

Université de Montréal

Étude par les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité de la
formation du benzène à partir de l'acétylène sur des agrégats de fer,
 $\text{Fe}_n/\text{Fe}_n^+$ ($n=1-4$)

par
Steeve Chrétien
Département de chimie
Faculté des arts et des sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de
Philosophiæ Doctor (Ph.D.)
en chimie

Février, 2002



©Steeve Chrétien, 2002

QD

3

U54

2002

v. 016



Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Cette thèse intitulée:

Étude par les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité de la
formation du benzène à partir de l'acétylène sur des agrégats de fer,
 $\text{Fe}_n/\text{Fe}_n^+$ ($n=1-4$)

présentée par:

Steeve Chrétien

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes:

Gilles Durocher,	président-rapporteur
Dennis R. Salahub,	directeur de recherche
Matthias Ernzerhof,	membre du jury
Shiv. N. Khanna,	examineur externe
Alain Vincent,	représentant du doyen de la FES

Thèse acceptée le: 28 Février 2002

SOMMAIRE

Les expérimentateurs ont de plus en plus recours aux simulations numériques pour analyser leurs résultats. La théorie de la fonctionnelle de la densité est l'une des méthodes qui a grandement contribué à cette popularité parce qu'elle allie précision et rapidité. Nous avons entrepris une étude sur une réaction catalytique qui se produit dans la phase gazeuse afin de connaître les limites que peuvent atteindre quelques fonctionnelles approximatives actuelles dans la description d'une réaction organométallique impliquant un agrégat composé d'éléments de transition. Plus précisément, nous avons étudié la formation du benzène à partir de l'acétylène sur des agrégats de fer, Fe_n/Fe_n^+ ($n=1-4$).

Dans les premiers chapitre de la thèse, nous nous attardons à la présentation de la théorie de la fonctionnelle de la densité, du formalisme de Kohn et Sham, des sources d'erreurs présentes dans nos calculs, ainsi qu'à la méthodologie employée pour caractériser chacune des étapes de la réaction. Par la suite, nous appliquons cette méthodologie aux ligands organiques qui sont impliqués dans la réaction ainsi qu'aux agrégats de fer, Fe_n/Fe_n^+ ($n=1-4$), afin de la valider et d'obtenir des marges d'erreur sur les quantités que nous calculons. Une nouvelle approche est proposée qui permet d'étudier systématiquement les agrégats métalliques. Cette méthode nous a permis de localiser un nouvel état fondamental pour certains agrégats. Nos résultats démontrent à quel point il est difficile d'étudier ces agrégats et que les détails techniques doivent être choisis avec soin.

Les chapitres suivants servent à présenter les résultats importants pour chacune des étapes de la réaction. Dans ces chapitres, on constate qu'il y a beaucoup d'isomères de basse énergie localisés dans une fenêtre d'environ 50 kJ/mol par rapport à la structure de plus basse énergie d'un complexe donné et ce, pour chacune des étapes de la réaction. Selon notre marge d'erreur énergétique, toutes ces structures sont candidates pour l'état fondamental. Cette observation rend impossible l'attribution définitive de

l'état fondamental de chacun des complexes présentés dans cette thèse. De plus, il est démontré qu'il faut considérer un nombre important de structures initiales lors de l'optimisation de la géométrie. Une méthode est proposée pour réduire le nombre de structures initiales à optimiser. Elle peut seulement être appliquée lorsque la répulsion entre les ligands n'est pas un facteur clé dans la détermination du minimum global. Les différences géométriques entre nos résultats et ceux de la littérature sont attribuées aux bases orbitales employées. L'emploi d'une base optimisée pour les calculs *ab initio* lors d'un calcul de la théorie de la fonctionnelle de la densité conduit à des distances plus grandes que lorsqu'une base optimisée pour les calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité est utilisée.

Dans le dernier chapitre nous présentons les profils de la réaction de la formation du benzène sur les agrégats de fer, Fe_n^+ ($n=1-4$), et sur un atome de fer. Ces graphiques nous permettent de constater qu'il est thermodynamiquement possible d'observer la formation du benzène à partir de l'acétylène sur les molécules Fe_2^+ et Fe_3^+ ainsi que sur un atome de fer même si cette réaction a été étudiée seulement sur un cation de fer, à partir de l'acétylène, et sur l'agrégat Fe_4^+ , à partir de l'éthylène. Nous croyons que la formation du benzène à partir de l'éthylène n'a pas été observée pour les molécules Fe_2^+ et Fe_3^+ parce que la déshydrogénation de l'éthylène y est plus difficile que sur l'agrégat Fe_4^+ . Finalement, nous expliquons pourquoi la cyclodimérisation des molécules d'acétylène ne semble pas être importante expérimentalement en invoquant le principe de conservation du spin dans les réactions organométalliques qui se produisent dans la phase gazeuse.

Mots clés Théorie de la fonctionnelle de la densité, chimie quantique, agrégat métallique, catalyse, mécanisme réactionnel, agrégat de fer, adsorption, acétylène, benzène, fer, cyclobutadiène

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE	i
TABLE DES MATIÈRES	iii
LISTE DES TABLEAUX	vi
LISTE DES FIGURES	xii
ABRÉVIATIONS	xvi
REMERCIEMENTS	xix
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1: Théorie de la fonctionnelle de la densité	9
1.1 Chimie quantique traditionnelle	10
1.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	12
1.3 Recherche contrainte de Levy	14
1.4 Équations de Kohn-Sham	15
1.5 Matrices de la densité et fonctions de corrélation de paire	17
1.6 Méthode du chemin adiabatique	18
1.7 Comparaisons et contrastes entre les méthodes KS-TFD et HF-IC . . .	21

1.8	Construction d'une nouvelle fonctionnelle	26
1.9	Fonctionnelles d'échange et de corrélation approximatives	28
1.9.1	Approximation de la densité locale	28
1.9.2	Approximation de l'expansion du gradient	30
1.9.3	Approximation du gradient généralisé	31
1.9.4	Approximation du gradient meta-généralisé	32
1.9.5	Fonctionnelles hybrides	33
1.9.6	Méthode du potentiel effectif optimisé	34
1.10	La fonctionnelle de corrélation LAP	35
1.11	Résolution des équations de Kohn-Sham	37
1.11.1	Les orbitales de Kohn-Sham	37
1.11.2	Le potentiel de Coulomb	41
1.11.3	Le potentiel d'échange-corrélation	42
1.11.4	Les grilles moléculaires	43
1.11.5	Le potentiel de coeur	44
1.11.6	Autres choix et sources d'erreurs	45
CHAPITRE 2: Méthodologie et détails des calculs		47
CHAPITRE 3: Hydrocarbures en phase gazeuse		59
3.1	Acétylène et vinylidène	61
3.2	Cyclobutadiène et 1,3-butadiène-1,4-diyl	65

3.3 Benzène et 1,3,5-hexatriène-1,6-diyl	69
CHAPITRE 4: Agrégats de fer, Fe_n et Fe_n^+ (n=2-4)	72
4.1 Fe_2 et Fe_2^+	77
4.2 Fe_3 et Fe_3^+	78
4.3 Fe_4 et Fe_4^+	85
CHAPITRE 5: Adsorption d'une unité acétylénique	91
CHAPITRE 6: Adsorption de deux acétylènes	105
CHAPITRE 7: Adsorption d'une unité C_4H_4	111
CHAPITRE 8: Adsorption de trois acétylènes	121
CHAPITRE 9: Adsorption d'un acétylène et d'une unité C_4H_4	129
CHAPITRE 10: Adsorption d'une unité benzénique	136
CHAPITRE 11: Formation du benzène sur un agrégat de fer	149
11.1 Formation du benzène sur un cation de fer, Fe^+	156
11.2 Formation du benzène sur un agrégat de fer, Fe_n^+ (n=2-4)	164
11.3 Formation du benzène sur un atome de fer, Fe	166
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	170
BIBLIOGRAPHIE	176

LISTE DES TABLEAUX

0-2	Nombre de structures initiales utilisées pour l'étude de chacune des étapes de la réaction de la formation du benzène sur les agrégats de fer, $\text{Fe}_n/\text{Fe}_n^+$ (n=1-4)	7
1-1	Propriétés électroniques et nucléaires disponibles dans divers programmes employant la théorie de la fonctionnelle de la densité ainsi que quelques références importantes	10
1-2	Comparaisons entre KS-TFD et HF-IC	22
1-3	Comparaisons entre les énergies d'échange exactes pour les méthodes HF et KS-TFD (valeurs tirées de la Réf. [1]) avec celles obtenues à partir de fonctionnelles approximatives pour l'énergie d'échange (valeurs tirées de la Réf. [2]) (en Hartrees). Les erreurs relatives à E_x^{KS-TFD} sont données entre parenthèses (en %)	23
1-4	Comparaisons des énergies de corrélation exactes (valeurs tirées de la Réf. [3]) et de la contribution de l'énergie cinétique à l'énergie de corrélation (valeurs tirées de la Réf. [4]) pour les méthodes KS-TFD et HF-IC (Les énergies sont en Hartrees)	25
1-5	Sources d'erreurs dans un calcul KS-TFD	39
2-1	Comparaison des grilles utilisées pendant le calcul SCF (lissage du potentiel d'échange-corrélation) et lors de l'intégration numérique (itération supplémentaire après convergence du calcul SCF)	49

2-2	Comparaison des énergies relatives (en kJ/mol), géométries à l'équilibre (en Å) et nombres d'onde (en cm^{-1}) pour la molécule Fe_2 obtenus avec différents choix de fonctionnelles, bases orbitales et grilles	56
2-3	Énergies d'excitation atomique (en kJ/mol) pour l'atome de fer et son cation (^a valeurs tirées de la Ref. [5], ^b les valeurs entre parenthèses correspondent à l'erreur faite relativement à l'expérience)	57
3-1	Comparaison des géométries (distances en Å et angles en degrés) de l'acétylène, du vinylidène et de l'état de transition joignant ces deux structures optimisées avec différentes combinaisons de fonctionnelles ainsi que les énergies relatives correspondantes (en kJ/mol) (^a valeurs tirées de la Réf. [6], ^b valeurs tirées de la Réf. [7], ^c valeur tirée de la Réf. [8])	62
3-2	Comparaison des fréquences harmoniques (en cm^{-1}) de l'acétylène, du vinylidène et de l'état de transition joignant ces deux structures calculées avec différentes combinaisons de fonctionnelles (^a valeurs tirées de la Ref. [6], ^b fréquences harmoniques tirées de la Ref. [9], ^c fréquences anharmoniques tirées de la Ref. [10], ^d fréquences anharmoniques tirées de la Ref. [11], ^e fréquences anharmoniques tirées de la Ref. [12], ^f fréquences anharmoniques tirées de la Ref. [13], ^g valeur estimée)	63
3-3	Comparaison des géométries (distances en Å et angles en degrés) pour l'état singulet du cyclobutadiène et l'état triplet du 1,3-butadiène-1,4-diyl optimisées avec différentes combinaisons de fonctionnelles (^a valeurs tirées de la Réf. [14])	66
3-4	Comparaison des fréquences anharmoniques (en cm^{-1}) expérimentales du cyclobutadiène avec les fréquences harmoniques calculées avec différentes combinaisons de fonctionnelles (^a fréquences tirées de la Réf. [14], ^b fréquences tirées de la Réf. [15])	67

3-5	Comparaison des fréquences (en cm^{-1}) expérimentales anharmoniques et harmoniques du benzène avec celles calculées avec différentes combinaisons de fonctionnelles (^a fréquences tirées de la Ref. [16])	70
3-6	Comparaison des géométries (distances en Å et angles en degré) optimisées avec différentes combinaisons de fonctionnelles pour l'état triplet du 1,3,5-hexatriène-1,6-diyl ainsi que les énergies relatives calculées par rapport au benzène	71
4-1	Description des géométries initiales utilisées dans la méthode B ainsi que le nombre total de calculs effectués pour chacune des structures de départ	74
4-2	Énergies relatives (en kJ/mol), géométries (distances en Å) et fréquences vibrationnelles (en cm^{-1}) des isomères de basse énergie de la molécule Fe_2^+ obtenues avec les fonctionnelles PP86 (^a attribution dans le groupe D_{2h})	78
4-3	Énergies relatives (en kJ/mol) et géométries (distances en Å et angles en degrés) des isomères de basse énergie de la molécule Fe_3 calculées avec les fonctionnelles PP86 (^a géométrie initiale définie dans le Tableau 4-1, ^b $d(\text{Fe}_1\text{Fe}_2)$, ^c $d(\text{Fe}_1\text{Fe}_3)$, ^d $\theta(\text{Fe}_1\text{Fe}_2\text{Fe}_3)$, ^e $d(\text{Fe}_2\text{Fe}_3)=2,127$ Å, ^f mode d'étirement antisymétrique (b_2), ^g mode d'étirement symétrique (a_1)) .	79
4-4	Énergies relatives (en kJ/mol) pour les isomères de basse énergie de la molécule Fe_3 calculées avec différentes fonctionnelles	81
4-5	Énergies relatives (en kJ/mol), géométries (distances en Å et angles en degrés) et fréquences (en cm^{-1}) des isomères de basse énergie de la molécule Fe_3^+ obtenues avec les fonctionnelles PP86 (^a géométrie initiale définie dans le Tableau 4-1, ^b $d(\text{Fe}_1\text{Fe}_2)$, ^c $d(\text{Fe}_1\text{Fe}_3)$, ^d $\theta(\text{Fe}_1\text{Fe}_2\text{Fe}_3)$) . . .	84

- 4-6 Géométries (distances en Å et angles en degrés) et énergies relatives (en kJ/mol) pour les isomères de basse énergie de la molécule Fe_4 obtenues avec les fonctionnelles PP86 (^agéométrie initiale définie dans le Tableau 4-1, ^b $d(\text{Fe}_1\text{Fe}_2)$, ^c $d(\text{Fe}_1\text{Fe}_3)$, ^d $d(\text{Fe}_3\text{Fe}_4)$, ^e $\theta(\text{Fe}_3\text{Fe}_1\text{Fe}_4)$, ^f $\theta(\text{Fe}_1\text{Fe}_3\text{Fe}_2)$, ^g $\theta(\text{Fe}_3\text{Fe}_1\text{Fe}_2\text{Fe}_4)$) 87
- 4-7 Énergies relatives (en kJ/mol) et géométries (distances en Å et angles en degrés) pour les isomères de basse énergie de la molécule Fe_4^+ obtenues avec les fonctionnelles PP86 (^agéométrie initiale définie dans le Tableau 4-1, ^b $d(\text{Fe}_1\text{Fe}_2)$, ^c $d(\text{Fe}_1\text{Fe}_3)$, ^d $d(\text{Fe}_3\text{Fe}_4)$, ^e $\theta(\text{Fe}_3\text{Fe}_1\text{Fe}_4)$, ^f $\theta(\text{Fe}_1\text{Fe}_3\text{Fe}_2)$, ^g $\theta(\text{Fe}_3\text{Fe}_1\text{Fe}_2\text{Fe}_4)$) 88
- 4-8 Potentiels d'ionisation et énergies de dissociation d'un atome de fer (en kJ/mol) pour les agrégats de fer, $\text{Fe}_n/\text{Fe}_n^+$ ($n=1-4$) (^avaleurs tirées de la Réf. [5], ^bvaleurs tirées de la Réf. [17], ^cvaleurs tirées de la Réf. [18], ^dles fréquences utilisées pour le calcul de l'ÉPZ sont celles de l'état $^{15}\text{A}_2$, ^ecette valeur n'est pas corrigée pour le BSSE) 89
- 5-1 Énergies relatives (en kJ/mol) des structures de basse énergie pour l'adsorption d'une unité acétylénique sur un atome ou un cation de fer 94
- 5-2 Énergies d'isomérisation et d'activation (en kJ/mol) pour la transformation de l'acétylène en vinylidène sur un agrégat de fer, $\text{Fe}_n/\text{Fe}_n^+$ ($n=1-4$) (^anombre d'électrons non appariés sur le complexe $\text{Fe}_n(\text{C}_2\text{H}_2)^{q+}$, ^bnombre d'électrons non appariés sur le complexe $\text{Fe}_n(\text{CCH}_2)^{q+}$) 100
- 5-3 Énergies de dissociation (en kJ/mol) et potentiels d'ionisation (en kJ/mol) pour l'adsorption d'un acétylène ou du vinylidène sur un agrégat de fer, $\text{Fe}_n/\text{Fe}_n^+$ ($n=1-4$) (^anombre d'électrons non appariés sur le complexe $\text{Fe}_n(\text{C}_2\text{H}_2)^{q+}$, ^bnombre d'électrons non appariés sur le complexe $\text{Fe}_n(\text{CCH}_2)^{q+}$) 101

5-4	Énergies relatives (en kJ/mol) et structures optimisées (distances en Å et angles en degrés) pour le complexe $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)^+$ (^a méthodes définies au Chapitre 4, ^b distance entre l'atome de fer et le milieu de la liaison C-C, ^c valeurs tirées de la Ref. [19])	103
6-1	Énergie de dissociation (en kJ/mol) d'un acétylène dans les complexes $\text{Fe}_n(\text{C}_2\text{H}_2)_2^+$ (n=1-4)	109
7-1	Énergies relatives (en kJ/mol) des structures de basse énergie pour l'adsorption du cyclobutadiène ou du 1,3-butadiène-1,4-diyl sur un atome ou un cation de fer	113
7-2	Énergies de dissociation (en kJ/mol) et potentiels d'ionisation (en kJ/mol) correspondant à l'adsorption du cyclobutadiène et de la molécule 1,3-butadiène-1,4-diyl sur des agrégats de fer, $\text{Fe}_n/\text{Fe}_n^+$ (n=1-4) (^a nombre d'électrons non appariés sur le complexe $\text{Fe}_n(c\text{-C}_4\text{H}_4)^{q+}$, ^b nombre d'électrons non appariés sur le complexe $\text{Fe}_n(n\text{-C}_4\text{H}_4)^{q+}$)	119
8-1	Énergies de dissociation (en kJ/mol) d'un acétylène dans les complexes $\text{Fe}_n(\text{C}_2\text{H}_2)_3^+$ (n=1-4)	127
9-1	Énergies de dissociation (en kJ/mol) de l'acétylène et de la molécule 1,3-butadiène-1,4-diyl dans les complexes $\text{Fe}_n(n\text{-C}_4\text{H}_4)(\text{C}_2\text{H}_2)^+$ (n=1-4)	135
10-1	Énergies relatives (en kJ/mol) des structures de basse énergie pour l'adsorption du benzène et de la molécule 1,3,5-hexatriène-1,6-diyl sur un atome et un cation de fer	139
10-2	Énergies relatives (en kJ/mol) et structures optimisées (distances en Å et angles en degrés) pour le complexe $\text{Fe}(c\text{-C}_6\text{H}_6)^+$ (^a méthodes définies au Chapitre 4, ^b distance entre un atome de carbone du premier type et un du deuxième, ^c distance entre deux atomes de carbone du deuxième type, ^d distance entre l'atome de fer et le centre de masse des quatre atomes de carbone du deuxième type, ^e valeurs tirées de la Ref. [19])	145

10-3	Énergies de dissociation (en kJ/mol) et potentiels d'ionisation (en kJ/mol) pour l'adsorption du benzène et de la molécule 1,3,5-hexatriène-1,6-diyl sur un agrégat de fer, Fe_n/Fe_n^+ ($n=1-4$) (^a nombre d'électrons non appariés sur le complexe $Fe_n(c-C_6H_6)^{q+}$, ^b nombre d'électrons non appariés sur le complexe $Fe_n(n-C_6H_6)^{q+}$)	147
11-1	Énergies relatives (en kJ/mol) pour la cyclodimérisation de deux acétylènes sur un cation de fer calculées avec plusieurs fonctionnelles (^b énergies relatives sans correction pour l'ÉPZ, ^b énergie calculée à la structure optimisée avec les fonctionnelles BP86 et le logiciel GAUSSIAN94, ^c énergies obtenues avec le logiciel GAUSSIAN94)	159
11-2	Géométries (distances en Å et angles en degrés) des complexes $Fe(n-C_4H_4)^+$ et $Fe(c-C_4H_4)^+$ optimisées avec plusieurs fonctionnelles ($N_s=1$)	160
11-3	Fréquences (en cm^{-1}) et géométries (distances en Å et angles en degrés) du deuxième état de transition (TS2) optimisées avec plusieurs fonctionnelles et un nombre d'électron non apparié de un (^a géométrie obtenue avec le logiciel GAUSSIAN94)	161

LISTE DES FIGURES

0-2	Schéma du mécanisme étudié pour la formation du benzène à partir de l'acétylène sur un agrégat de fer, $\text{Fe}_n/\text{Fe}_n^+$ ($n=1-4$)	5
1-1	Représentation schématique des choix possibles lors d'un calcul KS-DFT et quelques références importantes	38
3-1	Représentation schématique du mécanisme étudié pour la formation du benzène à partir de l'acétylène dans la phase gazeuse	60
3-2	Définition des étiquettes atomiques utilisées dans ce chapitre	64
4-1	Structures initiales utilisées pour l'étude des agrégats de fer, $\text{Fe}_n/\text{Fe}_n^+$ ($n=2-4$), avec la méthode B ainsi que leur orientation	75
5-1	Structures initiales utilisées pour l'optimisation de la géométrie lors de l'étude de l'adsorption d'un acétylène ou du vinylidène sur un agrégat de fer, $\text{Fe}_n/\text{Fe}_n^+$ ($n=1-4$)	92
5-2	Isomères de basse énergie correspondant à l'adsorption d'une unité acétylénique sur les molécules Fe_2 et Fe_2^+	95
5-3	Isomères de basse énergie correspondant à l'adsorption d'une unité acétylénique sur les molécules Fe_3 et Fe_3^+	96
5-4	Isomères de basse énergie correspondant à l'adsorption d'une unité acétylénique sur les molécules Fe_4 et Fe_4^+	97

6-1	Isomères de basse énergie correspondant à l'adsorption de deux acétylènes sur un agrégat de fer, Fe_n^+ ($n=1-3$)	106
6-2	Isomères de basse énergie correspondant à l'adsorption de deux acétylènes sur la molécule Fe_4^+	107
7-1	Structures initiales pour l'optimisation de géométrie lors de l'étude de l'adsorption d'une unité C_4H_4 sur un agrégat de fer, $\text{Fe}_n / \text{Fe}_n^+$ ($n=1-4$)	112
7-2	Isomères de basse énergie correspondant à l'adsorption du cyclobutadiène et du 1,3-butadiène-1,4-diyl sur les molécules Fe_2 et Fe_2^+	114
7-3	Isomères de basse énergie correspondant à l'adsorption du cyclobutadiène et du 1,3-butadiène-1,4-diyl sur les molécules Fe_3 et Fe_3^+	115
7-4	Isomères de basse énergie correspondant à l'adsorption du cyclobutadiène et du 1,3-butadiène-1,4-diyl sur les molécules Fe_4 et Fe_4^+	116
8-1	Isomères de basse énergie correspondant à l'adsorption de trois acétylènes sur un cation de fer, Fe^+ , et sur la molécule Fe_2^+	123
8-2	Isomères de basse énergie correspondant à l'adsorption de trois acétylènes sur la molécule Fe_3^+	124
8-3	Isomères de basse énergie correspondant à l'adsorption de trois acétylènes sur la molécule Fe_4^+	125
9-1	Isomères de basse énergie correspondant à l'adsorption d'un acétylène et du cyclobutadiène sur un cation de fer et à l'adsorption d'un acétylène et du 1,3-butadiène-1,4-diyl sur un cation de fer et sur la molécule Fe_2^+	131
9-2	Isomères de basse énergie correspondant à l'adsorption d'un acétylène et du 1,3-butadiène-1,4-diyl sur la molécule Fe_3^+	132
9-3	Isomères de basse énergie correspondant à l'adsorption d'un acétylène et du 1,3-butadiène-1,4-diyl sur la molécule Fe_4^+	133

10-1 Structures initiales utilisées pour l'optimisation de la géométrie lors de l'étude de l'adsorption du benzène et de la molécule 1,3,5-hexatriène-1,6-diyl sur les agrégats de fer, Fe_n/Fe_n^+ ($n=1-3$)	137
10-2 Structures initiales utilisées pour l'optimisation de la géométrie lors de l'étude de l'adsorption du benzène et de la molécule 1,3,5-hexatriène-1,6-diyl sur les agrégats de fer Fe_4 et Fe_4^+	138
10-3 Isomères de basse énergie correspondant à l'adsorption d'une unité benzénique sur les molécules Fe_2 et Fe_2^+	140
10-4 Isomères de basse énergie correspondant à l'adsorption d'une unité benzénique sur les molécules Fe_3 et Fe_3^+	141
10-5 Isomères de basse énergie correspondant à l'adsorption d'une unité benzénique sur les molécules Fe_4 et Fe_4^+	142
11-1 Profil de la réaction de la formation du benzène à partir de l'acétylène sur un cation de fer, Fe^+	151
11-2 Profil de la réaction de la formation du benzène à partir de l'acétylène sur la molécule Fe_2^+	152
11-3 Profil de la réaction de la formation du benzène à partir de l'acétylène sur la molécule Fe_3^+	153
11-4 Profil de la réaction de la formation du benzène à partir de l'acétylène sur la molécule Fe_4^+	154
11-5 Profil de la réaction de la formation du benzène à partir de l'acétylène sur un atome de fer, Fe	155
11-6 Énergies relatives (en kJ/mol) pour la cyclodimérisation des deux acétylènes dans le complexe $Fe(C_2H_2)_2^+$	157
11-7 Énergies relatives (en kJ/mol) pour la cyclotrimérisation des unités acétyléniques dans le complexe $Fe(C_2H_2)_3^+$	163

11-8 Énergies relatives (en kJ/mol) pour la cyclodimérisation des fragments acétyléniques dans le complexe $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)_2$	167
11-9 Énergies relatives (en kJ/mol) pour la cyclotrimérisation des fragments acétyléniques dans le complexe $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)_3$	169

ABRÉVIATIONS

ADL *Approximation de la Densité Locale*

ADLS *Approximation de la Densité Locale de Spin*

AEG *Approximation de l'Expansion du Gradient*

AGG *Approximation du Gradient Généralisé*

AGmeta-G *Approximation du Gradient meta-Généralisé*

B3LYP *Combinaison des fonctionnelles Becke 1988 pour l'échange et LYP pour la corrélation avec 3 paramètres*

B88 *Fonctionnelle d'échange de Becke 1988*

B88P86 *Combinaison des fonctionnelles Becke 1988 pour l'échange et P86 pour la corrélation*

BLAP3 *Combinaison des fonctionnelles B88 pour l'échange et LAP3 pour la corrélation*

BSSE *Erreur de la superposition des bases orbitales*

CLOA *Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques*

CLOA-FTG-KS-TFD *Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques de Fonctions de Type Gaussien-Kohn-Sham-Théorie de la Fonctionnelle de la Densité*

DIC *Dissociation Induite par Collisions*

ÉPZ *Énergie du Point Zéro*

F *Grille angulaire Fine*

HF *Hartree-Fock*

HF-IC *Hartree-Fock-Interaction de Configurations*

HK *Hohenberg-Kohn*

HOMO *Orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie*

KS *Kohn-Sham*

KS-TFD *Kohn-Sham-Théorie de la Fonctionnelle de la Densité*

LF-TFD *Liaison forte-Théorie de la Fonctionnelle de la Densité*

LUMO *Orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie*

LYP *Fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Parr*

MCA *Méthode du Chemin Adiabatique*

P86 *Fonctionnelle de corrélation de Perdew 1986*

PI *Potentiel d'Ionisation*

POE *Potentiel Effectif Optimisé*

PLAP3 *Combinaison des fonctionnelles PW86 pour l'échange et LAP3 pour la corrélation*

PP86 *Combinaison des fonctionnelles PW86 pour l'échange et P86 pour la corrélation*

PW86 *Fonctionnelle d'échange de Perdew et Wang 1986*

PW91 *Fonctionnelle d'échange de Perdew et Wang 1991*

SCF *Self-Consistent field*

TF *Thomas-Fermi*

TFD *Théorie de la Fonctionnelle de la Densité*

VWN *Fonctionnelle de corrélation de Vosko, Wilk et Nusair*

XF *Grille angulaire Extra-Fine*

Je dédie cette thèse à ma famille et à ma conjointe Isabelle

REMERCIEMENTS

Je voudrais d'abord remercier mon directeur de recherche, Professeur Dennis R. Salahub pour les six merveilleuses années passées dans son laboratoire durant mes études graduées. Il m'a donné la chance de rencontrer plusieurs excellents chercheurs, voyager un peu partout dans le monde et présenter ma recherche sous forme d'affiche ou de présentation orale à plusieurs reprises. Je le remercie également d'avoir partagé avec moi une partie de ses connaissances et de son temps. Sa porte m'a toujours été grande ouverte en cas de besoin. Je lui suis reconnaissant pour toute la confiance qu'il m'a manifestée au cours de ces années et pour m'avoir laissé beaucoup de liberté dans la gestion de mon projet de recherche.

Ensuite, je voudrais remercier Isabelle qui partage ma vie depuis le début de mes études graduées. Je lui serai infiniment reconnaissant pour tout ce qu'elle a fait pour moi durant ces années. Son amour inconditionnel, ses encouragements quotidiens et son dévouement sans fin ont joué un rôle important lors de la rédaction de cette thèse. Par la suite, je voudrais remercier ma famille pour le support et l'amour qu'elle me manifeste sans cesse. Je ne remercierai jamais assez mes parents qui n'ont jamais hésité à mettre la famille devant tout. Ils sont pour moi une inspiration et un modèle à suivre.

Pendant ces années, j'ai eu la chance de côtoyer trois personnes extraordinaires, le Professeur Tucker Carrington, Jr., Benoit Crompt et Michelle Piché (notre maman à tous). Ils m'ont beaucoup aidé sans rien attendre en retour. Je les remercie pour tout. Je remercie Mark E. Casida, Hélió A. Duarte, Thomas Heine et Pierre-Nicholas Roy pour les nombreuses discussions scientifiques qui se sont déroulées à l'heure du dîner ou au Café-In pendant les pauses-café. Je remercie le Professeur Sándor Fliszár pour les nombreux échanges scientifiques que nous avons eus et pour les nombreux moments de détente qu'il m'a procurés avec ses nombreuses histoires. Je tiens également à remercier les anciens et membres actuels des groupes de chimie théorique du département de chimie. En particulier, Martin Leboeuf, Andreas M. Köster, Jiang Bian, Emil I.

Proynov, Jean-François Truchon, Éliisa Fadda, Alain Rochefort, Pierre-Jean L'heureux, Catherine Blanchet, Seongho Moon, Sébastien Hamel et tous ceux que j'oublie.

Finalement, je voudrais remercier l'Environnement Scientifique Intégré (ESI) de l'Université de Montréal et le Réseau Québécois de Calcul Haute Performance (RQCHP) pour les ressources informatiques. Plus particulièrement, je voudrais souligner le travail remarquable qu'effectue M. Bernard Lorazo, un administrateur de réseau idéal qui fait tout en son pouvoir pour aider les usagers.

INTRODUCTION

La recherche de nouveaux catalyseurs a popularisé l'étude des réactions entre de petits hydrocarbures et des agrégats métalliques nus. En effet, les agrégats métalliques ont parfois une activité catalytique différente de celle observée pour la surface correspondante, parce que leur petite taille leur confère des propriétés électroniques et magnétiques différentes. Cependant, dans la limite d'un agrégat très grand, le potentiel d'ionisation, l'énergie d'atomisation et le moment magnétique par atome de l'agrégat doivent converger respectivement vers la fonction de travail, l'énergie de cohésion et le moment magnétique de la surface. Ces différences électroniques impliquent une réactivité dépendante de la taille des agrégats [20, 21, 22, 23, 24, 25]. On étudie également les agrégats métalliques afin de mieux comprendre le magnétisme et l'activation des liaisons C-C et C-H dans les hydrocarbures.

Dans la présente thèse, nous étudions une réaction qui se produit sur un agrégat de fer en phase gazeuse. L'absence de solvant dans l'expérience (si on omet le flux provenant du gaz rare) permet une bonne comparaison entre les données expérimentales pour ce genre de réaction et nos calculs qui utilisent un système de référence correspondant au vide à 0 K. Malgré que la cyclotrimérisation de l'acétylène dans la phase gazeuse induite par un seul atome ou par un agrégat métallique a été largement étudiée expérimentalement [22, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32], peu de choses sont connues à propos des détails du mécanisme réactionnel.

Dans le cas qui nous intéresse, Schnabel, Irion et Weil [22] ont observé la formation du benzène, à partir de l'éthylène et du cyclopropane, sur l'agrégat Fe_4^+ lors d'une expérience effectuée dans un spectromètre de masse à température ambiante. À partir de l'éthylène, la réaction procède par addition successive d'au plus quatre unités acétyléniques suite à la déshydrogénation de l'éthylène. L'étude de la fragmentation par la dissociation induite par collisions (DIC) des complexes de stoechiométrie

$[\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{H}_2)_x]^+$ ($x=2-4$)¹ ainsi formés, révèle deux comportements distincts. Seule la perte de molécules d'hydrogène ou d'atomes de fer est observée pour les complexes contenant deux unités acétyléniques, alors que la perte d'une unité acétylénique (observée seulement pour le complexe $[\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{H}_2)_4]^+$) ou d'une unité benzénique sont les chemins de fragmentation privilégiés pour les complexes contenant au moins trois unités acétyléniques. L'étude de la cinétique de la réaction a démontré que l'addition de la troisième unité était plus rapide que la seconde et beaucoup plus rapide que celle attendue pour une réaction dont la vitesse dépend du nombre de sites de coordination accessibles à la surface de l'agrégat [27]. Il y a donc quelque chose de spécial qui se produit lors de l'addition de la troisième unité. Ces observations ont permis à Schnabel, Irion et Weil de postuler que la formation du benzène était réalisée lors de leurs expériences, mais donnent accès à aucune information sur les structures intermédiaires formées. Ils ont émis trois hypothèses. La première est que la molécule de benzène est directement formé sur l'agrégat pour former le complexe $[\text{Fe}_4(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$. Le benzène serait ensuite libéré lors de l'expérience de la DIC. La seconde implique que le complexe $[\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{H}_2)_3]^+$ est d'abord formé et que l'expérience de la DIC fournit l'énergie nécessaire pour la synthèse et la libération du benzène. La dernière débute également par la formation du complexe $[\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{H}_2)_3]^+$, mais une partie seulement conduit à la formation du complexe $[\text{Fe}_4(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$. Les complexes qui ne s'isomérisent pas contiennent des ligands C_2H_2 et/ou des ligands C_4H_y . En comparant le spectre de fragmentation par DIC du complexe $[\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{H}_2)_3]^+$ et celui résultant de l'adsorption du benzène sur l'agrégat Fe_4^+ , ils ont conclu que c'est la troisième hypothèse qui est la bonne [28]. Lors d'une réaction d'échange avec la molécule C_6D_6 ils ont déterminé que seulement 40 % des complexes $[\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{H}_2)_3]^+$ ne conduisaient pas à la formation du benzène. Ce fût la première réaction de catalyse observée sur un agrégat métallique dans la phase gazeuse. En effet, ils ont démontré que les agrégats de fer provenant de la dissociation des complexes $[\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{H}_2)_3]^+$ et $[\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{H}_2)_4]^+$ pouvaient refaire la réaction à nouveau [26] (Dans les faits, il ne s'agit pas exactement d'une réaction catalytique pure puisqu'on doit fournir de l'énergie afin de dissocier le benzène de l'agrégat). Depuis ce jour, la

¹Les parenthèses carrées réfèrent aux complexes possédant la stoechiométrie indiquée entre celles-ci. L'absence de ces parenthèses indique un complexe en particulier. De cette façon, la notation $[\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{H}_2)_3]^+$ inclut les complexes $\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{H}_2)_3^+$, $\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{H}_2)(n\text{-C}_4\text{H}_4)^+$, $\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{H}_2)(c\text{-C}_4\text{H}_4)^+$, ...

formation catalytique du benzène a été observée à partir de l'éthylène sur les cations W^+ [29] et U^+ [31] et à partir de l'addition de 1,3-butadiène et d'acétylène sur Ru^+ et Rh^+ .

La cyclotrimérisation de l'acétylène sur un cation de fer, Fe^+ , a été observée [30, 32, 33], mais n'est pas quantitative comme celle qui se produit sur la surface de Fe_4^+ . Les deux premières expériences démontrent que les deux acétylènes n'interagissent pas entre elles dans le complexes $[Fe(C_2H_2)]_2^+$ pour former le cyclobutadiène ou un métal-lacycle. Ce comportement est différent de ceux observés pour la cyclotrimérisation de l'acétylène sur U^+ [32] et sur une surface de palladium pour laquelle la présence d'un intermédiaire C_4H_4 dans le mécanisme a été démontrée expérimentalement [34, 35, 36] et théoriquement [37]. Le seul fragment observé, lors de l'étude de la fragmentation du complexe $[Fe(C_2H_2)_3]^+$ par la DIC, est la perte simultanée des trois unités acétyléniques [33]. L'accord entre la valeur à laquelle ce fragment apparaît (155 ± 13 kJ/mol) et la valeur observée pour la dissociation du complexe $Fe(c-C_6H_6)^+$ dans les mêmes conditions (164 ± 10 kJ/mol) est une des preuves expérimentales qui démontrent que la molécule de benzène est formée.

Les observations expérimentales mentionnées ci-haut, nous ont motivé à initier des calculs sur la formation du benzène sur les agrégats de fer, Fe_n/Fe_n^+ ($n=1-4$). Le mécanisme proposé par Schnabel, Irion et Weil [22] est beaucoup trop complexe et requiert trop de calculs pour être étudié comme un tout. Nous avons divisés l'étude de ce mécanisme en trois étapes. Dans un premier temps, nous voulons comprendre la formation du benzène à partir de l'acétylène sur les agrégats de fer, Fe_n/Fe_n^+ ($n=1-4$). Nous croyons que la formation du benzène à partir de l'éthylène n'a pas été observée pour les molécules Fe_2^+ et Fe_3^+ parce que la déshydrogénation de l'éthylène y est plus difficile que sur l'agrégat Fe_4^+ . En effet, l'étude de l'adsorption de D_2 sur les agrégats de fer chargés positivement [38], Fe_n^+ ($n=1-31$), démontre que la réactivité des agrégats Fe_4^+ et Fe_5^+ (il s'agit des seuls agrégats qui réagissent avec l'éthylène dans l'étude de Schnabel, Irion et Weil [22] qui ont considéré les agrégats possédant de 2 à 13 atomes de fer) est 1000 fois plus élevée que celle des agrégats Fe_2^+ et Fe_3^+ et au moins 100 fois plus que celle des agrégats contenant de 6 à 17 atomes de fer. Dans un deuxième temps, nous voulons étudier la déshydrogénation de l'éthylène sur

les agrégats de fer. Finalement, il ne restera qu'à faire une synthèse des deux étapes précédentes afin de proposer un mécanisme détaillé pour la réaction globale. Dans cette thèse, seul les résultats de la première étape seront présentés et le mécanisme que nous étudions est représenté à la Figure 0-2 (il a été généré à partir des observations expérimentales). Sur cette figure, chaque rectangle représente un chapitre de la thèse à l'exception de l'adsorption du benzène et du 1,3,5-hexatriène-1,6-diyl qui ont été séparées dans la figure pour des raisons de clarté. Il y a trois questions importantes qui émergent de cette figure. Premièrement, qu'arrive-t-il après l'adsorption de la seconde unité acétylénique? Est-ce que les deux unités acétyléniques s'isomérisent pour former un complexe contenant un métallacycle, $\text{Fe}_n(n\text{-C}_4\text{H}_4)^+$, ou un cyclobutadiène, $\text{Fe}_n(c\text{-C}_4\text{H}_4)^+$, ou est-ce que le complexe préfère adsorber une troisième unité acétylénique pour former le complexe $\text{Fe}_n(\text{C}_2\text{H}_2)_3^+$? Deuxièmement, que se produit-il si la formation du complexe $\text{Fe}_n(\text{C}_2\text{H}_2)_3^+$ se réalise? Est-ce que les trois unités acétyléniques s'isomérisent de manière concertée pour conduire directement à la formation du benzène, $\text{Fe}_n(c\text{-C}_6\text{H}_6)^+$, ou est-ce que seulement deux unités s'isomérisent pour former l'un ou l'autre des complexes $\text{Fe}_n(\text{C}_2\text{H}_2)(n\text{-C}_4\text{H}_4)^+$ et $\text{Fe}_n(\text{C}_2\text{H}_2)(c\text{-C}_4\text{H}_4)^+$? Finalement, si l'un ou l'autre de ces complexes est formé, est-ce que la réaction conduit directement à la formation du benzène, $\text{Fe}_n(c\text{-C}_6\text{H}_6)^+$, ou est-ce que la réaction passe par un intermédiaire, $\text{Fe}_n(n\text{-C}_6\text{H}_6)^+$, dans lequel il y a formation d'une liaison carbone-carbone entre les unités acétylénique et C_4H_4 ? Nous sommes conscients que le mécanisme proposé est une simplification de la réalité. Par exemple, nous ne considérons pas la décomposition de l'acétylène sur les agrégats de fer. Cependant, il faut se rappeler que nous avons un temps limité pour réaliser le projet, ce qui limite le nombre de possibilités qu'il nous est possible de considérer. Néanmoins, à notre connaissance, il n'existe pas encore dans la littérature d'étude aussi détaillée sur une réaction aussi complexe qui implique un nombre aussi élevé de structures.

Pour étudier le mécanisme proposé à la Figure 0-2 nous utilisons la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (TFD). Cette méthode, qui utilise la densité électronique comme variable plutôt que la fonction d'onde totale multi-électronique, a été choisie parce qu'elle inclut la corrélation électronique, qui est essentielle ici puisque nos complexes contiennent des électrons d et π , à un coût moindre que celui des méthodes corrélées traditionnelles. La considération du coût des calculs dans le choix de la mé-

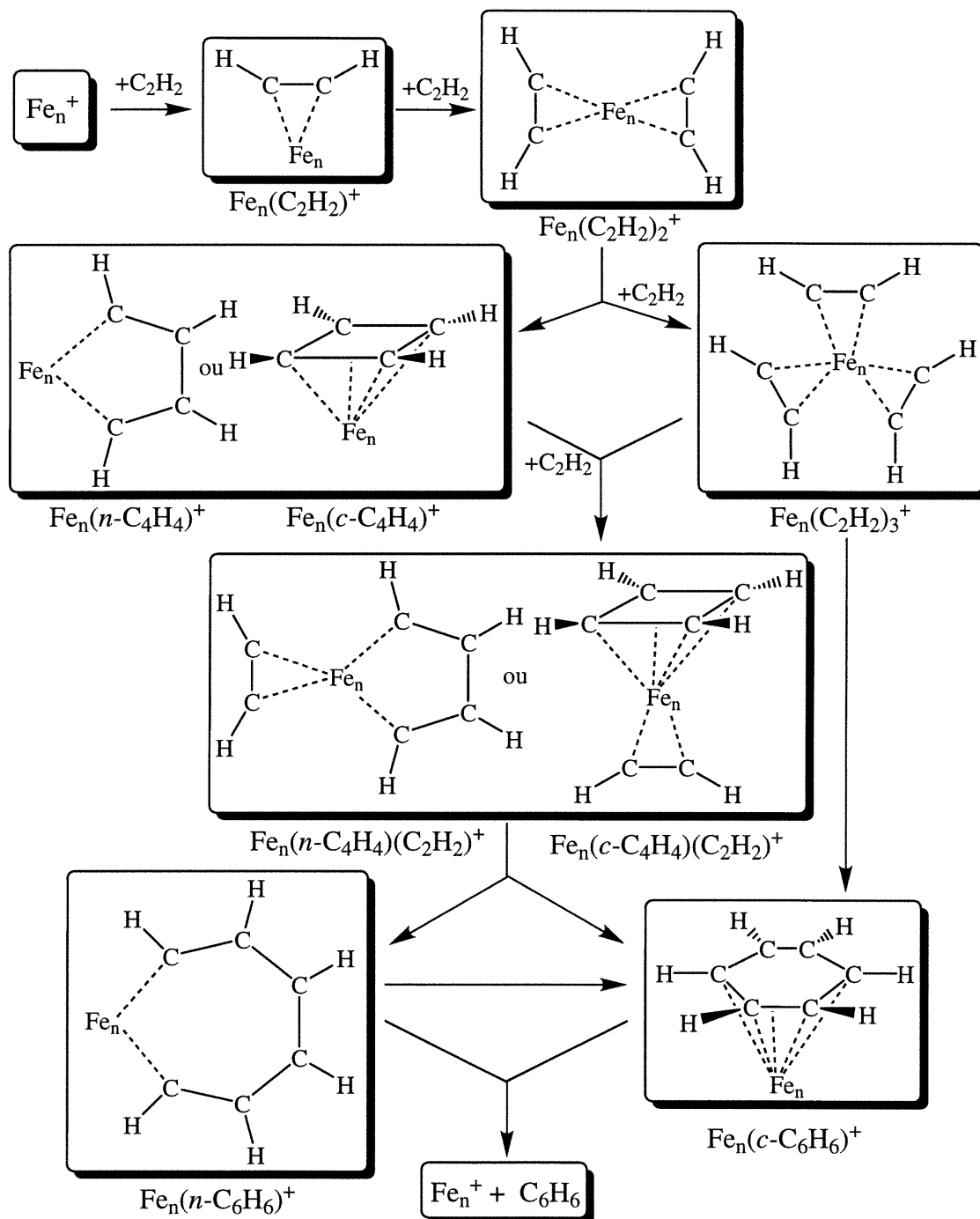


Figure 0-2: Schéma du mécanisme étudié pour la formation du benzène à partir de l'acétylène sur un agrégat de fer, Fe_n/Fe_n^+ ($n=1-4$)

thode est essentielle dans notre cas, à cause du nombre élevé de structures qui ont dues être optimisées. Dans le Tableau 0-2 nous donnons le nombre de structures initiales considérées pour chacune des étapes de la réaction et pour chaque taille d'agrégat. Toutes ces structures ont été optimisées pour les complexes chargés positivement pour au moins trois multiplicités ce qui implique plus de 1100 calculs. Nous avons également considéré les complexes neutres pour certaines étapes de la réaction ($\text{Fe}_n(\text{C}_2\text{H}_2)$, $\text{Fe}_n(\text{CCH}_2)$, $\text{Fe}_n(n\text{-C}_4\text{H}_4)$, $\text{Fe}_n(c\text{-C}_4\text{H}_4)$, $\text{Fe}_n(c\text{-C}_6\text{H}_6)$ et $\text{Fe}_n(n\text{-C}_6\text{H}_6)$) ce qui ajoute plus de 300 calculs au nombre précédent. Pour vous donner un aperçu du temps de calcul nécessaire à la réalisation de ce projet, nous mentionnons que l'optimisation de la géométrie d'un complexe de stoechiométrie $[\text{Fe}_n(\text{C}_6\text{H}_6)]$ requiert de 2 jours à 2 semaines de temps de calculs sur un ordinateur Origin 2000 de la compagnie Silicon Graphics possédant des processeurs R12000 cadencés à 400 MHz. Récemment, la TFD a été appliquée avec beaucoup de succès à l'activation des liaisons C-C et C-H dans la molécule d'éthane [39]. Les énergies relatives calculées sont en accord avec celles mesurées et le mécanisme proposé respecte les observations expérimentales. Ceci nous permet de croire que la TFD est un outil approprié pour la réaction que nous étudions.

Nous débuterons par une présentation de la TFD. Les concepts importants ainsi que diverses approximations pour les termes d'énergie d'échange et de corrélation seront discutées et comparées avec ceux de la chimie quantique traditionnelle, afin d'illustrer les avantages et les limitations liés à l'utilisation de la TFD. Les choix disponibles à l'utilisateur d'un programme de la TFD employant le formalisme de Kohn et Sham [40] seront présentés et les sources d'erreurs discutées. Une attention particulière sera portée au programme de Mon-KS [41, 42, 43] pour permettre au lecteur de porter un jugement critique sur les décisions que nous avons prises et qui font l'objets du chapitre suivant. Ce chapitre contient tous les détails nécessaires à la reproduction de nos résultats ainsi que les marges d'erreur qui s'y rattachent. Par la suite, les résultats obtenus avec différentes fonctionnelles pour les petits hydrocarbures présents dans le mécanisme réactionnel (voir Figure 0-2) serviront à vérifier et à valider ces marges. Le chapitre suivant est le premier d'une série de chapitres consacrés à chacune des étapes de la réaction. Il s'agit de la description des agrégats de fer, $\text{Fe}_n/\text{Fe}_n^+$ ($n=1-4$). Les résultats obtenus illustrent les difficultés associées à la description de ceux-ci et relancent le débat sur l'état fondamental du trimère et du tétramère de fer malgré la publication

Tableau 0-2: Nombre de structures initiales utilisées pour l'étude de chacune des étapes de la réaction de la formation du benzène sur les agrégats de fer, $\text{Fe}_n/\text{Fe}_n^+$ ($n=1-4$)

	n			
	1	2	3	4
$\text{Fe}_n(\text{C}_2\text{H}_2)$	2	3	6	15
$\text{Fe}_n(\text{CCH}_2)$	1	3	4	3
$\text{Fe}_n(\text{C}_2\text{H}_2)_2$	2	8	29	41
$\text{Fe}_n(c\text{-C}_4\text{H}_4)$	1	3	6	6
$\text{Fe}_n(n\text{-C}_4\text{H}_4)$	1	3	6	7
$\text{Fe}_n(\text{C}_2\text{H}_2)_3$	4	18	32	40
$\text{Fe}_n(\text{C}_2\text{H}_2)(n\text{-C}_4\text{H}_4)$	2	10	46	47
$\text{Fe}_n(\text{C}_2\text{H}_2)(c\text{-C}_4\text{H}_4)$	2	0	0	0
$\text{Fe}_n(c\text{-C}_6\text{H}_6)$	1	3	6	14
$\text{Fe}_n(n\text{-C}_6\text{H}_6)$	1	3	6	7
Total	17	54	141	180

récente d'un article [44] intitulé: "Unambiguous assignment of the ground state of a nearly degenerate cluster". Ensuite nous étudions l'adsorption des divers ligands impliqués dans la réaction de la formation du benzène sur les agrégats de fer. Ceci nous a permis d'exclure la participation du vinylidène dans le mécanisme et démontre qu'il faut employer une approche systématique dans laquelle on doit considérer toutes les structures initiales différentes qu'il est possible d'imaginer pour un complexe donné. Une approche est proposée pour diminuer le nombre de candidats à optimiser. Il est démontré que cette approche fonctionne bien lorsque la répulsion entre les ligands n'est pas un facteur clé dans la détermination des structures à l'équilibre. Finalement, les profils de la réaction de la formation du benzène à partir de l'acétylène sur les agrégats de fer, Fe_n^+ ($n=1-4$), et sur un atome de fer seront discutés. Nous expliquons pourquoi la cyclodimérisation de l'acétylène dans le complexe $Fe(C_2H_2)_2^+$ ne semble pas être importante expérimentalement en invoquant le principe de la conservation du spin [45].

CHAPITRE 1

Théorie de la fonctionnelle de la densité

Plus de cent ans se sont écoulés depuis la publication du modèle de Drude [46, 47, 48], le premier modèle de calcul ayant une dépendance sur les électrons. Les chimistes expérimentateurs ont longtemps boudé les calculs théoriques parce que ceux-ci n'étaient pas assez précis pour leur permettre d'utiliser la théorie comme un outil servant à comprendre et à analyser leurs résultats. La situation a grandement changé durant les dix dernières années. Maintenant beaucoup d'expérimentateurs incluent des résultats de simulation numérique dans leurs publications afin d'appuyer leurs résultats. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (TFD) n'est pas étrangère à ce changement de mentalité. La rapidité et la précision des calculs comparativement aux méthodes Hartree-Fock avec interaction de configurations (HF-IC) et le nombre élevé et diversifié d'applications disponibles dans différents programmes employant la TFD (voir Tableau 1-1) en font une méthode de choix pour étudier des systèmes composés de quelques centaines d'atomes.

Les résultats obtenus avec la TFD ne sont pas exacts comme tous ceux provenant de méthodes approximatives. Le chimiste théoricien doit prendre plusieurs décisions, avant de soumettre son calcul, qui auront un impact direct sur la qualité de ses résultats. Dans ce chapitre, nous présenterons les approximations et les concepts importants de la TFD, afin de bien comprendre ces approximations et les erreurs qui en découlent, suivi d'une comparaison entre la TFD et les méthodes HF-IC afin de souligner les différences conceptuelles. Par la suite, les diverses approximations pour les fonctionnelles d'échange-corrélation qui entrent dans les équations de Kohn et Sham [40] seront discutées. Finalement, nous présenterons les détails techniques qui entrent dans la solution des équations de Kohn-Sham (KS) afin, nous espérons, de faciliter la compréhension des choix effectués pour la réalisation des calculs de cette thèse.

Tableau 1-1: Propriétés électroniques et nucléaires disponibles dans divers programmes employant la théorie de la fonctionnelle de la densité ainsi que quelques références importantes

Optimisation de géométrie (minimum, état de transition et point de selle) [53]
Calcul du chemin de la réaction [54]
Simulation de dynamique moléculaire <i>ab initio</i> [55, 56]
Spectre vibrationnel et intensités infrarouge et Raman [57]
Énergies de liaison et d'atomisation [58]
Analyse des charges atomiques [59, 60]
Moment dipolaire, polarisabilité et hyperpolarisabilité [61, 62, 63]
Potentiel électrostatique moléculaire et ses points critiques [64]
Potentiel d'ionisation et affinité électronique [65, 66, 67]
Spectre d'excitation électronique [68, 63]
Spectre RMN et RPE [69, 70, 71, 72, 73]
Spectres d'absorption [74] et d'émission [75] dans la région des rayons X
Modèle de solvatation [76, 72]
Dichroïsme circulaire vibrationnel [77, 78]

Lors de la création de ce chapitre, nous nous sommes inspirés des ouvrages de références suivants: les livres de Parr et Yang [49], Dreizler et Gross [50] et Koch et Holthausen [51] pour la TFD et le livre de Szabo et Ostlund [52] pour les méthodes HF-IC.

1.1 Chimie quantique traditionnelle

Pour un système indépendant du temps, l'énergie totale électronique est obtenue par la solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps [79],

$$\hat{H}\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = E\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N). \quad (1.1)$$

$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)$ est la fonction d'onde totale multi-électronique et \vec{x}_i contient les coordonnées spatiales, \vec{r}_i , et la coordonnée de spin, σ_i , de l'électron i . Dans l'approximation de Born-Oppenheimer [80], l'opérateur Hamiltonien non-relativiste pour un système composé de N électrons et M noyaux est donné par (en unité atomique)

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}. \quad (1.2)$$

Cet opérateur est composé de l'opérateur pour l'énergie cinétique des électrons,

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2, \quad (1.3)$$

de l'opérateur correspondant à l'attraction noyau-électron,

$$\hat{V}_{ne} = \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{-Z_\alpha}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|}, \quad (1.4)$$

où Z_α est le numéro atomique de l'atome α et $v(\vec{r}_i)$ est le potentiel externe ressenti par l'électron i , et l'opérateur représentant la répulsion électron-électron,

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (1.5)$$

La fonction d'onde totale multi-électronique n'est pas un observable physique et dépend de $4N$ coordonnées (x_i, y_i, z_i et σ_i pour chaque électron) ce qui nous empêche de la visualiser dans un espace tridimensionnel comme le nôtre. De plus, la solution exacte de l'équation de Schrödinger est limitée à un très petit nombre de systèmes électroniques. Il semble donc être légitime de vouloir éviter l'utilisation explicite de la fonction d'onde multi-électronique pour les systèmes de plusieurs électrons.

La densité électronique, $\rho(\vec{r})$, peut être mesurée expérimentalement par la diffraction des rayons X et dépend seulement de trois coordonnées spatiales (x, y et z). De plus, $\rho(\vec{r})$ peut être obtenue par l'intégration de la fonction d'onde totale multi-électronique par rapport à toutes les coordonnées sauf celles d'un seul électron (celui que l'on suit),

$$\rho(\vec{r}_1) = N \int \dots \int d\sigma_1 d\vec{x}_2 d\vec{x}_3 \dots d\vec{x}_N |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2. \quad (1.6)$$

Cette fonction est une distribution de probabilité et correspond à la probabilité de retrouver simultanément l'électron 1 avec un spin σ_1 à la position \vec{r}_1 et les électrons 2, 3, ..., N dans les éléments de volume $d\vec{x}_2, d\vec{x}_3, \dots, d\vec{x}_N$ respectivement. La densité

électronique est une fonction positive qui tend vers zéro à l'infini ($r \rightarrow \infty$) et donne le nombre total d'électrons dans le système lorsqu'intégrée sur tout l'espace,

$$\int \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = N. \quad (1.7)$$

Pour toutes ces propriétés, l'utilisation de $\rho(\vec{r})$ semble être une bonne alternative à la fonction d'onde totale multi-électronique. Mais est-ce justifié théoriquement d'utiliser la densité électronique comme pierre angulaire dans les calculs de structure électronique? Cette question a été répondue par les théorèmes de Hohenberg et Kohn (HK) [81] publiés en 1964.

1.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

L'opérateur correspondant au potentiel externe, $v(\vec{r})$, est la seule partie de l'opérateur Hamiltonien (1.2) qui dépend du système puisque les opérateurs pour l'énergie cinétique (1.3) et la répulsion électron-électron (1.5) sont fixés lorsque le nombre d'électrons est connu. Dans les méthodes traditionnelles employant une fonction d'onde, la connaissance de $v(\vec{r})$ fixe \hat{H} , Ψ et par conséquent $\rho(\vec{r})$ selon (1.6). En d'autres mots, $\rho(\vec{r})$ est une fonctionnelle¹ de $v(\vec{r})$ et Ψ . Hohenberg et Kohn [81] ont prouvé le contraire, $v(\vec{r})$ et Ψ sont des fonctionnelles uniques de $\rho(\vec{r})$. La preuve est étonnamment simple et Hohenberg et Kohn ont procédé par *reductio ad absurdum*. Supposons que nous avons deux opérateurs Hamiltoniens, $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$ et $\hat{H}' = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \int v'(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$, lesquels diffèrent seulement par le potentiel externe. Nous supposons également que les potentiels externes diffèrent par plus qu'une constante additive, mais donnent la même densité correspondant à l'état fondamental, $\rho_0(\vec{r})$. Évidemment, différentes énergies, E_0 et E'_0 , et fonctions d'onde totales, Ψ_0 et Ψ'_0 , sont associées à l'état fondamental décrit par chacun de ces opérateurs. En utilisant le théorème variationnel et Ψ'_0 comme une fonction d'essai pour \hat{H} nous pouvons écrire,

$$\begin{aligned} E_0 < \langle \Psi'_0 | \hat{H} | \Psi'_0 \rangle &= \langle \Psi'_0 | \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle + \langle \Psi'_0 | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle \\ &= E'_0 + \int \rho(\vec{r}) [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] d\vec{r}. \end{aligned} \quad (1.8)$$

¹Une fonction a besoin d'un nombre en entrée pour donner un autre nombre en sortie. Une fonctionnelle a besoin d'une fonction en entrée et génère un nombre en sortie comme une fonction.

En faisant de même pour E'_0 on obtient,

$$\begin{aligned} E'_0 < \langle \Psi_0 | \hat{H}' | \Psi_0 \rangle &= \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi_0 \rangle \\ &= E_0 - \int \rho(\vec{r}) [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] d\vec{r}. \end{aligned} \quad (1.9)$$

Finalement, par addition des équations (1.8) et (1.9) nous obtenons la contradiction suivante:

$$E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0. \quad (1.10)$$

Ceci implique qu'il est impossible que deux potentiels externes, qui diffèrent par plus qu'une constante additive, donnent la même densité pour l'état fondamental. Donc, le potentiel externe est une fonctionnelle unique de la densité électronique. Par conséquent, la densité de l'état fondamental, $\rho_0(\vec{r})$, détermine N , $v(\vec{r})$, Ψ_0 , E_0 et toutes les autres propriétés de l'état fondamental. Pour un potentiel externe donné, $v(\vec{r})$, on peut écrire l'énergie totale comme une fonctionnelle de $\rho(\vec{r})$,

$$E_v[\rho(\vec{r})] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F_{HK}[\rho(\vec{r})] \quad (1.11)$$

avec

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})]. \quad (1.12)$$

$F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ est une fonctionnelle universelle de $\rho(\vec{r})$ parce qu'elle est fixée lorsque le nombre d'électrons est connu. En théorie, si on était capable d'écrire la forme mathématique exacte de $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$, alors nous pourrions déterminer l'énergie et la densité exacte de l'état fondamental. En pratique, cette forme est inconnue. Néanmoins nous connaissons quelques propriétés que cette fonctionnelle doit posséder.

Dans leur article de 1964 [81], Hohenberg et Kohn ont présenté un second théorème. Il s'agit du principe variationnel mais en utilisant $\rho(\vec{r})$ comme variable plutôt que la fonction d'onde totale multi-électronique utilisée dans les méthodes traditionnelles. La fonctionnelle pour l'énergie totale (1.11) est minimisée si la densité d'essai, $\tilde{\rho}(\vec{r})$, correspond à la densité de l'état fondamental,

$$E_v[\rho_0(\vec{r})] \leq E_v[\tilde{\rho}(\vec{r})] = \int v(\vec{r})\tilde{\rho}(\vec{r})d\vec{r} + F[\tilde{\rho}(\vec{r})]. \quad (1.13)$$

La densité d'essai doit satisfaire à certaines conditions dont être positive et bien se comporter, c'est-à-dire ne pas diverger à l'infini ($r \rightarrow \infty$), être continue et prendre

qu'une seule valeur pour chaque position. De plus, elle est contrainte à donner le nombre total d'électrons lorsqu'intégrée sur tout l'espace,

$$N[\tilde{\rho}(\vec{r})] = \int \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} = N. \quad (1.14)$$

Ces deux théorèmes ont conduit à la première justification théorique de l'emploi de $\rho(\vec{r})$ comme variable plutôt que Ψ pour déterminer toutes les propriétés de l'état fondamental. Cependant, le premier théorème est limité aux états fondamentaux non-dégénérés et il n'est pas garanti qu'il existe un potentiel physique pour toutes les $\rho(\vec{r})$ normalisables (1.7). Ce problème est connu sous le nom de v-représentativité et il est important de le satisfaire, puisque nous étudions des systèmes réels en chimie et en physique et que le potentiel externe détermine les positions des atomes dans les molécules selon l'équation (1.4). La recherche contrainte de Levy [82, 83] supprime certaines restrictions imposées par Hohenberg et Kohn lors de la démonstration du premier théorème.

1.3 Recherche contrainte de Levy

Levy a proposé une méthode pour sélectionner, parmi toutes les densités acceptables, seulement celles qui correspondent à un potentiel externe physique. Pour ce faire, on doit réécrire le principe variationnel (1.13) comme:

$$E_0 \leq \min_{\tilde{\rho}(\vec{r})} \left\{ \min_{\Psi \rightarrow \tilde{\rho}(\vec{r})} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) | \Psi \rangle \right\}. \quad (1.15)$$

Cette équation représente une procédure d'optimisation en deux étapes. Dans un premier temps, on cherche parmi toutes les fonctions d'onde antisymétriques celles qui conduisent à une densité d'essai donnée. Dans une seconde étape, on cherche parmi toutes les densités acceptables celle qui minimise l'énergie totale. Nous avons une égalité dans l'équation (1.15) si la densité d'essai correspond à $\rho_0(\vec{r})$. Puisque le potentiel externe est déterminé seulement par la densité et est constant pour toutes les Ψ qui conduisent à la même densité, nous pouvons réécrire la fonctionnelle universelle de la façon suivante,

$$Q[\tilde{\rho}(\vec{r})] = \min_{\Psi \rightarrow \tilde{\rho}(\vec{r})} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle. \quad (1.16)$$

Cette fonctionnelle universelle correspond à F_{HK} si la densité d'essai correspond à $\rho_0(\vec{r})$. Cette façon de démontrer le premier théorème de Hohenberg et Kohn élimine la restriction aux états fondamentaux non-dégénérés. De plus, l'utilisation de l'équation (1.16) remplace la condition de v-représentativité imposée à $\rho(\vec{r})$ par une condition beaucoup plus facile à satisfaire, la N-représentativité. Une densité est N-représentable si elle est normalisable (1.7), acceptable et provient d'une fonction d'onde antisymétrique. Avec cette nouvelle définition pour la fonctionnelle universelle, le principe variationnel (1.15) devient:

$$E_0 \leq \min_{\tilde{\rho}(\vec{r})} \left\{ Q[\tilde{\rho}] + \int v(\vec{r})\tilde{\rho}(\vec{r})d\vec{r} \right\}. \quad (1.17)$$

1.4 Équations de Kohn-Sham

La méthode de Thomas et Fermi (TF) [84, 85] a été le premier modèle employant la théorie de la fonctionnelle de la densité. Les approximations utilisées dans cette méthode sont trop grossières, ce qui explique le peu d'intérêt porté à cette méthode en chimie. La forme très simple de la fonctionnelle pour l'énergie cinétique, $T_{TF}[\rho(\vec{r})] = C_F \int \rho(\vec{r})^{5/3} d\vec{r}$, dérivée du modèle d'un gaz d'électrons homogène, est la source d'une partie des problèmes. Kohn et Sham [40] ont décidé de calculer les contributions les plus importantes à la fonctionnelle universelle, $F[\rho(\vec{r})]$, le plus précisément possible. Dans cette méthode, l'énergie de répulsion de Coulomb classique, $J[\rho(\vec{r})]$, et l'énergie cinétique exacte d'un système composé de particules sans interaction, mais ayant la même densité que le système où les interactions sont présentes, $T_s[\rho(\vec{r})]$, sont calculées explicitement

$$F[\rho(\vec{r})] = J[\rho(\vec{r})] + T_s[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})]. \quad (1.18)$$

La partie restante de $F[\rho(\vec{r})]$, $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$, est la fonctionnelle d'échange-corrélation,

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] - J[\rho(\vec{r})]. \quad (1.19)$$

Cette fonctionnelle contient l'énergie cinétique résiduelle ($T[\rho(\vec{r})]-T_s[\rho(\vec{r})]$) et l'énergie de répulsion électron-électron non classique, ($V_{ee}[\rho(\vec{r})]-J[\rho(\vec{r})]$), c'est-à-dire, échange, auto-interaction (interaction de l'électron avec lui même) et corrélation. Pour calculer l'énergie cinétique exacte d'un système sans interaction, Kohn et Sham [40] ont intro-

duit un ensemble d'orbitales mono-électronique, $\{\varphi_i(\vec{r})\}$, qui sont les fonctions propres d'un Hamiltonien effectif mono-électronique,

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\vec{r})\right]\varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\vec{r}). \quad (1.20)$$

En terme de ces orbitales mono-électronique, la densité électronique est:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} |\varphi_i(\vec{r}, \sigma)|^2. \quad (1.21)$$

En variant $E[\rho]$ sujet à la contrainte de normalisation (1.7), on obtient le potentiel effectif,

$$v_{eff}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}), \quad (1.22)$$

qui minimise l'expression pour l'énergie,

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})dr + E_{xc}[\rho(\vec{r})]. \quad (1.23)$$

Le potentiel d'échange-corrélation, v_{xc} , est donné par:

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho}. \quad (1.24)$$

Les équations (1.20), (1.21) et (1.22) sont les équations de Kohn-Sham (KS). Elles doivent être solutionnées de manière auto-cohérente comme les équations de Hartree-Fock (HF) [52]. L'équation (1.20) peut être réécrite dans une forme similaire à l'équation de Hartree-Fock,

$$\hat{f}^{KS}\varphi_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS}\varphi_i^{KS}. \quad (1.25)$$

Même s'il y a une grande similarité entre les équations de KS et celles de HF, les valeurs et les fonctions propres sont différentes. Nous reviendrons sur ce point à la Section 1.7.

Les équations de KS sont exactes. En principe, on peut obtenir la densité exacte pour l'état fondamental. Les approximations dans ce modèle proviennent de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ et $v_{xc}(\vec{r})$ pour lesquelles aucune forme exacte n'a été trouvée jusqu'à présent (dans la Section 1.9 nous verrons qu'ils sont exprimés par des fonctions mathématiques complexes). Cependant, des approximations sans cesse meilleures sont disponibles ce qui explique la popularité de la TFD en chimie. Avant de présenter les différentes approximations utilisées pour $E_{xc}[\rho]$ et v_{xc} , nous allons introduire quelques concepts pour connaître les ingrédients qui entrent dans la fabrication d'une fonctionnelle pour l'énergie d'échange et de corrélation.

1.5 Matrices de la densité et fonctions de corrélation de paire

L'opérateur Hamiltonien (1.2) ne contient que des opérateurs mono- et bi-électronique. On peut donc diminuer grandement le nombre de variables à considérer en exprimant l'énergie totale en fonction des probabilités de trouver un électron ainsi qu'une paire d'électrons dans l'espace. Pour ce faire, on somme sur le spin et on intègre le produit de la fonction d'onde multi-électronique et de son conjugué complexe, par rapport à toutes les variables à l'exception des coordonnées spatiales de deux électrons, pour obtenir la matrice de densité de deuxième ordre sans spin,

$$\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}'_1, \vec{r}'_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int \dots \int \Psi(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2, \vec{x}_3, \dots, \vec{x}_N) \Psi^*(\vec{r}'_1, \sigma_1, \vec{r}'_2, \sigma_2, \vec{x}_3, \dots, \vec{x}_N) d\sigma_1 d\sigma_2 d\vec{x}_3 \dots d\vec{x}_N. \quad (1.26)$$

L'élément diagonal de cette matrice, $\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2)$, est la matrice de densité de paire,

$$\begin{aligned} \rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) \\ &= \frac{N(N-1)}{2} \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\sigma_1 d\sigma_2 d\vec{x}_3 \dots d\vec{x}_N, \end{aligned} \quad (1.27)$$

et représente la probabilité de trouver une paire d'électrons, un à \vec{r}_1 et l'autre à \vec{r}_2 , lorsque le système est dans un état décrit par Ψ . Pour alléger le texte, nous utilisons la notation suivante: l'indice de ρ réfère à l'ordre de la matrice et nous écrivons $\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ au lieu de $\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2)$ tout en gardant en tête que $\vec{r}'_1 = \vec{r}_1$ et $\vec{r}'_2 = \vec{r}_2$. Cette distribution de probabilité contient toute l'information sur la corrélation électronique et donne le nombre total de paires distinctes d'électrons lorsqu'intégrée sur tout l'espace par rapport à \vec{r}_1 and \vec{r}_2 . De plus, on peut démontrer que la probabilité de trouver deux électrons de même spin au même endroit dans l'espace, $\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_1)$, est zéro, ce qui satisfait le principe d'exclusion de Pauli. On retrouve parfois la matrice densité exprimée de la façon suivante:

$$\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)[1 + h(\vec{r}_1, \vec{r}_2)], \quad (1.28)$$

où $h(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ est une fonction de trou et nous discuterons de sa signification physique dans la prochaine section. On voit que la matrice de densité de paire (1.28) correspond à la limite où nous avons deux distributions de charge, $\rho(\vec{r}_1)$ et $\rho(\vec{r}_2)$, non-corrélées lorsque $h(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 0$. $h(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ représente donc la déviation à cette limite. Cette fonction

de trou contient toute l'information sur les effets non-classiques comme la corrélation électronique ($V_{ee}[\rho]-J[\rho]$) et l'énergie cinétique résiduelle ($T[\rho]-T_s[\rho]$).

En intégrant et en sommant sur le spin le produit $\Psi\Psi^*$ sur toutes les variables sauf les coordonnées spatiales d'un seul électron, on obtient la matrice densité du premier ordre sans spin,

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}_1, \vec{r}'_1) &= N \int \dots \int \Psi(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \\ &\quad \Psi^*(\vec{r}'_1, \sigma_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) d\sigma_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N. \end{aligned} \quad (1.29)$$

L'élément diagonal de cette matrice, $\rho_1(\vec{r}_1, \vec{r}_1)$, est tout simplement la densité électronique (1.6),

$$\rho_1(\vec{r}_1) = \rho_1(\vec{r}_1, \vec{r}_1) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\sigma_1 d\vec{x}_2 d\vec{x}_3 \dots d\vec{x}_N. \quad (1.30)$$

L'expression pour l'énergie totale en fonction des matrices de la densité du premier et du deuxième ordre sans spin est la suivante:

$$\begin{aligned} E &= E[\rho_1(\vec{r}_1, \vec{r}'_1), \rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}'_1, \vec{r}'_2)] \\ &= \int [-\frac{1}{2}\nabla^2 \rho_1(\vec{r}', \vec{r})]_{\vec{r}'=\vec{r}} d\vec{r} + \int v(\vec{r})\rho_1(\vec{r})d\vec{r} \\ &\quad + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \end{aligned} \quad (1.31)$$

Certains groupes de recherche tentent de développer une méthode employant directement les matrices de densité pour le calcul moléculaire. Ces méthodes sont complexes et ne seront pas discutées ici parce que notre programme utilise le formalisme Kohn-Sham-Théorie de la fonctionnelle de la densité (KS-TFD).

1.6 Méthode du chemin adiabatique

La méthode du chemin adiabatique (MCA) [86, 87, 88, 89] représente un des concepts les plus importants dans la TFD. Cette méthode est obtenue en introduisant un paramètre de couplage, λ , qui varie entre 0 et 1, dans la fonctionnelle universelle définie par la recherche contrainte de Levy (1.16),

$$F_\lambda[\rho(\vec{r})] = \min_{\Psi \rightarrow \rho(\vec{r})} \langle \Psi | \hat{T} + \lambda \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle = \langle \Psi^\lambda | \hat{T} + \lambda \hat{V}_{ee} | \Psi^\lambda \rangle. \quad (1.32)$$

Ce paramètre sert à activer ($\lambda=1$) ou à désactiver ($\lambda=0$) l'interaction électron-électron. Cette dernière équation implique que pour chaque valeur de λ , la fonction d'onde multi-électronique doit conduire à la densité exacte. En d'autres mots, $\rho(\vec{r})$ est indépendante de λ . Ceci est possible en ajustant le potentiel externe pour chaque valeur de λ . Dans les deux cas limites, la fonctionnelle universelle est,

$$F_0[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] \quad (1.33)$$

$$F_1[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})]. \quad (1.34)$$

Avec ces définitions, la fonctionnelle d'échange-corrélation (1.19) s'écrit:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = F_1[\rho(\vec{r})] - F_0[\rho(\vec{r})] - J[\rho(\vec{r})] = \int_0^1 d\lambda \frac{\partial F_\lambda[\rho(\vec{r})]}{\partial \lambda} - J[\rho(\vec{r})]. \quad (1.35)$$

Cette formule joint le système de référence sans interaction de KS ($\lambda=0$) avec le système réel avec toutes les interactions ($\lambda=1$) par une intégration par rapport à λ . L'intégrande pour les différentes valeurs de λ est évaluée à la densité exacte (système contenant toutes les interactions). Ce processus est appelé chemin adiabatique par analogie avec un processus adiabatique en thermodynamique. Dans ce cas, nous allons de $\lambda=0$ vers $\lambda=1$ par une variation infinitésimale de λ à densité constante, plutôt qu'à énergie constante.

En utilisant le théorème de Hellmann-Feynmann, on peut démontrer que

$$\frac{\partial F_\lambda[\rho(\vec{r})]}{\partial \lambda} = \langle \Psi^\lambda | \hat{V}_{ee} | \Psi^\lambda \rangle. \quad (1.36)$$

En sommant sur le spin et en intégrant cette définition par rapport à toutes les coordonnées spatiales à l'exception de deux, \vec{r}_1 et \vec{r}_2 , on introduit la matrice de densité du deuxième ordre sans spin dépendante de λ dans la définition de E_{xc} ,

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \int \frac{d\vec{r}_1 d\vec{r}_2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \int_0^1 d\lambda \rho_2^\lambda(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - J[\rho]. \quad (1.37)$$

En utilisant la définition de la matrice densité de paire (1.28) et en intégrant par rapport à λ , on introduit la fonction de trou moyenne dépendante de λ , $\bar{h}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$,

$$\int_0^1 d\lambda \rho_2^\lambda(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{2} \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) [1 + \bar{h}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)]. \quad (1.38)$$

Finalement, on introduit la définition du trou d'échange-corrélation,

$$\bar{\rho}_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho(\vec{r}_2) \bar{h}(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (1.39)$$

afin d'obtenir la définition suivante pour la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation,

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{d\vec{r}_1 d\vec{r}_2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \rho(\vec{r}_1) \bar{\rho}_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \quad (1.40)$$

Le trou d'échange-corrélation moyen dépendant de λ , $\bar{\rho}_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, est très important puisqu'il fixe l'énergie d'échange-corrélation, contient toute l'information sur les interactions électron-électron non-classiques ainsi que l'énergie cinétique résiduelle, et correspond à la probabilité de trouver un électron à \vec{r}_2 lorsque l'électron de référence est localisé à \vec{r}_1 . Cette fonction de trou se déplace avec l'électron de référence et on parle d'un trou parce que cette fonction réduit la probabilité qu'un second électron vienne trop près de l'électron de référence. Cette fonction creuse un trou dans la distribution de probabilité du second électron près de l'endroit où se trouve l'électron de référence.

La forme mathématique exacte du trou d'échange-corrélation est inconnue, mais on connaît quelques propriétés qu'il doit posséder. Par exemple, il doit contenir exactement un seul électron,

$$\int \rho_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = \int \rho(\vec{r}_2) h(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = -1. \quad (1.41)$$

Cette propriété est la règle de sommation. Comme nous le verrons dans la Section 1.9, on sépare souvent les contributions à la fonctionnelle pour l'énergie d'échange-corrélation en une fonctionnelle pour l'énergie d'échange et une fonctionnelle pour l'énergie de corrélation. Cette partition conduit à un trou d'échange,

$$\rho_x(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\frac{1}{2} \frac{|\rho_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2}{\rho(\vec{r}_1)}, \quad (1.42)$$

également connu sous le nom de trou de Fermi et un trou de corrélation,

$$\rho_c(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - \rho_x(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (1.43)$$

parfois appelé trou de Coulomb. Suite à ces définitions, les trous d'échange et de corrélation possèdent les propriétés suivantes:

$$\rho_x(\vec{r}_1, \vec{r}_1) = -\rho(\vec{r}_1) \quad (1.44)$$

$$\int \rho_x(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = -1 \quad (1.45)$$

$$\rho_x(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \leq 0 \quad (1.46)$$

$$\int \rho_c(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = 0. \quad (1.47)$$

Les équations (1.44) et (1.45) ont une signification physique importante; (1.44) correspond au principe d'exclusion de Pauli et (1.45) est la correction pour l'auto-répulsion. Une représentation graphique de ces fonctions dans leur forme dépendante du spin est disponible dans l'article de revue de Ziegler [90].

Jusqu'à ce point, nous avons toujours une théorie exacte. Les approximations apparaissent lorsqu'on introduit des modèles pour la fonction de trou d'échange-corrélation. Il est important de réaliser qu'on n'a pas besoin de connaître la valeur de la fonction de trou pour chaque valeur de λ pour construire une fonctionnelle, mais plutôt la valeur moyenne par rapport à λ de ce trou.

La MCA nous permet d'ajouter de plus en plus de propriétés de la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation exacte de Kohn-Sham dans une fonctionnelle approximative. Dans un certain sens, elle joue un rôle équivalent à l'ajout de déterminants dans les méthodes *ab initio*, de façon à récupérer plus de corrélation électronique. Dans la Section 1.8, nous verrons comment utiliser la MCA pour construire une fonctionnelle.

1.7 Comparaisons et contrastes entre les méthodes KS-TFD et HF-IC

Dans cette section, nous présenterons et discuterons les différences entre les définitions pour l'énergie d'échange et de corrélation utilisées dans la méthode KS-TFD et celles de la chimie quantique traditionnelle (HF-IC) ou si vous préférez les méthodes *ab initio*. Les caractéristiques des deux approches sont résumées dans le Tableau 1-2.

Dans les méthodes *ab initio*, les équations et la densité de HF, $\rho^{HF}(\vec{r})$, servent de référence, alors qu'on utilise un système fictif sans interaction et la densité exacte dans la méthode KS-TFD.

Dans les méthodes *ab initio* l'énergie d'échange est calculée exactement à partir des orbitales de HF,

$$E_x^{HF} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{j,k=1}^{N_\sigma} \int \int \frac{\phi_{j\sigma}^*(\vec{r}_1)\phi_{k\sigma}^*(\vec{r}_2)\phi_{k\sigma}(\vec{r}_1)\phi_{j\sigma}(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (1.48)$$

Tableau 1-2: Comparaisons entre KS-TFD et HF-IC

HF-IC	KS-TFD
<u>Système de référence</u>	
HF, $\rho^{HF}(\vec{r})$	KS, $\rho(\vec{r})$
<u>Échange</u>	
$\langle \Phi^{HF} V_{ee} \Phi^{HF} \rangle - J[\rho^{HF}]$	$\langle \Phi^{KS} V_{ee} \Phi^{KS} \rangle - J[\rho]$
<u>Corrélation</u>	
$E^{exacte}[\rho] - E^{HF}[\rho^{HF}]$	$E_{xc}[\rho] - E_x[\rho]$
<u>Composantes de la corrélation</u>	
$T_{corr} = T^{exacte}[\rho] - T^{HF}[\rho^{HF}]$	$T_c[\rho] = T^{exacte}[\rho] - T_s[\rho]$
$V_{corr}^{NE} = \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \int \frac{(\rho(\vec{r}) - \rho^{HF}(\vec{r})) Z_{\alpha}}{ \vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_i }$	
$V_{corr}^{coul} = \int \int \frac{[\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2) - \rho^{HF}(\vec{r}_1)\rho^{HF}(\vec{r}_2)]}{ \vec{r}_1 - \vec{r}_2 } d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$	
Tout le reste	$\tilde{E}_c[\rho(\vec{r})]$

La même définition peut être appliquée à la méthode KS-TFD en utilisant toutefois, les orbitales de KS, $\varphi_i^{KS}(\vec{r})$. C'est de cette façon qu'une partie de l'énergie d'échange est obtenue dans les méthodes hybrides (voir Section 1.9.5). Cette façon de calculer l'énergie d'échange donne lieu à un potentiel non-local² ce qui va à l'encontre des méthodes TFD pures dans lesquelles des potentiels locaux doivent être utilisés dans la définition de $v_{eff}(\vec{r})$ (1.22). Cependant, il est possible de calculer l'énergie d'échange exacte dans la méthode KS-TFD avec un potentiel d'échange local en utilisant la méthode du potentiel effectif optimisé (PEO) (voir Section 1.9.6). Dans le Tableau 1-3 nous comparons l'énergie d'échange exacte calculée avec cette dernière approche et celle provenant de HF. La différence entre ces deux quantités augmente lorsque le numéro atomique augmente.

Le système de référence est la première différence majeure. Traditionnellement, l'énergie de corrélation est définie comme étant la différence entre l'énergie totale

²Les termes local et non-local sont définis à la Section 1.9.1.

Tableau 1-3: Comparaisons entre les énergies d'échange exactes pour les méthodes HF et KS-TFD (valeurs tirées de la Réf. [1]) avec celles obtenues à partir de fonctionnelles approximatives pour l'énergie d'échange (valeurs tirées de la Réf. [2]) (en Hartrees). Les erreurs relatives à E_x^{KS-TFD} sont données entre parenthèses (en %)

	E_x^{HF}	E_x^{KS-TFD}	E_x^{LDA}	E_x^{PW91}
He	-1.026	-1.026	-0.884(-13.82)	-1.017(-0.88)
Be	-2.667	-2.666	-2.312(-13.26)	-2.645(-0.77)
Ne	-12.108	-12.105	-11.033(-8.85)	-12.115(0.08)
Mg	-15.994	-15.988	-14.612(-8.61)	-15.980(-0.06)
Ar	-30.185	-30.175	-27.863(-7.66)	-30.123(-0.17)
Ca	-35.211	-35.199	-32.591(-7.41)	-35.165(-0.10)
Zn	-69.641	-69.619	-65.645(-5.71)	-69.834(0.31)
Kr	-93.856	-93.833	-88.624(-5.55)	-93.831(0.00)
Sr	-101.955	-101.926	-96.362(-5.46)	-101.918(-0.01)
Cd	-148.914	-148.879	-141.543(-4.93)	-148.885(0.00)
Xe	-179.097	-179.063	-170.566(-4.75)	-178.991(-0.04)
Ba	-189.100	-189.065	-180.241(-4.67)	-189.034(-0.02)
Yb	-276.214	-276.145	-265.563(-3.83)	-276.939(0.29)
Hg	-345.304	-345.244	-332.143(-3.80)	-345.427(0.05)
Rn	-387.504	-387.450	-372.981(-3.74)	-387.417(-0.01)

provenant de la fonction d'onde exacte multi-électronique (sans relativité) et l'énergie HF. Dans cette définition, deux densités sont impliquées, la densité exacte et la densité de HF, ce qui entraîne trois contributions majeures à l'énergie de corrélation pour les méthodes *ab initio*. La première contribution provient de l'énergie cinétique. L'énergie cinétique exacte est obtenue à partir de la fonction d'onde multi-électronique exacte ce qui implique la densité exacte. Pour calculer T_{corr} , on doit soustraire l'énergie cinétique de HF de celle exacte. Les deux dernières contributions proviennent du fait que l'on a utilisé $\rho^{HF}(\vec{r})$ pour calculer l'énergie d'attraction noyau-électron et l'énergie de répulsion électron-électron. Ces deux dernières contributions sont absentes dans la méthode KS-TFD parce que la densité exacte est utilisée. De plus, la composante d'énergie cinétique dans l'énergie de corrélation de KS-TFD ne correspond pas à celle définie précédemment. Elle correspond à la différence entre l'énergie cinétique du système réel (avec toutes les interactions) et celle du système fictif (sans interaction), toutes deux évaluées avec la densité exacte. L'énergie de corrélation KS-TFD contient également une contribution provenant de la répulsion électron-électron, \tilde{E}_{xc} , qui est au-delà de la répulsion de Coulomb classique et de la définition de l'énergie d'échange KS-TFD exacte. Dans le Tableau 1-4, nous comparons l'énergie de corrélation exacte pour un calcul KS-TFD et HF-IC pour quelques atomes. On voit clairement que la relation [91],

$$|E_c^{HF-IC(exacte)}| < |E_c^{KS-TFD(exacte)}|, \quad (1.49)$$

est respectée. La contribution de l'énergie cinétique à l'énergie de corrélation pour un calcul KS-TFD démontre que cette quantité n'est pas négligeable.

Pour un système à couches fermées, les orbitales de HF ont une signification physique à cause du théorème de Koopmans. Elles correspondent, dans l'approximation HF, à moins l'énergie requise pour arracher un électron de cette orbitale. Cependant, les valeurs obtenues à partir de ce théorème sont toujours plus grandes que les valeurs expérimentales obtenues par la spectroscopie par photoélectrons. Cette erreur est en partie due au fait que dans cette approximation nous utilisons les mêmes orbitales pour décrire les systèmes à N et $N-1$ électrons. Il est bien évident que les électrons relaxent après le départ d'un électron à cause de la diminution de l'effet d'écran du noyau. L'absence de corrélation dans la méthode de HF est une autre source d'erreur. Le théorème de Koopmans ne s'applique pas à la TFD. Cependant, il a été démontré

Tableau 1-4: Comparaisons des énergies de corrélation exactes (valeurs tirées de la Réf. [3]) et de la contribution de l'énergie cinétique à l'énergie de corrélation (valeurs tirées de la Réf. [4]) pour les méthodes KS-TFD et HF-IC (Les énergies sont en Hartrees)

	E_c^{KS-TFD}	E_c^{HF-IC}	$T_c^{KS-TFD}[\rho]$
H ⁻	-0.041995	-0.039821	0.0280
He	-0.042107	-0.042044	0.0366
Be ²⁺	-0.044274	-0.044267	0.0415
Ne ⁸⁺	-0.045694	-0.045693	
Be	-0.0962	-0.0943	0.0737
Ne	-0.394	-0.390	

[92, 93] que pour le potentiel d'échange-corrélation exact, la valeur propre associée à l'orbitale occupée de plus haute énergie (HOMO) de la molécule neutre correspond à moins le potentiel d'ionisation (PI) et l'orbitale correspondante pour l'espèce anionique donne moins l'affinité électronique (AÉ),

$$\epsilon_{HOMO}(N) = -PI \quad (1.50)$$

$$\epsilon_{HOMO}(N+1) = -AE. \quad (1.51)$$

La dernière différence que nous voulons rapporter concerne l'énergie d'auto-répulsion présente dans les fonctionnelles d'échange-corrélation approximatives. Dans la méthode de HF, l'énergie de répulsion électron-électron est donnée par:

$$\langle \hat{V}_{ee} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}), \quad (1.52)$$

où

$$J_{ij} = \iint \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_i(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (1.53)$$

$$K_{ij} = \iint \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_j(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (1.54)$$

L'énergie d'auto-répulsion de Coulomb, J_{ii} , et l'énergie d'auto-répulsion d'échange, K_{ii} , proviennent du fait que i peut évaluer j dans l'équation (1.52). Ces deux termes

s'annulent exactement dans la méthode de HF. Par contre, l'énergie de Coulomb en TFD est calculée en utilisant la densité,

$$J[\rho] = \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \quad (1.55)$$

et contient une contribution due à l'auto-répulsion. En utilisant la fonctionnelle exacte pour l'énergie d'échange-corrélation, l'énergie d'auto-répulsion de Coulomb est annulée par l'énergie d'auto-répulsion d'échange comme dans la théorie de HF. Cependant, parce qu'on utilise des fonctionnelles approximatives, il y a présence d'auto-répulsion dans nos résultats. Ceci est une raison pourquoi l'énergie totale, pour un système donné, est plus élevée pour KS-TFD que HF.

1.8 Construction d'une nouvelle fonctionnelle

En utilisant la méthode du chemin adiabatique, on peut formuler une recette, servant à la préparation d'une nouvelle fonctionnelle d'échange-corrélation, qui se résume comme suit:

- Proposer un modèle pour $h(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$.
- Choisir des propriétés que doit remplir $h(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$. Par exemple, normalisable, exempt d'énergie d'auto-répulsion, contenir la corrélation entre les électrons de spin parallèle et opposés et diverses relations d'échelle [82, 83, 94, 95]. En principe, ces propriétés peuvent être dérivées de la fonction d'onde exacte multi-électronique.
- Déterminer sa dépendance en λ et faire l'intégration par rapport à λ .
- Tester la nouvelle fonctionnelle sur un ensemble de données de référence.

En principe, l'application de cette recette est facile. Par contre, en pratique, chaque étape présente des difficultés.

Le choix des propriétés que doit satisfaire $\bar{h}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ peut être influencé par les applications pour lesquelles on veut utiliser la fonctionnelle. Par exemple, le comportement asymptotique est crucial pour la description des propriétés qui dépendent du

comportement de $v_{xc}(\vec{r})$ à longue distance, comme c'est le cas pour le calcul des spectres d'excitation électronique. Cette propriété n'est pas aussi importante que d'autres si on n'est pas intéressé à des propriétés qui dépendent des orbitales virtuelles.

En pratique, il semble être difficile de déterminer la dépendance selon λ de $h(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$. La méthode du chemin adiabatique (1.40) à première vue n'explique pas comment faire. Cependant, Levy [95] a démontré que par une mise à l'échelle homogène de la densité en utilisant un facteur γ (où γ vaut $1/\lambda$),

$$\rho_\gamma(\vec{r}) = \gamma^3 \rho(\gamma x, \gamma y, \gamma z), \quad (1.56)$$

nous pouvons exprimer la méthode du chemin adiabatique comme:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int_0^1 E_{xc}^\lambda[\rho(\vec{r})] d\lambda = \int_0^1 \lambda E_{xc}^{\lambda=1}[\rho_{1/\lambda}(\vec{r})] d\lambda. \quad (1.57)$$

Cette formule démontre que nous avons besoin de connaître seulement la valeur de $E_{xc}^{\lambda=1}[\rho_{1/\lambda}]$ afin d'obtenir les valeurs de l'intégrande pour chaque valeur de λ . Cette équation implique également que connaissant $E_{xc}^\lambda[\rho]$ pour de petites valeurs de λ suffit pour engendrer toutes les valeurs de $E_{xc}^\lambda[\rho]$. Dans sa contribution, Levy a également démontré que le trou d'échange-corrélation exact satisfait les mêmes relations de mise à l'échelle,

$$\rho_{xc}^\lambda(\gamma\vec{r}_1, \gamma\vec{r}_2) = \gamma^3 \rho_{xc}^{\lambda=1}(\gamma\vec{r}_1, \gamma\vec{r}_2). \quad (1.58)$$

En d'autres mots, une fois que nous avons obtenu une forme pour $h(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ qui satisfait les propriétés choisies, on peut connaître sa dépendance selon λ en appliquant la procédure de mise à l'échelle (1.58).

Finalement, il est très important que la nouvelle fonctionnelle soit testée sur un ensemble de référence afin de déterminer sa précision. Pour cette fin, plusieurs fonctionnelles dans la littérature sont testées sur le populaire ensemble G2 [96] ou, plus récemment, l'ensemble G3 [58]. Cet ensemble est composé de données expérimentales connues avec une haute précision comme des potentiels d'ionisation et des énergies d'atomisation. Cependant, ce n'est pas nécessairement le meilleur ensemble parce que plusieurs systèmes n'y sont pas représentés. Par exemple, les composés organométalliques, les molécules contenant des ponts hydrogènes et autres interactions intermoléculaires ainsi que les états de transition.

1.9 Fonctionnelles d'échange et de corrélation approximatives

Dans la section qui suit, nous voulons donner un aperçu de l'évolution des fonctionnelles d'échange-corrélation approximatives au cours des années. Seuls les exemples les plus importants seront présentés. La présentation suivra le modèle de l'échelle de Jacob proposé par Perdew et Schmidt [97].

Habituellement, les fonctionnelles d'échange-corrélation sont séparées en une fonctionnelle pour l'échange et une fonctionnelle pour la corrélation,

$$\tilde{E}_{xc} = E_x + E_c. \quad (1.59)$$

Nous présenterons chaque contribution séparément. Le tilde sur E_{xc} indique qu'à partir de ce moment, nous considérons des approximations pour E_{xc} .

Avant de présenter les différentes approximations pour E_{xc} , nous devons expliquer la différence entre les termes local et non-local pour éviter toutes sortes de confusion. D'un point de vue mathématique, toutes les fonctionnelles approximatives pour E_{xc} sont locales, exception faite des fonctionnelles hybrides, parce qu'elles dépendent seulement de la densité et de ses dérivées à une position donnée de l'espace. Par contre, l'énergie d'échange Hartree-Fock (1.48) et sa contrepartie en KS-TFD sont non-locales parce qu'elles ont également besoin d'information sur une autre position. Le terme non-local est souvent employé pour désigner les fonctionnelles approximatives du gradient généralisé. Ceci est en partie valable puisque, si on pense au développement d'une fonction en série de Taylor, on peut connaître l'information dans le voisinage d'un point en utilisant la valeur de la fonction et de ses dérivées à ce point. Dans la présente thèse nous utilisons la première définition.

1.9.1 Approximation de la densité locale

Le choix d'un modèle est la première décision à prendre dans le développement d'une approximation. Le modèle du gaz d'électrons homogène est utilisé dans la majorité des fonctionnelles d'échange-corrélation. En particulier, dans l'approximation de la densité locale (ADL), le modèle du gaz d'électrons homogène est appliqué localement à chaque

point de l'espace en utilisant seulement la densité. Dans l'approximation de la densité locale de spin (ADLS), les densités pour chaque composante de spin, $\rho_\alpha(\vec{r})$ et $\rho_\beta(\vec{r})$, sont utilisées. Le modèle du gaz d'électrons homogène appliqué à la fonctionnelle d'énergie d'échange conduit à l'échange de Dirac [98] et possède une forme mathématique très simple,

$$E_x^{Dirac}[\rho(\vec{r})] = E_x^{ADLS}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int [\rho_\alpha(\vec{r})^{4/3} + \rho_\beta(\vec{r})^{4/3}] d\vec{r}. \quad (1.60)$$

La forme générale pour l'ADLS pour la fonctionnelle d'énergie de corrélation s'écrit,

$$E_c^{ADLS}[\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_c(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (1.61)$$

où $\varepsilon_c(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}))$ est l'énergie de corrélation par électron dans un gaz d'électrons homogène. La forme mathématique exacte est inconnue mais il existe plusieurs approximations pour $\varepsilon_c(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}))$. La plus populaire est celle de Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [99] qui ont utilisé une approximation de Padé pour interpoler les résultats d'une simulation Monte Carlo réalisée par Ceperley et Alder [100] sur un gaz d'électrons homogène,

$$\begin{aligned} \varepsilon_c(r_s) = & A \left\{ \ln \left(\frac{x^2}{X(x)} \right) + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \left(\frac{Q}{2x+b} \right) \right. \\ & - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[\ln \left(\frac{(x-x_0)^2}{X(x)} \right) \right. \\ & \left. \left. + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \tan^{-1} \left(\frac{Q}{2x+b} \right) \right] \right\} \end{aligned} \quad (1.62)$$

où $X(x) = x^2 + bx + c$, $Q = (4c - b^2)^{1/2}$, x_0 , b et c sont des constantes. Le rayon de Wigner-Seitz, r_s , est relié à la densité par

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/3}. \quad (1.63)$$

ADLS donne de bons résultats pour la géométrie à l'équilibre et les fréquences vibrationnelles pour les molécules contenant des liaisons covalentes, mais a tendance à surestimer les énergies de liaison parce que les molécules sont trop stables comparativement aux atomes séparés. De plus, les résultats sont mauvais pour les molécules contenant des ponts hydrogènes [101], les complexes de van der Waals et les complexes à transfert de charge [102].

Une partie des succès de ADLS est attribuée au trou d'échange qui satisfait (1.44) et (1.45) [87]. De plus, la forme symétrique sphérique de la fonction de trou d'échange-corrélation requise dans le calcul de E_{xc} est une bonne approximation à la fonction exacte même si le trou lui-même ne reproduit pas bien la fonction de trou exacte [103].

Dans les calculs ADLS, l'énergie d'échange est surestimée par environ 10 % (par exemple voir le Tableau 1-3) et l'énergie de corrélation par environ 100 %. L'énergie totale est trop élevée et la séparation énergétique entre la dernière orbitale occupée et la première vide (ou la séparation entre les bandes en physique de l'état solide) est trop petite. De plus, l'ADLS favorise la configuration électronique $d^{n+1}s^1$ au détriment de $d^n s^2$ pour les atomes métalliques des éléments 3d [104]. Gunnarsson et Jones [105, 106] ont démontré que la majeure source d'erreur provient de l'énergie d'échange due à l'énergie d'auto-répulsion présente dans l'ADLS. Perdew et Zunger [107] ont proposé une fonctionnelle ADLS corrigée pour l'énergie d'auto-répulsion. Cette fonctionnelle réduit les erreurs en de ça de 3 % pour l'énergie d'échange. Des améliorations sont également obtenues pour l'énergie totale, les énergies orbitales, le comportement asymptotique de $v_{xc}(\vec{r})$ à longue distance, dans la forme du trou d'échange-corrélation et par conséquent dans la densité électronique.

1.9.2 Approximation de l'expansion du gradient

ADLS est inutile pour la thermochimie. Ce modèle a été développé dans la limite où la densité varie lentement ce qui est loin d'être le cas dans les atomes et les molécules. Logiquement, l'étape suivante est d'inclure les dérivées de la densité de façon à tenir compte des inhomogénéités de la densité. Pour le modèle du gaz d'électrons, l'expansion de la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation en fonction de la densité et de ses dérivées est la suivante,

$$\begin{aligned}
 E_{xc}^{AEG}[\rho_\alpha, \rho_\beta] &= \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r})) d\vec{r} \\
 &+ \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \sum_{\sigma'=\alpha,\beta} C_{xc}^{\sigma,\sigma'}(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r})) \frac{\nabla \rho_\sigma}{\rho_\sigma^{2/3}(\vec{r})} \frac{\nabla \rho_{\sigma'}}{\rho_{\sigma'}^{2/3}(\vec{r})} \\
 &+ \dots
 \end{aligned} \tag{1.64}$$

L'approximation de l'expansion du gradient (AEG) de deuxième ordre est obtenue en gardant seulement les deux premiers termes de la série. Le trou d'échange correspondant à cette approximation ne satisfait plus les équations (1.44) et (1.45). Pour cette raison, peu d'améliorations sont obtenues et souvent les résultats sont pires que ceux de l'ADLS.

1.9.3 Approximation du gradient généralisé

Les fonctionnelles qui entrent dans la catégorie de l'approximation généralisée du gradient (AGG) sont faites de fonctionnelles d'échange et de corrélation qui utilisent l'AEG du second ordre, mais qui contournent les difficultés rencontrées dans cette approximation. La forme générale des fonctionnelles AGG est la suivante;

$$E_x^{AGG}[\rho(\vec{r})] = E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] - \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int F(s_\sigma) \rho_\sigma^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (1.65)$$

L'argument de la fonction F , s_σ , est la densité réduite du gradient pour le spin σ ,

$$s_\sigma(\vec{r}) = \frac{|\nabla \rho_\sigma|}{\rho_\sigma^{4/3}(\vec{r})}, \quad (1.66)$$

et correspond à un paramètre d'inhomogénéité local. Perdew [108] a utilisé l'AEG du second ordre avec un rayon de coupe pour imposer les conditions (1.44) et (1.45) au trou d'échange. Des simplifications supplémentaires à ce modèle ont conduit à la fonctionnelle d'échange de Perdew-Wang 1986 (PW86) [109],

$$F^{PW86} = \left\{ 1 + 1.296 \left(\frac{s_\sigma}{(24\pi^2)^{1/3}} \right)^2 + 14 \left(\frac{s_\sigma}{(24\pi^2)^{1/3}} \right)^4 + 0.2 \left(\frac{s_\sigma}{(24\pi^2)^{1/3}} \right)^6 \right\}^{1/15}, \quad (1.67)$$

qui ne contient pas de paramètre. La fonctionnelle d'échange de Becke 1988 (B88) [110] en est une autre très populaire. Becke a imposé le bon comportement asymptotique $(-1/r)$ pour la densité d'énergie d'échange, ε_x , et a utilisé un paramètre, β , lissé sur les énergies d'échange exactes de HF pour les atomes de gaz nobles,

$$F^{B88} = \frac{\beta s_\sigma^2}{1 + 6\beta s_\sigma \sinh^{-1}(s_\sigma)}. \quad (1.68)$$

Les fonctionnelles de corrélation de type AGG ont des formes mathématiques plus complexes. Nous nous contentons de mentionner celle de Perdew 1986 (P86) [111, 112] qui contient un paramètre et la fonctionnelle de Perdew-Wang 1991 (PW91) [113, 114, 115] qui n'en contient pas. Avec ce genre de fonctionnelle, les énergies d'échange atomiques sont à moins de 1% des valeurs exactes de HF (voir Tableau 1-3).

Becke [116] a démontré, en utilisant la combinaison des fonctionnelles B88 pour l'échange et PW91 pour la corrélation, que l'utilisation de fonctionnelles de type AGG réduit, en valeur absolue, la tendance à surestimer la force des liaisons observée avec l'ADLS. Avec les fonctionnelles de type AGG on traite mieux les molécules contenant des liaisons hydrogènes et on améliore la thermochimie. Cependant, des améliorations additionnelles sont nécessaires pour les complexes de van der Waals et transfert de charge. Ceci est dû au fait que le potentiel dans l'AGG n'a pas le bon comportement asymptotique à longue distance tout comme c'est le cas pour l'ADLS [117, 118]. Engel et al. [1] et van Leeuwen et Baerends [119] ont démontré qu'il était impossible pour une fonctionnelle de type AGG définie par l'équation (1.65), c'est-à-dire contenant seulement $s_{\sigma}(\vec{r})$, de satisfaire simultanément le comportement asymptotique pour la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation et celui du potentiel d'échange-corrélation. Ces conditions peuvent être remplies simultanément en ajoutant le laplacien de la densité dans la fonction F.

1.9.4 Approximation du gradient meta-généralisé

On peut aller au-delà de l'AGG en ajoutant une dépendance explicite du laplacien de la densité, $\nabla^2\rho(\vec{r})$, et de la densité d'énergie cinétique³,

$$\tau_{\sigma}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{occ} |\nabla\varphi_i^{\sigma}(\vec{r})|^2, \quad (1.69)$$

dans le calcul de l'énergie d'échange-corrélation. Ces deux quantités démontrent la structure de couches atomiques et peuvent être considérées comme des paramètres d'inhomogénéité afin d'apporter de l'information non-locale à la fonction du trou

³Plusieurs définitions différentes existent dans la littérature pour la densité d'énergie cinétique, ici nous utilisons celle de Becke [120].

d'échange-corrélation. Les fonctionnelles d'énergie d'échange-corrélation qui peuvent être écrites dans la forme générale,

$$E_{xc}^{AGmeta-G}[\rho(\vec{r})] = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}), \nabla^2\rho(\vec{r}), \tau(\vec{r}))d\vec{r}, \quad (1.70)$$

sont communément appelées approximation du gradient meta-généralisé (AGmeta-G). En ajoutant la densité d'énergie cinétique dans la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation, on augmente le coût d'un calcul KS-TFD parce que le potentiel d'échange-corrélation, $v_{xc}(\vec{r})$, doit être évalué. Une approximation doit être programmée parce que τ n'est pas une fonctionnelle explicite de la densité.

Dans cette famille de fonctionnelles, nous mentionnons la fonctionnelle pour l'énergie d'échange de Becke et Roussel [121], les fonctionnelles d'énergie d'échange-corrélation de Perdew et al. [122], Van Hoorhis et Scuseria (VSXC) [123] (contenant 21 paramètres ...) et les fonctionnelles pour l'énergie de corrélation de Proynov et al. (LAP, Bm τ 1) [124, 125, 126, 127, 128, 129] et de Lee, Yang et Parr (LYP) [130]. Cette famille de fonctionnelle solutionne la majorité des problèmes rencontrés par l'AGG. Une partie du succès réside dans une énergie d'échange-corrélation dépendante des orbitales occupées. Ces fonctionnelles sont une bonne alternative aux fonctionnelles hybrides qui sont le sujet de la prochaine section.

1.9.5 Fonctionnelles hybrides

Becke [131] a proposé une approximation différente pour aller au-delà de l'AGG. Il a suggéré de mélanger une partie de l'énergie d'échange exacte de KS avec celle provenant d'une fonctionnelle traditionnelle pour l'énergie d'échange-corrélation. Il a utilisé la formule du chemin adiabatique pour justifier son approche. Il a démontré [132] que le modèle du gaz d'électrons homogène n'est pas valable près de la limite $\lambda=0$ en utilisant la molécule de H₂ pour illustrer le problème. À $\lambda=0$, qui correspond à la limite sans interaction, l'énergie d'échange-corrélation est l'énergie d'échange exacte de KS sans corrélation. Pour H₂, le trou d'échange exact, $\rho_x(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, est moins la densité de l'orbitale σ_g et, par conséquent, est délocalisé symétriquement sur les deux atomes. Par contre, le trou d'échange du gaz d'électrons homogène est plus ou moins localisé

près de la position de l'électron de référence de par sa nature. Ce trou est donc une mauvaise approximation au trou exact près de la limite $\lambda=0$. Becke a suggéré de prendre l'énergie d'échange exacte de KS à $\lambda=0$ et ADLS [131] ou AGG [132] à $\lambda=1$. Comme amélioration à son premier modèle (moitié-moitié) [131] il a proposé [132],

$$E_{xc}^{B3PW91} = E_{xc}^{LSDA} + a_0(E_x^{Exact} - E_x^{LSDA}) + a_x \Delta E_x^{B88} + a_c \Delta E_c^{PW91}, \quad (1.71)$$

où $a_0=0.20$, $a_x=0.72$ et $a_c=0.81$. Ces paramètres ont été déterminés par un lissage des moindres carrés sur un ensemble de données expérimentales de référence [96, 133] plutôt qu'à partir de la formule du chemin adiabatique. Le paramètre a_0 représente la quantité d'échange exacte nécessaire pour corriger l'ADLS et l'AGG près de la limite $\lambda=0$. Il a été démontré récemment dans un développement non-empirique [134, 135] (pas de lissage sur un ensemble de données de référence) qu'une valeur de 20% est typique pour les fonctionnelles hybrides. B3LYP [77] est la fonctionnelle hybride la plus populaire tout simplement parce qu'elle a été programmée dans le logiciel le plus populaire. La différence avec la fonctionnelle hybride mentionnée ci-haut est le remplacement de la fonctionnelle de corrélation PW91 par la fonctionnelle LYP. Les valeurs des paramètres sont cependant les mêmes. B3LYP donne de meilleurs résultats que B3PW91 et les fonctionnelles AGG. Les résultats pour les composés impliquant des métaux de transition et des ponts hydrogènes par exemple, ne représentent aucune amélioration significative par rapport aux fonctionnelles du gradient méta-généralisé [129].

1.9.6 Méthode du potentiel effectif optimisé

L'énergie d'échange est la plus grande composante de l'énergie d'échange-corrélation. En calculant l'énergie d'échange exacte,

$$E_x^{exacte}[\rho(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \sum_{j,k=1}^{N_\sigma} \int \int \frac{\varphi_{j\sigma}^*(\vec{r}_1) \varphi_{k\sigma}^*(\vec{r}_2) \varphi_{k\sigma}(\vec{r}_1) \varphi_{j\sigma}(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \quad (1.72)$$

en plus du calcul de T_s proposée par Kohn et Sham [40], il ne reste plus qu'à trouver une approximation à la fonctionnelle d'énergie de corrélation. Le potentiel d'échange-corrélation qui en découle implique la solution d'équations complexes. La dérivation exacte de $v_{xc}(\vec{r})$ conduit à la méthode du potentiel effectif optimisé⁴ (PEO) [137, 138].

⁴L'article de Grabo et al. [136] est une excellente introduction au formalisme PEO.

Nous devons spécifier que cette méthode implique l'énergie d'échange exacte qui est non-locale et le potentiel d'échange, v_{xc} , qui lui est local comme doit l'être une méthode pure de la TFD.

L'application de cette méthode a été limitée pendant longtemps aux atomes parce que les équations PEO devaient être solutionnées numériquement. Des développements récents [139, 140, 141] permettent d'étudier de petites molécules. Malgré ces améliorations, le coût du calcul est nettement plus élevé qu'un calcul impliquant une fonctionnelle de type AGG ou AGmeta-G ce qui restreint son application aux atomes et aux molécules de petites tailles. Le problème majeur avec cette famille de fonctionnelles est de trouver une fonctionnelle de corrélation puisque l'annulation d'erreur entre l'échange et la corrélation qui fait le succès de ADLS est absente. Cependant, les énergies totales, les énergies orbitales, les spectres d'excitation ainsi que toutes les autres propriétés qui dépendent des orbitales de KS sont meilleures.

1.10 La fonctionnelle de corrélation LAP

Les fonctionnelles d'énergie de corrélation de la famille LAP [124, 125, 126, 127, 128, 129] sont des fonctionnelles AGmeta-G développées en utilisant la MCA et la recette générale présentée à la Section 1.8.

Pour justifier l'application de la MCA à l'énergie de corrélation seulement, nous reformulons cette méthode de la façon suivante:

$$E_c[\rho(\vec{r})] = \int_0^1 E_c^\lambda[\rho(\vec{r})] d\lambda. \quad (1.73)$$

La fonctionnelle pour l'énergie d'échange a été sortie de l'intégrale parce que l'énergie d'échange exacte est définie comme étant la limite $\lambda=0$ de la MCA et, par conséquent, indépendante de λ . La fonctionnelle d'énergie de corrélation dépendante du spin est définie par,

$$E_c[\rho(\vec{r})] = E_c^{\uparrow\uparrow}[\rho(\vec{r})] + 2E_c^{\uparrow\downarrow}[\rho(\vec{r})] + E_c^{\downarrow\downarrow}[\rho(\vec{r})], \quad (1.74)$$

où $E_c^{\uparrow\uparrow}$ et $E_c^{\downarrow\downarrow}$ représentent l'énergie de corrélation entre deux électrons de même spin qui est au-delà de l'énergie d'échange et $E_c^{\uparrow\downarrow}$ représente l'énergie de corrélation entre

électrons de spin opposé. Cette dernière contribution est plus grande que les deux premières et est la seule composante incluse dans la fonctionnelle de corrélation LAP1 [124, 125]. La corrélation entre les électrons de spin parallèle est incluse dans les fonctionnelles LAP3 [128] et τ_1 [129] qui sont des améliorations récentes de la fonctionnelle LAP1.

Pour chacune des contributions à l'énergie de corrélation, une fonction de corrélation de paire de Colle et Salvetti [142] dépendante du spin est définie. La dépendance sur λ est introduite en utilisant la méthode de mise à l'échelle des coordonnées de Levy [95]. Les inhomogénéités de la densité sont prises en compte par une analogie thermodynamique locale [49] en utilisant le laplacien de la densité et la densité d'énergie cinétique,

$$\tau_{\sigma}^{LAP} = \frac{1}{8} \sum_i^{occ} (\nabla \varphi_{i\sigma})^2 - \frac{1}{8} \nabla^2 \rho_{\sigma}. \quad (1.75)$$

Il y a (au moins ...) deux points de vue très importants dans la construction d'une fonctionnelle. Une fonctionnelle exempte de paramètres et qui est basée sur des arguments physiques est sujette à donner de meilleurs résultats en général, mais peut être moins bonne pour un ensemble de référence précis lorsque comparée avec une fonctionnelle qui contient des paramètres optimisés pour reproduire les résultats de cet ensemble. Les fonctionnelles de la famille LAP font un bon compromis entre ces deux approches. Les équations sont dérivées en se basant sur des arguments physiques et un ensemble relativement restreint de molécules (N_2 , F_2 , O_2 , HF , CN , H_2O , NH_3 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_6H_6 , $(H_2O)_2$) a été utilisé lors de l'ajustement de la fonctionnelle de corrélation et de la synchronisation avec les fonctionnelles d'échange B88 [110] et PW86 [109]. Cette synchronisation est essentielle lorsque les fonctionnelles d'échange et de corrélation sont développées séparément.

Les fonctionnelles de corrélation LAP ont été testées sur un ensemble de 40 molécules de petites et moyennes tailles qui représentent des cas difficiles pour l'ADLS et AGG et pour lesquelles des énergies d'atomisation expérimentales très précises et extrapolées à 0 K sont disponibles. Les résultats obtenus sont comparables à CCSD(T) pour des cas difficiles comme les ponts hydrogènes, les énergies d'activation et quelques composés contenant des métaux de transition [143, 144, 145, 146]. Nous devons men-

tionner que les résultats pour les composés des métaux de transition sont bons même si aucun métal de transition n'a été utilisé lors de l'étape de l'ajustement de la fonctionnelle. Ceci est probablement dû à la bonne physique incorporée dans ces fonctionnelles.

1.11 Résolution des équations de Kohn-Sham

Le choix d'une fonctionnelle pour l'énergie d'échange-corrélation n'est pas la seule décision à prendre avant de soumettre un calcul KS-DFT. Pour les applications quotidiennes, les décisions sont directement influencées par le temps de calcul et doivent être prises en fonction de l'équilibre entre la précision et la vitesse. Dans cette section, nous présenterons une grande partie des choix possibles (voir Figure 1-1, ainsi que les sources d'erreurs qui s'y rattachent, Tableau 1-5), en portant une attention particulière sur ceux disponibles dans le programme deMon-KS [41, 42, 43] que nous avons utilisés pour réaliser cette thèse. De cette façon, il sera plus facile pour le lecteur de connaître la motivation derrière les choix que nous avons faits et qui seront présentés dans le Chapitre 2.

Premièrement, nous devons mentionner qu'il est possible de solutionner numériquement les équations de KS sur une grille. C'est de cette façon que les équations de KS-TFD sont résolues dans le programme NUMOL [179] de Becke. Cette méthodologie est exempte de toutes les erreurs associées à l'utilisation d'une base orbitalaire, mais est sensible au bruit numérique lors de l'intégration. De plus, cette approche est très exigeante au niveau des ressources de calcul ce qui limite son application aux molécules de petites tailles.

1.11.1 Les orbitales de Kohn-Sham

La combinaison linéaire d'orbitales atomiques (CLOA) est l'approximation la plus utilisée pour représenter les orbitales de KS, $\varphi_i^{KS}(\vec{r})$, dans les programmes KS-TFD. Cette approche a été développée par Roothaan [176] pour les méthodes *ab initio* traditionnelles (une description détaillée est disponible dans la Réf. [52]). Dans l'approximation

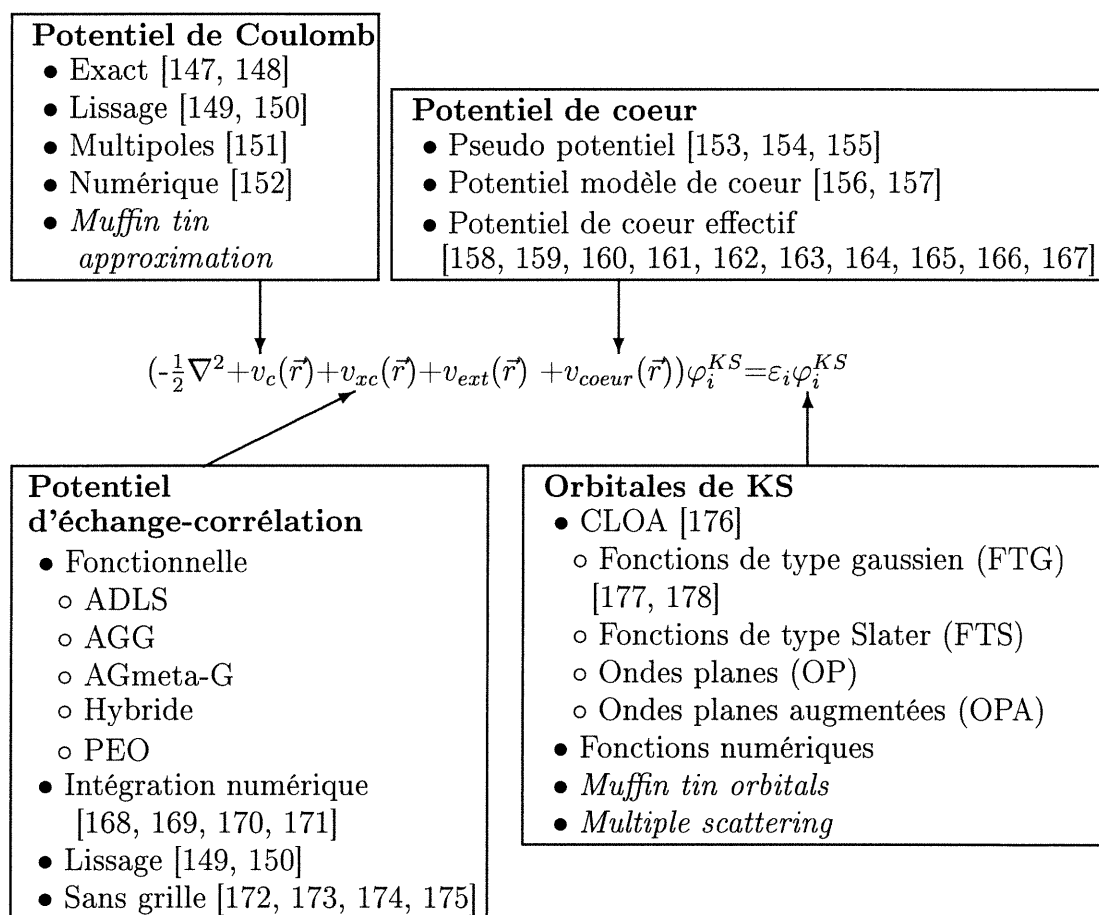


Figure 1-1: Représentation schématique des choix possibles lors d'un calcul KS-DFT et quelques références importantes

Tableau 1-5: Sources d'erreurs dans un calcul KS-TFD

Sources d'erreurs
Fonctionnelle d'échange-corrélation
Base orbitalaire incomplète
Base auxiliaire (pour le lissage) incomplète
Erreur de la superposition des bases
Procédure de lissage
Intégration numérique
Grille moléculaire
Relativité
Critères de convergence SCF
Critères de convergence pour l'optimisation de géométrie
Approximation harmonique lors de l'analyse vibrationnelle
Solvatation
Système de taille finie

CLOA, chaque $\varphi_i^{KS}(\vec{r})$ est développée comme une combinaison linéaire de fonctions atomiques centrées sur les atomes, $\chi_\mu(\vec{r})$,

$$\varphi_i(\vec{r}, \sigma) = \sum_{\mu}^{N_{\mu}} C_{\mu i}^{\sigma} \chi_{\mu}(\vec{r}), \quad (1.76)$$

où les $C_{\mu i}^{\sigma}$ sont des coefficients déterminés lors du calcul SCF (*self-consistent field*). Chaque fonction atomique est également prise comme une combinaison linéaire de fonctions primitives contractées. Les fonctions gaussiennes [180], parce que les intégrales et les dérivées sont analytiques et faciles à calculer, et les fonctions de Slater [181] qui correspondent aux solutions exactes des atomes hydrogénoïdes et par conséquent représentent mieux le caractère radial des fonctions atomiques, sont les primitives les plus populaires. Les fonctions gaussiennes sont généralement plus utilisées même si on doit utiliser plus de fonctions pour avoir la même qualité de base atomique. En utilisant une fonction gaussienne cartésienne,

$$g(\vec{r}, \vec{l}, \alpha) = N_{nl} x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\alpha r^2} \quad (1.77)$$

avec le facteur de normalisation donné par,

$$N_{nl} = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} (4\alpha)^{(l_x+l_y+l_z)/2} [(2l_x-1)!!(2l_y-1)!!(2l_z-1)!!]^{-1/2}, \quad (1.78)$$

une fonction de base atomique s'écrit:

$$\chi_{\mu}(\vec{r}) = \sum_p^{N_p} d_{\mu p} g_p(\vec{r}, \vec{l}, \alpha_p). \quad (1.79)$$

Les coefficients de contraction, $d_{\mu p}$, et les exposants, α_p , sont optimisés séparément, à partir de calculs numériques atomiques, et sont gardés fixes pour tous les calculs moléculaires (la procédure d'optimisation est décrite dans la Référence [182]). Les bases ainsi obtenues sont incomplètes parce que les combinaisons linéaires dans les équations (1.76) et (1.79) ne sont pas infinies.

En introduisant l'approximation CLOA (1.76) dans l'équation de KS (1.25), en multipliant à gauche par une fonction atomique arbitraire, $\chi_{\nu}(\vec{r})$, et en intégrant sur tout l'espace nous obtenons une équation matricielle,

$$\mathbf{F}^{\text{KS}} \mathbf{C} = \mathbf{S} \mathbf{C} \varepsilon, \quad (1.80)$$

où les éléments des matrices sont donnés par,

$$F_{\nu\mu}^{KS} = \int \chi_\nu(\vec{r}) f^{KS} \chi_\mu(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.81)$$

$$S_{\nu\mu} = \int \chi_\nu(\vec{r}) \chi_\mu(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (1.82)$$

L'équation 1.80 constitue un système d'équations linéaires qui doit être solutionné par des méthodes standards. Des algorithmes efficaces pour résoudre les équations (1.81) et (1.82) impliquant des fonctions gaussiennes ou Slater sont présentés dans les Références [147, 148]. Le coût de la diagonalisation de la matrice de KS, $F_{\nu\mu}^{KS}$, grandit comme $O(N_\mu^3)$, où N est le nombre total de fonctions atomiques (cette étape du calcul SCF peut être réduit à $O(N_\mu)$ pour les très grands systèmes en utilisant des techniques numériques spéciales [183] parce que dans ce cas, la matrice de KS est creuse). Le nombre total de fonctions de base peut être réduit par l'emploi de bases atomiques optimisées pour les calculs KS-TFD (comme celles provenant des références [177, 178] et utilisées dans la présente thèse) au lieu d'utiliser les énormes bases employées dans les calculs HF-IC parce que ces méthodes ont besoin de bases plus flexibles afin de récupérer le plus d'énergie de corrélation possible. Le choix des bases atomiques est aussi important que le choix d'une fonctionnelle pour l'énergie d'échange-corrélation. Dans bien des cas, une attention particulière doit être portée à l'erreur de la superposition des bases due au fait que nous employons des bases incomplètes.

1.11.2 Le potentiel de Coulomb

En utilisant la définition suivante pour la densité électronique provenant de l'approximation CLOA,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_{\mu}^{N_\mu} \sum_{\nu}^{N_\nu} (n_i^\alpha C_{\mu i}^\alpha C_{\nu i}^\alpha + n_i^\beta C_{\mu i}^\beta C_{\nu i}^\beta) \chi_\mu(\vec{r}) \chi_\nu(\vec{r}), \quad (1.83)$$

le potentiel de Coulomb, V_c , peut être évalué exactement [147, 148],

$$V_c(\vec{r}) = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 \quad (1.84)$$

$$= \sum_i^{N_i} \sum_{\mu}^{N_\mu} \sum_{\nu}^{N_\nu} (n_i^\alpha C_{\mu i}^\alpha C_{\nu i}^\alpha + n_i^\beta C_{\mu i}^\beta C_{\nu i}^\beta) \int \frac{\chi_\mu(\vec{r}_2) \chi_\nu(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2. \quad (1.85)$$

n_i^σ est le nombre d'occupation (entier ou fractionnaire) de l'orbitale moléculaire i . Le coût de l'évaluation du potentiel de Coulomb dépend alors du carré du nombre total de fonctions de base (N_μ^2) et sa contribution à l'évaluation de \mathbf{F}^{KS} grandit comme N_μ^4 . Pour réduire le temps de calcul, la densité électronique peut être lissée en utilisant une base auxiliaire de fonctions atomiques centrées sur les atomes [150, 149],

$$\rho(\vec{r}) \approx \tilde{\rho}(\vec{r}) = \sum_k^{N_k} a_k f_k(\vec{r}), \quad (1.86)$$

où a_k sont les coefficients de lissage et $f_k(\vec{r})$ sont les fonctions de lissage (gaussienne, Slater, ...). Le tilde indique une quantité lissée. Les exposants des fonctions primitives, $f_k(\vec{r})$, sont obtenus par une procédure d'optimisation semblable à celle employée pour les bases orbitales atomiques. La densité lissée correspond à la densité exacte dans la limite d'une base auxiliaire complète ce qui n'est pas le cas en pratique. Avec la densité lissée, le potentiel de Coulomb devient

$$V_c(\vec{r}_1) \approx \tilde{V}_c(\vec{r}_1) = \int \frac{\tilde{\rho}(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 = \sum_k^{N_k} a_k \int \frac{f_k(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2. \quad (1.87)$$

Avec cette approximation, le coût de l'évaluation de l'énergie de Coulomb pour \mathbf{F}^{KS} est réduit à $N_\mu^2 N_k$. Puisque le nombre de fonctions de lissage est beaucoup plus petit que le nombre de fonctions de base orbitale atomique ($N_k \ll N_\mu$), cette procédure diminue grandement le temps de calcul. Il faut utiliser la densité lissée pour obtenir le facteur N_μ^3 attribué au coût d'un calcul KS-TFD sinon, théoriquement c'est N_μ^4 comme pour un calcul HF.

On peut aller encore plus loin en réalisant que l'énergie de répulsion de Coulomb est une interaction de courte portée et en utilisant la méthode de l'expansion multipolaire rapide [151]. Cette approche est utilisée dans toutes les méthodes d'ordre N .

1.11.3 Le potentiel d'échange-corrélation

Le potentiel d'échange-corrélation requis pour solutionner les équations de KS (1.25) a une forme mathématique beaucoup plus complexe que les définitions des fonctionnelles d'échange-corrélation présentées à la Section 1.9. Pour cette raison, le potentiel

et l'énergie d'échange-corrélation sont évalués numériquement sur une grille ce qui constitue la partie la plus coûteuse en temps de calcul lors de la résolution des équations de KS. Comme nous l'avons déjà mentionné, les résultats peuvent être influencés par le bruit numérique si la grille ne contient pas assez de points. Dans le programme deMon-KS, le potentiel d'échange-corrélation est lissé [150],

$$v_{xc}^{\sigma}(\vec{r}) \approx \tilde{v}_{xc}^{\sigma}(\vec{r}) = \sum_k^{N_k} b_k^{\sigma} g_k(\vec{r}), \quad (1.88)$$

sur une grille de taille réduite durant le calcul SCF, afin de réduire le temps de calcul. Les coefficients de lissage, b_k , sont déterminés par un lissage des moindres carrés. Cette nouvelle approximation requiert une troisième base atomique, $g_k(\vec{r})$. Une erreur est alors introduite parce que cette nouvelle base de lissage n'est pas complète. Cette procédure est précise seulement si une ou des itérations supplémentaires sont faites sur une grille de taille augmentée lorsque le calcul SCF est convergé. Cette procédure est toujours l'étape limitante dans le calcul SCF, mais est beaucoup plus rapide qu'une intégration numérique complète.

Depuis quelque temps, il est possible d'éviter le calcul de l'énergie d'échange-corrélation sur une grille ainsi que toutes les erreurs numériques qui s'y rattachent. Ces méthodes sans grille [172, 173, 174, 175] sont relativement récentes, comportent certaines approximations, comme l'introduction d'une base de lissage, et implique la manipulation de matrices dont la taille peut devenir un facteur limitant spécialement pour les fonctionnelles qui contiennent le gradient de la densité [175]. Il est encore trop tôt pour savoir si leur application sera répandue dans le futur.

1.11.4 Les grilles moléculaires

Le choix d'une grille pour le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation est aussi important que le choix des fonctionnelles d'échange et de corrélation elles-mêmes, puisqu'une grille ne contenant pas assez de points ne permet pas d'exploiter le maximum d'une fonctionnelle et les résultats sont alors plus sensibles au bruit numérique. Une fonctionnelle contenant des termes d'inhomogénéité, comme le gradient et le laplacien de la densité, est plus exigeante sur la qualité de la grille qu'une fonctionnelle de

type ADLS.

Les grilles pour les calculs atomiques et moléculaires peuvent être regroupées en deux catégories: les grilles fixes [184, 185, 186, 187, 188, 170] et les grilles adaptatives [189, 190, 169, 171]. Cette dernière catégorie de grille prend avantage des informations moléculaires afin de mettre plus de points dans les régions où la fonction varie beaucoup et prend de grande valeur, comme c'est le cas dans la région de liaison entre deux atomes, et moins de points dans les régions où la quantité à intégrer est très petite ou lisse, comme c'est le cas très près et loin des atomes. De cette façon, le nombre total de points, nécessaire pour atteindre une certaine précision lors de l'intégration, est beaucoup plus petit que pour une grille fixe.

Dans les calculs moléculaires, la grille est divisée en régions atomiques et la quantité à intégrer est obtenue en sommant sur les différentes contributions atomiques. L'intégration dans chaque domaine atomique s'effectue en coordonnée sphérique ce qui permet de séparer l'intégration sur la partie radiale de celle angulaire. Généralement, les utilisateurs d'un programme ne peuvent pas choisir le type de la grille parce que souvent les grilles sont fixes dans le programme. Cependant, pour une grille fixe, il peut choisir le nombre de couches radiales et le nombre de points angulaires par couche radiale. Dans deMon-KS il est possible de choisir un nombre arbitraire et différent de couches radiales pour chaque atome de la molécule mais seulement un nombre de points angulaires par couche radiale pour l'ensemble des atomes de la molécule, soit: 6, 12, 26 ou 194 correspondant aux options *coarse*, *medium*, *fine* et *extra-fine* respectivement. L'utilisation d'une grille adaptative est plus simple puisqu'on a besoin de donner seulement la valeur de l'erreur que l'on tolère lors de l'intégration et la grille se génère d'elle-même. Pendant une optimisation de géométrie, la grille sera reconstruite au besoin si la tolérance n'est pas atteinte.

1.11.5 Le potentiel de coeur

Les électrons de coeur jouent un rôle limité dans la chimie des molécules parce qu'ils sont liés fortement aux noyaux. Pour cette raison, il est attirant de séparer l'atome en

une région de coeur et une région de valence. Alors, les effets des électrons de coeur peuvent être simulés par un potentiel analytique mono-électronique, $V_{\text{coeur}}(\vec{r})$, et une base réduite est alors nécessaire pour traiter la région de valence explicitement. La petite taille de cette nouvelle base comparativement à une base atomique orbitalaire ordinairement utilisée se traduit par une diminution importante du temps de calcul surtout pour les atomes lourds où le potentiel de coeur remplace un grand nombre d'électrons. De plus, les effets de la relativité peuvent être inclus par un traitement approximatif des termes de Darwin et de la masse-vitesse lors de la procédure d'optimisation du potentiel. Ces effets sont très importants pour les composés contenant un métal de la deuxième ou troisième rangée des métaux de transition. Différentes approches existent. Nous les regroupons dans les trois catégories suivantes: pseudo-potentiel [153, 154, 155], potentiel modèle de coeur [157] et potentiel de coeur effectif [165, 166, 167, 160, 161, 162, 163] (pour plus de détails, nous recommandons les articles de revue de Frenking et al. [191] et Cundari et al. [192]). Ce dernier type de potentiel de coeur est habituellement optimisé pour les méthodes *ab initio*.

1.11.6 Autres choix et sources d'erreurs

Tel que mentionné dans la Section 1.4, les équations de KS doivent être solutionnées de manière itérative. Le calcul SCF est arrêté lorsque les changements de l'énergie totale et de la densité sont plus petits que des valeurs seuils indiquées par l'utilisateur. Il y a aussi des critères de convergence lors de l'optimisation de la géométrie. Selon le programme il y en a entre deux et quatre, comme par exemple, la contribution atomique maximale au gradient, la racine carrée moyenne du gradient, le déplacement atomique maximum et la racine carrée moyenne du déplacement. En général, il existe des valeurs par défaut dans les programmes. Ces valeurs ne sont pas nécessairement adaptées à un problème spécifique et doivent être vérifiées. Comme on le verra plus loin, un manque d'attention aux critères de convergence peut être la source de certains désaccords entre les résultats de différentes études.

En plus des erreurs techniques, le choix du modèle lui-même peut être la source d'erreurs. Par exemple, un modèle simpliste pour la description d'un système biologique

peut résulter dans une mauvaise description des effets coopératifs [193]. La solvation est aussi critique pour ce genre de système. Les modèles de taille finie peuvent aussi être la source d'erreurs dans certaines situations. Par exemple, un modèle d'agrégat n'est pas nécessairement le meilleur choix pour représenter la chimie qui se produit sur une surface métallique lorsque la taille de l'agrégat est trop petite. Finalement, il y a les effets dus à la température. Par définition, nos calculs sont faits dans le vide à 0 K. Des corrections doivent être apportées pour connaître avec précision ce qui se passe à la température de l'expérience. Le choix du modèle et de la méthode doivent être faits avec beaucoup de soin et en tenant compte des erreurs possibles.

CHAPITRE 2

Méthodologie et détails des calculs

Les différentes étapes du mécanisme que nous étudions impliquent une répétition de certaines tâches. Pour éviter d'être redondant, nous avons décidé de créer ce chapitre qui est une présentation de la méthodologie suivie et une justification des choix faits au niveau des détails des calculs. Nous indiquons tous les détails techniques que nous jugeons essentiels à la reproduction des résultats présentés dans cette thèse.

Les calculs présentés dans cette thèse ont été réalisés avec le logiciel deMonKS [41, 42, 43] (version 3.4.9) qui utilise le formalisme de la Combinaison-Linéaire d'Orbitales Atomiques de Fonctions de Type Gaussien-Kohn-Sham-Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (CLOA-FTG-KS-TFD). Sauf lorsqu'indiqué, nous avons utilisé la combinaison de la fonctionnelle d'énergie d'échange de Perdew et Wang 1986 [109] et de Perdew 1986 pour la corrélation [111, 112], dénoté PP86. Nous devons mentionner que la fonctionnelle d'échange de Perdew et Wang 1986 programmée dans deMonKS est différente de la version originale [109]. Pour éviter des problèmes numériques lorsque $\frac{|\nabla\rho_\sigma|}{\rho_\sigma}$ prend de grandes valeurs pendant le calcul SCF, la fonction $F(s_\sigma)$ de l'équation (1.67) a été modifiée légèrement [42]. Lorsque s_σ (1.66) est plus petite qu'une valeur seuil la fonction F^{PW86} originale est utilisée alors qu'une correction est introduite lorsque s_σ est plus grande que cette valeur seuil. Dans la limite où s_σ est très grande, la fonction F modifiée prend la valeur de un ce qui revient à laisser tomber les corrections du gradient dans l'équation (1.65). Dans la thèse de St-Amant [42] on mentionne que la modification apportée à la fonctionnelle originale sert uniquement à améliorer la convergence du calcul SCF dans les cas difficiles et que la version modifiée donne à toutes fins pratiques les mêmes résultats que la fonctionnelle originale pour les molécules où cette dernière ne conduit pas à une divergence du calcul SCF. Cependant, il n'y a pas de valeurs numériques disponibles pour appuyer cette affirmation.

Pour des fins de comparaison, nous incluons à l'occasion les résultats obtenus avec d'autres fonctionnelles. Par exemple, la fonctionnelle de corrélation LAP3 synchronisée avec les fonctionnelles d'échange de Perdew et Wang 1986 [109] et Becke 1988 [110], que nous dénotons PLAP3 et BLAP3 respectivement, la combinaison de la fonctionnelle d'échange de Becke 1988 [110] et de la fonctionnelle de corrélation de Perdew 1986 [111, 112] (B88P86) et finalement, la fonctionnelle VWN (combinaison de la fonctionnelle de Dirac [98] pour l'échange et de Vosko, Wilk et Nusair [99] pour la fonctionnelle de corrélation).

Les bases orbitales sont (63321/5211*/311+), (7111/411/1*) et (41/1*) respectivement pour les atomes de fer, de carbone et d'hydrogène. L'optimisation de ces bases atomiques est décrite dans la référence [177]. Selon la notation d'Huzinaga [182], $(n_{1s}, n_{2s}, \dots, n_{Ks} / n_{2p}, n_{3p}, \dots, n_{Lp} / n_{3d}, n_{4d}, \dots, n_{Md})$ indiquent qu'il y a L, K-1 et M-2 contractions de types s, p et d respectivement dans la base orbitale alors que les variables $n_{1s}, n_{2s}, \dots, n_{Md}$ indique le nombre de fonctions gaussiennes (N_p dans l'équation 1.79) employé pour reproduire les fonctions de types 1s, 2s, ..., Md. Les symboles * et + servent à indiquer la présence de fonctions de polarisation et diffuse respectivement. Les bases (43321/4211*/311+) pour le fer [194] et (721/51/1*) pour les atomes de carbone [177] ont également été utilisées lorsque nous le mentionnons explicitement. Ces bases orbitales ne contiennent pas de fonction f. Nous avons décontracté les fonctions d des bases pour l'atome de fer qui étaient contractées selon le patron 41+ originalement. La sixième fonction d obtenue par l'utilisation de fonctions gaussiennes cartésiennes ($d_{x^2+y^2+z^2}$) a été traitée comme une fonction s. La densité et le potentiel d'échange-corrélation sont lissés en utilisant les bases auxiliaires (5,5;5,5), (4,3;4,3), et (3,1;3,1) pour les atomes de fer, de carbone et d'hydrogène respectivement. En utilisant la notation $(k_1, k_2; l_1, l_2)$, k_1 (l_1) est le nombre de fonctions gaussiennes de type s dans la base auxiliaire pour le lissage de la densité (potentiel d'échange-corrélation) et k_2 (l_2) est le nombre de fonctions de types s-, p- et d-, contraintes à avoir les mêmes exposants, dans la base pour le lissage de la densité (potentiel d'échange-corrélation). Nous n'avons pas employé de potentiel de coeur dans notre étude parce que seul les potentiels modèles de coeur sont disponibles dans deMon-KS [157] et que celui de l'atome de fer n'est pas bon. Par exemple, la dissociation de la molécule Fe_2 est observée lors de l'optimisation de la géométrie, et ce, même si on débute l'optimisation à la géométrie d'équilibre. Nous

Tableau 2-1: Comparaison des grilles utilisées pendant le calcul SCF (lissage du potentiel d'échange-corrélation) et lors de l'intégration numérique (itération supplémentaire après convergence du calcul SCF)

	Nombre total de points	
	Lissage	Intégration numérique
32-F	728	2 768
48-F	1 066	4 030
128-XF	20 952	20 952

aurions pu essayer de générer un meilleur potentiel modèle de coeur pour l'atome de fer ou bien d'implémenter les potentiels de coeur effectifs, mais nous n'avons pas jugé essentiel de le faire parce que les effets de la relativité sont petits comparativement à nos marges d'erreur pour des complexes similaires à ceux que nous étudions [195, 196]. De plus, les potentiels de coeur effectifs disponibles dans la littérature sont optimisés pour les calculs de type *ab initio*.

Pendant le calcul SCF, la densité est lissée analytiquement alors que le potentiel d'échange-corrélation est lissé numériquement sur une grille. Nous avons pris soin de tester différentes qualités de grille pour les parties angulaire et radiale. Parmi celles-ci, nous portons une attention particulière sur les grilles présentées dans le Tableau 2-1 qui ont été utilisées pour engendrer les résultats du Tableau 2-2. Le nom utilisé dans la première colonne du Tableau 2-1 indique le nombre de couches radiales suivi par la qualité de la grille angulaire, Fine (F) ou Extra-Fine (XF). Le nombre de points sur la grille est augmenté et une itération supplémentaire est effectuée lorsque le calcul SCF est convergé et la correction de Versluis [197] est prise en compte afin d'obtenir des forces (premières dérivées de l'énergie par rapport aux positions nucléaires) qui sont suffisamment précises. Nous avons choisi l'option qui permet de tourner les couches de points angulaires les unes par rapport aux autres de façon aléatoire [198]. Ce choix détruit légèrement la symétrie de la molécule. Dans les cas présentés dans cette thèse, les différences sont de l'ordre de quelques millièmes d'Ångstroms pour les distances

interatomiques, d'un degré pour les angles et de moins de 4 kJ/mol pour l'énergie totale. Ces valeurs sont acceptables puisqu'ils sont dans l'ordre de grandeur de la précision des fonctionnelles. Nous avons choisi cette option parce que la convergence est meilleure durant le calcul SCF et parce que selon nos tests, il faut moins de points que si les points angulaires sont alignés d'une couche radiale à l'autre.

Les algorithmes d'optimisation que nous utilisons pour optimiser la géométrie de nos molécules conduisent toujours à l'extremum le plus près qui n'est pas nécessairement un minimum. De plus, la structure optimisée dépend de la structure initiale. Pour contourner ce problème et espérer localiser le minimum global¹, plusieurs structures initiales ont été considérées pour chacune des étapes de la réaction et optimisées avec l'algorithme de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno [53], sans contraintes géométrique et symétrique pour au moins trois multiplicités parce que nous ne connaissons pas le nombre d'électrons non appariés pour l'état fondamental de chaque complexe. La matrice identité est choisie comme inverse de la matrice Hessienne (matrice contenant les deuxièmes dérivées de l'énergie par rapport aux positions nucléaires) de départ. Lors de l'optimisation, la norme du gradient et la contribution maximale atomique au gradient ont été minimisées en dessous de 10^{-4} et le déplacement maximal entre deux itérations a été fixé à 0.03 bohrs. Le critère de convergence pour la densité était de 10^{-6} alors qu'il était de 10^{-7} pour l'énergie. Une analyse vibrationnelle a été effectuée sur toutes les structures finales différentes pour déterminer la nature du point stationnaire localisé. Si une ou des valeurs propres négatives (fréquences imaginaires) sont trouvées, la géométrie est ensuite perturbée dans chacune des directions indiquées par le vecteur propre associé à chacune des valeurs propres négatives. L'analyse vibrationnelle est effectuée dans l'approximation harmonique. Les éléments de la matrice Hessienne sont calculés numériquement par différences finies de la première dérivée analytique de l'énergie par rapport aux positions nucléaires en utilisant un déplacement de 0.03 bohrs. Pendant l'optimisation de la géométrie, il n'est pas rare que l'algorithme d'optimisation oscille entre deux structures (cette situation est reconnaissable à une oscillation de la norme du gradient et de l'énergie totale d'une itération à l'autre).

¹Une autre approche employant la dynamique moléculaire ou une simulation Monte Carlo aurait pu être considérée. Nous l'avons rejetée à cause des énormes problèmes de convergence du calcul SCF observés dans la présente étude.

Lorsque cela se produit, on recommence l'optimisation de la géométrie en utilisant la dernière structure générée par l'algorithme et la matrice identité pour l'inverse de la matrice Hessienne. L'emploi d'un pas trop grand entre les itérations est sujet à conduire à ce genre de situation. C'est une des raisons pour laquelle on utilise un petit pas. Une analyse vibrationnelle de ces structures révèle que ces oscillations sont dues à des vecteurs propres associés à des fréquences très basses ou négatives.

Le choix des multiplicités à utiliser s'effectue comme suit. Pour les complexes contenant un seul ligand, on optimise d'abord chacune des structures avec la multiplicité de l'agrégat nu, ainsi que cette multiplicité diminuée de deux. Ensuite, on regarde l'énergie totale pour savoir si on doit diminuer de deux la multiplicité la plus basse ou augmenter de deux la multiplicité la plus haute afin que la multiplicité la plus basse en énergie, pour une structure donnée, soit bornée par le haut et par le bas. Pour les complexes contenant plus d'un ligand, on utilise d'abord la multiplicité de plus basse énergie pour le complexe contenant un ligand de moins que le complexe que l'on veut minimiser, ainsi que cette multiplicité diminuée de deux. La seconde étape est la même que pour le cas où il n'y a qu'un seul ligand. Généralement, trois multiplicités suffisent et l'occupation des orbitales moléculaires respecte le principe d'Aufbau² sauf pour les structures de très haute énergie. Une autre possibilité à considérer pour le choix des multiplicités serait d'effectuer un calcul SCF pour chacune des structures pour plusieurs multiplicités et de choisir celle qui minimise l'énergie totale ou de minimiser seulement celles qui respectent le principe d'Aufbau. Nous avons rejeté la première approche parce que les structures initiales peuvent favoriser une multiplicité différente de celle de la structure optimisée et la deuxième parce que le principe d'Aufbau n'est pas toujours respecté par les structures initiales même s'il est respecté une fois la structure optimisée. De plus, l'utilisation du principe d'Aufbau requiert généralement l'optimisation pour au moins quatre multiplicités différentes.

Les états de transition ont été localisés avec l'algorithme de Baker[199] disponible dans le logiciel GAUSSIAN94 [200]. La matrice Hessienne de départ est calculée analytiquement pour la géométrie initiale et mise à jour par la suite avec l'algorithme de Fletcher-Powell [201]. La fonctionnelle B88P86 a été utilisée parce que la fonctionnelle

²Les orbitales moléculaires sont occupées en ordre croissant d'énergie.

pour l'énergie d'échange de Perdew et Wang 1986 [109] n'est pas disponible. Les états de transition ont ensuite été optimisés à nouveau avec le logiciel de Mon-KS. Nous devons mentionner qu'il n'y a pas de lissage de la densité ou du potentiel d'échange-corrélation dans GAUSSIAN94. La grille utilisée pour l'intégration numérique est composée de 75 couches radiales et de 302 points angulaires par couche ce qui donne approximativement 7000 points par atome. Nous avons effectué des tests qui démontrent que les différences entre les structures optimisées avec les deux programmes sont plus petites que les marges d'erreur géométrique et énergétique mentionnées précédemment.

Les complexes étudiés contiennent un écart énergétique très petit entre l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO) et l'orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie (LUMO), ce qui entraîne des problèmes de convergence lors du calcul SCF. Ce problème est dû au fait que dans les calculs KS-TFD, l'écart entre ces deux orbitales est plus petit qu'il devrait l'être à cause de l'énergie d'auto-répulsion présente dans les fonctionnelles d'échange-corrélation approximatives [202]. Cette dernière déstabilise la HOMO pendant le calcul SCF et par conséquent favorise la LUMO. Dans l'itération suivante, la HOMO de l'itération précédente, et qui est devenue la LUMO, est de nouveau favorisée. Il s'ensuit un déplacement de l'électron d'une orbitale à l'autre ce qui empêche d'atteindre la convergence. Comme première solution, nous utilisons une variable de mélange pour la densité. Ainsi, on utilise seulement qu'une fraction de la nouvelle densité calculée ce qui évite des changements trop brusques et permet de garder l'électron dans la HOMO. Nous utilisons également l'algorithme d'accélération de la convergence de Pulay [203]. Nous avons remarqué que lorsqu'il y a un petit écart entre la HOMO et la LUMO, l'application de cet algorithme, dès les premières itérations du calcul SCF ne permet pas de converger parce qu'il y a oscillation entre deux états différents. Pour que l'algorithme fonctionne bien, il doit déjà être sur le chemin de la convergence. Dans nos calculs, nous utilisons seulement 3 % de la nouvelle densité et on utilise l'algorithme de Pulay [203] seulement à partir de la vingtième itération. Nous avons évité l'utilisation des occupations fractionnaires parce que cette procédure a tendance à favoriser les structures symétriques même si celles-ci correspondent à des croisements évités ou à des structures qui devraient relaxer selon le théorème de Jahn-Teller. Nous n'avons pas employé l'option qui augmente artificiellement l'énergie des orbitales moléculaires inoccupées au niveau de fermi (*levelshift*),

sauf lors de l'application de l'algorithme de Pulay qui utilise automatiquement une valeur de décalage de 0.5 eV, parce que l'emploi de cette technique n'améliorait pas la convergence du calcul SCF pour les cas difficiles étudiés dans cette thèse. Le petit écart entre la HOMO et la LUMO conduit à une oscillation semblable à celle observée avec l'algorithme de Pulay [203]. Cette procédure est plus efficace lorsque la valeur du décalage est calculée directement par le programme en se basant sur la séparation entre les deux orbitales frontières, comme il sera possible de le faire dans la prochaine version de deMon-KS.

Nous prenons le temps d'expliquer en détails la procédure suivie pour contrôler les problèmes de convergence du calcul SCF reliés à l'étude des agrégats de fer nus et à l'adsorption de ligands parce que celle-ci s'est avérée utile pour d'autres chercheurs. On fait d'abord un calcul SCF d'une centaine d'itérations sans utiliser d'algorithme d'accélération de la convergence SCF et en utilisant 3 % de la nouvelle densité calculée à chaque itération. Après cette première étape, le calcul SCF n'est pas convergé, mais les énergies orbitales sont assez bonnes pour nous permettre de prendre certaines décisions pour l'étape suivante. Ensuite, on poursuit le calcul SCF en appliquant l'algorithme de Pulay [203] après la vingtième itération. On recommence cette étape en variant le nombre d'itérations après lesquelles on applique l'algorithme de Pulay et/ou la valeur de mélange de la densité. Une valeur de mélange de 3 % de la densité et l'application de l'algorithme de Pulay après la vingtième itération sont suffisantes pour converger le calcul SCF dans plus de 90 % des cas. Dans un troisième calcul nous débutons l'optimisation de la géométrie (une seule itération) pour vérifier que les paramètres choisis sont bons. Quatrièmement, on continue l'optimisation de la géométrie pour cinq géométries pour vérifier que le calcul SCF est stable. Si tout va bien, on poursuit l'optimisation jusqu'à la convergence, sinon on change les paramètres du calcul SCF (nombre d'itérations après lesquelles on applique l'accélérateur de la convergence ou la valeur du mélange de la densité) ou on fait plusieurs optimisations consécutives d'une seule itération pour permettre à la molécule de se déformer un peu, car ce problème de convergence est souvent dû à une dégénérescence accidentelle causée par le choix de la géométrie initiale. Même s'il n'y a pas de critère de convergence pour l'erreur mesurée par l'algorithme de Pulay, nous nous assurons que cette erreur soit plus petite que 10^{-4} , sinon le calcul SCF n'est pas considéré comme étant convergé même

si les critères de convergence, pour l'énergie et la densité sont satisfaits. Par exemple, il arrive parfois qu'une analyse vibrationnelle révèle une ou des fréquences imaginaires et que les critères de convergence pour l'énergie et la densité soient satisfaits pour les "6N" déplacements ce qui indique un état de transition ou un point de selle. Il n'est pas rare que la ou les fréquences imaginaires disparaissent lorsqu'on calcule de nouveau tous les déplacements où l'erreur est plus grande que 10^{-4} ce qui démontre l'importance de vérifier la valeur de l'erreur. Le temps de calcul pourrait être diminué de façon significative si le nombre d'itérations après lesquelles on applique l'algorithme de Pulay serait le plus petit possible pour une molécule donnée. Le choix de ce nombre par essais et erreurs était hors de question pour nous parce qu'il impliquerait beaucoup trop de travail manuel. Il faudrait donc trouver une manière pour que ce nombre soit directement choisi par le programme dépendant de l'erreur mesurée par l'algorithme.

Dans le Tableau 2-2 nous avons utilisé plusieurs fonctionnelles, grilles et bases orbitales afin de justifier les choix que nous avons faits et de mesurer les barres d'erreurs. L'utilisation de la fonctionnelle d'énergie d'échange de Perdew et Wang 1986 [109] avec la grille 32-F (qui était la grille par défaut dans les versions précédentes de deMon-KS) n'apporte aucune amélioration par rapport à une fonctionnelle de type ADLS pour l'état fondamental du dimère de fer ($N_s=6$)³. Par contre cette grille semble être suffisamment étoffée pour que l'inclusion du gradient de la densité de la fonctionnelle d'échange de Becke 1988 [110], soit prise en compte. La base (43321/4211*/311+) utilisée par Castro et Salahub [204] donne les mêmes résultats que la base que nous avons choisie, (63321/5211*/311+). Cependant, pour l'adsorption de ligands comme l'acétylène ou le benzène, l'erreur de superposition des bases est beaucoup plus grande avec leur base. C'est pourquoi nous avons finalement choisi la base (63321/5211*/311+). Les valeurs expérimentales déterminées à partir de la déposition de fer sur une matrice de gaz rare sont $1,87 \pm 0,13 \text{ \AA}$ [205] et $2,02 \pm 0,02$

³ N_s représente le nombre d'électrons non appariés. Nous préférons utiliser cette variable plutôt que la multiplicité parce que dans le programme deMon-KS, les électrons sont placés dans les orbitales moléculaires de spin alpha et bêta de façon à ce que le nombre d'électrons non appariés corresponde à la multiplicité choisie (multiplicité = nombre d'électrons non appariés + 1). La multiplicité déterminée de cette façon n'a rien à voir avec la valeur attendue de S_z obtenue à partir de la fonction d'onde totale.

Å [206] pour la longueur de la liaison Fe-Fe et de $299,6 \text{ cm}^{-1}$ [207] pour la fréquence vibrationnelle. Sauf pour la grille 32-F et la fonctionnelle VWN, nous obtenons une longueur de liaison qui est dans les limites expérimentales mais une fréquence qui est d'au moins 100 cm^{-1} trop grande. Cette différence est bien plus grande que la marge d'erreur de 50 cm^{-1} sur les fréquences que nous calculons. Cette marge d'erreur est liée à l'utilisation de l'approximation harmonique et d'une matrice Hessienne calculée numériquement. Toutes les études qui ont utilisé la TFD [204, 208, 209] obtiennent une fréquence autour de $420 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ pour l'état fondamental. Nous ne croyons pas que la valeur expérimentale soit erronée puisqu'un pic aux environs de 291 cm^{-1} a été observé et attribué au dimère de fer dans une expérience récente dans une matrice d'argon [210] et qu'une fréquence de $300 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$ a été déterminée dans une expérience de spectroscopie par photoélectrons dans la phase gazeuse [211]. La différence ne provient pas de l'approximation harmonique puisque la valeur expérimentale de $\omega_e x_e$ est de $1,4 \text{ cm}^{-1}$ [207]. De plus, des calculs d'interactions de configuration incluant les excitations simples et doubles et une correction pour les excitations quadruples [212] ont démontré que la fonction d'onde totale pour l'état fondamental ne pouvait pas être exprimée par un seul déterminant. Ils ont obtenu une distance Fe-Fe de $2,06 \text{ Å}$ et une fréquence de $260,9 \text{ cm}^{-1}$. L'erreur pourrait donc provenir de l'approche mono-déterminantale dans KS-TFD utilisée avec les fonctionnelles actuellement disponibles.

Les résultats présentés dans le Tableau 2-2 démontrent que l'emploi de différentes combinaisons de fonctionnelles de type AGG pour les énergies d'échange et de corrélation donnent les mêmes résultats dès qu'on utilise une grille d'au moins 48 couches radiales et une grille angulaire fine en considérant des erreurs inférieures à $0,01 \text{ Å}$ pour les distances entre les atomes et un degré pour les angles de valence et les angles dièdres comme insignifiantes. Aux points de vue géométrique, énergétique et vibrationnel, ces calculs ne justifient pas l'emploi d'une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Nous avons choisi la grille 48-F pour une raison de rapidité des calculs.

Les calculs atomiques portant sur des atomes à couches ouvertes représentent un défi de taille pour les méthodes où la fonction d'onde totale est représentée par un seul déterminant de Slater. En principe, le caractère multi-déterminantal de la fonction d'onde exacte est inclus dans la densité exacte et par conséquent, peut être reproduit

Tableau 2-2: Comparaison des énergies relatives (en kJ/mol), géométries à l'équilibre (en Å) et nombres d'onde (en cm^{-1}) pour la molécule Fe_2 obtenus avec différents choix de fonctionnelles, bases orbitales et grilles

N_s	Fonctionnelle/Base	Grille	ΔE	$R_{\text{éq}}$	ω_e
4	PP86/(43321/4211*/311+)	32-F	79,3	1,82	561
6	PP86/(43321/4211*/311+)	32-F	0,0	1,95	456
8	PP86/(43321/4211*/311+)	32-F	51,1	2,08	407
4	PP86/(63321/5211*/311+)	32-F	79,3	1,82	562
4	PP86/(63321/5211*/311+)	48-F	80,1	1,86	505
4	PP86/(63321/5211*/311+)	128-XF	80,8	1,87	507
6	PP86/(63321/5211*/311+)	32-F	0,0	1,95	456
6	PP86/(63321/5211*/311+)	48-F	0,0	2,01	414
6	PP86/(63321/5211*/311+)	128-XF	0,0	2,01	416
8	PP86/(63321/5211*/311+)	32-F	49,4	2,08	403
8	PP86/(63321/5211*/311+)	48-F	51,3	2,15	331
8	PP86/(63321/5211*/311+)	128-XF	51,1	2,15	333
6	PLAP3/(63321/5211*/311+)	32-F		1,96	438
6	PLAP3/(63321/5211*/311+)	48-F		2,02	400
6	PLAP3/(63321/5211*/311+)	128-XF		2,02	400
6	BLAP3/(63321/5211*/311+)	32-F		1,99	413
6	BLAP3/(63321/5211*/311+)	48-F		2,00	412
6	BLAP3/(63321/5211*/311+)	128-XF		2,00	412
6	B88P86/(63321/5211*/311+)	32-F		1,99	428
6	B88P86/(63321/5211*/311+)	48-F		1,99	425
6	B88P86/(63321/5211*/311+)	128-XF		1,99	426
6	VWN/(63321/5211*/311+)	32-F		1,95	461
6	VWN/(63321/5211*/311+)	48-F		1,95	460
6	VWN/(63321/5211*/311+)	128-XF		1,95	459

Tableau 2-3: Énergies d'excitation atomique (en kJ/mol) pour l'atome de fer et son cation (^avaleurs tirées de la Ref. [5], ^bles valeurs entre parenthèses correspondent à l'erreur faite relativement à l'expérience)

	État	Configuration électronique	Énergie d'excitation		
			Expérimentale ^a	PP86	PLAP3
Fe	⁵ D	4s ² 3d ⁶	0,0	0,0	0,0
	⁵ F	4s ¹ 3d ⁷	84,2	-16,0(-99,9) ^b	-27,9 (-111,8) ^b
Fe ⁺	⁶ D	4s ¹ 3d ⁶	0,0	0,0	0,0
	⁴ F	3d ⁷	23,5	-22,9(-46,7) ^b	-26,9 (-50,8) ^b

avec une fonctionnelle d'échange-corrélation exacte. En réalité, les fonctionnelles approximatives que nous utilisons dans la TFD ne reproduisent pas ce comportement de la fonction d'onde exacte et par conséquent, ont tendance à favoriser la configuration électronique s¹dⁿ⁺¹ au détriment de la configuration s²dⁿ pour les atomes de la première et de la seconde rangée des métaux de transition [104, 107, 213, 214] afin de maximiser l'échange d-d. Ce problème est aussi rencontré dans les méthodes *ab initio* [215]. Dans le Tableau 2-3 nous présentons la séparation énergétique, expérimentale et calculée, entre les deux états électroniques de plus basse énergie pour l'atome de fer et son cation (les valeurs expérimentales pour un état donné sont moyennées sur les différentes valeurs de j). On voit que l'on fait une erreur appréciable. Cette erreur peut être partiellement corrigée par l'emploi d'une base optimisée pour la configuration électronique s²dⁿ plutôt que s¹dⁿ⁺¹. Par contre, cette base n'est plus optimale pour les complexes contenant un atome métallique parce que celui-ci adopte généralement la configuration s¹dⁿ⁺¹ pour diminuer la répulsion électronique avec les ligands. Nous devons faire face à ce problème dès que l'on veut calculer une énergie de liaison impliquant un seul atome métallique. Il n'existe pas de consensus dans la littérature sur la façon de corriger cette erreur dans le calcul des énergies de liaison. Nous avons choisi d'utiliser l'énergie d'un atome et d'un cation de fer obtenue sans imposition de contraintes de symétrie et de configuration électronique.

Finalement, nous devons mentionner que les énergies de liaison présentées dans cette thèse sont corrigées pour l'erreur de superposition des bases (BSSE)⁴. Cette correction est nécessaire parce que les bases orbitales que nous utilisons ne sont pas complètes. Lorsque les deux fragments s'approchent, ils utilisent les fonctions atomiques centrées sur l'autre fragment pour corriger les déficiences de leurs bases. Les bases orbitales utilisées pour décrire les fragments séparés et les fragments dans le complexe ne sont pas les mêmes et il en résulte des énergies de liaison qui sont trop grandes par rapport aux fragments séparés. Nous utilisons l'approche de Emsley, Hoyte et Overill [219],

$$BSSE = E_{AB}^{\alpha}(A) + E_{AB}^{\alpha\eta\beta}(A) + E_{AB}^{\beta}(B) + E_{AB}^{\alpha\eta\beta}(B), \quad (2.1)$$

où $E_X^{\sigma}(Y)$ est l'énergie du fragment Y calculée à la géométrie du complexe X avec la base σ . Cette approche, contrairement à celle proposée par Boys et Bernardi [220],

$$BSSE = E_A^{\alpha}(A) + E_A^{\alpha\eta\beta}(A) + E_B^{\beta}(B) + E_B^{\alpha\eta\beta}(B), \quad (2.2)$$

inclue des termes pour prendre en compte les changements géométriques qui surviennent lorsque les deux fragments interagissent pour former un complexe. Dans notre cas, la multiplicité des fragments est souvent différente de celle rencontrée dans le complexe. En se basant sur l'analyse de la population de Mulliken [60], on constate que les électrons non appariés et la charge du complexe sont généralement localisés sur les agrégats de fer. Nous utilisons donc la multiplicité un pour calculer le BSSE sur les ligands comme l'acétylène, le cyclobutadiène et le benzène et la charge du complexe ainsi que la multiplicité correspondant à l'état fondamental de l'agrégat de fer pour calculer le BSSE sur l'agrégat. Des tests effectués sur des complexes contenant des agrégats de tailles différentes ont démontrés qu'une différence de moins de 2 kJ/mol est observée lorsqu'on utilise la multiplicité de l'agrégat isolé plutôt que celle du complexe lorsque cette dernière est différente. Cette erreur est donc négligeable comparativement aux autres sources d'erreur et justifie notre choix. Lorsqu'il y a plusieurs fragments possibles pour la dissociation d'un complexe, par exemple il y a trois fragments $\text{Fe}_n(\text{C}_2\text{H}_2)_2^+$ différents lors de la dissociation d'un acétylène du complexe $\text{Fe}_n(\text{C}_2\text{H}_2)_3^+$, le BSSE est obtenu par la moyenne des erreurs calculées sur les différents fragments.

⁴Des revues récentes sont disponibles [216, 217, 218].

CHAPITRE 3

Propriétés des hydrocarbures en phase gazeuse

Dans ce chapitre, nous allons examiner la performance de la TFD pour l'étude de la formation du benzène à partir de l'acétylène dans la phase gazeuse (sans support comme un agrégat de fer) pour fin de comparaison avec ce qui se passe sur un agrégat. Le seul mécanisme présent dans la littérature remonte à 1979 [221]. Il s'agit d'un mécanisme peu probable puisqu'il implique la rencontre concertée et symétrique de trois acétylènes de manière à former un état de transition cyclique (D_{3h}). Le mécanisme que nous avons étudié est représenté schématiquement à la Figure 3-1. Nous ne sommes pas en mesure de le compléter totalement parce que certaines étapes présentent des difficultés et nous ne sommes pas certains que la TFD dans son état actuel soit la meilleure méthode pour les contourner. Par exemple, plusieurs structures possèdent deux électrons non appariés provenant de la formation ou du bris d'une liaison sigma. Avec la TFD, nous ne sommes pas en mesure de déterminer si les deux électrons possèdent le même spin, conduisant à un état triplet, ou un spin opposé, correspondant à un état singulet, parce que cette orientation du spin des électrons requiert un traitement multi-déterminantal. En effet, cette situation cause une brisure de la symétrie de la densité de spin similaire à celle observée lors de la dissociation de la molécule H_2 . En principe, nous pouvons décrire cet état singulet de manière approximative en utilisant le formalisme de KS pour les couches ouvertes, c'est-à-dire de calculer des orbitales moléculaires différentes pour les électrons de spin opposé. Ceci nous permet de bien décrire la dissociation, mais ne conduit pas à la bonne densité de spin. Cette option n'est pas disponible dans la version de deMon-KS que nous utilisons. Cependant, il existe une façon indirecte de le faire qui implique beaucoup de calculs et de travail manuel, mais qui ne garantit pas d'observer une brisure de la symétrie de spin à tous les essais. De plus, comme il a été démontré pour le dimère de NO [222], la correction ainsi calculée peut être insuffisante pour inverser l'ordre énergétique des états singulet

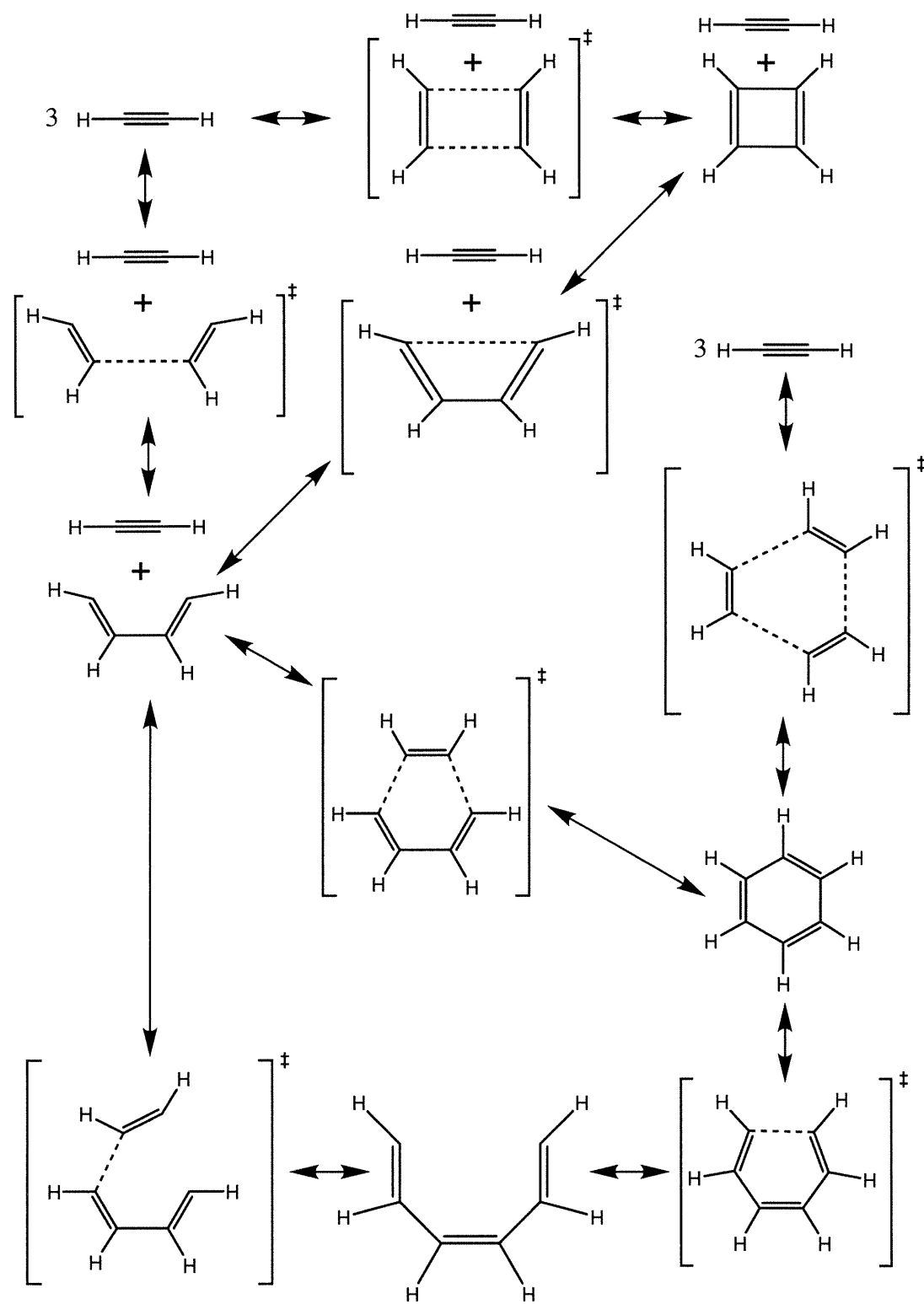


Figure 3-1: Représentation schématique du mécanisme étudié pour la formation du benzène à partir de l'acétylène dans la phase gazeuse

et triplet. Bien entendu, l'écart énergétique entre les deux états est faible, il s'agit de la fine pointe et non pas d'un échec pour la TFD. Une autre difficulté rencontrée concerne le type d'interaction présent dans certains complexes. Par exemple, la formation du dimère et du trimère d'acétylène impliquent une interaction faible puisque l'acétylène ne possède pas de moment dipolaire permanent. Il est connu expérimentalement [223, 224, 225] et théoriquement [226, 227, 228, 229, 230, 231, 232] que la structure du dimère d'acétylène a la forme d'un T et est le résultat d'une interaction quadrupôle-quadrupôle. Or, toutes les structures obtenues avec les fonctionnelles utilisées ici donnent des distances qui sont 1 Å trop courtes pour la séparation entre le milieu des liaisons C-C. Ceci est dû au fait que ces fonctionnelles approximatives surestiment souvent les interactions faibles comme celles rencontrées dans les complexes de van der Waals et les complexes à transfert de charge [102] à cause du mauvais comportement asymptotique du potentiel d'échange-corrélation. Avec ces observations, il nous semble impossible de bien décrire le passage d'un complexe dans lequel les deux fragments interagissent faiblement à celui où il y a formation d'une liaison covalente entre eux-ci.

Conscients de ces défauts de l'approche, nous présenterons les résultats de ce chapitre afin de vérifier les marges d'erreur que nous employons en présentant les géométries à l'équilibre et les fréquences vibrationnelles des ligands participant au mécanisme de la formation du benzène sur un agrégat de fer.

3.1 Acétylène et vinylidène

La réaction d'isomérisation de l'acétylène en vinylidène dans la phase gazeuse a été beaucoup étudiée tant au niveau expérimental [8, 13, 233] que théorique [6, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246]. Expérimentalement [13], il a été établi que le vinylidène correspond à un minimum sur la surface d'énergie potentielle de l'acétylène, a une durée de vie entre 0,04-0,2 ps et que l'énergie d'activation pour former l'acétylène est d'au moins 5,4 kJ/mol. Cette réaction constitue un bon test pour la TFD à cause des petites différences d'énergie impliquées.

Tableau 3-1: Comparaison des géométries (distances en Å et angles en degrés) de l'acétylène, du vinylidène et de l'état de transition joignant ces deux structures optimisées avec différentes combinaisons de fonctionnelles ainsi que les énergies relatives correspondantes (en kJ/mol) (^avaleurs tirées de la Réf. [6], ^bvaleurs tirées de la Réf. [7], ^cvaleur tirée de la Réf. [8])

	PP86	PLAP3	BLAP3	BP86	CCSD(T)/cc-pVTZ ^a	Exp.
C ₂ H ₂						
d(C ₁ C ₂)	1,211	1,199	1,198	1,211	1,205	1,2024 ^b
d(C ₁ H ₁)	1,070	1,054	1,057	1,074	1,058	1,0625 ^b
CCH ₂						
d(C ₁ C ₂)	1,304	1,294	1,293	1,304	1,300	
d(C ₁ H ₁)	1,097	1,080	1,079	1,097	1,081	
θ (H ₁ C ₁ C ₂)	120,9	121,0	121,0	121,0	120,0	
ΔE_{iso} (sans ÉPZ)	188,2	186,9	185,5	186,5	192,1	
ΔE_{iso} (avec ÉPZ)	179,3	178,4	176,6	177,2	184,6	186 ± 1 ^c
État de transition						
d(C ₁ C ₂)	1,266	1,253	1,251	1,266	1,255	
d(C ₁ H ₁)	1,080	1,063	1,062	1,081	1,067	
d(C ₂ H ₂)	1,251	1,238	1,231	1,245	1,196	
θ (H ₁ C ₁ C ₂)	177,0	177,0	177,2	177,2	178,3	
θ (H ₂ C ₁ C ₂)	57,6	57,7	57,2	57,0	53,8	
ΔE_{act}^\ddagger (sans ÉPZ)	198,1	215,5	210,8	193,4	201,8	
ΔE_{act}^\ddagger (avec ÉPZ)	182,7	199,3	194,8	178,2	187,4	

Tableau 3-2: Comparaison des fréquences harmoniques (en cm^{-1}) de l'acétylène, du vinylidène et de l'état de transition joignant ces deux structures calculées avec différentes combinaisons de fonctionnelles (^avaleurs tirées de la Ref. [6], ^bfréquences harmoniques tirées de la Ref. [9], ^cfréquences anharmoniques tirées de la Ref. [10], ^dfréquences anharmoniques tirées de la Ref. [11], ^efréquences anharmoniques tirées de la Ref. [12], ^ffréquences anharmoniques tirées de la Ref. [13], ^gvaleur estimée)

Symétrie	PP86	PLAP3	BLAP3	BP86	CCSD(T) ^a	Expérimentale	
						Harmo.	Anhar.
C_2H_2 ($D_{\infty h}$)							
π_g	590	618	618	586	589	624 ^b	613 ^c
π_u	738	757	763	740	753	747 ^b	730 ^d
σ_g^+	2003	2048	2053	2004	2016	2011 ^b	1974 ^e
σ_u^+	3360	3461	3469	3361	3409	3415 ^b	3295 ^b
σ_g^+	3454	3553	3563	3456	3533	3497 ^b	3373 ^e
CCH_2 (C_{2v})							
b_2	313	338	351	253	327		320 ^{f,g}
b_1	695	743	737	687	769		
a_1	1162	1227	1224	1146	1234		1165 \pm 10 ^f
a_1	1664	1692	1693	1659	1682		1635 \pm 10 ^f
a_1	3039	3134	3144	3042	3159		3025 \pm 30 ^f
b_2	3113	3206	3219	3119	3228		
État de transition (C_s)							
a'	710i	805i	813i	732i	936i		
a''	569	574	582	574	575		
a'	885	919	920	885	905		
a'	1785	1826	1832	1785	1821		
a'	2369	2397	2431	2396	2559		
a'	3288	3398	3405	3287	3377		

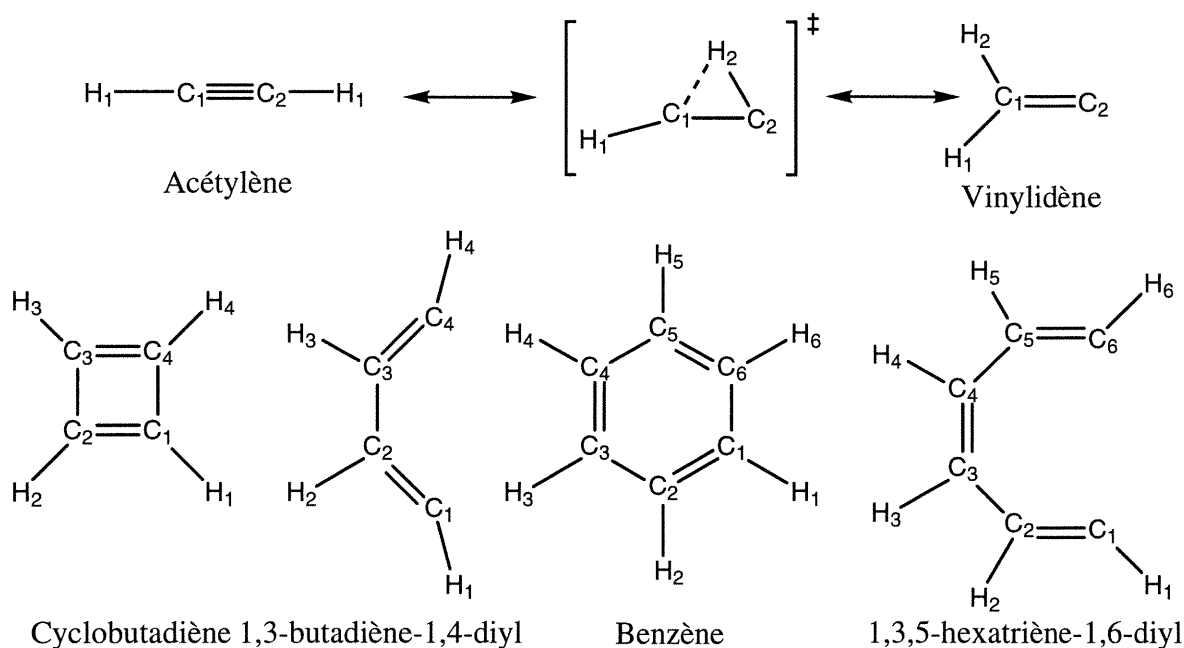


Figure 3-2: Définition des étiquettes atomiques utilisées dans ce chapitre

Dans le Tableau 3-1 nous comparons les géométries à l'équilibre et les énergies impliquées dans la réaction d'isomérisation de l'acétylène calculées avec différentes fonctionnelles alors que dans le Tableau 3-2 nous présentons les fréquences. Les étiquettes des atomes sont définies dans le schéma de la réaction représenté à la Figure 3-2. Les fonctionnelles de type AGG (PP86 et BP86) sous-estiment la force des liaisons C-H comme on peut le constater à partir des distances C-H plus longues et des fréquences plus basses pour les modes d'étirement C-H comparativement à CCSD(T) et aux fréquences harmoniques expérimentales. L'inclusion du laplacien de la densité et de la densité d'énergie cinétique dans la fonctionnelle d'énergie de corrélation corrige le problème pour les minima, mais pas suffisamment pour l'état de transition. Les différences, entre la TFD et CCSD(T) pour les distances et les angles impliquant l'atome d'hydrogène qui se déplace d'un atome de carbone à l'autre (H₂) ainsi que les fréquences associées à l'état de transition et les modes d'étirement C-H, sont plus élevées que les marges d'erreur que nous jugeons satisfaisantes (0,01 Å pour les distances, 1 degré pour les angles et 50 cm⁻¹ pour les fréquences). Ceci suggère d'employer des marges d'erreur plus élevées pour les états de transition déterminés par la TFD.

Pour les énergies d'isomérisation (ΔE_{iso}) et d'activation (ΔE_{act}^\ddagger) nous indiquons

deux valeurs. La première est obtenue par la différence des énergies totales alors que la deuxième est corrigée pour l'énergie du point zéro. Les valeurs expérimentales pour l'énergie d'isomérisation à 0 K sont 186 ± 1 kJ/mol [8], 194 ± 23 kJ/mol [13] et 198 ± 17 kJ/mol [233]. Nous avons choisi la première valeur comme référence parce que des calculs CCSD(T) récents ont conduit à des valeurs de $182,8 \pm 3,8$ kJ/mol [245] et $181,2 \pm 2,4$ kJ/mol [246] pour la limite d'une base complète et incluant la correction pour l'ÉPZ. Nous obtenons des énergies d'isomérisation légèrement trop petites comparativement à CCSD(T) et ce même si les corrections pour l'ÉPZ sont incluses. La correction pour l'ÉPZ est à peu près constante pour toutes les fonctionnelles même si une différence d'environ 100 cm^{-1} est observée lorsqu'on compare les fonctionnelles PP86 et BP86 avec PLAP3 et BLAP3 pour les fréquences associées aux modes d'étirement C-H. Ceci est dû à l'annulation des erreurs lorsqu'on fait la différence des contributions. Pour l'énergie d'activation, la situation est différente. La substitution de la fonctionnelle de corrélation P86 par LAP3 augmente systématiquement de 17 kJ/mol l'énergie d'activation et corrige la tendance qu'ont les fonctionnelles AGG à sous-estimer les barrières d'activation. Nous jugeons que les différences énergétiques entre les fonctionnelles approximatives et CCSD(T) sont insignifiantes.

3.2 Cyclobutadiène et 1,3-butadiène-1,4-diyl

L'état fondamental du cyclobutadiène, 1A_g , est une structure rectangulaire provenant de la relaxation d'une structure carrée par un effet de Jahn-Teller du second ordre. La réaction d'automérisation, passage d'une forme rectangulaire à l'autre en passant par l'état de transition dans lequel la structure est carrée, a été largement étudiée ces dernières années. Il a été démontré qu'il faut utiliser au moins deux déterminants afin de bien décrire l'état de transition. La TFD, tout comme les autres approches mono-déterminantales, ne reproduit pas quantitativement l'énergie d'activation. Heureusement, nous sommes intéressés seulement par l'état fondamental qui est très bien décrit par l'emploi d'un seul déterminant.

Dans les Tableaux 3-3 et 3-4 nous comparons les géométries à l'équilibre et les fréquences vibrationnelles harmoniques obtenues avec différentes fonctionnelles.

Tableau 3-3: Comparaison des géométries (distances en Å et angles en degrés) pour l'état singulet du cyclobutadiène et l'état triplet du 1,3-butadiène-1,4-diyl optimisées avec différentes combinaisons de fonctionnelles (^avaleurs tirées de la Réf. [14])

	PP86	PLAP3	BLAP3	BP86	CCSD(T) ^a
cyclobutadiène					
d(C ₁ C ₂)	1,342	1,344	1,341	1,342	1,358
d(C ₁ C ₄)	1,589	1,590	1,587	1,588	1,581
d(C ₁ H ₁)	1,097	1,078	1,077	1,096	1,103
θ (H ₁ C ₁ C ₄)	135,2	135,1	135,1	135,2	135,3
1,3-butadiène-1,4-diyl					
d(C ₁ C ₂)	1,322	1,309	1,308	1,322	
d(C ₂ C ₃)	1,482	1,478	1,473	1,479	
d(C ₁ C ₄)	3,094	3,089	3,076	3,091	
d(C ₁ H ₁)	1,086	1,069	1,069	1,087	
d(C ₂ H ₂)	1,104	1,089	1,088	1,104	
θ (C ₁ C ₂ C ₃)	127,6	128,0	127,8	127,5	
θ (H ₁ C ₁ C ₂)	359,2	359,7	355,7	354,1	
θ (H ₂ C ₂ C ₃)	114,5	113,9	114,2	114,7	
θ (C ₁ C ₂ C ₃ C ₄)	0,8	0,3	4,3	5,9	
ΔE_{rel} (sans ÉPZ)	175,3	126,1	142,4	182,7	
ΔE_{rel} (avec ÉPZ)	164,8	115,5	132,0	172,4	

Tableau 3-4: Comparaison des fréquences anharmoniques (en cm^{-1}) expérimentales du cyclobutadiène avec les fréquences harmoniques calculées avec différentes combinaisons de fonctionnelles (^afréquences tirées de la Réf. [14], ^bfréquences tirées de la Réf. [15])

Symétrie	PP86	PLAP3	BLAP3	BP86	CCSD(T) ^a	Exp. ^b
a_u	522	532	533	522	504	
b_{1u}	556	553	559	561	562	576
b_{2g}	570	562	565	570	523	531
b_{2u}	660	660	671	667	733	721
a_u	841	832	835	840	729	
b_{3g}	844	839	841	842	767	
b_{1g}	848	861	863	847	860	
a_g	916	923	935	923	935	989
b_{3u}	1022	1041	1046	1022	1016	
a_g	1067	1090	1099	1072	1104	1059
b_{1g}	1146	1168	1170	1141	1136	
b_{2u}	1209	1242	1247	1208	1233	1245
a_g	1578	1590	1596	1578	1506	1678
b_{3u}	1581	1595	1599	1578	1543	1526
b_{1g}	3117	3216	3231	3120	3133	3093
b_{2u}	3130	3228	3242	3134	3152	3107
b_{3u}	3150	3248	3263	3154	3171	3124
a_g	3158	3259	3274	3162	3181	3140

Les fréquences anharmoniques expérimentales sont aussi présentées (dans l'article de Redington [15] la molécule est orientée différemment ce qui se traduit par quelques différences dans l'attribution de la symétrie des modes. Les modes b_{1u} et b_{3g} correspondent à nos modes b_{3u} et b_{1g} respectivement). Il n'y a pas de différence majeure entre les résultats des différentes fonctionnelles. On remarque cependant que les modes deux et trois ainsi que quatre et cinq sont inversés par rapport aux calculs CCSD(T) et à l'expérience. De plus, contrairement à ce qui est observé pour l'acétylène, les fonctionnelles AGG donnent des liaisons C-H légèrement meilleures que les fonctionnelles impliquant la corrélation LAP3.

Il n'existe pas à notre connaissance dans la littérature de données expérimentales ou théoriques sur la molécule 1,3-butadiène-1,4-diyl résultante de l'ouverture du cyclobutadiène. L'optimisation de cette structure, pour l'état singulet, par les techniques standards d'optimisation, conduit toujours au cyclobutadiène et ce, peu importe la structure de départ. Nous avons procédé à une optimisation contrainte dans laquelle nous avons optimisé l'ensemble de la molécule pour plusieurs longueurs de liaison C_1-C_4 allant de la valeur rencontrée dans le cyclobutadiène (1,59 Å) à une valeur correspondant à une structure presque linéaire (4,00 Å). La coupe dans la surface d'énergie potentielle ainsi obtenue démontre que l'énergie diminue toujours vers la formation du cyclobutadiène ce qui explique le résultat de l'optimisation automatique. L'échec de l'observation d'une structure ouverte du cyclobutadiène pour l'état singulet peut être attribué à une brisure de la symétrie de spin comme nous l'avons mentionné précédemment. Dans le Tableau 3-3, nous présentons les structures obtenues pour l'état triplet qui ne rencontre pas les problèmes que nous venons de mentionner. Encore une fois les différences géométriques sont à l'intérieur de nos marges d'erreur à l'exception de l'angle dièdre $C_1C_2C_3C_4$. Cette grande différence peut être attribuée à la fonctionnelle d'échange. Même si les géométries sont semblables pour les différentes fonctionnelles, la séparation énergétique entre l'état singulet du cyclobutadiène et l'état triplet du 1,3-butadiène-1,4-diyl varie jusqu'à 56 kJ/mol, ce qui est légèrement plus grand que l'écart que nous jugeons valable.

3.3 Benzène et 1,3,5-hexatriène-1,6-diyl

Le benzène est très bien décrit par les quatre fonctionnelles que nous avons utilisées. Les distances C-C (entre 1,391 et 1,402 Å) et C-H (entre 1,076 et 1,093 Å) sont très près des valeurs expérimentales ($1,397 \pm 0,001$ Å et $1,084 \pm 0,006$ Å respectivement). L'accord entre les fréquences harmoniques expérimentales estimées et celles obtenues avec la fonctionnelle de corrélation LAP3 est excellent (voir Tableau 3-5) et démontre une fois de plus que cette fonctionnelle améliore la description de la liaison C-H.

Les problèmes rencontrés lors de l'étude de la molécule 1,3-butadiène-1,4-diyl ont également été rencontrés lors de la recherche de la structure à l'équilibre du 1,3,5-hexatriène-1,6-diyl résultant de la brisure d'une liaison C-C dans la molécule de benzène. Les causes de ces problèmes ont déjà été mentionnées. Dans le Tableau 3-6 nous rapportons les géométries à l'équilibre de l'état triplet déterminées avec plusieurs fonctionnelles. Cette molécule n'est pas planaire comme le démontre l'angle dièdre $\theta(C_1C_2C_5C_4)$ (une fréquence imaginaire au environ de -100 cm^{-1} est obtenue pour les structures planaires provenant de l'optimisation dans le groupe de symétrie C_{2v}). Dans les structures optimisées sans symétrie, les atomes de carbone C_3 et C_4 sortent du plan moléculaire. Les différences géométriques observées sont à l'intérieur de nos marges d'erreur sauf pour la distance entre les atomes C_1 et C_6 et l'angle dièdre $\theta(C_1C_2C_5C_4)$. Une très petite fréquence ($\sim 50 \text{ cm}^{-1}$ pour les fonctionnelles PP86 et BP86 et $\sim 25 \text{ cm}^{-1}$ pour les fonctionnelles PLAP3 et BLAP3) est associée au mouvement des deux extrémités de la molécule. Les énergies relatives sont pratiquement identiques.

En résumé, nous avons vu dans ce chapitre que l'emploi d'une fonctionnelle qui inclut le laplacien de la densité et la densité de l'énergie cinétique donne généralement de meilleurs résultats que les fonctionnelles AGG. Nous n'utiliserons pas de manière intensive ces fonctionnelles pour l'étude de la réaction qui nous intéresse, premièrement, parce qu'elles requièrent un temps de calcul plus élevé, et finalement, parce qu'elles ont été très peu appliquées aux composés organométalliques. De temps en temps, nous mentionnerons les résultats obtenus avec ces fonctionnelles afin de fournir des éléments de validation supplémentaires.

Tableau 3-5: Comparaison des fréquences (en cm^{-1}) expérimentales anharmoniques et harmoniques du benzène avec celles calculées avec différentes combinaisons de fonctionnelles (^afréquences tirées de la Ref. [16])

Symétrie	PP86	PLAP3	BLAP3	BP86	Expérimentale ^a	
					Harmonique	Anharmonique
e_{2u}	400	413	413	399	398	398
e_{2g}	612	630	627	607	608	608
a_{2u}	657	685	689	662	674	674
b_{2g}	702	717	720	702	707	707
e_{1g}	824	851	857	828	847	847
e_{2u}	939	975	980	942	967	967
b_{2g}	969	999	1008	972	990	990
a_{1g}	986	1006	1011	992	994	993
b_{1u}	1028	1049	1051	1023	1010	1010
e_{1u}	1029	1054	1056	1030	1038	1038
b_{2u}	1139	1181	1179	1137	1150	1150
e_{2g}	1161	1198	1198	1160	1178	1178
a_{2g}	1328	1323	1342	1322	1367	1350
b_{2u}	1333	1388	1380	1344	1309	1309
e_{1u}	1462	1507	1507	1459	1494	1484
e_{2g}	1583	1606	1618	1591	1607	1601
e_{2g}	3082	3170	3198	3098	3174	3057
b_{1u}	3089	3177	3205	3105	3174	3057
e_{1u}	3101	3190	3219	3119	3181	3064
a_{1g}	3110	3200	3229	3128	3191	3074

Tableau 3-6: Comparaison des géométries (distances en Å et angles en degré) optimisées avec différentes combinaisons de fonctionnelles pour l'état triplet du 1,3,5-hexatriène-1,6-diyl ainsi que les énergies relatives calculées par rapport au benzène

	PP86	PLAP3	BLAP3	BP86
$d(C_1C_2)$	1,340	1,329	1,326	1,339
$d(C_2C_3)$	1,467	1,464	1,460	1,465
$d(C_3C_4)$	1,374	1,365	1,362	1,372
$d(C_1C_6)$	3,039	3,104	3,101	3,041
$\theta(C_1C_2C_3)$	130,7	131,7	131,7	130,8
$\theta(C_2C_3C_4)$	130,9	132,4	132,5	131,1
$\theta(H_1C_1C_2)$	134,8	135,6	135,5	134,5
$\theta(H_2C_2C_3)$	113,5	112,7	112,8	113,5
$\theta(H_3C_3C_4)$	115,5	114,8	114,6	115,1
$\theta(C_1C_2C_5C_4)$	161,5	172,7	172,7	162,8
ΔE_{rel} (avec ÉPZ)	669,2	682,6	676,8	666,2

CHAPITRE 4

Propriétés des agrégats de fer, Fe_n et Fe_n^+ ($n=2-4$)

Les agrégats nus, composés des éléments de transition dans la phase gazeuse, représentent un défi de taille pour les expérimentateurs et les théoriciens. La détermination expérimentale de l'état électronique, de la géométrie à l'équilibre et du spectre vibrationnel de l'état fondamental est limitée aux dimères et à quelques trimères. Le problème provient de la densité d'état qui est très élevée à basse énergie. Ces états impliquent un nombre élevé de structures possédant des moments magnétiques différents. Ces derniers sont le résultat d'un équilibre entre la loi de Hund qui favorise les moments élevés et l'occupation du maximum d'orbitales moléculaires liantes qui favorise les moments petits. Du côté des simulations numériques, les résultats obtenus sont souvent dépendants des détails techniques employés lors des calculs. L'absence d'un protocole rigoureux et d'une bonne description de la méthodologie suivie empêche la reproduction des résultats et l'attribution définitive de l'état fondamental de beaucoup d'agrégats métalliques. Parmi ceux-ci on retrouve les agrégats de fer qui ont été largement étudiés expérimentalement et théoriquement et pour lesquels nous avons obtenu des résultats différents. C'est pourquoi nous allons débiter par une description de la méthodologie suivie.

Nous avons étudié de façon systématique les agrégats de fer neutre, Fe_n , et chargés positivement, Fe_n^+ , du dimère au tétramère. Dans un premier temps (méthode A), plusieurs structures ont été considérées et optimisées (sans contrainte de symétrie pour permettre aux agrégats de relaxer selon le théorème de Jahn-Teller) en utilisant plusieurs multiplicités. Par exemple, des structures triangulaires (aiguë, obtuse et équilatérale) et linéaire pour le trimère, et linéaire, carré, en forme de losange et tétraédrique pour le tétramère. Toutes les structures optimisées ont ensuite subi une analyse vibrationnelle. Une attention particulière a été portée à la convergence du calcul SCF

et nous avons évité l'utilisation de l'occupation fractionnaire des orbitales moléculaires qui favorise les structures symétriques. Malgré toutes ces précautions des différences persistaient. Par exemple, pour le trimère de fer nous obtenions une structure triangulaire obtuse ($\theta=64,7$ degrés) et possédant dix électrons non appariés comparativement à une structure triangulaire aiguë ($\theta=53,3$ degrés) par Gutsev, Khanna et Jena [247] qui ont utilisé la symétrie. Dans notre cas, cette structure triangulaire aiguë est légèrement plus basse en énergie que la première (2,1 kJ/mol), mais possède une fréquence imaginaire (-54 cm^{-1}) indiquant un état de transition plutôt qu'un minimum.

Dans un deuxième temps (méthode B), nous avons décidé d'utiliser la symétrie afin de nous permettre de diagonaliser la matrice de KS, F^{KS} (1.81), par blocs. Dans cette procédure, les orbitales moléculaires de même symétrie sont regroupées ensemble. Nous pouvons alors spécifier le nombre d'électrons pour chaque spin dans chacune des représentations irréductibles du groupe et ainsi échantillonner plusieurs états électroniques pour une structure de départ et un nombre d'électrons non appariés donné. Pour cette étape nous avons considéré seulement trois nombres d'électrons non appariés différents par structure initiale et par charge de l'agrégat. Le choix de ces nombres est basé sur les résultats obtenus avec la méthode A. Notre expérience démontre qu'il est préférable d'éviter l'emploi des groupes de symétrie contenant un ou des éléments de symétrie dégénérés parce qu'ils conduisent à des problèmes de convergence lors du calcul SCF. Ces problèmes sont reliés à l'occupation partielle d'orbitales moléculaires dégénérées de même symétrie. Or, cette occupation partielle conduit de toute façon à des structures de symétrie moindre par une relaxation selon le théorème de Jahn-Teller. Il est également préférable d'utiliser des structures de départ moins symétriques. Nous avons observé plusieurs problèmes de convergence lors de l'optimisation de la géométrie en utilisant une structure triangulaire équilatérale pour le trimère et une structure tétraédrique pour le tétramère, dus à une translation de la molécule et ce, même si on utilise un algorithme qui n'utilise pas l'information de la matrice Hessienne mise à jour comme la méthode de la plus grande pente (*steepest-descent*). Ceci est peut-être une manifestation de la violation de l'invariance translationnelle et rotationnelle lors de l'intégration numérique. Les structures de haute symétrie peuvent quand même être obtenues à partir de structures moins symétriques en choisissant la bonne occupation des orbitales moléculaires. Ainsi nous avons obtenu les mêmes structures triangulaires

Tableau 4-1: Description des géométries initiales utilisées dans la méthode B ainsi que le nombre total de calculs effectués pour chacune des structures de départ

Géométrie initiale	Sigle	Symétrie	Nombre de calculs	
			Fe_n	Fe_n^+
Fe_2				
Linéaire	LIN	D_{2h}	11	19
Fe_3				
Linéaire	LIN	D_{2h}	20	41
Triangulaire (aiguë)	TRIA	C_{2v}	17	15
Triangulaire (équilatérale)	TRIE	C_{2v}	13	17
Triangulaire (obtuse)	TRIO	C_{2v}	24	29
Fe_4				
Linéaire	LIN	D_{2h}	44	37
Rectangulaire	REC	D_{2h}	35	32
Carrée	CAR	D_{2h}	49	37
Lozange (planaire)	LOZP	D_{2h}	34	22
Lozange (non planaire)	LOZNP	C_{2v}	21	21
Tétraédrique (D_{2d})	TETA	C_{2v}	22	21
Tétraédrique (C_{3v})	TETB	C_s	10	11
Tétraédrique (C_{2v})	TETC	C_s	18	28

équilatérales en utilisant une structure de départ triangulaire équilatérale ou à partir de structures triangulaires aiguë et obtuse.

Les géométries initiales utilisées ainsi que le groupe de symétrie imposé à chacune de ces structures sont présentés dans le Tableau 4-1 et l'orientation ainsi que les étiquettes atomiques utilisées dans ce chapitre sont représentées à la Figure 4-1. Ces choix ont été faits de façon à nous permettre d'observer les diverses relaxations possibles selon le théorème de Jahn-Teller (aucune structure en forme de croix n'a été considérée pour le tétramère de fer parce que les résultats démontrent que les atomes

de fer préfèrent maximiser le nombre d'interactions avec les autres atomes de fer). Une différence inférieure à 0,3 kJ/mol est généralement observée pour des structures finales équivalentes obtenues à partir de structures initiales différentes ou par imposition d'un groupe de symétrie différent. Une telle différence est aussi rencontrée entre les états dégénérés. Nous avons effectué plus de 600 calculs avec cette méthode, ce qui constitue la plus vaste étude entreprise sur ces petits agrégats de fer avec la TFD et démontre que cette approche est difficilement applicable aux agrégats plus grands que le pentamère.

Le choix de l'occupation des orbitales moléculaires s'est effectué comme suit. On débute par un calcul SCF d'une centaine d'itérations sans utiliser d'algorithme d'accélération de la convergence. Après cette étape le calcul SCF n'est pas convergé, mais l'énergie des orbitales moléculaires est assez bonne. On considère ensuite toutes les excitations qui sont plus petites ou égales à 48 kJ/mol (0,5 eV). On permet également l'excitation simultanée d'un électron de chaque spin. Ensuite, on converge le calcul SCF pour chacune des occupations différentes. Finalement, on optimise la géométrie selon toutes les occupations qui respectent le principe d'Aufbau. Nous savons qu'en TFD ce principe peut être violé. Cependant, nous avons observé que l'optimisation en utilisant ces configurations conduit toujours à des structures de haute énergie.

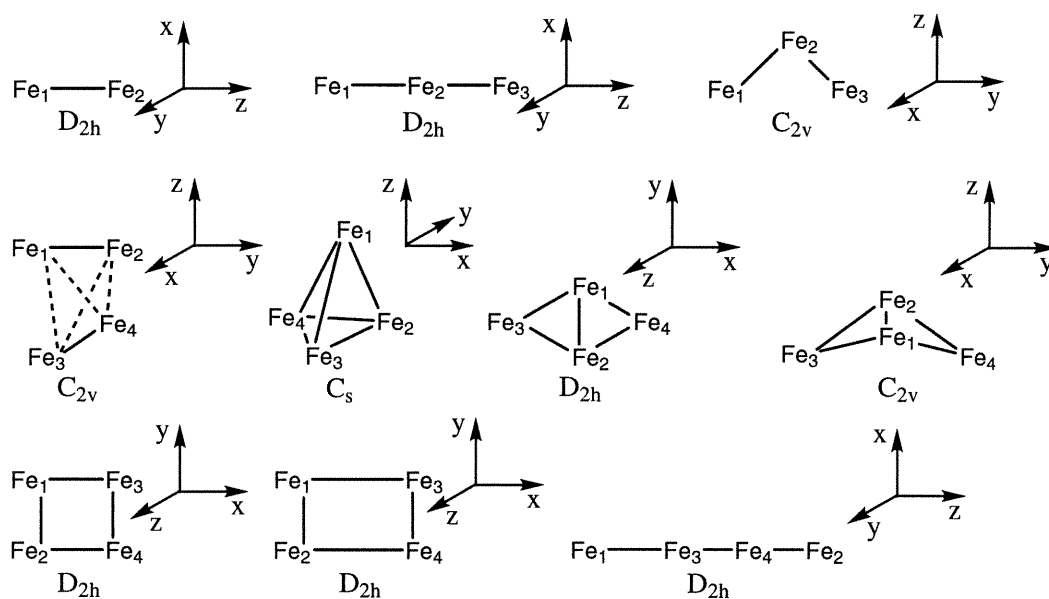


Figure 4-1: Structures initiales utilisées pour l'étude des agrégats de fer, Fe_n/Fe_n^+ ($n=2-4$), avec la méthode B ainsi que leur orientation

Cette dernière approche comporte beaucoup d'avantages et d'inconvénients. Elle nous permet de sonder les états excités, comme nous venons de le mentionner, mais également d'obtenir la bonne occupation des orbitales moléculaires lorsqu'une fonctionnelle favorise l'occupation d'une orbitale en particulier et de cette façon, on obtient le bon ordre des états électroniques. Par contre, on ne peut pas faire d'excitation entre des orbitales de même symétrie et nous sommes obligés d'utiliser la symétrie moléculaire, ce qui nous empêche d'observer des distorsions dans ces structures idéales. De plus, le choix de la forme de la structure initiale et du groupe de symétrie est très important parce que ce dernier détermine de quelle façon la structure pourra se déformer. Par exemple, une structure de départ correspondant à un losange planaire pour un tétramère, dans les groupes C_{2v} ou D_{2h} , conduira toujours à des structures planaires (losanges) parce que les forces hors du plan moléculaire sont nulles. La même observation s'applique à l'emploi d'une grille angulaire symétrique même lorsqu'on n'utilise pas la symétrie moléculaire. Le bruit numérique, introduit par l'usage d'une grille angulaire dans laquelle les couches radiales sont déplacées aléatoirement les unes par rapport aux autres, est généralement suffisant pour introduire une force très faible qui permet à la molécule de se déformer si elle le veut. C'est pourquoi nous avons également considéré une structure de départ qui n'est pas planaire (losange) dans le groupe C_{2v} . Un autre inconvénient majeur est relié à l'analyse vibrationnelle. En effet, il est impossible avec deMon-KS d'effectuer une analyse vibrationnelle sur toutes les structures optimisées parce que les deuxièmes dérivées analytiques de l'énergie par rapport aux positions nucléaires ne sont pas disponibles et à cause de la manière qu'on utilise la symétrie dans ce programme. La symétrie est utilisée pour réduire le coût du calcul sur la grille. Pour tous les atomes équivalents, on fait les calculs sur un seul atome et on utilise ensuite des matrices de rotation pour distribuer l'information aux autres atomes. De cette façon, le déplacement d'un atome dans une direction particulière, lors de l'analyse vibrationnelle, sera automatiquement appliqué aux autres atomes équivalents lors de l'application de la rotation (pour les calculs sur la grille seulement). L'analyse vibrationnelle effectuée ainsi n'est pas valable. Il est cependant possible d'effectuer une analyse vibrationnelle sur les structures qui ne sont pas tridimensionnelles en orientant la molécule dans le plan YZ et en utilisant le groupe de symétrie $C_s(YZ)$. Par contre, il arrive souvent que certaines occupations calculées dans un autre groupe de symétrie ne soient pas accessi-

bles. Cette situation se produit chaque fois que deux occupations, qui étaient différentes dans un autre groupe, correspondent à la même dans le groupe $C_s(YZ)$ (seule la plus basse énergétiquement est accessible) ou lorsque l'ordre énergétique de deux orbitales de même symétrie est inversé dans le groupe $C_s(YZ)$ par rapport à la configuration de départ. Afin d'obtenir de bonnes fréquences pour les molécules Fe_3 et Fe_3^+ , il a été nécessaire d'effectuer l'analyse vibrationnelle déplacement par déplacement pour diminuer le risque de changer de configuration entre les déplacements. L'analyse vibrationnelle étant essentielle pour caractériser la nature des points stationnaires localisés sur la surface d'énergie potentielle, il nous est donc impossible d'affirmer, hors de tout doute, que les structures présentées dans ce chapitre sont toutes des minima.

4.1 Fe_2 et Fe_2^+

L'état fondamental du dimère de fer a été établi théoriquement comme étant ${}^7\Delta_u$ [212]. Outre la dégénérescence des deux orbitales moléculaires δ partiellement occupées au niveau de fermi, il y a une bonne séparation énergétique entre les orbitales occupées et inoccupées. L'utilisation de la méthode B ne change rien pour l'état fondamental, c'est pourquoi nous vous référons au Tableau 2-2 du Chapitre 2 pour les résultats.

Pour le dimère de fer chargé positivement, la situation est différente (voir Tableau 4-2). La seconde procédure nous a permis de trouver un état électronique qui est légèrement plus stable. Lorsqu'on ne force pas l'occupation des orbitales moléculaires, les fonctionnelles PP86 favorisent toujours l'occupation retrouvée dans l'état 8A_u même lorsqu'on se trouve à la géométrie d'équilibre de l'état ${}^8B_{2u}$. Ceci illustre bien un des avantages de la méthode B. À l'exception de l'état ${}^8B_{2u}$, la méthode A a été suffisante pour nous permettre d'identifier l'état de plus basse énergie pour chaque ensemble de nombres d'électrons non appariés différents.

Tableau 4-2: Énergies relatives (en kJ/mol), géométries (distances en Å) et fréquences vibrationnelles (en cm^{-1}) des isomères de basse énergie de la molécule Fe_2^+ obtenues avec les fonctionnelles PP86 (^aattribution dans le groupe D_{2h})

Méthode	État ^a	ΔE	$d(Fe_1Fe_2)$	ω_e
B	$^8B_{2u}$	0,0	2,185	320
A et B	8A_u	10,0	2,099	365
B	$^8B_{1g}$ et $^8B_{3g}$	28,0	2,255	
B	8A_g et $^8B_{2g}$	34,8	2,272	
B	$^8B_{1g}$ et $^8B_{3g}$	36,3	2,253	305
A et B	6A_g et $^6B_{2g}$	76,1	1,949	
B	$^6B_{1u}$ et $^6B_{3u}$	101,4	1,978	413
B	$^6B_{1u}$ et $^6B_{3u}$	106,0	1,973	444
A et B	$^{10}B_{2g}$	126,3	2,377	237

4.2 Fe_3 et Fe_3^+

Dans le Tableau 4-3 nous présentons les structures qui sont localisées à moins de 50 kJ/mol de la structure de plus basse énergie. Toutes ces structures sont des choix possibles pour l'état fondamental puisqu'elles sont à l'intérieur de notre marge d'erreur pour l'énergie déterminée pour les fonctionnelles AGG. Nous pouvons cependant exclure la structure linéaire parce que l'état le plus bas pour cette configuration est 80,1 kJ/mol plus haut en énergie que notre référence. La méthode B nous a permis de trouver deux autres structures plus basses en énergie qu'il nous a été impossible d'obtenir avec la première procédure. Ces structures dégénérées sont des minima comme le démontre les résultats de l'analyse vibrationnelle et relancent le débat sur l'état fondamental du trimère. Gutsev, Khanna et Jena [247] ont proposé l'état $^{11}A_1$ comme état fondamental. Nous avons obtenu cette structure avec et sans symétrie et dans les deux cas, il s'agit d'un état de transition (les analyses vibrationnelles effectuées avec les fonctionnelles PLAP3, BLAP3, BP86 et BP91 révèlent une fréquence imaginaire de -96, -99, -54 et -17 cm^{-1} respectivement). Il est bien évident que des fréquences plus petites que 75 cm^{-1}

Tableau 4-3: Énergies relatives (en kJ/mol) et géométries (distances en Å et angles en degrés) des isomères de basse énergie de la molécule Fe_3 calculées avec les fonctionnelles PP86 (^agéométrie initiale définie dans le Tableau 4-1, ^b $d(Fe_1Fe_2)$, ^c $d(Fe_1Fe_3)$, ^d $\theta(Fe_1Fe_2Fe_3)$, ^e $d(Fe_2Fe_3)=2,127$ Å, ^fmode d'étirement antisymétrique (b_2), ^gmode d'étirement symétrique (a_1))

Méthode	Géo. ^a	Sym.	État	ΔE	d_{12}^b	d_{13}^c	θ_{123}^d	ω_1^f	ω_2^g	ω_3^g
B	TRIA	C_{2v}	$^{11}A_2$	0,0	2,313	2,176	56,1	56	235	347
B	TRIO	C_{2v}	$^{11}B_1$	0,4	2,219	2,363	64,3	73	198	345
A et B	TRIA	C_{2v}	$^{11}A_1$	7,4	2,339	2,103	53,4	-54	253	357
A	TRIO	C_s	$^{11}A'$	9,5	2,248 ^e	2,406	64,7	49	231	355
B	TRIO	C_{2v}	$^{11}A_1$	11,0	2,175	2,435	68,1	67	203	355
B	TRIA	C_{2v}	$^{11}B_2$	21,1	2,254	2,251	59,9			
A et B	TRIO	C_{2v}	$^{13}A_2$	22,7	2,331	2,331	60,0	223	223	310
B	TRIO	C_{2v}	$^{11}B_2$	27,8	2,248	2,257	60,3			
A et B	TRIA	C_{2v}	9A_2	36,6	2,187	2,187	60,0	229	229	367
B	TRIA	C_{2v}	$^{13}B_2$	39,3	2,379	2,269	57,0			
B	TRIO	C_{2v}	$^{13}A_1$	41,4	2,300	2,424	63,7			
B	TRIO	C_{2v}	9B_1	49,5	2,183	2,358	65,4	245	164	323
B	LIN	D_{2h}	$^{11}B_{1g}$	80,1	2,283	4,565	180,0			

en valeur absolue, calculées par différences finies, ne sont pas suffisantes pour confirmer hors de tout doute, la nature de la structure optimisée. Dans les faits, nous ne savons pas si ces petites fréquences sont réelles ou si elles sont dues à la convergence vers une configuration différente de celle qui nous intéresse lors du calcul SCF de quelques déplacements. Cette dernière hypothèse ne peut être vérifiée sans une modification du programme deMon-KS parce qu'actuellement nous n'avons pas accès aux orbitales moléculaires lors d'une analyse vibrationnelle. Expérimentalement, un pic à 180 cm^{-1} et un épaulement à 220 cm^{-1} ont été observés dans une matrice d'argon et ont été attribués aux modes d'étirement antisymétrique et symétrique respectivement [248]. Plus récemment, Haslett *et al.* [210] ont attribué le mode d'étirement symétrique à un pic observé à 249 cm^{-1} dans une matrice d'argon. La comparaison entre la fréquence mesurée par Haslett *et al.* et celles calculées (voir les valeurs de ω_2 dans le Tableau 4-3) ne permet pas de sélectionner un état en particulier puisque l'écart qu'ils ont avec l'expérience est en dessous de la marge d'erreur de 50 cm^{-1} que nous utilisons. On voit également que l'hypothèse émise par Castro et Salahub [204], c'est-à-dire d'attribuer la fréquence observée à 386 cm^{-1} par Nour *et al.* [248] à un mode d'étirement symétrique de la molécule de Fe_3 plutôt qu'à un produit résultant de la réaction d'atome de fer avec une impureté, s'applique à tous les états calculés (voir les valeurs de ω_3 dans le Tableau 4-3). Par contre, la valeur mesurée pour la fréquence du mode d'étirement antisymétrique exclue tous les états composés de 10 électrons non appariés même si ceux-ci sont favorisés énergétiquement (voir les valeurs de ω_1 dans le Tableau 4-3). Cependant, il est risqué d'exclure des états parce qu'on fait une erreur d'une centaine de cm^{-1} puisqu'il s'agit de l'erreur qu'on observe pour le dimère de fer (voir Tableau 2-2).

Nous avons tenté d'optimiser chacune des structures du Tableau 4-3 sans symétrie afin de permettre aux structures de relaxer et qui sait, peut être obtenir des valeurs un peu plus grosses pour la fréquence ω_1 . Nous avons finalement arrêté parce qu'il est impossible de conserver l'occupation des orbitales moléculaires de départ lorsque les fonctionnelles favorisent une autre occupation et parce que la convergence SCF est très fragile ce qui requiert beaucoup de précaution et de travail manuel. Cependant, nous avons optimisé à nouveau toutes les structures présentées dans le Tableau 4-3 avec plusieurs fonctionnelles en utilisant la méthode B afin de voir si l'ordre énergétique de

Tableau 4-4: Énergies relatives (en kJ/mol) pour les isomères de basse énergie de la molécule Fe_3 calculées avec différentes fonctionnelles

État	PP86	PLAP3	BLAP3	BP86	BP91	VWN
$^{11}A_2$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	8,9
$^{11}B_1$	0,4	0,02	0,3	0,5	0,6	8,9
$^{11}A_1$	7,4	12,2	10,1	5,9	5,4	3,5
$^{11}A'$	9,5	16,3	14,2			
$^{11}A_1$	11,0	16,2	14,2	9,6	9,3	4,9
$^{11}B_2$	21,1	25,9	25,1	20,9	20,5	20,2
$^{13}A_2$	22,7	15,5	11,0	19,9	19,7	52,9
$^{11}B_2$	27,8	34,7	34,0	27,7	27,5	23,6
9A_2	36,6	53,5	53,5	36,2	34,5	0,0
$^{13}B_2$	39,3	30,5	25,4	35,9	35,4	69,9
$^{13}A_1$	41,4	34,7	30,0	38,5	48,5	70,3
9B_1	49,5	63,7	64,5	51,2	51,0	46,4
$^{11}B_{1g}$	80,1	57,3	72,9	106,9	109,3	157,8

ces états change. Les résultats démontrent (voir Tableau 4-4) que l'ordre reste le même pour toutes les fonctionnelles AGG à l'exception de deux états qui diffèrent par moins de 1 kJ/mol avec les fonctionnelles BP86 et BP91. Il y a plus de différences lorsqu'on compare avec les fonctionnelles PLAP3 et BLAP3, mais les six premiers états sont les mêmes. Les différences géométriques sont parfois importantes. Par exemple, il y a une différence jusqu'à 0,05 Å par rapport aux fonctionnelles PP86, pour les longueurs de liaisons déterminées pour la structure de plus basse énergie. Afin de vérifier si la grille utilisée lors des lissages contenait assez de points, nous avons répété les calculs avec les fonctionnelles PP86 en employant une grille constituée de 128 couches radiales et d'une grille angulaire extra-fine (donnant lieu à 20 952 points durant le lissage). L'emploi de cette grille conduit à une réduction des longueurs de liaisons de moins de 0,01 Å sauf pour l'état $^{11}A'$ où l'on observe des contractions de 0,074 (d_{12}) et 0,040 Å (d_{23}) et une élévation de 0,020 Å de la liaison Fe_1-Fe_3 ce qui conduit au deuxième état $^{11}A_1$

en considérant les erreurs géométriques que nous employons. L'état $^{11}A'$ serait donc dû à un manque de points dans la grille. Nous croyons que ce cas est une exception puisqu'il s'agit de la seule structure obtenue seulement avec la méthode A. En excluant cette structure, les changements dans les énergies relatives sont inférieurs à 0,4 kJ/mol sauf pour la structure linéaire où une augmentation de 8,7 kJ/mol est observée. Par conséquent, nous croyons que notre grille de départ est suffisante pour décrire les états de basse énergie avec la méthode B. Il est à noter qu'avec cette grille augmentée, la fréquence imaginaire calculée avec les fonctionnelles PP86 pour le premier état $^{11}A_1$ (structure correspondant à l'état fondamental selon Gutsev, Khanna et Jena [247]) est de -73 cm^{-1} .

La multiplicité de l'état fondamental du trimère de fer a été établie à 9 dans une expérience de Stern-Gerlach [38]. Selon nos calculs, le plus bas état nonet se trouve à 36,6 kJ/mol de la structure de plus basse énergie déterminée avec les fonctionnelles PP86 et à plus haute énergie si on considère les fonctionnelles PLAP3 et BLAP3. L'état de plus basse énergie obtenu par Castro et Salahub [204] avec une version précédente de deMon-KS, correspond à une structure triangulaire équilatérale possédant 8 électrons non appariés et une distance de 2,10 Å entre les atomes de fer. La différence entre leur géométrie et celle de notre état 9A_2 est due à la grille qu'ils ont utilisée. En effet, nous obtenons également une distance de 2,10 Å, au lieu de 2,19 Å, si on réduit le nombre de couches radiales à 32. On peut également remarquer qu'ils ont obtenu des distances interatomiques identiques pour les fonctionnelles ADLS et AGG ce qui rejoint les observations faites pour le dimère de fer dans le Chapitre 2. Nous avons effectué plusieurs calculs avec une grille radiale de 32 couches et en utilisant la même base qu'eux et la structure de plus basse énergie possède 10 électrons non appariés. La grille à elle seule n'explique pas la différence observée pour l'état fondamental entre les deux études. Par contre, l'état fondamental obtenu avec la fonctionnelle VWN correspond à celui de Castro et Salahub (voir Tableau 4-3). Cette tendance qu'a la fonctionnelle VWN à favoriser une multiplicité plus basse que celle déterminée avec les fonctionnelles de type AGG est aussi observée pour la molécule Fe_4 . Gutsev, Khanna et Jena [247] ont simulé le spectre de la spectroscopie par photoélectrons de Fe_3^- et ont démontré que la multiplicité 11, plus particulièrement l'état $^{11}A_1$, permettait d'obtenir une affinité électronique qui était à l'intérieur des limites de la valeur expérimentale [211] et ce,

même si cette structure correspond à un état de transition selon nos calculs présentés dans le Tableau 4-3. L'affinité électronique qu'ils ont déterminée changera peu si on utilise l'état de plus basse énergie déterminé par nos calculs à cause du petit écart énergétique. L'utilisation de l'état 9A_2 conduit à des valeurs qui sont trop grandes de 39 kJ/mol (26 %) ou trop petites de 85 kJ/mol (60 %) dépendant de l'état électronique de la molécule Fe_3^- utilisé. Dans leur article, ils expliquent que la valeur mesurée lors de l'expérience de Stern-Gerlach peut être faussée, entre autre, par une mauvaise détermination de la température qui est un des paramètres servant à déterminer le moment magnétique (il y a un débat similaire pour les agrégats de nickel parce que le moment magnétique mesuré pour la molécule Ni_5 [249] est deux fois plus élevé que celui calculé [208, 250, 251]). De plus, il semblerait que l'expérience effectuée dans la Réf. [38] n'est pas bonne et que l'interprétation est erronée¹. Nos calculs supportent les résultats de Gutsev, Khanna et Jena, mais pour définitivement attribuer 10 électrons non appariés à l'état fondamental de Fe_3 , il faudrait d'abord appliquer la méthode B à la molécule Fe_3^- , afin de s'assurer qu'ils ont trouvé les structures de plus basses énergies pour les différentes multiplicités étudiées et de déterminer si les multiplicités obtenues avec les fonctionnelles de type ADLS sont meilleures que celles obtenues avec les fonctionnelles AGG ou meta-AGG. Nous avons davantage confiance à celles déterminées avec les fonctionnelles AGG puisque cette catégorie de fonctionnelles conduit, contrairement aux fonctionnelles ADLS, au bon état fondamental et à la bonne magnétisation d'une surface de fer [252]. Nous pouvons exclure la grille utilisée pendant le lissage comme source d'erreur puisque l'augmentation du nombre de points sur la grille n'a rien changé à l'état de plus basse énergie déterminé par les fonctionnelles PP86. Nous avons étudié les isomères de basse énergie de la molécule Fe_3^- avec la méthode B. La structure de plus basse énergie, qui est triangulaire aiguë avec $d(Fe-Fe) = 2,30$ Å, ainsi que l'état électronique, ${}^{12}B_1$, concordent avec ceux de Gutsev, Khanna et Jena [247]. L'écart entre la valeur de l'affinité électronique adiabatique que nous calculons, 173 kJ/mol (sans correction pour l'ÉPZ), et la valeur expérimentale, 142 ± 8 kJ/mol [253], est plus grand que celui calculé par Gutsev, Khanna et Jena [247], mais se situe à l'intérieur de nos marges d'erreur pour les énergies relatives. Cependant, nous ne pouvons pas utiliser ce résultat pour attribuer définitivement l'état fondamental des

¹Communication personnelle de S. N. Khanna

Tableau 4-5: Énergies relatives (en kJ/mol), géométries (distances en Å et angles en degrés) et fréquences (en cm^{-1}) des isomères de basse énergie de la molécule Fe_3^+ obtenues avec les fonctionnelles PP86 (^agéométrie initiale définie dans le Tableau 4-1, ^b $d(Fe_1Fe_2)$, ^c $d(Fe_1Fe_3)$, ^d $\theta(Fe_1Fe_2Fe_3)$)

Méthode	Géo. ^a	Sym.	État	ΔE	d_{12}^b	d_{13}^c	θ_{123}^d	ω_1	ω_2	ω_3
B	TRIA	C_{2v}	$^{10}A_2$	0,0	2,243	2,241	59,9	231	232	358
B	TRIA	C_{2v}	$^{10}A_1$	16,2	2,276	2,156	56,5			
A et B	TRIO	C_{2v}	$^{10}B_2$	20,6	2,191	2,325	64,1	181	227	362
A et B	TRIA	C_{2v}	8B_1	65,7	2,110	2,110	60,0	228	230	413
B	TRIA	C_{2v}	$^{12}B_1$	75,4	2,380	2,223	55,7	47	219	333
B	TRIO	C_{2v}	$^{12}A_2$	75,5	2,276	2,441	64,9	42	197	326
B	TRIO	C_{2v}	8A_1	80,1	2,177	2,213	61,1	225	242	348
A et B	TRIO	C_{2v}	$^{12}A_1$	81,2	2,235	2,588	70,7	142	148	325
B	LIN	D_{2h}	$^{12}B_{1g}$	141,9	2,306	4,612	180,0			

deux molécules impliquées dans ce calcul parce que nous obtenons un accord parfait entre la valeur calculée et la valeur expérimentale lorsqu'on considère des états excités localisés à moins de 50 kJ/mol des références, dont certaines valeurs impliquent l'état 9A_2 de la molécule Fe_3 . Outre une très petite contribution provenant de la correction pour l'ÉPZ, il se pourrait que la valeur de l'affinité électronique adiabatique calculée soit influencée par la qualité de la base orbitalaire ainsi que celle des bases de lissage que nous employons parce que généralement on doit utiliser des bases plus diffuses pour décrire les anions. Il faudra donc s'assurer que les bases que nous utilisons décrivent tout aussi bien les agrégats neutres et cationiques que ceux anioniques avant de tirer une conclusion définitive.

Les résultats obtenus avec les fonctionnelles PP86 pour la molécule Fe_3^+ sont présentés dans le Tableau 4-5. Contrairement au trimère de fer, il n'y a que trois états en compétition pour l'état fondamental. L'ordre énergétique de ces trois états est conservé avec les fonctionnelles PLAP3, BLAP3 et BP86. L'état de plus basse énergie

déterminé dans notre étude est consistant avec la perte d'un électron de spin alpha occupant l'orbitale moléculaire anti-liante a_1 (HOMO) de l'état $^{11}A_2$ du trimère de fer. L'état 8B_1 , provenant de la perte d'un électron de spin alpha occupant l'orbitale moléculaire anti-liante b_2 dans l'état 9A_2 du trimère de fer, est à plus de 90 kJ/mol de l'état $^{10}A_2$ avec les fonctionnelles PLAP3 et BLAP3. Nous pouvons donc conclure que l'état fondamental de la molécule Fe_3^+ possède 9 électrons non appariés. Les seuls calculs théoriques disponibles pour cette molécule sont ceux de Castro et Salahub [204] qui ont observé une augmentation de 0,05 Å des longueurs de liaisons par rapport à leur structure de plus basse énergie déterminée pour la molécule Fe_3 , qui est une structure triangulaire équilatérale possédant 8 électrons non appariés. Ici nous observons plutôt une contraction de 0,08 Å.

4.3 Fe_4 et Fe_4^+

Tous les états contenus dans les premiers 50 kJ/mol, résultant de l'application des méthodes A et B au tétramère de fer, sont présentés dans le Tableau 4-6. Comme c'est le cas pour le trimère de fer, il y a beaucoup d'états en compétition pour l'état fondamental.

Une structure tétraédrique possédant 12 électrons non appariés a d'abord été proposée pour l'état fondamental du tétramère de fer à partir de calculs ADLS [204, 252, 254] et AGG [204]. Par la suite, Ballone et Jones [255] ont observé que la structure tétraédrique était instable lors de l'application d'un recuit simulé et que la structure s'ouvre pour former une structure correspondant à notre état $^{13}A''$ (voir Tableau 4-6). Récemment, Castro [256] a utilisé les fonctionnelles PP86 et a également observé une distorsion de la structure tétraédrique selon le théorème de Jahn-Teller due à une occupation partielle des orbitales moléculaires triplement dégénérées. Cette structure de symétrie D_{2d} correspond à notre état $^{13}A_1$. Encore une fois les distances plus courtes qu'il a obtenues ($d_{12}=2,16$ Å et $d_{13}=2,26$ Å) sont dues à l'emploi d'une grille ne contenant pas assez de couches radiales. Comme mentionné dans l'article de Castro [256], la structure tétraédrique est un état de transition puisqu'elle possède une fréquence négative.

Malgré tous les efforts déployés, nous ne pouvons pas confirmer la multiplicité et la structure de l'état fondamental de cet agrégat puisque nous avons obtenu trois états possédant 14 électrons non appariés au lieu des 12 prévus par les autres études. De plus, nous avons été en mesure d'effectuer des analyses vibrationnelles seulement sur les structures obtenues avec la méthode A. Ainsi, nous ne savons pas si l'état $^{15}A''$ est bel et bien un minimum. L'approche utilisée par Gutsev, Khanna et Jena [247] pour la détermination du moment magnétique du trimère de fer pourrait peut être utile pour trancher la question. Cependant, elle requiert la détermination des états de basse énergie de la molécule Fe_4^- . Nous planifions faire ces calculs dans le futur. Cependant, nous pouvons déjà affirmer que la structure ne sera pas linéaire.

Dans le Tableau 4-7 nous présentons les résultats pour la molécule Fe_4^+ . On peut remarquer qu'il y a beaucoup moins d'états électroniques en compétition pour l'état fondamental de la molécule. On peut éliminer les structures carrée, rectangulaire et linéaire puisqu'elles se retrouvent à plus de 100 kJ/mol de la structure de référence. L'état de plus basse énergie, $^{12}A_1$, possède une structure tétraédrique résultante de la perte de l'électron qui occupait une des trois orbitales moléculaires triplement dégénérées de la molécule Fe_4 possédant 12 électrons non appariés. L'analyse vibrationnelle (178, 179, 254, 255, 256 et 369 cm^{-1}) confirme qu'il s'agit d'un minimum. La molécule Fe_4^+ , comme la molécule Fe_3^+ , a été étudiée théoriquement seulement par Castro et Salahub [204]. Ils ont rapporté une contraction de 0,002 Å des distances interatomiques comparativement à celles qu'ils ont obtenues pour le tétramère de fer, Fe_4 , dans une conformation tétraédrique. Nous supposons que les différences géométriques sont encore une fois dues à la grille.

Dans le Tableau 4-8, nous comparons les valeurs calculées avec les fonctionnelles PP86 pour les potentiels d'ionisation (PI) et les énergies de dissociation d'un atome de fer avec les valeurs expérimentales. Les potentiels d'ionisation calculés sont similaires à ceux obtenus par Castro et Salahub [204]. Si on omet le cas du dimère de fer, où l'on fait une erreur de 81 kJ/mol, la tendance expérimentale est suivie. Les énergies de dissociation d'un atome de fer sont toujours surestimées. Les différences entre les valeurs calculées et expérimentales ne sont pas dues seulement à la mauvaise description de l'atome de fer car l'effet n'est pas le même pour toutes les molécules. Les valeurs

Tableau 4-6: Géométries (distances en Å et angles en degrés) et énergies relatives (en kJ/mol) pour les isomères de basse énergie de la molécule Fe_4 obtenues avec les fonctionnelles PP86 (^agéométrie initiale définie dans le Tableau 4-1, ^b $d(Fe_1Fe_2)$, ^c $d(Fe_1Fe_3)$, ^d $d(Fe_3Fe_4)$, ^e $\theta(Fe_3Fe_1Fe_4)$, ^f $\theta(Fe_1Fe_3Fe_2)$, ^g $\theta(Fe_3Fe_1Fe_2Fe_4)$)

Méthode	Géo. ^a	Sym.	État	ΔE	d_{12}^b	d_{13}^c	d_{34}^d	θ_{314}^e	θ_{132}^f	θ_{3124}^g
B	TETC	C_s	$^{15}A''$	0,0	2,195	2,395	2,402	60,2	54,5	68,7
A et B	LOZNP	C_{2v}	$^{15}A_2$	0,8	2,632	2,273	2,637	70,9	70,8	90,7
B	TETA	C_{2v}	$^{15}B_2$	3,9	2,367	2,341	2,438	62,8	60,8	74,3
A et B	TETA	C_{2v}	$^{13}A_1$	8,0	2,245	2,352	2,245	57,0	57,0	65,8
B	TETC	C_s	$^{13}A''$	11,5	2,423	2,294	2,284	59,7	63,8	71,8
B	TETA	C_{2v}	$^{15}A_1$	14,0	2,276	2,389	2,325	58,2	56,9	67,2
A et B	LOZP	D_{2h}	$^{13}B_{3g}$	19,9	2,437	2,234	3,745	113,9	66,1	180,0
A et B	LOZP	D_{2h}	$^{15}B_{2g}$	24,2	2,598	2,263	3,706	109,9	70,1	180,0
B	TETA	C_{2v}	$^{17}B_2$	24,3	2,437	2,389	2,478	62,5	61,3	74,2
A et B	TETA	C_{2v}	$^{17}A_1$	26,3	2,355	2,438	2,356	57,8	57,8	67,0
B	LOZP	D_{2h}	$^{15}A_u$	28,5	2,595	2,289	3,773	111,0	69,0	180,0
B	LOZNP	C_{2v}	$^{13}A_1$	29,4	2,292	2,269	3,316	93,9	60,7	115,6
B	LOZNP	C_{2v}	$^{15}A_1$	29,6	2,431	2,300	3,805	111,7	63,8	154,1
B	CAR	D_{2h}	$^{15}B_{1g}$	34,3	2,306	2,306	2,306	45,0	45,0	0,0
B	LOZ	D_{2h}	$^{15}A_g$	37,3	2,517	2,295	3,839	113,5	66,5	180,0
B	LOZNP	C_{2v}	$^{13}A_2$	48,0	2,547	2,252	3,578	105,2	68,9	148,9
B	REC	D_{2h}	$^{15}B_{2g}$	57,4	2,361	2,232	2,361	43,4	43,4	0,0
B	LIN	D_{2h}	$^{15}A_u$	200,9	4,607	2,093	2,577	0,0	180,0	0,0

Tableau 4-7: Énergies relatives (en kJ/mol) et géométries (distances en Å et angles en degrés) pour les isomères de basse énergie de la molécule Fe_4^+ obtenues avec les fonctionnelles PP86 (^agéométrie initiale définie dans le Tableau 4-1, ^b $d(Fe_1Fe_2)$, ^c $d(Fe_1Fe_3)$, ^d $d(Fe_3Fe_4)$, ^e $\theta(Fe_3Fe_1Fe_4)$, ^f $\theta(Fe_1Fe_3Fe_2)$, ^g $\theta(Fe_3Fe_1Fe_2Fe_4)$)

Méthode	Géo. ^a	Sym.	État	ΔE	d_{12}^b	d_{13}^c	d_{34}^d	θ_{314}^e	θ_{132}^f	θ_{3124}^g
A et B	TETA	C_{2v}	$^{12}A_1$	0,0	2,301	2,301	2,301	60,0	60,0	70,5
B	TETA	C_{2v}	$^{14}A_2$	30,3	2,483	2,353	2,246	57,0	57,0	70,3
A et B	LOZNP	C_{2v}	$^{14}B_2$	31,6	2,353	2,291	2,830	76,3	76,3	145,4
B	TETA	C_{2v}	$^{14}B_2$	33,7	2,299	2,410	2,222	54,9	54,9	73,6
B	TETA	C_{2v}	$^{14}B_2$	43,0	2,407	2,347	2,327	59,4	61,7	70,1
B	REC	D_{2h}	$^{14}B_{2u}$	104,1	2,248	2,248	2,248	43,8	43,8	0,0
B	CAR	D_{2h}	$^{14}B_{1g}$	111,2	2,247	2,347	2,247	45,0	45,0	0,0
B	LIN	D_{2h}	$^{16}A_g$	254,4	4,772	2,188	2,584	0,0	180,0	0,0

Tableau 4-8: Potentiels d'ionisation et énergies de dissociation d'un atome de fer (en kJ/mol) pour les agrégats de fer, Fe_n/Fe_n^+ ($n=1-4$) (^avaleurs tirées de la Réf. [5], ^bvaleurs tirées de la Réf. [17], ^cvaleurs tirées de la Réf. [18], ^dles fréquences utilisées pour le calcul de l'ÉPZ sont celles de l'état $^{15}A_2$, ^ecette valeur n'est pas corrigée pour le BSSE)

	Calculé	Expérimental
	PI	
Fe	808	762 ± 1^a
Fe ₂	689	608 ± 1^b
Fe ₃	606	622 ± 5^c
Fe ₄	598^d	618 ± 10^c
	D ₀	
Fe—Fe	189	110 ± 10^c
Fe ₂ —Fe	192	176 ± 13^c
Fe ₃ —Fe	248	199 ± 19^c
Fe ⁺ —Fe	299	264 ± 10^c
Fe ₂ ⁺ —Fe	275	161 ± 12^c
Fe ₃ ⁺ —Fe	$274^{d,e}$	204 ± 19^c

calculées sont parfois bonnes et parfois mauvaises. Par exemple, on fait une erreur de seulement 16 kJ/mol pour la molécule Fe₃, mais de 114 kJ/mol pour la molécule Fe₃⁺. La valeur calculée pour la molécule Fe₄⁺ n'est pas corrigée pour le BSSE parce que nous ne sommes pas capables de converger les divers calculs correspondant aux fragments Fe₃⁺. Cependant, 8 kJ/mol peuvent être retranchés pour le BSSE provenant de l'atome de fer.

Les résultats présentés dans ce chapitre démontrent que les agrégats de fer sont extrêmement difficiles à décrire. La méthode B, qui nous a permis de trouver beaucoup d'états électroniques près de l'état fondamental des agrégats de fer, ne peut être appliquée aux autres étapes de la réaction à cause du nombre élevé de structures con-

sidérées et l'absence de symétrie dans les structures optimisées. Cependant, il a été démontré que la méthode A, qui est celle utilisée pour étudier les autres étapes de la réaction, est suffisante lorsque la fonctionnelle ne favorise pas l'occupation d'une orbitale qui est inoccupée dans l'état fondamental. Nous espérons que le nombre élevé de structures initiales utilisées servira de contrepoids à cette lacune. Nous sommes conscients des limitations de notre approche. Nous avons démontré que les différences entre diverses fonctionnelles et grilles sont de l'ordre de 0,01 Å pour les longueurs de liaisons, 1 degré pour les angles, 20 kJ/mol pour les énergies relatives et d'une centaine de cm^{-1} pour les fréquences vibrationnelles. Néanmoins, nous croyons que les résultats pourront être utilisés avec soin de manière qualitative par les expérimentateurs afin de suggérer de nouvelles expériences pour caractériser les diverses étapes des réactions.

CHAPITRE 5

Adsorption d'une unité acétylénique sur des agrégats de fer, Fe_n et Fe_n^+ ($n=1-4$)

La première étape de la réaction qui fait l'objet de la présente thèse est l'adsorption d'un acétylène sur les agrégats de fer. Dans notre étude, nous avons également considéré l'adsorption du vinylidène afin de déterminer si cette forme isomérisée de l'acétylène joue un rôle dans le mécanisme. Les énergies d'isomérisation et d'activation en phase gazeuse (voir Tableau 3-1) indiquent que c'est l'acétylène qui sera adsorbé sur l'agrégat, mais n'excluent pas la possibilité que l'acétylène s'isomérisise après son adsorption.

Nous avons initié l'étude de l'adsorption d'un acétylène ou d'un vinylidène sur un agrégat de fer en optimisant plusieurs structures initiales dont les plus importantes sont représentées à la Figure 5-1¹. Le choix de ces structures a été inspiré par les coordinations *on top*, *bridge* et *three-folds* rencontrées lors de l'adsorption de molécules sur des surfaces. L'adsorption d'une unité acétylénique sur des agrégats correspondant à des états excités a également été considérée comme par exemple, la conformation carré et la forme d'un losange pour le tétramère de fer. L'adsorption sur un trimère ou un tétramère dans une conformation linéaire comporte d'énormes problèmes de convergence lors du calcul SCF. De plus, comme cette structure est défavorisée énergétiquement (voir Tableaux 4-3, 4-5, 4-6 et 4-7), nous l'avons abandonnée en cours de route. Des structures résultant de l'application d'une rotation de 90 degrés du vinylidène, autour

¹Toutes les figures semblables à celle-ci ont été réalisées à l'aide des logiciels Jmol [257], Gimp [258] et StarOffice [259]. Jmol [257], qui est un logiciel de visualisation, a été utilisé pour générer une image de format *gif* à partir des coordonnées cartésiennes décrivant une molécule. Ainsi, les structures de la Figure 5-1 correspondent exactement aux structures initiales utilisées alors que celles des Figures 5-2, 5-3 et 5-4 représentent les structures optimisées. Nous devons mentionner que le logiciel dessine une liaison entre deux atomes si la distance entre ceux-ci n'excède pas 110 % de la somme des rayons covalents de chaque atome.

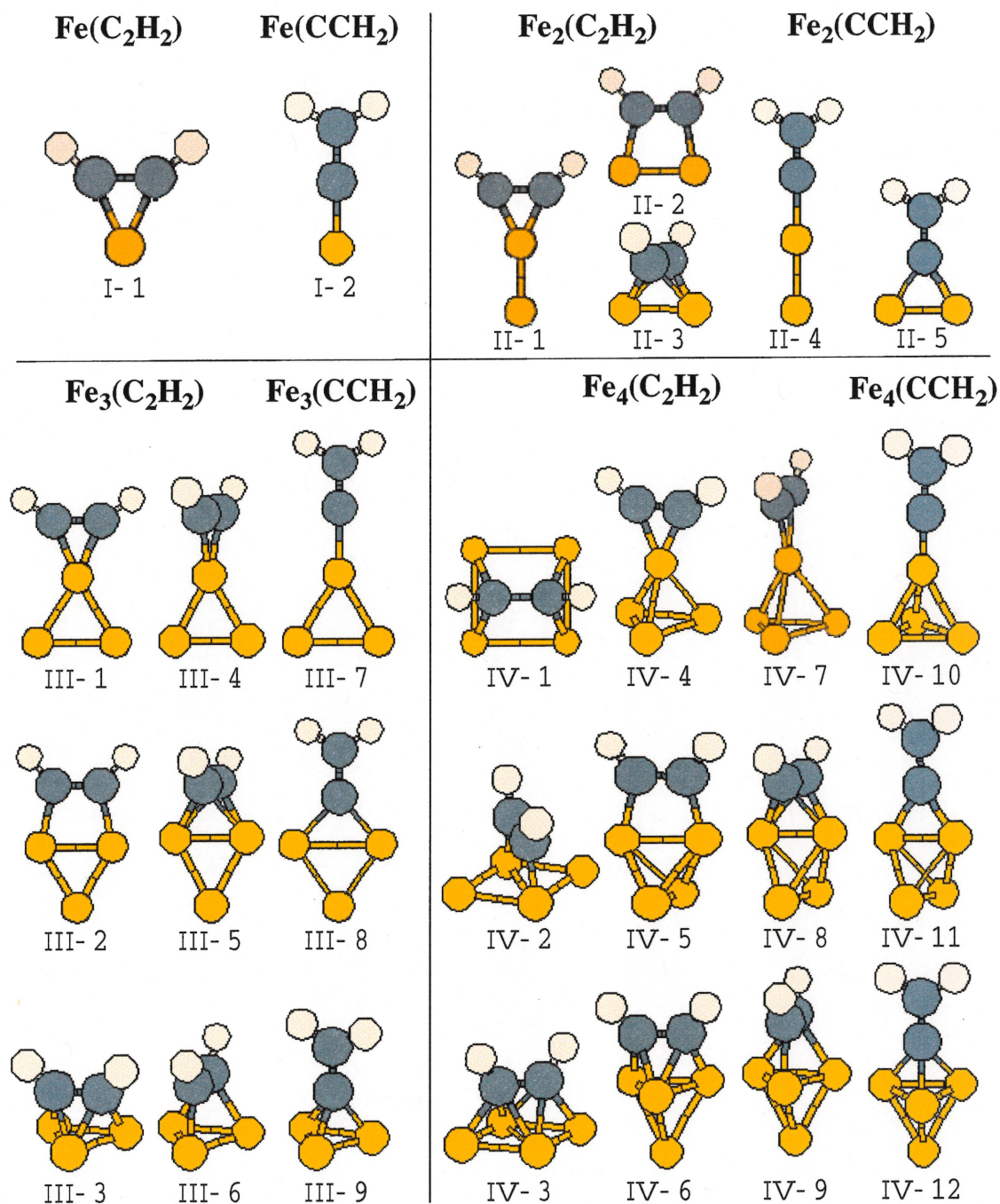


Figure 5-1: Structures initiales utilisées pour l'optimisation de la géométrie lors de l'étude de l'adsorption d'un acétylène ou du vinylidène sur un agrégat de fer, $\text{Fe}_n / \text{Fe}_n^+$ ($n=1-4$)

de l'axe défini par la liaison C-C, dans les structures II-5, III-8, III-9, IV-11 et IV-12 ont également été incluses dans l'étude. Pour la structure initiale III-3 nous avons utilisé un trimère dans les conformations triangulaires aiguë, équilatérale et obtuse. Peu importe la conformation initiale du trimère de fer, on obtient toujours la même structure finale. Malgré le nombre élevé de structures étudiées, nous sommes conscient que nous n'avons pas regardé toutes les possibilités en omettant volontairement des structures initiales dans lesquelles, par exemple, il y aurait insertion d'atome de carbone dans l'agrégat ou d'atome de fer entre deux atomes de carbone. L'ajout de ces structures impliquerait un nombre important de calculs supplémentaires à réaliser. La décomposition de l'acétylène sur la surface de l'agrégat a également été ignorée.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'adsorption d'une unité acétylénique sur les agrégats de fer en employant les bases orbitales (43321/4211*/311+) pour le fer [194] et (721/51/1*) pour les atomes de carbone [177]. Initialement, nous avons choisi ces bases parce qu'elles donnaient, en considérant nos marges d'erreur, les mêmes résultats pour les géométries à l'équilibre et les fréquences vibrationnelles que les bases (63321/5211*/311+) et (7111/411/1*) [177] et contribuaient à diminuer le temps de calcul. Plus tard, nous avons réalisé que le BSSE était très élevé et qu'on pouvait réduire de moitié la contribution provenant de l'agrégat de fer en utilisant la base (63321/5211*/311+) pour les atomes de fer. L'utilisation de la base orbitale (7111/411/1*) pour les atomes de carbone contribue un peu à la diminution du BSSE. Nous avons optimisé à nouveau toutes les structures différentes obtenues avec les premières bases orbitales en utilisant les nouvelles bases (Nous avons appliqué la même procédure à l'adsorption du benzène sur des agrégats de fer alors que seules les bases (63321/5211*/311+) et (7111/411/1*) ont été employées pour toutes les autres étapes de la réaction). Seul les résultats obtenus avec ces dernières bases seront discutés dans cette thèse.

L'interaction entre l'acétylène et un atome de fer dans la géométrie I-1 de la Figure 5-1 s'explique par le modèle de Dewar-Chatt-Duncanson [260, 261]. Il y a d'abord recouvrement des orbitales π occupées de l'acétylène et des orbitales d inoccupées de l'atome de fer. Un second recouvrement se produit entre des orbitales d occupées de l'atome de fer et les orbitales π anti-liantes de l'acétylène. Cette dernière interaction

Tableau 5-1: Énergies relatives (en kJ/mol) des structures de basse énergie pour l'adsorption d'une unité acétylénique sur un atome ou un cation de fer

	N_s	ΔE
Fe(C ₂ H ₂)	2	0,0
Fe(C ₂ H ₂)	4	59,4
Fe(CCH ₂)	2	62,7
Fe(C ₂ H ₂)	0	103,0
Fe(CCH ₂)	4	104,3
Fe(CCH ₂)	0	119,4
Fe(C ₂ H ₂) ⁺	3	0,0
Fe(C ₂ H ₂) ⁺	1	69,0
Fe(CCH ₂) ⁺	3	77,9
Fe(CCH ₂) ⁺	1	162,8
Fe(C ₂ H ₂) ⁺	5	171,2
Fe(CCH ₂) ⁺	5	191,1

change l'hybridation des atomes de carbone qui se traduit par une diminution de la force de la liaison C-C (augmentation de longueur de celle-ci) et une diminution des angles HCC. Dans les complexes présentés dans ce chapitre, cet angle varie entre 140 et 175 degrés. Ce mécanisme de donation et de rétrodonation s'applique à tous les complexes présentés dans cette thèse.

Les isomères de basse énergie correspondant à l'adsorption d'une unité acétylénique sur les agrégats de fer, Fe_n/Fe_n⁺ (n=1-4), sont présentés dans le Tableau 5-1 et dans les Figures 5-2, 5-3 et 5-4 (les chiffres entre parenthèses correspondent au nombre d'électrons non appariés dans la molécule et les énergies ne sont pas corrigées pour l'ÉPZ). Les énergies relatives sont calculées par rapport à la structure de plus basse énergie correspondant à l'adsorption de l'acétylène sur un agrégat de fer de taille et de charge données. Nous avons fait ce choix parce que l'acétylène est plus stable

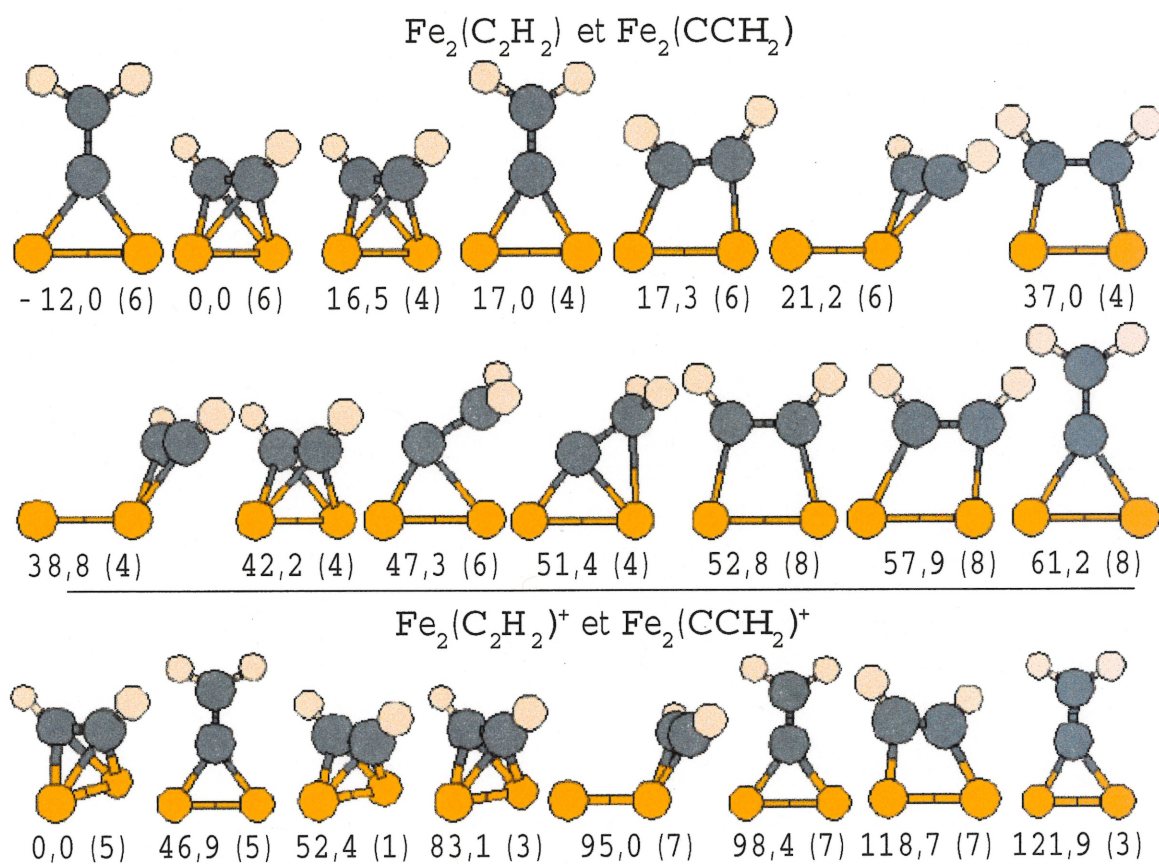


Figure 5-2: Isomères de basse énergie correspondant à l'adsorption d'une unité acétylénique sur les molécules Fe_2 et Fe_2^+

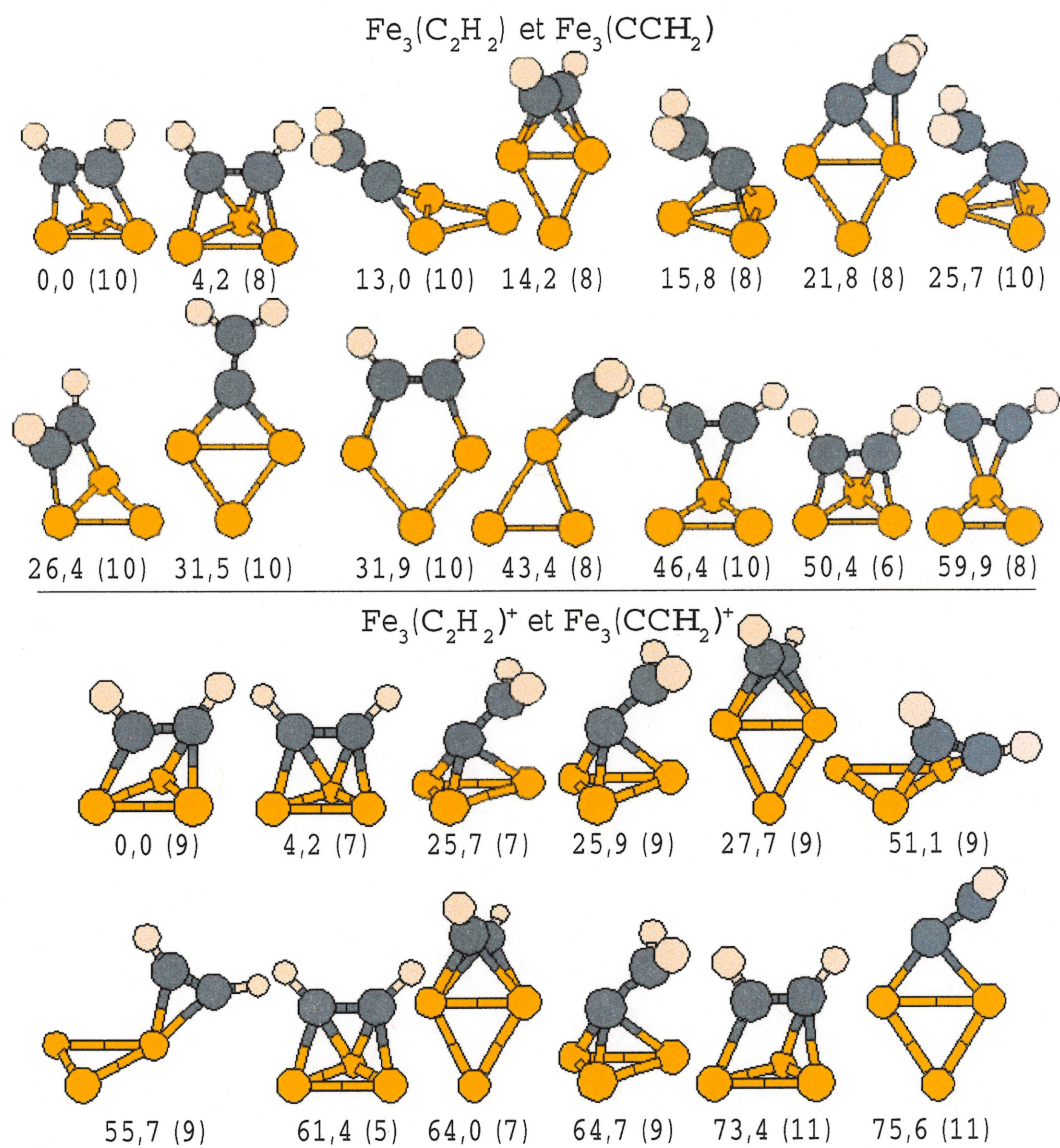


Figure 5-3: Isomères de basse énergie correspondant à l'adsorption d'une unité acétylénique sur les molécules Fe_3 et Fe_3^+

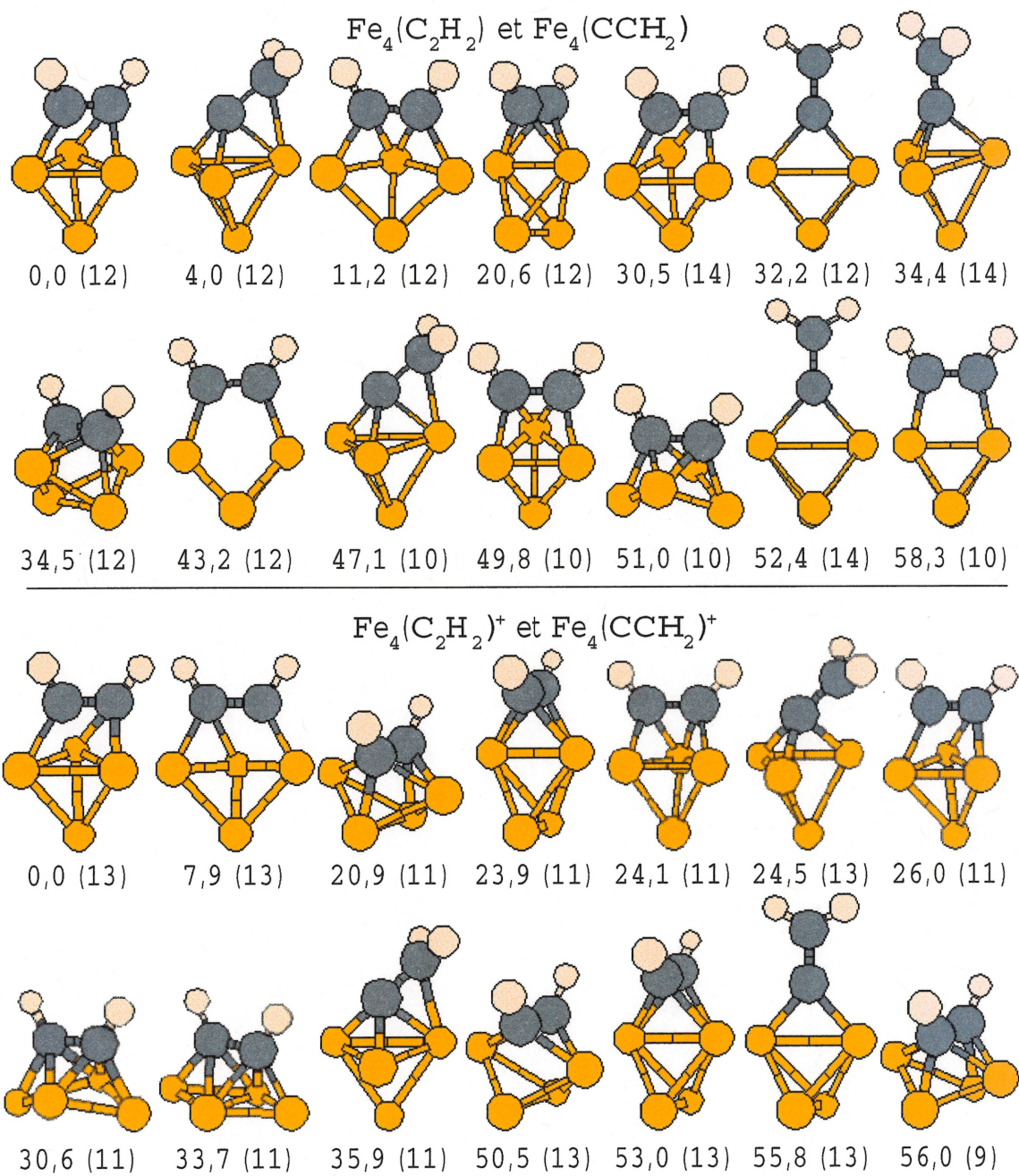


Figure 5-4: Isomères de basse énergie correspondant à l'adsorption d'une unité acétylénique sur les molécules Fe_4 et Fe_4^+

dans la phase gazeuse. Toutes les structures localisées à moins de 60 kJ/mol de nos références ont été incluses parce qu'elles sont des candidates potentielles pour l'état fondamental. Dans certains cas nous avons élargi cette valeur afin que les structures de tous les états électroniques, qui ont servi à calculer les profils de la réaction discutés au Chapitre 11, soient représentées dans ce chapitre. On remarque que l'acétylène et le vinylidène préfèrent s'adsorber de façon à maximiser le nombre d'interactions avec les atomes de fer de l'agrégat (adsorption *three-folds* pour le trimère et le tétramère). Par exemple, les deux atomes de fer terminaux du tétramère de fer neutre ou chargé positivement dans la conformation losange (structure IV-2 de la Figure 5-1) sortent du plan de l'agrégat afin d'interagir avec les atomes de carbone de l'acétylène. Les structures symétriques résultant de l'adsorption d'un acétylène ou d'un vinylidène sur un seul atome de fer (adsorption *on top*) dans un agrégat composé d'au moins deux atomes de fer ne sont pas favorables. Lors de l'optimisation de la géométrie, l'acétylène ou le vinylidène se déplace afin de briser la symétrie du complexe et de maximiser le nombre de coordinations. Il n'est pas rare que le ligand se retrouve lié à trois atomes de fer à la fin de la procédure d'optimisation pour l'adsorption sur un trimère ou un tétramère de fer. L'imposition de la symétrie lors de l'optimisation de la géométrie nous a permis d'obtenir des structures parfaitement symétriques pour la coordination *on top*. L'analyse vibrationnelle de chacune de ces structures révèle la présence d'au moins une fréquence imaginaire et ce, peu importe le nombre d'électrons non appariés, la charge de la molécule ou la taille de l'agrégat. Les géométries obtenues avec les contraintes imposées par la symétrie ont ensuite été perturbées dans la direction indiquée par le mode normal associé à chacune des fréquences imaginaires et optimisées à nouveau, mais cette fois, sans contrainte provenant de la symétrie. Nos résultats démontrent que des points d'interrogation doivent être mis sur les études de ce genre qui utilisent la symétrie seulement sans faire d'analyse vibrationnelle. Nous avons remarqué que les structures III-6 pour le trimère et IV-9 pour le tétramère sont des minima lorsque le nombre d'électrons non appariés est élevé (voir Figures 5-2 et 5-3) et que les structures III-3 et IV-6 sont alors des états de transition. Lorsque ce nombre est plus bas qu'une certaine valeur la situation est inversée. Les énergies d'activation pour une multiplicité donnée sont plus petites que 10 kJ/mol ce qui suggère que l'acétylène peut probablement facilement tourner sur la surface de l'agrégat.

Kline *et al.* [262] ont mesuré le spectre infrarouge des complexes résultant de la déposition d'atomes de fer et de molécules d'acétylène sur une matrice d'argon à 15 K. Ils ont proposé que l'acétylène se lie à un atome de fer par une liaison hydrogène. Leur conclusion était basée sur l'absence d'un pic dans la région 1700-1900 cm^{-1} caractéristique d'un étirement C-C pour un complexe dans lequel l'acétylène interagit via une liaison π avec un atome métallique. Nous avons plusieurs raisons de croire que leur conclusion est erronée. Premièrement, l'état électronique de plus basse énergie pour l'interaction de l'acétylène par une liaison hydrogène avec un atome de fer se trouve à plus de 200 kJ/mol de celle correspondant à l'interaction via une liaison π de l'acétylène. Deuxièmement, le mode d'étirement C-C dans ce dernier type de complexe ne se trouve pas dans la région qu'ils attendaient. En effet, selon nos calculs cette fréquence est à environ 1549 cm^{-1} , ce qui suggère que la rétrodonation est plus importante dans le cas du fer que pour les autres atomes sur lesquels Kline *et al.* ont basé leur réflexion. Ils ont attribué un pic à 1600,9 cm^{-1} à l'étirement de la liaison C-C dans le complexe $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{H}_2)$. Nous croyons qu'il s'agit plutôt de l'étirement C-C dans le complexe $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)$ parce que cette fréquence est plus près de celle que nous avons calculée pour ce complexe que celle du complexe $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{H}_2)$ (1397 cm^{-1}). D'ailleurs, selon nos calculs tous les pics qu'ils ont attribués au complexe $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{H}_2)$ correspondent mieux au complexe $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)$.

Dans le Tableau 5-2, nous comparons l'énergie d'isomérisation de l'acétylène en vinylidène sur les agrégats de fer ainsi que l'énergie d'activation² pour réaliser cette transformation. L'énergie d'isomérisation est obtenue par la différence entre l'énergie totale des structures de plus basse énergie pour l'adsorption d'un acétylène et d'un vinylidène sur un agrégat de charge et de taille données sans application de la correction pour l'ÉPZ. Nous avons considéré seulement la transformation directe de l'acétylène en vinylidène. Deux autres chemins ont été proposés dans la littérature [263]. Nous ne les avons pas étudiés parce qu'ils impliquent des intermédiaires de réaction, dont un où il y a migration d'un hydrogène sur le centre métallique (un agrégat dans notre cas),

²L'énergie d'activation est obtenue à partir d'un calcul SCF sur la structure optimisée avec la fonctionnelle BP86 et le logiciel GAUSSIAN94 [200]. Notre expérience démontre que l'énergie d'activation ainsi calculée diffère généralement par moins de 10 kJ/mol de celle obtenue par une optimisation complète de la structure.

Tableau 5-2: Énergies d'isomérisation et d'activation (en kJ/mol) pour la transformation de l'acétylène en vinylidène sur un agrégat de fer, $\text{Fe}_n/\text{Fe}_n^+$ ($n=1-4$) (^anombre d'électrons non appariés sur le complexe $\text{Fe}_n(\text{C}_2\text{H}_2)^{q+}$, ^bnombre d'électrons non appariés sur le complexe $\text{Fe}_n(\text{CCH}_2)^{q+}$)

q	n	N_s^a	N_s^b	ΔE_{iso}	ΔE_{act}^\ddagger
0	1	2	2	62,7	214,4
0	2	6	6	-12,0	225,9
0	3	10	10	13,0	243,3
0	4	12	12	4,0	
1	1	3	3	77,9	224,2
1	2	5	5	46,9	277,8
1	3	9	9	25,9	
1	4	13	13	24,5	

qui ont été exclus de la présente étude. On remarque, pour tous les cas présentés dans le Tableau 5-2, que les structures de plus basse énergie possèdent la même multiplicité pour un agrégat de taille et de charge données. Lors de l'adsorption d'une unité acétylénique, la multiplicité diminue, augmente ou reste la même par rapport à celle de l'agrégat nu correspondant (voir Chapitre 4). On ne peut donc pas proposer une recette générale infaillible pour choisir les multiplicités de départ. Dans ces conditions, nous croyons que notre approche à cet égard est valable. On constate également que l'énergie d'isomérisation qui est de 186 kJ/mol en phase gazeuse diminue lorsque la taille de l'agrégat augmente et ce, peu importe la charge du complexe. Les énergies d'isomérisation obtenues avec les fonctionnelles PLAP3 pour les structures correspondant à celles du Tableau 5-2 sont plus petites que celles déterminées avec PP86. Considérant une marge d'erreur de 50 kJ/mol pour les énergies relatives, on serait porté à croire qu'il faudrait considérer le vinylidène dans les étapes subséquentes du mécanisme impliquant au moins deux atomes de fer. Cependant, les énergies d'activation élevées nécessaires à l'isomérisation de l'acétylène sur des agrégats de fer (voir Tableau 5-2) nous permettent de croire qu'il est justifié de penser que le vinylidène ne joue pas

Tableau 5-3: Énergies de dissociation (en kJ/mol) et potentiels d'ionisation (en kJ/mol) pour l'adsorption d'un acétylène ou du vinylidène sur un agrégat de fer, Fe_n/Fe_n^+ ($n=1-4$) (^anombre d'électrons non appariés sur le complexe $Fe_n(C_2H_2)^{q+}$, ^bnombre d'électrons non appariés sur le complexe $Fe_n(CCH_2)^{q+}$)

q	n	N_s^a	N_s^b	D ₀		IP	
				$Fe_n(C_2H_2)^{q+}$	$Fe_n(CCH_2)^{q+}$	$Fe_n(C_2H_2)$	$Fe_n(CCH_2)$
0	1	2	2	132,7	257,9	750,5	696,7
0	2	6	6	127,2	321,3	586,0	645,4
0	3	10	10	173,1	348,7	608,3	621,2
0	4	12	12	206,5	384,5	604,8	625,3
1	1	3	3	261,3	383,9		
1	2	5	5	223,1	364,8		
1	3	9	9	164,7	325,6		
1	4	13	13	191,5	354,4		

de rôle dans le mécanisme puisque ces énergies sont presque toujours plus élevées que l'énergie de stabilisation provenant de la formation d'une liaison entre un agrégat de fer et l'acétylène (voir Tableau 5-3). Nous avons vérifié cette hypothèse en considérant des structures contenant 0, 1 ou 2 et 0, 1, 2 ou 3 vinylidènes pour les étapes correspondant à l'adsorption de deux et de trois unités acétyléniques, respectivement, pour le mécanisme de la formation du benzène sur Fe^+ . Nos calculs favorisent nettement les structures contenant seulement des acétylènes [145] (voir Tableau 11-1), ce qui va dans le sens de notre proposition. De plus, comme nous l'avons déjà mentionné au début de ce chapitre, l'énergie d'activation élevée pour l'isomérisation de l'acétylène en phase gazeuse rend faible la possibilité que l'acétylène se transforme en vinylidène avant l'adsorption sur un agrégat. Pour ces raisons nous ne considérerons plus le vinylidène pour le reste du mécanisme.

Les énergies de liaison et les potentiels d'ionisation calculés avec les fonctionnelles PP86 sont présentés dans le Tableau 5-3. Les énergies de liaison, comme toutes celles

présentées dans cette thèse, ont été corrigées pour le BSSE et l'ÉPZ. L'énergie de dissociation du complexe $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)^+$, 159 ± 2 kJ/mol [264], est la seule donnée expérimentale en phase gazeuse disponible pour l'adsorption d'une unité acétylénique sur des agrégats de fer. Une erreur de 100 kJ/mol est énorme et peut être attribuée en grande partie à la mauvaise description du cation de fer par les fonctionnelles approximatives que nous employons. Des erreurs dans le même ordre de grandeur ont été observées pour les systèmes $\text{Fe}(\text{CO})$, $\text{Fe}(\text{CO})^+$ et $\text{Fe}(\text{CO})^-$ avec les fonctionnelles PP86 [265]. Les fonctionnelles B3LYP donnent de meilleurs résultats (178,2 kJ/mol) [19]. Les fonctionnelles de type AGG, comme BP86 et PP86, semblent surestimer davantage les interactions π entre les ligands et le cation de fer lorsqu'on compare les géométries à l'équilibre de la molécule de $\text{Fe}(\text{CO})^+$ obtenues avec les fonctionnelles PP86 [265], BP86 [266] et B3LYP [266] et celle obtenue avec la méthode *coupled cluster singles and doubles* qui inclut les excitations triples par la méthode des perturbations [267]. L'utilisation des fonctionnelles B3LYP n'est pas une solution à envisager dans le but d'obtenir de meilleures énergies de liaison puisque cette amélioration n'est pas observée pour tous les atomes. En effet, une erreur de 61 kJ/mol est faite pour le complexe $\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_2)^+$ [19]. Les potentiels d'ionisation calculés pour les complexes $\text{Fe}_n(\text{C}_2\text{H}_2)$ sont très près des valeurs expérimentales pour les agrégats de fer nus et suivent la tendance observée lorsque la taille de l'agrégat varie. L'énergie de l'électron éjecté ne semble pas être influencée par la coordination de l'acétylène. Cet électron doit donc occuper une orbitale non-liante localisée sur l'agrégat de fer.

Dans le but de vérifier les choix effectués pour les fonctionnelles, la grille et les bases orbitales, nous comparons dans le Tableau 5-4 les géométries à l'équilibre obtenues avec les méthodes A et B (voir Chapitre 4) avec celles obtenues récemment avec les fonctionnelles B3LYP [19]. Les résultats de Sodupe et Bauschlicher [268] sont ignorés parce que les géométries ont été optimisées au niveau SCF et le manque de corrélation dans cette méthode empêche une bonne description du mécanisme de donation et de rétrodonation qui opère dans ce système. C'est la raison qui explique pourquoi les géométries qu'ils ont obtenues correspondent à une interaction électrostatique faible entre l'acétylène et le cation de fer. En jetant un coup d'oeil au Tableau 5-4 on remarque d'abord que la méthode A nous a permis d'obtenir tous les états de plus basse énergie pour chaque ensemble d'électrons non appariés et ce, même pour les cas difficiles.

Tableau 5-4: Énergies relatives (en kJ/mol) et structures optimisées (distances en Å et angles en degrés) pour le complexe $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)^+$ (^améthodes définies au Chapitre 4, ^bdistance entre l'atome de fer et le milieu de la liaison C-C, ^cvaleurs tirées de la Ref. [19])

Méthode ^a	État	ΔE	$\theta(\text{HCC})$	d(C-C)	d(FeX) ^b	
					PP86	B3LYP ^c
A et B	$^4\text{B}_1$	0,0	153,7	1,285	1,791	
B	$^4\text{B}_2$	12,3	155,4	1,271	1,839	1,912
B	$^4\text{A}_2$	45,8	156,9	1,262	1,896	
A et B	$^2\text{A}_1$	65,9	146,4	1,336	1,660	
B	$^2\text{B}_1$	89,0	151,9	1,303	1,735	
B	$^2\text{B}_1$	99,0	153,7	1,286	1,765	
B	$^2\text{A}_2$	99,6	146,4	1,323	1,701	
B	$^2\text{B}_2$	106,6	155,9	1,274	1,802	
B	$^2\text{A}_1$	118,6	156,6	1,272	1,834	
B	$^2\text{B}_2$	136,7	153,3	1,280	1,792	
B	$^2\text{A}_2$	141,4	157,7	1,261	1,878	
A et B	$^6\text{B}_2$	171,5	169,8	1,233	2,171	2,369
B	$^6\text{A}_1$	171,8	175,7	1,220	2,490	2,497
B	$^6\text{A}_2$	172,1	175,7	1,220	2,482	2,495
B	$^6\text{B}_1$	191,4	175,3	1,218	2,597	

Par exemple, on remarque qu'il y a trois états sextets dans une fenêtre de 0,6 kJ/mol et que nous sommes parvenus à obtenir l'état de plus basse énergie. Ceci démontre la validité d'employer cette méthode pour les diverses étapes de la réaction lorsque beaucoup de soins sont portés à la convergence du calcul SCF. Comme pour les agrégats de fer, la méthode B nous a permis de localiser beaucoup d'états électroniques qui n'avaient pas été observés auparavant. Cependant, nous devons mentionner que c'est la première fois que des états doublets sont considérés et qu'aucune analyse vibrationnelle n'a été effectuée pour les complexes obtenus avec la méthode B seulement, pour les raisons évoquées au chapitre précédent. Notre état fondamental diffère de celui proposé précédemment [19, 268]. Dans les faits, seul l'état 4B_2 est rapporté dans la littérature, ce qui pourrait indiquer que les autres états quartets présentés ici ont été étudiés pour la première fois. Des différences géométriques, entre nos calculs et ceux de Klippenstein et Yang [19], plus grosses que nos marges d'erreur sont observées pour les états 4B_2 et 6B_2 . À première vue, on serait porté à attribuer les différences aux fonctionnelles puisque des différences géométriques de l'ordre de 0,05 Å ont été observées entre les fonctionnelles BP86 et B3LYP pour les molécules $Fe(CO)^+$ et $Fe(C_2H_4)^+$ [266] qui comportent le même genre d'interaction présent dans le complexe $Fe(C_2H_2)^+$. Cependant, nous croyons qu'une partie de la différence est due à l'emploi d'une base orbitale optimisée pour les calculs *ab initio*. En effet, comme nous le verrons au Chapitre 10, les fonctionnelles B3LYP donnent les mêmes résultats que les fonctionnelles PP86 pour la géométrie à l'équilibre du complexe $Fe(c-C_6H_6)^+$ lorsqu'une base orbitale optimisée pour les calculs de la TFD est utilisée. Une différence de l'ordre de 0,03 Å est observée lorsqu'une base optimisée pour les calculs *ab initio* est employée. Nous y reviendrons au Chapitre 10.

Dans ce chapitre, nous avons pu constater que pour un agrégat de taille et de charge données, il y a un grand nombre de structures différentes en compétition pour l'état fondamental du complexe formé par l'adsorption d'une unité acétylénique sur cet agrégat. Nous avons également éliminé la participation du vinylidène dans le mécanisme en se basant sur les énergies d'activation élevées. Nous avons démontré que notre méthodologie était valable pour étudier les complexes qui entrent dans le mécanisme de la formation du benzène sur un agrégat de fer et que les différences avec de futures expériences seraient probablement dues aux limitations des fonctionnelles PP86.

CHAPITRE 6

Adsorption de deux molécules d'acétylènes sur des agrégats de fer, Fe_n^+ ($n=1-4$)

Le nombre de structures considérés pour l'adsorption de deux acétylènes (2, 8, 29 et 41 pour 1, 2, 3 et 4 atomes de fer respectivement) est trop élevé pour toutes les mettre sur une seule figure. Ces structures ont été générées à partir de toutes les combinaisons possibles de deux acétylènes sur des sites d'adsorption *on top*, *bridge* et *three-folds* sur la surface des agrégats. Ces combinaisons peuvent être facilement obtenues à partir de la Figure 5-1. Les deux acétylènes sont parallèles et perpendiculaires l'une par rapport à l'autre dans les deux géométries initiales utilisées pour étudier l'adsorption de deux acétylènes sur un cation de fer. Ces structures symétriques possèdent presque toujours au moins une fréquence imaginaire, et par conséquent, relaxent selon le théorème de Jahn-Teller. Seules les conformations triangulaire et tétraédrique ont été considérées pour le trimère et le tétramère respectivement. Les autres isomères ont été rejetés en se basant sur les résultats obtenus pour l'adsorption d'un acétylène ou du benzène sur les agrégats de fer. Nous supposons que les structures de basse énergie, correspondant à l'adsorption de deux acétylènes sur un tétramère de fer dans la conformation correspondant à un losange, pourront être obtenues avec la conformation tétraédrique de départ comme cela a été le cas pour l'adsorption d'un acétylène sur la molécule Fe_4^+ .

Les isomères de basse énergie correspondant à l'adsorption de deux acétylènes sur les agrégats de fer, Fe_n^+ ($n=1-4$), sont présentés dans les Figures 6-1 et 6-2 (les chiffres entre parenthèses correspondent au nombre d'électrons non appariés dans la molécule et les énergies ne sont pas corrigées pour l'ÉPZ). On remarque d'abord que le nombre d'isomères localisés à moins de 60 kJ/mol de la référence pour chaque taille d'agrégat n'augmente pas significativement pour les agrégats composés de un à trois atomes de fer par rapport aux complexes $\text{Fe}_n(\text{C}_2\text{H}_2)^+$. On constate également que le

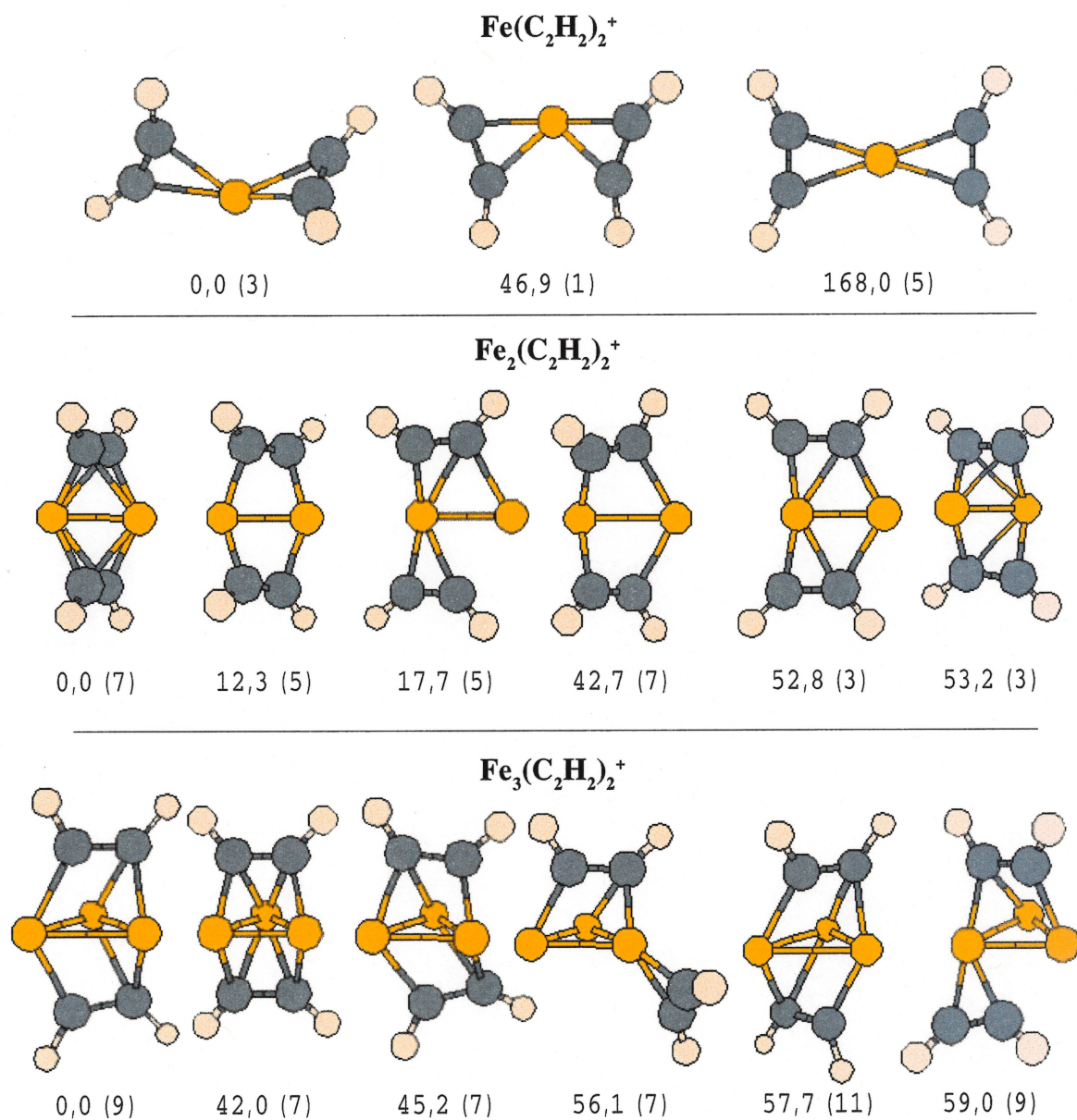


Figure 6-1: Isomères de basse énergie correspondant à l'adsorption de deux acétylènes sur un agrégat de fer, Fe_n⁺ (n=1-3)

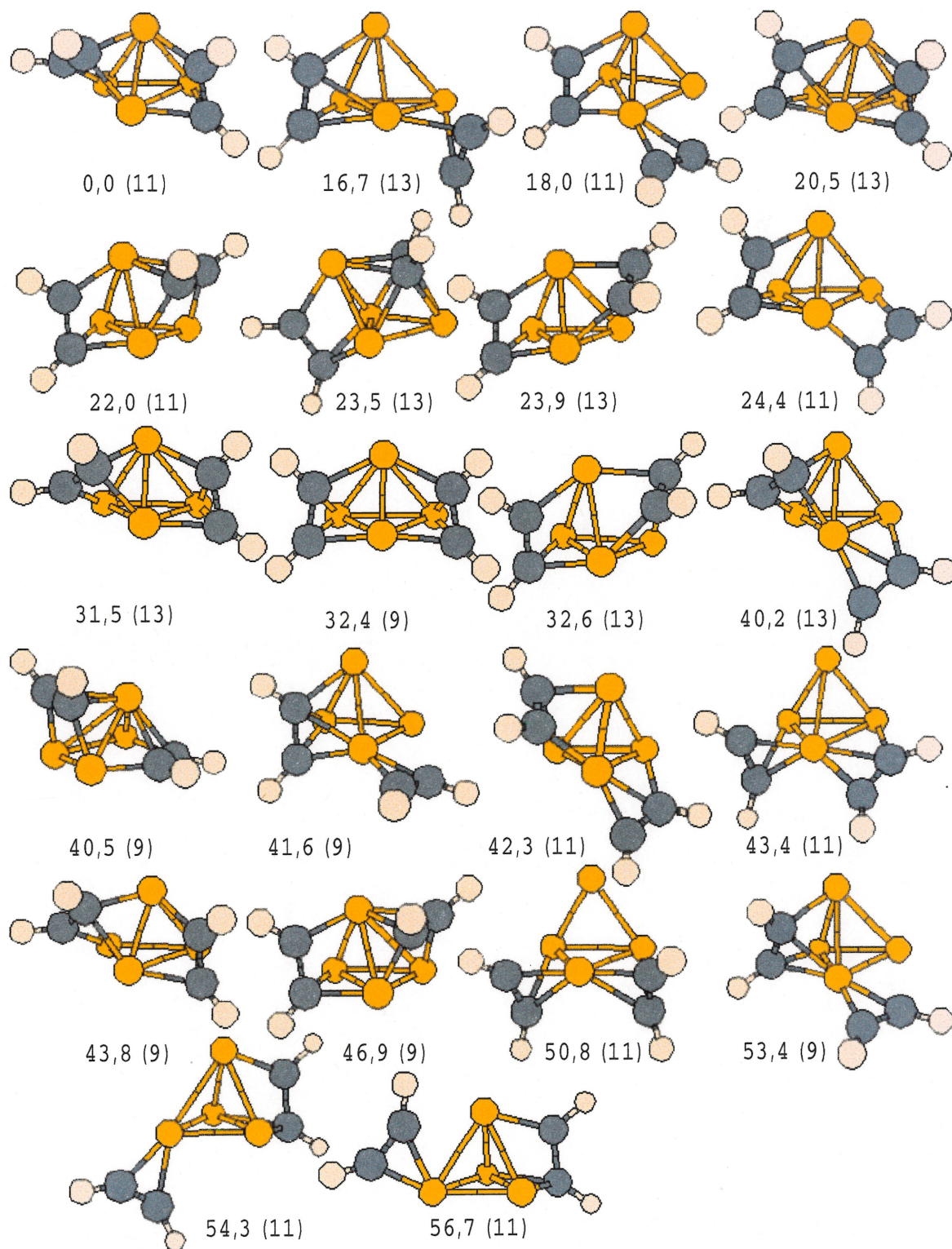


Figure 6-2: Isomères de basse énergie correspondant à l'adsorption de deux acétylènes sur la molécule Fe_4^+

second acétylène préfère s'adsorber de façon à maximiser le nombre de coordinations avec les atomes de fer comme lors de l'adsorption du premier. Cependant, on retrouve des isomères, correspondant à l'adsorption du second acétylène sur un seul atome de l'agrégat de fer, à plus basse énergie que lorsqu'on adsorbe le premier et ce, peu importe la taille de l'agrégat.

Les deux acétylènes dans la molécule $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)_2^+$, possédant un seul électron non apparié, sont déjà bien positionnés pour s'isomériser et former un métallacycle. Cette transformation semble plus difficile lorsque le complexe possède trois électrons non appariés parce que les deux acétylènes sont perpendiculaires l'un par rapport à l'autre. Lorsqu'on ajoute un second acétylène à la molécule $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{H}_2)^+$, la multiplicité de la structure de plus basse énergie augmente de 6 à 8 même si le plus bas isomère possédant cette multiplicité avant l'adsorption se trouve à 95 kJ/mol de la référence. Les deux molécules d'acétylène sont perpendiculaires, ou presque, l'une par rapport à l'autre dans les deux premiers isomères. La formation de la molécule 1,3-butadiène-1,4-diyl, résultant de la formation d'une liaison C-C entre les deux acétylènes, semble être favorable puisqu'elle implique seulement une rotation dans des directions opposées des deux acétylènes autour de la liaison entre les deux atomes de fer. Pour la molécule $\text{Fe}_3(\text{C}_2\text{H}_2)_2^+$, on constate que l'isomère de plus basse énergie possède la même multiplicité qu'avant l'adsorption et que toutes les structures optimisées des isomères de basse énergie peuvent être obtenues par l'ajout du second acétylène aux deux premiers isomères du complexe $\text{Fe}_3(\text{C}_2\text{H}_2)^+$ (voir Figure 5-1). Une observation similaire peut être faite pour les complexes $\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{H}_2)_2^+$, ce qui nous suggère une façon de diminuer le nombre de structures initiales à considérer dans les études semblables qui seront effectuées dans le futur. En effet, toutes les structures de basse énergie présentées dans ce chapitre auraient pu être obtenues en considérant seulement les structures différentes optimisées pour les molécules $\text{Fe}_n(\text{C}_2\text{H}_2)^+$ ($n=2-4$) et localisées à moins de 25 kJ/mol d'une référence donnée et par l'ajout du second acétylène dans tous les sites de coordination possibles (nous vérifierons cette méthodologie dans les chapitres à venir). Pour les complexes $\text{Fe}_3(\text{C}_2\text{H}_2)_2^+$, il est difficile de prévoir si la formation d'une liaison C-C impliquant les deux acétylènes sera facile ou non parce qu'elle implique le bris de certaines liaisons Fe-C et la création de d'autres liaisons. Cependant, nous ne croyons pas que l'énergie d'activation sera excessivement élevée puisque l'adsorption

Tableau 6-1: Énergie de dissociation (en kJ/mol) d'un acétylène dans les complexes $\text{Fe}_n(\text{C}_2\text{H}_2)_2^+$ ($n=1-4$)

	D_0
$\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)^+ - \text{C}_2\text{H}_2$	161,2
$\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{H}_2)^+ - \text{C}_2\text{H}_2$	137,7
$\text{Fe}_3(\text{C}_2\text{H}_2)^+ - \text{C}_2\text{H}_2$	218,9
$\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{H}_2)^+ - \text{C}_2\text{H}_2$	180,0

d'un acétylène sur une liaison entre deux atomes de fer, plutôt que sur une surface de la molécule Fe_3^+ , est moins stable de seulement 27,9 kJ/mol (voir Figure 5-3). Il y a beaucoup plus d'isomères de basse énergie correspondant à l'adsorption de deux acétylènes sur la molécule Fe_4^+ que pour les autres agrégats. Cette augmentation du nombre d'isomères n'est pas seulement due à l'augmentation du nombre de surfaces disponibles sur l'agrégat Fe_4^+ parce qu'il y a un acétylène d'adsorbé sur un seul atome de fer ou sur une liaison Fe-Fe dans la moitié des isomères. Ce grand nombre d'isomères favorise sans aucun doute la possibilité d'observer la formation d'une liaison C-C entre les deux acétylènes, si cette formation est énergétiquement favorable, mais implique un nombre élevé de chemins différents à considérer. Ceci démontre que la réaction sur une surface ou un agrégat très grand est avantagée par rapport à celle se produisant sur un seul atome métallique ou dans la phase gazeuse (absence de support) parce que le plus grand nombre de possibilités offertes favorise la cinétique de la réaction. À partir de la Figure 6-2, on remarque que nous avons obtenu des structures dans lesquelles l'agrégat de fer possède la conformation d'un losange déformé, similaire à celle observée pour certains complexes $\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{H}_2)^+$ (voir Figure 5-4), même si nous n'avons pas considéré cette conformation dans nos structures initiales. Ceci suggère que l'ajout d'une conformation de géométrie losange pour l'agrégat Fe_4^+ dans nos structures initiales influencera peu nos résultats comme nous l'avons supposé dès le départ.

Les énergies de dissociation d'un acétylène dans les complexes $\text{Fe}_n(\text{C}_2\text{H}_2)_2^+$ ($n=1-4$) sont présentées dans le Tableau 6-1. L'énergie de liaison du second acétylène dans le

complexe $\text{Fe}_3(\text{C}_2\text{H}_2)_2^+$ est plus élevée que celle du premier acétylène (164,7 kJ/mol), ce qui est contraire à ce que l'on s'attendait. Ceci suggère que l'ajout du second acétylène stabilise grandement l'isomère de plus basse énergie du complexe $\text{Fe}_3(\text{C}_2\text{H}_2)^+$ et pourrait expliquer pourquoi il y a une grande séparation énergétique entre les deux premiers isomères de la molécule $\text{Fe}_3(\text{C}_2\text{H}_2)_2^+$. Une faible diminution de l'énergie de dissociation du second acétylène est observée pour le complexe $\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{H}_2)_2^+$ alors qu'une diminution beaucoup plus importante est obtenue pour les molécules $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)_2^+$ et $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{H}_2)_2^+$.

Dans ce chapitre, nous avons constaté que le nombre d'électrons non appariés peut augmenter lorsqu'on ajoute une molécule d'acétylène au complexe $\text{Fe}_n(\text{C}_2\text{H}_2)^+$. Ceci démontre une fois de plus qu'il n'y a pas de règle générale pour prévoir ce nombre. Par conséquent, il faut être prudent et essayer plusieurs possibilités. Nous avons également remarqué qu'il y a des structures contenant une molécule d'acétylène coordonnée à un seul atome de fer de l'agrégat qui se retrouve plus près de la référence que pour les complexes $\text{Fe}_n(\text{C}_2\text{H}_2)^+$ ($n=2-4$). Ceci démontre l'importance d'étudier ce genre de coordination pour les complexes $\text{Fe}_n(\text{C}_2\text{H}_2)_3^+$.

CHAPITRE 7

Adsorption d'une unité C_4H_4 sur des agrégats de fer, Fe_n et Fe_n^+ ($n=1-4$)

Une question souvent soulevée dans la littérature est la structure résultante de la cyclodimérisation de deux acétylènes dans les complexes organométalliques. Est-ce que cette structure correspond à l'adsorption d'un cyclobutadiène ou à la formation d'un métallacycle? Dans ce chapitre, nous étudierons cette question pour les agrégats de fer. Pour ce faire, chacune des structures de départ représentée à la Figure 7-1 a été optimisée pour les agrégats neutres et chargés positivement. Ces structures correspondent à toutes les possibilités d'adsorber le cyclobutadiène ou le 1,3-butadiène-1,4-diyl sur des sites *on top*, *bridge* et *three-folds* des agrégats de fer, Fe_n et Fe_n^+ ($n=1-4$).

Les isomères de basse énergie correspondant à l'adsorption du cyclobutadiène ou du 1,3-butadiène-1,4-diyl sur les agrégats de fer, Fe_n/Fe_n^+ ($n=1-4$), sont présentés dans le Tableau 7-1 et dans les Figures 7-2, 7-3 et 7-4. Toutes les structures contenues à l'intérieur d'une fenêtre de 60 kJ/mol par rapport à l'isomère de plus basse énergie pour les deux types de complexes, $Fe_n(c-C_4H_4)/Fe_n(c-C_4H_4)^+$ et $Fe_n(n-C_4H_4)/Fe_n(n-C_4H_4)^+$, apparaissent dans ces figures (les chiffres entre parenthèses correspondent au nombre d'électrons non appariés dans la molécule et les énergies relatives ne sont pas corrigées pour l'ÉPZ). Premièrement, on remarque que les structures de plus basse énergie pour les deux types de complexes possèdent toujours la même multiplicité sauf pour le cas du dimère chargé positivement. Deuxièmement, on observe que l'adsorption d'un cyclobutadiène sur les agrégats de fer, Fe_n/Fe_n^+ ($n=1-4$), est moins favorable que celle de la molécule 1,3-butadiène-1,4-diyl, sauf pour le cation de fer, même si le cyclobutadiène est plus stable dans la phase gazeuse. Nous croyons que ceci peut être attribué à la présence des deux électrons libres sur la molécule 1,3-butadiène-1,4-diyl ainsi qu'à la plus grande flexibilité de cette molécule qui peut se déformer facilement

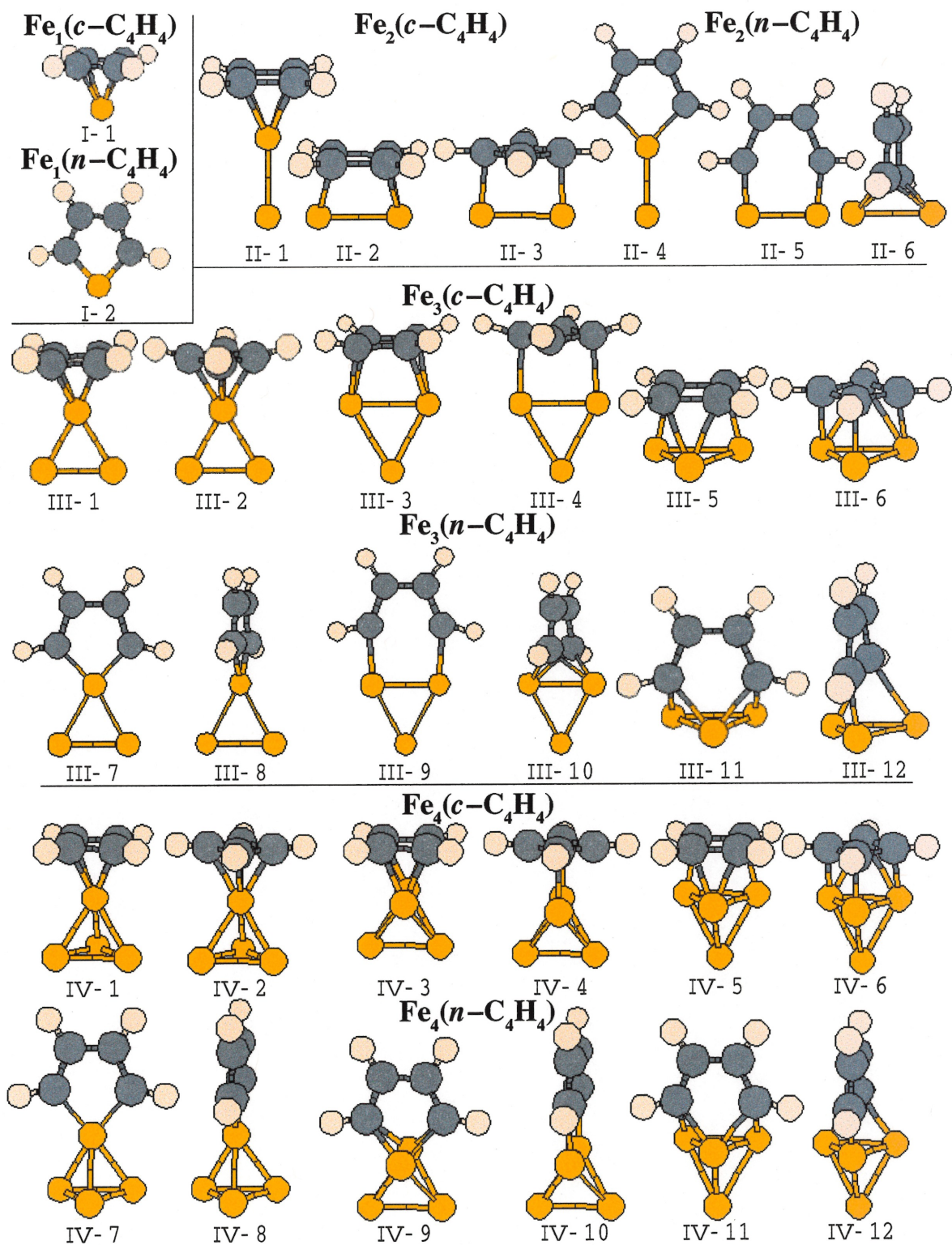


Figure 7-1: Structures initiales pour l'optimisation de géométrie lors de l'étude de l'adsorption d'une unité C_4H_4 sur un agrégat de fer, Fe_n / Fe_n^+ ($n=1-4$)

Tableau 7-1: Énergies relatives (en kJ/mol) des structures de basse énergie pour l'adsorption du cyclobutadiène ou du 1,3-butadiène-1,4-diyl sur un atome ou un cation de fer

	N_s	ΔE
$Fe(n-C_4H_4)$	2	0,0
$Fe(n-C_4H_4)$	4	19,6
$Fe(n-C_4H_4)$	0	44,5
$Fe(c-C_4H_4)$	2	86,5
$Fe(c-C_4H_4)$	0	107,5
$Fe(c-C_4H_4)^+$	1	0,0
$Fe(n-C_4H_4)^+$	1	37,3
$Fe(n-C_4H_4)^+$	3	39,7
$Fe(c-C_4H_4)^+$	3	76,7
$Fe(n-C_4H_4)^+$	5	110,8
$Fe(c-C_4H_4)^+$	5	146,6

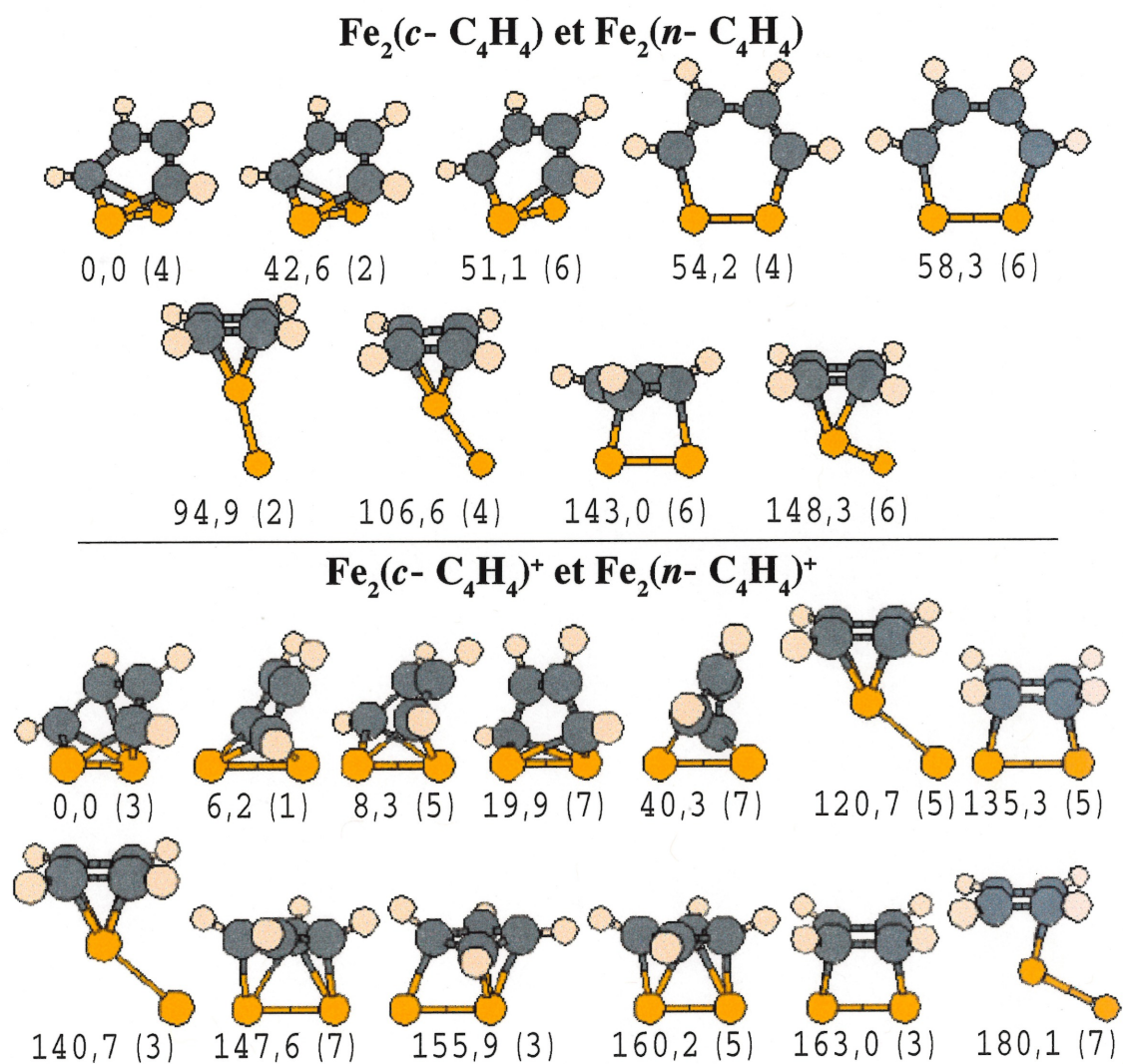


Figure 7-2: Isomères de basse énergie correspondant à l'adsorption du cyclobutadiène et du 1,3-butadiène-1,4-diyne sur les molécules Fe₂ et Fe₂⁺

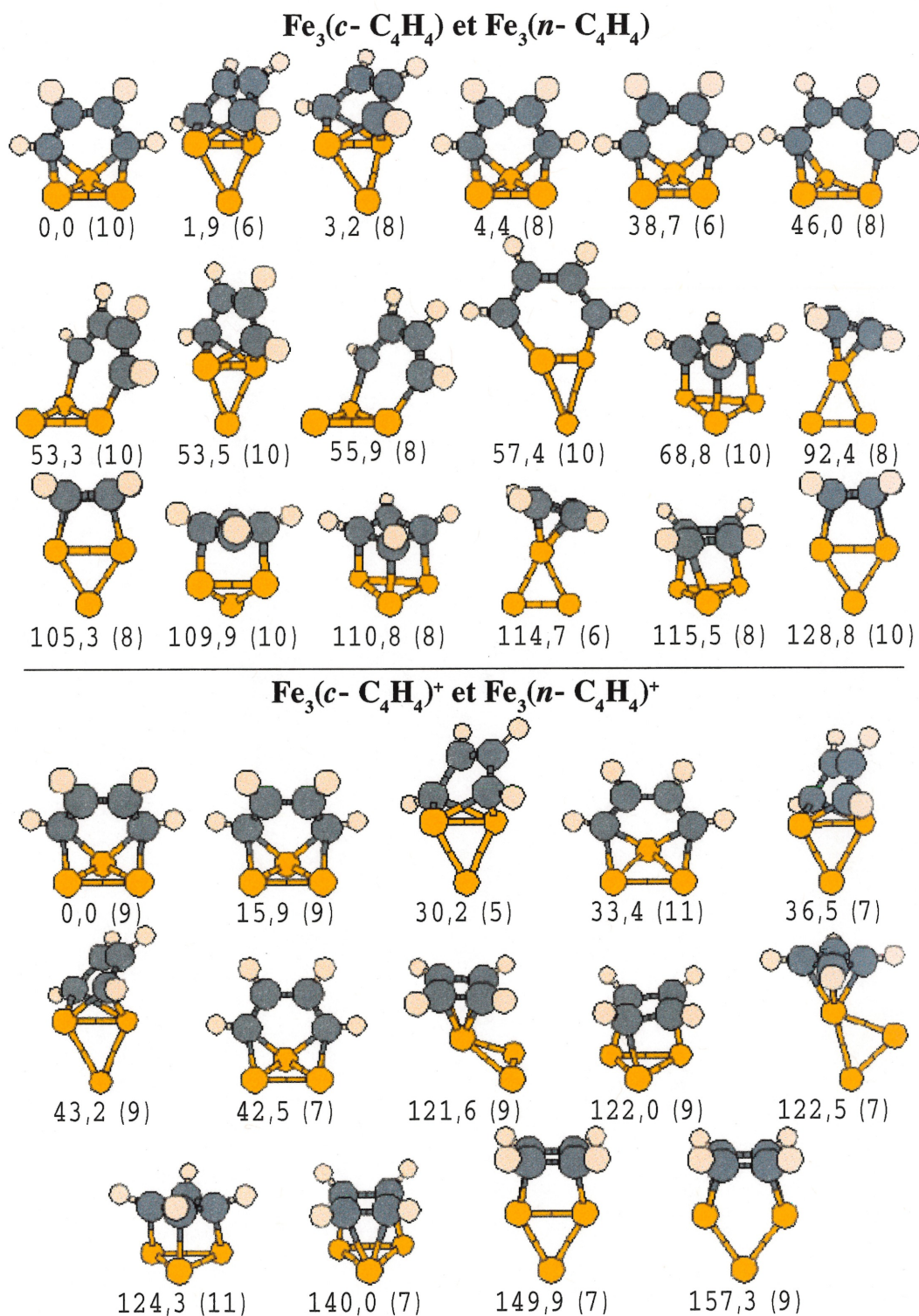


Figure 7-3: Isomères de basse énergie correspondant à l'adsorption du cyclobutadiène et du 1,3-butadiène-1,4-diyne sur les molécules Fe₃ et Fe₃⁺

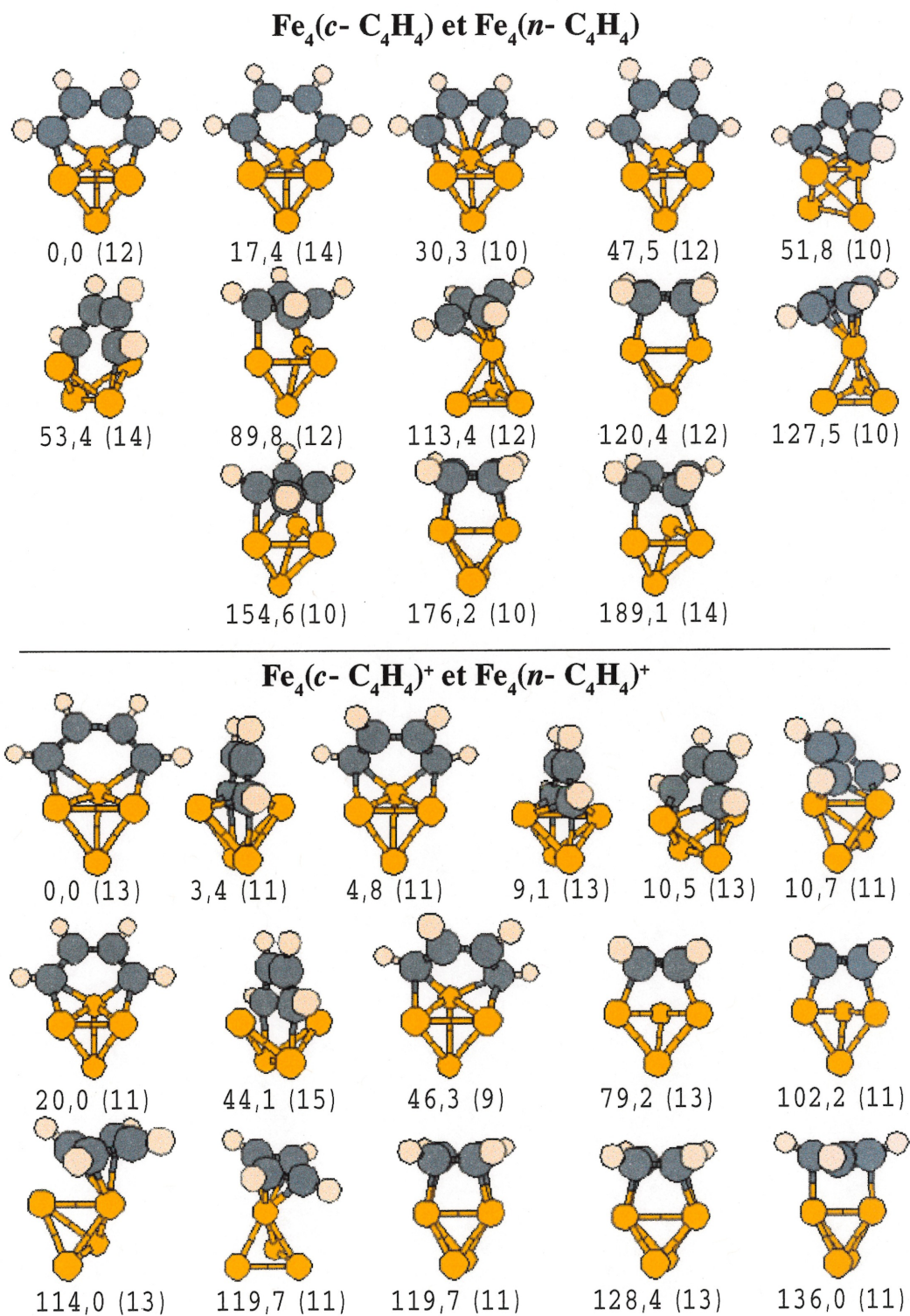


Figure 7-4: Isomères de basse énergie correspondant à l'adsorption du cyclobutadiène et du 1,3-butadiène-1,4-diyl sur les molécules Fe₄ et Fe₄⁺

afin de mieux interagir avec les agrégats de fer. D'ailleurs, on remarque que cette molécule préfère s'adsorber sur les faces de l'agrégat de façon à maximiser le nombre de coordinations avec les atomes de fer. De plus, il y a toujours des isomères de basse énergie correspondant à l'adsorption du cyclobutadiène sur un seul atome de fer ou sur une liaison entre deux atomes de fer parce que ce genre de coordination implique moins de changement dans la géométrie des deux fragments.

Les différences d'énergie entre l'adsorption du cyclobutadiène et du 1,3-butadiène-1,4-diyl sur les agrégats de fer, Fe_n/Fe_n^+ ($n=1-4$), sont plus grandes que l'erreur considérée pour les énergies relatives. Nous pouvons affirmer que s'il y a cyclodimérisation de l'acétylène après adsorption de deux acétylènes sur un agrégat de fer, la structure résultante sera celle contenant un métallacycle sauf peut-être pour le cas du cation de fer. À moins, bien sûr, que l'énergie d'activation pour la formation d'un métallacycle soit beaucoup plus élevée que celle pour la formation, dans une seule étape, du cyclobutadiène à partir de deux acétylènes. Nous croyons que cette situation ne se produira pas puisque nous n'avons pas encore réussi à obtenir un état de transition joignant directement la décomposition du cyclobutadiène et deux acétylènes sur un atome de fer, un cation de fer ainsi que dans la phase gazeuse (dans le cas du cation de fer, nous avons trouvé une structure correspondant à un point de selle d'ordre deux). Pour ce qui est de l'isomérisation de la molécule 1,3-butadiène-1,4-diyl en cyclobutadiène sur un cation de fer, on ne peut pas affirmer que cette transformation se produit parce que cela dépend du nombre d'électrons non appariés sur le complexe $Fe(n-C_4H_4)^+$ et de l'importance du couplage spin-orbite. Nous y reviendrons au Chapitre 11.

Pour les complexes $Fe_2(n-C_4H_4)$ et $Fe_2(n-C_4H_4)^+$, nos résultats démontrent clairement que la molécule 1,3-butadiène-1,4-diyl s'adsorbe perpendiculairement à la liaison entre les deux atomes de fer dans la structure de l'état fondamental. Les résultats présentés à la Figure 7-2 montrent quatre états électroniques possédant un nombre d'électrons non appariés différents pour le complexe $Fe_2(n-C_4H_4)^+$ et localisés dans les premiers 20 kJ/mol. L'emploi de la méthode B, que nous avons abondamment utilisée pour les agrégats de fer nus, nous permettrait sans aucun doute d'en trouver davantage. Par conséquent, il nous est impossible d'affirmer que l'état fondamental possède trois électrons non appariés. La situation est encore plus complexe pour l'adsorption

de cette molécule sur un trimère de fer, Fe_3/Fe_3^+ , ou un tétramère de fer, Fe_4/Fe_4^+ . Par exemple, il y a quatre états électroniques à l'intérieur des premiers 5 kJ/mol pour l'adsorption sur la molécule Fe_3 et six états électroniques dans les premiers 11 kJ/mol pour l'adsorption sur l'agrégat Fe_4^+ . Ces états électroniques de basse énergie impliquent des nombres d'électrons non appariés différents, mais également des structures différentes. De plus, on observe l'apparition d'une nouvelle structure pour l'adsorption de la molécule 1,3-butadiène-1,4-diyl sur un tétramère de fer, Fe_4/Fe_4^+ . En effet, la molécule s'insère entre deux atomes de fer et brise la liaison entre ceux-ci afin que chaque atome de carbone terminal forme trois liaisons Fe-C (l'isomère à 3,4 kJ/mol du complexe $Fe_4(n-C_4H_4)^+$ est un exemple).

On peut difficilement proposer une règle générale pour l'adsorption du cyclobutadiène sur les agrégats de fer, Fe_n/Fe_n^+ ($n=1-4$). Outre ce qui a déjà été mentionné, nous remarquons que l'adsorption de cette molécule sur une surface du tétramère de fer, neutre ou chargé positivement, conduit toujours au bris d'une liaison Fe-Fe. On constate également que les structures résultant de l'adsorption du cyclobutadiène sur un seul atome des agrégats de fer, Fe_n/Fe_n^+ ($n=3-4$), ne possèdent pas de symétrie contrairement à ce qui est observé pour l'adsorption de la molécule de benzène.

Dans le Tableau 7-2, nous présentons les énergies de dissociation et les potentiels d'ionisation calculés pour les complexes $Fe_n(n-C_4H_4)/Fe_n(n-C_4H_4)^+$ et $Fe_n(c-C_4H_4)/Fe_n(c-C_4H_4)^+$ ($n=1-4$). Pour le calcul des énergies de dissociation impliquant la molécule 1,3-butadiène-1,4-diyl nous avons utilisé l'énergie totale calculée pour l'état triplet. Nous sommes conscients que ces valeurs sont approximatives parce que nous ne savons pas si l'état fondamental de la molécule est un état triplet ou un état singulet provenant d'une brisure de la symétrie de spin. Si cette dernière situation est la bonne, nos énergies de dissociation impliquant ce ligand sont trop petites, mais les conclusions que nous tirons restent inchangées. On remarque que les énergies de dissociation impliquant le cyclobutadiène sont plus petites. Il ne s'agit pas d'une grande surprise puisque le cyclobutadiène est plus stable dans la phase gazeuse que la molécule 1,3-butadiène-1,4-diyl et que les complexes qu'il forme avec les agrégats de fer sont moins stables. Il est intéressant de noter qu'à partir du trimère, les deux ligands se lient plus fortement aux agrégats neutres que ceux chargés positivement. Les énergies de dissociation

Tableau 7-2: Énergies de dissociation (en kJ/mol) et potentiels d'ionisation (en kJ/mol) correspondant à l'adsorption du cyclobutadiène et de la molécule 1,3-butadiène-1,4-diyl sur des agrégats de fer, Fe_n/Fe_n^+ ($n=1-4$) (^anombre d'électrons non appariés sur le complexe $Fe_n(c-C_4H_4)^{q+}$, ^bnombre d'électrons non appariés sur le complexe $Fe_n(n-C_4H_4)^{q+}$)

q	n	N_s^a	N_s^b	D ₀		PI	
				$Fe_n(c-C_4H_4)^{q+}$	$Fe_n(n-C_4H_4)^{q+}$	$Fe_n(c-C_4H_4)$	$Fe_n(n-C_4H_4)$
0	1	2	2	209,3	463,9	583,0	706,8
0	2	4	4	256,0	520,3	650,3	624,5
0	3	10	10	295,4	546,0	644,5	591,7
0	4	12	12	337,1	592,1	622,0	606,6
1	1	1	1	426,3	563,9		
1	2	5	3	291,7	566,0		
1	3	9	9	266,8	521,1		
1	4	13	13	322,1	556,9		

des deux types de complexes sont suffisamment différentes entre elles et avec celles calculées pour la dissociation des deux acétylènes des complexes $Fe_n(C_2H_2)_2^+$ ($n=1-4$) (voir Tableaux 5-3 et 6-1), qu'il serait envisageable d'utiliser l'énergie de dissociation pour déterminer si la cyclodimérisation est importante ou pas expérimentalement dans les complexes $Fe_n(C_2H_2)_2/Fe_n(C_2H_2)_2^+$. Étrangement, dans l'étude de la DIC du complexe de stoechiométrie $[Fe_4(C_2H_2)_2]^+$ [22], aucun fragment correspondant à la perte d'une molécule d'acétylène ou d'une unité C_4H_4 a été observé pour des énergies allant jusqu'à 1545 kJ/mol.

Il n'y a pas de corrélation entre les potentiels d'ionisation calculés pour les complexes résultant de l'adsorption du cyclobutadiène ou de la molécule 1,3-butadiène-1,4-diyl et ceux mesurés pour les agrégats de fer nus. On remarque que les potentiels d'ionisation impliquant le cyclobutadiène sont plus élevés, reflétant la plus grande stabilité des complexes $Fe_n(n-C_4H_4)/Fe_n(n-C_4H_4)^+$, sauf pour celui du complexe $Fe(c-C_4H_4)$. Ceci n'est pas un hasard puisque le seul cas, où l'adsorption du cyclobutadiène est favorisée par rapport à celle de la molécule 1,3-butadiène-1,4-diyl, est celui de la molécule $Fe(c-C_4H_4)^+$.

En résumé, nous avons démontré que la molécule 1,3-butadiène-1,4-diyl préfère s'adsorber de manière à maximiser le nombre de coordinations avec les atomes de fer comme c'est le cas pour l'acétylène et le vinylidène. Une règle d'or similaire est absente pour l'adsorption du cyclobutadiène sur les agrégats de fer, Fe_n/Fe_n^+ ($n=1-4$). Par contre, nous avons proposé que les structures des isomères de basse énergie sont le résultat de la rigidité du cycle et de la maximisation de l'interaction entre les deux fragments impliqués. Finalement, nous avons constaté que l'isomérisation de la molécule 1,3-butadiène-1,4-diyl en cyclobutadiène, dans les complexes $Fe_n(n-C_4H_4)/Fe_n(n-C_4H_4)^+$ ($n=1-4$), n'était pas favorable énergétiquement sauf sur un cation de fer.

CHAPITRE 8

Adsorption de trois molécules d'acétylènes sur des agrégats de fer, Fe_n^+ ($n=1-4$)

Lors de l'étude de l'adsorption de trois acétylènes sur les agrégats de fer, Fe_n^+ ($n=1-4$), nous avons considéré respectivement 4, 18, 32 et 40 structures initiales. Dans la première structure utilisée pour l'étude de l'adsorption de trois acétylènes sur un cation de fer, Fe^+ , les trois acétylènes se coordonnent dans le même plan donnant lieu à une structure de symétrie D_{3h} . Dans les trois autres structures, il y a respectivement un, deux et trois acétylènes perpendiculaires au plan moléculaire défini par la première géométrie. Pour le dimère de fer, Fe_2^+ , nous avons optimisé toutes les structures initiales correspondant à toutes les possibilités différentes d'adsorber trois acétylènes sur des sites de coordination *on top* et *bridge*. Pour l'adsorption sur un trimère de fer, Fe_3^+ , toutes les structures possibles, résultant de l'adsorption d'un acétylène sur chacune des faces du trimère (site de coordination *three-folds*) et d'un troisième sur tous les autres sites de coordination disponibles (*on top*, *bridge* et *three-folds*), ont été étudiées. Les autres structures correspondent à l'adsorption de trois acétylènes sur chacune des trois liaisons Fe-Fe ou chacun des atomes de fer. Un nombre assez important de structures a été volontairement ignoré. Il s'agit de structures dans lesquelles il y a adsorption d'un seul acétylène sur une des surfaces du trimère, donnant lieu à environ 24 nouvelles possibilités, et à des structures où il y a des acétylènes qui sont coordonnés à la fois sur des liaisons Fe-Fe et des atomes de fer. Le premier type de structure a été rejeté parce que les deux acétylènes préfèrent se coordonner sur chacune des surfaces du trimère dans les isomères de basse énergie pour le complexe $\text{Fe}_3(\text{C}_2\text{H}_2)_2^+$ (voir Figure 6-2). Le deuxième type de structure a été exclu parce que nous croyons que la répulsion entre les molécules d'acétylène présente dans ces structures conduira, lors de l'optimisation de la géométrie, à des structures déjà obtenues à partir des autres structures initiales que

nous avons considérées. Aucune structure initiale dans laquelle un ou des acétylènes est coordonné à un seul atome de fer (adsorption *on top*) a été considérée pour l'étude de l'adsorption de trois acétylènes sur l'agrégat Fe_4^+ . Ce type de structure a été rejeté en se basant une fois de plus sur la répulsion entre les ligands ainsi que sur la contrainte temporelle qui nous est imposée. En se basant sur la Figure 6-2, nous ne croyons pas que cette décision sera lourde de conséquences. Sur cette figure, on remarque qu'il y a peu d'isomères, dans lesquels un acétylène est coordonné à un seul atome de fer, localisés dans les premiers 50 kJ/mol d'où l'importance de se concentrer sur les coordinations sur une surface et sur une liaison si on veut augmenter nos chances de localiser le minimum global.

Les isomères de basse énergie correspondant à l'adsorption de trois acétylènes sur les agrégats de fer, Fe_n^+ ($n=1-4$), sont présentés dans les Figures 8-1, 8-2 et 8-3 (les chiffres entre parenthèses correspondent au nombre d'électrons non appariés dans la molécule et les énergies relatives ne sont pas corrigées pour l'ÉPZ). La formation des molécules 1,3-butadiène-1,4-diyl et 1,3,5-hexatriène-1,6-diyl a été observée lors de l'optimisation de certaines structures initiales des molécules $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)_3^+$ et $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{H}_2)_3^+$.

Les structures de plus basse énergie pour l'adsorption d'un, de deux et de trois acétylènes sur un cation de fer possèdent tous le même nombre d'électrons non appariés. Ce nombre est différent de celui de l'état fondamental du cation de fer qui est 5. Avec cette observation et en faisant appel au principe de conservation du spin total dans les réactions organométalliques, on peut expliquer la variation des constantes de vitesse observée expérimentalement par Baranov, Becker et Bohme [33] pour l'addition de trois acétylènes sur un cation de fer ($k[\text{Fe}^+/\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)^+] = 1,6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécules}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)^+/\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)_2^+] = 7,7 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécules}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $k[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)_2^+/\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)_3^+] = 7,6 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécules}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Ce principe prédit que les réactions impliquant un ion métallique qui se produisent dans la phase gazeuse seront rapides s'il y a conservation du spin total et lente dans le cas contraire [45]. On voit que les additions du deuxième et du troisième acétylène sont aussi rapides l'une que l'autre alors que l'addition du premier est beaucoup plus lente à cause du changement du nombre total d'électrons non appariés lorsque l'acétylène se coordonne

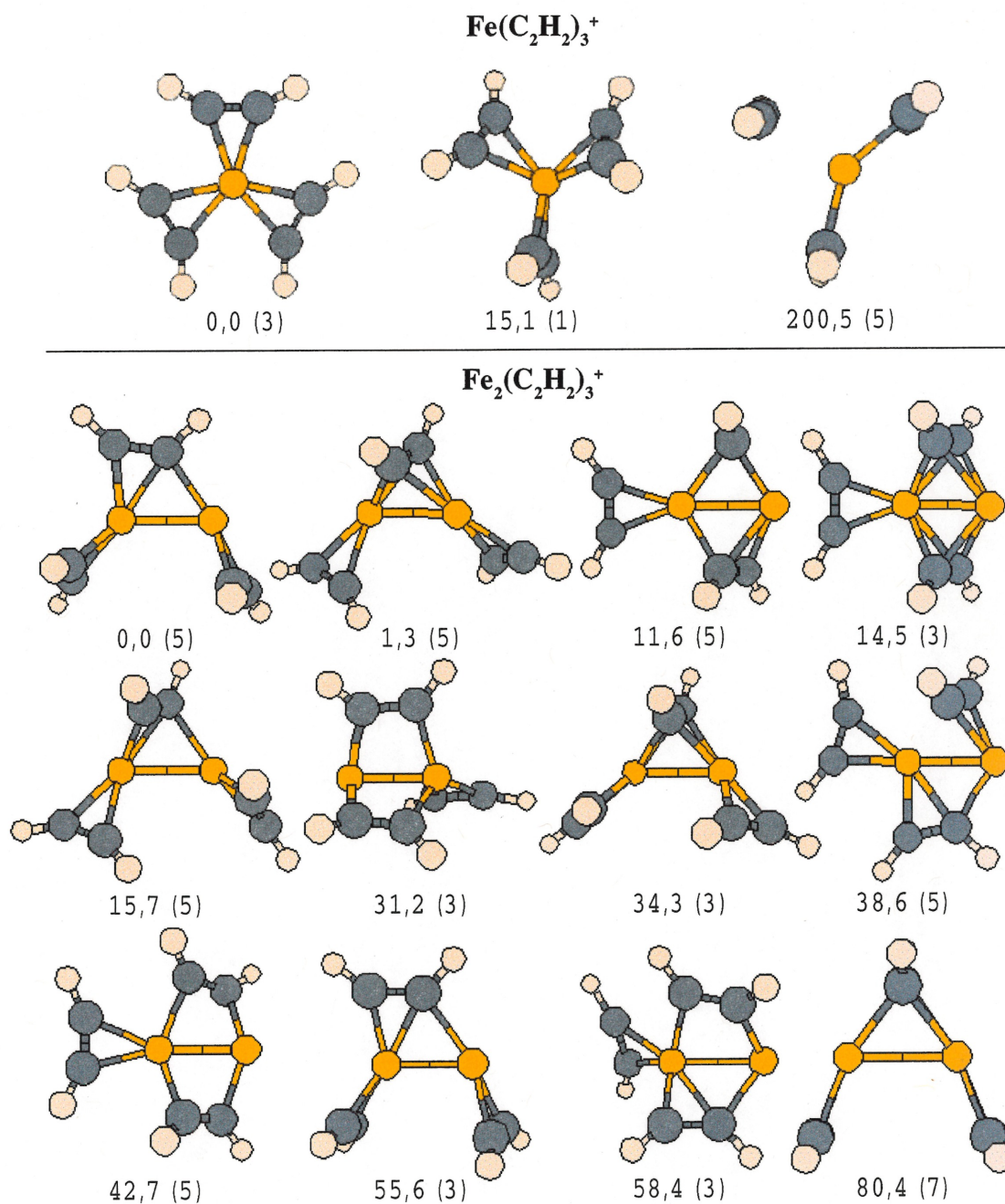


Figure 8-1: Isomères de basse énergie correspondant à l'adsorption de trois acétylènes sur un cation de fer, Fe^+ , et sur la molécule Fe_2^+

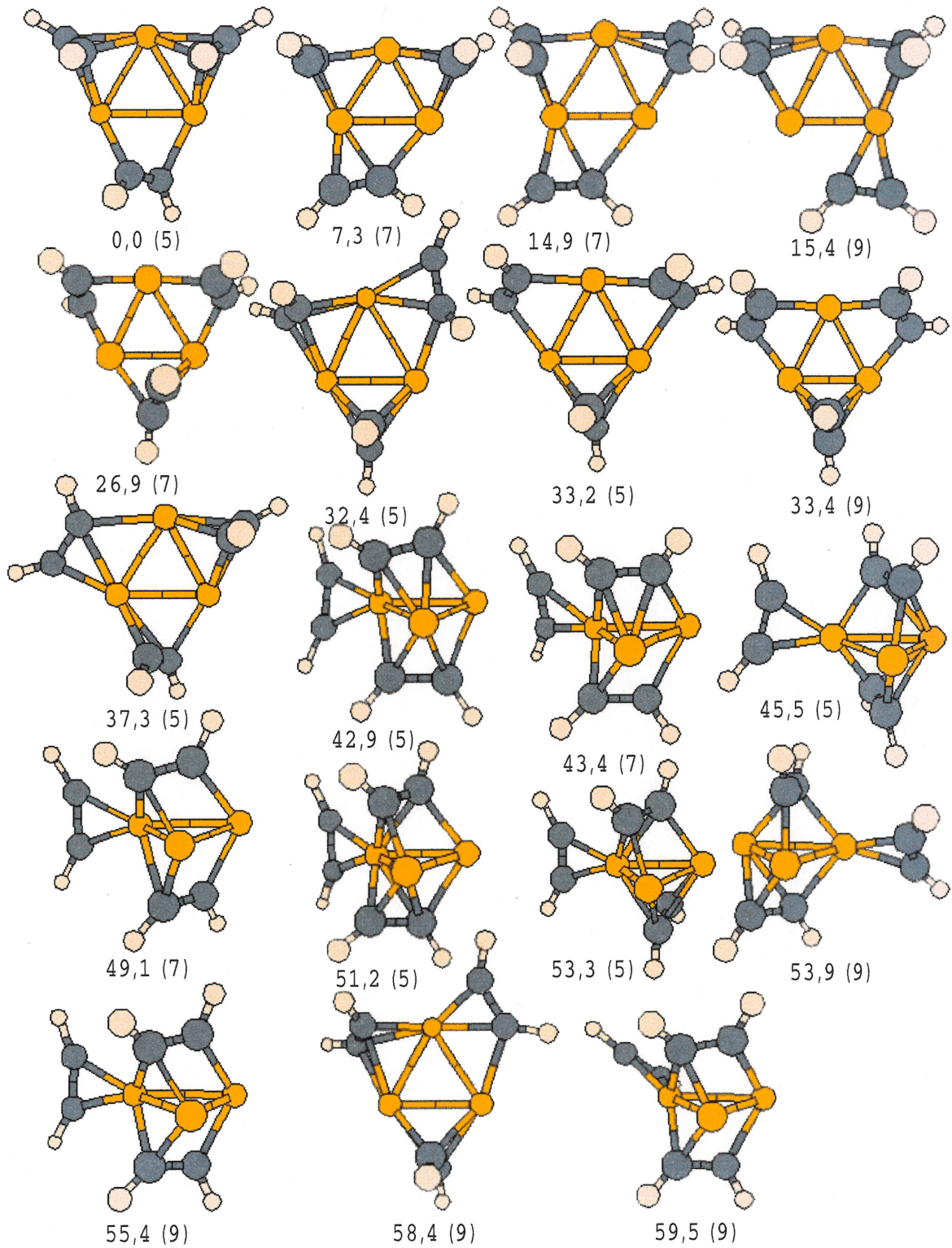


Figure 8-2: Isomères de basse énergie correspondant à l'adsorption de trois acétylènes sur la molécule Fe₃⁺

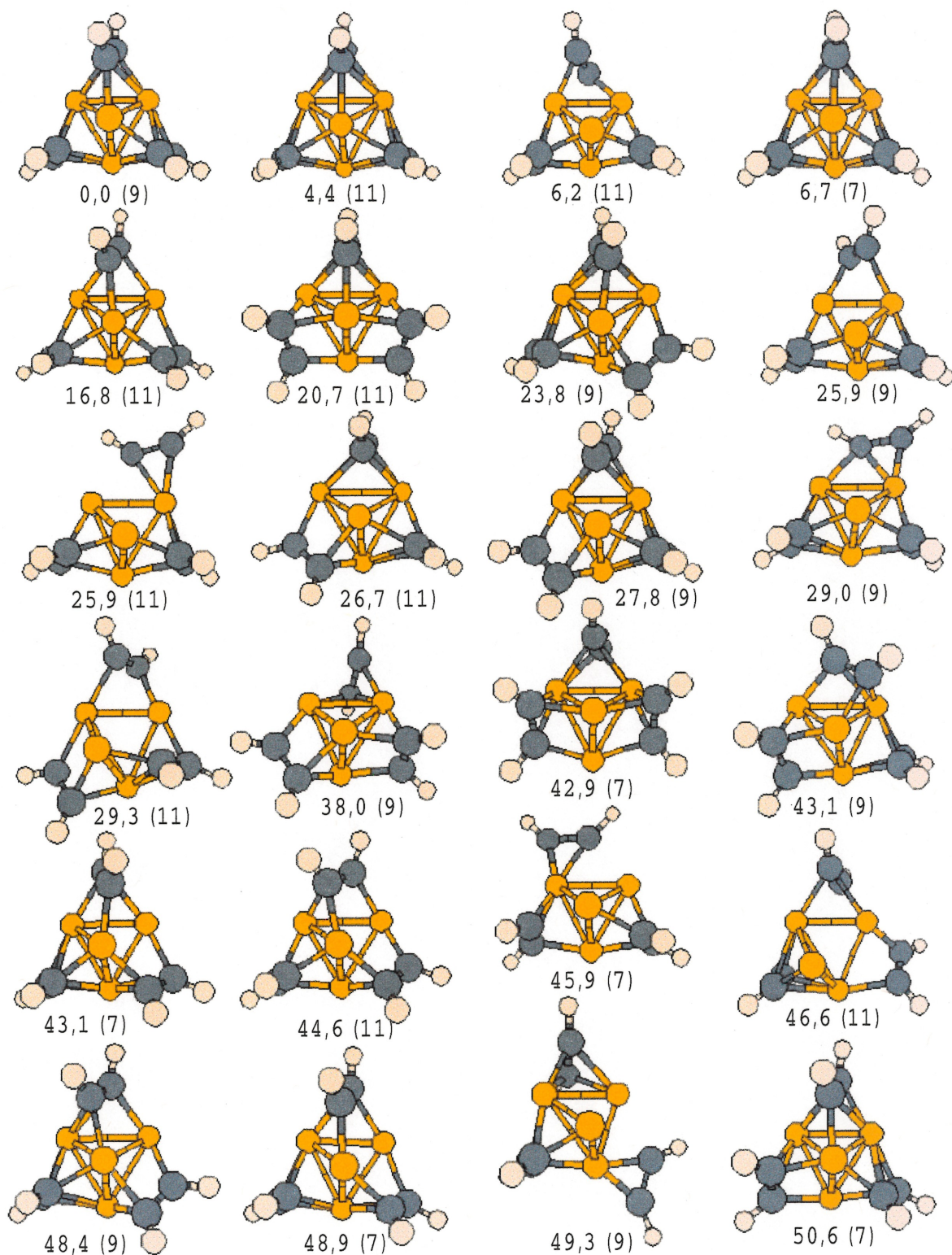


Figure 8-3: Isomères de basse énergie correspondant à l'adsorption de trois acétylènes sur la molécule Fe_4^+

au cation de fer.

Comme pour la formation du complexe $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{H}_2)^+$, le complexe $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{H}_2)_3^+$ possédant le même nombre d'électrons non appariés que la molécule Fe_2^+ , soit 7, n'est pas favorisé énergétiquement. Beaucoup de structures dans lesquelles il y a une seule molécule d'acétylène coordonnée à une liaison Fe-Fe se retrouvent dans les premiers 60 kJ/mol même si les deux acétylènes préfèrent se coordonner à la liaison Fe-Fe dans le complexe $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{H}_2)_2^+$. Ce changement de comportement est dû à la répulsion entre les ligands que la molécule essaie de diminuer.

Dans le Chapitre 6, nous avons proposé une méthode pour diminuer le nombre de structures initiales à considérer en se basant, entre autre, sur les structures optimisées pour le complexe $\text{Fe}_3(\text{C}_2\text{H}_2)_2^+$. À partir de la Figure 8-2, on constate que cela ne fonctionne pas du tout parce qu'à notre grand étonnement, le complexe $\text{Fe}_3(\text{C}_2\text{H}_2)_3^+$ se comporte différemment du complexe $\text{Fe}_3(\text{C}_2\text{H}_2)_2^+$. En effet, les trois acétylènes préfèrent s'adsorber sur les trois liaisons Fe-Fe pour diminuer la répulsion entre les acétylènes. Les isomères de basse énergie représentés à la Figure 8-2 se divisent en deux groupes. Le premier, qui se retrouve dans les premiers 40 kJ/mol, est constitué de structures dans lesquelles les acétylènes s'adsorbent sur les liaisons Fe-Fe. L'arrangement des acétylènes dans ce groupe favorise la formation de la molécule 1,3-butadiène-1,4-diyl. Le deuxième groupe est formé de structures dans lesquelles deux acétylènes occupent les deux faces du trimère de fer alors que le troisième se coordonne toujours à un seul atome de fer. Ces structures pourraient, selon nous, conduire à la formation de la molécule 1,3,5-hexatriène-1,6-diyl en poussant l'acétylène coordonné à un seul atome de fer vers les deux autres acétylènes. Un troisième groupe, formé de structures dans lesquelles un seul acétylène est lié à une surface du trimère, est absent parce que nous n'avons pas considéré ce genre de structures initiales. Néanmoins, l'optimisation de la géométrie d'une structure initiale du second groupe nous a conduit à une structure du troisième localisée à 104,2 kJ/mol de la référence. Il est difficile de prévoir l'endroit exact où l'on commencerait à observer les structures de ce groupe parce que la répulsion entre les ligands se situe probablement entre les deux premiers groupes et qu'il est possible, contrairement à ce qui est observé pour les structures optimisées du second groupe, d'adsorber les deux acétylènes sur des liaisons Fe-Fe.

Tableau 8-1: Énergies de dissociation (en kJ/mol) d'un acétylène dans les complexes $\text{Fe}_n(\text{C}_2\text{H}_2)_3^+$ ($n=1-4$)

	D_0
$\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)_2^+ - \text{C}_2\text{H}_2$	101,8
$\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{H}_2)_2^+ - \text{C}_2\text{H}_2$	177,5
$\text{Fe}_3(\text{C}_2\text{H}_2)_2^+ - \text{C}_2\text{H}_2$	166,5
$\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{H}_2)_2^+ - \text{C}_2\text{H}_2$	227,0

Les trois acétylènes préfèrent s'adsorber sur des surfaces de l'agrégat Fe_4^+ parce qu'il y a un bon équilibre entre la préférence de l'acétylène à maximiser le nombre de coordinations avec les atomes de fer (voir les Figures 5-4 et 6-2) et la répulsion entre les ligands. En effet, les trois acétylènes sont dans un arrangement similaire à celui observé dans le premier groupe de structures optimisées pour le complexe $\text{Fe}_3(\text{C}_2\text{H}_2)_3^+$. Selon nous, ceci minimise l'impact sur nos résultats du rejet des structures initiales contenant au moins un acétylène coordonné à un seul atome de fer.

Les énergies de liaison du troisième acétylène dans les complexes $\text{Fe}_n(\text{C}_2\text{H}_2)_3^+$ ($n=1-4$) sont présentées dans le Tableau 8-1. On remarque que les énergies de liaison sur un cation de fer diminuent à chaque fois qu'on ajoute une molécule d'acétylène supplémentaire. La valeur calculée pour la dissociation de la troisième molécule d'acétylène du complexe $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{H}_2)_3^+$ est intermédiaire entre les valeurs pour la dissociation de la seconde (137,7 kJ/mol) et de la première (223,1 kJ/mol). Le troisième acétylène adsorbé sur l'agrégat Fe_4^+ est celui qui est le plus fortement lié. Malgré les variations observées pour les énergies de liaison des trois acétylènes sur les différents agrégats, l'énergie de dissociation moyenne augmente peu lorsque la taille de l'agrégat augmente (174,8 kJ/mol, 179,4 kJ/mol, 183,4 kJ/mol et 199,7 kJ/mol respectivement pour Fe^+ , Fe_2^+ , Fe_3^+ et Fe_4^+)

Dans ce chapitre, nous avons constaté que la répulsion entre les ligands, qui n'était pas un facteur important pour les autres étapes de la réaction, peut à elle seule dicter l'arrangement spatial des trois acétylènes. À notre grande surprise, l'adsorption de

deux acétylènes sur les faces du trimère dans le complexe $\text{Fe}_3(\text{C}_2\text{H}_2)_3^+$ n'est pas aussi favorable que dans le complexe $\text{Fe}_3(\text{C}_2\text{H}_2)_2^+$, ce qui nous pousse à croire que nous devrions ajouter des structures initiales dans lesquelles seulement un acétylène est lié à une surface du trimère. Nous avons également expliqué la variation des constantes de vitesse observée pour l'adsorption d'acétylènes sur un cation de fer en faisant appel au principe de conservation du spin.

CHAPITRE 9

Adsorption d'une molécule d'acétylène et d'une unité C_4H_4 sur des agrégats de fer, Fe_n^+ ($n=1-4$)

Dans ce chapitre, nous étudierons les complexes résultant de la cyclodimérisation de deux acétylènes dans les complexes $Fe_n(C_2H_2)_3^+$ ($n=1-4$). À cause de la limite de temps qu'il nous est imposée pour réaliser ce projet et en se basant sur les résultats présentés au Chapitre 7, nous avons jugé préférable d'étudier les complexes correspondant à l'adsorption d'un acétylène et de la molécule 1,3-butadiène-1,4-diyl sur les agrégats de fer, Fe_n^+ ($n=1-4$), et de remettre à plus tard l'étude de l'adsorption d'un acétylène et du cyclobutadiène (nous n'excluons pas la formation du cyclobutadiène pour cette étape de la réaction parce que nous pensons que la présence du second ligand pourrait stabiliser les déformations géométriques observées dans les complexes $Fe_n(c-C_4H_4)^+$ ($n=1-4$)). Cependant, l'adsorption d'un acétylène et du cyclobutadiène sur un cation de fer a été étudiée parce que le cation de fer préfère interagir avec le cyclobutadiène. Dans les deux structures considérées lors de l'étude de l'adsorption d'un acétylène et du 1,3-butadiène-1,4-diyl sur un cation de fer, les deux ligands sont adsorbés parallèlement et perpendiculairement l'un par rapport à l'autre. Dans les structures impliquant le cyclobutadiène, l'acétylène est parallèle à une des diagonales du cyclobutadiène ou bisecte deux liaisons C-C. Nous n'avons pas considéré de structures initiales dans lesquelles la molécule 1,3-butadiène-1,4-diyl est liée à un seul atome de fer de l'agrégat Fe_4^+ parce que nous avons clairement démontré que ce ligand préfère s'adsorber de façon à maximiser le nombre de coordinations avec les atomes de fer. De plus, nous avons ignoré les structures initiales dans lesquelles l'acétylène est lié à un seul atome de fer de l'agrégat, lorsque cet atome est déjà lié au 1,3-butadiène-1,4-diyl, parce que nous croyons que la répulsion entre les ligands va conduire, lors de l'optimisation de la géométrie, à des structures déjà obtenues à partir d'autres structures initiales.

Jusqu'à présent, nous avons optimisé seulement 14 des 46 géométries différentes correspondant à l'adsorption d'un acétylène et de la molécule 1,3-butadiène-1,4-diyl sur la molécule Fe_3^+ . Dans ces structures, la molécule 1,3-butadiène-1,4-diyl est adsorbée perpendiculairement à une liaison Fe-Fe ou à une surface de l'agrégat comme dans les structures III-10 et III-11 de la Figure 7-1. Ces sites de coordination sont privilégiés dans le complexe $Fe_3(n-C_4H_4)^+$. Nous croyons que nos résultats seront peu affectés par l'inclusion des 32 géométries initiales restantes. En effet, nous avons remarqué que toutes les structures de basse énergie correspondant à l'adsorption des deux ligands sur le dimère, Fe_2^+ , et sur le tétramère de fer, Fe_4^+ , pouvaient être obtenues en adsorbant un acétylène sur tous les autres sites de coordination disponibles dans les structures contenues dans les premiers 25 kJ/mol des complexes $Fe_2(n-C_4H_4)^+$ et $Fe_4(n-C_4H_4)^+$. Cette méthodologie proposée au Chapitre 6 fonctionne dans ce cas-ci parce que la répulsion entre les ligands n'est pas aussi importante que dans les complexes $Fe_n(C_2H_2)_3^+$ et parce que nous considérons l'adsorption du ligand qui est le moins fortement lié sur le complexe contenant la molécule avec laquelle les agrégats préfèrent interagir (voir Tableaux 6-1 et 7-2). Finalement, nous devons mentionner que la molécule 1,3-butadiène-1,4-diyl est perpendiculaire à une liaison Fe-Fe ou à une surface de l'agrégat dans les structures initiales, même si on sait qu'elle sera inclinée dans les structures optimisées (voir Figures 7-2 à 7-4).. Ce choix a été fait pour permettre à la molécule de choisir elle-même la direction qu'elle préfère. Cela nous permet de diminuer le nombre de possibilités à considérer. Les isomères de basse énergie correspondant à l'adsorption d'un acétylène et de la molécule 1,3-butadiène-1,4-diyl sur les agrégats de fer, Fe_n/Fe_n^+ ($n=1-4$), ainsi que ceux correspondant à l'adsorption d'un acétylène et du cyclobutadiène sur un cation de fer sont présentés dans les Figures 9-1, 9-2 et 9-3 (les chiffres entre parenthèses correspondent au nombre d'électrons non appariés dans la molécule et les énergies relatives ne sont pas corrigées pour l'ÉPZ).

L'énergie d'isomérisation du cyclobutadiène dans le complexe $Fe(c-C_4H_4)(C_2H_2)^+$, pour former la molécule 1,3-butadiène-1,4-diyl, est plus élevée par rapport à ce qui est observé pour les complexes ne contenant pas d'acétylène. C'est ce qui nous pousse à croire que la présence de l'acétylène lors de l'adsorption du cyclobutadiène sur les agrégats de fer, Fe_n^+ ($n=2-4$), pourrait contribuer à diminuer l'écart énergétique par rapport aux complexes contenant la molécule 1,3-butadiène-1,4-diyl. Cependant, rien

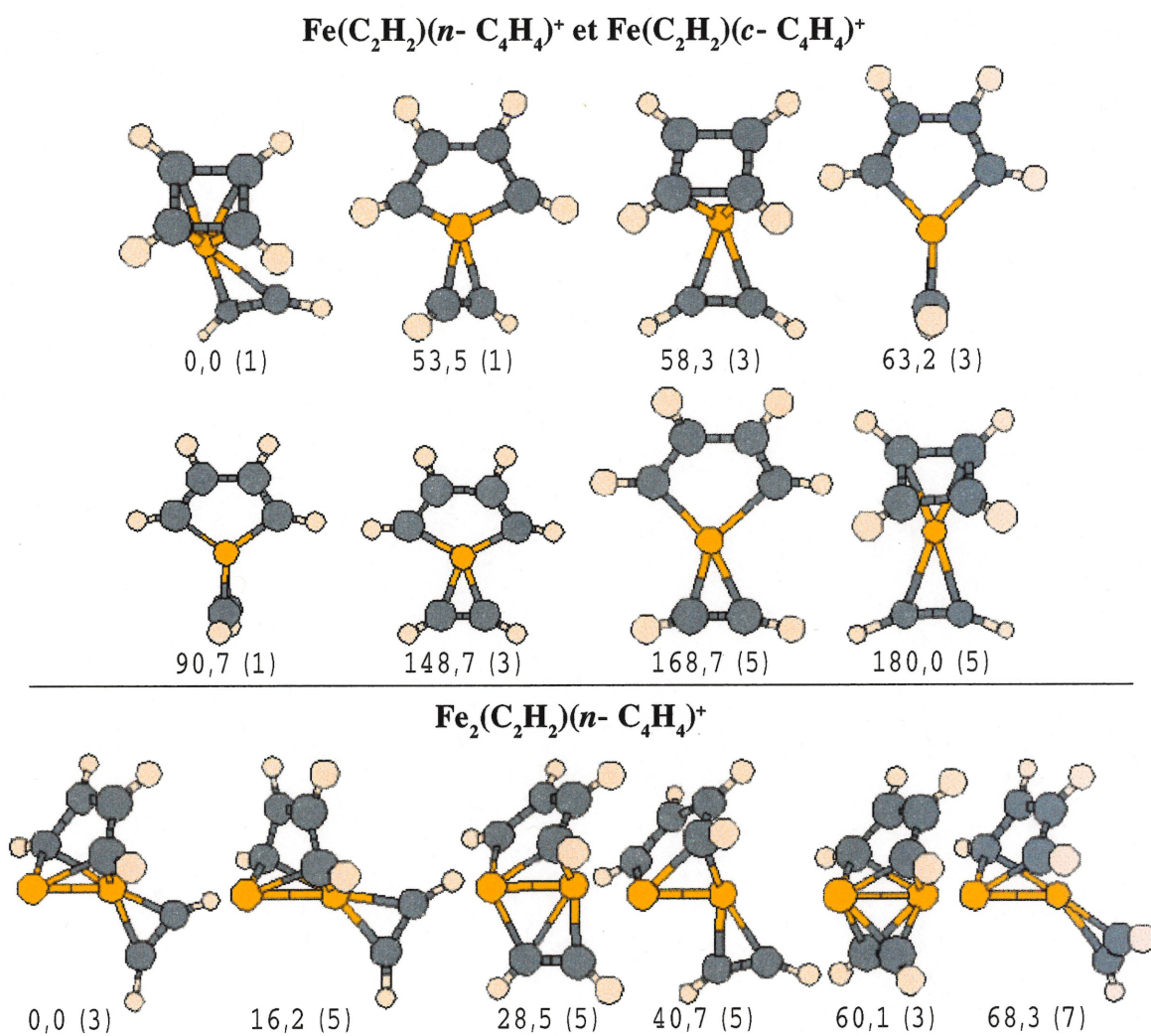


Figure 9-1: Isomères de basse énergie correspondant à l'adsorption d'un acétylène et du cyclobutadiène sur un cation de fer et à l'adsorption d'un acétylène et du 1,3-butadiène-1,4-diyl sur un cation de fer et sur la molécule Fe₂⁺

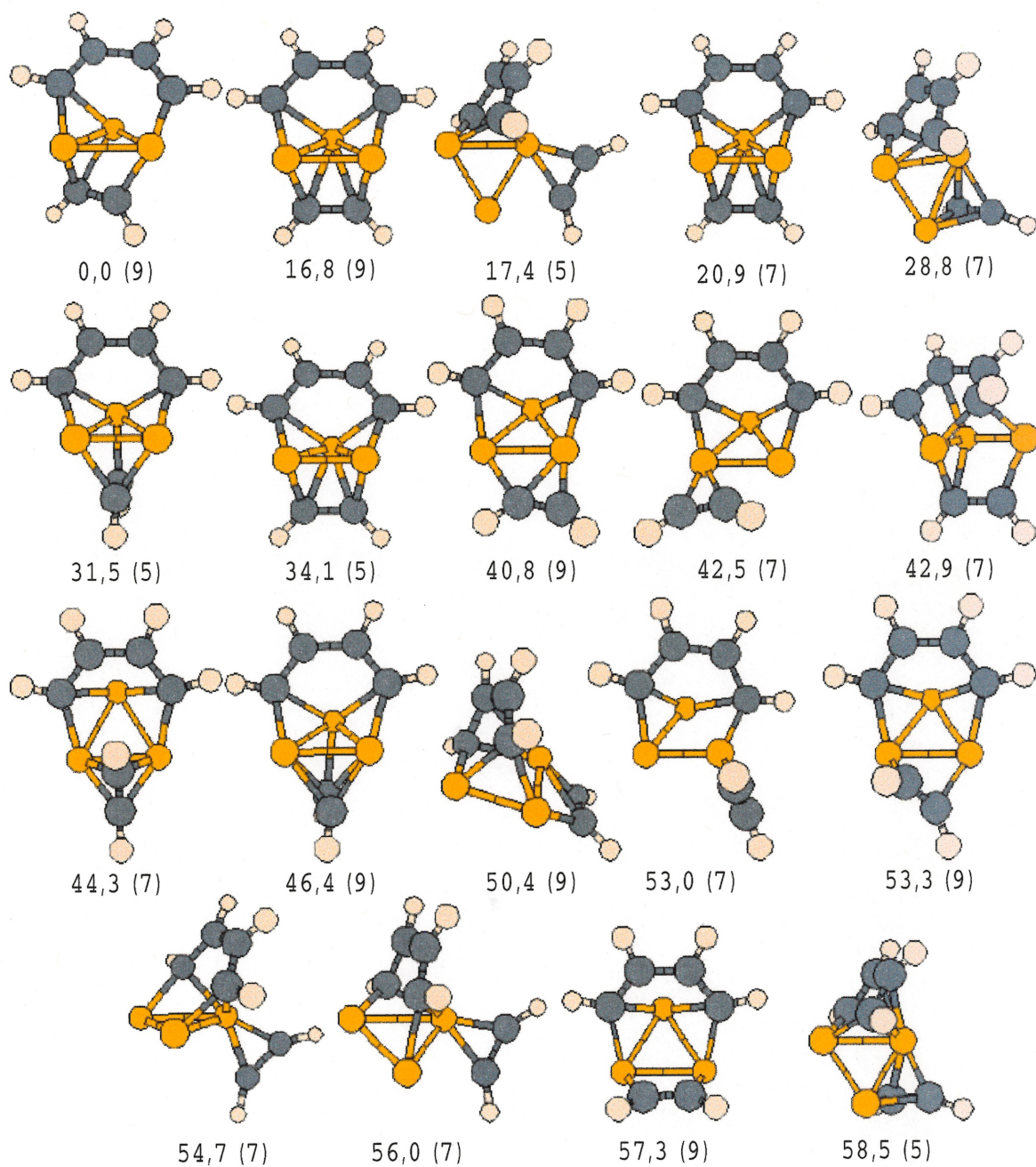


Figure 9-2: Isomères de basse énergie correspondant à l'adsorption d'un acétylène et du 1,3-butadiène-1,4-diyl sur la molécule Fe₃⁺

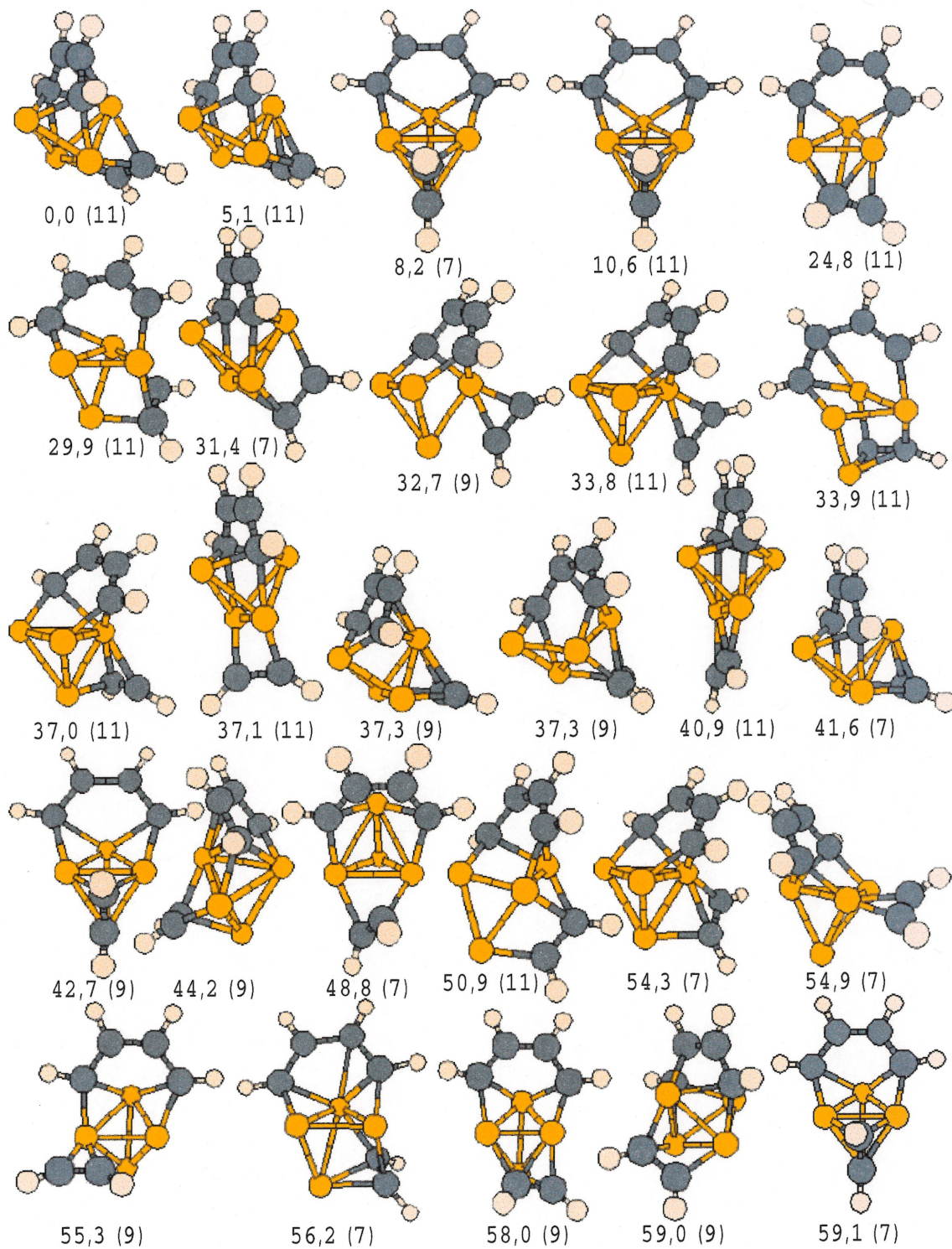


Figure 9-3: Isomères de basse énergie correspondant à l'adsorption d'un acétylène et du 1,3-butadiène-1,4-diyne sur la molécule Fe₄⁺

ne nous permet de croire que cet effet sera suffisant pour favoriser l'adsorption du cyclobutadiène.

Pour l'adsorption d'un acétylène et de la molécule 1,3-butadiène-1,4-diyl sur l'agrégat Fe_2^+ , l'acétylène se lie toujours sur un seul atome de fer (celui vers lequel le 1,3-butadiène-1,4-diyl s'incline) dans l'isomère de plus basse énergie pour un nombre d'électrons non appariés donné. Cette conformation réduit la répulsion entre les ligands, mais favorise moins la formation d'une liaison C-C entre les deux ligands comparativement à la structure localisée à 60,1 kJ/mol. On remarque également que le 1,3-butadiène-1,4-diyl préfère se lier perpendiculairement à la liaison entre les deux atomes de fer afin de maximiser le nombre de coordinations comme lorsque l'acétylène est absent du complexe. L'isomère de plus basse énergie possède le même nombre d'électrons non appariés que celui du complexe $Fe_2(n-C_4H_4)^+$.

Pour le complexe $Fe_3(n-C_4H_4)(C_2H_2)^+$, il y a un isomère à 17,5 kJ/mol dans lequel l'acétylène est lié à un seul atome de fer qui est déjà lié au 1,3-butadiène-1,4-diyl. Ceci suggère la possibilité que nous avons fait une erreur en laissant tomber ce genre de coordination dans l'étude de l'adsorption des deux ligands sur la molécule Fe_4^+ . Cependant, nous croyons que cette possibilité est faible. En effet, si on remplace l'agrégat Fe_3^+ par Fe_4^+ dans la structure localisée à 17,5 kJ/mol, l'acétylène fera face à une surface plutôt qu'à une liaison ce qui pourrait l'attirer à se déplacer sur celle-ci. Le nombre d'électrons non appariés de l'isomère de plus basse énergie est le même que celui du complexe $Fe_3(n-C_4H_4)^+$.

Dans les isomères de basse énergie du complexe $Fe_4(n-C_4H_4)(C_2H_2)^+$, la molécule 1,3-butadiène-1,4-diyl s'adsorbe toujours de manière à maximiser le nombre de coordinations avec les atomes de fer. Malgré le fait que nous ayons considéré des structures initiales dans lesquelles le 1,3-butadiène-1,4-diyl est coordonné à l'agrégat selon les structures IV-9 et IV-12 de la Figure 7-1, aucun isomère de basse énergie ne contient ce type de coordination. Ceci démontre la validité du choix que nous avons fait pour les structures initiales du complexe $Fe_3(n-C_4H_4)(C_2H_2)^+$, c'est-à-dire de rejeter les conformations III-9 et III-12. Le nombre d'électrons non appariés pour l'isomère de plus basse énergie du complexe $Fe_4(n-C_4H_4)(C_2H_2)^+$ est plus petit que celui pour

Tableau 9-1: Énergies de dissociation (en kJ/mol) de l'acétylène et de la molécule 1,3-butadiène-1,4-diyl dans les complexes Fe_n(n-C₄H₄)(C₂H₂)⁺ (n=1-4)

	D ₀	
	C ₂ H ₂	n-C ₄ H ₄
Fe(n-C ₄ H ₄)(C ₂ H ₂) ⁺	169,4	486,5
Fe ₂ (n-C ₄ H ₄)(C ₂ H ₂) ⁺	188,8	524,3
Fe ₃ (n-C ₄ H ₄)(C ₂ H ₂) ⁺	206,3	585,0
Fe ₄ (n-C ₄ H ₄)(C ₂ H ₂) ⁺	225,9	577,3

le complexe ne contenant pas d'acétylène. Cependant, nous devons mentionner que les structures initiales n'ont pas encore été optimisées pour un nombre d'électrons non appariés de 13.

Les énergies de dissociation de l'acétylène et de la molécule 1,3-butadiène-1,4-diyl sont présentées dans le Tableau 9-1. Nous avons utilisé l'énergie totale de l'état triplet du 1,3-butadiène-1,4-diyl pour ces calculs. On voit que l'énergie de dissociation de l'acétylène augmente avec l'accroissement de la taille de l'agrégat. Pour le 1,3-butadiène-1,4-diyl, l'énergie augmente jusqu'au trimère suivi d'une légère baisse pour le tétramère. Ce qui est le plus étonnant c'est que les énergies de dissociation des deux ligands dans les complexes Fe₃(n-C₄H₄)(C₂H₂)⁺ et Fe₄(n-C₄H₄)(C₂H₂)⁺ sont plus élevées que dans les complexes contenant un seul ligand (voir Tableaux 5-3 et 7-2). On dirait qu'il y a un effet coopératif qui opère dans ces deux complexes. On observe le même phénomène dans les complexes Fe₃(C₂H₂)₂⁺ et Fe₄(C₂H₂)₃⁺.

Dans ce chapitre, nous avons démontré que la méthodologie proposée au Chapitre 6, pour diminuer le nombre de structures initiales à considérer, aurait pu être appliquée aux molécules rencontrées dans le présent chapitre. Ceci est dû à la répulsion entre les ligands qui est moins importante que dans les complexes contenant trois acétylènes et parce que le 1,3-butadiène-1,4-diyl est lié plus fortement aux agrégats de fer que l'acétylène.

CHAPITRE 10

Adsorption d'une unité benzénique sur des agrégats de fer, Fe_n et Fe_n^+ ($n=1-4$)

L'avant dernière étape de la réaction concerne la formation du benzène sur les agrégats de fer, $\text{Fe}_n/\text{Fe}_n^+$ ($n=1-4$). En plus de l'adsorption du benzène sur ces agrégats, nous avons également étudié l'adsorption de la molécule 1,3,5-hexatriène-1,6-diyl afin de déterminer si cette forme isomérisée du benzène joue un rôle dans le mécanisme. Lors de cette étude, toutes les structures initiales présentées dans les Figure 10-1 et 10-2 ont été optimisées. De plus, nous avons considéré des structures dans lesquelles les agrégats de fer pénètrent entre les deux extrémités de la molécule 1,3,5-hexatriène-1,6-diyl afin de former davantage de coordinations entre les atomes de fer et de carbone. Lors de l'optimisation de la géométrie de ces structures, l'agrégat est toujours expulsé vers l'extérieur du ligand conduisant à des isomères déjà obtenus avec les structures initiales présentées dans les Figures 10-1 et 10-2, peu importe la charge, la taille et l'orientation de l'agrégat. Une structure dans laquelle le 1,3,5-hexatriène-1,6-diyl s'insère entre deux atomes de fer du tétramère de fer a aussi été étudiée (cette structure correspond à un isomère de basse énergie observé lors de l'étude de l'adsorption de la molécule 1,3-butadiène-1,4-diyl sur les agrégats Fe_4 et Fe_4^+). Lors de l'optimisation de la géométrie, le ligand sort toujours de cet endroit permettant ainsi à la liaison entre les deux atomes de fer de se reformer. Les isomères de basse énergie localisés à moins de 60 kJ/mol de la structure de plus basse énergie, correspondant à l'adsorption d'un des deux ligands sur un agrégat de taille donnée, sont présentés dans le Tableau 10-1 et les Figures 10-3, 10-4 et 10-5. Dans les structures initiales impliquant la molécule 1,3,5-hexatriène-1,6-diyl nous avons employé une structure planaire parce que nous ne savions pas, au moment où nous avons effectué les calculs présentés dans ce chapitre, que cette molécule n'est pas planaire dans la phase gazeuse (voir Tableau 3-6). L'emploi d'une molécule

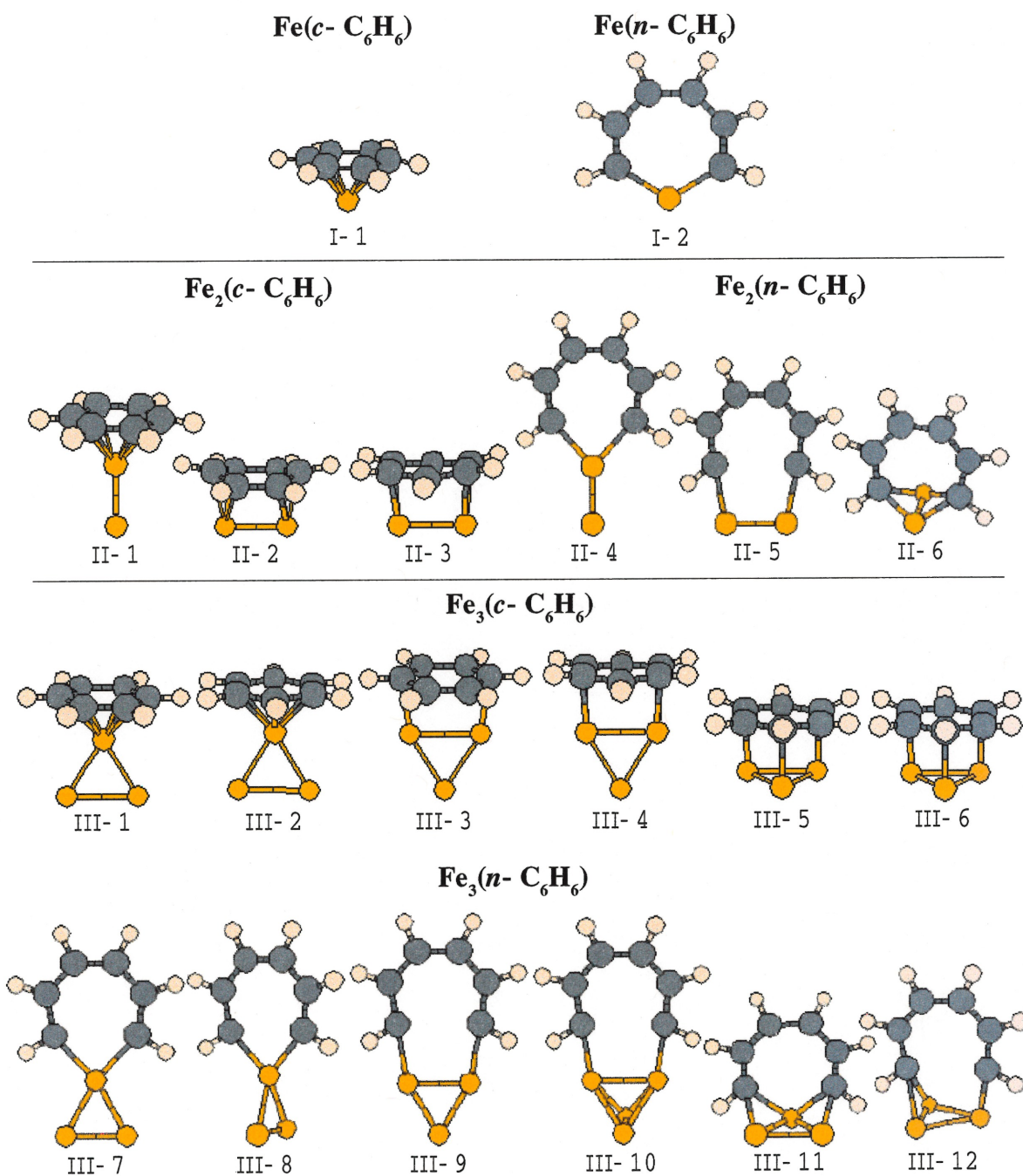


Figure 10-1: Structures initiales utilisées pour l'optimisation de la géométrie lors de l'étude de l'adsorption du benzène et de la molécule 1,3,5-hexatriène-1,6-diyl sur les agrégats de fer, Fe_n/Fe_n⁺ (n=1-3)

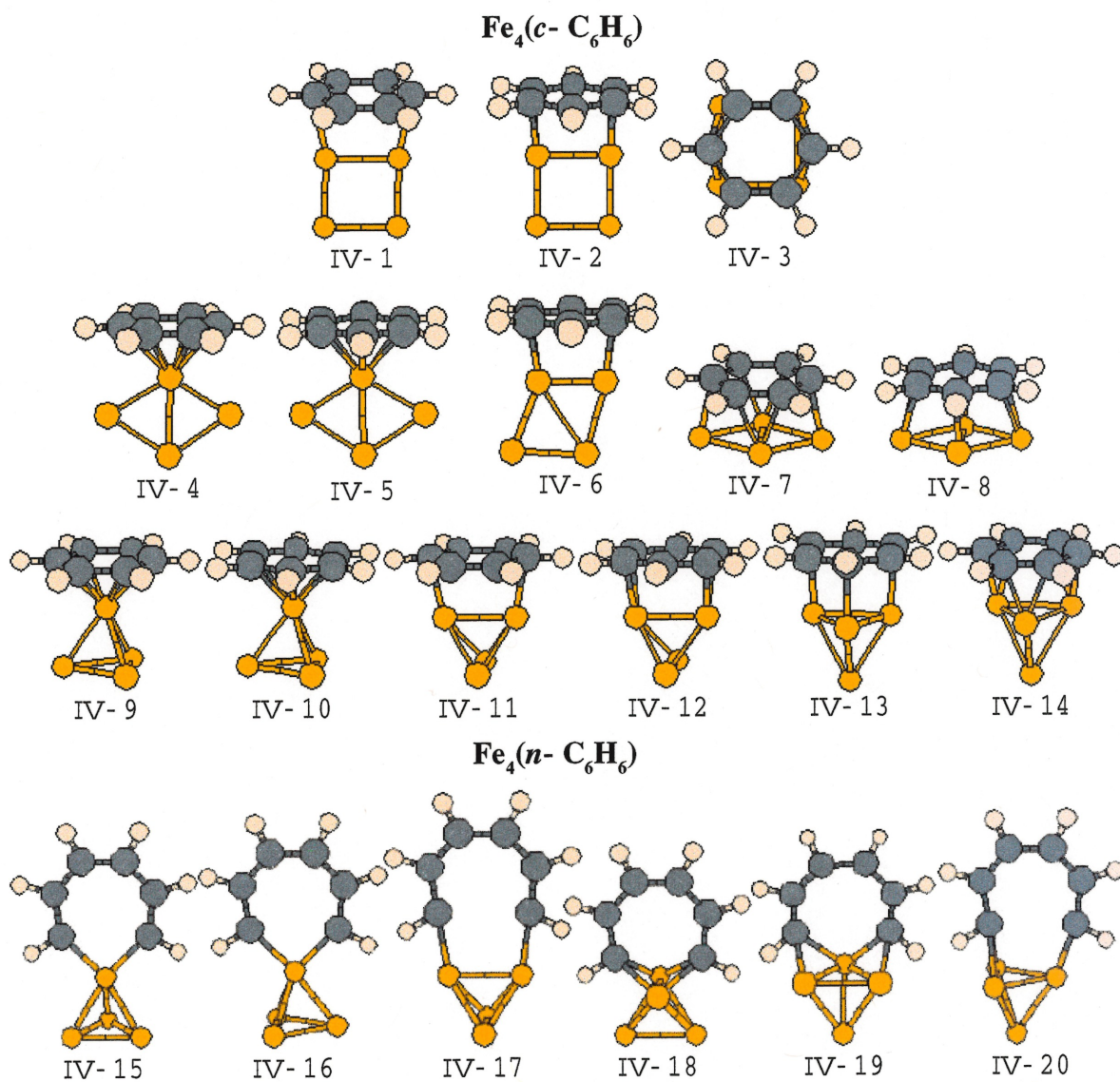


Figure 10-2: Structures initiales utilisées pour l'optimisation de la géométrie lors de l'étude de l'adsorption du benzène et de la molécule 1,3,5-hexatriène-1,6-diyl sur les agrégats de fer Fe₄ et Fe₄⁺

Tableau 10-1: Énergies relatives (en kJ/mol) des structures de basse énergie pour l'adsorption du benzène et de la molécule 1,3,5-hexatriène-1,6-diyl sur un atome et un cation de fer

	N_s	ΔE
$\text{Fe}(c\text{-C}_6\text{H}_6)$	2	0,0
$\text{Fe}(c\text{-C}_6\text{H}_6)$	0	99,6
$\text{Fe}(c\text{-C}_6\text{H}_6)$	4	99,6
$\text{Fe}(n\text{-C}_6\text{H}_6)$	2	146,8
$\text{Fe}(n\text{-C}_6\text{H}_6)$	0	186,3
$\text{Fe}(n\text{-C}_6\text{H}_6)$	4	202,8
$\text{Fe}(c\text{-C}_6\text{H}_6)^+$	1	0,0
$\text{Fe}(c\text{-C}_6\text{H}_6)^+$	3	15,8
$\text{Fe}(c\text{-C}_6\text{H}_6)^+$	5	89,5
$\text{Fe}(n\text{-C}_6\text{H}_6)^+$	3	203,2
$\text{Fe}(n\text{-C}_6\text{H}_6)^+$	1	227,8
$\text{Fe}(n\text{-C}_6\text{H}_6)^+$	5	298,4

1,3,5-hexatriène-1,6-diyl non planaire dans les structures initiales pourrait conduire à des structures plus basses en énergie dans certains cas, notamment pour l'adsorption sur un atome et un cation de fer ainsi que sur les molécules Fe_2 et Fe_2^+ . Il n'y aura pas de changement pour l'adsorption sur les agrégats Fe_3 , Fe_3^+ , Fe_4 et Fe_4^+ parce que le ligand n'est pas planaire dans les isomères de basse énergie de ces agrégats. Les conclusions que nous tirons dans ce chapitre ne sont pas affectées par cette source d'erreur possible.

Premièrement, on remarque que les complexes formés entre le benzène et les agrégats de fer, $\text{Fe}_n/\text{Fe}_n^+$ ($n=1-4$), sont toujours plus stables que ceux formés par l'adsorption de la molécule 1,3,5-hexatriène-1,6-diyl sur ces agrégats. L'énergie d'isomérisation du benzène sur les agrégats de fer est d'au moins 90 kJ/mol. Ces valeurs

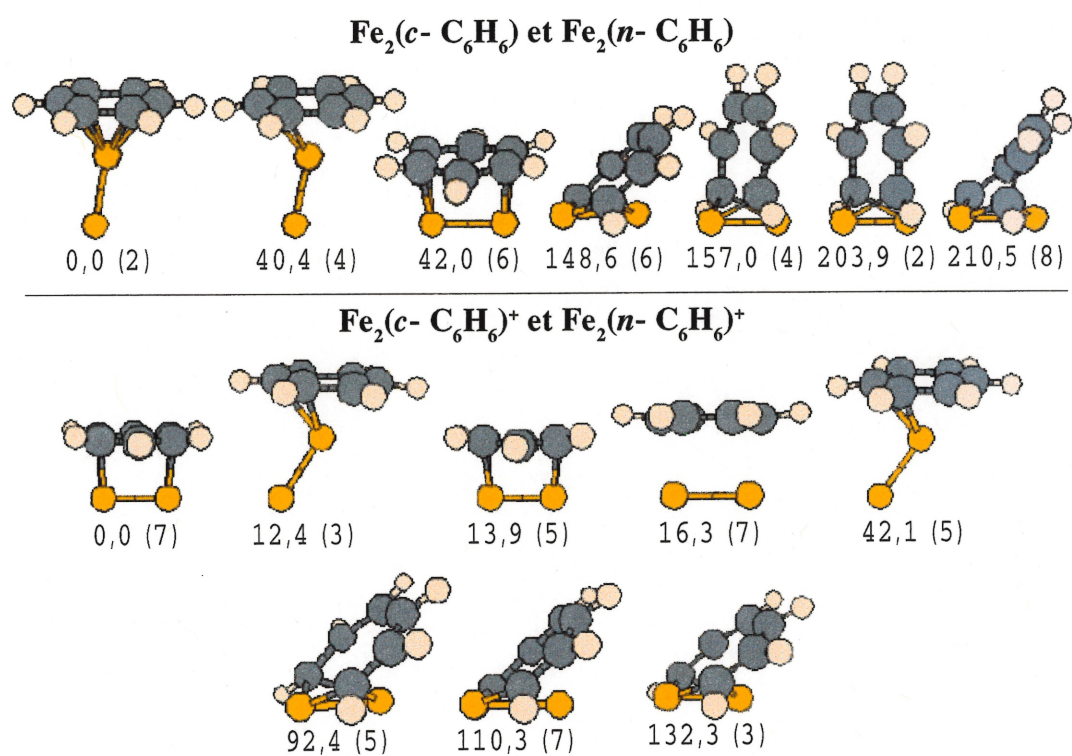


Figure 10-3: Isomères de basse énergie correspondant à l'adsorption d'une unité benzénique sur les molécules Fe_2 et Fe_2^+

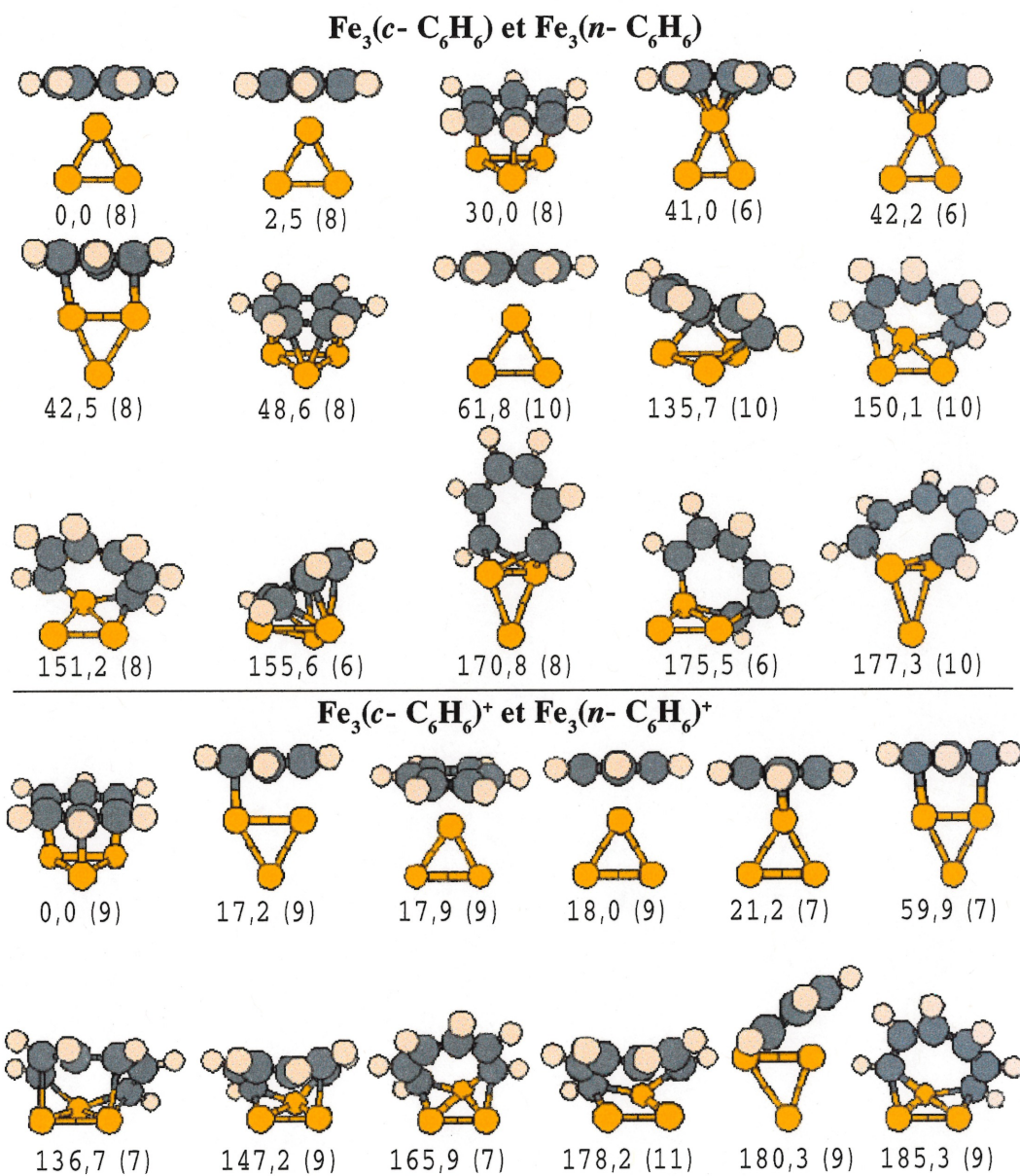


Figure 10-4: Isomères de basse énergie correspondant à l'adsorption d'une unité benzénique sur les molécules Fe_3 et Fe_3^+

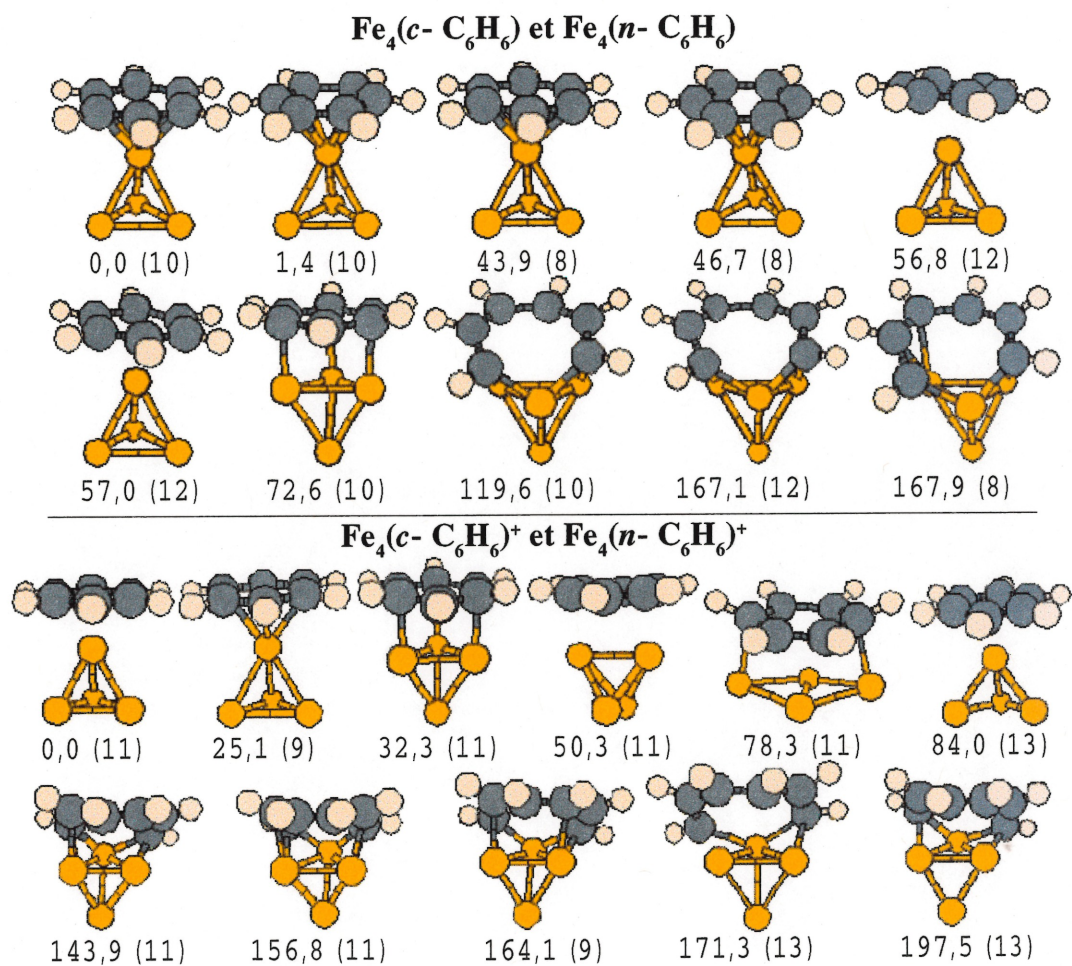


Figure 10-5: Isomères de basse énergie correspondant à l'adsorption d'une unité benzénique sur les molécules Fe_4 et Fe_4^+

sont beaucoup plus petites que celle calculée dans la phase gazeuse (669 kJ/mol avec les fonctionnelles PP86). On constate que le benzène préfère se coordonner à un seul atome de l'agrégat et ce, peu importe la taille et la charge de ce dernier. En effet, ce type de coordination est retrouvé soit dans l'isomère de plus basse énergie, soit dans un isomère de très basse énergie de tous les complexes $\text{Fe}_n(c\text{-C}_6\text{H}_6)/\text{Fe}_n(c\text{-C}_6\text{H}_6)^+$ ($n=1-4$). Cette préférence est due à la grande stabilité et à la rigidité de la molécule de benzène ainsi qu'aux grandes déformations géométriques que doivent subir cette molécule et les agrégats afin de bien interagir entre eux. Il est très difficile de confirmer si les structures, dans lesquelles la molécule de benzène est liée à un seul atome de fer de l'agrégat, correspondent à des minima ou à des états de transition parce que le mode décrivant la rotation du cycle autour de cet atome implique une fréquence très petite. Par exemple, la fréquence associée à ce mode dans les six premières structures de la Figure 10-5, correspondant à l'adsorption du benzène sur un tétramère de fer, est respectivement; $-8,6 \text{ cm}^{-1}$, $-17,7 \text{ cm}^{-1}$, $-15,6 \text{ cm}^{-1}$, $-13,6 \text{ cm}^{-1}$, $16,3 \text{ cm}^{-1}$ et $-13,6 \text{ cm}^{-1}$. Le signe de ces petites fréquences ne peut pas être attribué définitivement parce que les deuxièmes dérivées de l'énergie par rapport aux positions nucléaires, qui entrent dans le calcul des constantes de force, sont calculées par différences finies du gradient. La molécule de benzène tourne probablement librement autour de l'atome auquel elle est liée à température ambiante. Quant à la molécule 1,3,5-hexatriène-1,6-diyl, elle préfère s'adsorber de manière à maximiser le nombre de coordinations avec les atomes de fer. Finalement, on constate qu'il y a moins d'isomères localisés dans les premiers 30 kJ/mol pour les complexes $\text{Fe}_n(c\text{-C}_6\text{H}_6)$ que pour $\text{Fe}_n(c\text{-C}_6\text{H}_6)^+$ ($n=1-4$) et que les structures sont plus variées lorsque le complexe est chargé positivement. Cette observation peut être expliquée par le fait que les agrégats positifs sont déficients électroniquement et que la molécule de benzène est riche en électrons π .

L'isomère de plus basse énergie résultant de l'adsorption du benzène sur un atome de fer possède deux électrons non appariés en accord avec d'autres études [269, 270]. La géométrie à l'équilibre de cet état possède la symétrie C_{6v} ($d(\text{FeC}) = 2,079 \text{ \AA}$, $d(\text{CC}) = 1,436 \text{ \AA}$) et est pratiquement identique à celle obtenue par Chaquin *et al.* avec les fonctionnelles B3LYP ($d(\text{FeC}) = 2,081 \text{ \AA}$, $d(\text{CC}) = 1,434 \text{ \AA}$) [270]. Les fréquences vibrationnelles calculées pour cette molécule sont en accord avec celles obtenues expérimentalement lors de la déposition d'atomes de fer avec des molécules de benzène

[271, 272]. Selon nos calculs, l'isomère de plus basse énergie pour le complexe $\text{Fe}(c\text{-C}_6\text{H}_6)^+$ possède une structure de symétrie C_{2v} , résultant d'une relaxation selon le théorème de Jahn-Teller, avec un seul électron non apparié. Toutes les autres études théoriques proposent une structure de symétrie C_{6v} possédant trois électrons non appariés [19, 269, 273, 274]. Notre structure de plus basse énergie possédant trois électrons non appariés se trouve à 15,8 kJ/mol de notre référence. Afin de trouver la source de cette différence, nous avons utilisé la méthode B, qui a été appliquée avec succès aux agrégats de fer, pour étudier le complexe $\text{Fe}(c\text{-C}_6\text{H}_6)^+$.

Lors de cette étude, nous avons observé une limitation de la méthode B qui ne semblait pas être présente, à première vue, pour les agrégats de fer. Dans le complexe $\text{Fe}(c\text{-C}_6\text{H}_6)^+$ il y a deux types de carbone équivalents en considérant la possibilité que le complexe relaxe selon le théorème de Jahn-Teller pour former une structure de symétrie C_{2v} . Le premier type correspond aux deux atomes équivalents dans la conformation bateau du cyclohexane alors que le deuxième correspond aux quatre autres atomes équivalents de cette conformation. Nous avons réalisé qu'il est impossible que les atomes de carbone du premier type sortent du plan moléculaire (défini par le squelette de carbone) lorsque la molécule de benzène est plane dans la structure initiale, à cause de la manière que la symétrie moléculaire est employée dans le calcul des forces lors de l'optimisation de la géométrie dans le programme de Mon-KS. Il est alors impossible d'observer une relaxation selon le théorème de Jahn-Teller. Pour observer ce genre de déformation, il faut absolument utiliser une structure initiale dans laquelle le benzène possède la conformation bateau du cyclohexane (un déplacement de 0,05 Å des deux atomes de carbone équivalents hors du plan de la molécule de benzène suffit amplement). Il serait important de vérifier si cette limitation est présente dans les autres programmes de calculs numériques. Avec la méthode A, nous sommes en mesure d'observer cette déformation, même si la molécule de benzène est plane dans la géométrie initiale, parce que nous utilisons une grille angulaire dans laquelle les couches de points radiaux sont déplacées aléatoirement les unes par rapport aux autres. Ceci introduit un faible bruit numérique dans le calcul des forces perpendiculaires au plan de la molécule de benzène permettant à celui-ci de se déformer.

Dans le Tableau 10-2, nous comparons les résultats obtenus avec les méthodes A et

Tableau 10-2: Énergies relatives (en kJ/mol) et structures optimisées (distances en Å et angles en degrés) pour le complexe $\text{Fe}(c\text{-C}_6\text{H}_6)^+$ (^améthodes définies au Chapitre 4, ^bdistance entre un atome de carbone du premier type et un du deuxième, ^cdistance entre deux atomes de carbone du deuxième type, ^ddistance entre l'atome de fer et le centre de masse des quatre atomes de carbone du deuxième type, ^evaleurs tirées de la Ref. [19])

Méthode ^a	État	ΔE	θ	$d(\text{C}_1\text{-C}_2)^b$	$d(\text{C}_2\text{-C}_2)^c$	$d(\text{FeX})^d$	
						PP86	B3LYP ^e
B	⁴ A ₁	0,0	0,0	1,428	1,409	1,739	1,767
A et B	² B ₂	18,6	2,1	1,423	1,443	1,567	
B	² B ₁	19,0	0,0	1,437	1,416	1,507	
A et B	⁴ A ₂	33,0	0,0	1,430	1,430	1,610	
B	² A ₁	71,6	8,2	1,415	1,467	1,759	
A et B	⁶ A ₂	107,2	0,0	1,411	1,419	2,081	
B	⁶ A ₁	107,7	0,0	1,407	1,417	2,082	2,207

B pour le complexe $\text{Fe}(c\text{-C}_6\text{H}_6)^+$ avec ceux disponibles dans la littérature. La méthode B nous a encore permis de localiser des états électroniques qui n'avaient pas encore été observés (cependant, nous devons rappeler qu'aucune analyse vibrationnelle a été réalisée pour les états obtenus seulement avec la méthode B). L'état fondamental obtenu avec la méthode B, $^4\text{A}_1$, correspond à celui proposé dans d'autres études [19, 274]. Nous ne sommes pas en mesure de le localiser avec la méthode A parce que les fonctionnelles PP86 favorisent l'occupation des orbitales moléculaires correspondant à l'état $^4\text{A}_2$. Les distances entre le cation de fer et le centre de masse des quatre atomes de carbone équivalents sont plus courtes avec les fonctionnelles PP86 qu'avec les fonctionnelles B3LYP. Nous avons observé la même chose pour le complexe $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)^+$ (voir Tableau 5-4). Nous croyons que cette différence est due à la base plutôt qu'aux fonctionnelles. En effet, nous venons de voir que l'accord était excellent entre ces fonctionnelles pour le complexe $\text{Fe}(c\text{-C}_6\text{H}_6)$ lorsque les bases sont similaires et optimisées pour la TFD (les bases orbitales employées par Chaquin *et al.* sont les mêmes que les nôtres pour l'atome de fer et les atomes d'hydrogène, alors que pour les atomes de carbone ils se sont servis de la base que nous avons utilisée initialement, (721/51/1*), et que nous avons substituée afin de diminuer le BSSE sur les atomes de carbone). Les bases orbitales optimisées pour les calculs *ab initio* et de la TFD diffèrent dans la région de valence. Or, le mécanisme de donation-rétrodonation qui est responsable de la liaison entre les deux fragments agit dans cette région.

Les structures de basse énergie dans lesquelles la molécule de benzène est liée à un seul atome de fer dans les complexes $\text{Fe}_2(c\text{-C}_6\text{H}_6)$ et $\text{Fe}_2(c\text{-C}_6\text{H}_6)^+$ (géométrie initiale II-1 de la Figure 10-1) ne possèdent pas de symétrie (voir Figure 10-3). Si on exclut la possibilité que les déformations sont reliées aux grilles moléculaires que nous employons, ceci suggère que la structure d'énergie minimale n'est pas nécessairement localisée dans les études qui imposent la symétrie C_{2v} à ce type de coordination entre la molécule de benzène et un agrégat de conformation linéaire [275]. Nous ne pouvons pas affirmer hors de tout doute que l'état fondamental du complexe $\text{Fe}_2(c\text{-C}_6\text{H}_6)$ possède deux électrons non appariés, même si le deuxième isomère se trouve à 40,4 kJ/mol, parce que nous ne sommes pas capables d'optimiser la structure initiale II-1 avec aucun électron non apparié. La situation est plus compliquée pour le complexe $\text{Fe}_2(c\text{-C}_6\text{H}_6)^+$, car il y a quatre états électroniques différents dans les premiers 16 kJ/mol. Ces états impliquent

Tableau 10-3: Énergies de dissociation (en kJ/mol) et potentiels d'ionisation (en kJ/mol) pour l'adsorption du benzène et de la molécule 1,3,5-hexatriène-1,6-diyl sur un agrégat de fer, $\text{Fe}_n/\text{Fe}_n^+$ ($n=1-4$) (^anombre d'électrons non appariés sur le complexe $\text{Fe}_n(c\text{-C}_6\text{H}_6)^{q+}$, ^bnombre d'électrons non appariés sur le complexe $\text{Fe}_n(n\text{-C}_6\text{H}_6)^{q+}$)

q	n	N_s^a	N_s^b	D ₀		PI	
				$\text{Fe}_n(c\text{-C}_6\text{H}_6)^{q+}$	$\text{Fe}_n(n\text{-C}_6\text{H}_6)^{q+}$	$\text{Fe}_n(c\text{-C}_6\text{H}_6)$	$\text{Fe}_n(n\text{-C}_6\text{H}_6)$
0	1	2	2	106,2	644,1	642,9	699,3
0	2	2	6	114,2	633,7	643,4	587,3
0	3	8	10	137,9	692,0	566,5	583,7
0	4	10	10	174,5	722,6	562,3	586,3
1	1	1	3	262,7	760,4		
1	2	7	5	155,8	730,6		
1	3	9	7	180,4	705,9		
1	4	11	11	210,4	727,3		

des structures et des nombres d'électrons non appariés différents.

Les énergies de dissociation et les potentiels d'ionisation calculés pour les complexes $\text{Fe}_n(c\text{-C}_6\text{H}_6)/\text{Fe}_n(c\text{-C}_6\text{H}_6)^+$ et $\text{Fe}_n(n\text{-C}_6\text{H}_6)/\text{Fe}_n(n\text{-C}_6\text{H}_6)^+$ ($n=1-4$) sont présentés dans le Tableau 10-3. On remarque que les ligands sont liés plus fortement aux agrégats chargés positivement que les neutres. Les énergies de dissociation impliquant la molécule 1,3,5-hexatriène-1,6-diyl sont plus grandes que celles de la molécule de benzène. Expérimentalement, Meyer, Khan et Armentrout [276] ont indiqué que les énergies de dissociation du complexe $\text{Fe}(c\text{-C}_6\text{H}_6)^+$ obtenues lors d'expérience de photodissociation, 230 ± 21 kJ/mol [277] et 260 kJ/mol [278], doivent être vues comme des bornes supérieures. Lors d'une expérience de la DIC du complexe $\text{Fe}(c\text{-C}_6\text{H}_6)^+$, ils ont obtenu 208 ± 10 kJ/mol, ce qui est en excellent accord avec la valeur déterminée par Schröder et Schwarz, 203 ± 8 kJ/mol [264]. La valeur correspondante pour le complexe neutre, > 68 kJ/mol [269], peut être obtenue à partir de l'énergie de dissociation du complexe $\text{Fe}(c\text{-C}_6\text{H}_6)^+$ et le potentiel d'ionisation de la molécule $\text{Fe}(c\text{-C}_6\text{H}_6)$ (> 619

kJ/mol [279]). On constate que les énergies de dissociation calculées avec les fonctionnelles PP86 sont trop élevées, mais les erreurs observées sont plus petites que dans le cas du complexe $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)^+$. Ces erreurs sont typiques pour ce genre de complexe avec les fonctionnelles de type AGG. Comme c'était le cas pour le complexe $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)^+$, les fonctionnelles B3LYP donnent un meilleur accord avec l'expérience pour la molécule $\text{Fe}(c\text{-C}_6\text{H}_6)^+$ (206 kJ/mol) [19]. L'énergie de dissociation calculée pour le complexe $\text{Fe}_4(c\text{-C}_6\text{H}_6)^+$ est plus petite que celle mesurée (338 ± 48 kJ/mol) [28], ce qui nous paraît étrange. En effet, comme on peut le constater dans la littérature et dans la présente thèse, les fonctionnelles PP86 surestiment les énergies de liaison dans les complexes qui contiennent le même genre d'interaction. De plus, l'expérience a été réalisée à température ambiante ce qui implique que des niveaux vibrationnelles excités sont occupés contribuant à diminuer l'énergie de liaison. Le potentiel d'ionisation calculé pour la molécule $\text{Fe}(c\text{-C}_6\text{H}_6)$ est en accord avec la borne inférieure expérimentale [279].

Dans ce chapitre, nous avons démontré encore une fois que la méthode A est valable pour étudier les complexes présents dans le mécanisme réactionnel lorsque les fonctionnelles ne favorisent pas une occupation des orbitales moléculaires correspondant à un état excité. Une partie de ce succès est due à l'emploi d'une grille angulaire aléatoire. Nous avons attribué les différences géométriques observées entre les fonctionnelles PP86 et B3LYP à la base orbitale employée dans les calculs. Avec une base optimisée pour la TFD, les géométries du complexe $\text{Fe}(c\text{-C}_6\text{H}_6)$ déterminées avec ces deux fonctionnelles sont pratiquement identiques.

CHAPITRE 11

Formation du benzène à partir de l'acétylène sur un agrégat de fer, Fe_n^+ ($n=1-4$)

Dans les chapitres précédents, nous avons présenté les structures des isomères de basse énergie correspondant à chacune des étapes de la réaction. Nous allons maintenant mettre en commun les données recueillies pour ces étapes afin de faire ressortir les points importants. Comme nous le verrons, il y a encore beaucoup de calculs à effectuer avant de proposer un mécanisme définitif et pleinement détaillé.

Les profils de la réaction de la formation du benzène à partir de l'acétylène sur les agrégats de fer, Fe_n^+ ($n=1-4$), ainsi que sur un atome de fer sont présentés dans les Figures 11-1, 11-2, 11-3, 11-4 et 11-5 respectivement. Il n'y a pas d'état de transition sur ces figures. Chaque trait représente l'énergie de la structure de plus basse énergie pour un complexe et un nombre d'électrons non appariés donné par rapport à l'énergie de l'agrégat de fer correspondant et de trois molécules d'acétylène. Nous nous sommes limités à ces structures pour des raisons de clarté. En effet, il est impossible de mettre toutes les structures localisées dans les premiers 60 kJ/mol pour chaque étape de la réaction parce que cela conduirait à des continuums à cause de l'échelle employé sur ces figures. Nous avons pris soin d'utiliser la même échelle pour ces cinq figures afin qu'on puisse les superposer et ainsi voir aisément les différences. Les lignes de couleurs ne correspondent pas aux chemins réactionnels que nous proposons, mais sont plutôt une aide visuelle pour voir ce qui se passe lorsqu'on se déplace d'une étape à l'autre pour un nombre d'électrons non appariés donné. La couleur bleue correspond toujours à la multiplicité de l'état fondamental de l'agrégat nu. Les énergies représentées dans toutes les figures de ce chapitre ont été corrigées pour l'ÉPZ, mais il faudrait également les corriger pour le BSSE afin de pouvoir retirer des informations quantitatives de ces figures. Cette dernière correction a été calculée pour quelques étapes de la

réaction. Cette erreur est assez importante et augmente avec le nombre de ligand. Par exemple, une erreur de 81 kJ/mol a été calculée pour la dissociation des trois acétylènes du complexe $\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{H}_2)_3^+$. Il s'agit de la plus grosse erreur observée.

Les états de transition ont d'abord été obtenus avec les fonctionnelles BP86 et le logiciel GAUSSIAN94 [200]. Certains de ces états ont été optimisés à nouveau avec plusieurs fonctionnelles et en employant le programme deMon-KS [41, 42, 43] alors que dans les autres cas, les énergies d'activation ont été obtenues à partir d'un calcul SCF avec le logiciel deMon-KS en utilisant les géométries déterminées avec les fonctionnelles BP86. Comme nous l'avons déjà mentionné, une erreur d'environ 10 kJ/mol peut être associée à cette procédure ce qui est négligeable par rapport aux autres sources d'erreur. Seul les résultats obtenus avec les fonctionnelles PP86 sont présentés dans les Figures de ce chapitre.

Expérimentalement, l'adsorption d'une molécule sur un atome métallique chargé positivement est souvent représentée par une surface d'énergie potentielle d'une molécule diatomique [280]. Ce mécanisme n'implique pas d'énergie d'activation lors de l'association des deux fragments. Lors de la rencontre de l'atome et du ligand il y a formation d'un complexe correspondant à un état excité ($[\text{M}^+ \text{---} \text{L}]^*$) qui est ensuite refroidi par des collisions avec des atomes de gaz rare. En moyenne, le complexe fait 1000 collisions avec les atomes de gaz rare pour chaque collision avec un ligand. Dans les mêmes conditions expérimentales, on peut supposer que ce mécanisme s'applique également à l'adsorption de molécules sur un agrégat de fer chargé positivement. Dans la discussion qui suit, nous faisons l'hypothèse que ce mécanisme décrit aussi l'adsorption successive d'unités acétyléniques ainsi que l'adsorption sur des agrégats neutres. Ceci nous permet de croire qu'il n'y a aucune énergie d'activation liée à chacune des étapes qui correspondent à l'adsorption d'une molécule d'acétylène. Par conséquent, seuls les états de transition impliquant l'isomérisation de deux ou de trois acétylènes doivent être considérés.

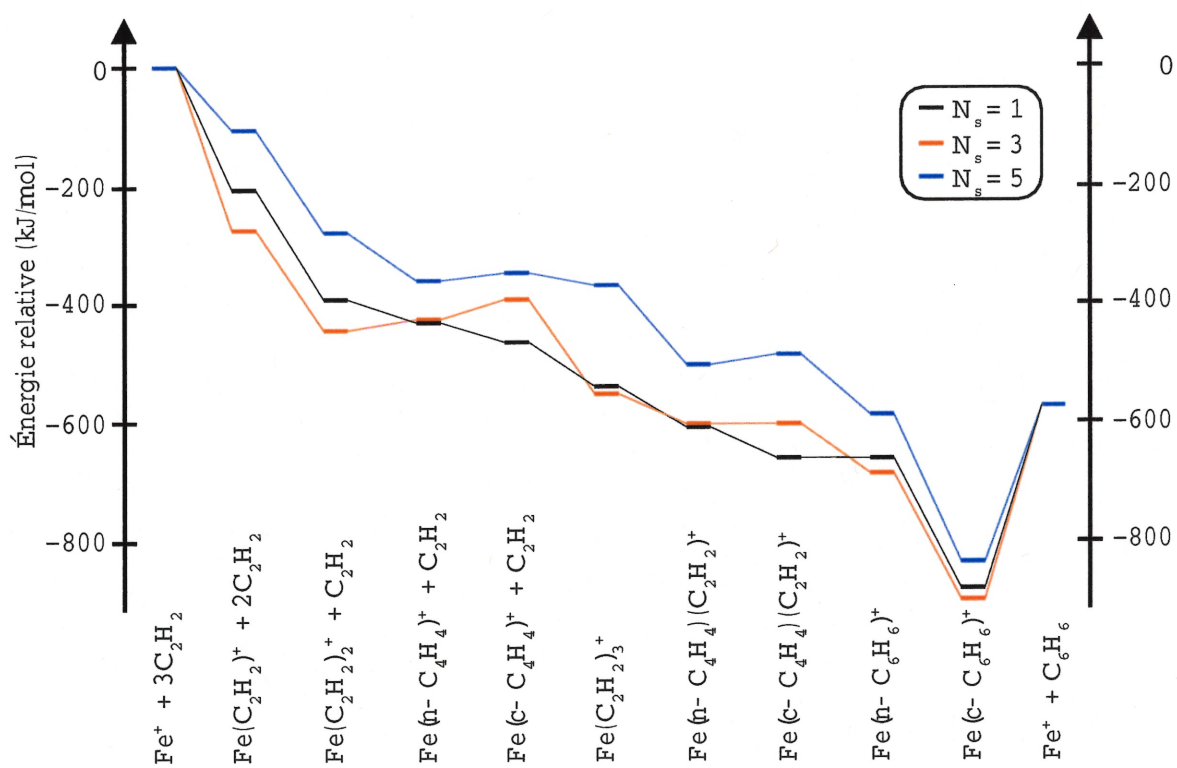


Figure 11-1: Profil de la réaction de la formation du benzène à partir de l'acétylène sur un cation de fer, Fe^+

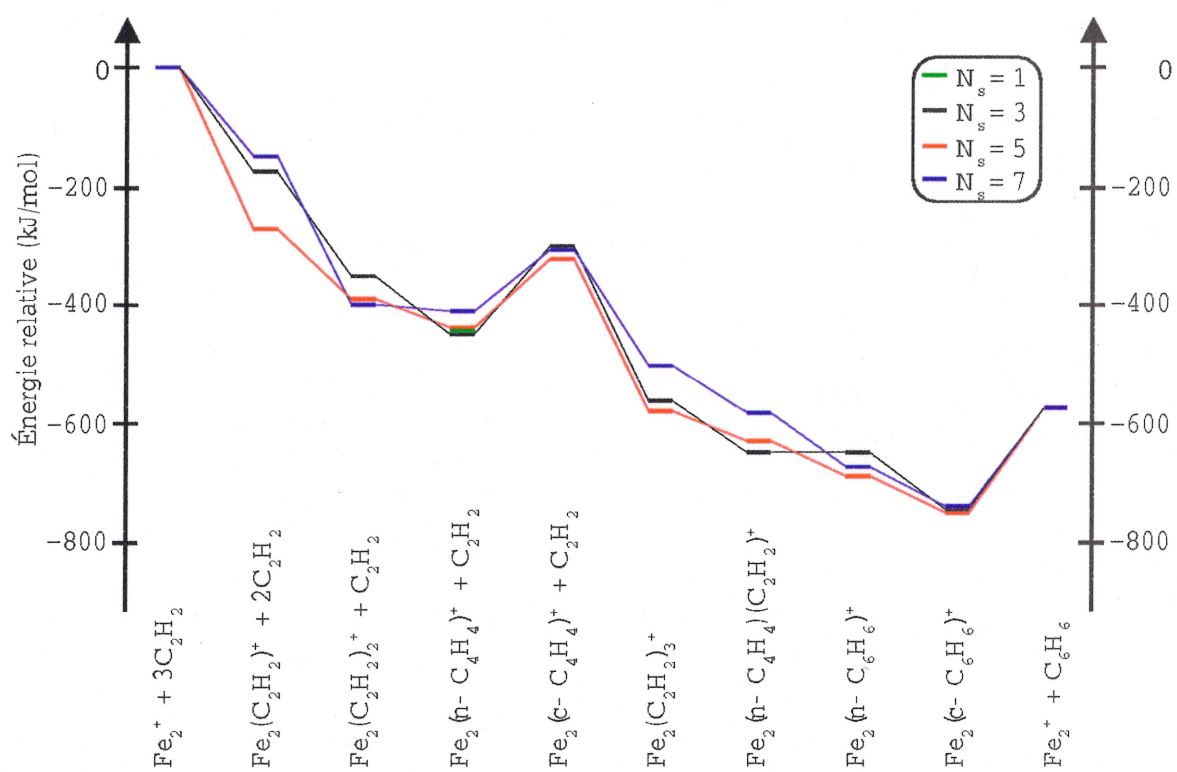


Figure 11-2: Profil de la réaction de la formation du benzène à partir de l'acétylène sur la molécule Fe_2^+

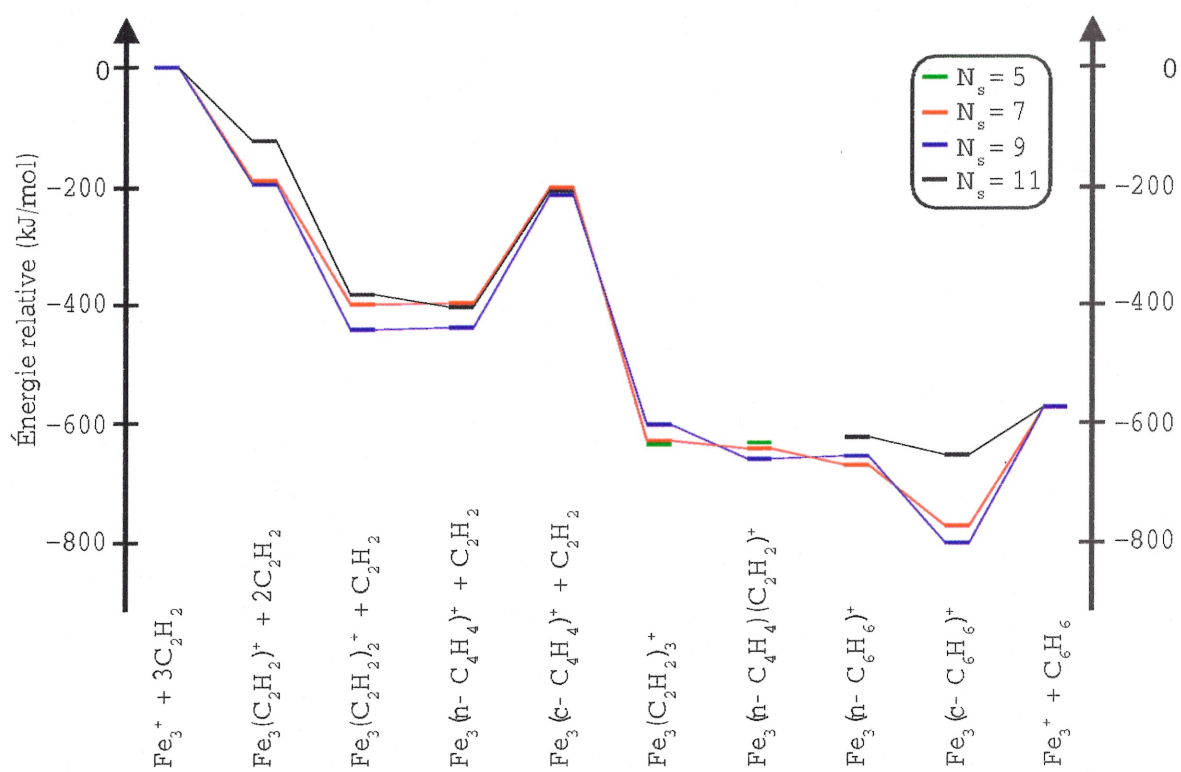


Figure 11-3: Profil de la réaction de la formation du benzène à partir de l'acétylène sur la molécule Fe_3^+

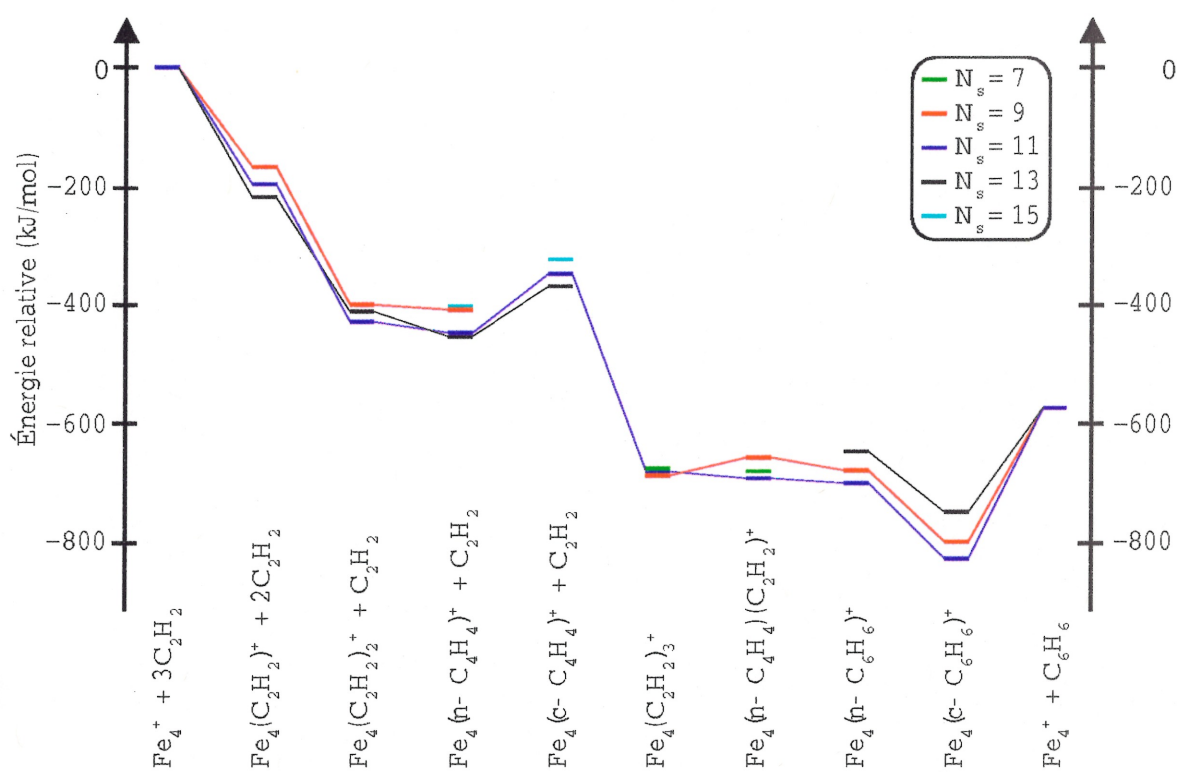


Figure 11-4: Profil de la réaction de la formation du benzène à partir de l'acétylène sur la molécule Fe_4^+

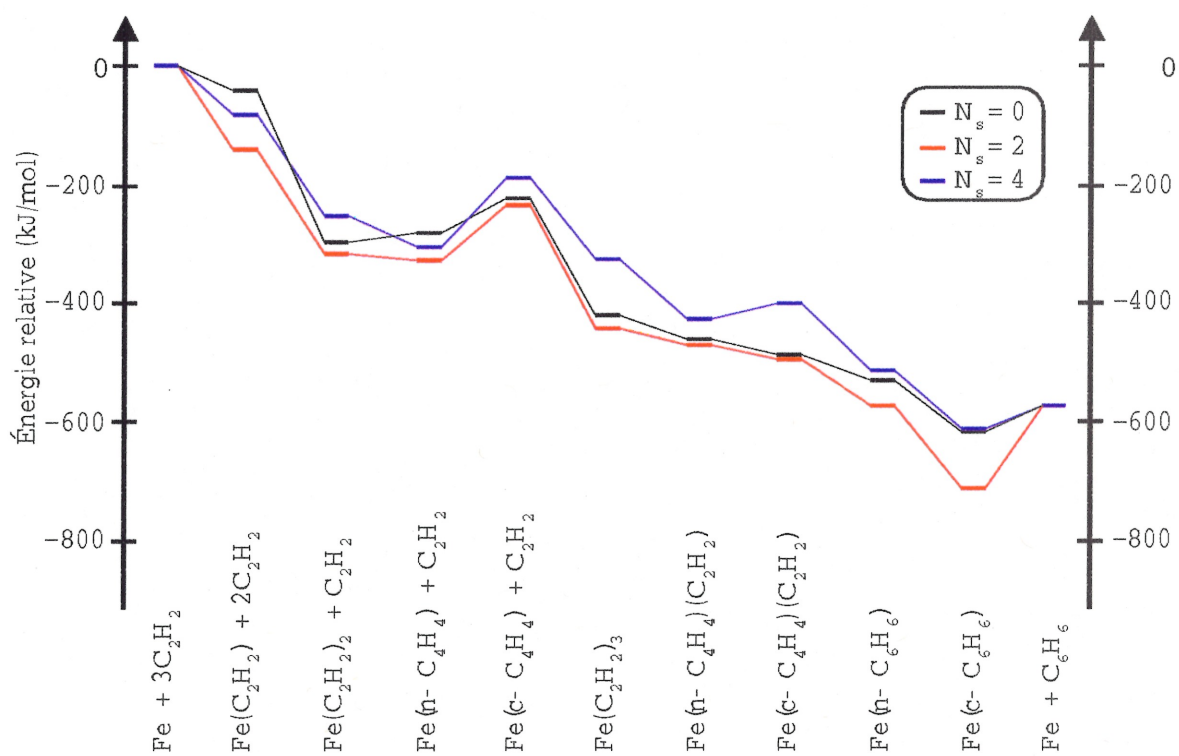


Figure 11-5: Profil de la réaction de la formation du benzène à partir de l'acétylène sur un atome de fer, Fe

11.1 Formation du benzène sur un cation de fer, Fe^+

En utilisant les arguments présentés précédemment, le profil de la réaction de la formation du benzène à partir de l'acétylène sur un cation de fer, Fe^+ , présenté à la Figure 11-1, peut être divisé en deux parties. La première concerne la cyclodimérisation des deux acétylènes dans le complexe $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)_2^+$ pour former un métallacycle ou un complexe contenant une molécule de cyclobutadiène. La seconde partie concerne la cyclotrimérisation de l'acétylène dans le complexe $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)_3^+$. Ces deux parties sont représentées dans les Figures 11-6 et 11-7 respectivement.

Le gain d'énergie provenant de l'addition du second acétylène est plus grand que les énergies d'activation présentées dans la Figure 11-6. Donc, le complexe $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)_2^+$ possède assez d'énergie interne pour passer les barrières à moins que la désactivation par des collisions avec des atomes de gaz rare soit plus rapide. Jusqu'à présent, nous n'avons pas trouvé d'état de transition joignant directement les complexes $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)_2^+$ et $\text{Fe}(c\text{-C}_4\text{H}_4)^+$. Seul un point de selle d'ordre deux a été localisé pour des nombres d'électrons non appariés de un, trois et cinq. Nous n'excluons pas la possibilité qu'un tel état existe, mais nous avons abandonné sa recherche parce qu'il ne changera pas notre explication pour cette étape de la réaction. Le complexe de plus basse énergie résultant de l'adsorption de l'acétylène possède trois électrons non appariés. Par conséquent, le complexe résultant de l'adsorption de la deuxième unité acétylénique possédera également trois électrons non appariés ce qui nous amène à la courbe rouge de la Figure 11-6. Si le principe de la conservation du spin est respecté [45], le complexe se promènera sur cette courbe jusqu'à l'addition de la troisième unité acétylénique. On constate que l'énergie augmente lorsqu'il y a formation de liaisons C-C entre les atomes de carbone des deux molécules d'acétylène. Ceci peut être la raison qui explique que la formation des complexes $\text{Fe}(n\text{-C}_4\text{H}_4)^+$ et $\text{Fe}(c\text{-C}_4\text{H}_4)^+$ n'est pas importante lors de la réaction [30]. L'échec de l'observation de ces structures n'est pas dû à une vitesse de réaction plus rapide pour l'addition d'une troisième molécule d'acétylène. En effet, lors de la caractérisation de cette étape de la réaction, les complexes qui n'ont pas la stoechiométrie $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)_2]^+$ sont déviés. Il est possible d'observer la formation de cycle dans le complexe $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)_2^+$ si le couplage spin-orbite est important, parce que dans

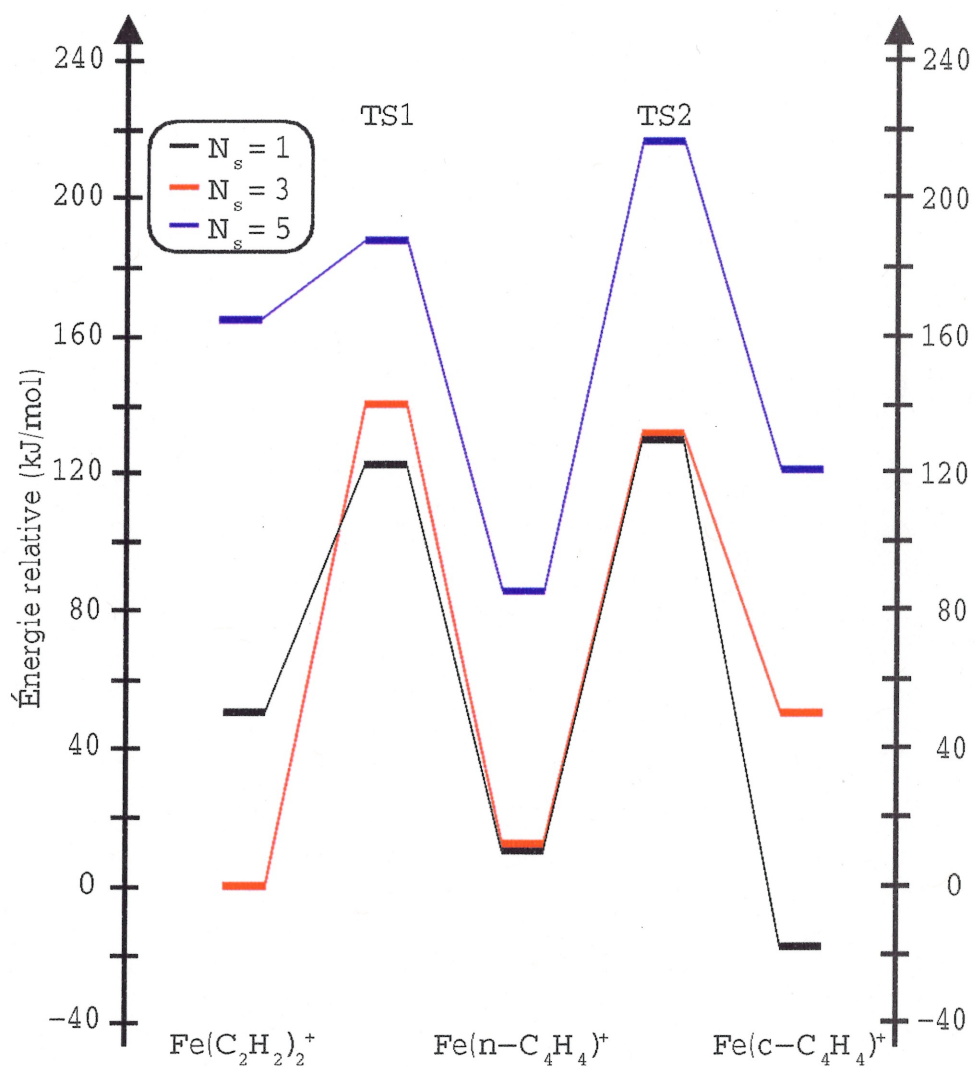


Figure 11-6: Énergies relatives (en kJ/mol) pour la cyclodimérisation des deux acétylènes dans le complexe $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)_2^+$

ce cas le principe de conservation du spin ne s'applique pas, ou si la deuxième molécule d'acétylène interagit avec un état excité du complexe $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)_2^+$ afin de se retrouver sur la courbe bleue ($N_s=5$) ou noire ($N_s=1$). Les résultats expérimentaux suggèrent que ces situations ne sont pas rencontrées.

Avant de passer à la deuxième partie de la réaction, nous présentons quelques résultats afin de vérifier nos marges d'erreur sur les quantités calculées et de voir l'impact qu'elles pourraient avoir sur nos résultats. Dans le Tableau 11-1, nous comparons les énergies relatives calculées avec plusieurs fonctionnelles pour la partie de la réaction que nous venons de discuter. Nous avons ajouté les énergies relatives des complexes $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)(\text{CCH}_2)^+$ et $\text{Fe}(\text{CCH}_2)_2^+$ résultant de l'isomérisation d'un ou des deux acétylènes dans le complexe $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)_2^+$. On voit que ces isomères se retrouvent à plus haute énergie et qu'ils n'interfèrent pas dans le mécanisme. On constate que la correction de l'énergie du point zéro favorise le complexe $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)_2^+$ comparativement aux complexes $\text{Fe}(n\text{-C}_4\text{H}_4)^+$ et $\text{Fe}(c\text{-C}_4\text{H}_4)^+$. D'ailleurs, cette correction est essentielle pour obtenir le bon ordre énergétique des isomères $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)_2^+$ et $\text{Fe}(n\text{-C}_4\text{H}_4)^+$ possédant trois électrons non appariés avec les fonctionnelles PLAP3 et BLAP3. La différence entre la plus petite et la plus grande valeur de l'énergie relative pour un état électronique donné est plus petite que 43 kJ/mol pour les minima et inférieure à 48 kJ/mol pour un état de transition. Ces valeurs sont dans l'ordre de grandeur de l'erreur attribuée aux fonctionnelles de type AGG. L'ordre énergétique des états est légèrement différent. La bonne description énergétique de cette étape de la réaction requiert probablement un traitement incluant plusieurs configurations qui est formellement inclus dans la fonctionnelle exacte, mais qui est absent dans les fonctionnelles approximatives.

Dans les Tableaux 11-1 et 11-2, nous comparons les géométries à l'équilibre calculées avec plusieurs fonctionnelles pour les complexes $\text{Fe}(n\text{-C}_4\text{H}_4)^+$ et $\text{Fe}(c\text{-C}_4\text{H}_4)^+$ possédant un électron non apparié ainsi que l'état de transition joignant ces deux molécules. Des différences d'environ 0,01 Å pour les distances et de moins de un degré pour les angles sont observées pour les minima. Des différences similaires sont rencontrées pour l'état de transition à l'exception des degrés de liberté qui sont directement impliqués dans la transformation. Entre autre, une différence de 0,03 Å est observée pour la séparation des atomes C_1 et C_4 correspondant aux deux atomes entre lesquels la

Tableau 11-1: Énergies relatives (en kJ/mol) pour la cyclodimérisation de deux acétylènes sur un cation de fer calculées avec plusieurs fonctionnelles (^bénergies relatives sans correction pour l'ÉPZ, ^bénergie calculée à la structure optimisée avec les fonctionnelles BP86 et le logiciel GAUSSIAN94, ^cénergies obtenues avec le logiciel GAUSSIAN94)

	N _s	PP86 ^a	PP86	PLAP3	BLAP3	BP86 ^c
Fe(CCH ₂) ₂ ⁺	1	112,6	111,9			
	3	124,9	120,0			
	5	213,8	211,0			
Fe(C ₂ H ₂)(CCH ₂) ⁺	1	65,9	66,8			
	3	53,8	51,7			
	5	174,5	173,4			
Fe(C ₂ H ₂) ₂ ⁺	1	46,9	51,8	70,0	78,0	65,4
	3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	5	168,0	164,8		161,7	168,0
TS1	1	113,2 ^b	121,9 ^b	155,0 ^b	136,7 ^b	124,6
	3	132,0	140,5	171,6	148,6	123,6
	5	182,4 ^b	188,1 ^b	197,6 ^b	184,7 ^b	192,0
Fe(<i>n</i> -C ₄ H ₄) ⁺	1	0,2	13,8	7,8	5,7	35,3
	3	2,7	15,9	9,7	7,6	20,6
	5	73,8	85,6	77,4	71,4	87,6
TS2	1	125,5	129,2	169,1	156,2	130,1
	3	130,6 ^b	132,4 ^b	150,3 ^b	143,7 ^b	130,5
	5	223,1 ^b	217,3 ^b	215,3 ^b	210,4 ^b	224,1
Fe(<i>c</i> -C ₄ H ₄) ⁺	1	-37,1	-18,0	15,1	-9,2	-6,0
	3	37,6	51,5	73,2	49,6	49,4
	5	109,5	120,9	120,7	104,6	147,5

Tableau 11-2: Géométries (distances en Å et angles en degrés) des complexes $\text{Fe}(n\text{-C}_4\text{H}_4)^+$ et $\text{Fe}(c\text{-C}_4\text{H}_4)^+$ optimisées avec plusieurs fonctionnelles ($N_s=1$)

	$\text{Fe}(n\text{-C}_4\text{H}_4)^+$			$\text{Fe}(c\text{-C}_4\text{H}_4)^+$		
	PP86	PLAP3	BLAP3	PP86	PLAP3	BLAP3
$d(\text{FeC}_1)$	1,807	1,811	1,795	1,978	1,989	1,986
$d(\text{C}_1\text{C}_2)$	1,434	1,417	1,418	1,467	1,456	1,454
$d(\text{C}_2\text{C}_3)$	1,393	1,389	1,383	1,470	1,459	1,456
$d(\text{C}_1\text{H}_1)$	1,104	1,086	1,086	1,091	1,074	1,073
$d(\text{C}_2\text{H}_2)$	1,094	1,077	1,076	1,091	1,074	1,073
$\theta(\text{FeC}_1\text{C}_2)$	114,2	113,8	114,7	90,0	90,0	90,0
$\theta(\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3)$	112,3	112,7	112,1	90,0	90,0	90,0
$\theta(\text{H}_1\text{C}_1\text{C}_2)$	122,3	122,7	122,0	135,0	134,9	134,8
$\theta(\text{H}_2\text{C}_2\text{C}_3)$	124,2	123,8	124,1	135,0	134,9	134,8
$\theta(\text{FeC}_1\text{C}_4\text{C}_2)$	177,5	178,6	178,3	66,4	66,8	66,7

Tableau 11-3: Fréquences (en cm^{-1}) et géométries (distances en Å et angles en degrés) du deuxième état de transition (TS2) optimisées avec plusieurs fonctionnelles et un nombre d'électron non apparié de un (^agéométrie obtenue avec le logiciel GAUSSIAN94)

	PP86	PLAP3	BLAP3	BP86 ^a
d(FeC ₁)	1,859	1,872	1,848	1,858
d(FeC ₄)	1,793	1,794	1,785	1,794
d(C ₁ C ₂)	1,412	1,404	1,404	1,406
d(C ₂ C ₃)	1,434	1,421	1,417	1,440
d(C ₃ C ₄)	1,436	1,427	1,423	1,434
d(C ₁ C ₄)	2,067	2,054	2,061	2,041
d(C ₁ H ₁)	1,098	1,080	1,079	1,096
d(C ₂ H ₂)	1,095	1,078	1,077	1,093
θ (C ₁ C ₂ C ₃)	102,3	102,7	102,9	101,7
θ (C ₂ C ₃ C ₄)	102,8	102,8	103,1	101,5
θ (H ₁ C ₁ C ₂)	132,1	131,9	131,9	131,8
θ (H ₂ C ₂ C ₃)	128,9	128,8	128,6	129,0
θ (FeC ₁ C ₄ C ₂)	91,8	92,8	92,2	94,2
θ (C ₁ C ₂ C ₃ C ₄)	6,5	8,5	6,9	13,1
θ (H ₂ C ₂ C ₃ H ₃)	5,0	3,7	2,5	4,6
ω	-608	-579	-579	-581

liaison C-C est créée. Une erreur de 6,6 degrés est attribuée à l'angle dièdre qui mesure l'écart à un plan des quatre atomes de carbone. Cette différence est réduite à deux degrés si on considère seulement les résultats obtenus avec le programme deMon-KS. Les fréquences calculées pour le mode qui confirme que les structures sont des états de transition diffèrent par 29 cm^{-1} ce qui est excellent compte tenu que nous comparons des fréquences obtenues numériquement et analytiquement. Des différences géométriques similaires sont observées pour le premier état de transition (TS1) possédant trois électrons non appariés. Cependant, une différence de 60 cm^{-1} est observée entre les différentes fonctionnelles pour le mode associé à l'état de transition. Les Tableaux 11-1 et 11-3 démontrent que la procédure de lissage et la grille que nous utilisons est adéquate lorsqu'on compare les résultats obtenus avec les deux logiciels. De plus, il est démontré que les changements géométriques sont petits lors de l'optimisation avec deMon-KS des états de transition obtenus avec GAUSSIAN94. Ceci justifie notre choix de faire un calcul SCF seulement. Évidemment, tous les états de transition devront être complètement optimisés lorsqu'une procédure de recherche automatique sera implémentée dans deMon-KS.

Les énergies relatives pour la deuxième partie de la réaction sont présentées dans la Figure 11-7. L'énergie de tous les états de transition a été obtenue à partir d'un calcul SCF sur les structures optimisées avec les fonctionnelles BP86 et le logiciel GAUSSIAN94 [200]. L'étude de cette partie de la réaction n'est pas encore complétée. Notamment, nous n'avons pas encore essayé de former directement le benzène à partir du complexe $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)_3^+$ et toutes les tentatives pour former le complexe $\text{Fe}(c\text{-C}_4\text{H}_4)(\text{C}_2\text{H}_2)^+$ à partir de la molécule $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)_3^+$ se sont avérées vaines. L'énergie de stabilisation provenant de l'adsorption de la troisième unité acétylénique est d'environ 100 kJ/mol . Cette énergie interne sera disponible pour franchir tous les états de transition localisés à moins de 100 kJ/mol de notre référence, à moins que la désactivation par collisions soit plus rapide. Lors de l'adsorption de la troisième molécule, le complexe $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)_3]^+$ se déplacera sur la courbe en rouge correspondant à un nombre d'électrons non appariés de trois.

L'étude de la dissociation du complexe $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)_3]^+$ révèle un fragment de masse 52, ce qui correspond à une unité C_4H_4 [30]. Ceci indique qu'une partie du com-

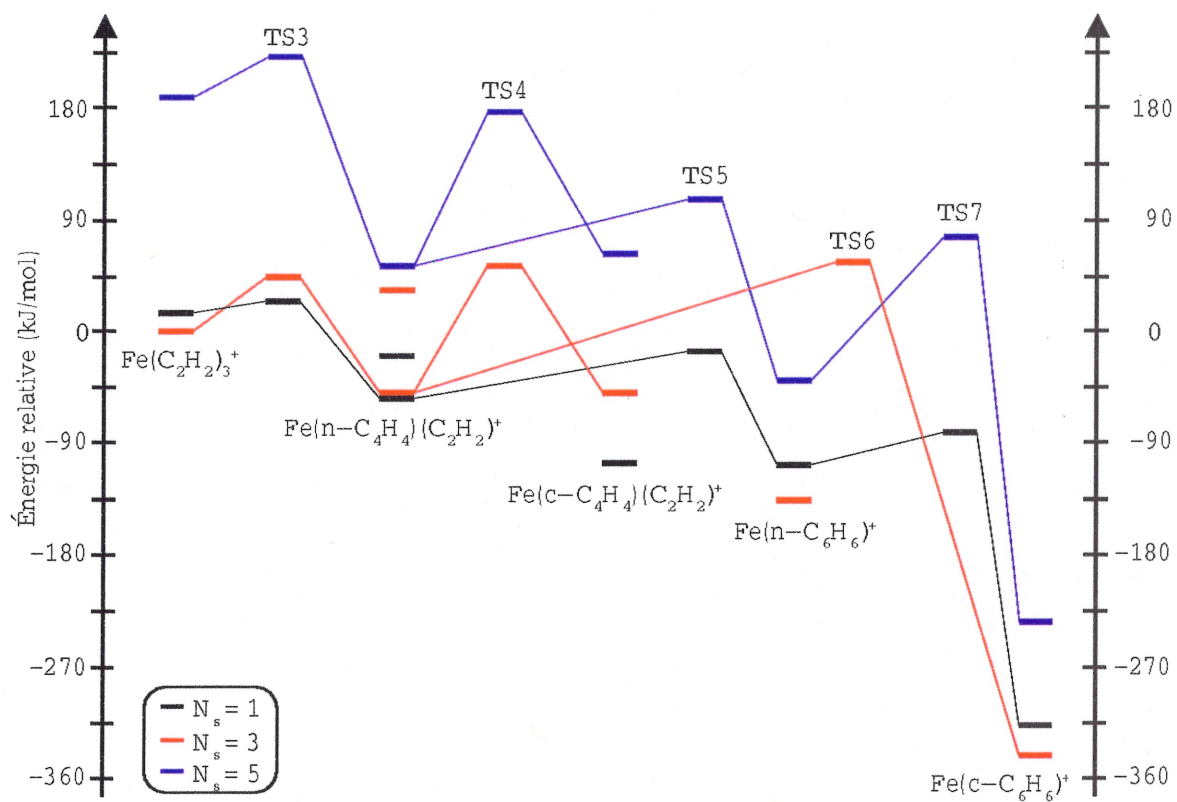


Figure 11-7: Énergies relatives (en kJ/mol) pour la cyclotrimérisation des unités acétyléniques dans le complexe $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)_3^+$

plexe $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)_3^+$ s'isomérise pour former le complexe $\text{Fe}(n\text{-C}_4\text{H}_4)(\text{C}_2\text{H}_2)^+$ ou $\text{Fe}(c\text{-C}_4\text{H}_4)(\text{C}_2\text{H}_2)^+$. Si le principe de conservation du spin est respecté, nos calculs ne peuvent pas prédire quel est le complexe puisque les énergies relatives sont respectivement -49,9 kJ/mol et -50,0 kJ/mol lorsqu'il y a trois électrons non appariés. Cependant, les énergies d'activation, 43,2 kJ/mol pour TS3 et 105,3 kJ/mol pour TS4, favorisent la molécule $\text{Fe}(n\text{-C}_4\text{H}_4)(\text{C}_2\text{H}_2)^+$.

Il nous manque de l'information avant de savoir si le benzène sera formé directement à partir du complexe $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)_3^+$ ou par un ou des intermédiaires impliquant, entre autre, la molécule $\text{Fe}(n\text{-C}_4\text{H}_4)(\text{C}_2\text{H}_2)^+$. Nous croyons que l'énergie d'activation pour la formation du benzène à partir du complexe $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)_3^+$ ne sera pas très élevée parce que la géométrie de la molécule $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)_3^+$, possédant trois électrons non appariés, est planaire (voir Figure 8-1), le premier mode vibrationnel correspond au déplacement concerté des trois acétylènes hors du plan de la molécule et la fréquence qui est associée à ce mode est petite (78 cm^{-1}). Néanmoins, nous pouvons affirmer que l'énergie d'activation pour l'étape clé de la formation du benzène en passant par l'intermédiaire $\text{Fe}(n\text{-C}_4\text{H}_4)(\text{C}_2\text{H}_2)^+$ est d'au plus 110 kJ/mol avec les fonctionnelles PP86.

11.2 Formation du benzène sur un agrégat de fer, Fe_n^+ (n=2-4)

Les profils de la réaction de la formation du benzène à partir de l'acétylène sur les agrégats de fer, Fe_n^+ (n=2-4), sont présentés dans les Figures 11-2 à 11-4. Aucun état de transition a été caractérisé pour ces réactions. On peut déjà éliminer la formation des complexes $\text{Fe}_n(c\text{-C}_4\text{H}_4)^+$ (n=2-4) parce qu'ils sont beaucoup moins stables que les complexes $\text{Fe}_n(\text{C}_2\text{H}_2)_2^+$ et $\text{Fe}_n(n\text{-C}_4\text{H}_4)^+$. Si le principe de conservation du spin est respecté, nos calculs démontrent qu'il est possible d'observer la formation d'un métallacycle dans les complexes $\text{Fe}_n(\text{C}_2\text{H}_2)_2^+$ (n=2-4) seulement pour le dimère et le tétramère chargés positivement. Quoique possible, cette isomérisation ne sera pas nécessairement observée expérimentalement parce que cette réaction est en compétition avec l'adsorption d'une troisième molécule d'acétylène qui stabilise davantage le complexe. Les données expérimentales disponibles sur la fragmentation du complexe $[\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{H}_2)_2]^+$ [22] ne nous permettent pas de déterminer si la cyclodimérisation se pro-

duit ou non, car seule la perte de molécules d'hydrogène est observée pour des énergies inférieures à 1250 kJ/mol. Cette énergie est de loin supérieure aux énergies de dissociation calculées pour les complexes $\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{H}_2)_2^+$ (180 kJ/mol pour la première molécule d'acétylène et 192 kJ/mol pour la seconde) et $\text{Fe}_4(n\text{-C}_4\text{H}_4)^+$ (557 kJ/mol) (nous croyons que cette différence est due au choix du système de référence dans l'expérience). Cependant, il est possible de croire que la cyclodimérisation se produit parce qu'il y a deux fragments qui apparaissent dans la région entre 1250 kJ/mol et 1550 kJ/mol et qui correspondent à la perte de molécules d'hydrogène et d'atomes de fer. L'énergie de dissociation d'un atome de fer de l'agrégat Fe_4^+ (204 kJ/mol expérimentalement et 274 kJ/mol selon nos calculs) suggère que la molécule 1,3-butadiène-1,4-diyl est formée sinon des fragments correspondant à la perte d'unités C_2H_x devraient apparaître avant cet intervalle. Par contre, il est impossible de savoir si l'isomérisation se produit spontanément ou si elle se réalise lors de l'expérience de la DIC.

En regardant la géométrie des isomères de basse énergie des complexes $\text{Fe}_n(\text{C}_2\text{H}_2)_3^+$ ($n=2-4$) (voir Figures 8-1 à 8-3), il est difficile de prévoir si la formation du benzène en une seule étape sera aussi favorable que sur un cation de fer, surtout pour le tétramère. Contrairement à ce qui est observé pour les agrégats Fe_2^+ et Fe_3^+ , nous ne pouvons pas affirmer que la formation du benzène, à partir du complexe $\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{H}_2)_3^+$ et en passant par un intermédiaire $\text{Fe}_4(n\text{-C}_4\text{H}_4)(\text{C}_2\text{H}_2)^+$ et/ou $\text{Fe}_4(n\text{-C}_6\text{H}_6)^+$, est possible si le principe de conservation du spin est respecté parce que nous n'avons pas optimisé les complexes $\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{H}_2)_3^+$ et $\text{Fe}_4(n\text{-C}_4\text{H}_4)(\text{C}_2\text{H}_2)^+$ pour un nombre d'électrons non appariés de 13 (ce nombre correspond à deux électrons non appariés de plus que dans l'agrégat nu). Ceci est une conséquence de la méthodologie employée pour choisir les nombres d'électrons non appariés lors de l'optimisation de la géométrie. Cependant, en se basant sur les quatre premiers fragments observés lors de la dissociation du complexe $[\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{H}_2)_3]^+$ [22], nous croyons qu'une partie des complexes $\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{H}_2)_3^+$ formés s'isomérisent pour former le complexe $\text{Fe}_4(n\text{-C}_4\text{H}_4)(\text{C}_2\text{H}_2)^+$ à moins que ce dernier complexe provienne de l'adsorption d'une troisième molécule d'acétylène sur le complexe $\text{Fe}_4(n\text{-C}_4\text{H}_4)^+$ formé lors de l'étape précédente. Le premier fragment correspond à la perte d'une unité C_6H_6 et apparaît à une énergie de 310 kJ/mol. Les deux suivants correspondent à la perte d'une unité C_2H_4 et C_2H_6 aux environs de 600 kJ/mol et 1350 kJ/mol respectivement. Le quatrième correspond à la perte simultanée

d'une unité C_6H_6 et d'un atome de fer. Même si les énergies mesurées sont beaucoup plus grandes que les énergies de dissociation calculées, l'ordre d'apparition des fragments suit l'ordre croissant des énergies de liaison calculées, c'est-à-dire 210 kJ/mol pour $Fe_4^+-(c-C_6H_6)$, 226 kJ/mol pour $Fe_4(n-C_4H_4)^+-(C_2H_2)$, 274 kJ/mol pour Fe_3^+-Fe et enfin, 577 kJ/mol pour $Fe_4(C_2H_2)^+-(n-C_4H_4)$.

11.3 Formation du benzène sur un atome de fer, Fe

Le profil de la réaction de la formation du benzène sur un atome de fer (voir Figure 11-5) démontre que la stabilisation énergétique entre les différentes étapes est moins importante que pour la réaction sur un cation de fer. Ceci n'indique pas pour autant que la réaction est moins efficace que celle sur un cation de fer, car ce sont les énergies d'activation entre les étapes qui sont importantes. Les énergies relatives pour la première partie de la réaction sont représentées à la Figure 11-8. On voit clairement que la cyclodimérisation de l'acétylène ne se réalisera pas si le principe de la conservation du spin est respecté parce que le complexe $Fe(C_2H_2)_2$ est plus stable que les deux autres complexes lorsqu'il y a deux électrons non appariés et à cause de la grande énergie d'activation impliquée (175 kJ/mol). Nous devons mentionner que le complexe $Fe(c-C_4H_4)$ possédant quatre électrons non appariés ne satisfait pas les mêmes critères de convergence que les autres structures de la Figure 11-8. À cause de problèmes de convergence lors du calcul SCF, la contribution atomique maximale au gradient est 0,0003 a.u. plutôt que 0,0001 a.u.. Nous avons rencontré le même problème avec le complexe $Fe(C_2H_2)_2$ possédant deux électrons non appariés, mais la contribution atomique maximale au gradient est plus grande (0,0010 a.u.). Par conséquent, les énergies relatives sont sujettes à un changement. Nous ne croyons pas que ces inconsistances changeront les observations que nous avons faites.

Les énergies relatives pour la deuxième partie de la réaction sont représentées dans la Figure 11-9. L'énergie de stabilisation provenant de l'addition de la troisième molécule d'acétylène est de 125 kJ/mol. Cette énergie est suffisante pour passer toutes les barrières présentées sur cette figure à l'exception de l'état de transition joignant les complexes $Fe(n-C_4H_4)(C_2H_2)$ et $Fe(c-C_4H_4)(C_2H_2)$ (TS4) possédant quatre élec-

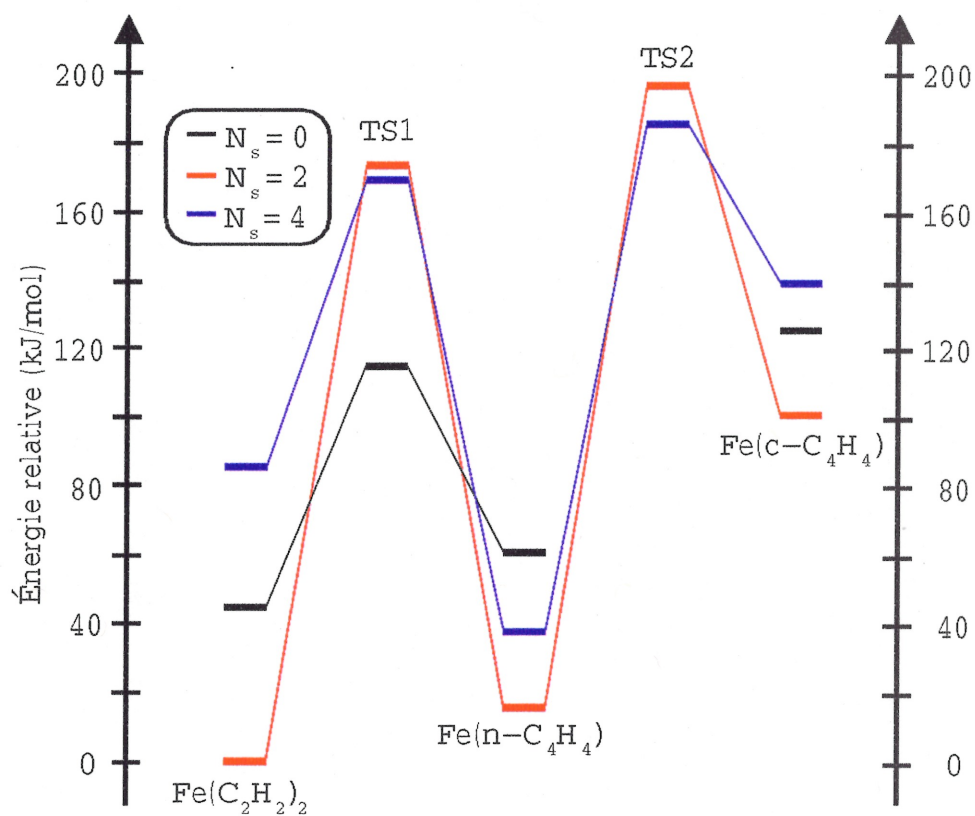


Figure 11-8: Énergies relatives (en kJ/mol) pour la cyclodimérisation des fragments acétyléniques dans le complexe $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)_2$

trons non appariés. On remarque d'abord que la formation de cycle dans le complexe $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)_3$ est favorable peu importe le nombre d'électrons non appariés et que le complexe $\text{Fe}(c\text{-C}_4\text{H}_4)(\text{C}_2\text{H}_2)$ est plus stable que la molécule $\text{Fe}(n\text{-C}_4\text{H}_4)(\text{C}_2\text{H}_2)$ et ce, même si le complexe $\text{Fe}(c\text{-C}_4\text{H}_4)$ est beaucoup moins stable que le complexe $\text{Fe}(n\text{-C}_4\text{H}_4)$. Il est trop tôt pour proposer un mécanisme pour la formation du benzène sur un atome de fer. Pour le moment, rien n'indique que cette réaction sera moins favorable que lorsqu'un cation de fer est impliqué. En effet, les énergies d'activation sont similaires à celles observées pour la cyclotrimérisation des acétylènes dans le complexe $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)_3^+$. Cependant, une énergie d'activation plus élevée est attendue pour la formation du benzène en une seule étape à partir du complexe $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)_3$ parce que la structure optimisée possédant deux électrons non appariés n'est pas parfaitement planaire et que le mode associé à cette transformation correspond au cinquième mode vibrationnel (lorsqu'on ordonne les modes en ordre croissant de fréquence) et qu'une fréquence plus élevée y est associée (180 cm^{-1}).

Dans ce chapitre, nous avons démontré que la formation du benzène à partir de l'acétylène sur les agrégats de fer chargés positivement, Fe_n^+ ($n=1-4$), et sur un atome de fer était possible thermodynamiquement. Nous avons expliqué pourquoi la cyclodimérisation des deux molécules d'acétylène dans le complexe $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)_2^+$ n'est pas importante expérimentalement en faisant appel au principe de conservation du spin. Nous avons également constaté que le mécanisme n'est pas nécessairement le même pour les divers agrégats. Finalement, nous avons proposé que la formation de la molécule 1,3-butadiène-1,4-diyl était observée expérimentalement en comparant les énergies de liaison calculées et l'énergie des fragments observées lors l'étude de la fragmentation des complexes $[\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{H}_2)_2]^+$ et $[\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{H}_2)_3]^+$ par DIC [22].

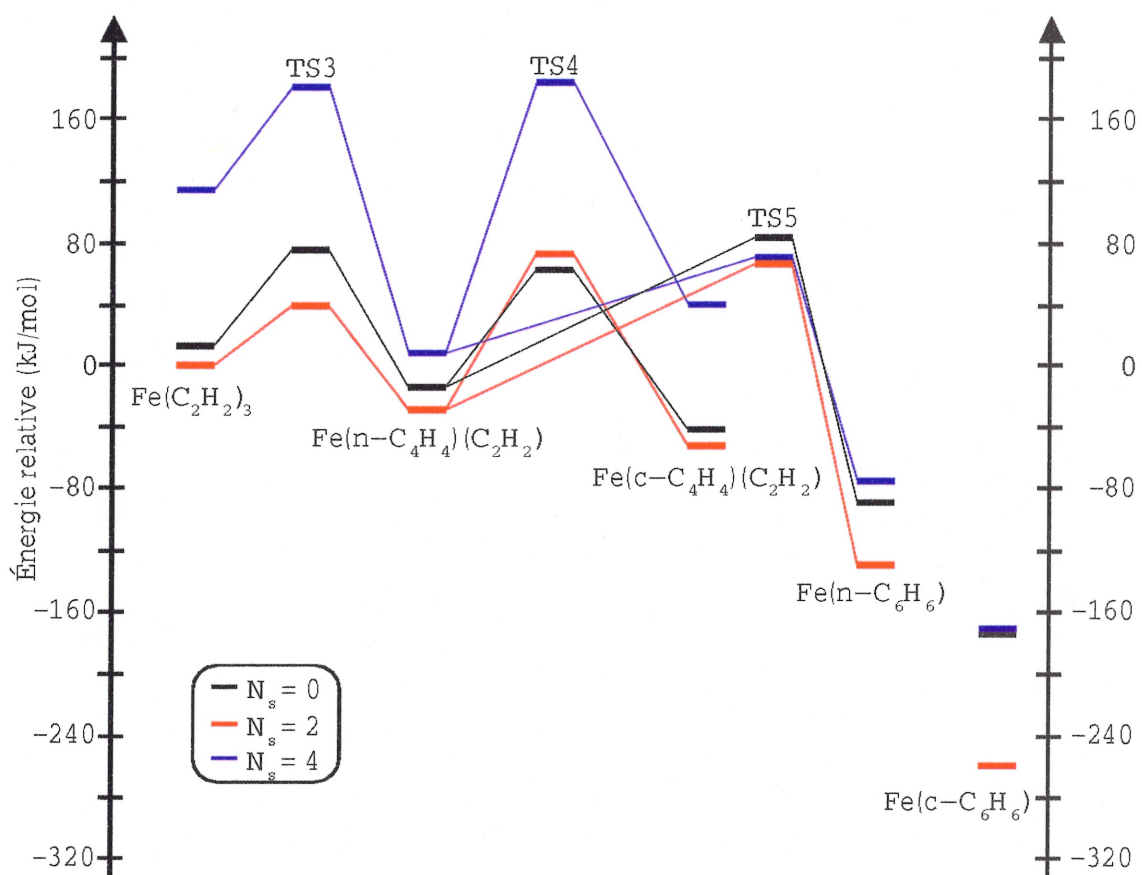


Figure 11-9: Énergies relatives (en kJ/mol) pour la cyclotrimérisation des fragments acétyléniques dans le complexe $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)_3$

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Dans cette thèse, nous avons démontré pourquoi il n'y a pas dans la littérature d'étude aussi détaillée que la nôtre sur une réaction chimique aussi complexe. Le nombre élevé de structures initiales à considérer, le temps requis pour optimiser chacune d'elles, la répétition de l'optimisation de la géométrie pour des nombres d'électrons non appariés différents, ainsi que les problèmes de convergence du calcul SCF reliés à l'étude des agrégats de fer sont tous des facteurs qui pourraient repousser les chimistes théoriciens à entreprendre l'étude détaillée du mécanisme. Une étude de ce genre était rendue nécessaire pour connaître les limites d'application des fonctionnelles approximatives couramment employées dans l'étude des réactions organométalliques. Les résultats présentés dans cette thèse ne sont pas parfaits. Le but de notre étude n'était pas d'obtenir des données quantitatives, mais plutôt de défricher la surface d'énergie potentielle de cette réaction et ainsi préparer le terrain pour des études futures plus précises. Le but ultime de cette étude serait d'obtenir des valeurs qualitatives qui pourraient être utilisées par les expérimentateurs pour caractériser les intermédiaires de la réaction. Pour les minima, nous avons démontré qu'il était sage d'employer des marges d'erreur de 50 kJ/mol pour les énergies relatives, de 0,01 Å pour les distances entre les atomes, de 1 degré pour les angles et de 50 cm⁻¹ pour les fréquences calculées numériquement. Pour les états de transition ces valeurs doivent être un peu plus grandes. Nous avons pris le temps de revoir les sources d'erreurs et comment elles se sont manifestées dans nos calculs pour éviter qu'elles se reproduisent dans les prochaines études de ce genre.

Les résultats présentés dans cette thèse sont sujets aux erreurs présentées dans le Tableau 1-5. Plus particulièrement, nous avons démontré que les énergies de liaison, entre les agrégats de fer et les ligands impliqués dans cette étude, sont toujours trop élevées à cause de la tendance qu'ont les fonctionnelles de type AGG à surestimer le mécanisme de donation-rétrodonation qui opère dans ces complexes. Nous avons constaté que les fonctionnelles conduisent au mauvais état fondamental pour certains agrégats de fer, ainsi que pour la molécule Fe(*c*-C₆H₆)⁺, lorsqu'elles favorisent l'occupation des or-

bitales moléculaires correspondant à un état excité de la molécule. Pour ces molécules, nous avons réussi à obtenir le bon état électronique en employant la symétrie et en imposant le nombre d'électrons de chaque spin dans chacune des représentations irréductibles du groupe (Méthode B). Malheureusement, l'imposition des contraintes géométriques reliée à l'utilisation de la symétrie peut être une source d'erreur puisque la majorité des isomères de basse énergie présentés dans cette thèse n'en possède pas. De plus, l'utilisation de la symétrie ne permet pas toujours d'observer les déformations, selon le théorème de Jahn-Teller, qui agissent dans les complexes impliquant les agrégats de fer. Pour éviter toutes sources d'erreur additionnelles, il faudrait modifier le programme de Mon-KS afin de permettre à l'utilisateur de fixer l'occupation des orbitales moléculaires et de la conserver d'une itération à l'autre (lors du calcul SCF) en calculant le recouvrement entre les orbitales moléculaires de l'itération précédente et celles de l'étape courante. En plus d'éviter l'utilisation de la symétrie, qui est essentielle dans la méthode B, il serait possible d'obtenir des états électroniques différents provenant de l'occupation d'une seule des deux orbitales moléculaires de même symétrie accidentellement dégénérées. Cette procédure est accompagnée d'un coût de calcul plus élevé, mais semble être une bonne alternative pour les états que nous n'avons pas été en mesure d'obtenir à cause de la dégénérescence d'orbitales moléculaires de même symétrie. Nous avons également constaté que les grilles moléculaires employées pour les lissages et l'intégration numérique devaient comporter un nombre minimal de points. Nous avons démontré que Castro et Salahub [204] ont obtenu des distances trop courtes pour l'état 9A_2 du trimère de fer, Fe_3 , par rapport à nos calculs et ceux de Gutsev, Khanna et Jena [247], parce que la grille radiale qu'ils ont utilisée ne contenait pas assez de couches. Finalement, nous avons attribué les différences géométriques entre les fonctionnelles PP86 et B3LYP, pour les complexes $Fe(C_2H_2)^+$ et $Fe(c-C_6H_6)^+$, aux bases orbitales employées. Les distances plus longues observées avec les fonctionnelles B3LYP sont dues à l'emploi d'une base orbitale optimisée pour les méthodes *ab initio*. Ces bases orbitales et celles optimisées pour les calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité sont différentes dans la région de valence. Or, le mécanisme de donation-rétrodonation, qui est responsable de la liaison entre les ligands organiques et les agrégats métalliques présents dans cette thèse, agit dans cette région.

Les autres sources d'erreurs présentes dans ce type d'étude sont reliées à la

méthodologie employée par exemple, le choix des structures initiales, les critères de convergence géométrique et le choix des nombres d'électrons non appariés à utiliser. Il a été largement démontré dans cette thèse que l'on doit considérer un nombre impressionnant de structures initiales afin de maximiser les chances de localiser le minimum global parce que la géométrie d'équilibre déterminée par les algorithmes d'optimisation que nous utilisons dépend directement de la structure initiale. Il a été démontré que l'utilisation d'une molécule de benzène planaire dans le complexe $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)^+$ ne permettait pas d'observer de déformation selon le théorème de Jahn-Teller lorsque la symétrie est employée dans le programme de Mon-KS. Il n'est pas impossible que ce problème se retrouve dans d'autres programmes de chimie quantique. Le choix des nombres d'électrons non appariés à considérer n'est pas une source d'erreur pour les réactions chimiques impliquant un atome des éléments de transition parce que l'on peut facilement faire les calculs pour tous les nombres d'électrons non appariés possibles. Par contre, ce n'est pas le cas pour les réactions se produisant sur les agrégats de fer où le moment magnétique par atome est élevé. Nous sommes conscients que la considération d'un nombre restreint de possibilités peut conduire à des erreurs, mais nous croyons que notre façon de sélectionner les nombres d'électrons non appariés est valable pour la majorité des étapes de la réaction.

Nous avons proposé une méthode pour diminuer le nombre de structures initiales à considérer qui semble donner de bons résultats pour les complexes où la répulsion entre les ligands n'est pas un facteur clé dans la détermination de la géométrie à l'équilibre. Cette approche doit être appliquée avec beaucoup de prudence. D'autres approches auraient pu être considérées. Une autre avenue possible est d'optimiser toutes les structures au niveau ADLS dans un premier temps, et puis d'optimiser à nouveau les structures de plus basse énergie avec une fonctionnelle AGG comme PP86. L'avantage majeur de cette approche est la grande rapidité des fonctionnelles ADLS comparativement à celles de types AGG parce qu'elles ne nécessitent pas l'évaluation du gradient de la densité à chaque point de la grille. Nous avons rejeté cette approche à cause des problèmes liés à l'utilisation d'une fonctionnelle ADLS pour le genre de molécules considérées dans notre étude. De plus, à cause des liaisons trop courtes avec ADLS, notre expérience démontre qu'il n'y a aucun gain de temps lorsqu'on fait d'abord un calcul au niveau ADLS suivi d'un calcul AGG comparativement à un seul calcul AGG

sur la structure initiale. Une autre approche à laquelle nous nous sommes intéressés est le remplacement de la fonctionnelle ADLS dans l'approche précédente par une méthode de type Liaisons-Fortes Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (LF-TFD). Cette méthode donne de bons résultats pour les molécules contenant des liaisons covalentes comme les nanotubes de carbone et les fullerènes. L'étape clé dans ce genre de méthode est la calibration. En effet, l'utilisation d'un modèle LF-TFD calibré pour reproduire les caractéristiques d'une surface n'est pas appropriée pour les agrégats de petites tailles parce les propriétés électroniques et géométriques sont différentes. Nous avons laissé tomber cette approche parce que la méthodologie n'est pas encore au point pour traiter un atome complexe et magnétique comme le fer. Il serait également intéressant de voir s'il est possible de prédire le site d'adsorption privilégié par le ligand à partir de propriétés électroniques du ligand et de l'agrégat de fer comme le potentiel électrostatique, le laplacien de la densité, la différence entre la densité de chaque spin, les indices de réactivité de Fukui ou tout simplement les orbitales HOMO et LUMO. Le développement d'une méthode efficace et rapide est nécessaire non seulement pour l'achèvement du présent mécanisme mais également pour permettre l'étude de ce genre de mécanisme dans un délai raisonnable.

L'accélération de la convergence SCF est un autre aspect de la méthode qui devra être amélioré. Beaucoup de notre temps a été consacré à la convergence SCF. Parfois, nous avons dû optimiser des structures une géométrie à la fois ou faire des analyses vibrationnelles déplacement par déplacement afin d'avoir le plein contrôle sur le calcul. Sans un calcul SCF bien convergé, il est impossible d'obtenir de bonnes forces atomiques qui sont essentielles lors de l'optimisation de la géométrie et du calcul des fréquences vibrationnelles. D'ailleurs, il s'agit d'une des raisons pour laquelle il nous est impossible de faire des simulations de la dynamique moléculaire ou de type Monte Carlo.

L'étude des agrégats de fer nus, Fe_n/Fe_n^+ ($n=2-4$), nous a inspirés une méthode qui nous a permis de trouver beaucoup de nouveaux états électroniques ainsi qu'un nouvel état fondamental différent pour certains agrégats. Cette méthode a le grand avantage de nous permettre d'étudier de manière systématique les agrégats métalliques et par conséquent, elle pourrait peut-être servir à résoudre la controverse autour des agrégats de nickel [281]. Cependant, le fait que nous ne sommes pas capables d'effectuer

d'analyses vibrationnelles, pour confirmer la nature des points stationnaires localisés, limite son application pour le moment. Cette étude est un exemple parmi tant d'autres qui démontre les difficultés associées à l'étude d'agrégats métalliques. Nous croyons qu'un protocole rigoureux devrait être suggéré pour l'étude des agrégats métalliques afin d'éliminer le maximum d'erreurs provenant de la méthodologie et des détails techniques employés. Une des premières règles devrait tout simplement être la description détaillée de la méthodologie suivie comme celle proposée par le UIPAC [282].

Malgré le nombre important de calculs effectués jusqu'à présent, il en manque encore beaucoup avant d'être en mesure de proposer un mécanisme réactionnel. Néanmoins, cette étude a permis de faire un pas énorme dans la compréhension de cette réaction. Entre autre, nous avons exclu la participation du vinylidène dans le mécanisme, nous avons obtenu des isomères de basse énergie pour chacune des étapes de la réaction, nous avons expliqué la variation des constantes de vitesse observée pour l'adsorption de molécules d'acétylène sur un cation de fer, nous avons expliqué les observations expérimentales concernant la cyclodimérisation de l'acétylène dans le complexe $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)^+$ en invoquant le principe de conservation du spin, nous avons démontré que la formation du benzène à partir de l'acétylène sur des agrégats de fer, Fe_n^+ ($n=1-4$), et un atome de fer est possible thermodynamiquement et nous avons obtenu les énergies de dissociation de tous les complexes impliqués dans la réaction. Il reste à caractériser les états de transition impliqués dans les deux parties de la réaction pour compléter cette étude. Cette tâche s'avère ardue parce qu'il est plus difficile de localiser un état de transition qu'un minimum et parce qu'il y a un grand nombre d'isomères en compétition pour l'état fondamental de chacune des étapes, ce qui nous oblige à considérer un grand nombre de chemins différents. D'ailleurs, la Figure 11-7 démontre qu'il y a beaucoup de chemins possibles malgré le nombre limité de structures.

En regardant la thèse dans son ensemble, on constate que la TFD est une méthode qui est assez précise pour échantillonner la surface d'énergie potentielle d'une réaction chimique aussi complexe impliquant un agrégat métallique composé d'éléments de transition. Cependant, les différences énergétiques observées pour la cyclodimérisation des deux acétylènes dans le complexe $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)^+$ (voir Tableau 11-1) et la surestimation des énergies de liaison démontrent que des améliorations doivent être apportées aux

fonctionnelles avant d'obtenir une précision nécessaire à la description quantitative de ce genre de réaction. Néanmoins, nous croyons que les structures à l'équilibre sont suffisamment raisonnables pour être employées dans des méthodes post-SCF afin d'obtenir une meilleure description énergétique de la réaction.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] E. Engel, J. A. Chevary, L. D. Macdonald, et S. H. Vosko, *Z. Phys. D* **23**, 7 (1992).
- [2] E. Engel et S. H. Vosko, *Phys. Rev. B* **47**, 13164 (1993).
- [3] E. K. U. Gross, M. Petersilka, et T. Grabo, Conventional quantum chemical correlation energy versus density-functional correlation energy, dans *Chemical Applications of Density-Functional Theory*, édité par B. B. Laird, R. B. Ross, et T. Ziegler, ACS Symposium Series 629, chapitre 3, page 42, American Chemical Society, Washington, DC, 1996.
- [4] Q. Zhao et R. G. Parr, *Phys. Rev. A* **46**, 2337 (1992).
- [5] C. E. Moore, Atomic energy levels as derived from the analyses of optical spectra, dans *Circular of the National Bureau of Standards*, volume 467, National Bureau of Standards, United States, 1949.
- [6] N.-Y. Chang, M.-Y. Shen, et C.-H. Yu, *J. Chem. Phys.* **106**, 3237 (1997).
- [7] M. J. Bramley, S. Carter, N. C. Handy, et I. M. Mills, *J. Mol. Spectros.* **157**, 301 (1993).
- [8] Y. Chen, D. N. Jonas, J. L. Kinsey, et R. W. Field, *J. Chem. Phys.* **91**, 3976 (1989).
- [9] G. Strey et I. M. Mills, *J. Mol. Spectros.* **59**, 103 (1976).
- [10] W. J. Lafferty et A. S. Pine, *J. Mol. Spectros.* **141**, 223 (1990).
- [11] J. Hietanen et J. Kauppinen, *Mol. Phys.* **42**, 411 (1981).
- [12] H. G. M. Edwards, *Spectrochim. Acta Part A* **46**, 97 (1990).
- [13] K. M. Ervin, J. Ho, et W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **91**, 5974 (1989).

- [14] A. Balková et R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **101**, 8972 (1994).
- [15] R. L. Redington, *J. Chem. Phys.* **109**, 10781 (1998).
- [16] L. Goodman, A. G. Ozkabak, et S. N. Thakur, *J. Phys. Chem.* **95**, 9044 (1991).
- [17] E. A. Rohlfing, D. M. Cox, A. Kaldor, et K. H. Johnson, *J. Chem. Phys.* **81**, 3846 (1984).
- [18] L. Lian, C.-X. Su, et P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* **97**, 4072 (1992).
- [19] S. J. Klippenstein et C.-N. Yang, *Int. J. Mass Spectrom.* **201**, 253 (2000).
- [20] S. C. Richtsmeier, E. K. Parks, K. Liu, L. G. Pobo, et S. J. Riley, *J. Chem. Phys.* **82**, 3659 (1985).
- [21] E. K. Parks, B. H. Weiller, P. S. Bechthold, W. H. Hoffman, G. C. Nieman, L. G. Pobo, et S. J. Riley, *J. Chem. Phys.* **88**, 1622 (1988).
- [22] P. Schnabel, M. P. Irion, et K. G. Weil, *J. Phys. Chem.* **95**, 9688 (1991).
- [23] P. Schnabel et M. P. Irion, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **96**, 1101 (1992).
- [24] M. Andersson, J. L. Persson, et A. Rosén, *J. Phys. Chem.* **100**, 12222 (1996).
- [25] J. B. Griffin et P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* **106**, 4448 (1997).
- [26] P. Schnabel, K. G. Weil, et M. P. Irion, *Angew. Chem. Int. Ed.* **31**, 636 (1992).
- [27] P. Schnabel, M. P. Irion, et K. G. Weil, *Chem. Phys. Lett.* **190**, 255 (1992).
- [28] O. Gehret et M. P. Irion, *Chem. Phys. Lett.* **254**, 379 (1996).
- [29] C. Berg, S. Kaiser, T. Schindler, C. Kronseder, G. Nieder-Schatteburg, et V. E. Bondybey, *Chem. Phys. Lett.* **231**, 139 (1994).
- [30] D. Schröder, D. Sülze, J. Hrušák, D. K. Böhme, et H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **110**, 145 (1991).
- [31] C. Heinemann, H. H. Cornehl, et H. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **501**, 201 (1995).

- [32] R. Wesendrup et H. Schwarz, *Organometallics* **16**, 461 (1997).
- [33] V. Baranov, H. Becker, et D. Böhme, *J. Phys. Chem. A* **101**, 5137 (1997).
- [34] C. H. Patterson et R. M. Lambert, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 6871 (1988).
- [35] C. H. Patterson, J. M. Mundenar, P. Y. Timbrell, A. J. Gellman, et R. M. Lambert, *Surf. Sci.* **208**, 93 (1989).
- [36] I. M. Abdelrehim, N. A. Thornburg, J. T. Sloan, T. E. Caldwell, et D. P. Land, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 9509 (1995).
- [37] G. Pacchioni et R. M. Lambert, *Surf. Sci.* **304**, 208 (1994).
- [38] D. M. Cox, D. J. Trevor, R. L. Whetten, E. A. Rohlfing, et A. Kaldor, *Phys. Rev. B* **32**, 7290 (1985).
- [39] M. C. Holthausen, A. Fiedler, H. Schwarz, et W. Koch, *J. Phys. Chem.* **100**, 6236 (1996).
- [40] W. Kohn et L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [41] A. St-Amant et D. R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.* **169**, 387 (1990).
- [42] A. St-Amant, *deMon, un programme LCGTO-MCP-DF, et une étude théorique de l'adsorption de l'hydrogène sur les monomères et dimères de Ni, Rh et Pd*, Thèse de doctorat, Université de Montréal, Montréal(Québec), CANADA, 1992.
- [43] M. E. Casida, C. D. Daul, A. Goursot, A. M. Köster, L. G. M. Pettersson, E. I. Proynov, A. St-Amant, D. R. Salahub (Principal authors), H. A. Duarte, N. Godbout, J. Guan, C. Jamorski, M. Leboeuf, V. G. Malkin, O. L. Malkina, F. Sim, et A. Vela (Contributing authors), *deMon Software-deMon-KS3 Module*, Université de Montréal, Montréal(Québec), CANADA, 1996.
- [44] S. E. Weber, B. K. Rao, P. Jena, V. S. Stepanyuk, W. Hergert, K. Wildberger, R. Zeller, et P. H. Dederichs, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 10739 (1997).
- [45] P. B. Armentrout, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **41**, 313 (1990).
- [46] P. Drude, *Annalen der Physik* **1**, 566 (1900).

- [47] P. Drude, *Annalen der Physik* **3**, 369 (1900).
- [48] N. W. Ashcroft et N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, New York, 1976.
- [49] R. G. Parr et W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [50] R. M. Dreizler et E. K. U. Gross, *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem*, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [51] W. Koch et M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, New York, 2000.
- [52] A. Szabo et N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, McGraw-Hill, New York, 1989.
- [53] H. B. Schlegel, Geometry optimization on potential energy surfaces, dans *Modern Electronic Structure Theory*, édité par D. R. Yarkony, Advanced Series in Physical Chemistry, chapitre 8, page 459, World Scientific, River Edge, NJ, 1995.
- [54] L. Deng et T. Ziegler, *Int. J. Quant. Chem.* **52**, 731 (1994).
- [55] R. Car et M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985).
- [56] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [57] E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius, et P. C. Cross, *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, Mc Graw-Hill, Toronto, 1955.
- [58] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, V. Rassolov, et J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **109**, 7764 (1998).
- [59] P. O. Löwdin, *J. Chem. Phys.* **18**, 365 (1950).
- [60] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1833 (1955).
- [61] A. M. Lee et S. M. Colwell, *J. Chem. Phys.* **101**, 9704 (1994).
- [62] J. Guan, M. E. Casida, A. M. Köster, et D. R. Salahub, *Phys. Rev. B* **52**, 2184 (1995).

- [63] C. Jamorski, M. E. Casida, et D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **104**, 5134 (1996).
- [64] M. Leboeuf, A. M. Köster, K. Jug, et D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **111**, 4893 (1999).
- [65] D.-S. Yang, M. Z. Zgierski, D. M. Rayner, P. A. Hackett, A. Martinez, D. R. Salahub, P.-N. Roy, et T. Carrington, Jr., *J. Chem. Phys.* **103**, 5335 (1995).
- [66] D.-S. Yang, M. Z. Zgierski, A. Bérces, P. A. Hackett, P.-N. Roy, A. Martinez, T. Carrington, Jr., D. R. Salahub, R. Fournier, T. Pang, et C. Chen, *J. Chem. Phys.* **105**, 10663 (1996).
- [67] P. Calaminici, A. M. Köster, T. Carrington, Jr., P.-N. Roy, N. Russo, et D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **114**, 4036 (2001).
- [68] M. E. Casida, Time-dependent density-functional response theory for molecules, dans *Recent Advances in Density Functional Methods*, édité par D. P. Chong, volume 1 of *Advanced series in physical chemistry*, page 155, World Scientific, Singapore, 1995.
- [69] V. G. Malkin, O. L. Malkina, M. E. Casida, et D. R. Salahub, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 5898 (1994).
- [70] G. Schreckenbach et T. Ziegler, *J. Phys. Chem.* **99**, 606 (1995).
- [71] G. Rauhut, S. Puyear, K. Wolinski, et P. Pulay, *J. Phys. Chem.* **100**, 6130 (1996).
- [72] J. B. Foresman, T. A. Keith, K. B. Wiberg, J. Snoonian, et M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **100**, 16098 (1996).
- [73] T. Helgaker, M. Jaszuński, et K. Ruud, *Chem. Rev.* **99**, 293 (1999).
- [74] D. Fuhrmann, D. Wacker, K. Weiss, K. Hermann, M. Witko, et C. Wöll, *J. Chem. Phys.* **108**, 2651 (1998).
- [75] A. Föhlisch, J. Hasselström, P. Bennich, N. Wassdahl, O. Karis, A. Nilsson, L. Triguero, M. Nyberg, et L. G. M. Pettersson, *Phys. Rev. B* **61**, 16229 (2000).
- [76] T. Mineva, N. Russo, et M. Toscano, *Int. J. Quant. Chem.* **56**, 663 (1995).

- [77] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, et M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **98**, 11623 (1994).
- [78] F. J. Devlin, P. J. Stephens, J. R. Cheeseman, et M. J. Frisch, *J. Phys. Chem. A* **101**, 9912 (1997).
- [79] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **79**, 361 (1926).
- [80] M. Born et R. Oppenheimer, *Ann. d. Phys.* **4**, 457 (1927).
- [81] P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [82] M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **76**, 6062 (1979).
- [83] M. Levy, *Phys. Rev. A* **26**, 1200 (1982).
- [84] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23**, 542 (1926).
- [85] E. Fermi, *Zeits. für Physik* **48**, 73 (1928).
- [86] J. Harris et R. O. Jones, *J. Phys. F: Metal Phys.* **4**, 1170 (1974).
- [87] O. Gunnarsson et B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* **13**, 4274 (1976).
- [88] D. C. Langreth et J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **15**, 2884 (1977).
- [89] J. Harris, *Phys. Rev. A* **29**, 1648 (1984).
- [90] T. Ziegler, *Chem. Rev.* **91**, 651 (1991).
- [91] V. Sahni et M. Levy, *Phys. Rev. B* **33**, 3869 (1986).
- [92] M. Levy, J. P. Perdew, et V. Sahni, *Phys. Rev. A* **30**, 2745 (1984).
- [93] C.-O. Almbladh et U. von Barth, *Phys. Rev. B* **31**, 3231 (1985).
- [94] M. Levy et J. P. Perdew, *Phys. Rev. A* **32**, 2010 (1985).
- [95] M. Levy, *Phys. Rev. A* **43**, 4637 (1991).
- [96] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, G. W. Trucks, et J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **94**, 7221 (1991).

- [97] J. P. Perdew et K. Schmidt, Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy, dans *Density Functional Theory and Its Applications to Materials*, édité par V. E. V. Doren, K. V. Alseoy, et P. Geerlings, American Institute of Physics, 2001.
- [98] P. Dirac, Proc. Camb. Philos. Soc. **26**, 376 (1930).
- [99] S. H. Vosko, L. Wilk, et M. Nusair, Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980).
- [100] D. M. Ceperley et B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [101] F. Sim, A. St-Amant, I. Papai, et D. R. Salahub, J. Am. Chem. Soc. **114**, 4391 (1992).
- [102] E. Ruiz, D. R. Salahub, et A. Vela, J. Phys. Chem. **100**, 12265 (1996).
- [103] O. Gunnarsson, M. Jonson, et B. I. Lundqvist, Phys. Rev. B **20**, 3136 (1979).
- [104] J. Harris et R. O. Jones, J. Chem. Phys. **68**, 3316 (1978).
- [105] O. Gunnarsson et R. O. Jones, Phys. Rev. B **31**, 7588 (1985).
- [106] R. O. Jones et O. Gunnarsson, Phys. Rev. Lett. **55**, 107 (1985).
- [107] J. P. Perdew et A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [108] J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett. **55**, 1665 (1985).
- [109] J. P. Perdew et W. Yue, Phys. Rev. B **33**, 8800 (1986).
- [110] A. D. Becke, Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988).
- [111] J. P. Perdew, Phys. Rev. B **33**, 8822 (1986).
- [112] J. P. Perdew, Phys. Rev. B **34**, 7406E (1986).
- [113] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, et C. Fiolhais, Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992).
- [114] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, et C. Fiolhais, Phys. Rev. B **48**, 4978E (1993).

- [115] J. P. Perdew, K. Burke, et Y. Wang, *Phys. Rev. B* **54**, 16533 (1996).
- [116] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **97**, 9173 (1992).
- [117] C. J. Umrigar et X. Gonze, *Phys. Rev. A* **50**, 3827 (1994).
- [118] C. J. Umrigar et X. Gonze, Comparison of approximate and exact density functionals: A quantum monte carlo study, dans *High Performance Computing and its Applications in the Physical Sciences: Proceedings of the Mardi Gras 1993 Conference*, édité par D. A. B. et al., page 43, Singapore, 1994, World Scientific.
- [119] R. van Leeuwen et E. J. Baerends, *Phys. Rev. A* **49**, 2421 (1994).
- [120] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **104**, 1040 (1996).
- [121] A. D. Becke et M. R. Roussel, *Phys. Rev. A* **39**, 3761 (1989).
- [122] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, et P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2544 (1999).
- [123] T. V. Voorhis et G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **109**, 400 (1998).
- [124] E. I. Proynov, A. Vela, et D. R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.* **230**, 419 (1994).
- [125] E. I. Proynov, A. Vela, et D. R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.* **234**, 462E (1995).
- [126] E. I. Proynov et D. R. Salahub, *Phys. Rev. B* **49**, 7874 (1994).
- [127] E. I. Proynov et D. R. Salahub, *Phys. Rev. B* **57**, 12616E (1998).
- [128] E. I. Proynov, S. Sirois, et D. R. Salahub, *Int. J. Quant. Chem.* **64**, 427 (1997).
- [129] E. I. Proynov, H. Chermette, et D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **113**, 10013 (2000).
- [130] C. Lee, W. Yang, et R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [131] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 1372 (1993).
- [132] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [133] P. M. W. Gill, B. G. Johnson, J. A. Pople, et M. J. Frisch, *Int. J. Quant. Chem. Quant. Chem. Symp.* **26**, 319 (1992).

- [134] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, et K. Burke, *J. Chem. Phys.* **105**, 9982 (1996).
- [135] M. Ernzerhof, J. P. Perdew, et K. Burke, *Int. J. Quant. Chem.* **64**, 285 (1997).
- [136] T. Grabo, T. Kriebich, S. Kurth, et E. K. U. Gross, Orbital functionals in density functional theory: the optimized effective potential method, dans *Strong Coulomb Correlations in Electronic Structure: Beyond the Local Density Approximation*, édité par V. I. Anisimov, Gordon & Breach, Tokyo, 1998.
- [137] R. T. Sharp et G. K. Horton, *Phys. Rev.* **90**, 317 (1953).
- [138] J. D. Talman et W. F. Shadwick, *Phys. Rev. A* **14**, 36 (1976).
- [139] S. Ivanov, S. Hirata, et R. J. Bartlett, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5455 (1999).
- [140] A. Görling, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5459 (1999).
- [141] S. Hamel, M. E. Casida, et D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.* , sous presse (2001).
- [142] R. Colle et O. Salvetti, *Theoret. Chim. Acta* **37**, 329 (1975).
- [143] H. Guo, S. Sirois, E. I. Proynov, et D. R. Salahub, Density functional theory and its application to hydrogen bonded systems, dans *Theoretical Treatments of Hydrogen Bonding*, édité par D. Hadzi, chapitre 3, John Wiley & Sons Ltd., New York, 1997.
- [144] S. Sirois, E. I. Proynov, D. T. Nguyen, et D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **107**, 6770 (1997).
- [145] D. R. Salahub, S. Chrétien, A. Milet, et E. I. Proynov, Performance of density functional for transition states, dans *Transition State Modeling for Catalysis*, édité par D. G. Truhlar et K. Morokuma, ACS Symposium Series 721, chapitre 2, page 20, American Chemical Society, Washington, DC, 1999.
- [146] D. Wei, E. I. Proynov, A. Milet, et D. R. Salahub, *J. Phys. Chem. A* **104**, 2384 (2000).
- [147] A. M. Köster, *J. Chem. Phys.* **104**, 4114 (1996).
- [148] S. Obara et A. Saika, *J. Chem. Phys.* **84**, 3963 (1986).

- [149] H. Sambe et R. H. Felton, *J. Chem. Phys.* **62**, 1122 (1975).
- [150] B. I. Dunlap, J. W. D. Connolly, et J. R. Sabin, *J. Chem. Phys.* **71**, 3396 (1979).
- [151] J. M. Pérez-Jordá et W. Yang, *J. Chem. Phys.* **107**, 1218 (1997).
- [152] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **88**, 2547 (1988).
- [153] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, et M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982).
- [154] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- [155] A. Höck et E. Engel, *Phys. Rev. A* **58**, 3578 (1998).
- [156] V. Bonifacic et S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* **60**, 2779 (1974).
- [157] J. Andzelm, E. Radzio, et D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **83**, 4573 (1985).
- [158] W. R. Wadt et P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **82**, 284 (1985).
- [159] P. J. Hay et W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **82**, 299 (1985).
- [160] L. F. Pacios et P. A. Christiansen, *J. Chem. Phys.* **82**, 2664 (1985).
- [161] M. M. Hurley, L. F. Pacios, P. A. Christiansen, R. B. Ross, et W. C. Ermler, *J. Chem. Phys.* **84**, 6840 (1986).
- [162] L. A. LaJohn, P. A. Christiansen, R. B. Ross, T. Atashroo, et W. C. Ermler, *J. Chem. Phys.* **87**, 2812 (1987).
- [163] R. B. Ross, J. M. Powers, T. Atashroo, W. C. Ermler, L. A. LaJohn, et P. A. Christiansen, *J. Chem. Phys.* **93**, 6654 (1990).
- [164] W. J. Stevens, M. Krauss, H. Basch, et P. G. Jasien, *Can. J. Chem.* **70**, 612 (1992).
- [165] N. S. Mosyagin, A. V. Titov, et A. V. Tulub, *Phys. Rev. A* **50**, 2239 (1994).
- [166] I. I. Tupitsyn, N. S. Mosyagin, et A. V. Titov, *J. Chem. Phys.* **103**, 6548 (1995).
- [167] N. S. Mosyagin, A. V. Titov, et Z. Latajka, *Int. J. Quant. Chem.* **63**, 1107 (1997).

- [168] B. Delley, J. Chem. Phys. **92**, 508 (1990).
- [169] J. M. Pérez-Jordá, A. D. Becke, et E. San-Fabián, J. Chem. Phys. **100**, 6520 (1994).
- [170] O. Treutler et R. Ahlrichs, J. Chem. Phys. **102**, 346 (1995).
- [171] M. Krack et A. M. Köster, J. Chem. Phys. **108**, 3226 (1998).
- [172] Y. C. Zheng et J. E. Almlöf, J. Mol. Struct.(Theochem) **388**, 277 (1996).
- [173] K. S. Werpetinski et M. Cook, J. Chem. Phys. **106**, 7124 (1997).
- [174] K. R. Glaesemann et M. S. Gordon, J. Chem. Phys. **112**, 10738 (2000).
- [175] G. Berghold, J. Hutter, et M. Parrinello, Theor. Chem. Acc. **99**, 344 (1998).
- [176] C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. **23**, 69 (1951).
- [177] N. Godbout, D. R. Salahub, J. Andzelm, et E. Wimmer, Can. J. Chem. **70**, 560 (1992).
- [178] J. Andzelm, E. Radzio, et D. R. Salahub, J. Comp. Chem. **6**, 520 (1985).
- [179] A. D. Becke, Int. J. Quant. Chem. Quant. Chem. Symp. **23**, 599 (1989).
- [180] S. F. Boys, Proc. R. Soc. London Ser. A **200**, 542 (1950).
- [181] J. C. Slater, Phys. Rev. **36**, 57 (1930).
- [182] S. Huzinaga, J. Andzelm, M. Kłobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sakai, et H. Tatewaki, *Gaussian basis sets for molecular calculations*, Elsevier, Amsterdam, 1984.
- [183] J. M. Millam et G. E. Scuseria, J. Chem. Phys. **106**, 5569 (1997).
- [184] P. M. Boerrigter, G. te Velde, et E. J. Baerends, Int. J. Quant. Chem. **33**, 87 (1988).
- [185] M. R. Pederson et K. A. Jackson, Phys. Rev. B **41**, 7453 (1990).
- [186] P. M. W. Gill, B. G. Johnson, et J. A. Pople, Chem. Phys. Lett. **209**, 506 (1993).

- [187] C. W. Murray, N. C. Handy, et G. J. Laming, *Mol. Phys.* **78**, 997 (1993).
- [188] A. Goursot, I. Pápai, et C. A. Daul, *Int. J. Quant. Chem.* **52**, 799 (1994).
- [189] J. Andzelm et E. Wimmer, *J. Chem. Phys.* **96**, 1280 (1992).
- [190] V. Termath et J. Sauer, *Chem. Phys. Lett.* **255**, 187 (1996).
- [191] G. Frenking, I. Antes, M. Böhme, S. Dapprich, A. W. Ehlers, V. Jonas, A. Neuhaus, M. Otto, R. Stegmann, A. Veldkamp, et S. F. Vyboishchikov, Pseudopotential calculations of transition metal compounds: Scope and limitations, dans *Reviews in Computational Chemistry*, édité par K. B. Lipkowitz et D. B. Boyd, volume 8, chapitre 2, page 63, VCH Publishers, New York, 1993.
- [192] T. R. Cundari, M. T. Benson, M. L. Lutz, et S. O. Sommerer, Effective core potential approaches to the chemistry of heavier elements, dans *Reviews in Computational Chemistry*, édité par K. B. Lipkowitz et D. B. Boyd, volume 8, chapitre 3, page 145, VCH Publishers, New York, 1993.
- [193] H. Guo, N. Gresh, B. P. Roques, et D. R. Salahub, *J. Phys. Chem. B* **104**, 9746 (2000).
- [194] J. Andzelm, E. Radzio, et D. R. Salahub, *J. Comp. Chem.* **6**, 533 (1985).
- [195] L. Jian, G. Schreckenbach, et T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 486 (1995).
- [196] L. Jian et T. Ziegler, *Inor. Chem.* **34**, 3245 (1995).
- [197] L. Versluis, *The determination of molecular structures by the HFS-method*, Thèse de doctorat, University of Calgary, Calgary(Alberta), CANADA, 1989.
- [198] R. S. Jones, J. W. Mintmire, et B. I. Dunlap, *Int. J. Quant. Chem. Quant. Chem. Symp.* **22**, 77 (1988).
- [199] J. Baker, *J. Comp. Chem.* **7**, 385 (1986).
- [200] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman,

- J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, et J. A. Pople, *Gaussian 94 Revision E.2*, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1995.
- [201] R. Fletcher et M. J. D. Powell, *Comput. J.* **6**, 163 (1963).
- [202] B. I. Dunlap, *Phys. Rev. A* **25**, 2847 (1982).
- [203] P. Pulay, *J. Comp. Chem.* **3**, 556 (1982).
- [204] M. Castro et D. R. Salahub, *Phys. Rev. B* **49**, 11842 (1994).
- [205] P. A. Montano et G. K. Shenoy, *Solid State Commun.* **35**, 53 (1980).
- [206] H. Purdum, P. A. Montano, G. K. Shenoy, et T. Morrison, *Phys. Rev. B* **25**, 4412 (1982).
- [207] M. Moskovits et D. P. DiLella, *J. Chem. Phys.* **73**, 4917 (1980).
- [208] M. Castro, C. Jamorski, et D. R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.* **271**, 133 (1997).
- [209] C. J. Barden, J. C. Rienstra-Kiracofe, et H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **113**, 690 (2000).
- [210] T. L. Haslett, K. A. Bosnick, S. Fedrigo, et M. Moskovits, *J. Chem. Phys.* **111**, 6456 (1999).
- [211] D. G. Leopold et W. C. Lineberger, **85**, 51 (1986).
- [212] T. Noro, C. Ballard, M. H. Palmer, et H. Tatewaki, *J. Chem. Phys.* **100**, 452 (1994).
- [213] F. W. Kutzler et G. S. Painter, *Phys. Rev. B* **43**, 6865 (1991).
- [214] T. V. Russo, R. L. Martin, et P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **101**, 7729 (1994).
- [215] C. W. Bauschlicher, Jr., P. Siegbahn, et L. G. M. Pettersson, *Theoret. Chim. Acta* **74**, 480 (1988).

- [216] G. Chałasiński et M. M. Szcześniak, *Chem. Rev.* **94**, 1723 (1994).
- [217] F. B. van Duijneveldt, J. G. C. M. van Duijneveldt-van de Rijdt, et J. H. van Lenthe, *Chem. Rev.* **94**, 1873 (1994).
- [218] N. R. Kestner et J. E. Combariza, Basis set superposition errors: Theory and practice, dans *Reviews in Computational Chemistry*, édité par K. B. Lipkowitz et D. B. Boyd, volume 13, chapitre 2, page 99, VCH Publishers, New York, 1999.
- [219] J. Emsley, O. P. A. Hoyte, et R. E. Overill, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3303 (1978).
- [220] S. F. Boys et F. Bernardi, *Mol. Phys.* **19**, 553 (1970).
- [221] K. N. Houk, R. W. Gandour, R. W. Srozier, et N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6797 (1979).
- [222] H. A. Duarte, E. Proynov, et D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **109**, 26 (1998).
- [223] D. G. Prichard, R. N. Nandi, et J. Muenter, *J. Chem. Phys.* **89**, 115 (1988).
- [224] Y. Ohshima, Y. Matsumoto, M. Takami, et K. Kuchitsu, *Chem. Phys. Lett.* **147**, 1 (1988).
- [225] Y. F. Zhu, S. L. Allman, R. C. Phillips, W. R. Garrett, et C. H. Chen, *Chem. Phys. Lett.* **224**, 7 (1994).
- [226] T. Aoyama, O. Matsuoka, et N. Nakagawa, *Chem. Phys. Lett.* **67**, 508 (1979).
- [227] I. L. Alberts, T. W. Rowlands, et N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **88**, 3811 (1988).
- [228] J. S. Craw, W. B. De Almeida, et A. Hinchliffe, *J. Mol. Struct.(Theochem)* **201**, 69 (1989).
- [229] R. G. A. Bone et N. C. Handy, *Theoret. Chim. Acta* **78**, 133 (1990).
- [230] S. M. Resende et W. B. De Almeida, *Chem. Phys.* **206**, 1 (1996).
- [231] A. Karpfen, *J. Phys. Chem. A* **103**, 11431 (1999).
- [232] K. Shuler et C. E. Dykstra, *J. Phys. Chem. A* **104**, 4562 (2000).

- [233] K. M. Ervin, S. Gronert, S. E. Barlow, M. K. Gilles, A. G. Harrison, V. M. Bierbaum, C. H. DuPuy, W. C. Lineberger, et G. B. Ellison, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 5750 (1990).
- [234] C. E. Dykstra et H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 1378 (1978).
- [235] Y. Osamura, H. F. Schaefer III, S. K. Gray, et W. H. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1904 (1981).
- [236] R. Krishnan, M. J. Frisch, J. A. Pople, et P. V. R. Schleyer, *Chem. Phys. Lett.* **79**, 408 (1981).
- [237] T. Carrington, Jr., L. M. Hubbard, H. F. Schaefer III, et W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **80**, 4347 (1984).
- [238] M. M. Gallo, T. P. Hamilton, et H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 8714 (1990).
- [239] C. J. Wu et E. A. Carter, *J. Phys. Chem.* **95**, 8352 (1991).
- [240] G. A. Petersson, T. G. Tensfeldt, et J. A. Montgomery, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 6133 (1992).
- [241] P. Halvick, D. Liotard, et J. C. Rayez, *Chem. Phys.* **177**, 69 (1993).
- [242] Y. Yamaguchi, G. Vacek, J. R. Thomas, B. J. DeLeeuw, et H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **100**, 4969 (1994).
- [243] J. F. Stanton, C.-M. Huang, et P. G. Szalay, *J. Chem. Phys.* **101**, 356 (1994).
- [244] J. F. Stanton et J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **101**, 3001 (1994).
- [245] K. A. Peterson et T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **106**, 4119 (1997).
- [246] J. F. Stanton et J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **110**, 1831 (1999).
- [247] G. L. Gutsev, S. N. Khanna, et P. Jena, *Phys. Rev. B* **62**, 1604 (2000).
- [248] E. M. Nour, C. Alfaro-Franco, K. A. Gingerich, et J. Laane, *J. Chem. Phys.* **86**, 4779 (1987).

- [249] S. E. Aspel, J. W. Emmert, J. Deng, et L. A. Bloomfield, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1441 (1996).
- [250] S. E. Weber et P. Jena, *Chem. Phys. Lett.* **281**, 401 (1997).
- [251] B. V. Reddy, S. K. Nayak, S. N. Khanna, B. K. Rao, et P. Jena, *J. Phys. Chem. A* **102**, 1748 (1998).
- [252] J. L. Chen, C. S. Wang, K. A. Jackson, et M. R. Pederson, *Phys. Rev. B* **44**, 6558 (1991).
- [253] L.-S. Wang, H.-S. Cheng, et J. Fan, *J. Chem. Phys.* **102**, 9480 (1995).
- [254] X. G. Gong et Q. Q. Zheng, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 2421 (1995).
- [255] P. Ballone et R. O. Jones, *Chem. Phys. Lett.* **233**, 632 (1995).
- [256] M. Castro, *Int. J. Quant. Chem.* **64**, 223 (1997).
- [257] J. D. Gezelter, B. A. Sithm, E. Willighagen, T. J. Grey, et C. Steinbeck, *Jmol 1.2*, Jmol Development Team, <http://jmol.sourceforge.net>, 2001.
- [258] P. Mattis, et S. Kimball, *Gimp 1.2*, GNU General Public License, <http://www.gimp.org/>, 2001.
- [259] Sun Microsystems Inc., <http://www.sun.com/>, *StarOffice 5.2*, 2000.
- [260] M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **18**, C71 (1951).
- [261] J. Chatt et L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* , 2939 (1953).
- [262] E. S. Kline, Z. H. Kafafi, R. H. Hauge, et J. L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 7559 (1985).
- [263] R. Stegmann et G. Frenking, *Organometallics* **17**, 2089 (1998).
- [264] D. Schröder et H. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **504**, 123 (1995).
- [265] M. Castro, D. R. Salahub, et R. Fournier, *J. Chem. Phys.* **100**, 8233 (1994).
- [266] D. Schröder, A. Fiedler, et H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **134**, 239 (1994).

- [267] A. Ricca et C. W. Bauschlicher, Jr., *Theoret. Chim. Acta* **92**, 123 (1995).
- [268] M. Sodupe et C. W. Bauschlicher, Jr., *J. Phys. Chem.* **95**, 8640 (1991).
- [269] R. Pandey, B. K. Rao, P. Jena, et J. M. Newsam, *Chem. Phys. Lett.* **321**, 142 (2000).
- [270] P. Chaquin, D. Costa, C. Lepetit, et M. Che, *J. Phys. Chem. A* **105**, 4541 (2001).
- [271] H. F. Hefner, D. E. Tevault, W. B. Fox, et R. R. Smardzewski, *J. Organomet. Chem.* **146**, 45 (1978).
- [272] D. W. Ball, Z. H. Kafafi, R. H. Hauge, et J. L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 6621 (1986).
- [273] C. W. Bauschlicher, Jr., H. Partridge, et S. R. Langhoff, *J. Phys. Chem.* **96**, 3273 (1992).
- [274] C.-N. Yang et S. J. Klippenstein, *J. Phys. Chem. A* **103**, 1094 (1999).
- [275] D. Majumdar, S. Roszak, et K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.* **107**, 408 (1997).
- [276] F. Meyer, F. A. Khan, et P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 9740 (1995).
- [277] R. L. Hettich, T. C. Jackson, E. M. Stanko, et B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 5086 (1986).
- [278] K. F. Willey, C. S. Yeh, D. L. Robbins, et M. A. Duncan, *J. Phys. Chem.* **96**, 9106 (1992).
- [279] T. Kurikawa, H. Takeda, M. Hirano, K. Judai, T. Arita, S. Nagao, A. Nakajima, et K. Kaya, *Organometallics* **8**, 1430 (1998).
- [280] R. Tonkyn, M. Ronan, et J. C. Weisshaar, *J. Phys. Chem.* **92**, 92 (1988).
- [281] S. Chrétien et D. R. Salahub, Density functional theory, methods, techniques, and applications, dans *Atomic Clusters and Nanoparticles*, édité par C. Guet et F. David, volume 73 of *Les Houches Ecole d'Ete de Physique Theorique*, page 105, Springer, Germany, 2001.

- [282] J. E. Boggs, *Pure and Appl. Chemistry* **70**, 1015 (1998).