

6.1.3 Le phénomène d'échange

Le phénomène dit d'échange [57] a lieu dans un système demi rempli, c'est-à-dire lorsque le nombre d'électrons est la moitié du nombre de spin orbitales accessibles. Le cas le plus simple de ce phénomène est le cas de deux électrons dans deux orbitales A et B dégénérées (Fig. 6.9). Soit ϵ l'énergie de ces orbitales, t l'interaction entre ces orbitales,

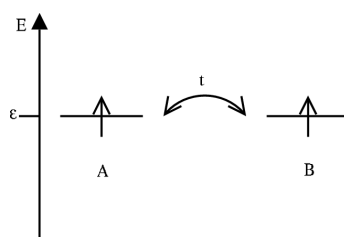


FIGURE 6.9 – Le phénomène d'échange.

c'est-à-dire l'énergie nécessaire à un électron pour sauter de l'une à l'autre (cette quantité est aussi appelée intégrale de saut). Si l'on veut construire un hamiltonien modèle pour ce système, il nous faut inclure :

- l'énergie des orbitales occupées $\epsilon(n_A + n_B)$
- l'énergie due au saut d'électrons $t \sum_{\sigma=\alpha}^{\beta} (a_{A\sigma}^{\dagger} a_{B\sigma} + a_{B\sigma}^{\dagger} a_{A\sigma})$

— l'énergie d'interaction entre deux électrons sur la même orbitale $U \times (a_{A\alpha}a_{A\beta} + a_{B\alpha}a_{B\beta})$

avec a et a^\dagger les opérateurs annihilation et création et $n_A = a_{A\alpha}^\dagger a_{A\alpha} + a_{A\beta}^\dagger a_{A\beta}$ l'opérateur qui compte les électrons dans l'orbitale A. Notre hamiltonien s'écrit alors :

$$H = \epsilon(n_A + n_B) + t \times \sum_{\sigma=\alpha}^{\beta} (a_{A\sigma}^\dagger a_{B\sigma} + a_{B\sigma}^\dagger a_{A\sigma}) + U \times (a_{A\alpha}a_{A\beta} + a_{B\alpha}a_{B\beta}) \quad (6.8)$$

Si l'on estime que le terme d'interaction entre les électrons placés sur des orbitales différentes (c'est-à-dire le terme de saut) est petit devant le terme d'interaction entre les électrons placés sur une même orbitale (c'est-à-dire le terme en U), on peut séparer notre hamiltonien modèle en deux. Un hamiltonien d'ordre zéro H_0 :

$$H_0 = \epsilon(n_A + n_B) + U \times (n_{A\alpha}n_{A\beta} + n_{B\alpha}n_{B\beta}) \quad (6.9)$$

et une perturbation V :

$$V = t \times \sum_{\sigma=\alpha}^{\beta} (a_{A\sigma}^\dagger a_{B\sigma} + a_{B\sigma}^\dagger a_{A\sigma}) \quad (6.10)$$

En d'autres termes, on a fait l'hypothèse que le système est demi-rempli (autant d'électrons célibataires que d'orbitales magnétiques) et fortement corrélé. Deux électrons ne peuvent donc pas occuper la même orbitale. À l'ordre zéro, il existe deux espaces propres (Fig. 6.10). Le premier, \mathcal{E}_0 , d'énergie 2ϵ , est constitué des déterminants dans lesquels les électrons sont dans deux orbitales différentes ($|A(\alpha)B(\alpha)\rangle$, $|A(\alpha)B(\beta)\rangle$, $|A(\beta)B(\alpha)\rangle$, $|A(\beta)B(\beta)\rangle$) et le second, \mathcal{E}_1 , d'énergie $2\epsilon + U$, est constitué des déterminants ioniques dans lesquels les deux électrons sont dans la même orbitale ($|A(\alpha)A(\beta)\rangle$, $|B(\alpha)B(\beta)\rangle$). Par la suite nous ne prendrons pas en compte les formes ioniques appartenant à \mathcal{E}_1 conformément aux hypothèses énoncées précédemment, à savoir que deux électrons ne peuvent pas occuper la même orbitale. Pour réaliser ceci, nous introduirons un projecteur (voir équation 6.11). Selon [57], la théorie des perturbations nous permet d'écrire l'hamiltonien

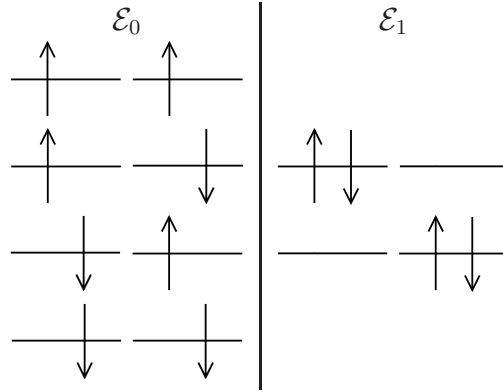


FIGURE 6.10 – Les sous espaces à l'ordre zéro de H.

effectif au second ordre suivant :

$$H_{eff} = -\frac{2t^2}{U} \hat{P}_0 (n_{B\alpha} n_{A\beta} + n_{B\beta} n_{A\alpha} + a_{B\alpha}^\dagger a_{A\alpha} a_{A\beta}^\dagger a_{B\beta} + a_{B\beta}^\dagger a_{A\beta} a_{A\alpha}^\dagger a_{B\alpha}) \hat{P}_0 \quad (6.11)$$

\hat{P}_0 étant un projecteur sur l'espace propre \mathcal{E}_0 . On peut montrer que les déterminants $|A(\alpha)B(\alpha)\rangle$ et $|A(\beta)B(\beta)\rangle$ sont fonctions propres de H_{eff} avec la valeur propre zéro. Qu'en est-il de $|A(\alpha)B(\beta)\rangle$ et $|A(\beta)B(\alpha)\rangle$? Si l'on applique H_{eff} à $|A(\alpha)B(\beta)\rangle$, on obtient $-\frac{2t^2}{U} (|A(\beta)B(\alpha)\rangle + |A(\alpha)B(\beta)\rangle)$ car :

$$n_{B\alpha} n_{A\beta} |A(\alpha)B(\beta)\rangle = 0 \quad (6.12)$$

$$n_{B\beta} n_{A\alpha} |A(\alpha)B(\beta)\rangle = |A(\alpha)B(\beta)\rangle \quad (6.13)$$

$$a_{B\alpha}^\dagger a_{A\alpha} a_{A\beta}^\dagger a_{B\beta} |A(\alpha)B(\beta)\rangle = a_{B\alpha}^\dagger a_{A\alpha} |A(\alpha)A(\beta)\rangle = |A(\beta)B(\alpha)\rangle \quad (6.14)$$

$$a_{B\beta}^\dagger a_{A\beta} a_{A\alpha}^\dagger a_{B\alpha} |A(\alpha)B(\beta)\rangle = 0 \quad (6.15)$$

Ces déterminants ne sont donc pas fonctions propres de H_{eff} . En fait la combinaison $\frac{1}{\sqrt{2}}(|A(\alpha)B(\beta)\rangle - |A(\beta)B(\alpha)\rangle)$ est fonction propre de H_{eff} avec la valeur propre zéro, et la combinaison $\frac{1}{\sqrt{2}}(|A(\alpha)B(\beta)\rangle + |A(\beta)B(\alpha)\rangle)$ l'est avec la valeur propre $-\frac{4t^2}{U}$. $|A(\alpha)B(\alpha)\rangle$, $|A(\beta)B(\beta)\rangle$ et $\frac{1}{\sqrt{2}}(|A(\alpha)B(\beta)\rangle + |A(\beta)B(\alpha)\rangle)$ sont des triplets alors que $\frac{1}{\sqrt{2}}(|A(\alpha)B(\beta)\rangle - |A(\beta)B(\alpha)\rangle)$ est un singulet[22].

Nous avons une expression de notre hamiltonien effectif (Eq. 6.11). Néanmoins cette forme n'est pas facilement utilisable. Il faut donc faire un peu d'algèbre pour introduire des opérateurs faciles à évaluer. On peut noter (cf. ANNEXE B) que :

$$\hat{S}_A^z \hat{S}_B^z = \frac{1}{4}(n_{A\alpha} - n_{A\beta})(n_{B\alpha} - n_{B\beta}) \quad (6.16)$$

De plus nous allons nous placer dans le sous espace \mathcal{E}_0 . Ainsi il est simple d'écrire $n_{I\alpha} + n_{I\beta} = 1$. En utilisant cette propriété et l'équation 6.16, nous obtenons(cf. ANNEXE B) :

$$n_{A\alpha}n_{B\beta} + n_{A\beta}n_{B\alpha} = \frac{1}{2} - 2\hat{S}_A^z \hat{S}_B^z \quad (6.17)$$

En introduisant dans l'expression de l'hamiltonien effectif l'équation 6.17 et en prenant en compte le fait que $a_{A\alpha}^\dagger a_{A\beta} = \hat{S}_A^+$ (cf. ANNEXE B), nous obtenons après quelques calculs l'expression finale de l'hamiltonien effectif en fonction des opérateurs \hat{S}_A et \hat{S}_B .

$$H_{eff} = \hat{P}_0 \left(-\frac{4t^2}{U} \right) \left(\frac{1}{4} - \hat{S}_A \hat{S}_B \right) \hat{P}_0 \quad (6.18)$$

En prenant une origine adéquate, on peut voir que la levée de dégénérescence dans l'espace \mathcal{E}_0 due au phénomène d'échange peut être reproduite par l'hamiltonien suivant :

$$\hat{H} = -J \hat{S}_A \hat{S}_B \quad (6.19)$$

avec :

$$J = -\frac{4t^2}{U} \quad (6.20)$$

\hat{S}_A et \hat{S}_B étant les spins des centres A et B. Cet hamiltonien est connu sous le nom d'hamiltonien de Heisenberg est très utilisé dans l'étude des composés magnétiques. Il faut noter que cet hamiltonien ne contient pas de terme ferromagnétique car nous n'avons pas pris en compte les configurations ioniques. Cet hamiltonien que nous venons de rappeler

permet de décrire le phénomène d'échange. Cet hamiltonien est généralisable lorsqu'il y a plusieurs orbitales ayant plusieurs électrons magnétiques. Dans la partie suivante, nous allons voir ce qui se produit lorsqu'il y a un trou supplémentaire dans le système.

6.1.4 Le transfert électronique

Reprenons la situation précédente en enlevant un électron[58]. La situation est maintenant représentée dans la figure 6.11. Dans ce cas, l'électron peut être considéré comme

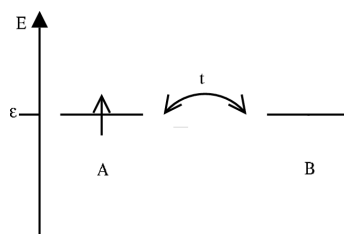


FIGURE 6.11 – Le phénomène de transfert électronique.

étant sur l'orbitale A ou l'orbitale B. Ce phénomène de localisation sur l'un ou l'autre des centres est un nouveau phénomène qu'il nous faut prendre en compte.

Le cas sans interaction orbitalaire

Un seul atome Pour comprendre comment nous allons prendre en compte cet effet, raisonnons sur le site A seul entouré de ses ligands. Lorsque l'orbitale magnétique de A est vide (l'atome A n'est pas chargé), les ligands se mettent à leur distance d'équilibre. Si l'on occupe cette orbitales (A est chargé -), alors la sphère de coordination est modifiée dilatée car l'électron occupe une orbitale antiliante entre le centre métallique et les ligands. Si l'on représente l'ensemble des coordonnées du système par la coordonnée Q , le système à l'équilibre est dans un champ qui peut être modélisé par un potentiel harmonique en première approximation. En A, on peut écrire que l'énergie potentielle ressentie par les noyaux est de la forme $E = E'_0 + \frac{1}{2}kQ^2$.

Le système AB Replaçons nous dans le système AB. Il nous faut écrire l'approximation harmonique pour les deux centres. Nous définirons AB^- et A^-B comme les cas pour lesquels l'électron est dans une orbitale magnétique de B ou A respectivement. Nous pouvons alors écrire les énergies potentielles suivantes (Fig. 6.12) :

$$E_{AB^-} = E_0 + lQ + \frac{1}{2}kQ^2 \quad ; \quad \frac{dE_{AB^-}}{dQ} = 0 \text{ en } Q = -\frac{l}{k} \quad (6.21)$$

$$E_{A^-B} = E_0 - lQ + \frac{1}{2}kQ^2 \quad ; \quad \frac{dE_{A^-B}}{dQ} = 0 \text{ en } Q = +\frac{l}{k} \quad (6.22)$$

Q étant la coordonnée de vibration et l la constante vibronique qui exprime le fait que

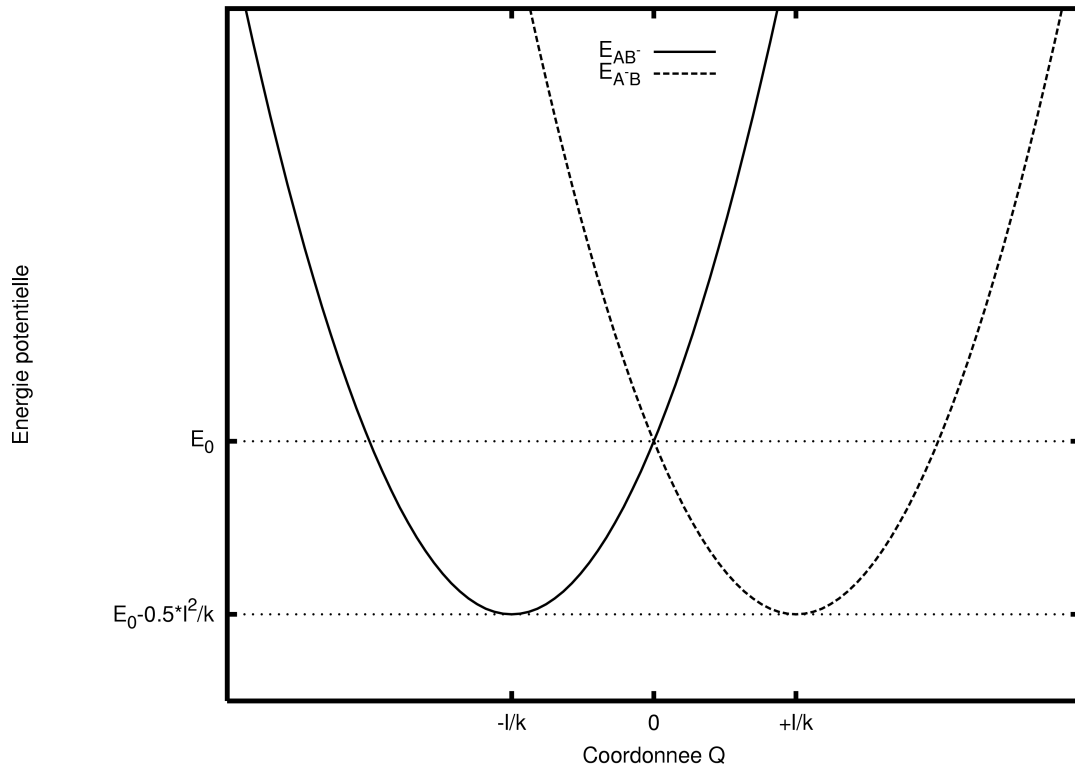


FIGURE 6.12 – Le cas sans interaction ($t=0$).

lorsqu'un site est occupé par un électron, la valeur d'équilibre de Q en ce site est modifiée. Pour un électron dans une orbitale du site A, il n'y a qu'une seule possibilité de passer dans une orbitale portée par B (si l'on fait abstraction de l'effet tunnel), à savoir faire la

transition verticale de E_{A-B} vers E_{AB^-} aux points $\pm l/k$. Cette transition, dite optique, se fait dans le cas sans interaction avec l'énergie $E_{op} = E_B(-\frac{l}{k}) - E_A(-\frac{l}{k}) = 2 \times \frac{l^2}{k}$. Passons maintenant au cas pour lequel $t \neq 0$.

Le cas avec interaction

S'il y a une interaction non nulle entre les états AB^- et A^-B , alors l'hamiltonien se complique un peu. Il s'écrit :

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_0 + lQ + \frac{1}{2}kQ^2 & t \\ t & E_0 - lQ + \frac{1}{2}kQ^2 \end{pmatrix} \quad (6.23)$$

Sa diagonalisation donne deux solutions pour l'énergie :

$$E_- = E_0 + \frac{1}{2}kQ^2 - \sqrt{l^2Q^2 + t^2} \quad (6.24)$$

$$E_+ = E_0 + \frac{1}{2}kQ^2 + \sqrt{l^2Q^2 + t^2} \quad (6.25)$$

Si on cherche pour quelles valeurs de Q ces expressions présentent des extrema, on obtient :

$$\frac{dE_{\pm}}{dQ} = kQ \pm \frac{l^2Q}{\sqrt{l^2Q^2 + t^2}} \quad (6.26)$$

$$= Q \left(k \pm \frac{l^2}{\sqrt{l^2Q^2 + t^2}} \right) \quad (6.27)$$

Dans le cas de E_+ , l'expression précédente peut être égale à zéro si et seulement si $Q = 0$.

Pour la solution E_- , on trouve outre $Q = 0$ les deux solutions :

$$Q_- = -\frac{\sqrt{\lambda^2 - t^2}}{l} \quad (6.28)$$

$$Q_+ = +\frac{\sqrt{\lambda^2 - t^2}}{l} \quad (6.29)$$

avec $\lambda = l^2/k$. Ces solutions existent et sont différentes si et seulement si :

$$\frac{l^2}{k} > t \quad (6.30)$$

Il existe donc maintenant une autre possibilité pour l'électron placé en A d'aller en B. Encore une fois, l'effet tunnel n'est pas discuté dans ce document. Il suffit de passer la barrière d'activation de E_- en $Q = 0$ grâce à l'énergie thermique (voir Fig. 6.13). Par

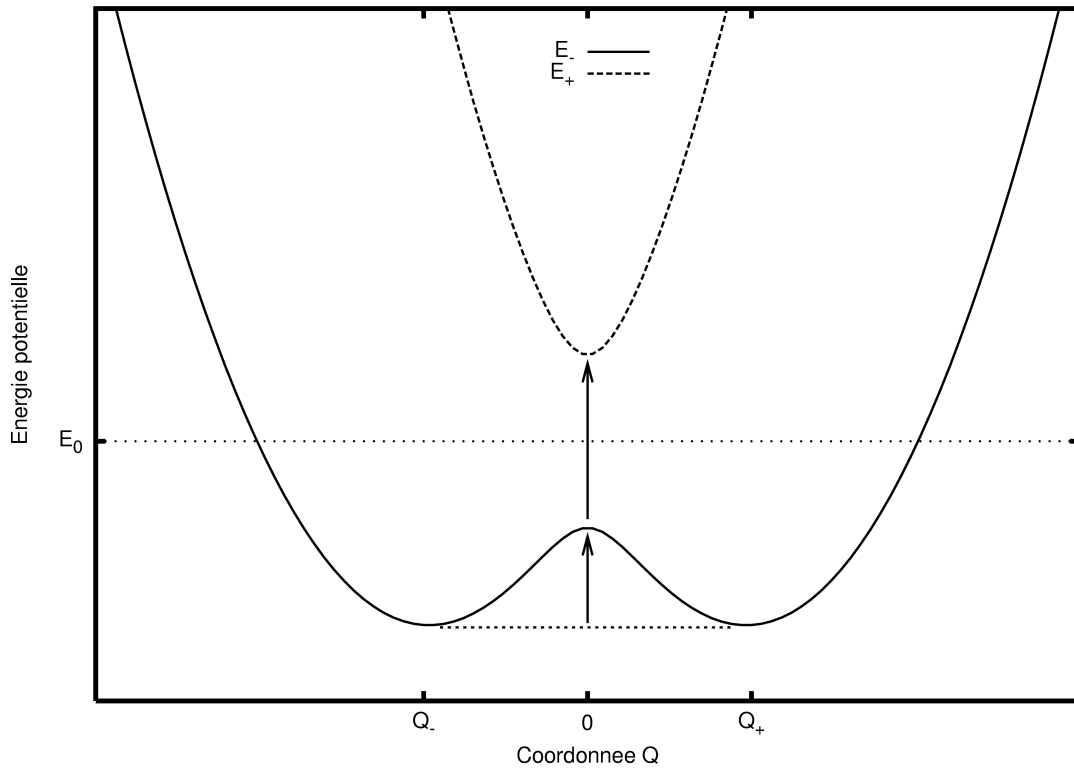


FIGURE 6.13 – Le cas avec interaction ($t \neq 0$).

opposition à E_{op} , cette grandeur thermodynamique est notée E_θ :

$$E_\theta = \frac{l^2}{2k} + \frac{t^2 k}{2l^2} - |t| \quad (6.31)$$

Nous avons vu que la localisation de la charge dépend de l'équation 6.30. Par analogie avec les classes de Robin et Day, nous pouvons définir trois classes :

- $\lambda \gg t$: la charge est localisée sur les centres métalliques,
- $\lambda > t$: la localisation de la charge dépend de la température. Si elle est assez élevée pour permettre une occupation significative des états vibrationnels excités se trouvant au-dessus de la barrière de potentiel, alors la délocalisation a lieu,
- $\lambda < t$: E_- ne présente qu'un minimum, la charge est donc complètement délocalisée.

Avant de passer à la suite de l'étude, il me semble nécessaire d'ajouter quelques commentaires sur ces descriptions. Rappelons-nous que notre raisonnement part de l'influence de l'occupation ou non d'une orbitale sur la sphère de coordination du centre A (ou B). Un électron dans l'orbitale portée par A dilate la sphère de coordination autour de A (voir partie 6.1.4). Ainsi, les courbes des figures 6.12 et 6.13 représentent l'énergie potentielle des noyaux. Pour revenir à la localisation des électrons sur un site il faut raisonner comme suit. Si la molécule se trouve dans le puits de potentiel dont le minimum est en Q_- , alors *en première approximation*, on peut dire que la sphère de coordination de A s'est rétrécie. Celle de B s'est donc dilatée. Ceci a donc pour effet de localiser l'électron sur le site B. C'est pour cette raison que nous avons pu faire l'analogie entre les classes de Robin et Day et l'étude que nous venons de rappeler.

6.1.5 Le phénomène de double échange

Le phénomène dit de double échange intervient lorsque les phénomènes d'échange et de transfert électronique ont lieu simultanément. Ceci est le cas lorsque des composés à valence mixte possèdent plusieurs couches ouvertes. Dans la molécule $[\text{Fe}_2(\text{OH})_3(\text{tmtacn})_2]^{2+}$, se trouvent deux atomes de fer qui se partagent onze électrons. Le fait qu'il y ait un nombre impair d'électrons confère le caractère de valence mixte à ce composé. Il est difficile de savoir *a priori* quel est le spin total de la molécule. Expérimentalement[53], le composé $[\text{Fe}_2(\text{OH})_3(\text{tmtacn})_2]^{2+}$ a été caractérisé comme étant à haut spin, c'est-à-dire $2S+1=10$

(cf. Sec 6.2). Parmi les 11 électrons de valence, 9 sont non appariés et une paire d'électrons est créée. Le raisonnement que nous avons fait précédemment 6.1.1 nous permet de savoir que l'électron excédentaire, dans l'état fondamental se place dans l'orbitale d_{z^2} . Si on raisonne en orbitales atomiques, la situation est représentée dans la figure 6.14. La paire

	Fe _A	Fe _B			Fe _A	Fe _B	
d_{xz}	\uparrow	\uparrow	d_{xz}	d_{xz}	\uparrow	\uparrow	d_{xz}
d_{yz}	\uparrow	\uparrow	d_{yz}	d_{yz}	\uparrow	\uparrow	d_{yz}
$d_{x^2-y^2}$	\uparrow	\uparrow	$d_{x^2-y^2}$	$d_{x^2-y^2}$	\uparrow	\uparrow	$d_{x^2-y^2}$
d_{xy}	\uparrow	\uparrow	d_{xy}	d_{xy}	\uparrow	\uparrow	d_{xy}
d_{z^2}	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	d_{z^2}	d_{z^2}	\uparrow	$\uparrow\downarrow$	d_{z^2}

FIGURE 6.14 – Différentes occupations possibles pour l'état fondamental d'un composé à valence mixte ayant 11 électrons de valence. L'ordre énergétique des orbitales atomiques est inspiré de l'étude du champ des ligands 6.1.1.

électronique ne peut se localiser sur aucun des centres car la géométrie est symétrique. La fonction d'onde est une combinaison de déterminants de symétrie brisée. Un hamiltonien effectif a été proposé pour prendre en compte ces phénomènes dans une système binucléaire symétrique [59]. Cet hamiltonien dérive de l'hamiltonien de Heisenberg (voir équation 6.19 page 125) auquel on ajoute un terme qui prend en compte le couplage entre les états $|A, S, M_S\rangle$ et $|B, S, M_S\rangle$ dans lesquels l'électron excédentaire est sur le site A ou B respectivement. Ceci est fait par l'intermédiaire d'un opérateur \hat{T}_{AB} qui fait sauter un électron d'un site vers l'autre. Anderson et Hasegawa [60] proposent que l'énergie de couplage soit de la forme $B(S + \frac{1}{2})$. L'hamiltonien obtenu est l'hamiltonien de double échange . Ses valeurs propres sont données par :

$$E_{\pm}(S) = \frac{J}{2} [S(S+1)] \pm B \left(S + \frac{1}{2} \right) \quad (6.32)$$

Les paramètres J et B sont définis comme suit :

J est appelée constante d'échange,

B est le paramètre de délocalisation électronique.

Passons maintenant en orbitales moléculaires. La situation est représentée dans la figure 6.15. Pour une multiplicité de spin donnée et une symétrie d'espace donnée, nous

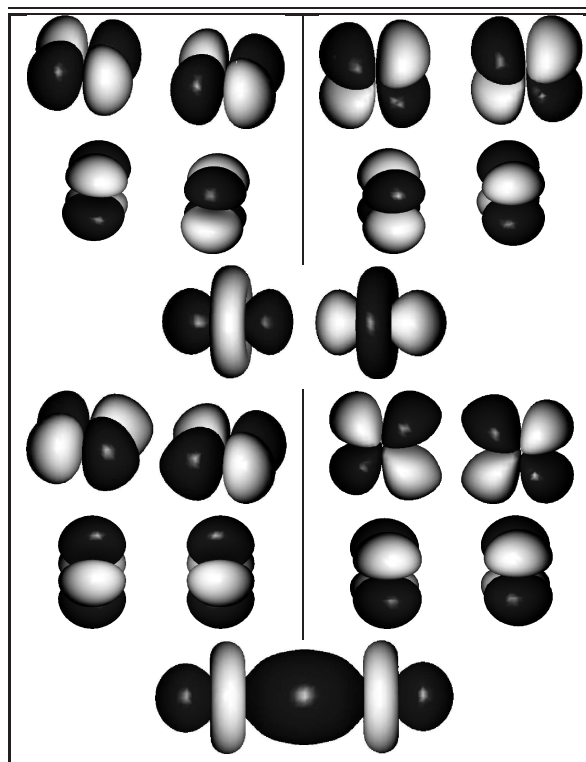
	$d_{xz} + d_{xz}$	$d_{yz} + d_{yz}$	\uparrow \uparrow
	$d_{xy} - d_{xy}$	$d_{x^2-y^2} - d_{x^2-y^2}$	\uparrow \uparrow
		$d_{z^2} - d_{z^2}$	\uparrow
	$d_{xz} - d_{xz}$	$d_{yz} - d_{yz}$	\uparrow \uparrow
	$d_{xy} + d_{xy}$	$d_{x^2-y^2} + d_{x^2-y^2}$	\uparrow \uparrow
		$d_{z^2} + d_{z^2}$	$\uparrow\downarrow$

FIGURE 6.15 – Occupation des orbitales moléculaires magnétiques dans l'état fondamental de la molécule $[\text{Fe}_2(\text{OH})_3(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

avons vu que l'électron excédentaire peut se trouver indifféremment sur un centre métallique ou l'autre. En vision moléculaire l'électron peut sauter d'une orbitale moléculaire liante vers l'orbitale moléculaire antiliante associée en conservant le spin et l'extension spatiale de la fonction d'onde. Ainsi, les états magnétiques du composé sont caractérisés par deux variables. Une de ces variables est le spin, l'autre caractérise le fait que l'on se trouve sur une orbitales moléculaire liante ou non. Pour notre étude, nous allons calculer les états dans leurs propres orbitales et comparer le spectre obtenu à celui donné par cet hamiltonien effectif. D'autres approches sont possible, notamment celle utilisée par Barone *et al.* [54] pour étudier le même composé dite approche de symétrie brisée *Broken*

Symmetry (BS). Dans ce type d'approche, développée par Noodleman *et al.* [61, 62, 63, 64] l'énergie d'un seul déterminant de symétrie brisée qui n'est pas état propre de spin (c'est-à-dire fonction propre de \hat{S}^2) est reliée à l'énergie d'un état propre de spin. Le lecteur intéressé par cette technique est invité à se reporter à la référence [65]. Il me paraît important de souligner cependant que dans l'approche de symétrie brisée, l'état que l'on calcule est artificiellement construit sur des orbitales de symétrie plus basses que celle de la molécule. Les électrons α et β sont placés dans des orbitales d'espace différentes (comme par exemple dans un calcul Unrestricted HF ou DFT). Ceci conduit à construire un état de bas spin (anti-ferromagnétique) où les électrons α sont sur un centre métallique et les électrons β sur l'autre. On maximise donc le spin sur chaque centre atomique et on minimise le spin total de la molécule. Noodleman a montré que l'énergie de l'état de symétrie brisée $|\Psi_B\rangle$ peut s'écrire en fonction de l'énergie des différents déterminants de symétrie brisée Ψ_S :

$$|\Psi_B\rangle = \sum_S A(S) \Psi_S \quad (6.33)$$

L'expression de l'énergie d'un tel état par rapport à l'énergie de l'état de plus haut spin est donnée par la formule suivante :

$$E(S_{max}) - E_B = 2JS_AS_B \quad (6.34)$$

S_A et S_B étant les spins des centres métalliques A et B respectivement.

6.2 Les résultats expérimentaux

Cette partie présente des résultats expérimentaux obtenus sur le composé $[\text{Fe}_2(\text{OH})_3(\text{tmtacn})_2]^{2+}$. L'étude des résultats expérimentaux va nous permettre de comprendre et d'apprécier la validité de nos résultats. En 1996, Gamelin et collaborateurs [53] ont caractérisé expérimentalement ce composé. Les spectres d'absorption électroniques et de dichroïsme ma-

gnétique circulaire de ce composée ont été obtenus en phase solide et pour une pastille de ce même composé préparée dans un mélange 50 :50 de propionitrile et de butyronitrile. La figure 6.16 est une reproduction de ces spectres. Le spectre Raman de ce composé présente deux pics sensibles à la substitution isotopique de l'oxygène. Ils sont assignés aux modes de *respiration* du groupe $(\text{OH})_3$ en phase et opposition de phase avec la vibration de la liaison Fe-Fe. Ces modes sont les seuls à être amplifiés par l'absorption à 13500cm^{-1} .

Il est intéressant de noter que ces spectres ne sont pas aussi bien résolus que le laissent à penser les différents articles sur ce composé, notamment les valeurs qui sont prises pour référence (voir tableau 6.3 page 139). La valeur expérimentale de la transition aux alentours de 13500cm^{-1} , se révélera cruciale aussi bien pour les interprétations expérimentales que pour la validation des calculs théoriques. Elle est non seulement difficile à assigner précisément, mais en plus elle diffère selon les conditions expérimentales. Ainsi, des différences entre la théorie et l'expérience de l'ordre d'une centaine de cm^{-1} ne seront pas significatives.

D'autant plus que cette transition est la seule transition du spectre magnétique de basse énergie (celui que nous allons étudier par le calcul) accessible directement par l'expérience. Pour l'exploitation des résultats expérimentaux, elle va déterminer à elle seule, la valeur du paramètre B. Elle aura aussi une forte influence sur la valeur du paramètre J qui sera déterminé par une mesure indirecte d'écart énergétique. Les paramètres B et J seront utilisés par la suite pour générer tous les états du spectre magnétique grâce à l'équation 6.32 page 131. Cette démarche est utilisée dans la partie 6.3.2.

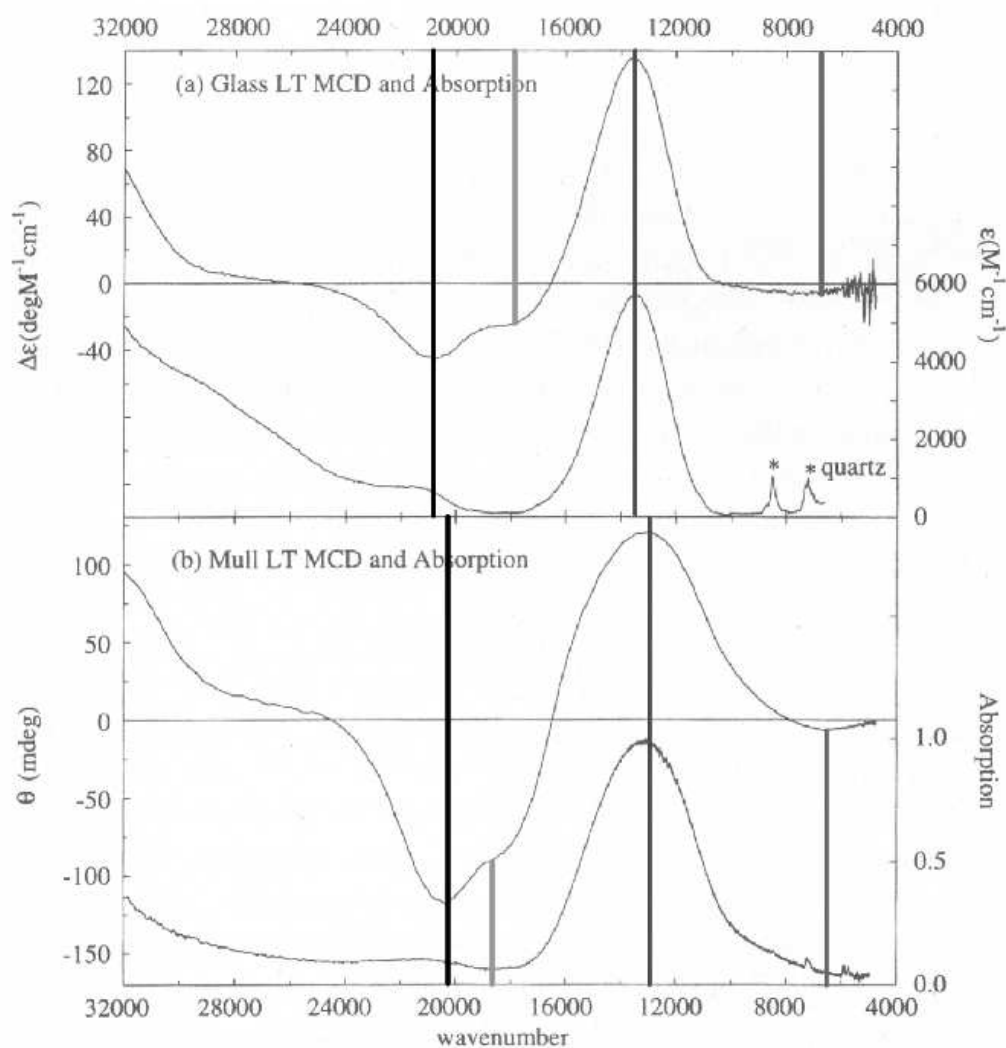


FIGURE 6.16 – Spectres de dichroïsme magnétique circulaires et d'absorption électronique obtenu pour le composé $[\text{Fe}_2(\text{OH})_3(\text{tmtacn})_2]^{2+}$ [53]. La figure est séparée en deux. la partie supérieure de la figure présente les résultats en pastille. La partie inférieure présente les résultats de la phase solide. Pour chaque partie, le spectre d'absorption électronique se trouve sous le spectre de dichroïsme magnétique circulaire.

Dans ce cadre ci, l'étude du composé $[\text{Fe}_2(\text{OH})_3(\text{tmtacn})_2]^{2+}$ par les méthodes de la chimie théorique a une grande valeur. En effet, les méthodes de modélisation de la structure électronique permettent d'avoir accès à des grandeurs qui sont très difficiles, voire impossible à mesurer expérimentalement. De plus, l'étude théorique peut permettre de comparer les résultats théoriques à ceux obtenus par l'utilisation de l'hamiltonien de double échange. Ainsi, certaines mises en gardes peuvent être faites grâce aux calculs théoriques qui peuvent aider à interpréter les résultats expérimentaux. Dans le cadre de l'étude du composé $[\text{Fe}_2(\text{OH})_3(\text{tmtacn})_2]^{2+}$, la complémentarité entre théorie et expérience apparaît avec une plaisante évidence.

6.3 Les calculs

6.3.1 Choix de la méthode

La molécule étudiée est assez particulière car elle présente neuf couches ouvertes dans son état fondamental. Les 11 électrons placés dans les 10 orbitales d des deux atomes de fer forment une couche fermée et neuf couches ouvertes. Ce grand nombre de couches ouvertes ne nous laisse pas beaucoup de latitude pour choisir la méthode à utiliser. Il nous faut prendre en compte la nature multiconfigurationnelle de la fonction d'onde. De plus la méthode que nous voulons utiliser doit être capable de donner à toutes les configurations des poids comparables. Autrement dit, les méthodes basées sur des excitations à partir d'une configuration dominante (comme les méthodes de type Coupled Cluster) ne devront être utilisées que dans le cas particulier de l'état fondamental. En effet, seul l'état fondamental peut-être représenté correctement par un déterminant (tous les électrons célibataires de spins parallèles et une couche fermée). Nous allons utiliser la méthode CASSCF et introduire la corrélation dynamique grâce à la théorie des perturbations CASPT2. Notre espace actif sera l'espace actif minimal (11 électrons dans 10 orbitales). Le CASPT2 nous

permettra de sortir de notre espace de référence et d'indiquer si notre espace actif minimal est suffisant pour représenter correctement notre système.

6.3.2 Extraction des paramètres B et J à partir des énergies des états

Pour calculer J et B à partir de la formule 6.32 il suffit de connaître en première approximation les énergies de deux états excités particuliers en plus de celle de l'état fondamental :

- Un état de multiplicité de spin 10 comme l'état fondamental. C'est un état mono-excité par rapport à l'état fondamental où la couche fermée passe d'une orbitale moléculaire à l'autre. Selon l'équation 6.32 la différence entre deux états de même multiplicité de spin est égale à $2 \times B \left(S + \frac{1}{2}\right)$. On peut alors accéder à la valeur de B.
- Un état de multiplicité différente de l'état fondamental, c'est-à-dire un état obtenu après renversement d'un spin. La différence de l'énergie de cet état avec celle de l'état fondamental est égale à $19 \times J + 2 \times B$. Connaissant B on trouve alors la valeur de J.

Nous avons donc cherché les énergies de ces états en effectuant un calcul de type CASSCF de 11 électrons dans les 10 orbitales essentiellement portées par les orbitales d des deux fers. Il faut noter cependant que la méthode CASSCF, et plus tard la méthode CASPT2, nous donne accès aux énergies de transitions pour tous les états. L'utilisation de l'hamiltonien de spin devient alors obsolète. Cependant, il est intéressant de comparer les résultats obtenus par ces deux méthodes. En effet, si l'hamiltonien de spin ne reproduit pas correctement les énergies de transition, cela signifie que le modèle utilisé pour le construire n'est plus valable dans le cas de la molécule étudiée. Nous serions donc alors directement confrontés au problème majeur de la modélisation, c'est-à-dire le problème de savoir dans

quelles conditions la modélisation du problème est valable et quelles performances nous pouvons en attendre. Avant de nous confronter à ce problème, nous allons d’abord vérifier que la modélisation des ligands par des EGP est valable.

6.3.3 Introduction des EGP

De manière à savoir si l’introduction des EGP n’entraînait pas un biais important, nous avons comparé l’influence du remplacement des ECP sur les fers avec le remplacement des NH_3 par des EGP. Les résultats sont donnés dans le tableau 6.1. On note que de changer

State	ECP1	ECP2	EGP
$^{10}B_2$	0	0	0
$^{10}B_1$	9388	9700	9196
$^{10}A_1$	9845	9713	9199
$^{10}A_2$	11290	11491	11214
8A_1	1304	1352	1320
8A_2	9266	-	9320
8B_2	9339	-	9323
8B_1	10620	9798	11041
6B_2	2584	2719	2653
6A_1	9352	9879	9463

TABLE 6.1 – Comparaison des transitions (en cm^{-1}) obtenues avec deux types de pseudopotentiels de cœur sur les Fers, ceux de Stuttgart [38] (ECP1) et ceux de Stevens, Basch et Krauss [66] (ECP2) et des EGP sur NH_3 .

les pseudopotentiels de cœur sur les fers (colonnes 1 et 2) a une influence identique sur la variation des résultats que de remplacer les NH_3 par des EGP (colonnes 1 et 3).

L’allègement de la taille du calcul par l’utilisation des pseudopotentiels de groupe est non négligeable (voir Tab. 6.2). Cela nous permet de faire des calculs au niveau CASPT2 (et quelques uns au niveau CCSD) et de les comparer avec les données expérimentales [53]. Ces comparaisons sont consignées dans le tableau 6.3. Il est intéressant de noter que toutes les méthodes de calcul sont en très mauvais accord avec l’expérience pour la transition à 7380cm^{-1} . Il est à noter cependant que cette transition est assez difficile à assigner expéri-

	ECP seulement	ECP et EGP	Gain
Intégrales	3058	1355	2.3
1 itération CASSCF	10789	2915	3.7
1 itération CASPT2	3274	669	4.9

TABLE 6.2 – Comparaison des temps de calcul (s) avec et sans EGP sur les NH_3 .

Transition D_{3h}	DFT[54]	CASSCF	CASPT2	CCSD	Exp[53]
$^{10}A_2'' \rightarrow ^{10}E''$	8388	8823	9676	9267	-
$^{10}A_2'' \rightarrow ^{10}E'$	10987	10583	10381	11569	7380
$^{10}A_2'' \rightarrow ^{10}A_1'$	13660	13786	13581	-	13500
$^{10}A_2'' \rightarrow ^{10}E''$	22712	17422	18945	-	17860
$^{10}A_2'' \rightarrow ^{10}E'$	21207	17693	19580	-	21350

TABLE 6.3 – Comparaison des résultats à différents niveaux de calcul avec l'expérience. Les transitions sont en cm^{-1}

mentalement comme le montre la figure 6.16. Il est une transition pour laquelle toutes les méthodes sont en accord avec l'expérience : la transition à 13500cm^{-1} . Cette transition est très importante car elle permet d'extraire la valeur de B. En effet, c'est la transition entre l'état fondamental et l'état dans lequel l'orbitale moléculaire d_z^2 - d_z^2 est doublement occupée. Ainsi quelle que soit la méthode utilisée (DFT, CASSCF, CASPT2 ou expérience), la valeur de B est trouvée aux alentours de 1350cm^{-1} . Il nous reste à trouver la valeur de J. Expérimentalement, cette valeur n'est pas accessible directement car la transition à partir de l'état fondamental est interdite de spin. Cependant Gamelin et collaborateurs déterminent un extremum pour J. La constante J doit être inférieure en valeur absolue à 140cm^{-1} . Ceci est déterminé de manière indirecte en utilisant l'équation 6.32. Barone et collaborateurs déterminent un J de 137cm^{-1} par la méthode de symétrie brisée. Par le calcul, nous pouvons converger l'état de spin $\frac{7}{2}$ au niveau CASSCF et CASPT2 et nous comparer à ces chiffres. Le calcul donne $J_{\text{CASSCF}}=103\text{cm}^{-1}$ $J_{\text{CASPT2}}=58\text{cm}^{-1}$. Ainsi, pour l'instant, notre description du problème est équivalente à la description expérimentale et à l'étude théorique par DFT. Pour nous en convaincre, nous pouvons calculer les neuf

transitions données par la formule 6.32. Les transitions ainsi obtenues sont rassemblées dans le tableau 6.4. Maintenant, nous allons calculer les valeurs de ces transitions aux

État	Formule appliquée aux résultats		
	CASSCF	CASPT2	DFT
+9/2	13786	13253	13660
+7/2	11941	11669	11704
+5/2	10200	10141	9856
+3/2	8563	8672	8144
+1/2	7029	7260	6570
-1/2	4272	4609	3882
-3/2	3049	3370	2668
-5/2	1929	2189	1642
-7/2	913	1066	752
-9/2	0	0	0

TABLE 6.4 – Transitions énergétiques obtenues en utilisant la formule 6.32 appliquée aux calculs CASSCF, CASPT2 et DFT[54]. L'énergie de l'état fondamental est prise comme référence. Ces valeurs ont été obtenues avec les constantes J et B données dans le texte.

niveaux CASSCF et CASPT2. Nous pourrions alors vérifier la validité de l'hamiltonien de spin 6.32 en confrontant les transitions obtenues en l'utilisant avec les transitions calculées par des méthodes *ab-initio*.

Nous pouvons résumer les informations que nous avons concernant l'introduction des EGP. Tout d'abord, remplacer les NH_3 par des EGP entraîne des différences sur les énergies des états comparables aux différences obtenues en utilisant deux types d'ECP sur les métaux (tableau 6.1). De plus, leur introduction permet de réduire le temps de calcul de manière significative (tableau 6.2). Ensuite, les calculs CASSCF et CASPT2 obtenus avec EGP sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et DFT (tableau 6.3). Enfin, si l'on génère le spectre magnétique de la molécule en utilisant la formule 6.32, les spectres CASSCF, CASPT2 et DFT sont similaires (tableau 6.4). Nous verrons dans la prochaine partie que le spectre CASSCF obtenu en calculant tous les états dans leurs propres orbitales est toujours identique à celui obtenu en DFT. Cela ne sera plus le cas au niveau corrélé CASPT2.

6.4 Étude de l'influence de la corrélation électronique

De manière à comparer les résultats donnés par l'hamiltonien de double échange dont les valeurs propres sont données dans l'équation 6.32, nous allons calculer les transitions à partir de l'état fondamental pour les états magnétiques aux niveaux CASSCF et CASPT2 et comparer les transitions à celles obtenues précédemment (voir Tab. 6.4). Les transitions obtenues au niveau CASSCF sont en très bon accord avec l'hamiltonien de spin comme l'indique la figure 6.17. Cela n'est plus le cas au niveau CASPT2. La figure 6.18 montre

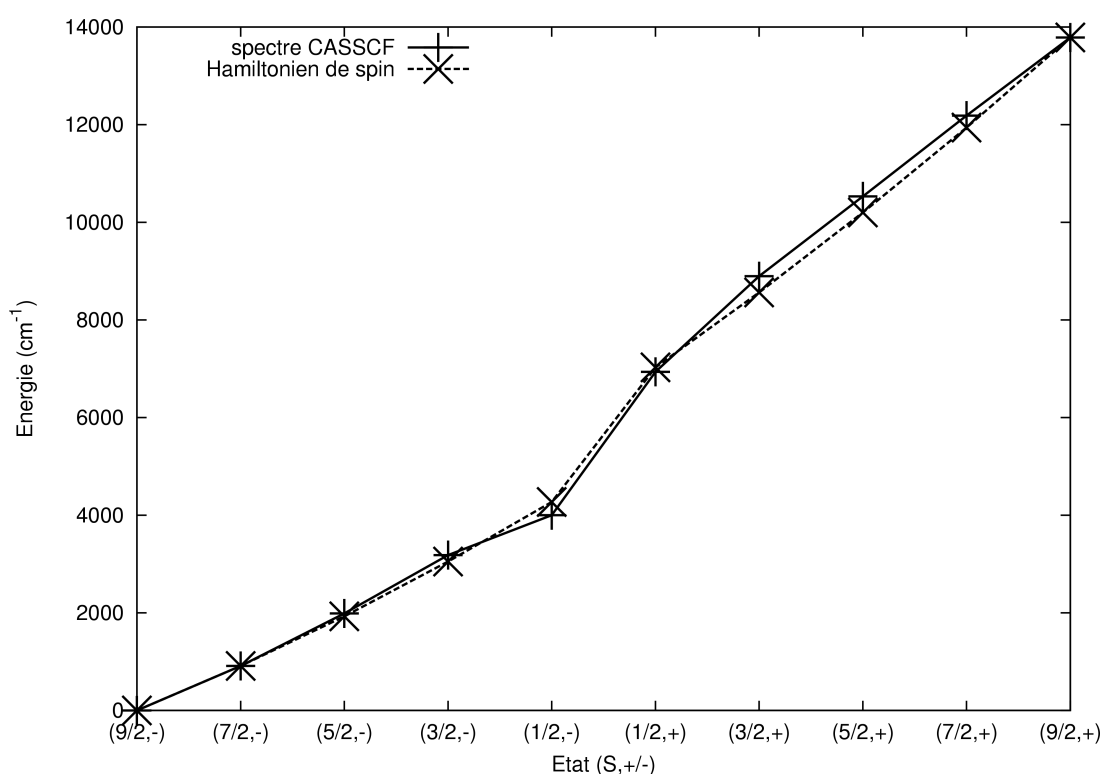


FIGURE 6.17 – Comparaison du spectre CASSCF obtenu par le calcul avec celui obtenu en utilisant l'hamiltonien de spin. Les valeurs de J et B sont extraites des états $(9/2, -)$, $(7/2, -)$ et $(9/2, +)$.

que, par rapport aux transitions données par l'hamiltonien de spin usuel, l'introduction de la corrélation dynamique tend à augmenter les intensités des transitions faisant intervenir des états à bas spin. Si l'on admet que les résultats CASPT2 sont plus proches de la réalité

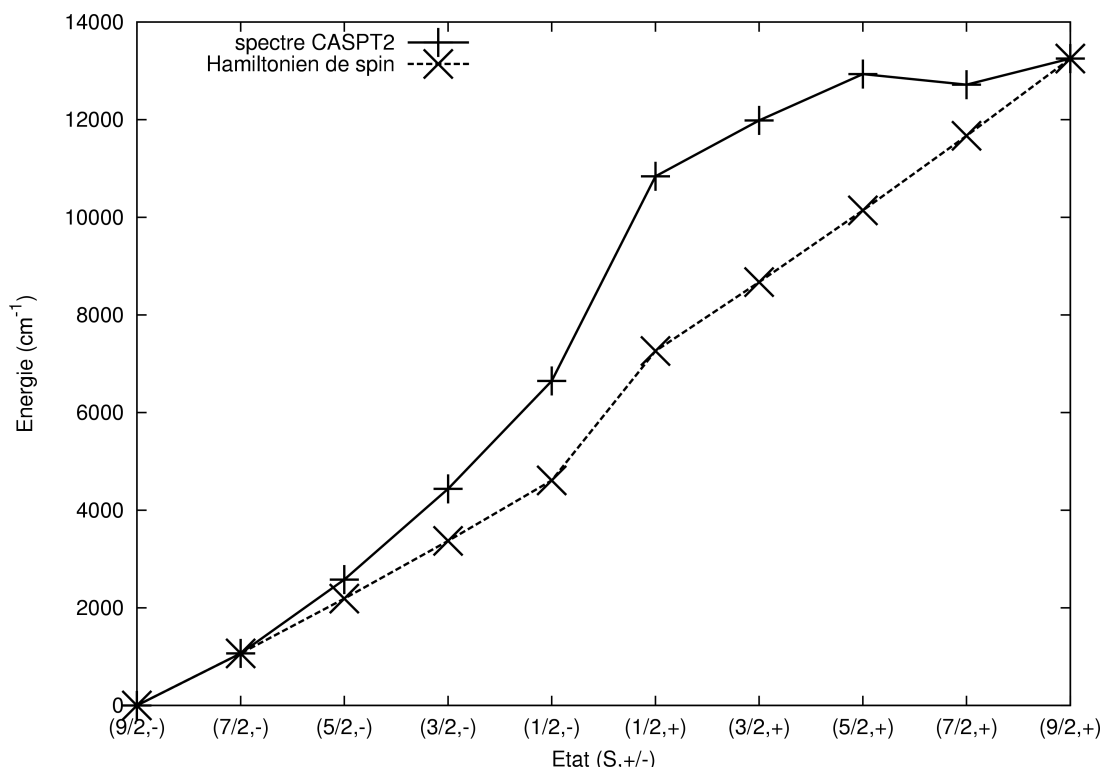


FIGURE 6.18 – Comparaison du spectre CASPT2 obtenu par le calcul avec celui obtenu en utilisant l'hamiltonien de spin. Les valeurs de J et B sont extraites des états $(9/2,-)$, $(7/2,-)$ et $(9/2,+)$.

expérimentale, il semble que dans le cas du complexe $[\text{Fe}_2(\text{OH})_3(\text{tmtacn})_2]^{2+}$, l'hamiltonien de double échange généralement utilisé ne permet pas de reproduire les transitions de manière satisfaisante.

6.4.1 Analyse de l'influence de la corrélation dynamique

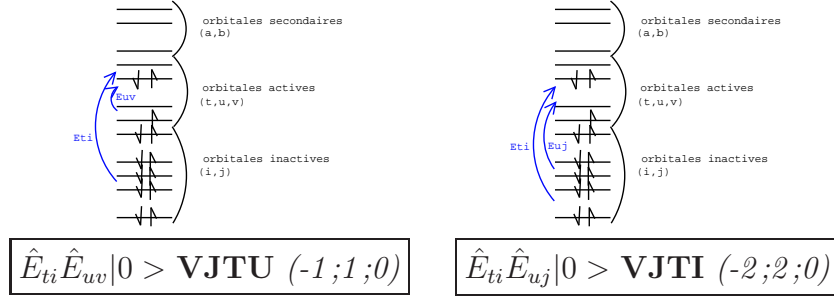
Les notations utilisées dans la suite de cette partie sont expliquées dans l'ANNEXE C.

Les types d'excitations CASPT2

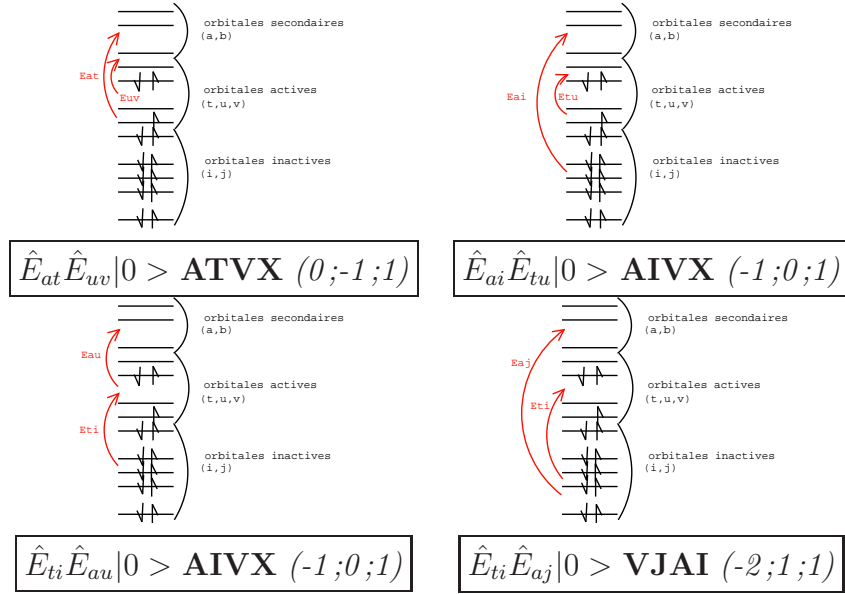
De manière à comprendre ce qui est responsable de la différence entre les transitions obtenues au niveau CASSCF et CASPT2, nous pouvons analyser les contributions à l'énergie CASPT2. Un classement des différentes excitations contenues dans la fonction d'onde

CASPT2 est proposé dans la figure 6.19. Ce classement est celui de Andersson et collaborateurs [20]. Le détail de la contribution à l'énergie de chacune de ces contributions est donné par le programme lors du calcul CASPT2. Ainsi, une manière simple d'identifier quel(s) type(s) d'excitation(s) est (sont) responsable(s) de la différence entre l'hamiltonien de spin et les résultats CASPT2, est de comparer le spectre obtenu avec les énergies CASSCF et les énergies CASSCF auxquelles sont ajoutées les contributions de chacune des excitations (voir Fig. 6.20). D'après cette figure, seules trois classes d'excitations sont importantes pour expliquer le comportement des résultats CASPT2. Ces excitations sont notées VJTU, ATVX et AIVX. Toutes les autres excitations ne changent pas fondamentalement le spectre CASSCF. Elles sont constantes quel que soit l'état que l'on cherche à calculer. Nous allons donc chercher à comprendre les significations physiques de ces trois types d'excitations.

internes



semi-internes



externes

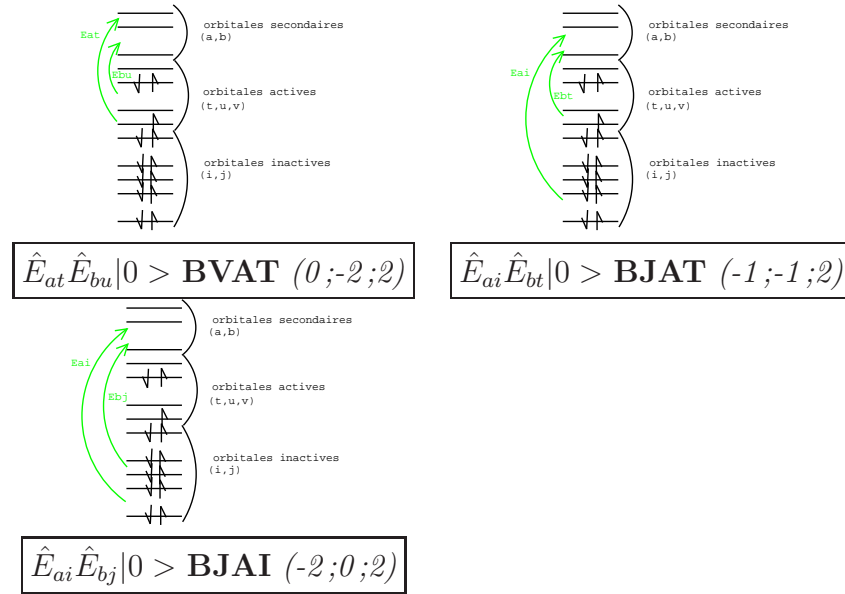


FIGURE 6.19 – Les différents types d'excitations contenues dans la fonction d'onde CASPT2. Pour chaque type d'excitation sont donnés : les opérateurs d'excitations \hat{E}_{xy} , la notation à quatre lettres d'Anderson et *al.* et entre parenthèses, la variation du nombre d'électrons selon chaque classe d'orbitales (inactives;actives;virtuelles).

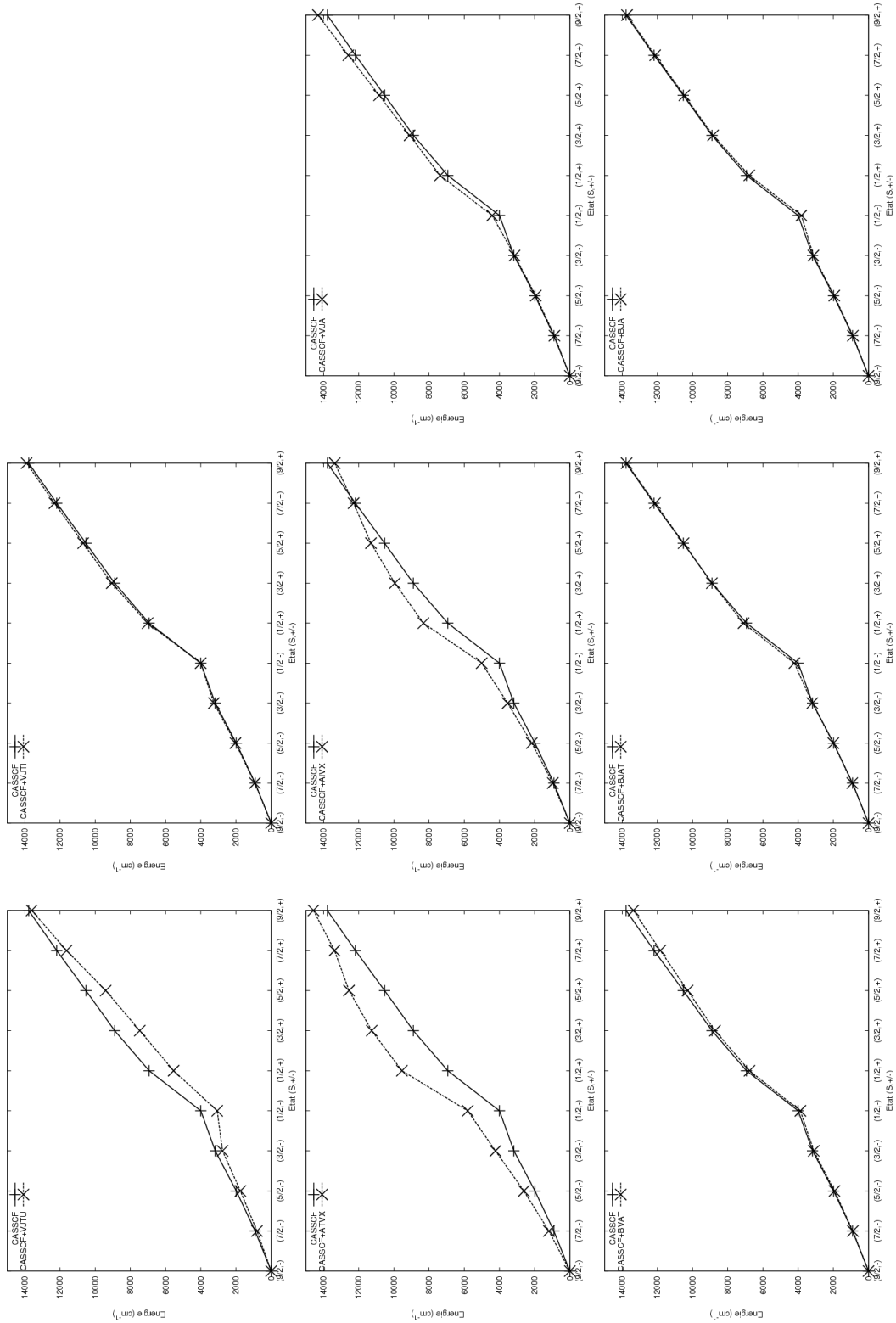


FIGURE 6.20 – Différences entre le spectre CASPT2 (trait plein) et le spectre CASSCF auquel est ajouté l'influence d'un type d'excitation pour chaque état. De haut en bas et de gauche à droite VJTU, VJTI, ATVX, AIVX, VJAI, BVAT, BJAT et BJA1.

Interprétation des classes d'excitation VJTU, ATVX et AIVX

Grâce à la partie précédente nous avons pu mettre en évidence le fait que seules les excitations VJTU, ATVX et AIVX ont des influences non négligeables sur le spectre. En analysant la physique à laquelle ces familles d'excitations correspondent, nous allons pouvoir découvrir d'où vient la différence entre les calculs CASSCF et les calculs CASPT2.

Les excitations VJTU Les diagrammes qui représentent ces excitations et leur contribution à l'énergie de corrélation dynamique sont donnés dans la figure 6.21. Le diagramme

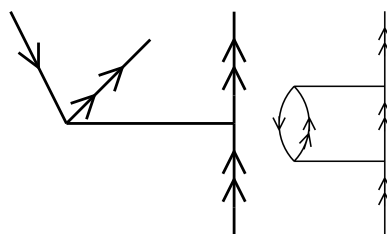


FIGURE 6.21 – Les diagrammes correspondants aux excitations VJTU. A gauche : contribution à la fonction d'onde CASPT2. A droite : contribution à l'énergie CASPT2.

de la contribution à l'énergie CASPT2 fait apparaître que ces excitations sont une modification des orbitales occupées due à leur interaction avec les orbitales actives. Cette analyse est en accord avec celle de Suaud [67] pour qui ces diagrammes contribuent à la polarisation des orbitales occupées. Ainsi, une fois cette contribution ajoutée, on se retrouve dans les orbitales propres de chaque état. Il est intéressant de noter qu'ajouter ces contributions ne change pas fondamentalement le comportement des résultats CASPT2 comme le montre la figure 6.20. Encore un mot sur le signe de ces contributions. En général, toutes les contributions à l'énergie CASPT2 sont négatives du fait que la corrélation abaisse l'énergie. Cependant, dans le cas où l'état CASSCF est un état moyen, il est possible d'obtenir des contributions positives. En effet, les orbitales de l'état moyen sont créées de manière à minimiser l'énergie de cet état qui est une combinaison linéaire de plusieurs états. Ce mélange permet de combiner des états de symétrie différentes en D_{3h}

(groupe de symétrie de la molécule) qui ne le sont pas dans le groupe de symétrie dans lequel est fait le calcul, C_{2v} dans notre cas. En revenant aux orbitales propres de l'état, nous éliminons cette légère brisure de symétrie ce qui entraîne une faible contribution positive des excitations de type VJTU.

Les excitations AIVX Les diagrammes qui représentent ces excitations et leur contribution à l'énergie de corrélation dynamique sont donnés dans la figure 6.22. Ces excitations

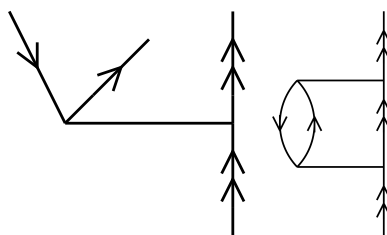


FIGURE 6.22 – Les diagrammes correspondants aux excitations AIVX. A gauche : contribution à la fonction d'onde CASPT2. A droite : contribution à l'énergie CASPT2.

participent aussi à la polarisation des orbitales occupées. À la différence des excitations de type VJTU, cette polarisation modifie de manière significative le comportement du spectre. Cette polarisation étant différente pour chaque état, elle introduit l'idée que le CASSCF minimal n'est pas suffisant. La contribution des AIVX est non négligeable mais son intensité est faible devant celle des excitations de type ATVX.

Les excitations ATVX Les diagrammes qui représentent ces excitations et leur contribution à l'énergie de corrélation dynamique sont donnés dans la figure 6.23. Ces excitations sont celles qui contiennent le plus d'information concernant la comportement du spectre CASPT2. Le diagramme qui les représente va nous permettre de comprendre quel est le défaut majeur de l'espace CASSCF minimal. En effet, ce diagramme fait apparaître une excitation de l'espace actif vers une orbitale virtuelle. Ceci pourrait être interprété comme la repolarisation des orbitales actives. Il faut remarquer que ce diagramme implique la symétrie de l'orbitale ou de l'ensemble d'orbitales à prendre en compte. Raisonnons en

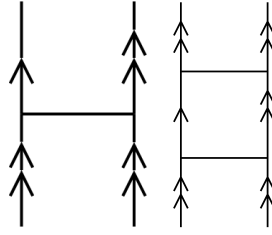


FIGURE 6.23 – Les diagrammes correspondants aux excitations ATVX. A gauche : contribution à la fonction d’onde CASPT2. A droite : contribution à l’énergie CASPT2.

terme d’orbitales purement atomiques, ce qui fut l’approche de Zener [68] dans son article fondateur sur le double échange de 1951. La corrélation est due au terme en $\frac{1}{r_{12}}$. Le terme de corrélation inclus dans le calcul CASPT2, peut s’écrire en utilisant l’expression suivante [69] :

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{r_{\leq}^k}{r_{>}^{k+1}} \right) P_k(\cos\theta_{12}) \quad (6.35)$$

P_k étant des polynômes de Legendre. Les orbitales actives sont, dans le cas du CASSCF minimal, uniquement des orbitales construites principalement sur les orbitales d des métaux. Ceci nous permet de documenter le diagramme (voir figure 6.24). Selon les règles de conservation du moment angulaire, les valeurs de k doivent être paires. Dans notre cas, k est limité aux valeurs 0 ou 2. L’orbitale virtuelle (ou l’ensemble d’orbitales) qui apparaît

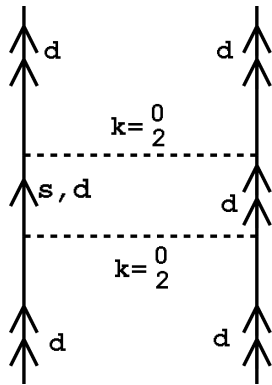


FIGURE 6.24 – Les moments angulaires mis en jeu dans les excitations de type ATVX. Il est important de noter que l’hamiltonien (en pointillé sur la figure) ne modifie pas le moment angulaire.

dans le diagramme ATVX doit donc être de moment angulaire pair. Ceci indique donc que les orbitales que l'on doit ajouter au CASSCF minimal doivent être principalement les orbitales 4s des fers. Les orbitales 4s sont les seules orbitales atomiques qui remplissent la double condition d'être de moment angulaire pair et d'être accessible spatialement et énergétiquement. Il est intéressant de noter que les orbitales du pont construites sur les orbitales p des oxygènes ne remplissent pas toutes ces conditions. On peut donc dire que ce ne sont pas ces orbitales qui sont la clef de la compréhension des écarts énergétiques obtenus au niveau CASPT2.

L'analyse de la fonction d'onde CASPT2 vient confirmer ceci. L'occupation des orbitales naturelles fait apparaître qu'une orbitale virtuelle est particulière. Son occupation est non négligeable. Cela tend à montrer que cette orbitale est particulièrement importante lors de l'ajout de la corrélation dynamique. Cette orbitale est principalement construite sur les orbitales 4s des fers comme le montre la figure 6.25. Nous avons analysé les dia-

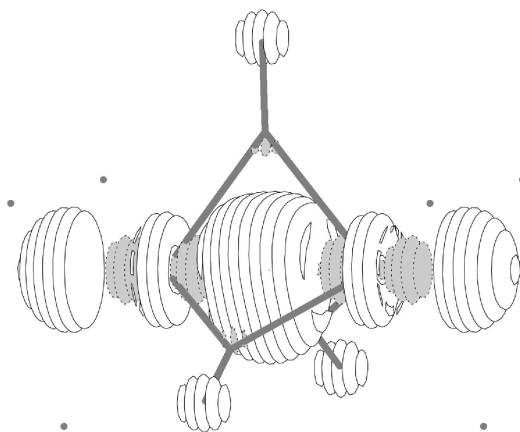


FIGURE 6.25 – Orbitale naturelle issue du calcul CASPT2 dont l'occupation n'est pas marginale.

grammes de fonction d'onde et d'énergie des trois types d'excitations qui modifient le spectre des états magnétiques du composé que l'on étudie. Ceci nous a permis de trouver que les orbitales 4s sur les fers doivent jouer un rôle non négligeable pour expliquer

l'influence de la corrélation dynamique sur le spectre.

6.4.2 Prise en compte des orbitales 4s

Puisque les orbitales 4s jouent un grand rôle pour expliquer l'allure du spectre CASPT2, nous allons essayer de trouver un moyen de les introduire dans notre modélisation du système à moindre coût. Pour cela, nous allons, après le calculs CASSCF ajouter une orbitale dans l'espace actif et faire un calcul d'IC seulement dans cet espace, c'est-à-dire sans ré-optimisation des orbitales actives. A l'issue de ce calcul, l'orbitale supplémentaire n'est pas occupée. Ceci indique que la contribution à l'énergie CASPT2 n'est pas due à une orbitale, mais à la somme de toutes les orbitales virtuelles de type ns et nd. Cette interférence constructive ne peut être retrouvée que si l'on fait un calcul de type CASSCF dans lequel les orbitales sont réoptimisées. En d'autres termes, dans les orbitales générées par le CASSCF(11,10), l'information est délocalisée sur toute la base d'orbitales moléculaire. Ceci signifie qu'un modèle simple basé sur l'introduction d'un terme correctif identifié comme l'influence d'une seule orbitale virtuelle (en introduisant sa valeur propre par exemple) est impossible.

6.5 Vers un autre hamiltonien ?

L'hamiltonien de spin est basé sur le fait qu'il existe un jeu commun d'orbitales moléculaires à tous les états, puis qu'un calcul de type IC seulement est suffisant pour obtenir le spectre. Nous allons tenter d'en trouver un. Pour cela, nous allons travailler en deux étapes. Premièrement, nous devons obtenir un jeu d'orbitales moléculaires raisonnables pour reproduire tous les états en utilisant un CAS minimal autant que faire se peut. Ensuite, avec ce jeu d'orbitales, s'il existe, nous allons faire un calcul d'IC pour chaque état. Nous avons fait cette expérience avec plusieurs jeux d'orbitales moléculaires différents :

1. Un CASSCF de 12 électrons dans les 10 orbitales magnétiques avec une multiplicité

de spin de 9. Dans ce cas les orbitales $d_{z^2}+d_{z^2}$ et $d_{z^2}-d_{z^2}$ sont doublement occupées. Ce jeu semble pouvoir représenter tous les états correctement car il ne singularise que les orbitales de type d_{z^2} , qui dans le calcul du composé étudié jouent un rôle différent des autres orbitales d. Ceci rend le phénomène d'échange impossible.

2. Un CASSCF de 10 électrons dans les 10 orbitales magnétiques avec une multiplicité de spin de 11. Dans ce cas toutes les orbitales magnétiques sont occupées une fois. Ce jeu semble pouvoir représenter tous les états correctement car il ne singularise aucune orbitale d.
3. Un CASSCF de 11 électrons dans 10 orbitales dans l'état $(1/2,+)$. Ceci a été choisi par analogie avec de plus petits systèmes de 3 électrons dans 4 orbitales pour lesquels le premier état $+$ donne les meilleurs résultats [70]. Dans ce cas cependant, un état semble favorisé par rapport aux autres.
4. Un CASSCF de 11 électrons dans 10 orbitales dans l'état $(9/2,-)$. Dans ce cas également, un état semble favorisé par rapport aux autres.
5. Un calcul de type Nesbet HF pour l'état fondamental $(9/2,-)$. Ces orbitales sont obtenues en utilisant des pseudo nombres d'occupations dans molcas [42]. Cette approche est supposée donner de bonnes orbitales de départ pour des calculs de type CASSCF.

Tous ces jeux d'orbitales moléculaires ont à peu près le même comportement en ce qui concerne le spectre de la molécule. Ce comportement est illustré dans la figure 6.26. Tous les calculs de type IC de 11 électrons dans 10 orbitales *quelle que soit la manière dont nous avons obtenus les orbitales* donnent de mauvais résultats. Notamment, il ne reproduisent pas la transition expérimentale à environ 13500cm^{-1} . Ainsi, cette approche n'est pas viable pour reproduire le spectre du composé. Il faut donc ajouter une correction qui soit obtenue directement de la différence entre les spectres CASSCF et CASPT2. En fait, les spectres CASSCF et CASSCF+VJTU+AIVX sont très similaires et, pour prendre en compte les

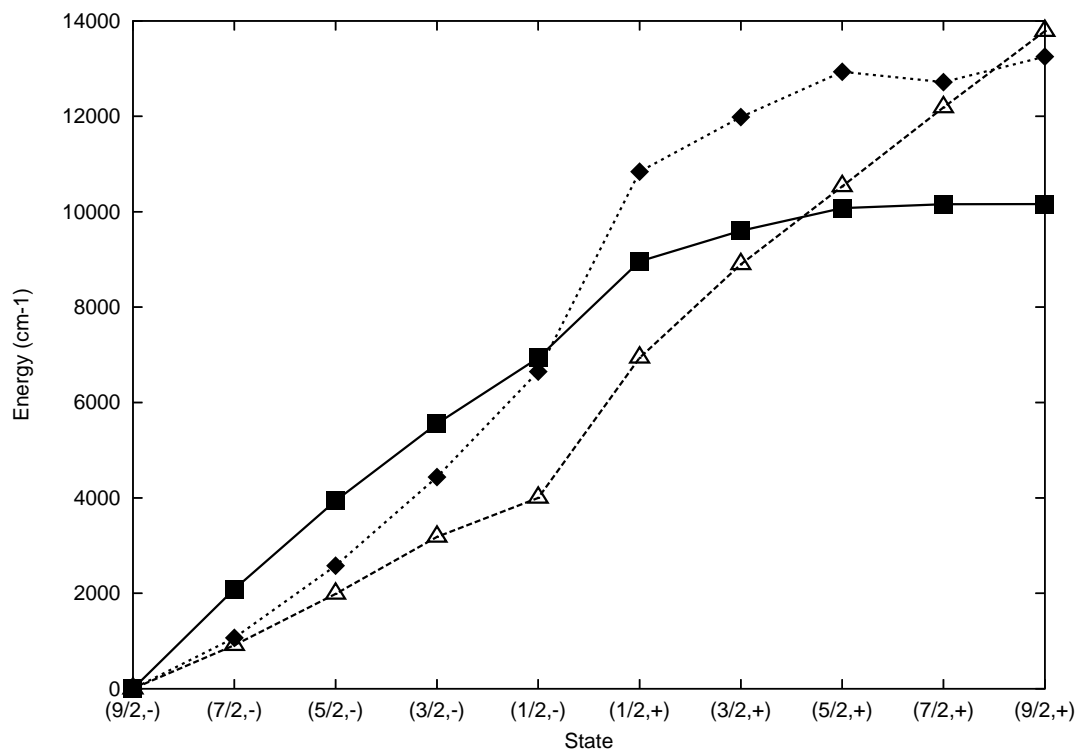


FIGURE 6.26 – Courbes obtenues au niveau CASSCF (triangles vides), CASPT2 (losanges pleins) et CI (carrés pleins).

relaxations orbitales, nous allons tenter de trouver une correction qui provienne de la différence entre les spectres CASSCF+VJTU+AIVX et CASPT2. Ceci est détaillé dans la référence [52] où la forme de la correction est déterminée comme étant linéaire en S . Les valeurs propres de l'hamiltonien corrigé devraient être données par une formule du type :

$$E(S, \pm) = JS(S + 1) \pm B(S + \frac{1}{2}) + AS \quad (6.36)$$

Cette forme signifie que l'hamiltonien de spin est une bonne approximation du spectre de la molécule mais qu'une correction est nécessaire pour obtenir des résultats qualitatifs viables. Un tel hamiltonien n'a cependant que peu d'intérêt. En premier lieu, il faut noter que l'hamiltonien de double échange donne les valeurs des transitions avec une erreur de l'ordre de 10%. Cela peut être suffisant selon l'étude que l'on compte faire. De plus, sa

paramétrisation fait intervenir la connaissance d'au moins quatre états ce qui rend son utilisation pour l'interprétation des résultats expérimentaux très difficile voire impossible. Enfin, la forme de la correction proposée est purement empirique ce qui ne nous permet pas d'assigner un effet physique (donc un opérateur) qui puisse être transférable. En effet, il semble peu probable qu'une valeur de A puisse être transférable à tous types de systèmes contenant des espèces Fe^{II} ou Fe^{III} .

6.6 Étude des courbes d'énergie potentielles

L'étude précédente a été faite à la géométrie symétrique D_{3h} . Ceci ne nous permet pas de classer de manière définitive le composé dans une des trois classes de Robin et Day. De manière à déterminer à quelle classe le composé appartient, nous allons calculer les courbes d'énergies potentielles pour chaque état de type (S,-). En effet, ce sont les seuls états qui peuvent montrer un caractère localisé (voir Eq. 6.26). Barone et collaborateurs introduisent l'influence d'un mode de vibration considéré comme celui qui a la plus grande influence sur le saut de l'électron excédentaire d'un Fer à l'autre. Ce mode est le mode de vibration dit de respiration en opposition de phase, c'est-à-dire le mode qui correspond à l'augmentation de la sphère de coordination d'un Fer pendant que celle du second métal se rétracte. L'influence de ce mode de vibration peut être introduite en faisant bouger uniquement le pont $(\text{OH})_3$ le long de la liaison Fe-Fe. Nous avons suivi l'évolution de l'énergie des états $(9/2,-)$ et $(1/2,-)$ le long de cette coordonnée de vibration Q . Les courbes obtenues (Fig. 6.27) peuvent être décrites par une équation en fonction d'une variable sans dimension $q = \frac{Q}{l/k}$. En effet, si l'on reprend l'équation 6.25 page 128 en introduisant q , on obtient :

$$E = \frac{1}{2}kQ^2 - \sqrt{l^2Q^2 + t^2} \quad (6.37)$$

$$= \frac{1}{2}k\frac{l^2}{k^2}q^2 - \sqrt{l^2\frac{l^2}{k^2}q^2 + t^2} \quad (6.38)$$

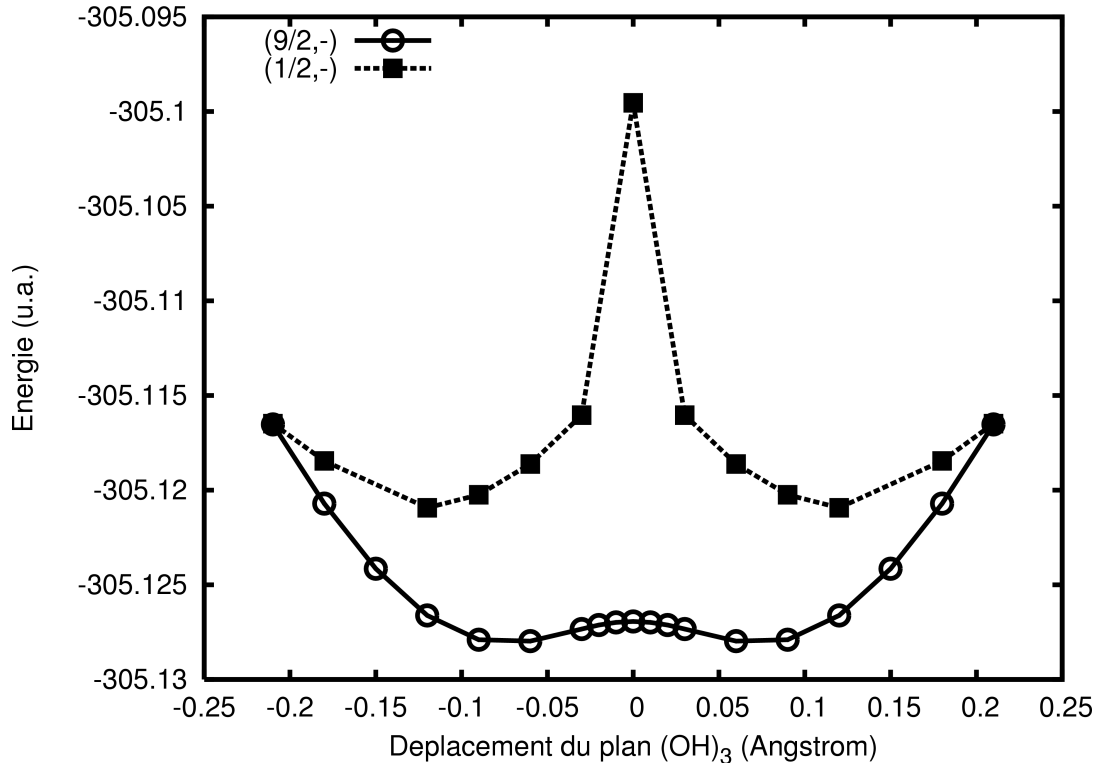


FIGURE 6.27 – Variation des énergies CASPT2 pour les états (9/2,-) et (1/2,-) en fonction de la coordonnée de vibration modèle (voir texte).

D'où en introduisant le paramètre $\lambda = l^2/k$:

$$E = \frac{1}{2}\lambda q^2 - \sqrt{\lambda^2 q^2 + t^2} \quad (6.39)$$

En extrayant des valeurs pour $E_{op} = \frac{l^2}{k}$ et t , il est possible de reproduire les courbes des états intermédiaires en utilisant différentes valeurs de t_{eff} telles que [58] :

$$t_{eff}(S) = \frac{t(2S+1)}{2(2S_0+1)} \quad (6.40)$$

avec S_0 le spin local d'un site métallique en l'absence de l'électron transférable *i.e.* 5/2 dans le cas du complexe étudié. On obtient alors la figure 6.28. L'analyse de la population de Mulliken sur les atomes métalliques montrent, en accord avec la figure 6.8 page 121

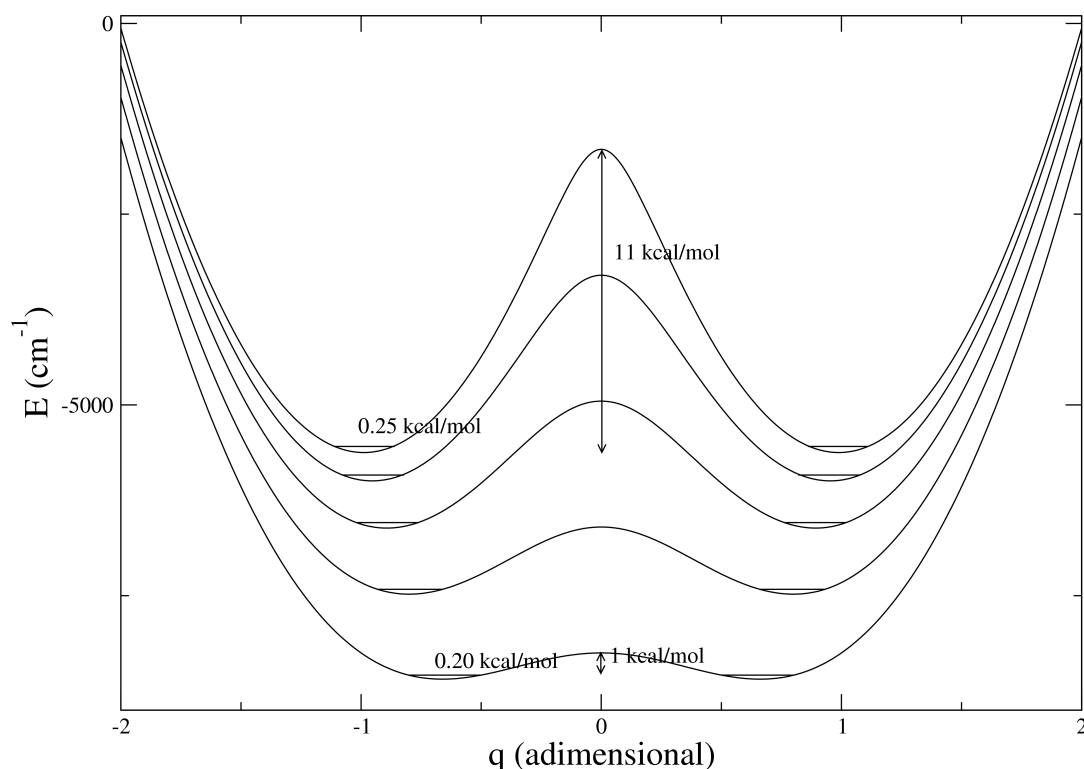


FIGURE 6.28 – Courbes obtenues après ajustement des paramètres pour les cinq états les plus bas en énergie obtenus avec $t=1650\text{cm}^{-1}$ et $\lambda=11000\text{cm}^{-1}$.

que l'électron excédentaire se localise à l'opposé du plan OH_3 . Les courbes présentées dans la figure 6.28 montrent que l'état fondamental peut être localisé. Cependant la barrière que nous avons trouvé est très petite (1kcal/mol) lorsque l'on prend en compte l'énergie de point zéro. Étant données les approximations que nous avons faites, il est difficile de conclure de manière définitive quant à la localisation de cet état. De plus, cette barrière énergétique pourrait être un artefact bien connu [71] causé par une brisure de symétrie. Cet argument ne tient plus pour les états de plus petits spins. Ainsi, nos calculs prédisent que ces états sont localisés. L'état $(-, \frac{1}{2})$ a une barrière de localisation de près de 11kcal/mol ce qui est significatif. Il est à déplorer que la difficulté à obtenir des informations expérimentales directes sur ces états ne permettra probablement pas de corroborer nos résultats théoriques de manière certaine.

Chapitre 7

Étude de composés sandwichs

Dans cette partie, on se propose d'étudier des composés de type sandwich $M(C_8H_8)_2$. Dans un premier temps le système est décrit ainsi que la problématique particulière qui se pose pour le composé $Ce(C_8H_8)_2$ qui sera l'objet de la fin de notre étude. Dans un deuxième temps, le système sandwich est abondamment étudié, notamment les particularités dues à l'utilisation des EGP qui va être assez délicate lors de cette étude. De manière à obtenir des résultats ayant un sens, nous allons devoir modifier la base sur le métal. Ceci est argumenté et validé par les résultats obtenus sur plusieurs composés sandwich avec différents métaux (Ce, Nd, Tb, Yb, Th, U). Enfin, le cas du cérium est étudié en détail. Notre travail permet de conclure quant à la structure électronique de ce composé.

Le travail présenté dans ce chapitre fait l'objet d'un article soumis prochainement.

7.1 Deux points de vues différents

Dans une série d'articles publiés dans les années 90[72, 73, 74], Fulde et Dolg étudient les complexes sandwich de type $M(C_8H_8)_2$ et s'intéressent notamment au complexe $Ce(C_8H_8)_2$. Formellement, cette molécule possède un métal au degré d'oxydation +IV

complexé par deux ligands $(C_8H_8)^{2-}$ (Fig 7.1). À cette vision peut s'opposer une struc-

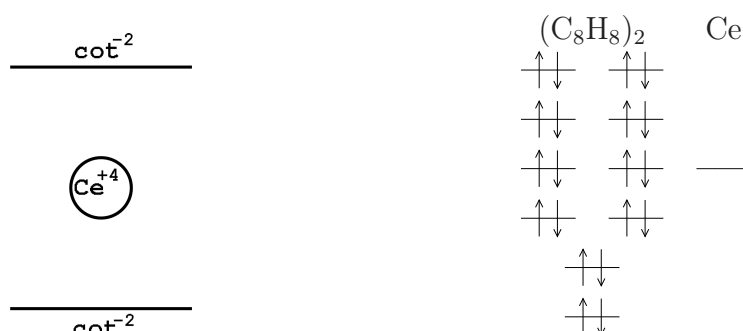


FIGURE 7.1 – Structure électronique formelle du composé $Ce(C_8H_8)_2$.

ture de type $Ce^{+3}(C_8H_8)_2^{-1.5}$ dans laquelle le Cérium garde un électron sur sa couche f. Ceci est en accord avec le fait que les orbitales f des lanthanides sont chimiquement inertes. L'état fondamental du Cérium étant $s^2d^1f^1$ [75, 76] trois électrons peuvent servir à complexer les ligands et l'électron f reste sur le Cérium (Fig. 7.2).

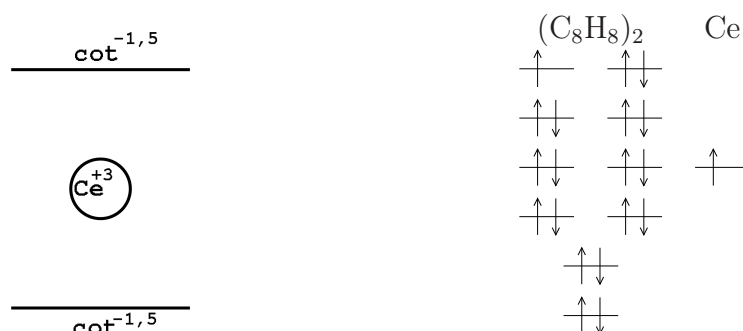


FIGURE 7.2 – Configuration électronique du composé $Ce(C_8H_8)_2$ dans la configuration $f^1\pi^3$.

La modélisation de ce problème est un défi intéressant. En effet, dans ce genre de complexe, les ligands sont loin d'être inactifs. Leur action ne se limite pas à créer un champ autour de l'atome. Il faut que les ligands soient assez électronégatifs pour attirer des électrons mais pas trop pour ne pas dénuder entièrement le Cérium. Dans cette situation, l'utilisation des EGP est intéressante, au-delà de la réduction de la taille du système à traiter, car il s'agit de voir s'ils seront capables de reproduire un effet subtil tel que

celui précédemment décrit. Par ailleurs, nous verrons apparaître lors de cette étude des difficultés que nous pouvions prévoir grâce à l'étude présentée précédemment dans la partie 5.1 page 58 de ce document.

7.2 Étude du système sandwich

7.2.1 La cage $(\text{C}_8\text{H}_8)_2$

Notre soucis premier est de savoir si les EGP sont capables de reproduire de manière satisfaisante le comportement des ligands C_8H_8 . Une première mesure de la qualité de nos EGP est le fait de reproduire ou non le comportement correct de la cage composée des deux C_8H_8 sans le Cérium. La figure 7.3 montre les orbitales moléculaires générées par les EGP et les valeurs propres HF du même système traité de manière standard. La cage semble donc bien reproduite. Certes les valeurs propres sont plus basses que celles du système de référence, néanmoins, si l'on compare la figure 7.3 à la figure 5.1 données dans la partie 5.1 page 58, on se rend compte que la différence sur les énergies des orbitales du fragment $(\text{C}_8\text{H}_8)_2$ est du même ordre de grandeur que celle qui apparaît lorsque l'on choisit deux types de pseudopotentiels atomiques différents.

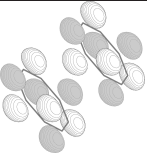
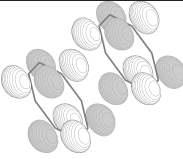
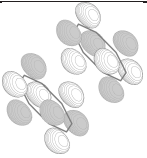
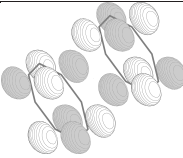
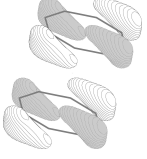


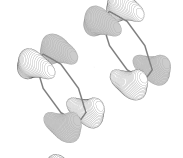
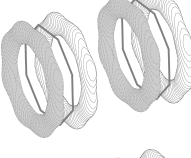
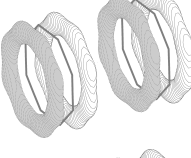
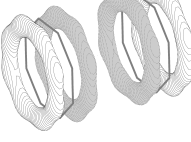
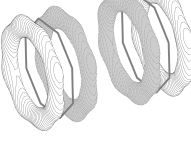
$\epsilon_{ref}(\text{u.a.})$	Premières orbitales moléculaires virtuelles		$\epsilon_{EGP}(\text{u.a.})$
			
-0.0396			-0.0874
$\epsilon_{ref}(\text{u.a.})$	Orbitales moléculaires occupées		$\epsilon_{EGP}(\text{u.a.})$
			
-0.1765			-0.2119
			
-0.3735			-0.4249
			
-0.4053			-0.4447
			
-0.4647			-0.5197
			
-0.4897			-0.5318

FIGURE 7.3 – Orbitales moléculaires obtenues lors d'un calcul sur le fragment $(\text{C}_8\text{H}_8)_2$ en utilisant soit un pseudopotentiel de cœur de Stuttgart sur le carbone (colonne de gauche), soit des EGPs pour les cycles à 8 carbones (colonne de droite).

7.2.2 Le Cérium et les potentiels

Avant de passer au calcul proprement dit, il est intéressant de vérifier l'influence des potentiels moléculaires sur l'atome de Cérium. En effet, ces potentiels et les fonctions de bases associées aux pseudo-atomes modifient sûrement l'atome de Cérium. L'influence des fonctions de base, qui serait prise en compte dans un calcul pour lequel on calculerait la BSSE (Basis Set Superposition Error) peut être considérée comme négligeable devant celle des potentiels. À la différence de calculs standards¹, la présence des EGP doit influencer sur l'atome central du fait que leur extension spatiale peut ne pas être négligeable.

Dans le cadre de la théorie des EGP, les pseudopotentiels utilisées sont construits de manière à reproduire au mieux un calcul de référence (voir partie 5.2 page 84). Leur présence doit permettre de modifier le système tronqué de manière à ce que les électrons se placent dans les bonnes orbitales avec une énergie sensée. Lors de l'extraction nous avons le choix sur la base d'extraction. Le choix de cette base de délocalisation du potentiel est assez libre comme cela est montré dans la partie 5.2.4 page 91. Ainsi, dans le cas particulier de ligands pour lesquels le calcul de référence est fait sur le ligand seul, il est difficile de savoir si la base de délocalisation est trop étendue. Par trop étendue on entend capable de se recouvrir de manière non négligeable avec les orbitales des atomes voisins.

C'est une des différences majeures entre les pseudopotentiels atomiques et ceux moléculaires. Dans le cas des pseudopotentiels atomiques, les projecteurs agissent sur les parties de cœur des atomes. Leur action sur les orbitales de valence est plutôt indirecte. Par opposition, dans le cadre de la théorie des pseudopotentiels de groupe, les projecteurs doivent agir sur les orbitales de valence car les orbitales de cœur² sont éliminées.

Dans le cas idéal, en entourant le centre métallique avec les potentiels uniquement, le métal ne devrait pas être perturbé. Avant de faire le calcul avec les EGP, faisons le calcul avec des pseudopotentiels atomiques seulement. Ainsi, nous verrons quelle est l'influence des

1. *i.e.* sans EGP

2. De plus la définition des orbitales de cœur est difficile dans le cas d'objets moléculaires.

pseudopotentiels atomiques des carbones sur le centre métallique. J'ai donc fait le calcul de l'atome de Cérium au degré d'oxydation IV entouré de 8 centres portant uniquement les pseudopotentiels de Stuttgart. Le système est donc constitué de :

- 16 centres de charge nulle, sans fonction de base, en lieu et place des carbones portant chacun le pseudopotentiel de Stuttgart du carbone,
- 1 atome de Cérium au degré d'oxydation IV de configuration électronique s^2p^6 (ECP de Diaz-Megias et Seijo [77]).

Les résultats sont consignés dans les deux premières colonnes de la figure 7.4.

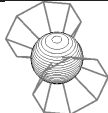
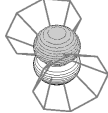
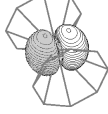
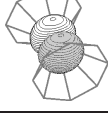
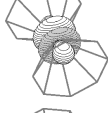
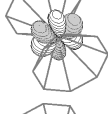
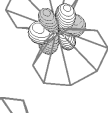
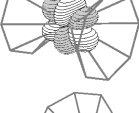
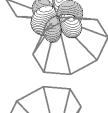
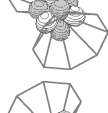

Ce	ECP seuls	EGP seuls	orbitale
-3.3062	-3.3061	-3.3104	
-2.4400	-2.4398	-2.4424	
-2.4400	-2.4398	-2.4423	
-2.4400	-2.4398	-2.4440	
-1.2129	-1.2138	-1.2201	
-1.2129	-1.2138	-1.2128	
-1.2129	-1.2138	-1.2126	
-1.2129	-1.2138	-1.2095	
-1.2129	-1.2138	-1.2095	
-1.2129	-1.2138	-1.2012	
-1.2129	-1.2138	-1.2007	

FIGURE 7.4 – Les orbitales atomiques du cérium au degré d’oxydation IV. Comparaison des valeurs propres HF (en Hartree) sans et avec des ECP placés à la place des carbonnes (lire texte).

Cette figure montre que la présence des pseudopotentiels de cœur, lors d'un calcul standard (c'est-à-dire sans EGP) ne perturbe pas la spectre du Cérium. Ceci est assez rassurant du fait que chaque pseudopotentiel de cœur ne doit avoir une action significative qu'à la proximité du noyau qui le porte.

Qu'en est-il pour les EGP ? De manière à répondre à cette question, j'ai fait un calcul similaire au précédent c'est-à-dire un atome de Cérium au degré d'oxydation IV entouré des EGP du ligand C_8H_8 . Le système est donc constitué d'un Cérium entouré de 8 centres fictifs dont les caractéristiques sont :

- Chaque centre se trouve à l'emplacement d'un carbone dans la molécule $Ce(C_8H_8)_2$,
- leur charge est nulle,
- ils ne portent pas de fonction de base,
- ils portent uniquement leur pseudopotentiels atomiques et moléculaire (EGP).

Les résultats de ce calcul sont consigné dans la troisième colonne de la figure 7.4. On note clairement que la présence des EGP, avant même de placer des protons, des électrons et des fonctions de base, perturbe notablement la structure électronique du métal. Notamment, les orbitales p et f ne sont plus dégénérées. Ceci est dû au fait que, comme indiqué précédemment, leur action ne doit pas être aussi locale que dans le cadre de la théorie des pseudopotentiels de cœur. La levée de dégénérescence des orbitales p et f s'explique par le fait que ces orbitales n'appartiennent pas toutes aux mêmes représentations irréductibles. La détermination des représentations irréductibles se fait grâce au tableau du groupe de symétrie de D_{8h} (cf. ANNEXE E) car le Cérium est invariant par toutes les opérations de symétrie du groupe. Il apparaît donc que les orbitales p du Cérium se séparent en deux représentations irréductibles :

$$\Gamma_{Ce_p} = A_{2u} + E_{1u} \quad (7.1)$$

et les orbitales f en quatre :

$$\Gamma_{Ce_f} = A_{2u} + E_{1u} + E_{2u} + E_{3u} \quad (7.2)$$

Par ailleurs, les EGP utilisés sont délocalisés sur une fonction p par carbone. Ces fonctions de délocalisation engendrent les représentation irréductibles suivantes :

$$\begin{aligned} \Gamma_{2(C_8)_p} = & 2A_{1g} + A_{2g} + 2B_{1g} + B_{2g} + 3E_{1g} + 3E_{2g} + 3E_{3g} \\ & + A_{1u} + 2A_{2u} + B_{1u} + 2B_{2u} + 3E_{1u} + 3E_{2u} + 3E_{3u} \end{aligned} \quad (7.3)$$

Nous pouvons, de plus, savoir quelles représentations irréductibles sont engendrées par les fonctions de délocalisation de type p_z seulement, car ce sont celles qui ont les valeurs propres les plus importantes comme cela est montré dans la partie 5.2.4 page 91.

$$\Gamma_{2(C_8)_{p_z}} = A_{1g} + B_{1g} + E_{1g} + E_{2g} + E_{3g} + \mathbf{A}_{2u} + B_{2u} + \mathbf{E}_{1u} + \mathbf{E}_{2u} + \mathbf{E}_{3u} \quad (7.4)$$

Cette attribution, moins simple que la précédente, a été faite en utilisant le programme TURBOMOLE [78]. Les termes en gras de l'équation 7.4, se retrouvent dans les représentations engendrées par les fonctions p et f du Cérium données dans les équation 7.1 et 7.2. Les valeurs propres associées aux projecteurs, ainsi que les valeurs des recouvrements sont différents pour chaque représentation irréductible. C'est pour cela que la modification des valeurs propres des orbitales atomiques du Cérium appartenant à des symétries différentes ne sont pas modifiée de manière identique. Ainsi, nous venons de montrer que la levée de dégénérescence qui apparaît pour les orbitales du Cérium est due à leur interaction avec les projecteurs placés sur les centres des EGP. Il est à noter que la levée de dégénérescence n'est pas parfaite car les calculs ont été fait dans le groupe de symétrie D_{2h} qui est un sous groupe de symétrie de D_{8h} .

Cette levée de dégénérescence n'est pas très satisfaisante. Puisqu'elle est due à l'interaction

avec les projecteurs π sur les EGP, peut-être pourrions-nous jouer sur l'exposant de délocalisation de ces EGP de manière à concentrer au maximum les projecteurs ? Ainsi, nous limiterions leur extension spatiale sans tomber dans l'écueil présenté dans la figure 5.18. J'ai donc fait une série de calculs sur le cérium IV entouré des EGP seulement en faisant varier l'exposant de délocalisation de l'EGP du ligand C_8H_8 . Les valeurs propres HF des orbitales p et f du Cérium en fonction de l'exposant de délocalisation sont présentées dans les figure 7.5 à 7.6. Il apparaît que la levée de dégénérescence est présente quel que soit

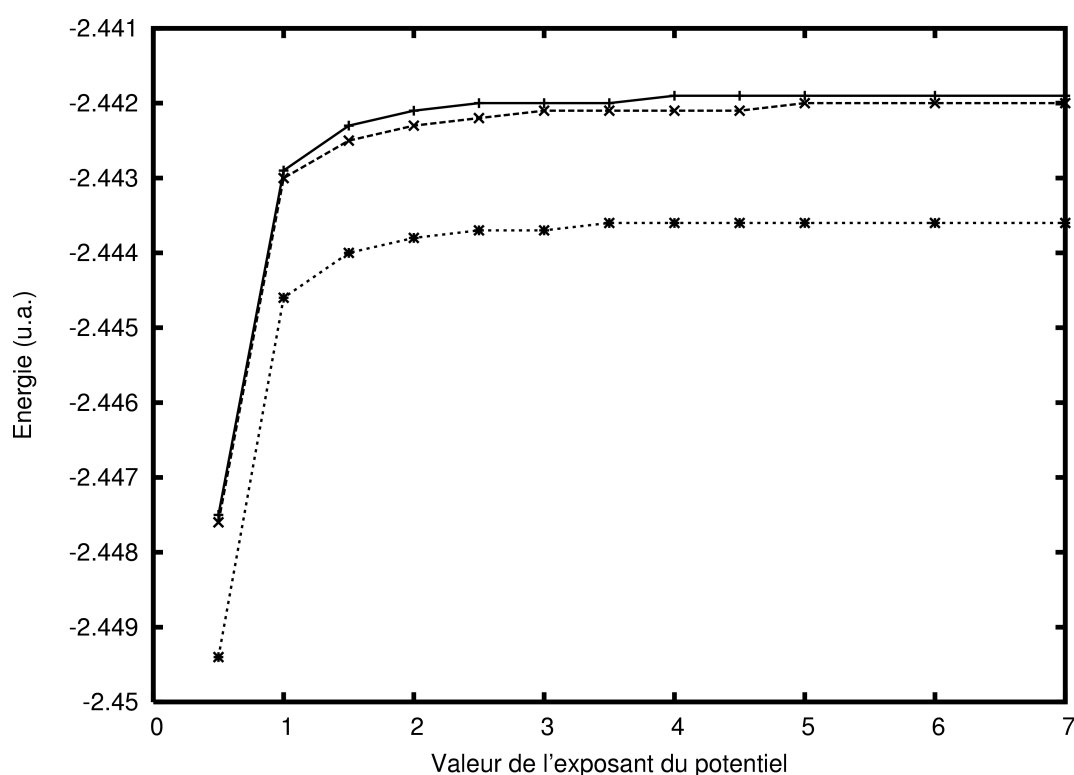


FIGURE 7.5 – Variation des valeurs propres des orbitales p du cérium IV dans le champ des potentiels des EGP seuls.

l'exposant de délocalisation. On note aussi le fait que pour des exposants très diffus, les valeurs propres des orbitales du Cérium sont très modifiées. Ceci correspond au fait que le recouvrement des orbitales du Cérium avec les projecteurs des EGP est très grand. L'influence des EGP est alors maximale. Par la suite, nous allons donc utiliser un EGP pour le cyclooctatétrène dont la base de délocalisation est contractée.

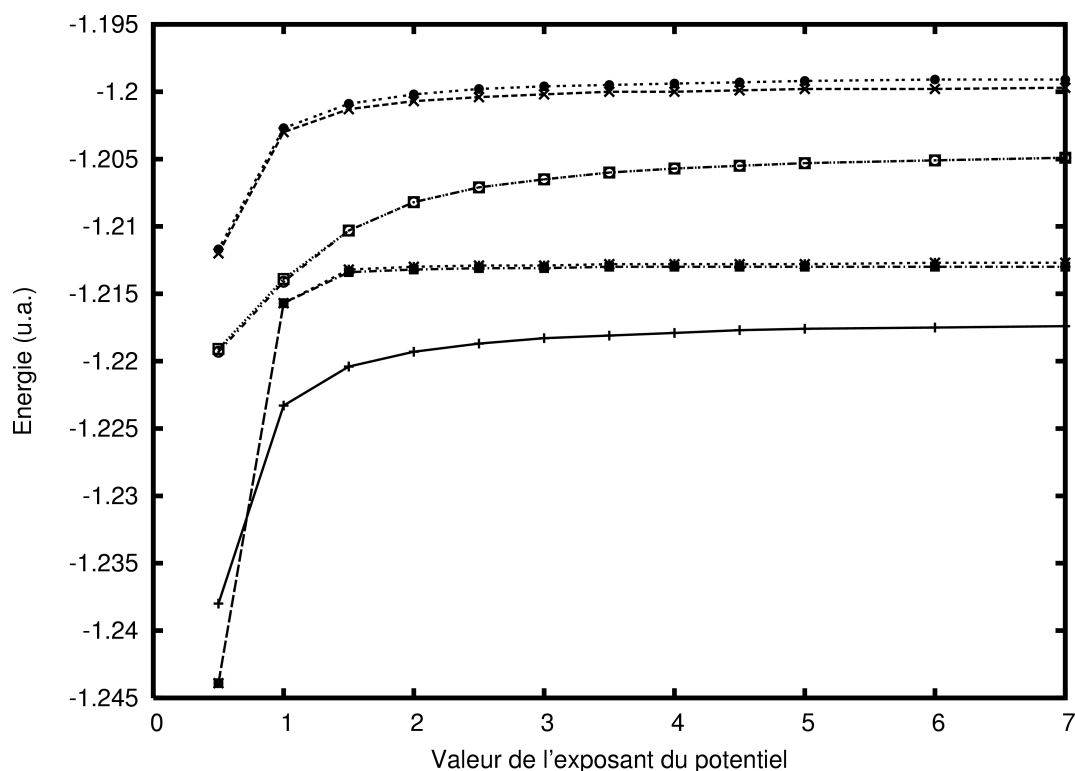


FIGURE 7.6 – Variation des valeurs propres des orbitales f du cérium IV dans le champ des potentiels des EGP seuls.

7.3 Le choix de la base atomique

Maintenant que nous avons choisis un EGP pour remplacer le cyclooctatétraène, nous pouvons faire un calcul sur l'état fondamental de la molécule $\text{Ce}(\text{C}_8\text{H}_8)_2$. Il est possible de calculer l'état singulet couche fermées $\text{Ce}^{+4}(\text{C}_8\text{H}_8)_2^{+2}$ au niveau SCF. En utilisant l'EGP décrit dans la partie 5.2 page 84 pour les ligands cyclooctatétraènes et un pseudopotentiel extrait par Diaz-Megias et Seijo [77] sur le cérium, la solution que l'on obtient n'a pas de sens. En effet, une orbitale moléculaire apparaît comme étant la plus profonde construite principalement sur la fonction de base f la plus diffuse du Ce. Cette orbitale est représentée dans la figure 7.7.

De manière à ne pas obtenir cette orbitale, une solution simple est de supprimer la fonction de base f sur laquelle elle est construite.

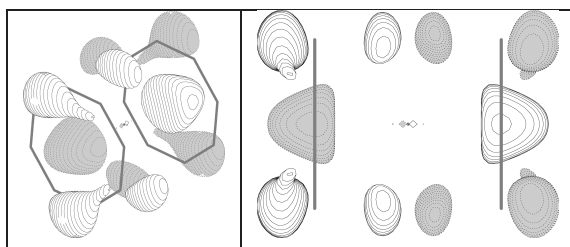


FIGURE 7.7 – Deux vues de l’orbitale moléculaire artefactuelle construite principalement sur l’orbitale f la plus diffuse du métal au centre de la cage $(C_8H_8)_2$.

Si l’on supprime la fonction de base f qui contribue à cette orbitale moléculaire, alors, la description du système devient sensée et les transitions obtenues entre l’état fondamental et le premier état excité sont bonnes qualitativement (pas d’inversion des états) et quantitativement. Nous reviendrons à ces transitions dans la partie 7.4.

L’orbitale moléculaire reproduite dans la figure 7.7 est probablement due à l’interaction entre l’orbitale f et l’orbitale construite sur les fonctions de base p_x et p_y en forme d’anneau reproduite dans la figure 5.10 page 75. En effet, dans le cadre des potentiels par projections présentés précédemment dans ce document 5.1, un potentiel répulsif sphérique avait été nécessaire pour éviter l’occupation de cette orbitale. Dans le cadre de la théorie des EGP, nous nous sommes contentés de stabiliser les orbitales de type π sans modifier les orbitales de type σ (cf. Fig. 5.17). Ainsi, nous avons fait l’hypothèse que la stabilisation des orbitales π serait suffisante pour éviter d’occuper les orbitales de type σ . Il semble que dans le cas présent cela ne soit pas le cas. Ce problème tend à valider une approche comme celle proposée dans la partie 5.3 page 102 à l’équation 5.15.

La modification de la base f est une hérésie dans le cadre de la théorie des pseudopotentiels de cœur car chaque potentiel de cœur n’a de validité qu’utilisé avec sa base associée. Cependant, cette troncature est malgré tout acceptable car les fonctions de base que j’ai éliminées sont des fonctions primitives non contractées qui servent de fonctions de polari-

sation, c'est à dire qu'elles correspondent à des nombres quantiques principaux supérieurs à celui de la couche de valence. Ainsi, la modification de la base va jouer de manière certaine sur la description du système, mais les énergies de transitions resteront correctes. Dans le cas du Thorium, il m'a fallu enlever non pas une mais deux fonctions primitives. Ceci explique pourquoi la transition calculée dans le cas du Thorium est exagérée. Néanmoins elle est en accord avec les calculs de type TD-DFT comme indiqué dans la partie 7.4.

Une dernière remarque sur la réduction de la base s'impose. En effet, les exposants que j'ai du éliminer sont tous inférieurs à 0.2. Dans les cas du terbium et de l'ytterbium, les exposants f les plus diffus sont de 0.325677 et 0.416899 respectivement. Ceci laisse à penser que les fonctions primitives f dont les exposants sont inférieurs à 0.2 sont assez diffuses pour que l'interaction avec l'orbitale absurde placée au centre du système $C_8^\#$ soit importante, ce qui change complètement la nature de la description du système moléculaire.

7.4 Vérification de l'EGP C_8H_8

De manière à valider notre utilisation des EGP, nous avons cherché à reproduire les transitions entre l'état fondamental et le premier état excité de la série de composés sandwichs $M(C_8H_8)_2$ ($M=Nd, Tb, Yb, U$) obtenues par Dolg et collaborateurs dans un travail précédent [74]. Les résultats se trouvent dans le tableau 7.1. Dans le cas du Thorium, le désaccord entre nos calculs CASPT2 et les calculs de Dolg est d'environ 0.5 eV. Dans le cas du Thorium, j'ai dû diminuer la base f sur le métal de deux fonctions comme expliqué dans la partie 7.3. Ceci pourrait expliquer la valeur de la transition bien trop élevée par rapport à celle de Dolg et collaborateurs. Cependant le raisonnement développé dans la partie précédemment citée, semble nous prémunir contre une telle différence énergétique. Ainsi, nous avons calculé cette même transition, sans EGP en TD-DFT. L'énergie de transition obtenue est de 2.992 eV, ce qui tend à montrer que nos résultats avec EGP

Métal	Lanthanocènes				Actinocènes	
	$_{58}Ce$	$_{60}Nd$	$_{65}Tb$	$_{70}Yb$	$_{90}Th$	$_{92}U$
d_{COT-M} Å	2.133	2.163	2.036	1.920	2.123	2.047
Ground State	$^1A_{1g}$	$^3E_{3g}$	$^6E_{2u}$	$^3B_{2g}$	$^1A_{1g}$	$^3E_{3g}$
Spin Excitation	$^3E_{2g}$	$^5E_{3g}$	$^8E_{2u}$	$^1A_{2g}$	$^3E_{2u}$	$^1E_{3g}$
Dolg (ACPF)[74]	1.094	0.177	0.112	0.009	2.167	0.693
EGP (CASSCF)	1.262	0.090	0.028	0.020	3.147	0.902
EGP (CASPT2)	1.481	0.152	0.037	0.022	2.652	0.748

TABLE 7.1 – Comparaison des transitions entre l'état fondamental et le premier état excités dans des composés sandwichs pour différents métaux. Les résultats obtenus avec les EGP au niveau CASSCF et CASPT2 sont comparés avec un travail précédent par Dolg et collaborateurs [74]. Les pseudopotentiels et bases utilisées sur les métaux sont ceux de Seijo et collaborateurs [79].

ne sont pas insensés. Avec cette série de calculs, nous sommes confiants sur la validité de notre approche et nous pouvons nous intéresser à la structure électronique du composé sandwich $Ce(C_8H_8)_2$.

7.5 Le cas du Cérium

7.5.1 Une structure électronique complexe

Le cas du Cérium est particulier. En effet, le composé sandwich peut-être décrit de deux manières différentes comme indiqué dans la partie 7.1 page 157.

Ces deux descriptions sont incompatibles au premier abord. Cependant, chacune d'entre elles semble proposer une vision cohérente du système. Cette ambiguïté n'est pas satisfaisante. Nous allons donc étudier cette molécule par nos propres calculs, les calculs précédents de Dolg et les éléments qu'ont apportés Edelstein et collaborateurs par l'expérience [80].

L'énergie de la configuration $f^0e_{2u}^4$ qui correspond à l'état dans lequel le Cérium et chargé +4 peut être obtenue au niveau Hartree-Fock en faisant un calcul couches fermées. Celle de l'état correspondant au triplet $f^1e_{2u}^3$ peut être obtenue à une seule configuration

en choisissant de manière adéquate les orbitales actives et les électrons actifs. Tout au long de cette étude, nous avons travaillé dans le groupe de symétrie D_{2h} qui est un sous groupe de D_{8h} . À ce niveau de calcul, l'état fondamental semble être le triplet comme l'indique le tableau 7.2. De manière à affiner nos résultats, nous allons donc faire le calcul des états

Configuration	2S+1	Transition (eV)	Dolg (eV)
$f^0 e_{2u}^4$	1	1.91	1.65
$f^1 e_{2u}^3$	3	0.00	0.00

TABLE 7.2 – Transitions obtenues avec une seule configuration pour le système $Ce(C_8H_8)_2$.

de la molécule en utilisant un CASSCF à 4 électrons dans 4 orbitales (les orbitales e_{2u} et deux orbitales f pour ne pas briser la symétrie D_{8h}). Les résultats obtenus pour chaque état sont consignés dans les tableaux 7.3 et 7.4. Selon nos calculs l'état fondamental de

Méthode	2S+1	Transitions (eV)	Configurations	q(Ce_f)	charge formelle
SCF	1	2.13	2020 (100%)	0.4	3.6
CI	3	0.42	uu20 (99.7%)	1.1	2.9
CI	1	0.22	ud20 (99.2%)	1.1	2.9
CASSCF	3	0.21	uu20 (99.7%)	1.1	2.9
CASSCF	1	0.00	udud 13% ud20 8% 20ud 8% 2020 60%	1.1	2.9

TABLE 7.3 – Analyse de la fonction d'onde pour la molécule $Ce(C_8H_8)_2$: influence du passage d'une configuration à un calcul multiconfigurationnel. La description à une configuration (SCF) de l'état fondamental est très mauvaise. Les CASSCF sont des CAS(4,4). Les CI indiquent que pour chaque jeu d'orbitale, obtenue pour un état de spin, l'état de spin différent est obtenu par diagonalisation de l'espace CAS.

la molécule est un singulet principalement construit sur la configuration à couches fermées $f^0 e_{2u}^4$ ($\sim 65\%$). De manière à vérifier ceci, nous avons fait le calcul de la fonction d'onde de l'état fondamental sans EGP. Les résultats confirment que la configuration principale de l'état fondamental est $f^0 e_{2u}^4$ (cf. Tab. 7.5). Ceci est en contradiction avec Dolg et collaborateurs qui trouvent que l'état fondamental un un singulet principalement construit sur la configuration $f^1 e_{2u}^3$ ($\sim 83\%$). Cependant, les calculs qu'ils font en 1991 [72] pour l'état

Méthode	2S+1	Transitions (eV)	Configurations	q(Ce _f)	charge formelle
CI + ACPF	3	0.55	uu20 (96.9%)	1.1	2.9
CI + ACPF	1	0.43	ud20 (98.3%)	1.0	3.0
CASSCF + ACPF	3	0.42	uu20 (99.1%)	1.1	2.9
CASSCF + ACPF	1	0.00	<div>udud 10% ud20 6% 20ud 6% 2020 67%</div>	1.0	3.0

TABLE 7.4 – Analyse de la fonction d'onde obtenue pour différents états de spin avec différentes méthodes introduisant la corrélation dynamique pour la molécule Ce(C₈H₈)₂. Ces calculs suivent les calculs présentés dans la table 7.3.

Méthode	Poids de f ⁰ e _{2u} ⁴	Énergie
SCF	100 %	0.00
ACPF	95 %	-3.01
CASSCF(4,16)	72 %	-3.39

TABLE 7.5 – Stabilisation de l'état construit sur la configuration f⁰e_{2u}⁴.

fondamental sont des calculs sur des états moyens faits avec les orbitales gelées de l'état SCF à couches fermées (f⁰e_{2u}⁴). Or, nos calculs démontrent que la relaxation orbitalaire est extrêmement importantes lorsque l'on passe à une description multiconfigurationnelle de la fonction d'onde. En effet, l'état construit sur la configuration f⁰e_{2u}⁴ descend de 2.13 eV entre le SCF et le CASSCF. Ainsi, le programme ne pouvant pas modifier les orbitales de cœur de la molécule, il joue sur les coefficients du développement de l'interaction de configuration pour optimiser l'énergie. Ceci est bien visible dans le cas du triplet calculé dans les orbitales du singulet à couches fermées en CI (Tab. 7.3 et 7.4). La "frustration" due au gel des orbitales fait augmenter l'énergie du triplet de 0.21 eV en CI et 0.15 eV en ACPF.

Dans les articles parus après celui de 1991, l'état construit principalement configuration f⁰e_{2u}⁴ n'est plus inclus dans le calcul : *"The f⁰e_{2u}⁴ configuration was allowed to mix in the wavefunction for the ¹A_{1g} states, but in contrast to ref.[13]³ the energetically high-lying ¹A_{1g} state with a leading f⁰e_{2u}⁴ configuration was not included in the manifold of optimized*

3. Qui est la référence [72] dans ce document

states in order to avoid a bias between the singlet and triplet manifold of states." [73] Ainsi, en excluant du calcul la configuration $f^0e_{2u}^4$, Dolg et collaborateurs ne peuvent pas trouver que l'état fondamental est le singulet à couches fermées. En effet, comme nous l'avons montré, l'état fondamental du composé $Ce(C_8H_8)_2$ est construit principalement sur cette configuration (voir tableau 7.5).

7.5.2 Le degré d'oxydation du Cérium

La configuration $f^0e_{2u}^4$ n'exclut pas le fait qu'il reste un électron f sur le Cérium. En effet, la charge de Mulliken sur le métal est proche de 1.0 et l'analyse de population montre que l'électron se place sur une orbitale f. Certes, l'analyse de population de Mulliken ne doit pas être prise au pied de la lettre. Cependant elle indique que l'occupation de l'orbitale f du Cérium n'est pas nulle. Ainsi, bien que la configuration majoritaire de la fonction d'onde soit décrite comme un Cérium chargé +4 entouré de deux ligands doublement anioniques, le degré d'oxydation du Cérium est +III. Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux de Edelstein et *al.*[80] qui trouvent un degré d'oxydation du Cérium de +III mais pas avec leur interprétation de l'expérience. En effet, ayant trouvé un degré d'oxydation de +III pour le cérium, ils en déduisent que la configuration principale de l'état fondamental doit être $f^1e_{2u}^3$. Nos résultats montrent que cette interprétation n'est pas fondée car la charge du métal ne permet pas de préjuger de la forme de la fonction d'onde. La théorie des orbitales moléculaires permet de concilier une configuration à couches fermées avec des électrons séparés spatialement.

Conclusion sur les applications

Grâce aux EGP, nous avons pu étudier de manière extensive de gros systèmes dont l'un contient de gros ligands. La réduction drastique de la taille des systèmes à étudier nous a permis de faire des calculs qui auraient été beaucoup plus longs voire impossibles pour certains. Ainsi, nous avons pu émettre des recommandations pour les calculs ou les expériences sur les composés à valence mixte, ou encore proposer une structure électronique sensée et compatible avec tous les travaux précédents pour une molécule complexe. L'utilisation de pseudopotentiels moléculaire nous a donc permis de mieux comprendre et analyser des systèmes complexes. De plus, le fait que la modélisation par ce type de pseudopotentiel donne des résultats raisonnables nous laisse à penser que les hypothèses que nous avons faites lors de l'extraction des potentiels sont valables. Personnellement, c'est ce dont je suis le plus satisfait, à savoir que le salut de la chimie théorique ne réside pas essentiellement dans le développement de l'informatique.

Conclusion

Dans la première partie de cette thèse, la présentation de plusieurs méthodes de la chimie quantique à partir de la mécanique quantique nous a permis de comprendre dans quel cadre d'approximations nous nous situons.

Le travail présenté dans la seconde partie de cette thèse permet de comprendre précisément ce que doit être un pseudopotentiel moléculaire. Le travail effectué sur les pseudopotentiels atomiques hybridés peut mener à augmenter la qualité des pseudopotentiels atomiques. Ceci serait très intéressant, notamment pour des systèmes contenant beaucoup d'atomes (phase solide, biologie, nanotubes,...) pour lesquels les méthodes de la chimie quantique sont très coûteuses. Des outils tels que les pseudopotentiels atomiques hybridés pourraient permettre de gagner en temps de calcul sur ces gros systèmes. Notamment en réduisant le nombre d'électrons et de fonctions de base mais surtout en diminuant le nombre d'itérations à faire lors de calculs de chimie théorique.

Le développement de pseudopotentiels moléculaires se situe aussi dans cette voie. Dans ce cas la réduction du système moléculaire est encore plus importante. Ceci entraîne alors des biais qu'il faut comprendre et corriger. Seul un grand nombre d'études sur ces objets permettra de mettre au point des pseudopotentiels moléculaires fiables. Celles-ci ont été nombreuses par le passé comme en atteste la référence [46] et les références ci-inclues et les développements de ce type existent encore aujourd'hui [50]. Cela est rassurant car la modélisation de systèmes de plus en plus gros ne peut pas se faire seulement grâce aux avancées technologiques.

La troisième et dernière partie de cette thèse a consisté à utiliser des pseudopotentiels moléculaires dans le cadre d'études de composés ayant des structures électroniques complexes. L'étude du composé à valence mixte $[\text{Fe}_2(\text{OH})_3(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ nous a permis de faire plusieurs recommandations aussi bien pour de futures études théoriques, que pour l'interprétation de travaux expérimentaux.

Les travaux sur le composé sandwich $\text{Ce}(\text{C}_8\text{H}_8)_2$ ont permis de mettre en évidence la nature complètement multiconfigurationnelle de la fonction d'onde de ce composé. De plus, cette étude montre clairement la difficulté à interpréter des calculs multiconfigurationnels. Le fait que les pseudopotentiels de groupe aient été capables de reproduire la structure électronique de ce composé a été une très agréable surprise étant donné les approximations faites en utilisant les pseudopotentiels de groupe et la nature non conventionnelle de la fonction d'onde du système.

Un grand nombre d'extensions à ce travail de thèse peuvent être faites. Le développement de pseudopotentiels pour des atomes hybridés me semble être une piste à explorer plus avant. Les applications pourraient être nombreuses, notamment dans le cadre de grosses molécules, par exemple organiques, d'objets résultant d'un arrangement d'un même type d'atome tels les fullérènes ou encore pour le raffinement des bains de charges souvent utilisés dans les études de fragments de solides. Le développement de nouvelles méthodes de détermination de pseudopotentiels moléculaires, ou l'amélioration de celles déjà existantes pourrait aussi s'appuyer sur les éléments contenus dans cette thèse. Dans l'approche utilisée à Toulouse, la plupart des projecteurs ne sont pas utilisés car le système a plus de degrés de libertés que d'information. Il serait plus judicieux d'utiliser ces degrés de libertés en totalité ou en partie de manière à raffiner les modèles. C'est ce qui est fait dans certaines approches [50], dans lesquelles le potentiel est défini complètement.

Les études sur des systèmes de plus en plus gros vont de pair avec les développements méthodologiques proposés ci-dessus. En effet, l'utilisation d'outils de plus en plus puissants

n'est pas suffisante pour permettre l'extension des systèmes à étudier à l'infini. Enfin il faut aussi se poser la question de savoir si le fait de compter sur l'augmentation de la puissance de calcul disponible est satisfaisant. Le but premier de la science est de comprendre le monde qui nous entoure. Le modéliser correctement revient à dire que nous en avons compris les phénomènes essentiels et extraits les paramètres pertinents. C'est ce en quoi, pour moi, la modélisation moléculaire ou autre, est un élément essentiel à notre compréhension du monde. Malgré le développement extraordinaire des moyens de calcul planétaire, il semble que notre bon vieux cerveau ait de beaux jours devant lui.

Annexe A

L'approximation de Born-Oppenheimer

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger ne peut être faite que pour de rares systèmes simples (tels les atomes hydrogénoïdes), c'est pourquoi, en général, on introduit plusieurs approximations pour pouvoir traiter les systèmes qui nous intéressent. L'opérateur hamiltonien est la somme de l'opérateur énergie cinétique \hat{T}_T et de l'opérateur énergie potentielle \hat{V}_T :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_T + \hat{V}_T. \quad (\text{A.1})$$

L'opérateur énergie cinétique, \hat{T}_T , s'écrit comme la somme d'opérateurs différentiels du second ordre, soit en coordonnées cartésiennes :

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^{n_N} \frac{1}{m_A} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_A^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_A^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_A^2} \right) \quad (\text{A.2})$$

$$= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_e} \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^{n_N} \frac{\nabla_A^2}{m_A} \quad (\text{A.3})$$

$$= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_e} \Delta_i - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^{n_N} \frac{\Delta_A}{m_A} \quad (\text{A.4})$$

où n_e et n_N sont respectivement le nombre d'électrons et de noyaux du système, m_A la masse de chaque noyau A . A ce point il nous faut résoudre l'équation de Schrödinger simultanément pour les électrons et les noyaux. Pour éviter cette résolution couplée, on

a recours à l'approximation de Born-Oppenheimer. Cette approximation est basée sur l'hypothèse que les fonctions d'ondes électroniques varient peu avec les coordonnées nucléaires [5]. En pratique, il s'agit de négliger les termes de couplage électrons-noyaux, $\langle \Psi_A | \hat{T}_N | \Psi_i \rangle$ et $\langle \Psi_A | \nabla_A | \Psi_i \rangle$ lors du calcul analytique des fonctions propres de l'hamiltonien exact. Alors, dans la résolution de l'équation de Schrödinger, les positions des noyaux ne sont plus des variables mais des paramètres : le mouvement des électrons se fait dans le champ créé par les noyaux. Ce champ est en général appelé la surface d'énergie potentielle que ressentent les électrons. On obtient deux équations séparées : une pour les électrons et une pour les noyaux. L'énergie potentielle de répulsion des noyaux est ajoutée à la fin du calcul lors d'un calcul à une géométrie fixée. Cette approximation est dite de Born-Oppenheimer, car elle a été proposée par M. Born et J. R. Oppenheimer dès 1927 [81].

Annexe B

Un peu d'algèbre

- $\hat{S}_A^z \hat{S}_B^z = \frac{1}{4}(n_{A\alpha} - n_{A\beta})(n_{B\alpha} - n_{B\beta})$

	$\hat{S}_A^z \hat{S}_B^z$	$\frac{1}{4}(n_{A\alpha} - n_{A\beta})(n_{B\alpha} - n_{B\beta})$
$\uparrow \quad \uparrow$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}(1 - 0)(1 - 0) = \frac{1}{4}$
$\uparrow \quad \downarrow$	$-\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}(1 - 0)(0 - 1) = -\frac{1}{4}$
$\downarrow \quad \downarrow$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}(0 - 1)(0 - 1) = \frac{1}{4}$
$\downarrow \quad \uparrow$	$-\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}(0 - 1)(1 - 0) = -\frac{1}{4}$

- $\hat{S}_A^z \hat{S}_B^z = \frac{1}{4}(n_{A\alpha} - n_{A\beta})(n_{B\alpha} - n_{B\beta}) \Leftrightarrow n_{A\alpha}n_{B\beta} + n_{A\beta}n_{B\alpha} = \frac{1}{2} - 2\hat{S}_A^z \hat{S}_B^z$

$$\hat{S}_A^z \hat{S}_B^z = \frac{1}{4}(n_{A\alpha} - n_{A\beta})(n_{B\alpha} - n_{B\beta}) \quad (\text{B.1})$$

$$\Leftrightarrow n_{A\alpha}n_{B\alpha} - n_{A\alpha}n_{B\beta} - n_{A\beta}n_{B\alpha} + n_{A\beta}n_{B\beta} = 4\hat{S}_A^z \hat{S}_B^z \quad (\text{B.2})$$

$$\Leftrightarrow n_{A\alpha}n_{B\beta} + n_{A\beta}n_{B\alpha} = n_{A\alpha}n_{B\alpha} + n_{A\beta}n_{B\beta} - 4\hat{S}_A^z \hat{S}_B^z \quad (\text{B.3})$$

De plus :

$$1 = 1 \times 1 = (n_{A\alpha} + n_{A\beta}) \times (n_{B\alpha} + n_{B\beta}) \quad (\text{B.4})$$

$$\Leftrightarrow 1 = n_{A\alpha}n_{B\alpha} + n_{A\alpha}n_{B\beta} + n_{A\beta}n_{B\alpha} + n_{A\beta}n_{B\beta} \quad (\text{B.5})$$

$$\Leftrightarrow n_{A\alpha}n_{B\alpha} + n_{A\beta}n_{B\beta} = 1 - (n_{A\alpha}n_{B\beta} + n_{A\beta}n_{B\alpha}) \quad (\text{B.6})$$

En introduisant l'équation B.6 dans l'équation B.3, on obtient le résultat souhaité :

$$n_{A\alpha}n_{B\beta} + n_{A\beta}n_{B\alpha} = (1 - (n_{A\alpha}n_{B\beta} + n_{A\beta}n_{B\alpha})) - 4\hat{S}_A^z \hat{S}_B^z \quad (\text{B.7})$$

$$n_{A\alpha}n_{B\beta} + n_{A\beta}n_{B\alpha} = \frac{1}{2} - 2\hat{S}_A^z \hat{S}_B^z \quad (\text{B.8})$$

- Introduction des opérateurs $\hat{\mathbf{S}}_A$ et $\hat{\mathbf{S}}_B$

	$a_{B\alpha}^\dagger a_{A\alpha} a_{A\beta}^\dagger a_{B\beta}$	$\hat{S}_A^- \hat{S}_B^+$	$a_{B\beta}^\dagger a_{A\beta} a_{A\alpha}^\dagger a_{B\alpha}$	$\hat{S}_A^+ \hat{S}_B^-$
$ A(\alpha)B(\alpha)\rangle$	0	0	0	0
$ A(\alpha)B(\beta)\rangle$	$ A(\beta)B(\alpha)\rangle$	$ A(\beta)B(\alpha)\rangle$	0	0
$ A(\beta)B(\beta)\rangle$	0	0	0	0
$ A(\beta)B(\alpha)\rangle$	0	0	$ A(\alpha)B(\beta)\rangle$	$ A(\alpha)B(\beta)\rangle$

Nous pouvons donc écrire :

$$n_{A\alpha}n_{B\beta} + n_{A\beta}n_{B\alpha} + a_{B\alpha}^\dagger a_{A\alpha} a_{A\beta}^\dagger a_{B\beta} + a_{B\beta}^\dagger a_{A\beta} a_{A\alpha}^\dagger a_{B\alpha} = \frac{1}{2} - 2\hat{S}_A^z \hat{S}_B^z + \hat{S}_A^- \hat{S}_B^+ + \hat{S}_A^+ \hat{S}_B^- \quad (\text{B.9})$$

De plus, nous savons que :

$$\hat{S}_A \hat{S}_B = \hat{S}_A^z \hat{S}_B^z + \frac{1}{2} \left(\hat{S}_A^+ \hat{S}_B^- + \hat{S}_A^- \hat{S}_B^+ \right) \quad (\text{B.10})$$

D'où :

$$\hat{S}_A^+ \hat{S}_B^- + \hat{S}_A^- \hat{S}_B^+ = 2\hat{S}_A \hat{S}_B - 2\hat{S}_A^z \hat{S}_B^z \quad (\text{B.11})$$

En introduisant ce résultat dans l'équation B.9, on obtient :

$$n_{A\alpha} n_{B\beta} + n_{A\beta} n_{B\alpha} + a_{B\alpha}^\dagger a_{A\alpha} a_{A\beta}^\dagger a_{B\beta} + a_{B\beta}^\dagger a_{A\beta} a_{A\alpha}^\dagger a_{B\alpha} = 2 \left(\frac{1}{4} - \hat{S}_A \hat{S}_B \right) \quad (\text{B.12})$$

Annexe C

Les notations des excitations

Exemple des excitations VJTU

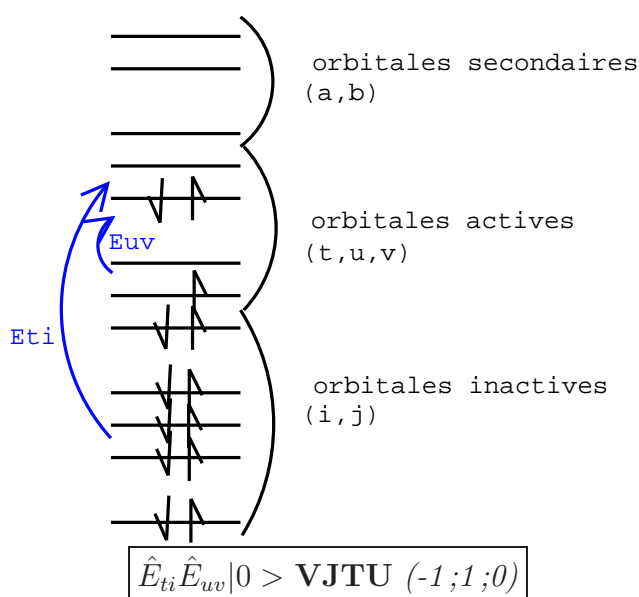


FIGURE C.1 – Les excitations VJTU

La notation VJTU vient du fait que les orbitales entre lesquelles se font les excitations sont notées i et j pour les inactives, t, u et v pour les actives et a et b pour les virtuelles. La notation $(-1;1;0)$ indique le bilan en nombre d'électron, pour les trois classes d'orbitales dans l'ordre : (inactives;actives;virtuelles). Dans le cas des excitations VJTU ce

bilan est de -1 pour les orbitales inactives, +1 pour les orbitales actives et nul pour les orbitales virtuelles.

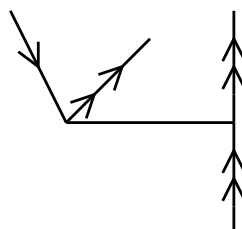


FIGURE C.2 – Le diagramme de fonction d'onde pour les excitations VJTU.

Les diagrammes de fonction d'onde utilisent la convention suivante : Une flèche vers le haut pour une orbitale virtuelle, une flèche vers le bas pour une orbitale occupée et une double flèche vers le haut pour une orbitale active. Dans le cas des excitations VJTU, il y a une excitation d'une inactive vers une active $(\hat{E}_{ti} |0\rangle)^1$ d'où les flèches à gauche du diagramme, et une excitation d'une active vers une autre active $\hat{E}_{uv} |0\rangle$ d'où les flèches à droite du diagramme. Le trait vertical indique l'interaction entre elles.

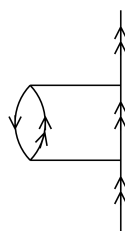


FIGURE C.3 – Un diagramme d'énergie pour les excitations VJTU.

Enfin, pour qu'un diagramme contribue à l'énergie, il faut qu'il soit "fermé", par un autre diagramme. Un diagramme est fermé si les flèches se rejoignent (gauche du diagramme d'énergie de la figure C.3) ou si les flèches qui sortent du diagramme représentent des orbitales actives (droite du diagramme d'énergie).

1. $|0\rangle$ est la fonction d'onde à l'ordre 0 c'est-à-dire la fonction d'onde CASSCF.

Annexe D

Le groupe de symétrie D_{3d}

D_{3d}	E	$2C_3$	$3(C_2)^3$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$	fonctions linéaires, rotations	fonctions qua- dratiques	fonctions cubiques
A_{1g}	+1	+1	+1	+1	+1	+1		$x^2 + y^2, z^2$	
A_{2g}	+1	+1	-1	+1	+1	-1	R_z		
E_g	+2	-1	0	2	-1	0	(R_x, R_y)	$(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$	
A_{1u}	+1	+1	+1	-1	-1	-1			$x(x^2 - 3y^2)$
A_{2u}	+1	+1	-1	-1	-1	+1	z		$y(3x^2 - y^2), z^3, z(x^2 + y^2)$
E_u	+2	-1	0	-2	+1	0	(x, y)		$(xz^2, yz^2)[xyz, z(x^2 - y^2)][x(x^2 + y^2), y(x^2 + y^2)]$

TABLE D.1 – Le tableau de symétrie du groupe D_{3d} [82].

Annexe E

Le groupe de symétrie D_{8h}

D_{8h}	E	$2C_8$	$2(C_8)^3$	$2C_4$	C_2 (z)	$4C_2'$	$4C_2''$	i	$2(S_8)^3$	$2S_8$	$2S_4$	σ_h	$4\sigma_v$	$4\sigma_d$	fonctions linéaires, rotations	fonctions quadra- tiques	fonctions cu- biques
A_{1g}	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1		$x^2 + y^2, z^2$	
A_{2g}	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	R_z		
B_{1g}	+1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	+1	+1	-1			
B_{2g}	+1	-1	-1	+1	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	+1			
E_{1g}	+1	$+\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	-2	0	0	+2	$+\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)	
E_{2g}	+1	0	0	-2	+2	0	0	+2	0	0	-2	+2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$	
E_{3g}	+1	$-\sqrt{2}$	$+\sqrt{2}$	0	-2	0	0	+2	$-\sqrt{2}$	$+\sqrt{2}$	0	-2	0	0			
A_{1u}	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1			
A_{2u}	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	z		$z^3, z(x^2 + y^2)$
B_{1u}	+1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	-1	+1			
B_{2u}	+1	-1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1			
E_{1u}	+1	$+\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	-2	0	0	-2	$-\sqrt{2}$	$+\sqrt{2}$	0	+2	0	0	(x, y)		$(xz^2, yz^2)[x(x^2 + y^2), y(x^2 + y^2)]$
E_{2u}	+1	0	0	-2	+2	0	0	-2	0	0	+2	-2	0	0			$[xyz, z(x^2 - y^2)]$
E_{3u}	+1	$-\sqrt{2}$	$+\sqrt{2}$	0	-2	0	0	-2	$+\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	+2	0	0			$[y(3x^2 - y^2), x(x^2 - 3y^2)]$

TABLE E.1 – Le tableau de symétrie du groupe D_{8h} [82].

Bibliographie

- [1] B. O. Roos. *Advances in Chemical Physics, vol 67 : Ab initio methods in quantum chemistry*. Wiley, Chichester (UK), 1987.
- [2] B. H. Bransden and C. J. Joachain. *Quantum Mechanics, 2nd ed.* Prentice Hall, 2000.
- [3] E. Schrödinger. *Ann. Phys.*, 79 :361, 1926.
- [4] E. Hückel. *Z. Physik*, 70 :204, 1931.
- [5] J.-L. Rivail. *Elément de chimie quantique à l'usage des chimistes*. InterEditions/Editions du C.N.R.S., juillet 1990.
- [6] R. Hoffman. *J. Chem. Phys.*, 39 :1397, 1963.
- [7] M. Wolfsberg and L. Helmholz. *J. Chem. Phys.*, 20 :837, 1952.
- [8] R. S. Mulliken. *J. Chem. Phys.*, 46 :497, 1949.
- [9] R. Hoffman. *J. Chem. Phys.*, 40 :2745, 1964.
- [10] R. Hoffman. *J. Chem. Phys.*, 40 :2474, 1964.
- [11] R. Hoffman. *J. Chem. Phys.*, 40 :2480, 1964.
- [12] J.C. Slater. *Phys. Rev.*, 34 :1293, 1929.
- [13] D.R. Hartree. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 24 :89, 1928.
- [14] V. Fock. *Z. Physik*, 61 :126, 1930.
- [15] C. C. J. Roothan. *Rev. Mod. Phys.*, 23 :69, 1951.

- [16] J. A. Pople and P. K. Nesbet. *J. Chem. Phys.*, 22 :571, 1954.
- [17] S. Salomonson, I. Lindgren, and A.-M. Mrtensson. *Physica Scripta*, 21 :351–356, 1980.
- [18] C. F. Bunge. A14 :1965, 1976.
- [19] I. Lindgren and J. Morrisson. *Atomic Many Body Theory*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1986.
- [20] K. Andersson, P.-A. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, and K. Wolinski. *J. Phys. Chem.*, 94 :5483–5488, 1990.
- [21] C. Møller and M. S. Plesset. *Phys. Rev.*, 46 :618, 1934.
- [22] Attila Szabo and Neil S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. Dover Publication, Inc., 1989.
- [23] Björn O. Roos and Eds Per-Olof Widmark, editors. *European Summerschool in Quantum Chemistry*, volume 2. Lund University, 1999.
- [24] R. Gdanitz and R. Alrichs. *Chem. Phys. Letters*, 143 :413, 1988.
- [25] N. Ben Amor. PhD thesis, 1997.
- [26] J. Čížek and J. Paldus. *Physica Scripta*, 21 :251, 1980.
- [27] J. Čížek. *Adv. Chem. Phys.*, 14, 1969.
- [28] Trygve Helgaker, Poul Jørgensen, and Jeppe Olsen. *Molecular Electronic-Structure Theory*. Wiley & Sons, LTD, 2000.
- [29] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev.*, 136 :B864, 1964.
- [30] W. Kohn and L. J. Sham. *Phys. Rev.*, 140 :A1133, 1965.
- [31] R. Stowasser and R. Hoffmann. *J. Am. Chem. Soc.*, 121 :3414–3420, 1999.
- [32] O. V. Gritsenko and J. Baerends E. *Theor. Chem. Acc.*, 96 :44–50, 1997.
- [33] M. Péliissier, N. Komihha, and J.-P. Daudey. *J. Comput. Chem.*, 9 :298, 1988.

- [34] L. Maron. PhD thesis, 1999.
- [35] A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, and H. Preuss. *Mol. Phys.*, 80 :1431, 1993.
- [36] P. Fuentealba, H. Stoll, L. v. Szentpaly, P. Schwerdtfeger, and H. Preuss. *J. Phys. B*, 16 :1323, 1983.
- [37] M. Kaupp, P. v. R. Schleyer, H. Stoll, and H. Preuss. *J. Chem. Phys.*, 94 :1360, 1991.
- [38] M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, and H. Preuss. *J. Chem. Phys.*, 86 :866, 1987.
- [39] U. Wedig, M. Dolg, H. Stoll, and H. Preuss. In A. Veillard, editor, *Quantum Chemistry : The Challenge of Transition Metals and Coordination Chemistry*, page 79. Reidel, Dordrecht, 1986.
- [40] L. v. Szentpaly, P. Fuentealba, H. Preuss, and H. Stoll. *Chem. Phys. Lett.*, 93 :555, 1982.
- [41] P. Durand and J.-C. Barthelat. *Theor. Chim. Acta*, 38 :283, 1975.
- [42] K. Andersson, M. Barysz, A. Bernhardsson, M. R .A. Blomberg, D. L. Cooper, T. Fleig, M. P. Fülscher, C. de Graaf, B. A. Hess, G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, P. Neogrády, J. Olsen, B. O. Roos, B. Schimmelpfennig, M. Schütz, L. Seijo, L. Serrano-Andrés, P. E. M. Siegbahn, J. Stålring, T. Thorsteinsson, V. Veryazov, and P.-O. Widmark. *molcas Version 5.*, 2000.
- [43] Jr. T.H. Dunning. *J. Chem. Phys.*, 90 :1007–0000, 1989.
- [44] G. Nicolas and Ph. Durand. A new general methodology for deriving effective hamiltonians for atoms and molecules. application to the transferability of atomic potentials in the hydrocarbon series. *Journal of chemical physics*, 72(1) :453–463, 1979.
- [45] Fabienne Alary, Romuald Poteau, Jean-Louis Heully, Jean-Claude Barthelat, and Jean-Pierre Daudey. A new method for modelling spectator chemical groups in ab initio calculations : effective group potentials. *Theoret. Chem. Accounts*, 104 :174–178, 2000.

- [46] Romuald Poteau, Ivan Ortega, Fabienne Alary, Alejandro Ramirez Solis, Jean-Claude Barthelat, and Jean-Pierre Daudey. Effective group potentials. 1. methods. *J. Phys. Chem. A.*, 105 :198–205, 2001.
- [47] Romuald Poteau, Fabienne Alary, Hassna Abou El Makarim, Jean-Louis Heully, Jean-Claude Barthelat, and Jean-Pierre Daudey. Effective group potentials. 2. extraction and transferability for chemical groups involved in covalent or donor-acceptor bonds. *J. Phys. Chem. A.*, 105 :206–214, 2001.
- [48] F. Bessac, F. Alary, Y. Carissan, J.-L. Heully, J.-P. Daudey, and R. Poteau. *J. Mol. Struc.*, 632 :43–59, 2003.
- [49] F. Bessac. Modèle de blyholder et pseudopotentiels de groupe. Rapport de D.E.A., Juin 2001.
- [50] I. V. Abarenkov and I. I. Tupistyn. *J. Chem. Phys.*, 115 :1650, 2001.
- [51] Y. Carissan, J.-L. Heully, F. Alary, and J.-P. Daudey. Calculation of the ground and excited states of a mixed valence compound $[fe_2(oh)_3(nh_3)_6]^{2+}$. a class ii or class iii compound? *Inorg. Chem.*, 43 :1411–1420, 2004.
- [52] Y. Carissan, J.-L. Heully, N. Guihéry, J.-P. Daudey, and F. Alary. to be published.
- [53] D. R. Gamelin, E. L. Bominaar, M. L. Kirk, K. Wieghardt, and E. I. Solomon. *J. Am. Chem. Soc.*, 118 :8085, 1996.
- [54] V. Barone, A. Bencini, I. Ciofini, C. A. Daul, and F. Totti. *J. Am. Chem. Soc.*, 120 :8357–8365, 1998.
- [55] J.-L. Heully, R. Poteau, S. Berasaluce, and F. Alary. *J. Chem. Phys.*, 116 :4829–4836, 2002.
- [56] M. B. Robin and Day P. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 10 :247–403, 1967.
- [57] Geneviève Blondin and Jean-Jacques Girerd. *J. Chem. Rev.*, 90 :1359, 1990.
- [58] O. Kahn. *Molecular Magnetism*. VCH Publishers : New York, 1993.

- [59] V. Papaefthymiou, J.-J. Girerd, I. Moura, J.J.G. Moura, and E. Münck. *J. Am. Chem. Soc.*, 109 :4703–4710, 1987.
- [60] P. W. Anderson and H. Hasegawa. *Phys. Rev.*, 100(2) :675–681, 1955.
- [61] I. Ciofini and C. A. Daul. *Coord. Chem. Rev.*, 238-239 :187–209, 2003.
- [62] L. Noodelman and J.G. Norman. *J. Chem. Phys.*, 70 :4903, 1979.
- [63] L. Noodelman. *J. Chem. Phys.*, 74 :5737, 1981.
- [64] J.G. Norman, P.B. Ryan, and L. Noodelman. *J. Am. Chem. Soc.*, 102 :4279, 1980.
- [65] R. Caballol, O. Castell, F. Illias, I. de P. R. Moreira, and J.-P. Malrieu. *J. Phys. Chem. A.*, 101 :7860–7866, 1997.
- [66] W.J. Stevens, H. Basch, and M.Krauss. *J. Chem. Phys.*, 81 :6026, 1984.
- [67] N. Suaud. PhD thesis, 2000.
- [68] C. Zener. *Phys. Rev.*, 82(3) :403–405, 1951.
- [69] Löwdin P.-O. *Phys. Rev.*, 97 :1474, 1955.
- [70] N. Guihery and J.-P. Malrieu. *J. Chem. Phys.*, 119 :8956–8965, 2003.
- [71] J.-P. Malrieu and J.-P. Daudey. *Strategies and Applications in Quantum Chemistry.*, 103, 1996.
- [72] M. Dolg, P. Fulde, W. Kuechle, C.-S. Neumann, and H. Stoll. *J. Chem. Phys.*, 94 :3011, 1991.
- [73] M. Dolg, P. Fulde, H. Stoll, H. Preuss, A. Chang, and R. M. Pitzer. *Chem. Phys.*, 195 :71–82, 1995.
- [74] W. Liu, M. Dolg, and P. Fulde. *J. Chem. Phys.*, 107 :3584, 1997.
- [75] National Institute of Standards and Technology. <http://www.nist.gov>.
- [76] E.F. Worden, R.W. Solarz, J.A. Paisner, and J.G. Conway. *J. Opt. Soc. Am.*, 68 :52–61, 1978.

- [77] S. Diaz-Megias and L. Seijo. *Chem. Phys. Letters*, 299 :613, 1999.
- [78] R. Ahlrichs, M. Bär, H. P. Baron, R. Bauerschmitt, S. Böcker, M. Ehrig, K. Eichkorn, S. Elliott, F. Furche, F. Haase, M. Häser, H. Horn, C. Huber, U. Huniar, M. Kattannek, C. Kölmel, M. Kollwitz, K. May, C. Ochsenfeld, H. Öhm, A. Schäfer, U. Schneider, O. Treutler, M. von Arnim, F. Weigend, P. Weis, and H. Weiss. *TURBOMOLE Version 5*, 2000.
- [79] L. Seijo, Z. Barandiaran, and E. Harguindey. *J. Phys. Chem.*, 114 :118, 2001.
- [80] N. M. Edelstein, P. G. Allen, J. J. Bucher, D. K. Shuh, and C. D. Sofield. *J. Am. Chem. Soc.*, 118 :13115–13116, 1996.
- [81] M. Born and J.R. Oppenheimer. *Ann. Physik*, 84 :457, 1927.
- [82] A. Gelessus. [http ://www-theory.mpip-mainz.mpg.de/ gelessus/achim.html](http://www-theory.mpip-mainz.mpg.de/gelessus/achim.html).

Index

- ACPF, 33
- approximation hydrogénoïde, 27
- Born-Oppenheimer, 181
- CASPT2, 30
- CASSCF, 28
- Complete Active Space SCF, *voir* CASSCF
- composés sandwichs, 157
- composés à valence mixte, 118
- corrélacion angulaire, 30
- corrélacion dynamique, 30
- corrélacion radiale, 30
- Coupled Cluster, 34
- D_{3d} , 189
- D_{8h} , 192
- DFT, 35
- energy-consistent, 46
- FCI, *voir* full-CI
- fonction d'onde, 11
- forme exponentielle, 35
- forme locale, 45
- forme non-locale, 45
- forme semi-locale, 45
- full-CI, 27
- hamiltonien de double échange, 131
- Hartree-Fock, 21
- Hückel, 18
- interactions de configurations, 26
- L'équation de Schrödinger, 14
- La corrélation, 25
- la théorie des perturbations, 30
- Le principe variationnel, 16
- MP2, 30
- MRCI, 33
- méthode de Hückel, 20
- méthode de Hückel étendue, 20
- Möller Plesset, *voir* MP2
- phénomène d'échange, *voir* échange
- phénomène de double échange, *voir* double échange
- pseudopotentiel atomique, 43

INDEX

Robin et Day, 118

shape-consistent, 47

surface d'énergie potentielle, 182

transfert électronique, 126