
THESES

préparée et présentée à

L'UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

pour obtenir le grade de

Docteur

Spécialité : CHIMIE PHYSIQUE

par

Patricia Guevara Level

Sujet de la thèse :

**Vibrational spectra calculations, fingerprints allow to
elucidate composition and reactivity of complex
chemical systems**

Directeur de Thèse: **Pr Didier BÉGUÉ**

Date de soutenance prévue le 28 Novembre 2016

devant la commission d'examen composée de :

JURY

Dr Joëlle MASCETTI	Université de Bordeaux 1, France	Rapporteur
Dr Benjamin HANOUNE	Université de Lille 1, France	Rapporteur

Table of Contents

1	Généralités – Contexte de l'étude	7
1.1	Généralités	8
1.1.1	Composition du pétrole brut	8
1.1.1.1	Définitions	8
1.1.1.2	Classification des différentes fractions du pétrole brut	9
1.1.2	Une fraction lourde du pétrole brut : les asphaltènes	10
1.1.2.1	Définition	10
1.1.2.2	Composition chimique des asphaltènes : une teneur importante en hétéroéléments	11
1.1.2.3	Débat autour du poids moléculaire des asphaltènes	14
1.2	État des lieux des connaissances sur les systèmes asphalténiques	14
1.2.1	Revue des données expérimentales	15
1.2.1.1	Analyses par spectroscopie RMN	15
1.2.1.2	Analyses par diffraction des rayons X	16
1.2.1.3	Analyses par spectroscopie de fluorescence résolue en temps	16
1.2.1.4	Analyses par spectroscopie infrarouge	16
1.2.1.5	Conclusion : les asphaltènes, une coexistence de structures moléculaires ?	17
1.2.2	La modélisation, outil indispensable dans l'élucidation des structures as- phalténiques	17
1.2.2.1	Des nombreux intérêts de la modélisation des asphaltènes	17
1.2.2.2	Construction de la structure moléculaire des asphaltènes	18
2	Partie vibrationnelle	19
2.1	Généralités	21
2.2	Séparation des mouvements	22
2.3	Energie cinétique de vibration	24
2.4	Energie potentielle harmonique	25
2.5	Équations de LAGRANGE	25
2.5.1	Espace des coordonnées cartésiennes pondérées par les masses	25
2.5.2	Espace des coordonnées internes : résolution par la méthode de WILSON	26
2.5.3	Espace des coordonnées internes de symétrie	27
2.6	Traitement quantique de la vibration	27
2.7	La fonction potentielle anharmonique	28
2.8	Représentation matricielle du Hamiltonien	31
2.9	Méthodes perturbationnelles	32
2.10	Méthodes variationnelles	33

2.10.0.1	Les méthodes de variation-perturbation	36
3	longue portée	39
3.1	Théorie des perturbations	42
3.1.1	L'approche en « supermolécules »	43
3.1.2	Détermination théorique des coefficients du développement multipolaire de l'énergie d'interaction à grande distance : potentiel électrostatique . .	44
3.1.2.1	Hamiltonien à l'ordre zéro pour le système $[a - b]$	45
3.1.2.2	Fonction d'onde moléculaire à l'ordre zéro	46
3.1.2.3	Perturbation	46
3.1.2.4	Le Hamiltonien d'interaction	47
3.1.2.5	Développement à un centre du potentiel électrostatique dû à une distribution de charges discrètes.	49
3.1.2.6	Développement à deux centres de l'interaction coulombienne entre deux distributions de charges ne se recouvrant pas	50
3.1.2.7	Détermination théorique des coefficients du développement multipolaire de l'énergie d'interaction à grande distance : énergie d'interaction	52
3.1.2.8	Calcul de l'énergie électrostatique.	52
3.1.2.9	Calcul de l'énergie de polarisation	53
3.1.3	SAPT	56
3.2	DFT	61
3.2.1	Les fondements de la DFT	61
3.2.1.1	Modèle de THOMAS-FERMI	61
3.2.1.2	Modèle de THOMAS-FERMI-DIRAC	61
3.2.2	Modèle de SLATER	62
3.2.3	Les théorèmes de HOHENBERG et KOHN	62
3.2.3.1	Premier théorème : preuve d'existence	62
3.2.4	Second théorème : théorème variationnel	63
3.2.5	Approche Kohn-Sham	63
3.2.6	Les différentes classes de fonctionnelles	64
3.2.6.1	Local Density approximation (LDA)	65
3.2.6.2	Generalized Gradient Approximation (GGA)	65
3.2.6.3	Fonctionnelles hybrides	66
3.2.6.4	Nécessité d'une fonctionnelle « longue portée »	66
3.2.7	LC-DFT-D hybride : ω BXD	66
3.2.7.1	B88	67
3.2.7.2	B97	67
3.2.7.3	ω B97	68
3.2.7.4	ω B97X	70
3.2.7.5	ω B97X-D	70
3.2.8	DFT+D	71
3.2.8.1	DFT-D2	71
3.2.8.2	DFT-D3	72
3.2.8.3	La méthode de Tkatchenko-Scheffer (DFT-TS)	73
3.2.8.4	Self-consistent screening de la méthode de Tkatchenko-Scheffer (DFT-TS-SCS)	74

List of Figures

1.1	Structure moyenne du modèle continental des asphaltènes	14
1.2	Molecule d'asphaltènes type archipel	15
3.1	Structures du dimère de Benzène	59

List of Tables

1.1	Composition chimique du pétrole en termes de distribution élémentaire, selon les données recueillies par Speight <i>et al.</i>	9
1.2	Famille de composés soufrés caractérisés au sein du pétrole brut	11
1.3	Exemples de dérivés thiophéniques courants identifiés au sein des fractions lourdes : phénanthro-thiophènes et benzonaphto-thiophènes	12
1.4	Famille de composés azotés caractérisés au sein du pétrole brut	13
3.1	Energies d'interaction (en kcal/mol) du dimère de benzène calculées au niveau CCSD(T) et DFT-SAPT (PBE0)	60

Chapter 1

Généralités – Contexte de l'étude

Introduction

Les enjeux environnementaux mondiaux nous imposent depuis plusieurs années de repenser notre rapport aux énergies et, notamment, de revoir l'exploitation des énergies fossiles, première ressource mondiale devant la filière nucléaire, et ressource épuisable. En 2016, aucun scénario ni aucune projection ne peut encore, raisonnablement, se passer des ressources pétrolières, impliquant des réflexions et des recherches poussées pour faire évoluer les procédés industriels actuels d'extraction et de raffinage du pétrole. En premier lieu, la raréfaction des réserves de pétrole brut léger a progressivement conduit à l'exploitation de fractions plus lourdes du pétrole brut, *via* l'introduction d'étapes de désulfuration dans le processus industriel de distillation du pétrole. En second lieu, les enjeux liés à l'amélioration de ces procédés reposent tant sur l'amélioration de la qualité des produits de distillation (au travers de procédés de désulfuration plus adaptés) que sur la distillation de fractions toujours plus lourdes de pétrole brut, permettant une exploitation plus durable de l'énergie fossile.

Dans cette optique, il est indispensable de comprendre qu'une amélioration des procédés passe obligatoirement par une meilleure compréhension de la composition chimique des différents produits de distillation du pétrole brut. En effet, il ne s'agit pas simplement de dériver les méthodes d'extraction et de raffinage employées communément pour le traitement des fractions plus légères du pétrole brut ; le traitement des fractions lourdes nécessite de sonder plus précisément la nature chimique des molécules qui les constituent pour comprendre les propriétés physiques qui en découlent et être à même de créer des procédés innovants assurant un raffinage efficace d'un nombre croissant de fractions du pétrole brut. De façon logique, il apparaît indispensable d'étudier aussi bien la composition chimique des constituants "exploitables" de ces fractions lourdes que des constituants "non exploitables", dont le comportement physico-chimique induit de nombreux désagréments au cours des différentes phases de l'exploitation industrielle du pétrole. Les asphaltènes, objets de la présente étude, appartiennent à cette dernière catégorie. La méconnaissance de ces systèmes engendre de sérieuses limitations, qui vont de la baisse de rendement à l'obstruction des pipelines. La caractérisation des asphaltènes constitue donc un enjeu considérable.

Le présent chapitre se veut une présentation du cadre de ce travail de thèse, au travers d'une définition des asphaltènes et d'un état des lieux des connaissances établies sur ces systèmes. Après une description générale de la composition chimique du pétrole, et une description des systèmes asphalténiques au moyen d'un historique des études expérimentales publiées jusqu'à ce jour, nous verrons comment la modélisation s'impose comme un outil indispensable dans la caractérisation de ces composés complexes.

1.1 Généralités

1.1.1 Composition du pétrole brut

1.1.1.1 Définitions

Le pétrole brut est un matériau provenant de la transformation physico-chimique de résidus animaux et végétaux sur de longues périodes géologiques. Les variations locales de température et de pression au sein des couches géologiques en font un matériau non uniforme, dont la com-

position chimique varie sensiblement suivant de multiples paramètres, tels que la localisation géographique, l'âge du filon exploité ou encore la profondeur de forage. Constitué en majeure partie de carbone et d'hydrogène, sa composition chimique fait néanmoins apparaître en proportions non négligeables des hétéroéléments (azote, oxygène, soufre), de même que des métaux (majoritairement du nickel et du vanadium). Speight [1] résume la composition chimique du pétrole en termes de distribution élémentaire :

Élément chimique	Proportions
Carbone	83.0–87.0%
Hydrogène	10.0–14.0%
Azote	0.1–2.0%
Oxygène	0.05–1.5%
Soufre	0.05–6.0%
Métaux (Nickel, Vanadium)	<1000 ppm

Table 1.1 – Composition chimique du pétrole en termes de distribution élémentaire, selon les données recueillies par Speight *et al.*

Les données rassemblées par Speight et son équipe font apparaître des fenêtres de distribution relativement étroites, qui engendrent pourtant de grandes variations dans les propriétés physiques observées (volatilité, viscosité, gravité spécifique, couleur, etc.). De fait, la définition des nombreuses fractions du pétrole découle souvent de leurs propriétés physiques, et particulièrement des propriétés de viscosité et de densité. Les définitions les plus communes font intervenir la densité API (baptisée ainsi car conçue par le “American Petroleum Institute” et exprimée en ° API), échelle spécifique au pétrole brut, calculée suivant la formule suivante :

$$d_{API} = \frac{141.5}{d_{60F}} - 131.5 \quad (1.1)$$

où d_{60F} représente la densité de la fraction de pétrole brut à 60 ° Fahrenheit.

Suivant cette formule, plus la fraction étudiée est légère - autrement dit plus sa densité est faible - plus la densité API est élevée.

De nombreux termes courants ont été définis suivant cette échelle spécifique. Ainsi, le terme "huile lourde" désigne une fraction dont la densité API n'excède pas 20 ° API. Faisant partie des huiles lourdes, et souvent considérés comme huiles "extra-lourdes", les sables bitumeux sont parfois définis comme des fractions de densité API inférieure à 12 ° API.

1.1.1.2 Classification des différentes fractions du pétrole brut

Comme évoqué dans le paragraphe précédent, le pétrole est un matériau non-homogène de composition chimique complexe. L'industrie pétrolière divise communément les constituants chimique du pétrole en trois catégories, que sont :

- les *paraffines*, hydrocarbures saturés de taille variable (de type n-alcane et *iso*-alcane) ;
- les *naphtènes*, constitués majoritairement d'hydrocarbures saturés cycliques (en majorité des cycloalcanes) ;

- les *aromatiques*, dont le benzène et ses dérivés.

Les résines et les asphaltènes appartiennent à cette dernière catégorie, en tant que molécules de grande taille comportant de nombreux cycles aromatiques ainsi que plusieurs hétéroatomes. Le paragraphe qui suit revient plus en détail sur les caractéristiques physico-chimiques des asphaltènes, objets de la présente étude.

1.1.2 Une fraction lourde du pétrole brut : les asphaltènes

1.1.2.1 Définition

Les asphaltènes sont des molécules de grande taille, généralement observées sous forme de poudre noire, hautement polaires, constituées de noyaux aromatiques condensés, substitués par des chaînes aliphatiques et naphténiques. Ces arrangements hétérocycliques comportent plusieurs hétéroéléments (azote, oxygène, soufre), en proportion variable suivant le procédé d'extraction employé, comme évoqué dans les paragraphes précédents [2].

Historiquement, le premier emploi du terme “asphaltène” est attribué au français Boussingault, qui l'utilise dès 1837 pour caractériser certains des produits de distillation de l'asphalte[3]. Dans ce contexte, les “asphaltènes” sont définis comme les constituants solides insolubles dans l'alcool mais solubles dans l'essence de térébenthine, par opposition aux “pétrolènes”, constituants volatils solubles dans l'éther. Désormais obsolète, cette définition des asphaltènes fait néanmoins appel aux propriétés de solubilité de ces systèmes, caractéristique que l'on emploie de nouveau aujourd'hui pour tenter de définir ces composés sur la base de leurs propriétés physiques. Ainsi, à l'heure actuelle, les asphaltènes sont définis comme une fraction du pétrole soluble dans les solvants aromatiques “légers” (tels que le benzène) mais insolubles dans les solvants paraffiniques (tels que les n-alcanes). Une définition plus précise passe par une classification des asphaltènes suivant le type de solvant paraffinique apte à provoquer leur précipitation. L'étude menée par Speight *et al.* [ref !!] tend à montrer la corrélation existant entre le caractère aromatique de l'asphaltène (indiqué par le rapport entre le nombre d'atomes d'hydrogène et le nombre d'atomes de carbone) et la masse molaire de la fraction d'asphaltène précipitée dans le solvant paraffinique.

Si l'on considère les propriétés physico-chimiques des asphaltènes et la nature des constituants chimiques qui composent les différentes fractions du pétrole, il apparaît rapidement qu'il existe des incompatibilités physiques, qui rendent problématique la présence des asphaltènes dans les différentes phases de distillation et de raffinage du pétrole. En effet, les asphaltènes ayant tendance à précipiter au contact de solvants de type paraffiniques, leur mélange aux autres constituants du pétrole déclenche un phénomène d'agréation. Les asphaltènes forment des agrégats baptisés micelles, et le système constitué par les asphaltènes et les fractions hydrocarbonées du pétrole forme une solution colloïdale. Les procédés intervenant à tous les stades de la production industrielle du pétrole se doivent de tenir compte de ce système colloïdal, en retenant les micelles ou en les solvant. Cette problématique est rendue un peu plus complexe encore par les nécessaires changements de température et/ou de pression aux différents stades de la distillation et du raffinage, paramètres qui influent notablement sur les propriétés de précipitation des asphaltènes.

1.1.2.2 Composition chimique des asphaltènes : une teneur importante en hétéroéléments

Soufre Au sein du pétrole, la composition élémentaire en soufre varie généralement entre 1% et 4%. La majorité (60 à 80%) des composés soufrés se retrouve dans la fraction asphalténique du pétrole, ce qui les rend *a priori* plus complexes à caractériser. On suppose néanmoins que les dérivés soufrés proprement caractérisés au sein des fractions légères du pétrole sont semblables aux composés soufrés présents dans les fractions asphalténiques, mais en proportions différentes. En règle générale, ces dérivés se divisent en cinq grandes classes chimiques : thiols, sulfures, disulfides, sulfoxydes et thiophènes.



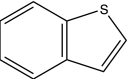
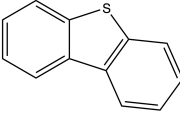
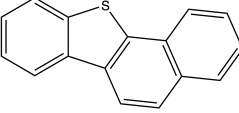
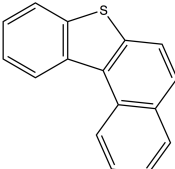
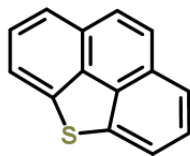
RSH	Thiols
RSR'	Sulfures
	Sulfures cycliques
RSSR'	Disulfures
	Thiophène
	Benzothiophène
	Dibenzothiophène
	Naphtobenzothiophènes
	

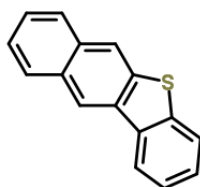
Table 1.2 – Famille de composés soufrés caractérisés au sein du pétrole brut

Thiols, sulfures, sulfoxydes et disulfides peuvent être classés plus précisément suivant leur nature cyclique ou acyclique, soit suivant l'organisation du squelette carboné (alkyle, aryle ou alkyl-aryle). Les dérivés thiophéniques, quant à eux, sont des structures polyaromatiques condensées autour d'un noyau thiophène (benzo, dibenzo, naphtobenzo-thiophènes, etc.). Au sein des fractions lourdes, la majorité des espèces soufrées sont des dérivés thiophéniques (cf. tableau 1.3), suivi par des dérivés sulfures (cycliques et acycliques). Enfin, des espèces de type sulfoxydes ont été mises en évidence, dans des proportions très variables, leur teneur variant entre 0.3% et 10.3% [4, 5].

Azote En dépit des faibles proportions dans lesquelles il est présent, les dérivés de l'azote sont particulièrement étudiés, puisqu'à l'origine de la destruction des catalyseurs employés lors



Phénanthro-thiophènes



Benzonaphto-thiophènes

Table 1.3 – Exemples de dérivés thiophéniques courants identifiés au sein des fractions lourdes : phénanthro-thiophènes et benzonaphto-thiophènes

du craquage. Comme leurs analogues soufrés, les composés azotés se retrouvent en majeure partie au sein des fractions lourdes et des résidus de distillation du pétrole.

On distingue communément deux classes de composés azotés, à savoir les dérivés dits “*basiques*”, qui regroupent les homologues de la pyridine, et les dérivés dits “*neutres*”, qui rassemblent des systèmes de type pyrrole, indole et carbazole. En règle générale, environ un tiers des composés azotés sont des dérivés “basiques”, la part restante revenant donc aux composés dits “neutres”, bien que ces proportions puissent varier sensiblement en fonction des paramètres géochimiques de provenance du pétrole.

Comme indiqué dans le tableau 1.4, les structures “basiques” identifiées sont des analogues de la pyridine, tels que la quinoléine ou l’iso-quinoléine, comprenant entre deux et quatre cycles aromatiques condensés avec différents degrés d’alkylation ; des benzo- et dibenzoquinoléines, tétrahydroquinoléines, ainsi que des azapyrènes, ont par exemple pu être caractérisés, qui forment autant de systèmes à haut encombrement stérique.

Les structures “neutres”, majoritaires, sont essentiellement représentées par les dérivés carbazolés (benzo-carbazoles, dibenzo-carbazole, etc.). C’est également au sein de cette classe de composés que l’on trouve les porphyrines qui, bien que présentes en proportions plus anecdotiques, possèdent une stabilité remarquable. La brique élémentaire de ces systèmes de grande taille est la molécule de pyrrole, et la plus simple des porphyrines est constituée par l’assemblage de quatre molécules de pyrrole [figure porphine !!!], reliées par des ponts méthylène =CH–. Le large système de résonance ainsi formé augmente considérablement la stabilité des structures ainsi formées. Par ailleurs, les porphyrines ont tendance à former des complexes métalliques avec les ions nickel et vanadium présents au sein du pétrole, par substitution des deux atomes d’hydrogène liés aux atomes d’azote de la structure porphyrinique. La proportion de ces structures au sein du pétrole dépend une nouvelle fois de l’origine géochimique de ce dernier, et un nombre croissant d’études s’intéresse à la part de métaux présents dans les huiles brutes. On estime aujourd’hui que ces complexes porphyrine-métaux représentent entre 0.6 et 3.3% des fractions lourdes extraites[4, 5].


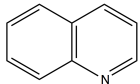
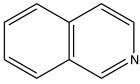

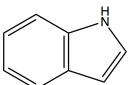
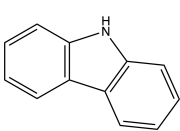
	Pyridine
	Quinoline
	Isoquinoline
	Pyrrole
	Indole
	Carbazole

Table 1.4 – Famille de composés azotés caractérisés au sein du pétrole brut

Oxygène Au sein des fractions lourdes qui nous intéressent, la teneur en composés oxygénés varie entre 0.3 et 4.9% [5]. Ces composés oxygénés figurent parmi les premières espèces caractérisées du pétrole. Les premiers travaux reportant la présence d'espèces acides au sein du pétrole remontent à 1874, et il faudra attendre quelques années de plus avant que celles-ci ne soient formellement identifiées comme étant des acides carboxyliques. Avec les dérivés du phénol, les acides carboxyliques représentent la majorité des espèces oxygénées constituant le pétrole, que l'on retrouve aussi bien dans les fractions lourdes qu'au sein de fractions plus légères. L'ensemble des études réalisées sur le sujet tend à établir que la structure de ces acides carboxyliques correspond à la structure de l'hydrocarbure prévalent. En d'autres termes, la structure de l'acide dépend du nombre d'atomes de carbone que compte le squelette carboné de l'hydrocarbure. Ainsi, lorsque l'acide comporte moins de huit atomes de carbone, ce qui correspond à un hydrocarbure de type paraffinique comme évoqué ci-avant, sa structure sera de type aliphatique. Suivant cette logique, des acides comportant un cycle commencent à apparaître à partir de six atomes de carbone et ces structures monocycliques prédominent jusqu'à quatorze atomes de carbone environ.

Une caractérisation plus fine des groupements carboxyles en présence révèle également la co-existence d'esters, de cétones, d'amides, d'anhydrides, d'éthers et de sulfoxydes. Néanmoins, à la différence des acides carboxyliques, plus aisés à caractériser puisque présent tant dans les fractions lourdes que dans les fractions légères, ces composés oxygénés se retrouvent majoritairement dans les fractions lourdes et leurs structures sont de fait plus complexes à identifier. Il est par ailleurs à noter que certains de ces composés sont supposés provenir de réactions entre les résidus de distillation et l'oxygène soufflé, qui intervient notamment dans les procédés de production de l'asphalte. De fait, il est difficile de conclure quant au fait que toutes ces espèces sont ou non des constituants du pétrole brut.

1.1.2.3 Débat autour du poids moléculaire des asphaltènes

Un rapide passage en revue de la bibliographie des asphaltènes révèle tout le débat autour de leur poids moléculaire. En effet, la distribution, en termes de poids moléculaire, varie entre 400 et 1500 Da pour les fractions de faible poids moléculaire, et peut atteindre 10^6 Da pour les fractions de haut poids moléculaire [6]. Le phénomène d'agrégation des asphaltènes est une des raisons avancées pour justifier qu'à l'heure actuelle aucune méthode n'ait permis de déterminer avec précision le véritable poids moléculaire de ces espèces. De nombreux procédés ont été employés pour tenter de résoudre ce problème, mais ceux-ci conduisent à des résultats ambigus, qu'il serait hasardeux de généraliser. À titre d'exemple, des mesures par osmométrie à tension de vapeur font apparaître des résultats fortement dépendants du type de solvant employé ; en présence d'un solvant apolaire tel que le toluène, les résultats apparaissent surestimés, au contraire de l'utilisation d'un solvant polaire tel que la pyridine ou le nitrobenzène.

1.2 État des lieux des connaissances sur les systèmes asphalténiques

La description de la structure des asphaltènes repose à l'heure actuelle sur deux modèles construits sur la base des résultats de diverses caractérisations expérimentales. Le premier modèle, baptisé modèle "continental", représente les asphaltènes comme de larges cœurs constitués de quatre à dix cycles aromatiques condensés, ramifiés par des chaînes alkyles courtes [7] (cf. figure 1.1). Ce modèle a été proposé par Zhao *et al.* [8] après caractérisation des asphaltènes obtenus par fractionnement avec du pentane supercritique, puis remployé par Rogel et Carbognani [9] dans leur travail sur des asphaltènes stables et instables extraits de pétrole provenant du Venezuela. Ce type de représentations est corrélé par des analyses en spectroscopie RMN, diffraction des rayons X et spectroscopie de fluorescence résolue en temps (TRDF).

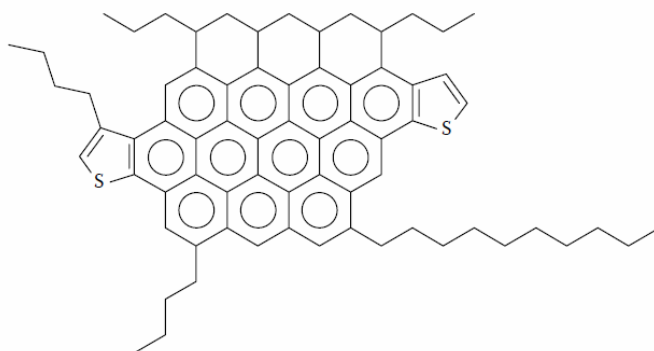


Figure 1.1 – Structure moyenne du modèle continental des asphaltènes (Zhao et col. [8])

Le modèle "archipel" présente quant à lui ces systèmes comme un ensemble de régions à caractère aromatique, constituées de deux à trois cycles condensés, reliées par des chaînes carbonées. Ce modèle s'appuie sur des analyses par pyrolyse, oxydation, dégradation thermique et dispersion angulaire neutronique, telles que rapportées par Gawrys *et al.* [10]. Sheremata *et al.* [11] ont notamment employé ce modèle pour la description des asphaltènes, comme le présente la figure reproduite ci-après (figure 1.2).

Ces deux modèles, basés sur des structures moléculaires bien distinctes, conduisent néanmoins à des propriétés physico-chimiques différentes. La description des agrégats d'asphaltènes

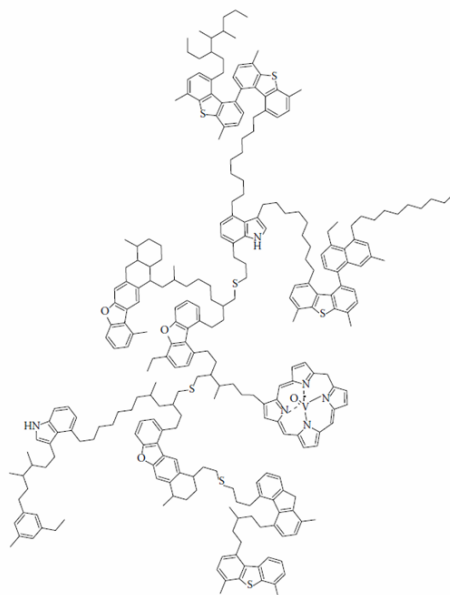


Figure 1.2 – Représentation d’asphaltènes à l’aide du modèle archipel, proposé par Sheremata *et al.*[11]

ainsi que leur solubilité dans le pétrole brut seront nettement impactées par l’emploi de l’une ou l’autre de ces représentations. Du fait de la planéité induite par la présence d’un grand nombre de cycles aromatiques condensés, la représentation d’un agrégat d’asphaltènes dans le cadre du modèle continental conduit à un empilement de plans. À l’inverse, les chaînes alkyles du modèle archipel confèrent une toute autre géométrie à ces systèmes : les asphaltènes peuvent se courber par le biais d’interactions intermoléculaires pour former des macro-agrégats globulaires susceptibles de piéger les molécules de solvant.

Le paragraphe qui suit se veut résumer les nombreuses analyses expérimentales menées sur ces systèmes, analyses qui ont dans un premier temps permis l’émergence des deux modèles que nous venons d’évoquer, avant de travailler à les confirmer ou les infirmer.

1.2.1 Revue des données expérimentales

1.2.1.1 Analyses par spectroscopie RMN

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire est couramment employée pour l’analyse structurale et la caractérisation de matériaux et de substances organiques. Cette technique représente donc une méthode d’analyse de choix pour l’étude des asphaltènes et a, à ce titre, permis d’acquérir les premiers résultats visant à résoudre leur composition chimique. Dès 1982, les travaux de Murphy *et al.* [12] révèlent que la structure primaire des asphaltènes se compose de multiples cycles aromatiques condensés (l’indice de condensation relevé sur ces systèmes étant de 3 au moins) ainsi que d’une grande variété de chaînes aliphatiques, longues et ramifiées. Par la suite, les travaux de Yen *et al.* en RMN 1H ont donné une première idée de la proportion d’hydrocarbures saturés en regard de la fraction d’hydrocarbures aromatiques au sein de molécules d’asphaltènes [13]. Enfin, plus récemment, Durand *et al.* ont employé les résultats de leurs analyses par RMN ^{13}C pour évaluer les indices de substitution et de condensation d’échantillons d’asphaltènes de différentes origines [14]. Leur étude tend à

démontrer qu'au sein d'agrégats d'asphaltènes cohabitent les deux modèles structuraux évoqués ci-avant, à savoir le modèle continental et le modèle archipel.

1.2.1.2 Analyses par diffraction des rayons X

Une étude du caractère aromatique et des paramètres cristallins des asphaltènes, des résines et des gilsonites issus du pétrole a été présentée par Yen *et al.* sur la base d'analyses en diffraction des rayons X [15]. Leurs résultats, confortés par les travaux réalisés par Shirokoff *et al.* sur quatre échantillons d'asphaltènes issus d'huiles brutes provenant d'Arabie Saoudite [16], représentent les asphaltènes comme des feuillets de cycles aromatiques condensés portant des ramifications de natures naphthéniques et aromatiques. Toutefois, Altget et Boduszynky rappellent judicieusement dans leur étude [17] qu'il convient de prendre avec précaution les résultats provenant d'analyses de diffraction, lorsque les données géométriques fournies par l'analyse servent de base pour construire un modèle structural du système étudié. Leurs travaux semblent en outre indiquer que la détermination du caractère aromatique des asphaltènes est, par ce biais, inappropriée sinon arbitraire.

1.2.1.3 Analyses par spectroscopie de fluorescence résolue en temps

Cette méthode d'analyse a été employée à plusieurs reprises pour tenter d'élucider plus précisément la taille et la structure de molécules d'asphaltènes faiblement agrégées. Les premiers travaux en ce sens, réalisés par Groenzin et Mullins [18], tendent à montrer que les molécules d'asphaltènes ne seraient constituées que d'un seul groupe chromophore. En effet, le faible poids moléculaire obtenu pour ces systèmes, comme la coloration des molécules, sont autant d'éléments recueillis incompatibles avec la représentation des asphaltènes sous forme de larges structures pseudo-polymériques constitués de deux ou trois cycles aromatiques reliés entre eux par de longues chaînes aliphatiques. En définitive, ces premières analyses par spectrométrie de fluorescence semblent conforter la représentation des asphaltènes par le modèle continental.

Par la suite, Souza *et al.* ont rapporté l'agrégation persistante des asphaltènes à la faible concentration de 0.8 g/L, soit sous le seuil de concentration critique de nanoagrégation [19]. Leurs travaux corroborent par ailleurs les résultats de Groenzin *et al.* [18] quant à la structure de type "continental" des molécules d'asphaltènes, en cela qu'ils concluent à une structure primaire constituée d'un anneau polyaromatique de quatre cycles ou plus.

1.2.1.4 Analyses par spectroscopie infrarouge

La caractérisation d'un système chimique en termes de composition passe nécessairement par des analyses en spectroscopie infrarouge, laquelle permet l'identification des groupements fonctionnels. Toutefois, dans le cadre de l'étude des fractions lourdes du pétrole, la diversité chimique et la taille des espèces présentes rendent complexe l'utilisation de la spectroscopie IR. C'est ce que soulignent Yuan *et al.*, qui relèvent l'existence d'un faible nombre d'analyses employant l'infrarouge moyen pour la caractérisation physique et chimique des huiles lourdes [20]. Parmi les travaux notables, l'étude couplée en spectroscopies IR et UV-visible menée par El-Bassoussi *et al.* [21] sur deux échantillons d'asphaltènes provenant d'Egypte a permis de classer les espèces présentes en mono, di et polyaromatiques. En accord avec les deux modèles de représentation des asphaltènes, les espèces prédominantes sont les espèces di ou polyaromatiques. En 2007, Rodrigues Coelho *et al.* [22] démontrent l'existence d'une corrélation linéaire entre les intensités des bandes infrarouges symétriques et antisymétriques associées

aux atomes d'hydrogène aromatiques de type arènes méthyl-substitués dans les régions 2900-3100 cm^{-1} et 700-900 cm^{-1} . Enfin, Laxalde *et al.* [23] rapportent une interprétation, toutefois ajustée sur les structures modèles des asphaltènes, en repérant les vibrations de stretching des liaisons C-H (hors du plan) et C=C.

1.2.1.5 Conclusion : les asphaltènes, une coexistence de structures moléculaires ?

La compilation de l'ensemble de ces résultats expérimentaux tend à suggérer que les deux modèles structuraux des asphaltènes peuvent coexister au sein des fractions lourdes. Cette idée est appuyée par les résultats d'Acevedo *et al.* [24, 25] qui ont montré que les asphaltènes pouvaient se diviser en deux fractions : une fraction insoluble dans le toluène, baptisée A1, qui serait rigide et plane, conformément au modèle continental, et une fraction soluble dans le toluène grâce à de nombreuses interactions intermoléculaires, baptisée A2 et qui correspondrait au modèle archipel. Sur la base de ces éléments, Acevedo et son équipe ont mis en place une nouvelle représentation des agrégats d'asphaltènes. Le système colloïdal consisterait en une fraction d'asphaltènes A1, entourés par une couche d'asphaltènes A2, ces derniers aidant à la solubilisation de l'ensemble.

En définitive, une revue bibliographique des analyses expérimentales menées à ce jour sur les asphaltènes montre qu'aucun modèle structural définitif valide n'a encore émergé pour ce type de systèmes. De nombreux travaux cherchent encore à clarifier l'architecture moléculaire des asphaltènes, à deux échelles distinctes. En premier lieu, l'étude de la microstructure correspond à des systèmes de poids moléculaires variant entre 500 et 10 000 Da, soit à des nano-agrégats d'asphaltènes. En second lieu, les travaux sur la macrostructure de ces entités correspondent à l'étude d'assemblages de ces nano-agrégats d'asphaltènes et sont intimement liés au milieu.

1.2.2 La modélisation, outil indispensable dans l'élucidation des structures asphalténiques

1.2.2.1 Des nombreux intérêts de la modélisation des asphaltènes

La chimie computationnelle a révolutionné notre façon d'appréhender la structure et la réactivité des molécules, de sorte que la simulation est désormais une des clés de voûte de l'avancée scientifique.

Comme nous l'avons souligné dans le paragraphe précédent, la nature et la complexité des asphaltènes rendent impossible leur caractérisation exhaustive par le seul biais de données expérimentales. Dans ce cadre, l'intérêt des simulations est incontestable et nombreux sont les travaux qui se sont déjà penchés sur la configuration moléculaire, les interactions intermoléculaires, la stabilité ou les phénomènes d'agrégation de ces systèmes. Concernant ce dernier point, la modélisation moléculaire a permis de justifier que l'agrégation des asphaltènes représentait la conformation la plus stable, sur la base d'une double approche structurale et thermodynamique révélant les interactions avec les résines, présentes au sein des fractions lourdes, et les solvants [26]. Selon ces travaux, l'interaction responsable de la formation comme de la stabilité des micelles formés d'asphaltènes et de résines serait la force d'attraction qui s'exerce entre les plans aromatiques. D'autres études théoriques se fondent sur les modèles structuraux proposés pour les asphaltènes. Les orbitales moléculaires de dimères d'asphaltènes, envisagés successivement par les modèles continental et archipel, ont été étudiés dans une approche semi-empirique ZINDO après optimisation des structures en DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité).

Du point de vue de la stabilité, la configuration continentale, représentée dans les simulations par des dimères empilés pour symboliser les plans d'asphaltènes propres à ce modèle, s'avère globalement plus stable que la configuration archipel [27].

1.2.2.2 Construction de la structure moléculaire des asphaltènes

La construction d'un modèle moléculaire utilisable en simulation se fait sur la base des données expérimentales recueillies, suivant deux méthodes principales.

La première méthode repose sur une corrélation des résultats empiriques utilisés pour déduire des informations structurales. Dans le cas des asphaltènes, l'existence de nombreux cycles aromatiques et l'ensemble des données obtenues concernant la longueur des chaînes aliphatiques ont permis à Takanohashi *et al.* d'étudier trois structures distinctes d'asphaltènes générées par la méthode de Sato par le biais de simulation en dynamique moléculaire [28].

La seconde méthode consiste à identifier des caractéristiques structurales propres au système, ainsi que sa composition moléculaire, en suivant un processus stochastique. Le modèle structural se construit alors par addition des données expérimentales et/ou par recoupement de ces résultats avec une base de données existantes. Cette méthode a été poursuivie aussi bien par Elyashberg *et al.* [29], qui ont développé un algorithme permettant la construction d'une structure sur la base de données RMN, que par Todeschini *et al.* [30] qui ont quant à eux employé des propriétés physiques telles que l'hydrophobie, le point de fusion et le point d'ébullition. La construction d'un modèle moléculaire des asphaltènes peut en dernier lieu se faire initialement de façon plus intuitive, les informations expérimentales servant ensuite à optimiser le modèle de départ [31], [32], [33].

Chapter 2

Partie vibrationnelle

Introduction

La littérature consacrée aux applications des spectrométries vibrationnelles dans le domaine de la caractérisation des constituants présents dans les pétroles est relativement peu abondante, et ce bien que la spectrométrie infrarouge soit devenue une technique d'analyse de "routine" dans de très nombreux laboratoires, académiques comme industriels. La raison de cette faible abondance réside essentiellement dans la complexité des mélanges qui constituent un pétrole, un asphaltène, etc.. Pourtant, les champs d'application de cette technique se sont considérablement développés depuis l'apparition sur le marché de spectrophotomètres à transformée de FOURIER. Après avoir vu sa position privilégiée menacée par d'autres méthodes, telles que la spectroscopie RMN¹ ou la spectrométrie de masse, la spectrométrie infrarouge à transformée de FOURIER (IRTF) a connu de nouvelles avancées technologiques, parmi lesquelles la spectrométrie photoacoustique que nous avons employée dans ce travail, qui lui confèrent à l'heure actuelle une précision d'analyse permettant d'atteindre des informations détaillées sur :

- la structure chimique de molécules, de macromolécules : identification de l'unité de base, des ramifications ; analyses des extrémités de chaînes ; identification des défauts, d'éventuelles impuretés...
- les interactions intra et inter-moléculaires, la conformation des chaînes, l'orientation des molécules et des macromolécules, les auto-associations éventuelles, ...

Cette partie a pour but essentiel de définir le vocabulaire et les notions fondamentales que nous emploierons par la suite, le développement détaillé du traitement classique de la vibration se trouvant dans de nombreux ouvrages et repris dans de nombreuses thèses. Parallèlement à ces développements expérimentaux, la modélisation en spectroscopie vibrationnelle a connu ces dernières décennies de très grandes mutations. Ce chapitre vise également à rappeler les fondements essentiels de la résolution de l'équation vibrationnelle de Schrödinger, qui sous-tendent les principales méthodes – que nous développerons – actuellement disponibles pour tenter de répondre aux problématiques posées par les expérimentateurs.

Le domaine de la pétrochimie qui nous intéresse dans ce travail, et précisément la thématique visant à l'élucidation de la composition de ces mélanges complexes, composés de milliers de molécules différentes non encore identifiées, est un domaine au champ d'investigation large et pour lequel les attentes sont grandes en termes de caractérisation comme de compréhension des processus d'interaction et d'agrégation de ces molécules. Dans ce domaine encore, la spectrométrie IRTF est certainement un des outils les plus efficaces pour élucider les mécanismes impliqués, mais les données résultantes sont complexes et de fait difficilement interprétables et justifiables sans un support théorique adapté.

L'Équipe de Chimie Physique (ECP) de l'IPREM est depuis très longtemps spécialisée dans les développements méthodologiques et logiciels dans la double hypothèse des anharmonicités électriques et mécaniques. Pour ces compétences, les expérimentateurs font généralement appel à la modélisation, dans le but d'interpréter leurs données spectrales. Le problème qui nous a été posé dans ce travail a cependant constitué un challenge qui nous a contraint à adapter nos méthodes de calculs pour proposer, *in fine*, une méthode de type variation-perturbation adaptée et simplifiée permettant une interprétation des données dans des gammes spectrales non usuelles (très bas nombres d'ondes) et sur un ensemble de molécules suffisamment large et représentatif de quelques familles moléculaires supposées présentes dans les asphaltènes.

¹"Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy".

2.1 Généralités

L'identification des principaux composés – ou, pour le moins, des familles de composés – chimiques fait l'objet, depuis de nombreuses années, de recherches intensives.

En soit, la thématique liée à l'identification et à la caractérisation des molécules au sein d'un milieu chimique donné n'a rien de novatrice. En effet, depuis de nombreuses décennies, les chimistes de tous domaines recherchent ce “graal” avec plus ou moins de succès. Parmi les techniques expérimentales couramment utilisées pour répondre à ce problème, la spectroscopie vibrationnelle est indubitablement celle qui a permis le plus grand nombre de progrès dans des domaines aussi variés que la biochimie, l'agroalimentaire, la chimie interstellaire ou encore la chimie des matériaux. Le point commun à l'ensemble de ces études est qu'elles sont toutes basées sur une connaissance *a minima* des molécules constituant le milieu étudié. La complexité des problèmes de suivi et de devenir d'un ensemble de molécules mal défini et ayant évolué dans des conditions extrêmes sur une échelle de temps démesurée (en terme de réactivité chimique) rend toutefois l'utilisation de cette technique plus délicate et plus hasardeuse, si bien qu'il est indispensable de faire appel à des techniques complémentaires ou de recourir au soutien de la modélisation prédictive. Il est en effet indéniable que les progrès conjoints des techniques de modélisation et des moyens informatiques font aujourd'hui de cet outil un support indispensable et performant à l'identification de systèmes moléculaires de plus en plus variés.

Le développement de ces modélisations en spectroscopie vibrationnelle fait état depuis une vingtaine d'années de progrès fulgurants. Les techniques mathématiques développées par les générations précédentes sont désormais largement éprouvées et mises en application au service des expérimentateurs. Il ne se passe plus une seule année sans que les limites calculatoires et les précisions atteintes par ces simulations ne soient repoussées, grâce au développement de méthodes adaptées et développées dans le cadre d'hypothèses mathématiques précises et contrôlées.

Le travail présenté dans ce chapitre s'inscrit donc dans le cadre de ces développements mathématiques au service de l'identification de systèmes chimiques complexes. Les calculs que nous développons sont réalisés dans le cadre de la Résolution de l'Equation Vibrationnelle de Schrödinger (REVS), dans la double hypothèse des approximations anharmoniques électriques et mécaniques permettant d'accéder à la détermination des intensités et des fréquences de tous les modes de vibrations intrinsèques à un système chimique donné, dans un environnement donné. Il est encore communément admis qu'un calcul mené dans une hypothèse plus simple, dite harmonique, suffit aux identifications. En réalité, les raisons fondamentales qui poussent les chercheurs à préférer l'approximation harmonique sont aussi bien liées au problème de coût calculatoire qu'au manque d'implémentation d'approches de type anharmonique dans les grands codes de calculs commerciaux. Dans la stratégie que nous développons, nos calculs se distinguent des études menées dans le domaine en cela qu'ils se placent précisément dans l'hypothèse anharmonique. Néanmoins, il est important de savoir qu'un calcul réalisé dans l'hypothèse harmonique engendre une erreur que le modélisateur a pour habitude de “contrôler” par un facteur correctif adapté qu'il applique à ses résultats selon les conditions de calculs utilisées lors de la REVS. Malheureusement, cette technique de calcul, utilisée depuis une cinquantaine d'années, et qui a fait de la modélisation en spectroscopie vibrationnelle une méthode quelque peu empirique dans l'esprit des expérimentateurs, est toujours assujettie à

un doute quant à l'identification précise des vibreurs, car il n'est fondamentalement pas concevable que l'erreur commise sur chaque mode soit la même pour tous et que la correction proposée soit universellement applicable à tous les systèmes étudiés quels que soient les milieux dans lesquels ils se trouvent. De plus, les calculs développés dans cette hypothèse ne permettent pas d'identifier d'autres vibreurs que les modes fondamentaux puisqu'aucun couplage entre modes n'est pris en compte.

En résumé, toute modélisation en spectroscopie vibrationnelle, qu'elle soit développée dans l'hypothèse harmonique ou anharmonique, est directement dépendante de la qualité de la fonction d'onde moléculaire électronique, donc de la prise en compte de la corrélation électronique. S'il est aujourd'hui commun de réaliser la REVS pour des systèmes de petite taille (3–4 atomes), ce critère devient toutefois pratiquement rédhibitoire lorsqu'il s'agit de résoudre ces mêmes problèmes dans l'hypothèse anharmonique sur des systèmes de taille plus importante.

Ce chapitre constituera avant tout une occasion pour moi de recenser les difficultés inhérentes au développement méthodologique vibrationnel et de montrer les pistes avancées pour l'étude des systèmes moléculaires dont la taille excède la vingtaine d'atomes, taille minimale nécessaire à la caractérisation des motifs/familles de base présents dans les asphaltènes. Ces activités s'inscrivent dans le prolongement et en complément des actions antérieures menées au sein de l'ECP, notamment pour le développement de méthodes de variation-perturbation et de calcul des intensités IR de petits systèmes moléculaires [34].

2.2 Séparation des mouvements rotationnels et vibrationnels

Cette partie a pour but essentiel de définir le vocabulaire et les notions fondamentales que nous emploierons par la suite, le développement détaillé du traitement classique de la vibration se trouvant dans de nombreux ouvrages [35, 36, 36] et repris dans de nombreuses thèses [37, 38].

Dans une approximation d'ordre 0 supplémentaire à celle de BORN- OPPENHEIMER, les mouvements nucléaires peuvent être séparés en deux classes : les mouvements de rotation et les mouvements de vibration. Pour ce faire, il est nécessaire d'explicitier l'expression de l'énergie cinétique des noyaux au sens classique et de repérer la molécule dans un référentiel respectant les conditions d'ECKART [39]. Considérons dans cet espace un repère mobile $oxyz$, lié à la molécule, et un repère fixe $OXYZ$, définissant les mouvements de translation et de rotation du repère mobile. Le mouvement du trièdre mobile par rapport au trièdre fixe est défini par la distance R et la vitesse angulaire instantanée α . Le mouvement de la molécule est défini par le trièdre mobile représentant à chaque instant la position \vec{r}_α des noyaux α par rapport à leur position d'équilibre \vec{a}_α . Soit :

$$\vec{\rho}_\alpha = \vec{r}_\alpha - \vec{a}_\alpha \quad (2.1)$$

La vitesse \vec{v}_α du α^{ieme} noyau est donc : $\vec{v}_\alpha = \dot{\vec{r}}_\alpha = \dot{\vec{\rho}}_\alpha$ puisque, par définition, \vec{a}_α est constant dans le temps.

Ainsi, dans le repère fixe, la vitesse de ce noyau s'écrit :

$$\vec{V}_\alpha = \dot{\vec{R}} + (\vec{\omega} \wedge \vec{r}_\alpha) + \vec{v}_\alpha \quad (2.2)$$

On peut facilement déduire de cette expression l'énergie cinétique totale des noyaux :

$$\begin{aligned}
2T = \dot{R}^2 \sum_{\alpha} m_{\alpha} \left(\vec{\omega} \wedge \vec{r}_{\alpha} \right)^2 &+ \sum_{\alpha} m_{\alpha} v_{\alpha}^2 \\
&+ 2 \vec{R} \sum_{\alpha} m_{\alpha} \vec{v}_{\alpha} \\
&+ 2 \left(\vec{R} \wedge \vec{\omega} \right) \sum_{\alpha} m_{\alpha} \vec{r}_{\alpha} \\
&+ 2 \vec{\omega} \sum_{\alpha} m_{\alpha} \left(\vec{r}_{\alpha} \wedge \vec{v}_{\alpha} \right)
\end{aligned} \tag{2.3}$$

Si nous supposons que les noyaux ne possèdent aucun mouvement de translation dans le système mobile et que l'origine de ce dernier correspond au centre de gravité de la molécule, alors :

$$\sum_{\alpha} m_{\alpha} \vec{v}_{\alpha} = 0 \tag{2.4}$$

et

$$\sum_{\alpha} m_{\alpha} \vec{r}_{\alpha} = 0 \tag{2.5}$$

Si, de plus, nous considérons que dans le trièdre mobile la molécule ne possède aucun mouvement de rotation, nous pouvons écrire :

$$\sum_{\alpha} m_{\alpha} \left(\vec{a}_{\alpha} \wedge \vec{v}_{\alpha} \right) = 0 \tag{2.6}$$

et donc

$$\sum_{\alpha} m_{\alpha} \left(\vec{r}_{\alpha} \wedge \vec{v}_{\alpha} \right) = \sum_{\alpha} m_{\alpha} \left(\vec{\rho}_{\alpha} \wedge \vec{v}_{\alpha} \right) \tag{2.7}$$

Les deux conditions ci-dessus portent le nom de conditions d'ECKART et simplifient l'expression 2.3 :

$$2T = \dot{R}^2 \sum_{\alpha} m_{\alpha} + \sum_{\alpha} m_{\alpha} \left(\vec{\omega} \wedge \vec{r}_{\alpha} \right)^2 + \sum_{\alpha} m_{\alpha} v_{\alpha}^2 + 2 \vec{\omega} \sum_{\alpha} m_{\alpha} \left(\vec{r}_{\alpha} \wedge \vec{v}_{\alpha} \right) \tag{2.8}$$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique de translation de la molécule. Il ne contribue pas à la quantification de l'énergie. Le second terme correspond à l'énergie cinétique de rotation. Le troisième terme correspond à l'énergie de vibration moléculaire. Le dernier terme est appelé terme de CORIOLIS. Il est relatif à l'interaction entre la rotation et la vibration, et peut être négligé si nous considérons que les mouvements vibrationnels sont de faible amplitude : $\vec{r}_{\alpha} \approx \vec{a}_{\alpha}$. Cette approximation, appelée condition de CASIMIR [40], est généralement vérifiée pour les vibrations d'élongation, par opposition aux modes très mous de torsion, qui restent souvent mal traduits dans ce cadre.

En conséquence, l'énergie cinétique des noyaux peut s'écrire, en première approximation, comme la somme d'un terme rotationnel et d'un terme vibrationnel :

$$2T_n = 2T_R + 2T_V \text{ en supposant } 2T_{VR} = 0 \tag{2.9}$$

D'un point de vue quantique, les considérations ci-dessus conduisent à séparer les mouvements rotationnels et vibrationnels de l'équation nucléaire en deux équations distinctes :

$$\psi_{R_\alpha}^n = \psi_{R_\alpha}^R \bullet \psi_{R_\alpha}^V \quad (2.10)$$

$$E_n = E_V + E_R \quad (2.11)$$

avec $\psi_{R_\alpha}^R$: fonction d'état rotationnelle,
 $\psi_{R_\alpha}^V$: fonction d'état vibrationnelle,
 E_R : énergie correspondant à la fonction d'état rotationnelle,
 E_V : énergie correspondant à la fonction d'état vibrationnelle.

On obtient ainsi l'équation de Schrödinger décrivant les mouvements vibrationnels :

$$(\hat{T}_V + \hat{V}_V) \psi_{R_\alpha}^V = E_V \psi_{R_\alpha}^V \quad (2.12)$$

et l'équation de Schrödinger décrivant les mouvements rotationnels, dans l'hypothèse où les liaisons interatomiques ne s'allongent pas pendant la rotation (hypothèse du rotateur rigide):

$$T_R \psi_{R_\alpha}^R = E_R \psi_{R_\alpha}^R \quad (2.13)$$

2.3 Energie cinétique de vibration

L'énergie cinétique de vibration d'une molécule composée de n atomes dans le repère d'ECKART s'écrit :

$$2T_V = \sum_{\alpha}^n m_{\alpha} (\dot{x}_{\alpha}^2 + \dot{y}_{\alpha}^2 + \dot{z}_{\alpha}^2) \quad (2.14)$$

avec $\dot{x}_{\alpha}, \dot{y}_{\alpha}, \dot{z}_{\alpha}$: composantes de la vitesse $\vec{\dot{\rho}}_{\alpha}$ de l'atome α .

En exprimant cette énergie dans le système des coordonnées cartésiennes pondérées par les masses ($q_x = m_{\alpha}^{1/2} x_{\alpha}, q_y = m_{\alpha}^{1/2} y_{\alpha}$ et $q_z = m_{\alpha}^{1/2} z_{\alpha}$), et sans labelliser les axes cartésiens, nous obtenons une écriture simplifiée, fonction explicite de $3n$ coordonnées :

$$2T_V = \sum_i^{3n} \dot{q}_i^2 \quad (2.15)$$

Matriciellement, l'équation ci-dessus prend la forme :

$$2T_V = [\dot{q}]^t [\dot{q}] \quad (2.16)$$

avec \dot{q}_i : dérivée de q_i en fonction du temps $\left(\frac{dq_i}{dt}\right)$,
 $[\dot{q}]^t$: matrice transposée de $[\dot{q}]$.

Notons que, dans l'espace des coordonnées cartésiennes non pondérées, nous avons :

$$2T_V = [\dot{x}]^t [M_{\alpha}] [\dot{x}] \quad (2.17)$$

2.4 Energie potentielle harmonique

La fonction potentielle s'écrit généralement comme un développement en série de TAYLOR au voisinage de la position d'équilibre. Dans l'espace des coordonnées ci-dessus, elle prend la forme d'un polynôme caractéristique d'ordre n , dont nous limitons le développement à l'ordre 2 dans l'hypothèse harmonique :

$$V = V_{eq} + \sum_i^{3n} \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_{eq} q_i + \frac{1}{2!} \sum_{i \leq j}^{3n, 3n} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_{eq} q_i q_j \quad (2.18)$$

Les coefficients de ce polynôme représentent les dérivées $n^{ièmes}$ de la fonction potentielle à la structure géométrique d'équilibre. Pour cette configuration d'équilibre, V est égale à V_{eq} ; ce terme d'ordre 0 peut être pris comme référence. De plus, si l'état électronique est un état stable, ce qui est le cas lorsque la molécule peut vibrer, les dérivées premières $\left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_{eq}$ sont nulles. Les coefficients d'ordre 2 sont appelés constantes de forces quadratiques ou harmoniques (notées $f_{ij}^{(q)}$ dans cet espace) et constituent le champ de force harmonique. Ainsi, la fonction potentielle harmonique s'écrit :

$$2V = \sum_{i \leq j}^{3n, 3n} f_{ij}^{(q)} q_i q_j \quad (2.19)$$

soit, sous sa forme matricielle :

$$2V = [q]^t [f^q] [q] \quad (2.20)$$

2.5 Équations de Lagrange

2.5.1 Espace des coordonnées cartésiennes pondérées par les masses

La détermination des $3n$ mouvements vibrationnels et de leur fréquence s'effectue en résolvant les $3n$ équations de LAGRANGE à partir de la connaissance des deux fonctions fondamentales de la mécanique, exprimées dans les deux sous-paragraphe précédents :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \right) + \frac{\partial V}{\partial q_i} = 0 \quad (2.21)$$

soit :

$$\ddot{q}_i + \sum_j^{3n} f_{ij}^{(q)} q_j = 0 \quad (2.22)$$

Les solutions sont de la forme $q_i = q_i^{\check{}} \cos \lambda^{1/2} t$, où $q_i^{\check{}}$ est l'amplitude maximale du mode i et $\lambda^{1/2}$ est relié à sa fréquence de vibration. Pour déterminer la valeur des $3n$ fréquences, nous injectons ces solutions particulières dans les $3n$ équations. Matriciellement, cette opération revient tout simplement à diagonaliser la matrice $[f^q]$. On obtient 6 valeurs propres nulles qui correspondent aux trois mouvements de translation et aux trois mouvements de rotation de la molécule (deux mouvements de rotation si la molécule est linéaire) et $3n - 6$ valeurs propres non nulles (5 dans le cas d'une molécule linéaire), correspondant aux mouvements de vibration de la molécule. Nous déduisons de ces valeurs propres les nombres d'ondes ϖ (exprimés en cm^{-1}) et les fréquences de vibration ω (en Hz) par la relation :

$$\lambda^{1/2} = 2\pi c\varpi = 2\pi\omega \quad (2.23)$$

avec c : célérité de la lumière dans le vide.

Lorsque certaines valeurs propres sont identiques, ce qui correspond à deux ou trois mouvements vibrationnels différents mais de même fréquence, ces modes sont dits doublement ou triplement dégénérés. Les vecteurs propres représentent le mouvement des atomes en coordonnées cartésiennes pondérées par les masses, induits par les $3n - 6$ (ou $3n - 5$) vibrations. Ces mouvements, propres à chaque vibration, se nomment “modes normaux de vibration”. Ce nouvel espace, représenté par un repère orthonormé où chaque dimension correspond à un mouvement vibrationnel harmonique de la molécule, constitue une base de construction du Hamiltonien vibrationnel dans le traitement quantique.

2.5.2 Espace des coordonnées internes : résolution par la méthode de Wilson

Le choix de cet espace permet de réduire la dimension des équations à traiter en éliminant les valeurs propres nulles correspondant aux mouvements de translation et de rotation de la molécule. Ceci est possible si nous choisissons un référentiel qui obéit aux conditions d'ECKART. De plus, les vibrations moléculaires sont étudiées en fonction des variations des longueurs de liaison et des déformations angulaires, ce qui permet d'attribuer un sens physique aux constantes de force calculées dans cet espace.

Ici, l'expression de l'énergie cinétique est plus complexe, car il est nécessaire de définir une matrice de passage de dimension $(3n - 6) \times 3n$ (notée $[B]$) entre les coordonnées cartésiennes de déplacements x et les coordonnées de déplacement r : $[r] = [B] [x]$. D'après l'équation 2.17, et dans l'hypothèse d'une transformation à coefficients constants, valable pour les petits mouvements, l'énergie cinétique s'écrit :

$$2T = [\dot{r}]^t [G^{-1}] [\dot{r}] \quad (2.24)$$

où :

$$[G^{-1}] = [B^{-1}]^t [M_\alpha] [B^{-1}] \quad (2.25)$$

L'énergie potentielle s'écrit en fonction des constantes de force harmoniques exprimées dans la base des coordonnées internes :

$$2V = [r]^t [f^{(r)}] [r] \quad (2.26)$$

La résolution des $3n - 6$ équations de LAGRANGE revient à diagonaliser le produit matriciel $[G] [f^{(r)}]$:

$$[G] [f^{(r)}] [L] = [\lambda] [L] \quad (2.27)$$

où $[L]$ est la matrice des vecteurs propres.

2.5.3 Espace des coordonnées internes de symétrie

Une coordonnée interne de symétrie (notée s_i) est une combinaison linéaire de coordonnées internes et peut représenter un mode local de vibration. Un mode de vibration peut être constitué à son tour d'une combinaison linéaire de plusieurs modes locaux possédant la même symétrie. Cette propriété est extrêmement importante puisque, dans cet espace, il est possible de déterminer *a priori* les constantes de force harmoniques $f_{ij}^{(s)}$ nulles par simple application des règles de calcul du produit direct issues de la théorie des groupes. Les matrices $[G^{(s)}]$ et $[f^{(s)}]$ ont ici la propriété d'être bloc-symétriques. Une étude intéressante a été menée par PULAY [41] sur la construction de cet espace en fonction des différents groupements fonctionnels de composés organiques.

2.6 Traitement quantique de la vibration

Que l'approche classique soit menée dans l'espace des coordonnées cartésiennes, internes ou internes de symétrie, la finalité est d'exprimer les coordonnées normales, seules capables de conduire au traitement quantique de l'équation vibrationnelle. Dans cet espace, les deux énergies s'expriment sous forme quadratique :

$$2T = \sum_{i=1}^{3n-6(5)} \dot{Q}_i^2 = [\dot{Q}]^t [\dot{Q}] \quad (2.28)$$

$$2V = \sum_{i=1}^{3n-6(5)} \lambda_i Q_i^2 = [Q]^t [\lambda] [Q] \quad (2.29)$$

et le Hamiltonien correspondant s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3n-6(5)} (\dot{Q}_i^2 + \lambda_i Q_i^2) \quad (2.30)$$

En associant à ces grandeurs leur opérateur correspondant,

$$\hat{Q} = Q \quad (2.31)$$

$$\hat{\dot{Q}} = \hat{P} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q} \quad (2.32)$$

nous obtenons l'équation de Schrödinger vibrationnelle :

$$\sum_{i=1}^{3n-6(5)} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial Q_i^2} + \frac{2}{\hbar^2} \left(E - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3n-6(5)} \lambda_i Q_i^2 \right) \Psi = 0 \quad (2.33)$$

Cas de l'oscillateur non dégénéré :

Considérons les séparations de variables suivantes :

$$\Psi(Q_1, Q_2, \dots, Q_{3n-6}) = \Psi_1(Q_1) \Psi_2(Q_2) \dots \Psi_{3n-6}(Q_{3n-6}) \quad (2.34)$$

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_{3n-6} \quad (2.35)$$

L'équation 2.33 revient donc à résoudre $(3n - 6)$ équations à une seule variable :

$$\frac{d^2\Psi_i(Q_i)}{dQ_i^2} + \frac{2}{\hbar^2} \left(E - \frac{\lambda_i}{2} Q_i^2 \right) \Psi_i(Q_i) = 0 \quad (2.36)$$

Habituellement, les coordonnées normales Q_i sont remplacées par les coordonnées normales sans dimension q_i (à ne pas confondre avec les coordonnées cartésiennes pondérées par les masses définies dans la partie 2.5.1) *via* l'application de la relation :

$$Q_i = \left(\frac{\hbar^2}{\lambda_i} \right)^{1/4} q_i \quad (2.37)$$

Dans ce système de coordonnées, l'équation de Schrödinger vibrationnelle monodimensionnelle prend la forme bien connue :

$$\frac{d^2\Psi_i(q_i)}{dq_i^2} + \left(\frac{2E_i}{\hbar\lambda_i^{1/2}} - q_i^2 \right) \Psi_i(q_i) = 0 \quad (2.38)$$

Il existe une infinité de couples (E_i, Ψ_i) solution de cette équation, dont les caractéristiques dans l'espace des coordonnées normales sans dimension sont les suivantes :

$$\Psi_i(q_i) = N_{v_i} H_{v_i}(q_i) e^{-\frac{q_i^2}{2}} \quad (2.39)$$

$$E_i = \int \Psi_i H_i \Psi_i dq_i = hc\varpi_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \quad (2.40)$$

avec v_i : nombre quantique vibrationnel de la coordonnée q_i , entier positif,
 N_{v_i} : facteur de normation des fonctions d'état vibrationnelles (2.41),
 $H_{v_i}(q_i)$: un polynôme d'HERMITE (2.42).

$$N_{v_i} = \left(2^{v_i} v_i! \sqrt{\pi} \right)^{-1/2} \quad (2.41)$$

$$H_{v_i}(q_i) = (-1)^{v_i} e^{q_i^2} \frac{d^{v_i}}{dq_i^{v_i}} \left(e^{-q_i^2} \right) \quad (2.42)$$

Notons de plus que d'après la partie 2.5.1, ces fonctions d'état s'expriment en fonction des coordonnées normales et sont donc, de fait, orthogonales. Ce traitement est le plus général et peut bien entendu s'appliquer lorsque certaines valeurs propres sont dégénérées. Dans ce cas, nous ne discernons pas de façon explicite un mode à dégénérescence multiple mais de multiples modes à dégénérescence simple de même valeur propre. Nous appellerons ce type de traitement "traitement implicite de la dégénérescence" par opposition au "traitement explicite de la dégénérescence" que nous abordons dans le sous-paragraphe suivant.

2.7 La fonction potentielle anharmonique

Le concept de mode normal de vibration est basé sur l'hypothèse de déplacements infinitésimaux autour de la position d'équilibre. En réalité, les états vibrationnels excités ou les modes mous correspondent à des mouvements de large amplitude. De fait, l'expression du potentiel développée dans la partie 2.4 n'est plus suffisante, et les termes d'ordres supérieurs à 2 de la fonction potentielle doivent être pris en compte pour modéliser plus exactement le spectre vibrationnel

de la molécule étudiée. Dans l'espace des coordonnées internes curvilignes de symétrie s_i^2 , la forme analytique de cette fonction devient :

$$\begin{aligned}
 V_v = V_{eq} + \sum_i^{3n-6} \left(\frac{\partial V}{\partial s_i} \right)_{eq} s_i + \frac{1}{2} \sum_{i \leq j}^{3n-6} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial s_i \partial s_j} \right)_{eq} s_i s_j \\
 + \frac{1}{3} \sum_{i \leq j \leq k}^{3n-6} \left(\frac{\partial^3 V}{\partial s_i \partial s_j \partial s_k} \right)_{eq} s_i s_j s_k \\
 + \frac{1}{4} \sum_{i \leq j \leq k \leq l}^{3n-6} \left(\frac{\partial^4 V}{\partial s_i \partial s_j \partial s_k \partial s_l} \right)_{eq} s_i s_j s_k s_l \\
 + \dots
 \end{aligned} \tag{2.43}$$

Les dérivées d'ordre 2, 3 et 4 sont appelées respectivement constantes de force quadratique, cubique et quartique. La troncature à l'ordre 4 de l'expression du potentiel est, selon MASLEN [44], suffisante pour étudier correctement les modes de stretching fortement excités jusqu'à $10\,000\text{ cm}^{-1}$. Les différentes constantes de force sont déterminées, soit classiquement par calcul *ab initio* (ou DFT) de l'énergie moléculaire pour plusieurs configurations nucléaires autour de la position d'équilibre, soit par une procédure de différences finies des dérivées secondes ou premières de l'énergie électronique par rapport aux coordonnées nucléaires.

La fonction potentielle est ensuite exprimée dans l'espace des modes normaux sans dimension, de manière à pouvoir construire le Hamiltonien dans cette base. Elle prend alors la forme :

$$\frac{V_v}{hc} = \frac{1}{2!} \sum_i \varpi_i q_i^2 + \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k} \phi_{ijk} q_i q_j q_k + \frac{1}{4!} \sum_{i,j,k,l} \phi_{ijkl} q_i q_j q_k q_l \tag{2.44}$$

où ϕ_{ijk} et ϕ_{ijkl} sont, respectivement, les constantes de force cubique et quartique, exprimées en cm^{-1} . Les relations entre les dérivées d'ordre 3 et 4 de l'équation 2.43 et les ϕ , qui s'obtiennent par les termes de la matrice de passage $[L]$, sont détaillées dans la référence [45]. Lorsqu'il est nécessaire d'explicitier la dégénérescence des coordonnées, nous utiliserons la notation de NIELSEN [46] dans la base des modes normaux sans dimension :

$$V_{pot} = \sum_i^{3n-6} \frac{\omega_i}{2} q_i^2 + \sum_{||S||_1=3}^S K_S \prod_{i=1}^{3n-6} q_i^{S_i} \tag{2.45}$$

avec ω_i la fréquence harmonique (en cm^{-1}) associée à la coordonnée q_i , $||S||_1$ la somme des éléments du multi-indice $S=(S_1, S_2, \dots, S_{3n-6})$ et S le degré maximal de la PES.

Les valeurs numériques des constantes de force peuvent être déterminées de plusieurs façons. Il est important de noter préalablement que le nombre de coefficients de la PES est fonction du nombre de vibreurs et de l'ordre de son développement (même si certains termes peuvent être simplement déterminés par la prise en compte de la symétrie moléculaire). On distingue trois grandes familles de méthodes pour la détermination des constantes de force :

- les méthodes analytiques : elles consistent à rechercher l'expression analytique des dérivées secondes, troisièmes et quatrièmes de l'énergie et à calculer ces dérivées à la

²Dans le cas d'oscillateurs fortement anharmoniques, des coordonnées de type SIMONS-PARR-FINLAN [42] ou des coordonnées de type MORSE [43] peuvent être aussi utilisées.

configuration d'équilibre.

- les méthodes numériques : il s'agit ici de calculer la valeur du potentiel pour différentes structures géométriques du système étudié, pour ensuite ajuster une fonction analytique sur la grille de points ainsi obtenue. L'expression de cette fonction est déterminée par des procédés de régression linéaire. C'est cette approche qui est le plus couramment employée, car elle conduit à des résultats de précision satisfaisante à condition de disposer d'une redondance d'informations convenables et d'une disposition correcte des points sur le domaine de calcul. En contrepartie, l'effort calculatoire devient très vite gigantesque, contraignant l'utilisateur à "dégrader" la qualité de la méthode de calcul de la fonction d'onde moléculaire pour pouvoir mener à bien l'acquisition de la PES.
- les méthodes analytiques-numériques : ces approches, proposées par Peter Pulay [47], représentent un compromis entre les deux procédés de dérivation précédents. On construit ici par différences finies un champs de force d'ordre n à l'aide des dérivées analytiques d'ordre $n - x$ disponibles. Cette méthode requiert, certes, moins de calculs que l'approche précédente, mais est numériquement très sensible, conduisant parfois à des résultats difficilement exploitables lorsque l'on veut connaître la forme analytique d'un potentiel d'ordre 4 pour des systèmes de grande dimension. Ainsi, une molécule de 10 atomes conduit à 20475 calculs *ab initio*, nombre que l'on double généralement pour assurer la convergence des résultats.

Indépendamment de la famille de méthodes utilisée pour la détermination des constantes de force, il est important de souligner le fait que la dimension du problème augmente de façon vertigineuse avec le nombre d'atomes du système à étudier. Il suffit, pour s'en persuader, de rappeler que l'étude d'une molécule de 12 atomes conduit à 46376 calculs *abinitio*, soit plus du double de calculs nécessaires pour traiter le système à 10 atomes précédemment cité. De plus, il est également important de rappeler que chacun des termes (constantes de force) qui constitue l'expression analytique de la PES ne contribue pas avec la même intensité à la description des couplages entre tous les modes. Enfin, compte-tenu de la dimension des molécules à l'étude dans le présent travail (présentant toutes plus de 20 atomes), il nous est apparu très rapidement nécessaire de trouver un moyen pour : (i) ne pas avoir à calculer l'ensemble des termes de la PES jusqu'à l'ordre 4 ou (ii) chercher à ne tenir compte que des termes qui traduisent les couplages principaux entre modes, en essayant d'influer le moins possible sur la précision des calculs vibrationnels résultants. Deux pistes sont actuellement en cours de développement au sein de notre équipe. La première consiste à supprimer de la PES les monômes d'ordre 3 et 4 inférieurs à une constante de force prédéterminée par l'utilisateur. Cette stratégie "arbitraire" a été employée avec succès dans le travail relatif à la famille des acènes, qui sera présenté au chapitre xx. La seconde piste, développée très récemment dans le cadre d'un stage de Master [48], consiste à prendre en compte la notion de "proximité énergétique" afin d'éliminer de la PES les monômes d'ordre 3 et 4 qui couplent les états vibrationnels les plus éloignés énergétiquement. L'un et l'autre de ces critères sont intimement liés aux formules énergétiques issues de la méthode standard de perturbation dite de RAYLEIGH-SCHRÖDINGER, que nous développerons ci-après et qui permet d'évaluer la correction énergétique apportée par chaque état vibrationnel à l'énergie d'un état donné à travers l'ahnarmonicité mécanique. Le premier critère est directement corrélé à la valeur numérique des constantes de forces K s envisagées (présentes au

numérateur des formules de perturbation), alors que le second critère est, quant à lui, directement corrélé à la différence énergétique des modes couplés par cette constante (terme présent au dénominateur des formules perturbatives). Cette observation devrait nous permettre, dans un proche avenir, de disposer d'un outil de contrôle efficace et moins "arbitraire" pour réduire de façon efficace la dimension de la PES utile à la REVS.

2.8 Représentation matricielle du Hamiltonien, calcul d'intégrales

Le premier terme de l'équation (2.45) représente le Hamiltonien d'ordre 0. Ce terme est diagonal. De ce fait, les j ($j \in [1, N]$) fonctions propres normées $\psi_{j,v}^{(0)}$, produits d'oscillateurs harmoniques $\Theta_{j,v}^{(0)}(q_k)$ issues du traitement de l'équation vibrationnelle d'ordre 0 forment un système orthogonal complet :

$$\psi_{j,v}^{(0)} = \prod_{k=1}^{nv} \Theta_{j,v}^{(0)}(q_k) \text{ avec } \langle \Theta_{j,v}^{(0)} | \Theta_{j,v}^{(0)} \rangle = \delta_{v_k v_{k'}} \quad (2.46)$$

Ce système constitue une base de développement des i ($i \in [1, N_s]$) ($N_s \leq N$) fonctions d'onde vibrationnelles recherchées $|v\rangle_i$, construites comme des combinaisons linéaires de fonctions propres d'ordre 0 :

$$|v\rangle_i = |v_1, v_2, \dots, v_{nv}\rangle_i = \sum_j C_j \psi_{j,v}^{(0)} \quad (2.47)$$

Dans le cas des modes doublement dégénérés, nous noterons la fonction d'onde vibrationnelle associée à l'oscillateur dégénéré i : $|v, l\rangle_i$.

Il s'agit alors de résoudre l'équation de Schrödinger vibrationnelle anharmonique :

$$\hat{H}_{v,l} |v, l\rangle_i = E_{v,l} |v, l\rangle_i \quad (2.48)$$

Cette résolution se fait habituellement à l'aide de méthodes de perturbation ou de variation, ou bien encore à l'aide de méthodes combinées de type variation-perturbation.

Pour résoudre des systèmes d'équations tels que l'équation (2.48), l'outil informatique prend toute sa valeur. Par conséquent, il est commode de résoudre le problème sous sa forme algébrique, c'est-à-dire de le représenter matriciellement. Pour cela, nous définissons la représentation matricielle du Hamiltonien par la projection de ce dernier dans sa base de fonctions harmoniques non dégénérées et doublement dégénérées. Les éléments matriciels $H_{(v,l)(v',l')}$ sont définis par la relation :

$$H_{(v,l)(v',l')} = \int \Psi_{(v,l)}^{(0)} \hat{H} \Psi_{(v',l')}^{(0)} dq_{(i,j,\dots,nv)} \quad (2.49)$$

$$= \langle (v, l)^{(0)} | \hat{H} | (v', l')^{(0)} \rangle \quad (2.50)$$

dans laquelle \hat{H} est partitionné de la manière suivante :

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}^1 + \hat{H}^2 \quad (2.51)$$

où \hat{H}^0 se rapporte au Hamiltonien harmonique, \hat{H}^1 et \hat{H}^2 traduisent l'anharmonicité et font intervenir respectivement les opérateurs q^3 et q^4 , ces derniers pouvant être décomposés en un

produit d'opérateurs q [49] : $q^3 = \prod_{i,j,k}^3 q_i q_j q_k$, $q^4 = \prod_{i,j,k,l}^4 q_i q_j q_k q_l$. Les variables étant séparables, chaque terme matriciel se décompose en un produit d'intégrales monomodes.

Cas des modes non dégénérés

Soit l'intégrale $\langle v_\alpha | q | v'_\alpha \rangle$. Les fonctions monomodes étant dans ce cas caractérisées par des polynômes d'HERMITE, notés ici \mathbf{H} , l'intégrale s'écrit :

$$\langle v | q | v' \rangle = N_v N_{v'} \int e^{-q^2} \mathbf{H}_v q \mathbf{H}_{v'} dq \quad (2.52)$$

On peut montrer qu'il existe des relations de récurrence entre les polynômes, ce qui conduit à [36] :

$$\langle v | q | v' \rangle = N_v N_{v'} \int e^{-q^2} \mathbf{H}_{v'} \left(v \mathbf{H}_{v-1} + \frac{1}{2} \mathbf{H}_{v+1} \right) dq \quad (2.53)$$

Ces polynômes étant orthogonaux, cette intégrale est non nulle si $v' = v \pm 1$ et nous obtenons :

$$\langle v | q | v+1 \rangle = \langle v+1 | q | v \rangle = \sqrt{\frac{v+1}{2}} \quad (2.54)$$

$$\langle v | q | v-1 \rangle = \langle v-1 | q | v \rangle = \sqrt{\frac{v}{2}} \quad (2.55)$$

Comme le développement limité de la fonction potentielle est tronqué à l'ordre 4 dans notre étude, les opérateurs présents dans le Hamiltonien sont de type p^2, q, q^2, q^3, q^4 . Le résultat des intégrales correspondantes est tabulé [50].

2.9 Méthodes perturbationsnelles

Il existe deux méthodes de calcul perturbatif, à savoir la méthode dite de “transformation de contact”, issue des travaux de VAN VLECK [51, 52], et la méthode standard dite de RAYLEIGH-SCHRÖDINGER [53]. Cette dernière est relativement simple à mettre en place et conduit aux expressions bien connues de l'énergie :

$$E_{(v,l)}^{Tot} = E_{(v,l)}^{(0)} + H_{(v,l),(v,l)}^{(2)} + \sum_{v' \neq v} \frac{(H_{(v,l),(v',l')})^{(1)})^2}{E_{(v,l)}^{(0)} - E_{(v',l')}^{(0)}} \quad (2.56)$$

$E_v^{(0)}$ et $E_{v'}^{(0)}$ étant respectivement les énergies harmoniques des états v et v' . Le développement de la fonction d'onde est habituellement déduit d'un traitement perturbatif d'ordre 1 :

$$|v, l\rangle^{(1)} = |v, l\rangle^{(0)} + \sum_{v' \neq v} \frac{H_{(v,l),(v',l')}}{E_{(v,l)}^{(0)} - E_{(v',l')}^{(0)}} * |v', l'\rangle^{(0)} \quad (2.57)$$

Quelle que soit l'approche envisagée, l'expression perturbative de l'énergie totale de vibration peut se formuler de la façon suivante :

$$\begin{aligned}
E_{(v,l)} = & \sum_s \omega_s \left(v_s + \frac{1}{2} \right) + \sum_t \omega_t (v_t + 1) + \sum_{s \geq s'} x_{ss'} \left(v_s + \frac{1}{2} \right) \left(v_{s'} + \frac{1}{2} \right) \\
& + \sum_{s,t} x_{st} \left(v_s + \frac{1}{2} \right) (v_t + 1) + \sum_{t \geq t'} (v_t + 1) (v_{t'} + 1) + \sum_{t \geq t'} g_{tt'} l_t l_{t'} + \dots
\end{aligned} \tag{2.58}$$

soit encore³ :

$$\begin{aligned}
E_{(v,l)} = & \sum_s \omega_s \langle v_s | q_s^2 | v_s \rangle + \sum_t \omega_t \sum_l \langle v_t, l | q_t^2 | v_t, l \rangle \\
& + \sum_{s \neq s'} k_{ss's'} \langle v_s | q_s^2 | v_s \rangle \langle v_{s'} | q_{s'}^2 | v_{s'} \rangle + \sum_{s=s'} k_{ssss} \langle v_s | q_s^4 | v_s \rangle \\
& + \sum_{s,t} k_{sstt} \langle v_s | q_s^2 | v_s \rangle \left(\sum_l \langle v_t, l | q_{t+} q_{t-} | v_t, l \rangle \right) \\
& + \sum_{t \neq t'} k_{tt't'} \left(\sum_l \langle v_t, l | q_{t+} q_{t-} | v_t, l \rangle \right) \left(\sum_{l'} \langle v_{t'}, l' | q_{t'+} q_{t'-} | v_{t'}, l' \rangle \right) \\
& + \sum_{t=t'} k_{tttt} \left(\sum_l \langle v_t, l | q_{t+}^2 q_{t-}^2 | v_t, l \rangle \right) \\
& - \frac{1}{2} \sum_{t=t'} k_{tttt} l_t^2 + \Theta(q^3)
\end{aligned} \tag{2.59}$$

où les indices s et t se rapportent successivement aux états non et doublement dégénérés, x et g sont les constantes d'anharmonicité dépendantes des termes cubique et quartique. Si la méthode de perturbation est facile à programmer, et malgré le fait qu'elle soit une des techniques les plus utilisées pour calculer un spectre anharmonique [54], il n'en demeure pas moins que son utilisation reste limitée puisqu'elle ne s'adresse, en toute rigueur, qu'au calcul des fréquences les plus basses d'un spectre, zone spectrale où la densité d'états vibrationnels est peu élevée. Cette limitation de la théorie de perturbation est due aux phénomènes de résonance (type FERMI [55] ou bien encore DARLING-DENNISON [56]) et au fait que, en tronquant la fonction à l'ordre 4 (termes (semi) diagonaux), il n'est pas possible de prendre en compte tous les termes d'interaction indispensables au traitement des bandes chaudes et de combinaison.

Des solutions ont été développées ces dix dernières années afin de résoudre ce problème. Nous pouvons citer, par exemple, la méthode du Hamiltonien vibrationnel à transformée de contact, couplée à une procédure automatisée pour mettre en place et résoudre les résonances pertinentes propres aux systèmes de MARTIN et TAYLOR [57], la théorie de perturbation canonique de grand ordre de VAN VLECK [46], ou encore l'approximation du champ vibrationnel auto-cohérent (VSCF, pour "Vibrational Self-Consistent Field") qui inclut les corrections concernant la corrélation entre les modes par la théorie de la perturbation développée par JUNG, GERBER et NORRIS. Elle se nomme CC-VSCF pour "Correlation Corrected VSCF" [58, 59].

2.10 Méthodes variationnelles

La résolution approchée de l'équation de Schrödinger vibrationnelle par la méthode variationnelle consiste à développer les états propres de H_v dans la base des fonctions propres connues du

³On pose pour des raisons pratiques : $q_{\pm} = q_x \pm iq_y$

Hamiltonien d'ordre 0, $H_v^{(0)}$, puis de diagonaliser la représentation matricielle de ce Hamiltonien.

Le problème revient donc à calculer les coefficients C_j des fonctions propres $|v, l\rangle_i$ solutions du Hamiltonien vibrationnel H_v , de sorte que :

- $|v, l\rangle$ soit normé :

$$\langle v, l | v, l \rangle = \sum_j^N C_j^2 \quad (2.60)$$

- l'énergie vibrationnelle :

$$E_{v,l} = \langle v, l | H_{v,l} | v, l \rangle = \sum_j^N C_j^2 \langle \psi_{j,v}^{(0)} | H_{v,l} | \psi_{j,v}^{(0)} \rangle + \sum_j^N \sum_{k \neq j}^N C_j C_k \langle \psi_{j,v}^{(0)} | H_{v,l} | \psi_{k,v}^{(0)} \rangle \quad (2.61)$$

$$E_{v,l} = \sum_j^N C_j^2 H_{jj} + 2 \sum_j^N \sum_{k \neq j}^N C_j C_k H_{jk} \quad (2.62)$$

soit minimale compte-tenu de la condition de normalisation.

- la variation sur l'énergie conduise à l'obtention d'un extremum :

$$dE_{v,l} = \sum_{j=1}^N \frac{\partial E_{v,l}}{\partial C_j} dC_j = 0 \quad (2.63)$$

où

$$\frac{\partial E_{v,l}}{\partial C_j} dC_j = 2C_j H_{jj} + 2 \sum_{k \neq j}^N C_k H_{jk} \quad (2.64)$$

Les variations (∂C_j) ne sont pas indépendantes les unes des autres puisqu'il faut qu'elles vérifient simultanément la condition de normation. La méthode des multiplicateurs de Lagrange permet de prendre en compte ces conditions. L'application du théorème de variation conduit donc à calculer la transformation unitaire (C) qui diagonalise la représentation du Hamiltonien (H) :

$$(H)(C) = E(C) \quad (2.65)$$

dans la base des fonctions propres du Hamiltonien non perturbé afin d'obtenir les valeurs propres – énergies des niveaux vibrationnels – et vecteurs propres – états vibrationnels – correspondants. Les solutions vibrationnelles seront d'autant plus proches des solutions exactes que la base (N) de développement tendra vers l'infini. Cette dernière étant toujours finie et limitée, le problème repose alors sur le choix des configurations de l'espace à diagonaliser.

Les stratégies de sélection sont nombreuses [60, 61, 62, 63, 64, 65] et très proches de celles pratiquées en chimie quantique pour les méthodes permettant d'atteindre l'énergie de corrélation électronique.

Choix de l'espace à diagonaliser

Le choix de l'espace à diagonaliser (N_s) influe grandement sur la précision et la rapidité de convergence des méthodes variationnelles. La troncature de l'espace complet (N) est un problème délicat sur lequel il est nécessaire de s'attarder tant il est à l'origine des particularités singulières des différentes approches.

Pour une meilleure interprétation d'un spectre vibrationnel résonant, il est donc préférable d'employer une méthode variationnelle, même si ce type de méthodes conduit à des écueils connus. En effet, l'ensemble des données extraites à partir de la fonction potentielle V croît rapidement avec la taille de la molécule, i.e. proportionnellement au nombre de vibrateurs et au terme noté g qui représente le nombre de termes non nuls de la PES. Il est possible de montrer que cette croissance se comporte en $O(gN)$ [66]. Or, la précision de la méthode est entièrement dépendante de la qualité de V et de l'obligation de prendre en compte un maximum des N configurations vibrationnelles dans l'espace actif variationnel. La solution recherchée sera d'autant plus proche de la solution exacte que la base N tendra vers l'infini ; toutefois, cette dernière étant forcément finie et limitée, le problème réside donc dans le choix des configurations N_s à diagonaliser. Ce point est crucial car de ce choix dépendent grandement la précision et la rapidité de convergence de la méthode variationnelle. La troncature faite sur l'espace N est ainsi devenue un axe de recherche majeur, qui a conduit à différentes méthodes possédant chacune ses spécificités.

Ces méthodes de sélection sont très proches de celles employées pour le calcul de l'énergie de corrélation électronique en chimie quantique. Il y a presque autant de stratégies sélectives que de programmes basés sur l'interaction de configuration (CI, pour "Configuration Interaction"). En accord avec les deux algorithmes de WYATT et al [67], nous avons initialement commencé par implémenter une méthode dite P_MWCI (Parallel Multiple Windows CI) basée sur la construction itérative et parallélisée (γ cycles) de $\langle H_v \rangle$ de l'espace de configuration. Les détails sont reportés dans la référence [68]. Plus récemment, une méthode plus efficace, appelée A-VCI (Adaptative Variational CI) a été mise au point au laboratoire pour sélectionner, non plus la matrice complète du problème, mais une sous-matrice suffisamment représentative du problème pour nous permettre d'être en mesure de calculer les premières valeurs propres d'intérêt pour nos analyses (sans jamais avoir à diagonaliser la matrice globale du problème variationnel). Notre analyse est basée sur une méthode hiérarchique apparentée à la méthode de Rayleigh-Ritz variationnelle utilisant une nouvelle façon d'écrire l'erreur résiduelle commise entre deux itérations [69]. Cet algorithme adaptatif a donc été développé afin de corréliser trois conditions simultanément, à savoir : un espace approprié de départ qui ne comporte aucun "trou" énergétique, un critère de convergence contrôlé et une procédure d'enrichissement de l'espace actif raisonnée. L'utilisation *a posteriori* du résidu nous permet de contrôler la/les direction(s) la (les) plus pertinente(s), dans laquelle (lesquelles) il est nécessaire d'enrichir l'espace actif de travail.

Ces méthodes ne sont cependant pas uniques et, parmi les différentes méthodes variationnelles développées, nous pouvons citer en exemple le travail innovant de BOWMAN et GERBER relatif à l'approche VSCF [70, 71, 72, 73], au développement du MULTIMODE [74] et à la très efficace approche VCC ("Vibrational Coupled Cluster") récemment développée par CHRISTIANSEN [75]. Plus récemment encore, une extension de la VSCF par l'introduction de la théorie de la perturbation des états quasi-dégénérés (QDPT, pour "Quasi-Degenerate Perturbation Theory") a été développée, afin d'améliorer la description de la résonance vibrationnelle dans le cas de molécules polyatomiques [76]. Il est cependant important de rappeler ici que la précision moyenne actuelle concernant les calculs variationnels sur les petits systèmes organiques est de 1 à 15 cm^{-1} , suivant la nature des mouvements étudiés. Celle-ci est à la fois dépendante de la qualité et de la forme analytique choisie pour décrire le champ de forces. Notons enfin que ces approches en cours de développement ne sont destinées, pour le moment, qu'à l'étude de systèmes comportant moins de 10 atomes au total.

2.10.0.1 Les méthodes de variation-perturbation

Face à l'impossibilité de résoudre le problème séculaire de grande dimension associé à une interaction de configuration (CI) complète, nous avons fait le choix dans ce travail d'avoir recours à une méthode de variation-perturbation similaire à celle développée dans le domaine de la spectroscopie électronique CIPSI [77], dont l'équipe ECP s'est fait une spécialité depuis plus de 20 ans. Dans cette méthode, on cherchera à diagonaliser la représentation du Hamiltonien vibrationnel dans une base construite de façon itérative, et l'espace des fonctions générées à partir d'un sous espace initial S_0 verra l'information qu'il contient traitée de manière plus approximative par une méthode de perturbation de type Rayleigh-Schrödinger à l'ordre 2 (sur l'énergie).

Le processus itératif pour l'enrichissement de la base se fait par rapport aux coefficients de fonctions générées qui seront testées dans la correction de la fonction d'onde d'ordre 0 au premier ordre de perturbation. Seules les fonctions qui ont un poids $(C_{jj})^2$ important, défini par l'utilisateur, seront incluses dans la base pour l'itération suivante. Ce choix réside dans le fait que l'on cherche à décrire le mieux possible les fonctions d'onde associées aux états étudiés. On améliore donc la description de la fonction d'onde en lui adjoignant une correction qui tient compte des excitations de cette dernière, à l'aide d'une méthode de perturbation de Rayleigh-Schrödinger au second ordre. Pour chacun des états, la norme de la correction apportée à la fonction initiale est calculée, cette norme permettant de suivre l'importance de la correction et de juger si le choix de la base (l'espace générateur) est judicieux. Le choix de la base de départ S_0 détermine donc la qualité du calcul. Il faut nécessairement y inclure toutes les fonctions vibrationnelles (fonctions produit d'oscillateurs harmoniques) que l'on juge importantes pour décrire les états étudiés. Dans la pratique, la dimension de la base peut être de l'ordre de 200 tandis que l'espace total généré peut être de plusieurs milliers ou dizaines de milliers.

Un détail plus précis de la méthode de variation-perturbation est donné ci-après.

Le but de l'algorithme est de construire une base de fonctions vibrationnelles (les fonctions propres $\psi^{(0)}$ de $H^{(0)}$) sur laquelle seront développés les états propres de H ($H = H^{(0)} + H'$)

$$H^{(0)}\psi_i^{(0)} = E_i^{(0)}\psi_i^{(0)} \quad (2.66)$$

avec

$$\psi_i^{(0)} = \prod_{k=1}^{nv} \Theta_{v_k}^{(0)}(q_k) \text{ avec } v_k = 0, 1, 2, \dots \quad (2.67)$$

A chaque itération, le processus de génération des fonctions $\psi^{(0)}$ à partir des fonctions contenues dans S se fait suivant :

$$\langle \psi_i^{(0)} | H' | \psi_k^{(0)} \rangle \text{ avec } \psi_k^{(0)} \notin S_0 \quad (2.68)$$

Soient $(S_m^{(n)}, \psi_{0m}^{(n)}, \eta_m^{(n)}, \psi_{1m}^{(n)}, E_{0m}^{(n)}, E_m^{(n)})$ représentant respectivement le sous-espace S , la fonction d'onde d'ordre 0, le seuil de sélection, la fonction d'onde d'ordre 1, l'énergie d'ordre 0 et l'énergie corrigée à la $(n)^{\text{ième}}$ itération. La diagonalisation du Hamiltonien dans le sous-espace $S_m^{(n)}$ nous permet d'obtenir la fonction d'onde $\psi_{0m}^{(n)}$ associée à l'état étudié, de valeurs propres associées $E_{0m}^{(n)}$:

$$\psi_{0m}^{(n)} = \sum_{i \in S_m^{(n)}} C_i \psi_i^{(0)} \quad (2.69)$$

$$\langle \psi_{0m}^{(n)} | H | \psi_{0m}^{(n)} \rangle \quad (2.70)$$

A l'itération n , l'énergie associée à l'état étudié sera :

$$E_m^{(n)} = E_{0m}^{(n)} + \epsilon_m^{(n)} \quad (2.71)$$

$$\epsilon_m^{(n)} = \sum_{j \notin S_m^{(n)}} \frac{|\langle \psi_i^{(0)} | H' | \psi_j^{(0)} \rangle|^2}{E_{(i)}^{(0)} - E_{(j)}^{(0)}} \quad (2.72)$$

$\epsilon_m^{(n)}$ est la correction due à la perturbation de l'état m , décrit par la fonction d'onde $\psi_{0m}^{(n)}$ par toutes les fonctions générées à partir des fonctions de $S_m^{(n)}$. Ceci donne lieu à la fonction :

$$|\psi_{1m}^{(n)}\rangle = |\psi_{0m}^{(n)}\rangle + \sum_{j \notin S_m^{(n)}} \frac{|\langle \psi_i^{(0)} | H' | \psi_j^{(0)} \rangle|}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} |\psi_j^{(0)}\rangle = |\psi_{0m}^{(n)}\rangle + \sum_{j \notin S_m^{(n)}} C_{ij}^{(n)} |\psi_j^{(0)}\rangle \quad (2.73)$$

Seules les fonctions générées $|\psi_j^{(0)}\rangle$ dont les coefficients du développement satisfont la condition :

$$|C_{ij}^{(n)}| > \eta_m^{(n)} \quad (2.74)$$

vont contribuer à la correction au premier ordre de la fonction d'onde vibrationnelle. Le sous-espace $S_m^{(n)}$ sera enrichi par les fonctions qui ont un poids $(C_{ij}^{(n)})^2$ important (supérieur à un seuil choisi par l'utilisateur) servant à définir ainsi le sous-espace $S_m^{(n+1)}$ qui nous permettra, par diagonalisation, d'engendrer la fonction $\psi_{0m}^{(n+1)}$ et de recommencer un cycle, jusqu'à obtenir un résultat stable. Précisons toutefois que cette notion de "résultat stable" reste délicate à définir, comme l'on prouvé nos récents développements concernant la notion de résidu [69]. Néanmoins, de façon générale, la fonction d'onde vibrationnelle s'améliore au cours des itérations, cette amélioration étant obtenue en diminuant le seuil de sélection ($\eta_m^{(n)}$) ainsi que le poids $(C_{ij}^{(n)})^2$ des fonctions choisies. A la fin du processus itératif, on aura donc :

- un sous-espace S judicieusement choisi, qui sera traité par une méthode variationnelle. Les fonctions propres obtenues sont de bonnes approximations des solutions vraies pour les états de plus basse énergie.
- un sous-espace généré, dont on va évaluer la contribution à l'énergie vibrationnelle en faisant la somme des contributions à la correction de perturbation au second ordre de chacune des fonctions qui le composent. Les fonctions du sous-espace générateur doivent interagir faiblement avec celles de l'espace complémentaire, de sorte que la fonction d'onde $\psi_{1m}^{(n)}$ soit normalisée, ce qui correspond à :

$$\sum_{j \notin S_m^{(n)}} |C_{ij}^{(n)}|^2 \cong 0 \quad (2.75)$$

Chapter 3

Systèmes en interaction à longue portée - De la nécessité des approches DFT

Introduction

Un des challenges qui nous ont été proposés initialement par les expérimentateurs était celui de la caractérisation des molécules et de leurs interactions au sein des mélanges d'asphaltènes. Comme nous l'avons rappelé dans le chapitre I, très peu d'informations sont connues à ce sujet à l'heure actuelle. Aucune technique de caractérisation, quelle soit physique ou chimique, n'est véritablement à même de répondre précisément à cette question. J. Shaw a proposé (ref), bien avant les autres acteurs du domaine, que ces systèmes "associés" soient caractérisés à l'aide des spectroscopies Infra-Rouge et Raman, en utilisant notamment la technique de la photo-acoustique, dans le but d'accéder aux informations spectrales de très bas nombres d'ondes (zone spectrale suspectée de contenir la signature des modes de libration associés aux interactions intermoléculaires). Au-delà des difficultés inhérentes au manque d'informations, aussi bien quant à la nature des molécules et des familles qui constituent ces mélanges complexes que concernant le rôle des hétéroéléments, une autre des difficultés qui s'est imposée à nous concernait le traitement quantique vibrationnel de systèmes de grande dimension et, qui plus est, en interaction. En admettant même que les deux problèmes vibrationnels majeurs, i.e. la détermination de la SEP et la résolution de l'équation vibrationnelle de Schrödinger, soient absents et indépendants de la dimension du problème (ce qui n'a bien entendu aucun sens, comme nous l'avons montré dans le chapitre II), la prise en compte dans nos modèles quantiques des interactions est à elle seule un des problèmes majeurs qu'il nous a fallu intégrer dès le départ, sous peine de ne pouvoir fournir aux expérimentateurs des données suffisamment fiables pour rendre compte des observations spectroscopiques.

Ainsi, pour ce qui concerne le traitement quantique des interactions intermoléculaires, qui fait l'objet principal de ce chapitre, il est important de rappeler que notre travail ne se situe pas dans un contexte de développement méthodologique mais plutôt dans un contexte de recherche des stratégies calculatoires les plus adaptées pour traiter de problèmes vibrationnels concernant des systèmes chimiques en interaction, de grandes dimensions, qu'une méthode fortement corrélée ne permet pas encore d'atteindre ¹. L'utilisation de la DFT s'est donc naturellement imposée à nous.

Force est de constater les progrès réalisés depuis une décennie dans la description du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui rendent son utilisation quasi-systématique. Bien loin des effets de mode, on constate les réussites frappantes de la DFT dans la description de propriétés telles que les liaisons, les structures, la cohésion aussi bien au niveau moléculaire que dans les solides. Néanmoins, il est des domaines dans lesquels les progrès sont encore lents et où les méthodes sont encore mises en défaut, tels que : le traitement des atomes lourds, les systèmes possédant des électrons fortement corrélés, le traitement crucial en réactivité des états multi-déterminantaux, le problème de la correction de la self-itération et, bien entendu, le problème qui nous occupe directement de la description des forces de dispersion. Cette dernière problématique n'est pas récente puisqu'elle émerge des premiers travaux de Gordon et Kim (R. G. Gordon and Y. S. Kim, J. Chem. Phys. 56, 3122 (1972)) en 1972. Elle s'avère particulièrement prégnante pour l'étude des systèmes fortement liés (tels certains oxydes métalliques) et dans les cas où les forces de van der Waals sont prédominantes (matière

¹malgré les progrès particulièrement significatifs réalisés au cours de ces dernières années, tels que l'emploi de bases cc-pVXZ-F12 (X=D,T,Q) développées pour l'utilisation de méthodes explicitement corrélées (citons notamment les bases dédiées à la résolution des approximations d'identité RI (en anglais « Resolution Identity »)), des approximations d'ajustement de la densité DF (en anglais « Density Fitting ») pour le calcul d'intégrales, la non-linéarité des facteurs de corrélation, etc.

molle, complexes de van der Waals, biomolécules et autres matériaux lamellaires). L'origine de ce problème est désormais clairement identifiée : les effets de corrélation électronique des forces de dispersion sont purement non locaux et en aucun cas une approximation locale ou semi-locale ne pourra en rendre compte. Si la fonctionnelle d'échange-corrélation exacte pouvait être connue, il serait cependant possible de répondre à la question posée par la description des forces de van der Waals dans le formalisme KS. Cela fait plus d'une décennie que la recherche dans ce domaine est extrêmement active. L'idée qui prévaut aujourd'hui est celle de développer des méthodes ayant les moyens, pour un moindre coût calculatoire, d'incorporer des corrections au formalisme KS sans perdre de vue les avantages de la DFT, aussi bien au niveau moléculaire que dans le calcul en conditions périodiques.

Rappelons que l'utilisation pratique de la DFT dans son formalisme KS repose sur l'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation. L'approximation originelle, i.e. l'Approximation de Densité Locale (LDA pour l'anglais "Local Density Approximation"), s'est révélée étonnamment efficace et difficile à améliorer de manière systématique. Il a été montré que la LDA, étant locale par construction, est particulièrement adaptée pour décrire les corrélations à très courte portée inter-électronique, mais échoue à décrire quantitativement les corrélations à longue portée électronique. Ceci reste vrai avec la plupart des améliorations post-LDA classiques (que nous n'aborderons pas dans ce travail), qui demeurent par essence des approximations de nature locale. Différentes solutions existent désormais pour traiter ce problème. Citons par exemple sans aucune volonté d'exhaustivité, avec différents niveaux d'empirisme, les travaux autour de paramétrisations spécifiques de nouvelles fonctionnelles GGA ou méta-GGA (Truhlar et al., *J. Chem. Phys.*, 125, 194101 (2006)), les travaux de type DFT+D incluant des corrections de dispersion de Grimme pour ne citer que le plus connu (Grimme, *J. Comput. Chem.*, 27, 1787 (2006), *J. Chem. Phys.*, 132, 154104 (2010)), les travaux de type Symmetry-Adapted Perturbation Theory (SAPT) ou SAPT(DFT) même si ces derniers ne s'attachent plus tout à fait à la recherche d'une fonctionnelle d'échange-corrélation, et les travaux qui vont finalement s'atteler à donner une forme explicite de la fonctionnelle d'échange-corrélation (vdW-DF, non-local vdW correlation functional Michaelides et al., *J. Chem. Phys.*, 137, 120901 (2012) ; Hutter et al., *J. Chem. Phys.*, 138, 204103 (2013)) en recherchant son caractère non-local (notamment au travers de l'application du théorème de fluctuation-dissipation combiné à la connexion adiabatique, comme dans les méthodes AC-FDT, DRSL M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* 92, 246401 (2004); 95, 109902 (2005) et Bayesian error estimation functional BEEF Jacobsen et al. *Phys. Rev. B*, 85, 235149 (2012)). Parmi ces dernières solutions non-empiriques, on peut citer notamment les modèles d'Andersson-Langreth-Lundqvist (ALL) ou ceux de type Random Phase Approximation (RPA) qui ont très récemment fait l'objet d'études approfondies de la part, par exemple, de S. Lebègue et coll (S. Lebègue, J. Harl, Tim Gould, J. G. Ángyán, G. Kresse, and J. F. Dobson *Phys. Rev. Lett.* 105, 196401 (2010)).

Pour résumer, on peut rappeler que, d'un point de vue théorique, l'énergie d'interaction intermoléculaire est une observable que l'on peut soit calculer directement (à l'aide d'une approche globale de type "supermolécule"), soit chercher à interpréter par différentes décompositions auxquelles on peut adjoindre, dans la mesure du possible, un sens physique. Nous avons fait le choix arbitraire, dans la première partie de ce chapitre, de présenter les termes d'interaction à partir de la théorie de perturbation développée jusqu'au second ordre. Cette présentation nous semblait justifiée par le fait qu'une fois les hypothèses de travail définies et les fonctions de réponses – nécessaires au calcul des termes d'interaction – établies, le

détail des approches méthodologiques les plus avancées dans ce domaine s'en trouve facilitée. De plus, parce qu'il est désormais acquis qu'un tel traitement conduit généralement à une mauvaise convergence de la série de perturbation, nous profiterons de cette présentation pour introduire l'approche SAPT ("Symmetry-Adapted Perturbation Theory"), qui corrige ces divergences et qui est considérée aujourd'hui comme l'une des plus précises pour le calcul des énergies d'interaction intermoléculaires. De façon formelle, toutes les approches présentées dans cette première partie n'imposent pas l'utilisation des approches de la DFT. Néanmoins, de façon pratique, de par la dimension et la diversité des systèmes que l'on cherche à étudier, le recours aux approches DFT est indispensable. Ainsi, après avoir donné, dans la seconde partie de ce chapitre, quelques rappels sur les fondements théorique de la méthodologie DFT, nous présenterons la notion de fonctionnelle hybride puis présenterons le principe des approches employées dans ce travail, qui ajoutent *ad hoc* à un calcul KS usuel des fonctions semi-empiriques rendant compte des effets de dispersion.

3.1 Théorie des perturbations

Au-delà des liaisons hydrogène et des interactions de nature électrostatique (*e.g.* charge-charge, charge-dipôle, dipôle-dipôle), l'interaction non covalente parmi les plus étudiées à l'heure actuelle est probablement celle impliquant les systèmes aromatiques [78]. Ces interactions entre cycles aromatiques, dénommées " π -stacking" (peut-être à mauvais escient (Chelsea R. Martinez and Brent L. Iverson Chem Science 2012,3, 2191-2201), sont notamment considérées comme responsables de la stabilité d'un très grand nombre de structures remarquables [79], dont celles qui préfigurent certainement la structure des asphaltes. L'étude expérimentale de ces interactions représente encore un défi car il est généralement complexe de séparer les interactions de type π -stacking des interactions secondaires ou des effets de l'environnement. Du fait de ces difficultés expérimentales, les études en chimie computationnelle apparaissent comme une alternative de choix pour comprendre aussi bien la nature fondamentale de ces interactions non covalentes, que leur influence sur les systèmes chimiques étudiés. Nous encourageons le lecteur à se reporter au travail de revue réalisé sur le sujet par Martinez et Iverson, dans lequel sont recensés les principales définitions et les principaux modèles employés pour décrire ces interactions particulières. Le "grail", pour les expérimentateurs comme pour les théoriciens, serait d'arriver *in fine* à caractériser séparément la contribution de chacune de ces interactions non covalentes et de prévoir tout à la fois leur rôle et leur intensité.

À ce jour, nous savons que l'énergie d'interaction intermoléculaire d'un ensemble de molécules se situe généralement entre 1 et 20 kcal/mol selon le nombre et le type de molécules impliquées. Cependant, l'énergie d'une liaison chimique covalente se mesure entre 100 et 300 kcal/mol, et se situe donc dans un autre ordre de grandeur. De même, la portée d'une liaison chimique dépasse rarement quelques Angströms, tandis que les interactions intermoléculaires s'étendent théoriquement jusqu'à l'infini (électrostatique) et de manière pratique entre 2 et 10 Angströms selon la taille et la nature du système.

D'un point de vue théorique l'énergie d'interaction intermoléculaire est une observable que l'on peut interpréter par différentes décompositions auxquelles on cherche à adjoindre, dans la mesure du possible, un sens physique. Buckingham [80] proposait déjà, en 1967, une décomposition de l'énergie d'interaction intermoléculaire en quatre grandes contributions :

l'électrostatique E_{elec} , l'induction E_{ind} , l'échange-répulsion E_{rep} , et la dispersion E_{disp} .

$$\Delta E = E_{elec} + E_{ind} + E_{rep} + E_{disp} \quad (3.1)$$

L'interaction électrostatique est l'ensemble des interactions coulombiennes existant entre deux densités de charges isolées. Elle est additive et peut être répulsive ou attractive selon l'orientation relative des molécules. Elle constitue la plus grande partie de l'interaction intermoléculaire.

L'énergie d'induction est quant à elle due à la déformation de la densité électronique d'un atome ou d'une molécule par l'effet du champ électrique d'une molécule voisine. Cette énergie est non additive et toujours attractive.

Ces deux contributions sont très bien définies en physique classique, contrairement aux termes de dispersion et d'échange, qui sont liés à des effets quantiques.

La répulsion émane du principe de Pauli, qui stipule que deux électrons ne peuvent occuper le même spin au sein d'une même orbitale. C'est une interaction toujours répulsive et qui apparaît seulement à courte distance.

Enfin, la dispersion n'a pas d'équivalent classique puisqu'il s'agit d'une interaction liée à la corrélation électronique de deux densités de charge en interaction (fluctuation quantique des distributions de charges). Elle est attractive et existe dans tous les complexes.

Il y a, de façon pratique, deux manières différentes de calculer une énergie d'interaction intermoléculaire. La première est la méthode dite « supermolécules », tandis que la seconde consiste en la construction de l'interaction intermoléculaire à partir de la connaissance des réponses des fonctions d'onde des monomères séparés (au sein du dimère) soumis à l'action de perturbations externes.

3.1.1 L'approche en « supermolécules »

Dans la méthode supermoléculaire, l'énergie d'interaction intermoléculaire est obtenue par différence entre l'énergie totale du dimère et la somme des énergies totales de chacun des monomères.

$$\Delta E = E_{AB} - E_A - E_B \quad (3.2)$$

où A et B représentent les monomères et AB le dimère. En procédant ainsi, une erreur subtile peut être induite autour de l'énergie d'interaction. Cette erreur est connue sous le nom de "Basis Set Superposition Error" (BSSE) [81]. En calculant les deux monomères dans leur base spécifique, puis le dimère dans l'ensemble des fonctions de base des monomères, on peut utiliser les orbitales virtuelles d'un monomère pour agrandir la base disponible pour la distribution de charge de l'autre monomère, et vice versa. Il en résulte une augmentation de la qualité de la base pour le dimère vis-à-vis des monomères, et par conséquent une surestimation de l'énergie d'interaction. Afin de corriger l'erreur de BSSE, une possibilité consiste à travailler dans une base complète ou saturée pour les monomères et le dimère. Toutefois, la méthode la plus couramment employée reste la méthode dite "counterpoise", proposée par Boys et

Bernardi [82], dans laquelle les énergies respectives des monomères sont calculées dans la base du dimère. Cette corrections implique donc le calcul, pour chaque distance intermoléculaire, de l'énergie totale du dimère et des monomères.

L'énergie sans correction donnée pour l'équation 3.2 peut-être modifiée pour l'estimation de la quantité pour laquelle le monomère A est stabilisé artificiellement pour la base supplémentaire du monomère B et vice versa, avec la relation suivante:

$$E_{BSSE}(A) = E_A^{AB}(A) - E_A^A(A) \quad (3.3)$$

$$E_{BSSE}(B) = E_B^{AB}(B) - E_B^B(B) \quad (3.4)$$

où l'exposant désigne la base utilisée, l'indice désigne la géométrie, et le symbole entre parenthèses est le système chimique considéré. L'énergie d'interaction corrigée est donc donnée par l'expression suivante :

$$E^{CP} = E_{A-B}^{A-B}(A-B) - E_A^{A-B}(A) - E_B^{A-B}(B) \quad (3.5)$$

Dans ces conditions, les électrons de chaque fragment du système bénéficient de la base d'orbitales des autres fragments. La correction de la BSSE est par définition la différence entre l'énergie d'interaction non corrigée et l'énergie corrigée :

$$\Delta E^{CP} = E - E^{CP} = (E_{A-B}^{A-B}(A-B) - E_A^A(A) - E_B^B(B)) - (E_{A-B}^{A-B}(A-B) - E_A^{A-B}(A) - E_B^{A-B}(B)) \quad (3.6)$$

$$\Delta E^{CP} = E_{A-B}^{A-B}(A) - E_B^{A-B}(B) - E_A^A(A) - E_B^B(B) \quad (3.7)$$

Les bases ayant une extension spatiale finie, cette erreur est d'autant moins importante que les molécules sont éloignées les une des autres, la BSSE étant nulle dans la limite des bases infinies. En pratique, le calcul de la BSSE doit donc être effectué pour chaque conformation d'énergie minimale déterminée pour chacune des distances intermoléculaires qui séparent les espèces A et B. Plus la base est petite, plus cette erreur est importante. À l'inverse, dans la limite d'une base complète, la BSSE s'annule. Les calculs HF et KS souffrent moins des effets de la BSSE (J. Garza, J.-Z. Ramírez, and R. Vargas, J. Phys. Chem. A 109, 643 (2005)), qui sont plus marqués dans les calculs post-HF (MPn, CCSD(T)), du fait en particulier du traitement de l'espace des virtuels, nécessaire pour ces approches.

Malheureusement, le calcul direct d'une énergie d'interaction par la méthode "super-molécules" est extrêmement coûteux et ne donne aucune information sur la nature des interactions mises en jeu.

3.1.2 Détermination théorique des coefficients du développement multipolaire de l'énergie d'interaction à grande distance : potentiel électrostatique

La première théorie proposée en mécanique quantique pour déterminer la nature des interactions intermoléculaires a été développée dès 1927 par Wang [83] puis reprise et très largement étendue

à partir de 1930 par London *et al.* [84]. Nous avons fait le choix, dans les paragraphes qui vont suivre, de ne mener le recensement des termes d'interaction introduits par London qu'aux plus bas ordres de perturbation, ceux-ci contenant les termes porteurs du sens physique. Notamment, le second ordre de perturbation contient *a priori* les termes de distorsion et de dispersion que l'on peut naturellement relier aux propriétés électroniques des fragments en interaction. Les choix du modèle et de la troncature sont eux aussi totalement arbitraires, puisqu'il existe aujourd'hui d'autres modèles tels ceux de Kitaoura et Morokuma [85] ou de Stevens et Fink [86], pour ne citer qu'eux. Le modèle perturbatif est celui qui, selon nous, permet la meilleure compréhension de la physique qui se cache derrière les forces de dispersion. Il présente l'avantage de rendre compte des coefficients dits de van der Waals ainsi que des fonctions de réponse qui leur sont associées telles que les polarisabilités multipolaires, elles-mêmes reliées aux fonctions spectrales telles que les forces d'oscillateur et les énergies d'excitation (ref). Enfin, le choix de présenter les termes d'interaction à partir de la théorie de perturbation nous semblait justifié par le fait qu'une fois les hypothèses de travail définies et les fonctions de réponse établies, la présentation des approches de type SAPT (Symmetry-Adapted Perturbation Theory) et des méthodes basées sur la détermination des fonctions semi-empiriques rendant compte des effets de dispersion s'en trouve facilitée et justifiée.

Dans ce paragraphe consacré aux interactions à longues distances, nous allons donner les expressions générales du Hamiltonien d'interaction, et établir à l'aide de la méthode de perturbation les équations du problème.

Soient deux systèmes a et b qui, à l'état isolé, sont susceptibles de se trouver dans les états $\phi_0^a \dots \phi_p^a$ et $\phi_0^b \dots \phi_q^b$, respectivement fonctions propres des Hamiltoniens $H_0(a)$ et $H_0(b)$, auxquels correspondent les énergies $E_0^a \dots E_p^a$ et $E_0^b \dots E_q^b$. Lorsque ces deux systèmes interagissent, on peut exprimer le Hamiltonien global H du système comme :

$$H = H_0(a) + H_0(b) + H' \quad (3.8)$$

L'association $[a-b]$ de ces deux systèmes engendre au niveau de b un potentiel électrostatique Φ_{Kb} avec lequel les charges de a interagissent, donnant naissance à une énergie d'interaction (et réciproquement au niveau de a).

3.1.2.1 Hamiltonien à l'ordre zéro pour le système $[a-b]$

A distance suffisamment grande pour que les distributions de charges liées aux systèmes a et b ne se recouvrent pas (de telle sorte que l'on puisse les considérer comme séparées), le Hamiltonien à l'ordre zéro associé au système $[a-b]$ est simplement la somme des Hamiltoniens propres du système a et du système b . Soit :

$$H_0 = H_0(a) + H_0(b) \quad (3.9)$$

avec :

$$H_0(a) = -\frac{1}{2} \sum_{k_a=1}^{n_a} \nabla^2 k_a - \sum_{k_a=1}^{n_a} \frac{Z_a}{rk_a} + \sum_{k'_a > k_a} \frac{1}{rk_a, k'_a} + H_{l.s}(a) \quad (3.10)$$

Où ∇_{k_a} , Z_a , rk_a et rk_a, k'_a représentent respectivement l'opérateur énergie cinétique, la charge du noyau de a , les distances noyau-électron k_a et électron k_a -électron k'_a . L'expression de $H_0(b)$ se déduit facilement de celle de $H_0(a)$ en remplaçant les coordonnées des n_a électrons

du système a par les coordonnées des n_b électrons du système b . $H_{l.s}(a) = \sum_{k_a=1}^{n_a} \zeta_{k_a} \widehat{l}_{k_a} \widehat{S}_{k_a}$ est le hamiltonien de spin-orbite de l'atome a , avec \widehat{l}_{k_a} et \widehat{S}_{k_a} les opérateurs moment orbital et moment de spin de l'électron k_a , et ζ_{k_a} une constante de couplage spin-orbite pour le même électron.

3.1.2.2 Fonction d'onde moléculaire à l'ordre zéro

La structure électronique d'un système moléculaire et les propriétés qui en découlent peuvent être déterminées à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger. Pour un système constitué de N électrons se déplaçant dans le champ électrostatique créé par les noyaux, cette équation s'écrit : $H\Psi = E\Psi$. La résolution de l'équation intégral-différentielle de Schrödinger aux états stationnaires pour les systèmes pluriélectroniques n'est pas envisageable sans approximations. Les fonctions propres du Hamiltonien H décrivent les états du système dont l'énergie est égale à la valeur propre correspondante. A partir de l'expression 3.9 du Hamiltonien non perturbé, on peut exprimer la fonction d'onde Ψ_{00} décrivant l'interaction entre deux atomes a et b comme :

$$\Psi_{00} = \phi_0^a \cdot \phi_0^b \quad (3.11)$$

qui n'est autre que le produit non antisymétrisé des fonctions d'onde ϕ_0^a et ϕ_0^b des systèmes a et b non perturbés. En toute rigueur, le simple produit des fonctions ϕ_0^a et ϕ_0^b n'est pas correct du point de vue des lois de la mécanique quantique puisque le principe d'indiscernabilité n'est pas vérifié. Néanmoins, pour de grandes distances interatomiques – pour lesquelles les électrons ne peuvent s'échanger d'un atome à l'autre – on peut raisonnablement négliger le recouvrement entre les fonctions d'onde atomiques (et par conséquent ne pas tenir compte des termes d'échange).

Le dernier terme de l'expression 3.10 – $H_{l.s}(a) = \sum_{k_a=1}^{n_a} \zeta_{k_a} \widehat{l}_{k_a} \widehat{S}_{k_a}$ – traduit le couplage spin-orbite engendré par l'interaction entre les deux dipôles magnétiques, ou plus précisément par le spin et le mouvement de chacun des électrons sur son orbite. Ce terme de couplage est ainsi de nature relativiste. Dans ce travail, nous négligerons les interactions des spins avec les orbites des autres spins, ainsi que les interactions spin-spin, approximations d'autant plus justifiées que le terme répulsif est faible. Cette approximation est dite “non couplée” [87, 88] et les fonctions d'onde moléculaires correspondantes représentant le système $[a - b]$ ont pour expression générale :

$$\Psi_{00}^\nu = \sum_{k=1}^{n_\nu} \alpha_{\nu k} |S_k L_k M_{S_k} M_{L_k}\rangle_a |S'_k L'_k M'_{S_k} M'_{L_k}\rangle_b \quad (3.12)$$

où S_k , L_k , M_{S_k} et M_{L_k} représentent respectivement les nombres quantiques de spin, orbitaire et magnétique de l'atome a . Les termes S'_k , L'_k , M'_{S_k} et M'_{L_k} représentent de même les nombres quantiques associés au système b .

3.1.2.3 Perturbation

Deux atomes ou molécules à couches fermées engendrent toujours une énergie d'interaction due aux forces de van der Waals. Cette énergie d'interaction peut être calculée à l'aide d'une méthode de perturbation. En effet, aux grandes distances interatomiques $R \gg R_{eq}$, l'énergie d'interaction est proche de l'énergie associée aux deux molécules placées à l'infini l'une de

l'autre. Tout le problème consiste donc à évaluer le déplacement de l'état fondamental du à l'introduction de H' , et en particulier sa dépendance à R . L'interaction coulombienne V , entre les électrons et le noyau de a et les électrons et le noyau de b sera traitée comme une perturbation, en considérant que H' reste faible devant le Hamiltonien du système global isolé ($H_0(a) + H_0(b)$).

$$V = - \sum_{k_a=1}^{n_a} \frac{Z_b}{r_{bk_a}} - \sum_{k_b=1}^{n_b} \frac{Z_a}{r_{ak_b}} + \sum_{k_a=1}^{n_a} \sum_{k_b=1}^{n_b} \frac{1}{r_{k_a k_b}} + \frac{Z_a Z_b}{R} \quad (3.13)$$

3.1.2.4 Le Hamiltonien d'interaction

Soit un système dans lequel les charges sont localisées. Le Hamiltonien d'interaction H' s'exprime en fonction du potentiel électrostatique ($\Phi_{K_b} = \sum_{k_a=1}^{N_a} \frac{e_{k_a}}{r_{k_a}}$) induit par les charges du système a sur les charges du système b (ou réciproquement par son équivalent Φ_{K_a} relatif au système a).

$$H' = \sum_{k_b=1}^{N_b} e_{k_b} \Phi_{k_b} = \sum_{k_a=1}^{N_a} \sum_{k_b=1}^{N_b} \frac{e_{k_a} e_{k_b}}{r_{k_a k_b}} \quad (3.14)$$

En développant le potentiel Φ_{K_b} en série de Taylor par rapport au centre de la distribution de charges de b (noté o) :

$$\Phi_{K_b} = \Phi_o + (\nabla_\alpha \Phi)_o r_{K_b \alpha} + \frac{1}{2} (\nabla_\alpha \nabla_\beta \Phi)_o r_{K_b \alpha} r_{K_b \beta} + \dots \quad (3.15)$$

On obtient pour expression de H' :

$$H' = \sum_{K_b=1}^{N_b} e_{K_b} \left(\Phi_o + (\nabla_\alpha \phi)_o r_{K_b \alpha} + \frac{1}{2} (\nabla_\alpha \nabla_\beta \phi)_o r_{K_b \alpha} r_{K_b \beta} + \dots \right) \quad (3.16)$$

où $\alpha, \beta = (x, y \text{ ou } z)$ et où l'indice k_b se rapporte indifféremment au noyau et aux électrons du système b (N_b). ∇_α correspond à une des trois composantes de l'opérateur gradient ($\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}$ ou $\frac{\partial}{\partial z}$) et $r_{K_b \alpha}$ représente la composante rayon du vecteur décrivant la particule k_b . En tenant compte des définitions des moments multipolaires centrés sur l'origine du système :

$$\sum_{k_b=1}^{N_b} e_{k_b} = q^b$$

charge électrique de la molecule b

$$\sum_{k_b=1}^{N_b} e_{k_b} r_{k_b \alpha} = \mu_\alpha^b$$

composante du moment dipolaire de b à l'origine

$$\frac{1}{2} \sum_{k_b=1}^{N_b} e_{k_b} (3r_{k_b \alpha} r_{k_b \beta} - r_{k_b}^2 \delta_{\alpha \beta}) = \theta_{\alpha \beta}^b$$

élément $\alpha\beta$ du tenseur moment quadripolaire de b

Ainsi que des définitions du champ :

$$F_\alpha^b = - \left(\frac{\partial \phi_{k_b}}{\partial r_\alpha} \right)_o = -(\nabla_\alpha \phi_{k_b})_o \quad (3.17)$$

et du gradient du champ électrique en o :

$$F_{\alpha\beta}^b = - \left(\frac{\partial^2 \phi_{k_b}}{\partial r_\alpha \partial r_\beta} \right)_o = -(\nabla_\alpha \nabla_\beta \phi_{k_b})_o \quad (3.18)$$

on retrouve l'expression classique du Hamiltonien d'interaction :

$$H' = \Phi_o q^b - \sum_\alpha F_\alpha^b \mu_\alpha^b - \frac{1}{3} \sum_{\alpha\beta} F_{\alpha\beta}^b \theta_{\alpha\beta}^b + \dots \quad (3.19)$$

En posant le vecteur $\vec{R}_k = \vec{R} - \vec{r}_k$ qui représente la distance de la particule k à l'origine de la distribution des charges, le potentiel Φ_o créé en o peut s'écrire soit sous sa forme classique 3.20:

$$\Phi_o = \frac{q^a}{R} + \sum_\alpha \mu_\alpha^a \frac{R_\alpha}{R^3} + \sum_{\alpha\beta} \theta_{\alpha\beta}^a \frac{R_\alpha R_\beta}{R^4} + \dots \quad (3.20)$$

soit sous une forme plus simplifiée :

$$\Phi_o = q^a T - \sum_\alpha \mu_\alpha^a T_\alpha + \sum_{\alpha\beta} \theta_{\alpha\beta}^a T_{\alpha\beta} + \dots \quad (3.21)$$

dans laquelle, les quantités T , T_α et $T_{\alpha\beta}$ sont posées égales à :

$$\begin{cases} T = R^{-1} \\ T_\alpha = \nabla_\alpha R^{-1} = -\frac{R_\alpha}{R^3} \\ T_{\alpha\beta} = \nabla_\alpha \nabla_\beta R^{-1} = \frac{3R_\alpha R_\beta - R^2 \delta_{\alpha\beta}}{R^5} \end{cases} \quad (3.22)$$

F_α^b 3.17 et $F_{\alpha\beta}^b$ 3.18 sont exprimés en fonction des moments multipolaires [ref 4-6] précédemment définis :

$$F_\alpha^b = -(\nabla_\alpha \phi_B)_o = -q^a T_\alpha + \mu_\alpha^a T_{\alpha\beta} - \frac{1}{3} \theta_{\beta\gamma}^a T_{\alpha\beta\gamma} + \dots \quad (3.23)$$

$$F_{\alpha\beta}^b = -(\nabla_\alpha \nabla_\beta \phi_B)_o = q^a T_{\alpha\beta} + \mu_\delta^a T_{\alpha\beta\delta} - \frac{1}{3} \theta_{\gamma\delta}^a T_{\alpha\beta\gamma\delta} + \dots \quad (3.24)$$

Le Hamiltonien d'interaction devient alors :

$$H' = q^a q^b T + T_\alpha (q^a \mu_\alpha^a) + T_{\alpha\beta} \left(\frac{1}{3} q^a \delta_{\alpha\beta}^b + \frac{1}{3} q^b \delta_{\alpha\beta}^a - \mu_\alpha^a \mu_\beta^b \right) + \dots \quad (3.25)$$

et H' apparaît comme la somme d'une infinité de termes :

- contribution de la charge totale du système : $\frac{q^a q^b}{R}$. Ce terme représente le potentiel en $(1/R)$ que créent les charges des systèmes a et b .
- contribution du moment dipolaire électrique du système : interaction charge de a -moment dipolaire de b et charge de b -moment dipolaire de a . Au total, on obtient un terme variant en T_α soit en $(1/R^2)$.

- un terme d'interaction dipôle–dipôle et deux termes charge de a –quadrupole de b et charge de b –quadrupole de a , variant en $(1/R^3) \dots$

La première contribution au potentiel d'interaction des moments multipolaires est généralement due au terme d'interaction dipôle–dipôle variant en $(1/R^3)$. Aux grandes distances interatomiques, la contribution des termes au développement 3.25 décroît très vite et seuls les premiers termes suffisent à exprimer le potentiel d'interaction. Nous verrons dans les applications les conséquences que cela entraîne sur le développement de l'énergie d'interaction, dont l'expression analytique sera obtenue à l'aide des termes de van der Waals (C_3, C_5, C_6, \dots).

3.1.2.5 Développement à un centre du potentiel électrostatique dû à une distribution de charges discrètes.

Le système de coordonnées cartésiennes est le système le plus utilisé et le plus naturel puisqu'il s'appuie sur la tridimensionnalité de notre espace quotidien. Néanmoins, son utilisation devient très vite complexe lorsque l'on cherche à traiter des problématiques d'interaction. Il existe ainsi un système de référence plus adapté à l'étude de ce type de propriétés, qui s'appuie sur le principe simple de proportionnalité entre les harmoniques sphériques. Ce référentiel est le système de coordonnées sphériques. Nous étudierons dans ce chapitre les développements à un et deux centres du potentiel électrostatique dû à une distribution de charges discrètes, puis nous montrerons quelles sont les transformations nécessaires pour passer d'un système de coordonnées à l'autre.

Soit Φ_ρ , le potentiel électrostatique créé par une distribution de charges centrée en a , pour un point ρ extérieur à cette distribution :

$$\Phi_\rho = \sum_{k_a=1}^{n_a} \frac{e_{k_a}}{r_{k_a\rho}} \quad (3.26)$$

où e_{k_a} représente la charge de la $k_a^{\text{ème}}$ particule et $r_{k_a\rho}$ la distance qui sépare cette charge du point ρ considéré. Le développement de Φ_ρ sera effectué dans le système de coordonnées sphériques, en utilisant la formulation de Laplace pour le développement de la quantité $\frac{1}{r_{k_a\rho}}$.

$$\frac{1}{r_{k_a\rho}} = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{m=-i}^{+i} \frac{(i-|m|)!}{(i+|m|)!} \frac{r^i}{r^{i+1}} > P_m^i(\cos \theta_{k_a}) P_m^i(\cos \theta_\rho) e^{im(\phi_{k_a}-\phi_\rho)} \quad (3.27)$$

où $r <$ correspond à $\min\{r_{k_a}, r_\rho\} \equiv r_{k_a}$ et $r >$ correspond à $\max\{r_{k_a}, r_\rho\} \equiv r$ et où les termes $P_m^i(\cos \theta_\rho)$ représentent les fonctions associées au polynôme de Legendre de première espèce. Ces fonctions s'identifient aux harmoniques sphériques $Y_i^m(\theta, \phi)$ à un facteur près :

$$P_m^i(\cos \theta) = (-1)^{m-|m|} \frac{\sqrt{4\pi}}{\sqrt{2i+1}} \frac{\sqrt{(i+|m|)!}}{\sqrt{(i-|m|)!}} e^{-im\phi} Y_i^m(\theta, \phi) \quad (3.28)$$

D'après les équations 3.27 et 3.28, le développement de Laplace pour l'inverse de la distance $r_{k_a\rho}$ entre la charge q_a appartenant à la distribution a et le point $\rho(r_\rho, \theta_\rho, \phi_\rho)$ qui lui est extérieur, s'exprime comme :

$$\frac{1}{r_{k_a\rho}} = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{m=-i}^{+i} (-1)^{|m|} \frac{4\pi}{2i+1} \frac{r_{k_a}^i}{r_\rho^{i+1}} Y_i^m(\theta_{k_a}, \phi_{k_a}) Y_i^{-m}(\theta_\rho, \phi_\rho) \quad (3.29)$$

En remplaçant l'expression 3.29 dans la formulation du potentiel électrostatique 3.26, l'expression de Φ_ρ obtenue dépend de θ et ϕ :

$$\Phi_\rho = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{m=-i}^{+i} (-1)^{|m|} \frac{4\pi}{2i+1} \frac{1}{r_\rho^{i+1}} Y_i^{-m}(\theta_\rho, \phi_\rho) \sum_{k_a} e_{k_a} r_{k_a}^i Y_i^m(\theta_{k_a}, \phi_{k_a}) \quad (3.30)$$

Dans un soucis de simplification, nous poserons la variable $Q_m^i(a)$ égale à :

$$Q_m^i(a) = \frac{\sqrt{4\pi}}{\sqrt{2i+1}} \sum_{k_a} e_{k_a} r_{k_a}^i Y_i^m(\theta_{k_a}, \phi_{k_a}) \quad (3.31)$$

d'où il vient que :

$$\Phi_\rho = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{m=-i}^{+i} (-1)^{|m|} \frac{4\pi}{2i+1} \frac{1}{r_\rho^{i+1}} Y_i^{-m}(\theta_\rho, \phi_\rho) Q_m^i(a) \quad (3.32)$$

Physiquement, les quantités $Q_m^i(a)$ représentent les combinaisons linéaires des composantes des opérateurs moment dipolaire du système a .

- $i=0, m=0$ $Q_0^0(a) = \sum_{k_a} e_{k_a} = q^a$ charge de a
- $i=1, m=0$ $Q_1^0(a) = \sum_{k_a} e_{k_a} r_{k_a} P_1^0(\cos \theta_{k_a}) = \mu_z^a$ composante z de l'opérateur
- $i=1, m=1$ $Q_1^1(a) = \sum_{k_a} \frac{1}{\sqrt{2}} e_{k_a} r_{k_a} P_1^1(\cos \theta_{k_a}) e^{i\phi_{k_a}}$ moment dipolaire de l'atome a
- $i=1, m=-1$ $Q_{-1}^1(a) = -\sum_{k_a} \frac{1}{\sqrt{2}} e_{k_a} r_{k_a} P_{-1}^1(\cos \theta_{k_a}) e^{-i\phi_{k_a}}$

Si l'on considère que l'axe z est l'axe de plus haute symétrie, les formulations des composantes perpendiculaires x et y du moment dipolaire électrique du système s'expriment de la façon suivante :

$$\mu_x^a = \frac{1}{\sqrt{2}} (Q_1^1(a) - Q_{-1}^1(a)) \quad (3.33)$$

$$\mu_y^a = \frac{1}{\sqrt{2}i} (Q_1^1(a) + Q_{-1}^1(a)) \quad (3.34)$$

Les autres composantes du tenseur d'ordre deux seront obtenues en remplaçant m par ses valeurs permises ($m = \pm 1, m = \pm 2$).

Les propriétés de ces opérateurs sont indépendantes du système étudié et satisfont à un ensemble de règles de sélection sur lesquelles nous ne reviendrons pas dans ce travail (ref).

- $i=2, m=0$ $Q_0^2(a) = \theta_{zz}^a$ composante z de l'opérateur moment quadripolaire

3.1.2.6 Développement à deux centres de l'interaction coulombienne entre deux distributions de charges ne se recouvrant pas

De nombreux travaux [89, 90, 91, 92] ont montré que l'inverse de la distance r_{ij} existant entre une charge i et une charge notée j peut s'écrire sous forme d'un développement bipolaire dans le système de coordonnées de deux distributions (système de coordonnées bipolaires).

$$\frac{1}{r_{k_a k_b}} = \sum_{i,j=0}^{\infty} \sum_{-l <}^{l >} B_{ij}^{|m|}(r_{k_a}, r_{k_b}; R) P_i^m(\cos \theta_{k_b}) P_j^m(\cos \theta_{k_a}) e^{im(\phi_{k_a} - \phi_{k_b})} \quad (3.35)$$

où $l <$ correspond $\inf(i, j)$

Dans l'hypothèse où les deux distributions de charges ne se recouvrent pas, on peut considérer que $R > r_i + r_j$ et poser :

$$B_{ij}^{|m|}(r_{k_a}, r_{k_b}; R) = \frac{(1-)^{j+|m|}(i+j)!}{(i+|m|)!(j+|m|)!} r_{k_a}^i r_{k_b}^j \frac{1}{R^{i+j+1}} \quad (3.36)$$

Le potentiel d'interaction entre les deux distributions de charges s'écrit :

$$V = \sum_{k_a=1}^{N_a} \sum_{k_b=1}^{N_b} \frac{e_{k_a} e_{k_b}}{r_{k_a k_b}} \quad (3.37)$$

Le polynôme de Legendre associé s'exprime en fonction des harmoniques sphériques :

$$V = \sum_{i,j=0}^{\infty} \frac{1}{R^{i+j+1}} \sum_{-l <}^{l >} \frac{(-1)^j (i+j)!}{\sqrt{(i+m)!(i-m)!(j-m)!(j+m)!}} \quad (3.38)$$

$$\frac{\sqrt{4\pi}}{\sqrt{2i+1}} \sum_{k_a=1}^{N_a} e_{k_a} r_{k_a}^i Y_i^m(\theta_{k_a}, \phi_{k_a}) \frac{\sqrt{4\pi}}{\sqrt{2j+1}} \sum_{k_b=1}^{N_b} e_{k_b} r_{k_b}^j Y_j^{-m}(\theta_{k_b}, \phi_{k_b}) \quad (3.39)$$

où V se développe en fonction des opérateurs moments multipolaires de a et de b , définis par la relation 3.31.

En posant la quantité $\frac{(-1)^j (i+j)!}{\sqrt{(i+m)!(i-m)!(j-m)!(j+m)!}} = d_m(i, j)$ on obtient pour expression simplifiée du potentiel d'interaction l'équation générale suivante :

$$V = \sum_{i,j=0}^{\infty} \frac{1}{R^{i+j+1}} \sum_{-l <}^{l >} d_m(i, j) Q_m^i(a) Q_{-m}^j(b) = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{V_{ij}(a, b)}{R^{i+j+1}} \quad (3.40)$$

Les opérateurs multipolaires $Q_m^{i,j}$ (charge, dipôle, quadripôle,...) contiennent toute l'information sur la distribution de charges du système considéré. Le potentiel $V(a, b)$ contient donc chacune de ces informations pour chacun des deux systèmes a et b pris isolément. En prenant l'ensemble des valeurs de i et de j permises, les différentes interactions intervenant entre les multipôles (induits ou permanents) des deux systèmes sont :

- $i = j = 0$: V_{00} représente l'interaction entre la charge de a et la charge de b . Ce terme est nul pour les systèmes neutres.
- $i = 0$ et $j = 1$: V_{01} représente l'interaction entre la charge de a et le dipôle de b .
- $i = j = 1$: V_{11} représente l'interaction entre le dipôle de a et le dipôle de b .

i et j prennent des valeurs théoriquement infinies, mais nous verrons que l'expression 3.40 peut être tronquée pour des valeurs de i et j faibles. De plus, suivant la nature des espèces en présence, toutes les combinaisons des paramètres i et j ne sont pas permises.

3.1.2.7 Détermination théorique des coefficients du développement multipolaire de l'énergie d'interaction à grande distance : énergie d'interaction

Cette partie est consacrée au recensement de l'ensemble des termes d'interaction obtenus à partir d'un calcul au premier et au second ordre de perturbation. Nous présenterons également les termes prépondérants d'ordre 6 et 8 que nous pouvons estimer [93].

3.1.2.8 Calcul de l'énergie électrostatique.

Expression des éléments de matrice de l'énergie électrostatique

$$E_1 = \langle \psi_{00}^\nu | V | \psi_{00}^\lambda \rangle \quad (3.41)$$

En remplaçant l'opérateur V_{ij} de perturbation par son expression 3.40, l'énergie électrostatique d'un système $[a - b]$ s'exprime sous la forme d'une suite infinie :

$$E = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{E_{ij}(\nu, \lambda)}{R^{i+j+1}} = \sum_m \frac{C_m}{R^m} \quad (3.42)$$

dans laquelle les coefficients C_m représentent directement les éléments de matrice E_{ij} de l'énergie d'interaction électrostatique entre deux états ν et λ :

$$E_{ij}(\nu, \lambda) = \langle \psi_{00}^\nu | V_{ij}(a, b) | \psi_{00}^\lambda \rangle = C_m \quad (3.43)$$

avec $m = i + j + 1$

En reprenant les expressions des fonctions d'onde :

$$F_l^m(\theta, \phi) = \lambda(l) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (3.44)$$

Les éléments de matrice E_{ij} s'expriment en fonction du terme d'interaction induit par les multipôles électrostatiques de a et de b :

$$E_{ij}(\nu, \lambda) = \sum_{k=1}^{n_\nu} \sum_{l=1}^{n_\lambda} \alpha_{\nu k} \alpha_{\lambda l} \langle S_k L_k M_{S_k} M_{L_k} | \langle S'_k L'_k M'_{S_k} M'_{L_k} | V_{ij}(a, b) | S_l L_l M_{S_l} M_{L_l} \rangle S'_l L'_l M'_{S_l} M'_{L_l} \rangle \quad (3.45)$$

avec :

$$V_{ij}(a, b) = \sum_{m=-l}^{l} d_m(i, j) Q_m^i(a) Q_{-m}^j(b) \quad (3.46)$$

Le terme V_{ij} apparaît comme le produit d'un opérateur tensoriel irréductible de rang i , agissant sur les seules coordonnées de a , par l'opérateur tensoriel irréductible de rang j n'agissant que sur les coordonnées de b . Dans le cadre de cette propriété, les éléments de matrice de l'énergie électrostatique se décomposent en deux parties : une partie relative au système a et l'autre relative au système b .

$$E_{ij}(\nu, \lambda) = \sum_{k=1}^{n_\nu} \sum_{l=1}^{n_\lambda} \alpha_{\nu k} \alpha_{\lambda l} \sum_{m=-l}^{l} d_m(i, j) \langle S_k L_k M_{S_k} M_{L_k} | Q_m^i(a) | S_l L_l M_{S_l} M_{L_l} \rangle \langle S'_k L'_k M'_{S_k} M'_{L_k} | Q_{-m}^j(b) | S'_l L'_l M'_{S_l} M'_{L_l} \rangle \quad (3.47)$$

Règles de sélection pour la détermination des coefficients de dispersion C_m Les règles de sélection nous ont conduits aux relations :

$$\begin{cases} L_k + i + L_l = \text{entier pair} \\ |L_k - L_l| \leq i \leq L_k + L_l \\ L'_k + j + L'_l = \text{entier pair} \\ |L'_k - L'_l| \leq j \leq L'_k + L'_l \end{cases} \quad (3.48)$$

- Si $L_k + L_l$ est pair, i est nécessairement pair (idem pour j). Il s'ensuit que $i + j$ est pair.
- Si $L_k + L_l$ est impair, i est nécessairement impair (idem pour j). Il en découle que $i + j$ est pair.

Ainsi, quelles que soient les valeurs des moments orbitaux, $i + j$ est toujours pair. L'énergie électrostatique :

$$E(l) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{C_{i+j+1}}{R^{i+j+1}} \quad (3.49)$$

sera donc toujours représentée par un développement en puissance impaire ($i + j + 1$) de R .

- pour $L_k = L_l = L'_k = L'_l = 0$, nous aurons donc $i = j = 0$; interaction charge-charge ($Q_0^0 - Q_0^0$)
- pour $L_k = L_l = 0$, $L'_k = L'_l = 1$, les sommes $i + 1$ et $j + 1$ sont entières et paires. Soit $i = j = 1$, alors l'énergie électrostatique possède un terme de résonance non nul d'ordre trois : C_3/R^3 .
- pour $L_k = L_l = L'_k = L'_l = 1$, les sommes $i + 2$ et $j + 2$ sont entières et paires. Ces règles impliquent que $i = j = 2$. L'énergie électrostatique possède un terme d'ordre cinq non nul : C_5/R^5 .

3.1.2.9 Calcul de l'énergie de polarisation

L'énergie de polarisation représente l'énergie au second ordre des perturbations. Elle se compose de deux termes : un terme de dispersion impliquant simultanément les états excités de a et de b , et un terme d'induction ne faisant intervenir qu'un seul ensemble d'états excités issu de l'un des deux systèmes. En reprenant l'expression 3.40 de l'opérateur de perturbation, on obtient pour expression de l'énergie au second ordre :

$$E(2) = \sum_{i,j=0}^{\infty} \sum_{i',j'=0}^{\infty} \frac{E_{disp}^{ii'jj'}(\nu, \lambda) + E_{induc}^{ii'jj'}(\nu, \lambda)}{R^{i+i'+j+j'+2}} = \sum_{i+i'+j+j'+2=2}^{\infty} \frac{C_{i+i'+j+j'+2}}{R^{i+i'+j+j'+2}} \quad (3.50)$$

Le domaine de validité d'un tel développement est limité pour les très grandes distances par les effets de retardement. Pour les faibles distances où le recouvrement orbitalaire ne peut plus être négligé, l'équation 3.50 n'est plus valable et l'on doit prendre en compte l'énergie de répulsion. Pour des distances comprises entre ces deux domaines, où il n'existe généralement que très peu d'informations expérimentales, les méthodes dites asymptotiques peuvent apporter de précieux résultats.

Energie de dispersion L'énergie de dispersion fait intervenir simultanément les états excités de a et de b , que nous noterons respectivement $\Psi_r(a)$ et $\Psi_t(b)$.

$$E_{disp}^{ii'jj'}(\nu, \lambda) = - \sum_{r=0}^{\infty} \sum_{t=0}^{\infty} \frac{\langle \Psi_0^\nu(a) \Psi_0^\nu(b) | V_{ij} | \Psi_r(a) \Psi_t(b) \rangle \langle \Psi_r(a) \Psi_t(b) | V_{i'j'} | \Psi_0^\lambda(a) \Psi_0^\lambda(b) \rangle}{(E_r(a) - E_0(a)) + (E_t(b) - E_0(b))} \quad (3.51)$$

En reprenant la forme générale des fonctions d'onde dépendantes des nombres quantiques orbitaux, magnétiques et de spin de chacun des systèmes pris isolément, l'équation 3.51 peut s'écrire :

$$E_{disp}^{ii'jj'}(\nu, \lambda) = - \sum_{k=1}^{n_\nu} \sum_{l=1}^{n_\lambda} \alpha_{\nu,k} \alpha_{\lambda,l} \quad x$$

$$\sum_{w''_a w''_b} \frac{\langle S_k L_k M_{S_K} M_{L_K}(a) | \langle S'_k L'_k M'_{S_K} M'_{L_K}(b) | V_{ij}(ab) | S''_a L''_a M''_{S_a} M''_{L_a}(a) \rangle | S''_b L''_b M''_{S_b} M''_{L_b}(b) \rangle}{(E_{n''_a} - E_0(a)) + (E_{n''_b} - E_0(b))} \quad x \quad (3.52)$$

$$\frac{\langle S''_a L''_a M''_{S_a} M''_{L_a}(a) | \langle S''_b L''_b M''_{S_b} M''_{L_b}(b) | V_{i'j'}(a,b) | S_l L_l M_{S_l} M_{L_l}(a) \rangle | S'_l L'_l M'_{S_l} M'_{L_l}(b) \rangle}{(E_{n''_a} - E_0(a)) + (E_{n''_b} - E_0(b))}$$

avec $w''_a = (n''_a, l''_a, S''_a, L''_a, M''_{S_a}, M''_{L_a})$. L'indice "''" sera réservé aux états excités.

Comme pour l'énergie électrostatique, la démarche adoptée consiste à séparer les parties relatives au système a de celles relatives au système b .

Par application des règles de sélection sur les termes de Wigner qui composent la partie purement radiale, on obtient les valeurs de i, j, i' et j' permises :

$$\begin{cases} l_k + i + l''_a = \text{entier pair} \\ |l_k - l''_a| \leq i \leq l_k + l''_a \\ l''_a + i' + l_l = \text{entier pair} \\ |l''_a - l_l| \leq i' \leq l''_a + l_l \\ l'_k + j + l''_b = \text{entier pair} \\ |l'_k - l''_b| \leq j \leq l'_k + l''_b \\ l'_l + j' + l''_b = \text{entier pair} \\ |l'_l - l''_b| \leq j' \leq l'_l + l''_b \end{cases} \quad (3.53)$$

Par exemple, pour $l_k = l_l = l'_k = l'_l = 0$, $i = i' = l''_a$ et $j = j' = l''_b$. L'ensemble des combinaisons (i, i', j, j') permises sont telles que $i = i'$ et $j = j'$. En tenant compte de la définition de l'énergie de dispersion 3.50,

$$E_{disp}(2) = \sum_{i+i'+j+j'+2}^{\infty} \frac{C_{i+i'+j+j'+2}}{R^{i+i'+j+j'+2}} \quad (3.54)$$

il est possible de dénombrer et connaître les différentes contributions des coefficients de dispersion (encore appelés coefficients de van der Waals) à la correction énergétique au second ordre sur l'énergie du système $[a - b]$.

La combinaison (1,1,1,1) représente la contribution du coefficients $C_{1+1+1+1+2} = C_6$.

Les combinaisons (1,1,2,2) et (2,2,1,1) représentent les deux contributions au coefficient C_8 , etc..

Energie d'induction Contrairement à l'énergie de dispersion, l'énergie d'induction ne fait intervenir que les états excités de l'un ou l'autre des systèmes a et b :

$$E_{ind}(2) = \sum_{i,j=0}^{\infty} \sum_{i',j'=0}^{\infty} \frac{E_{ind}^{ii'jj'}(a; \nu, \lambda) + E_{ind}^{ii'jj'}(b; \nu, \lambda)}{R^{i+i'+j+j'+2}} = \sum_{i+j+j'+i'+1=2}^{\infty} \frac{C_{i+i'+j+j'+2}}{R^{i+i'+j+j'+2}} \quad (3.55)$$

Soit par exemple l'énergie d'induction du système a :

$$E_{ind}^{ii'jj'}(a; \nu, \lambda) = \sum_{r \neq 0}^{\infty} \sum_{t \neq 0}^{\infty} \frac{\langle \Psi_0^\nu(a) \Psi_0^\nu(b) | V_{ij}(a, b) | \Psi_r(a) \Psi_0(b) \rangle \langle \Psi_r(a) \Psi_0(b) | V_{i'j'} | \Psi_0^\lambda(a) \Psi_0^\lambda(b) \rangle}{(E_r(a) - E_0(a))} \quad (3.56)$$

avec $\Psi_0^\nu(a) = |S_k L_k M_{S_k} M_{L_k}\rangle$ et $\Psi_r(a) = |S''_a L''_a M''_{S_a} M''_{L_a}\rangle$. On pourra trouver de même une formule similaire $E_{ind}^{ii'jj'}(b; \nu, \lambda)$ pour le système b . Chaque terme est calculé séparément.

Les règles de sélection concernant le système a sont identiques à celles énoncées pour l'énergie de dispersion. Les règles de sélection propres au système b sont :

$$\begin{cases} L_b + j + L'_k = \text{entier pair} \\ |L'_k - L_b| \leq j \leq L'_k + L_b \\ L_b + j' + L'_l = \text{entier pair} \\ |L'_l - L_b| \leq j' \leq L'_l + L_b \end{cases} \quad (3.57)$$

- pour $l_k = l_l = 0$ et $L'_k = L'_l = 0$, on a $i = i' = l''_a$ et $j = j' = 0$. Les combinaisons (i, i', j, j') permises seront celles pour lesquelles $i = i'$; $(i, i, 0, 0)$. La somme $i + i'$ est paire. Les termes d'induction sont donc pairs d'ordre 4. Ces termes représentent les interactions dipôle de a -charge de b , quadrupôle de a -charge de b , etc., et sont toujours nuls dans le cas de systèmes neutres. Il est évident que le résultat demeure identique en considérant les états excités de b plutôt que ceux de a .
- pour $l_k = l_l = 1$ et $L'_k = L'_l = 0$, les règles de sélection conduisent pour b aux mêmes conclusions que dans le cas précédent ($j = j' = 0$). Ce terme est toujours nul dans le cas des atomes neutres.
- pour $l_k = l_l = 0$ et $L'_k = L'_l = 1$, les règles de sélection conduisent pour b à $j = 0, 2$ et $j' = 0, 2$ et pour a à $i = i'$. Dans ce cas, les combinaisons permises sont $(1, 1, 2, 2)$ pour le terme d'ordre 8, $(2, 2, 2, 2)$ pour le terme d'ordre 10, etc. Notons que la valeur 0 est interdite pour les systèmes neutres. Le premier terme qui contribue à la valeur de l'énergie d'induction est donc le terme d'ordre 8 (C_8) et cette énergie s'exprime comme :

$$E_{ind}^{ii'22}(a; \nu, \lambda) = \sum_{i=i'=1}^{\infty} \frac{C_{i+i'+6}}{R^{i+i'+6}} \quad \text{avec } j = 2 \quad (3.58)$$

...

3.1.3 Symmetry-Adapted Perturbation Theory

Comme nous l'avons déjà mentionné, les interactions de van der Waals ne se distinguent clairement des autres types d'interactions qu'à longue distance. Dans la région intermédiaire, qui inclut la région du minimum, il est même particulièrement difficile de décomposer de manière univoque l'énergie d'interaction totale en différentes contributions. Plusieurs schémas de décomposition ont néanmoins été proposés au fil du temps (comme celui présenté ci-avant). Le principe de ces dernières approches est d'évaluer par morceaux les différentes contributions, telles que l'électrostatique, l'induction ou encore la dispersion. Cependant, ces méthodes possèdent le défaut majeur de conduire à des processus non convergés (ou mal convergés) de la série perturbative, tant du fait d'une troncature à des ordres souvent trop bas que du fait de leur non complétude. C'est pour palier ce dernier défaut que la théorie SAPT (Symmetry-Adapted Perturbation Theory) a été proposée. Dans cette approche, chacune des composantes précédentes inclut une correction d'échange afin de rendre compte de la nature anti-symétrique de la fonction d'onde du complexe formé. Cette théorie a par ailleurs été développée en partant du constat que le terme de polarisation se révèle en grande partie responsable de la divergence de la série perturbative, ce que vise à corriger l'introduction d'une correction d'échange.

L'approche SAPT est en quelque sorte une théorie de double perturbation : l'une concerne le potentiel intermoléculaire, tandis que l'autre traite du potentiel de corrélation intra-moléculaire. Afin de comprendre cette remarque, il est nécessaire de développer *a minima* les principes mathématiques sur lesquels repose la théorie SAPT.

Un moyen simple de présenter cette méthode est de considérer une partition classique du Hamiltonien d'un complexe moléculaire constitué de deux monomères A et B :

$$H = H^A + H^B + V \quad (3.59)$$

dans laquelle le terme V représente la perturbation intermoléculaire.

Le Hamiltonien total s'écrit encore :

$$H = H_0^A + W^A + H_0^B + W^B + V \quad (3.60)$$

dans lequel les termes $H_0^{A/B}$ sont les opérateurs de Fock des monomères A et B, $W^{A/B}$ représentent les termes de perturbation intramoléculaire des monomères et traduisent donc la corrélation "normale" de chaque fragment (*i.e.* des opérateurs de Möller-Plesset des monomères A et B), et où V représente toujours la perturbation intermoléculaire (*i.e.* l'interaction électrostatique entre A et B).

Le premier niveau de perturbation s'obtient en ne tenant pas compte, dans un premier temps, de la corrélation intramoléculaire, soit en considérant l'interaction classique intramoléculaire. Dans ce cas, et en introduisant un terme noté ζ visant à moduler la perturbation (due à la partie intermoléculaire), $H = H_0 + \zeta V$, l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$(H_0 + \xi V)\psi(\xi) = (E_{int} + E_0)\psi(\xi) \quad (3.61)$$

ou encore :

$$(H_0 - E_0)\psi(\xi) = (E_{int} - \xi V)\psi(\xi) \quad (3.62)$$

La théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger nous fournit une série de corrections pour l'énergie [94], de formes identiques à celles déjà fournies pour le seul ordre 2 dans le paragraphe précédent (donner les numéros des équations 2.22 et 2.42 dans ma thèse). Par soucis de simplification, nous noterons ces termes :

$$E_{pol}^{(n)} = \langle \phi_0 | V | \phi_{pol}^{(n)} \rangle \quad (3.63)$$

dans lesquels n représente l'ordre de la première perturbation. Le terme “*pol*” rappelle que l'on se place dans l'approximation de polarisation, sans effet lié à l'échange d'électron entre les monomères, violant ainsi le principe d'antisymétrie. Les fonctions issues d'un tel développement ne sont ni orthogonalisées, ni relaxées.

Il est malheureusement courant de constater que la série perturbative ne converge pas (il arrive même qu'elle diverge), ce même en réalisant un développement aux ordres supérieurs à 2. Pour assurer la convergence de la fonction et de l'énergie, on emploie un terme d'atténuation asymptotique :

$$E_{int} = \sum_{n=1}^N E_{pol}^{(n)} + O(1/R^{2(N+1)}) \quad (3.64)$$

Afin de rétablir le principe d'antisymétrie, un opérateur d'antisymétrisation classique est initialement appliqué sur la fonction d'onde $\mathcal{A}\phi_{pol}^{(n)}$, permettant ainsi d'établir l'expression de l'énergie SRS (Symmetrized Rayleigh-Schrödinger, d'où découle le nom de la théorie SAPT), corrigée des différents ordres n de perturbation :

$$E_{RS}^{(n)} = \frac{1}{\langle \phi_0 | \mathcal{A} \phi_0 \rangle} \left[\langle \phi_0 | V | \mathcal{A} \phi_{pol}^{(n-1)} \rangle - \sum_{\kappa=1}^{n-1} E_{RS}^{\kappa} \langle \phi_0 | \mathcal{A} \phi_{pol}^{(n-\kappa)} \rangle \right] \quad (3.65)$$

soit :

$$E_{SRS}^{(1)} = E_{pol}^{(1)} + E_{exch}^{(1)} \quad (3.66)$$

$$E_{SRS}^{(2)} = E_{pol}^{(2)} + E_{exch}^{(2)} \quad (3.67)$$

jusqu'à un ordre de perturbation n déterminé et suffisamment poussé pour contenir toute l'information à longue portée (rappelons que $pol = disp$ (variant à minima en R^{-6}) + ind).

Suivant la méthodologie SAPT, le second niveau de perturbation s'obtient en tenant compte de la corrélation intramoléculaire (à présent qu'a été incluse la perturbation intermoléculaire). Ainsi, sur chaque ordre de perturbation intermoléculaire k , on peut ajouter une série de perturbations intramoléculaires propres au monomère A (d'ordre m représentatif pour développer l'opérateur W^A) et au monomère B (d'ordre p représentatif pour développer l'opérateur W^B). La somme sur tous les ordres, m et p , conduit aux formules correctives suivantes :

$$E_{pol}^{(k)} = \sum_{m,p} E_{pol}^{(kmp)} \quad (3.68)$$

$$E_{exch}^{(k)} = \sum_{m,p} E_{exch}^{(kmp)} \quad (3.69)$$

soit une énergie d'interaction corrigée globale :

$$E_{int} = \sum_{k=1}^N (\sum_{m,p} E_{pol}^{(kmp)} + \sum_{m,p} E_{exch}^{(kmp)}) + O(1/R^{2(N+1)}) \quad (3.70)$$

dans laquelle $E_{pol}^{(kmp)}$ représente l'énergie de polarisation, identique aux corrections obtenues *via* la théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger. Les corrections d'échange $E_{exch}^{(kmp)}$ proviennent de l'utilisation de l'opérateur d'antisymétrisation permettant l'échange des électrons entre les monomères lorsqu'ils sont suffisamment proches les uns des autres. Rappelons que le principe physique sur lequel repose ce terme est l'équivalent d'un effet tunnel permettant le passage d'un électron d'un système vers l'autre. Le défaut de la théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger classique (présentée au chapitre xx) est donc corrigé. A une distance interatomique R suffisamment grande pour négliger les termes d'échange, la théorie SAPT est similaire à la théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger.

En pratique, dans une approche SAPT, quelques termes seulement sont calculés de manière exacte, les autres termes (non tronqués dans les séries perturbationnelles) étant calculés à partir des fonctions d'ondes corrélées sur les monomères. Jeziorski et coll rapportent dans leur travail l'ensemble des termes non nuls issus des séries perturbationnelles développées et montrent que l'on peut aisément séparer la contribution Hartree-Fock à l'énergie d'interaction, des contributions calculées, au moyen d'approches post-HF nécessaires à l'estimation de l'énergie de corrélation pour chaque monomère.

$$E_{int}^{HF} = E_{pol}^{(100)} + E_{exch}^{(100)} + E_{ind}^{(200)} + E_{exch-ind}^{(200)} + \delta E_{int}^{HF} \quad (3.71)$$

Le terme δE_{int}^{HF} contient ainsi tous les termes d'induction et d'échange d'ordres supérieurs à deux.

En s'arrêtant à l'ordre deux de perturbation intermoléculaire, il est possible de calculer explicitement la correction de la partie intermoléculaire sur l'énergie d'interaction :

$$\Delta E_{int}^{inter} = E_{disp}^{(200)} + E_{exch-disp}^{(200)} \quad (3.72)$$

Il est de même possible d'accéder à la correction de la partie intramoléculaire sur l'énergie d'interaction, permettant ainsi d'atteindre une décomposition énergétique globale. À terme pour le présent travail, il sera alors intéressant de relier cette décomposition de l'énergie aux phénomènes physiques spécifiques, tels que la nature des interactions.

Jeziorski et coll. relèvent dans leurs travaux que le développement en série du terme d'échange n'est pas unique et a conduit à plusieurs variantes de méthodes SAPT (ref). Ainsi, il est évident que si l'expression des termes $E_{exch}^{(kmp)}$ est propre à chacune de ces méthodes, la convergence n'est pas équivalente entre les différentes versions de la théorie SAPT. Il est bon de noter que, pour l'étude de systèmes non polaires, dominés principalement par des forces de van der Waals, les différences reportées ci-dessus sont minimales puisque ce sont alors les termes du second ordre (presque identiques dans chaque approche) qui dominent la série perturbationnelle. Le choix de l'approche SAPT n'a dans ce cas pratiquement aucune

incidence et il n'est pas nécessaire de pousser l'ordre de perturbation au delà du second ordre. Cette remarque n'est pas sans conséquence, lorsque l'on connaît le coût, en termes de temps de calcul, du recours aux approches SAPT pour l'étude de systèmes moléculaires. Il est à noter également que l'approche Symmetrized Rayleigh-Schrödinger (SRS), présentée et utilisée dans ce travail, est actuellement considérée comme la méthode la plus adaptée à l'étude des systèmes à faible interaction intermoléculaire. Il n'existe, à notre avis, que très peu d'informations concernant l'étude des interactions spécifiques $\pi - \pi$.

En pratique, l'énergie d'interaction SAPT peut être calculée à différents niveaux de corrélation intramonomère. Ainsi, d'autres variantes de la méthode SAPT existent. Le recensement exhaustif de ses approches figure dans le travail de Jeziorski et coll. Mais nous citerons toutefois l'approche SAPT(DFT) principalement développée par Misquitta *et al.* [95], Heßelmann et Jansen [96], initiée à partir des idées de Williams et Chabalowski [97] et basée sur le développement de la corrélation électronique des monomères à partir d'un formalisme KS (principalement PBE0), incluant les énergies dispersives calculées au niveau TDDFT. *A priori*, seuls les termes intermoléculaires restent donc à évaluer par le biais du formalisme SAPT.

Enfin, et toujours de façon pratique, un calcul SAPT utilise en principe les orbitales des monomères non relaxées. Aussi, le terme de transfert de charge est partiellement absent. Pour éviter cet écueil, nous avons réalisés, dans nos approches SAPT, pour chaque situation géométrique considérée, une ré-optimisation de chaque paramètre structural (à l'exception du paramètre fixant la distance entre deux monomères). L'importance de ces termes s'est révélée pratiquement négligeable dans nos études.

A titre d'exemple, nous reportons dans ce chapitre un calcul SAPT(DFT) réalisé sur une molécule de référence, choisie tant pour ce qu'elle présente les interactions de type $\pi - \pi$ stacking qui ont motivé notre travail, que pour l'ensemble de calculs et de mesures expérimentales dont regorge la littérature à son sujet : le dimère du benzène.

Krause *et al.* [98] ont reporté une estimation de l'énergie de liaison du dimère, obtenue à partir de la mesure des énergies de dissociation de l'ion et des potentiels d'ionisation du dimère et du monomère : $D_0 = 1.6 \pm 0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$. Cette valeur est toutefois éloignée de celle reportée initialement par Grover *et al.* [99], qui avançaient $2.4 \pm 0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$. L'ensemble des études expérimentales (et théoriques) disponibles traitent toutes de trois configurations, comme reportées dans la figure ci-dessous ??.

Figure 3.1 – Structures possibles des dimères de benzène : (S) Sandwich, (T) En forme de T et (PD) Parallèle Déplacé

L'analyse de ces travaux montre que le débat visant à déterminer la conformation la plus stable est loin d'être clos. La majorité des travaux annoncent les formes T et PD comme les formes les plus stables. Toutefois, intuitivement, il n'est pas illogique de penser que la configuration S, dite "en sandwich", qui correspond à une superposition maximale des deux monomères et de fait à une maximisation des interactions dispersives, puisse apparaître comme stable. La configuration parallèle déplacée est, par exemple, souvent observée dans les expériences réalisées à l'état cristallin sur des composés purement aromatiques [100, 101, 102] ou dans des études visant à caractériser les interactions des chaînes latérales aromatiques de

protéines [100, 103]. Klemperer *et al.* [104] ont, quant à eux, rapporté que la configuration en T était prédominante à l'état gazeux. D'autres travaux, par Arunan et Gutowsky [105], issus de l'analyse des spectres rotationnels et en accord avec les études Raman de Henson *et al.* [106], rapportent que les structures favorables du dimère de benzène s'approchent de la conformation T sans pour autant la confirmer.

Il existe dans la littérature une très grande variété d'approches concernant l'étude des dimères du benzène. Nous faisons le choix de ne reporter, dans le tableau ci-dessous, que les modélisations conduisant aux résultats faisant référence, jugés *a priori* comme les plus précis du fait des méthodes employées. Les travaux de Park et Lee [107], de Tsuzuki *et al.* [108] et de Sinnokrot *et al.* [109] ont tous été obtenus à partir de calculs CCSD(T) avec extrapolation CBS de base (en anglais "Complete Basis Set extrapolation"). Cette méthode est une technique de calcul empirique basée sur un minimum de trois calculs séparés utilisant des bases de plus en plus complètes, telles que les bases de type cc-pVXZ (X=T, Q, 5 ...). Ceci revient à obtenir une estimation approchée du résultat que l'on obtiendrait en utilisant une base de dimensions infinies. Elle permet donc d'atteindre la limite de précision de la méthode de calcul la plus performante. Nous avons reporté dans le tableau les résultats que nous avons obtenu sur la forme PD, cette forme nous intéressant *a priori* plus spécifiquement puisqu'elle a pu être caractérisée expérimentalement à l'état solide (état dans lequel seront les structures à modéliser dans le présent travail, après extraction des données IR obtenues en photo acoustique). On peut remarquer, en accord avec toutes les données actuellement disponibles par le biais des approches SAPT, que notre valeur d'énergie d'interaction calculée au niveau SAPT(PBE0)/aug-cc-pVTZ est conforme à la valeur attendue. Sans surprise, l'approche SAPT permet donc de reproduire avec une excellente vélocité les énergies d'interaction de systèmes en interaction $\pi - \pi$ et d'atteindre la précision nécessaire pour reproduire des variations aussi faibles que 1 à 2 kcal/mol.

Table 3.1 – Energies d'interaction (en kcal/mol) du dimère de benzène calculées au niveau CCSD(T) et DFT-SAPT (PBE0)

	S		T		PD		
	R		R		R ₁	R ₂	
Park et Lee ¹			-2,67	5,0	-3,03	3,5	1,8
Tsuzuki et al ²	-1,48	3,8	-2,46	5,0	-2,48	3,5	1,8
Sinnokrot et al ³	-1,81	3,8	-2,74	5,0	-2,78	3,4	1,6
Hobza et al ⁴	-1,12	4,1	-2,17	5,1	-2,01	3,6	1,8
Sherrill et al ⁵	-1,65	3,9	-2,69	5,0	-2,67	3,5	1,7
Rocca ⁶	-1,06	3,9	-2,15	5,0	-1,82	3,4	1,8
DFT-SAPT (PBE0)	-1,47	3,9	-2,44	5,0	-2,35	3,5	1,7

¹ref [107], ²ref [108], ³ref [110], ⁴ref [109] ⁵ref [111] ⁶ref [112]

[1] CCSD(T)/CBS [2] CCSD(T)/CBS [3] CCSD(T)/CBS [4] CCSD(T)/aug-cc-pVDZ [5] CCSD(T)/CBS [6] RPA [7] SAPT(PBE0)/aug-cc-pVTZ (notre travail)

3.2 De la nécessité de la DFT

Dans ce chapitre, nous rappellerons dans un premier temps les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité, abrégée en DFT, par le biais de l'évolution des différents modèles qui ont été proposés. Nous verrons ensuite comment les théorèmes de HOHENBERG et KOHN prouvent que la seule connaissance de la densité électronique permet de résoudre l'équation de Schrödinger dans le cadre de la DFT. La fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho]$, qui permettrait une résolution exacte du problème, restant inconnue, nous aborderons dans une troisième sous-partie l'approche KS qui contourne ce problème et légitime certaines approximations. Ces dernières donnant naissance à différents types de fonctionnelles, après une présentation succincte, nous introduirons la notion de fonctionnelle hybride puis détaillerons le principe des approches qui ajoutent *ad hoc* à un calcul KS usuel des fonctions semi-empiriques rendant compte des effets de dispersion.

3.2.1 Les fondements de la DFT

Contrairement aux méthodes Hartree-Fock (HF), et *a fortiori* post-HF, qui décrivent le système électronique par une fonction d'onde $\Psi(\vec{r})$, la théorie de la fonctionnelle de la densité le décrit par la densité électronique, notée $\rho(\vec{r})$, qui est liée à la fonction d'onde $\Psi(\vec{r})$ par la relation suivante :

$$\begin{aligned}\rho(\vec{r}) &= \int \Psi_{(\vec{r})}^* \Psi_{(\vec{r})} \\ &= \int |\Psi_{(\vec{r})}|^2\end{aligned}\tag{3.73}$$

avec \vec{r} : ensemble des coordonnées électroniques.

L'énergie de l'état fondamental est ainsi une fonctionnelle de la densité électronique, c'est-à-dire que $E_0 = E_{(\rho)}$.

3.2.1.1 Modèle de Thomas-Fermi

Le terme d'énergie cinétique a été exprimé comme une fonctionnelle de la densité pour la première fois en 1927 par THOMAS et FERMI :

$$\hat{T}_{TF}[\rho] = \frac{3}{10}(3\pi)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r}\tag{3.74}$$

Cette fonctionnelle est alors combinée aux expressions classiques des interactions électron-noyau et électron-électron, exprimées elles aussi en fonction de la densité électronique :

$$E_{TH}[\rho] = T_{TH}[\rho] + V_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho]\tag{3.75}$$

3.2.1.2 Modèle de Thomas-Fermi-Dirac

Le terme d'échange, résultant du principe d'exclusion de PAULI, a été ajouté par Dirac en 1930 afin d'affiner le modèle :

$$\begin{aligned}
K[\rho] = E_x[\rho] &= \int \rho(\vec{r}) \epsilon_x[\rho] \cdot d\vec{r} \\
&= -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\vec{r}) \cdot d\vec{r}
\end{aligned} \tag{3.76}$$

avec $\epsilon_x[\rho]$: énergie d'échange par électron.

Le modèle de THOMAS-FERMI-DIRAC est défini par la combinaison de cette expression avec l'équation 3.74 et le potentiel d'interaction électrons-noyaux $V_{Ne}[\rho]$. Notons que la corrélation électronique n'est toujours pas prise en compte dans ce modèle.

3.2.2 Modèle de Slater

Partant d'une approche basée sur la méthode HF, SLATER propose en 1951 de substituer le terme d'énergie d'échange par une fonctionnelle de la densité issue de l'énergie d'échange de Dirac. Ce terme d'échange dans le formalisme HF peut être généralisé en introduisant le paramètre α :

$$E_x[\rho] = -\frac{9\alpha}{8} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\vec{r}) \cdot d\vec{r} \tag{3.77}$$

Des analyses empiriques basées sur différents types de systèmes chimiques ont conduit à une valeur de 3/4 pour α , offrant une meilleure précision que la valeur originelle de l'expression de Dirac (2/3).

3.2.3 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Tous ces modèles, bien qu'ils constituent les fondements de la DFT, ne démontrent pas formellement que seule la connaissance de la densité est importante pour accéder à l'énergie totale d'un système. C'est ainsi que HOHENBERG et KOHN eurent l'idée, en 1965, de démontrer, par le biais de deux théorèmes, que l'équation de Schrödinger pouvait être résolue de façon exacte dans le cadre de l'approximation de BORN-OPPENHEIMER, uniquement grâce à la densité électronique.

3.2.3.1 Premier théorème : preuve d'existence

Ce premier théorème énonce que l'ensemble des propriétés du système, notamment l'énergie, peuvent être calculées à partir de la seule densité électronique de l'état fondamental. Elles peuvent donc être décrites comme une fonctionnelle de la densité électronique, et l'énergie totale s'écrit :

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) \nu_{ext} \cdot d\vec{r} \tag{3.78}$$

où :

$$\begin{aligned}
F_{HK}[\rho] &= T_e[\rho] + V_{ee}[\rho] \\
\nu_{ext} &= V_{Ne}[\rho]
\end{aligned} \tag{3.79}$$

Notons que la fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho]$, qui regroupe les termes d'énergie cinétique des électrons et celui d'énergie potentielle d'interaction électron-électron, n'est pas liée au potentiel externe ν_{ext} . L'énergie de l'état fondamental est *a priori* accessible de manière exacte car cette fonctionnelle ne repose sur aucune approximation.

3.2.4 Second théorème : théorème variationnel

Basé sur l'équation 3.78, HOHENBERG et KOHN ont ensuite établi un principe variationnel pour déterminer la densité électronique de l'état fondamental :

$$E[\rho] \geq E[\rho_0] \quad (3.80)$$

avec ρ_0 : densité électronique de l'état fondamental,
 ρ : densité électronique quelconque.

Dans cette équation, à une densité d'essai ρ correspond une seule énergie potentielle $\int \rho(\vec{r}) \nu_{ext} . d\vec{r}$ et une seule fonction d'onde Ψ_ρ . La méthode de double minimisation, *i.e.* sous contrainte de LEVY, permet de différencier la fonction d'onde Ψ_{ρ_0} , correspondant à l'état fondamental, parmi le jeu infini des fonctions d'ondes Ψ_ρ donnant la même densité. Ainsi, nous pouvons déterminer, parmi toutes les densités, celle qui minimisera l'énergie par la relation suivante :

$$E[\rho_0] = \min_{\rho} (\min_{\Psi \rightarrow \rho} (F[\rho] + \int \rho \nu_{\vec{r}} . d\vec{r})) \quad (3.81)$$

Si les théorèmes de HOHENBERG et KOHN démontrent une correspondance unique entre une densité $\rho_{\vec{r}}$ et la fonction d'onde Ψ du système, la fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho]$ reste cependant inconnue.

3.2.5 Approche Kohn-Sham

Afin de contourner ce problème, Kohn et Sham substituèrent au Hamiltonien réel, décrivant un système de n particules en interaction, un Hamiltonien de référence décrivant un système de n particules sans interaction mais ayant la même densité que le système réel. Le problème est ainsi réduit à la résolution de n équations monoélectronique couplées, analogues aux équations HF. L'opérateur monoélectronique de Kohn-Sham \hat{K}_{KS} s'exprime ainsi :

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + \nu_H[\rho] + \nu_{xc}[\rho] + \nu_{ext}[\rho] \quad (3.82)$$

où :

$$\nu_H[\rho] = \int \frac{\rho(\vec{r}) - \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} . d\vec{r}' \quad (3.83)$$

$$\nu_{xc}[\rho] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (3.84)$$

$\nu_H[\rho]$ et $\nu_{xc}[\rho]$ étant respectivement le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange et de corrélation, dans lequel $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et de corrélation.

En définissant un potentiel fictif $\nu_{eff}(\vec{r})$ pouvant être appliqué à des systèmes sans interaction de densité ρ :

$$\nu_{eff}(\vec{r}) = \nu_H[\rho] + \nu_{xc}[\rho] + \nu_{ext}[\rho] \quad (3.85)$$

nous introduisons un jeu d'orbitales $\psi_{(\vec{r})}$, appelées orbitales de KOHN-SHAM, et nous obtenons un jeu d'équations aux valeurs propres :

$$\hat{H}_{KS}\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (3.86)$$

Comme dans le cas de la méthode HF, l'énergie du système peut être minimisée en résolvant ce jeu d'équations de façon auto-cohérente grâce à l'utilisation des orbitales de KOHN-SHAM. L'énergie du système est alors donnée par :

$$E_{KS}^{tot}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}).d\vec{r} \quad (3.87)$$

avec

- $T_s[\rho]$: énergie cinétique des électrons sans interaction,
- $J[\rho]$: énergie d'interaction coulombienne entre les électrons,
- $E_{xc}[\rho]$: énergie d'échange et de corrélation,
- $\int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}).d\vec{r}$: énergie d'interaction avec le potentiel externe.

D'après les théorèmes de Hohenberg et Kohn, $E_{KS}^{tot}[\rho]$ doit être égale à l'énergie totale du système réel $E_{reel}^{tot}[\rho]$, qui peut être décrite comme suit :

$$E_{reel}^{tot}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}).d\vec{r} \quad (3.88)$$

Le terme d'échange-corrélation peut ainsi être explicité comme la somme de la correction à l'énergie cinétique due à l'interaction entre électrons ($T[\rho] - T_s[\rho]$) et des corrections non classiques à la répulsion électron-électron ($V_{ee}[\rho] - J[\rho]$) :

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (3.89)$$

La théorie de la fonctionnelle de la densité de Kohn-Sham (KS) a connu un grand succès parmi les méthodes de calcul appliquées aux systèmes de grande dimension, du fait de son ratio coût calculatoire/performance très intéressant. C'est pour cet avantage indéniable qu'elle sert de base à de nombreuses évolutions de la DFT.

3.2.6 Les différentes classes de fonctionnelles

Formellement, la DFT est donc une méthode exacte, dans la limite de la connaissance de la fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho]$ ou de sa fonctionnelle exacte d'échange et de corrélation $F_{xc}[\rho]$. Malheureusement, la forme exacte de l'énergie d'échange et de corrélation est inconnue, si bien qu'il est nécessaire de faire des approximations. Dans la pratique, l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$ est calculée à l'aide de fonctionnelles d'échange et de corrélation définies comme suit :

$$\int F_{xc}[\rho(\vec{r})].d\vec{r} = E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (3.90)$$

L'énergie d'échange et de corrélation est généralement séparée en deux termes distincts, l'un d'échange – $E_x[\rho]$ – et l'autre de corrélation – $E_c[\rho]$:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = E_x[\rho(\vec{r})] + E_c[\rho(\vec{r})] \quad (3.91)$$

Plusieurs fonctionnelles ont donc été développées pour traiter chacune de ces contributions, de façon simultanée ou indépendante. Nous allons ici donner un bref aperçu – non exhaustif – des différentes familles de fonctionnelles, en suivant le critère de classification élaboré par Perdew et couramment appelé “échelle de Jacob de Perdew”. Il a proposé de classer

les fonctionnelles en fonction du degré d'informations non locales contenues dans leur forme analytique. Au premier échelon se trouvent les fonctionnelles qui dépendent uniquement de la densité électronique, dites fonctionnelles LDA ("Local Density Approximation"). Viennent ensuite les fonctionnelles corrigées par gradient, dites GGA ("Generalized Gradient Approximation"), dans lesquelles la non-localité est introduite grâce à leur dépendance vis-à-vis du gradient de la densité. A ce même niveau se trouvent également les fonctionnelles de type méta-GGA, dépendant aussi de l'énergie cinétique (calculée à partir des orbitales moléculaires remplies). Il faut noter que, d'un point de vue mathématique, toutes ces familles de fonctionnelles sont strictement locales. Pour parvenir à des fonctionnelles véritablement non locales, il faut encore monter d'un cran dans l'échelle de Perdew, jusqu'aux fonctionnelles dites hybrides, où la présence d'un pourcentage (variable) d'échange HF calculé en utilisant les orbitales KS, permet d'introduire un véritable terme non local. Plus récemment une autre famille de fonctionnelles hybrides a été développée (dite à longue portée ou encore à séparation de portée) dans laquelle le pourcentage d'échange calculé de façon HF n'est pas constant mais dépend de la distance inter-électronique. Enfin, des fonctionnelles non locales montrant une dépendance explicite des orbitales KS occupées et vacantes représentent le dernier niveau dans l'échelle de Perdew.

3.2.6.1 Local Density approximation (LDA)

L'approximation locale de la densité est l'approximation la plus grossière, dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} n'est fonction que de la seule densité électronique :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] . d\vec{r} \quad (3.92)$$

où la valeur de ϵ_{xc} à une position \vec{r} est calculée exclusivement à partir de la valeur de la densité électronique ρ à cette position. En pratique, ϵ_{xc} décrit l'énergie d'échange et de corrélation par particule pour un gaz uniforme d'électrons de densité ρ . Le potentiel d'échange et de corrélation correspondant est alors :

$$\nu_{xc}^{LDA} = \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho} \quad (3.93)$$

Malgré le fait que les résultats obtenus soient généralement en bon accord avec les résultats expérimentaux, notamment au niveau de la géométrie et de la structure électronique, cette approximation reste une approximation locale, dans laquelle il n'est pas tenu compte de l'inhomogénéité de la densité électronique.

3.2.6.2 Generalized Gradient Approximation (GGA)

L'idée directrice de l'approximation du gradient généralisé est donc de mieux tenir compte de l'inhomogénéité de la densité du système, en introduisant une dépendance de la densité ρ à son gradient $\nabla\rho$. L'expression générale des fonctionnelles de type GGA est la suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = A_x \int \rho^{4/3}(\vec{r}) E^{GGA}(s) . d\vec{r}^3 \quad (3.94)$$

où s , gradient de la densité réduite, est tel que :

$$s = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{2k_F\rho(\vec{r})} \quad (3.95)$$

avec $k_F = (3\pi^2\rho(\vec{r}))^{1/3}$. Ainsi, on fait apparaître par le biais du terme s un terme quasi-local, dépendant non seulement de la densité électronique mais également de son gradient au voisinage de \vec{r} .

Un exemple de fonctionnelle GGA est celle de PERDEW, BURKE et ERNZHERHOF, notée PBE [113].

3.2.6.3 Fonctionnelles hybrides

La dernière grande famille de fonctionnelles est celle des fonctionnelles hybrides. L'idée consiste à introduire une fraction d'échange calculée de façon exacte (telle qu'utilisée dans la méthode HF) dans une fonctionnelle d'échange de type GGA. L'expression de E_{xc} devient alors :

$$E_{xc}^{hybride}[\rho(\vec{r})] = (1 - \alpha)E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] + \alpha E_{xc}^{HF}[\rho(\vec{r})] \quad (3.96)$$

où le coefficient de la combinaison α donne le rapport HF/DFT.

La fonctionnelle PBE0 [114], par exemple, présente 25% d'échange HF [115] dans une fonctionnelle GGA de type PBE [113] :

$$E_{xc}^{PBE0} = E_{xc}^{PBE} + \frac{1}{4}(E_x^{HF} - E_x^{PBE}) \quad (3.97)$$

Elle a l'avantage d'être non paramétrée (car le pourcentage d'HF inclus n'est pas empirique mais basé sur des arguments de théorie perturbative), et de fournir des résultats très précis, tant au niveau du calcul des structures moléculaires et électroniques que pour le calcul de propriétés spectroscopiques [114].

Dans cette catégorie figure également la fonctionnelle la plus utilisée pour traiter des systèmes moléculaires, à savoir la fonctionnelle B3LYP [116]. Comme son nom l'indique, elle inclut trois paramètres et se base sur les fonctionnelles GGA d'échange et de corrélation de BECKE (B) [117] et LEE, YANG et PARR (LYP) [118], suivant l'expression :

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LSDA} + aE_x^{HF} + b\Delta E_x^B + (1 - c)E_c^{LSDA} + cE_c^{LYP} \quad (3.98)$$

avec a , b et c fixés respectivement à 0,20 , 0,72 et 0,81.

3.2.6.4 Nécessité d'une fonctionnelle « longue portée »

Bien que la théorie de la fonctionnelle de la densité connaisse un large succès, elle conduit toujours à des écueils dès lors que l'on tente de l'employer pour l'étude de systèmes chimiques où les forces de van der Waals sont prédominantes. En effet, les effets de corrélation électronique des forces de dispersion étant purement non-locaux, l'approximation locale ou non-locale qui fait le fondement de la DFT reste problématique. Se pose alors la question de savoir comment modéliser ces interactions de façon idiomatique. Comme nous allons l'explicitier, les fonctionnelles hybrides dites "à longue portée" permettent de répondre, au premier degré de l'échelle de précision, à cette problématique.

3.2.7 Construction d'une LC-DFT-D hybride : cas de la ω BXD

Les fonctionnelles hybrides avec correction à longue portée basées sur la théorie KOHN-SHAM ont naturellement rencontré un grand engouement puisque la précision apportée n'accroît pas le coût calculatoire par comparaison aux méthodes DFT hybrides.

3.2.7.1 B88

Comme nous l'avons vu dans le cadre des approximations de la fonctionnelle de la densité, notées DFAs², la décroissance exponentielle du potentiel d'échange-corrélation engendre une mauvaise représentation des interactions à longue distance, qui varient quant à elles en $1/r$. Cette erreur, baptisée erreur d'auto-interaction (ou SIE, pour "self-interaction error"), est liée au fait que ces approximations se basent sur la densité de spin locale (LSDA, pour "local spin density approximation"). De fait, elles décrivent mal l'état fondamental qui devrait être, dans le cadre de la DFT pure, strictement sans auto-interaction. C'est pourquoi, afin d'introduire un effet non-local de l'échange-corrélation dans le modèle KS-DFT (partie 3.2.5), BECKE proposa en 1988 d'incorporer dans sa fonctionnelle d'échange B88 [117] une fraction d'échange calculée de façon exacte HARTREE-FOCK.

Dans le cadre général des DFAs, l'énergie d'échange-corrélation s'écrit donc :

$$E_{xc} = c_x E_x^{HF} + E_{xc}^{DFA} \quad (3.99)$$

où c_x prend généralement des valeurs comprises entre 0,2 et 0,25 [116] pour traduire au mieux les propriétés thermodynamiques, et entre 0,4 et 0,6 [119] pour traduire au mieux les données cinétiques.

Basée sur ce modèle, la désormais bien connue DFT hybride B3LYP [116] (équation 3.98) donne des résultats comparables à ceux obtenus à partir de la théorie perturbative MØLLER-PLESSET à l'ordre 2 [120] (MP2), souvent utilisée comme référence, dans le cadre de systèmes fortement liés. Depuis, de nombreuses recherches ont porté sur l'amélioration constante de ce potentiel d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$.

À ce stade, il me paraît essentiel d'attirer l'attention du lecteur sur le caractère quelque peu "erratique" des résultats de nombre de travaux menés en DFT, caractère qui tient au choix de la fonctionnelle d'échange et/ou de corrélation. Lorsque, pour un système donné, une fonctionnelle d'échange-corrélation se révèle capable de traduire des paramètres physiques avec une précision satisfaisante autour de la position d'équilibre, rien ne garantit qu'elle soit en mesure de donner la même précision pour un autre (type de) système(s). Il en va de même pour l'étude de dimères (atomiques ou moléculaires). Dans le présent travail, une attention toute particulière a donc été portée au choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation, s'agissant d'une étude portant sur une très grande variété de systèmes, *i.e.* non seulement des familles de molécules comportant un ou plusieurs hétéroatome(s) mais les homo-dimères correspondants. La fonctionnelle ω b97X a retenu notre attention dans ce travail.

3.2.7.2 B97

Une avancée significative a de nouveau été faite par BECKE en 1997 dans le domaine des KS-DFT. Par une méthode similaire à la combinaison linéaire d'orbitales atomiques, notée LCAO³, Becke a proposé un modèle mathématique basé sur l'approximation de densité de spin local (LSDA), sa première dérivée et une petite fraction d'échange HF pour décrire le potentiel d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$. Une optimisation systématique des coefficients linéaires à partir d'un jeu classique de données expérimentales a conduit à l'apparition de la méthode B97 [121]. La base de données contient notamment des valeurs relatives à l'interaction entre systèmes conjugués.

²"Density Functional Approximations"

³"Linear Combination of Atomic Orbitals".

Cette méthodologie a été reprise par F. A. HAMPRECHT *et al.*, P. J. WILSON *et al.* et T. W. KEAL *et al.* pour respectivement conduire à la B97-1 [122] (1998), la B97-2 [123] (2001) et la B97-3 [124] (2005). Il s'agissait alors de réoptimisations des coefficients linéaires par rapport à de nouvelles bases de données expérimentales, plus complètes.

Mais cette nouvelle paramétrisation empirique du terme d'échange-corrélation ne résout pas le problème de sa non-décroissance en $1/r$. La prise en compte totale du terme d'échange HF E_x^{HF} ($c_x=1$ dans l'équation 3.99) pourrait résoudre ce problème mais serait incompatible avec le terme de corrélation DFA E_c^{DFA} , engendrant une mauvaise compensation des erreurs respectives.

3.2.7.3 ω B97

L'idée de séparer le traitement des interactions courtes (SR, pour "short range") et longues portées (LR, pour "long range") s'est alors présentée comme le choix le plus évident, aussi bien au niveau de la compréhension des phénomènes que sur le plan mathématique. Le principe est de traiter séparément, à l'aide d'une fonction erreur (*erf*), les interactions à courte et à longue distance. Les interactions à courte distance sont représentées par une fonctionnelle de la densité, tandis que les interactions à longue distance sont traduites par une fonction d'onde. Ce principe conduit naturellement à l'élaboration d'une fonctionnelle hybride à séparation de portée. L'introduction de la fonction erreur, avec un paramètre libre, permet de contrôler le rayon d'action des interactions à courte portée.

Iikura *et al.* [125] ont été parmi les premiers à proposer ce type de solutions. Leur méthode consiste à traiter la partie d'échange (LR) par la théorie HF, tandis que la partie SR est approximée par une DFA ; le terme de corrélation est quant à lui le même que celui de COULOMB, quelle que soit la distance :

$$E_{xc}^{LC-DFA} = E_x^{LR-HF} + E_c^{SR-DFA} + E_c^{DFA} \quad (3.100)$$

Ce schéma de séparation de portée a l'avantage de conduire à des temps de calcul très proches des DFT hybrides. Reste toutefois à développer une fonctionnelle d'échange SR précise ainsi qu'une fonctionnelle de corrélation compatible avec la fonctionnelle d'échange.

Le type d'opérateur de coupure le plus utilisé dans le cadre des LC-DFT hybrides est la fonction d'erreur standard, notée (*erf*) :

$$\frac{1}{r} = \frac{\text{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erfc}(\omega r_{12})}{r_{12}} \quad (3.101)$$

avec $\frac{\text{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}}$: interaction de courte portée,
 $\frac{\text{erfc}(\omega r_{12})}{r_{12}}$: interaction complémentaire,
 r_{12} : distance entre les particules 1 et 2,
 ω : paramètre contrôlant la séparation.

Dans cette équation, l'introduction du paramètre ω , qui s'exprime comme l'inverse d'une distance, permet de donner un sens physique à la fonction d'erreur, puisqu'il est étroitement lié à une longueur caractéristique de la séparation. Naturellement, il existe différents types de fonctions erreur (*erf*), qui facilitent son intégration mathématique dans les codes de calculs. Dans le cas de la fonctionnelle ω B97 [126] et de ses améliorations (à savoir les fonctionnelles ω B97X et ω B97X-D), c'est la fonction *erf*/*erfc* qui a été choisie par Jeng-Da Chai et Martin Head-Gordon dans leurs travaux. Le choix des auteurs s'est porté sur un terme d'échange

exact HF longue portée E_x^{LR-HF} , calculé à partir des spin-orbitales occupées $\phi_{i\sigma}(r)$, et une forme analytique du terme d'échange E_x^{SR-DFA} obtenue par intégration du carré de la matrice densité LSDA :

$$E_x^{LR-HF} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{ij}^{occ.} \iint \phi_{i\sigma}^*(r_1) \phi_{j\sigma}^*(r_1) \frac{erf(\omega r_{12})}{r_{12}} \phi_{i\sigma}(r_2) \phi_{j\sigma}(r_2) . dr_1 . dr_2, \quad (3.102)$$

$$E_x^{SR-LSDA} = \sum_{\sigma} \int \underbrace{-\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \rho_{\sigma}^{4/3}(r) F(a_{\sigma})}_{e_{x\sigma}^{SR-LSDA}(\rho_{\sigma}) . dr} . \quad (3.103)$$

où :

$$\begin{aligned} k_{F\sigma} &= (6\pi^2 \rho_{\sigma}(r))^{1/3}, \\ F(a_{\sigma}) &= 1 - \frac{8}{3} a_{\sigma} \left[\sqrt{\pi} erf\left(\frac{1}{2a_{\sigma}}\right) - 3a_{\sigma} + 4a_{\sigma}^3 + (2a_{\sigma} - 4a_{\sigma}^3) exp\left(-\frac{1}{4a_{\sigma}^2}\right) \right], \\ a_{\sigma} &= \frac{\omega}{2k_{F\sigma}}. \end{aligned}$$

avec $k_{F\sigma}$: vecteur d'onde local de Fermi,
 $F(a_{\sigma})$: fonction d'atténuation,
 a_{σ} : paramètre de contrôle (sans unité) de la fonction d'atténuation $F(a_{\sigma})$.

En retenant une fonctionnelle de corrélation basée elle aussi sur la LSDA E_c^{LSDA} , la plus simple des DFT hybrides à correction de longue portée (RSHX-LDA pour l'anglais "Range Separated Hybrid eXchange" J. G. Ángyan, I. C. Gerber, A Savin et J Toulouse. « van der Waals forces in densityfunctional theory : Perturbational long-range electron-interaction corrections ». Phys. Rev. A 72 (2005), 012510) s'écrit :

$$E_{xc}^{RSHXLDA} = E_x^{LR-HF} + E_x^{SR-LSDA} + E_c^{LSDA} \quad (3.104)$$

La fonctionnelle $\omega B97[126]$ s'écrit alors :

$$E_{xc}^{\omega B97} = E_x^{LR-HF} + E_x^{SR-B97} + E_c^{B97} \quad (3.105)$$

Il est à noter que celle-ci ne possède pas d'échange Hartree-Fock à courte portée (SR), comme la plupart des fonctionnelles hybrides à correction de portée.

En dépit de nombreuses études visant à optimiser la valeur du paramètre ω , la précision calculatoire reste insuffisante du point de vue de la thermochimie. En effet, comme nous l'avons souligné ci-avant, une valeur trop élevée du paramètre ω engendrerait une incompatibilité entre le terme d'échange non-local, E_x^{LR-HF} , et le terme local de corrélation, E_c^{LSDA} . De plus, d'après l'équation 3.101, plus ω est petit, plus la contribution du terme d'échange (SR), $E_x^{SR-LSDA}$, sera importante. Attribuer à ω une valeur trop faible reviendrait alors à traiter le problème dans un cadre très proche de la LDA classique qui, comme nous l'avons vu dans la partie 3.2.6.1, est incapable de traduire correctement le terme d'échange à courte portée.

3.2.7.4 ω B97X

Afin de remédier à ce problème, une partie d'échange (SR) HF, notée E_x^{SR-HF} , est ajoutée à $E_x^{SR-LSDA}$ dans une proportion d'environ 16%, de la même manière que Becke dans la fonctionnelle B88. Ceci présente l'avantage de ne pas perturber la partie LR, qui est quant à elle correcte. La nouvelle fonctionnelle comporte donc désormais un paramètre, noté c_x , contrôlant la proportion d'échange exact HF à courte distance :

$$E_{xc}^{LC-DFA} = E_x^{LR-HF} + c_x E_x^{SR-HF} + E_x^{SR-DFA} + E_c^{DFA} \quad (3.106)$$

où :

$$E_x^{SR-HF} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{ij}^{occ.} \iint \phi_{i\sigma}^*(r_1) \phi_{j\sigma}^*(r_1) \frac{erfc(\omega r_{12})}{r_{12}} \phi_{i\sigma}(r_2) \phi_{j\sigma}(r_2) . dr_1 . dr_2, \quad (3.107)$$

C'est ainsi que la fonctionnelle ω B7X[126] se décompose de la façon suivante :

$$E_{xc}^{\omega B97X} = E_x^{LR-HF} + c_x E_x^{SR-HF} + E_x^{SR-B97} + E_c^{B97} \quad (3.108)$$

La valeur de ω et les valeurs des coefficients de développement linéaire et de développement à l'ordre m des fonctionnelles ω B97 et ω B97X, ont été déterminées par la méthode des moindres carrés appliquée à une base de données composées de 412 valeurs précises, expérimentales et théoriques.

Malgré toutes ces optimisations conduisant à une bien meilleure représentation des systèmes en interaction, ces fonctionnelles connaissent encore des lacunes quant à la traduction des interactions de dispersion entre atomes (*i.e.* les forces de London). Comme nous allons le voir dans le cas de la fonctionnelle ω B97X-D, ces écueils peuvent être corrigés par une prise en compte empirique des effets de dispersion.

3.2.7.5 ω B97X-D

Cette dernière correction pourrait naturellement passer par le calcul de l'énergie de dispersion entre chaque atome, mais ceci engendrerait une augmentation démesurée du coût calculatoire. C'est pourquoi Jeng-Da CHAI et Martin HEAD-GORDON ont fait le choix d'introduire cette correction de façon empirique au travers de l'ajout d'un terme, noté E_{disp} , à la fonctionnelle KS-DFT (dans le cadre du présent travail, la fonctionnelle ω B97X). L'expression de l'énergie de la fonctionnelle ω B97X-D [126] ainsi obtenue devient alors :

$$E_{DFT-D} = E_{\omega B97X} + E_{disp} \quad (3.109)$$

L'énergie de dispersion E_{disp} est définie par rapport à une fonction d'amortissement f_{damp} :

$$E_{disp} = - \sum_{i=1}^{N_{at}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{at}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{damp}(R_{ij}) \quad (3.110)$$

où :

$$f_{damp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + a \left(\frac{R_{ij}}{R_r} \right)^{-12}} \quad (3.111)$$

En conclusion, les travaux de Jeng-Da Chai et Martin Head-Gordon ont conduit à la fonctionnelle ω B97X-D, de type LC-DFT-D hybride, dans laquelle la totalité de l'échange exact HF

est prise en compte à longue distance, en même temps qu’une petite partie – environ 22 % – de l’échange exact HF est introduite à courte distance pour compléter une fonctionnelle d’échange B97 modifiée ; une correction empirique de la dispersion est finalement appliquée. La partie empirique a été paramétrée par rapport à la base de données précédemment employée pour les fonctionnelles ω B97 et ω BX97.

3.2.8 DFT+D

Les fonctionnelles DFT-D – *i.e.* BLYP-D, B3LYP-D, B97-D, PBE-D (Anthony and Grimme 2006), M05-2x et M06-2x (Zhao and Truhlar 2008) – sont traditionnellement incluses dans la famille des fonctionnelles dites “semi-empirical dispersion-corrected functionals”. En effet, pour ces fonctionnelles, les effets de corrélation à longue distance sont exclusivement traités par une correction empirique de dispersion selon trois niveaux d’empirisme notés respectivement DFT-D1, DFT-D2 et DFT-D3.

3.2.8.1 DFT-D2

S. Grimme [127] propose en 2006 une première amélioration de sa correction empirique initiale de la dispersion [128], appelée D2, dans le but de corriger trois défauts principalement constatés :

- les coefficients C_6 n’étaient disponibles, dans la version originale, que pour les atomes les plus légers de la classification périodique
- l’utilisation des données tabulées pour les atomes de la troisième période conduisaient à des erreurs systématiques
- les résultats obtenus ne permettaient pas de retrouver certains principes usuels de la thermochimie.

Conformément à ce que nous avons reporté dans le paragraphe précédent, l’expression de l’énergie de la fonctionnelle s’exprime toujours comme :

$$E_{DFT-D2} = E_{KS-DFT} + E_{disp}^{(2)} \quad (3.112)$$

L’énergie de dispersion E_{disp} est quant à elle de nouveau définie par rapport à une fonction d’amortissement f_{damp} :

$$E_{disp}^{(2)} = -s_6 \sum_{i=1}^{N_{at}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{at}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{d,6}(R_{ij}) \quad (3.113)$$

où :

$$f_{d,6}(R_{ij}) = \frac{s_6}{1 + \exp\left(-d\left(\frac{R_{ij}}{s_R R_{Oij}} - 1\right)\right)} \quad (3.114)$$

dans laquelle le paramètre s_6 est optimisé suivant la fonctionnelle d’échange-corrélation utilisée. Les coefficients de van der Waals d’ordre 6 et les rayons de van der Waals des espèces en interaction sont calculés à partir des données tabulées sur les atomes à partir des expressions suivantes :

$$C_{6ij} = \sqrt{C_{6ii}C_{6jj}} \quad (3.115)$$

$$C_{6ii} = 0.05NI_pi\alpha_i \quad (3.116)$$

et

$$R_{Oij} = R_{Oi} + R_{Oj} \quad (3.117)$$

Les termes I_pi et α_i représentent respectivement le potentiel d'ionisation atomique et la polarisabilité statique de l'élément i .

La correction D2 a été principalement testée par Grimme [127] pour l'étude des systèmes de référence que sont les gaz diatomiques, le benzène ainsi que de petites molécules aromatiques telles que l'anthracène. Quelques années plus tard, Park *et al.* [129] ont étudié des systèmes graphitiques et ont rapporté d'excellentes corrélations avec les données expérimentales, notamment en ce qui concerne la description des paramètres de maille. D'autres auteurs tels que Lee *et al.* [130] ont commencé à publier, dès 2013, des travaux dont le but était de calculer des fréquences de vibration à l'aide du logiciel VASP.

3.2.8.2 DFT-D3

Quatre ans plus tard, en 2010, S. Grimme [127] propose une nouvelle amélioration de sa correction empirique initiale de la dispersion [128], baptisée D3. Dans cette version, la majorité des termes empiriques sont calculés au niveau KS-DFT.

L'énergie de la fonctionnelle s'exprime désormais comme :

$$E_{DFT-D3} = E_{KS-DFT} + E_{disp}^{(2)} + E_{disp}^{(3)} \quad (3.118)$$

où :

$$E_{disp}^{(2)} = - \sum_{i>j} \sum_{n=6,8,10,\dots} s_n \frac{C_n^{ij}}{R_{ij}^n} f_{damp}^n(R_{ij}) \quad (3.119)$$

$$E_{disp}^{(3)} = - \sum_{i>j>k}^{N_{at}} \frac{C_9^{ijk} (3 \cos \theta_I \cos \theta_J \cos \theta_K + 1)}{(R_{ij} R_{jk} R_{ki})^3} f_{damp}^{(3)}(\bar{R}_{ijk}) \quad (3.120)$$

Dans cette dernière expression, les termes θ_I , θ_J et θ_K représentent les angles internes du triangle ijk . Deux fonctions d'amortissement complètent l'expression de l'énergie :

;

$$f_{damp}^n(R_{ij}) = \frac{1}{1 + 6(R_{ij}/(s_{r,n}R_O^{ij}))^{-\alpha_n}} \quad (3.121) \quad ; \quad f_{damp}^{(3)}(\bar{R}_{ijk}) = \frac{1}{1 + 6(\bar{R}_{ijk}/(4R_O^{ijk}/3))^{-16}} \quad (3.122)$$

Dans cette équation :

- les rayons de coupure R_O^{ij} et R_O^{ijk} sont évalués de façon semi-empirique
- les coefficients s_n ($n = 8, 10, \dots$) sont ajustés à partir de références dont les valeurs sont ajustées selon la fonction d'échange-corrélation utilisée

- les coefficients de van der Waals sont évalués au moyen de calculs TDKS et à l'aide de relations récursives
- le terme C_6^{ij} , jusque-là calculé au moyen de formules d'interpolation dérivées de manière empirique est, dans la version D3, évalué à partir de l'expression de Casimir et Polder selon la procédure rappelée en annexe de ce travail

$$C_6^{ij} = \frac{3}{\pi} \int_0^\infty \alpha^i(i\omega) \alpha^j(i\omega) d\omega \quad (3.123)$$

Les coefficients d'ordre supérieur sont quant à eux évalués à l'aide des formules de récursivité établies par Starkschall et Gordon (G. Starkschall, R.G. Gordon J. Chem. Phys. 1972, 56, 2801; ibid 1972, 56, 2102; ibid 1972, 57, 3213) :

avec

$$Q_i = s\sqrt{Z^i} \frac{\langle r^4 \rangle r^i}{\langle r^2 \rangle r^i} \quad (3.125)$$

$$C_8^{ij} = 3C_6^{ij} \sqrt{Q_i Q_j} \quad (3.124) ;$$

et

$$C_{10}^{ij} = \frac{49}{40} \frac{(C_8^{ij})^2}{C_6^{ij}} \quad (3.126) ; \quad C_{n+4}^{ij} = C_{n-2}^{ij} \left(\frac{C_{n+2}^{ij}}{C_n^{ij}} \right)^3 \quad (3.127)$$

En plus de fournir un potentiel aux longues distances plus précis, les potentiels DFT-D3 fournissent également une séparation plus nette entre les termes de courte et de longue portée.

3.2.8.3 La méthode de Tkatchenko-Scheffer (DFT-TS)

Cette méthode a été proposée en 2009 par Tkatchenko et Scheffler[131]. De nombreux travaux, essentiellement dédiés à l'étude de structures cristallines, ont été menés en utilisant cette correction. A titre d'exemple, citons notamment Kronik et Tkatchenko[132], qui ont étudié la structure du cristal d'Hemozoin, substance potentiellement responsable des fortes fièvres caractéristiques du paludisme. Les auteurs ont démontré la fiabilité de la méthode en calculant en particulier les paramètres de maille du cristal. D'autres cristaux ont été ainsi caractérisés, tels que le cristal de Brushite – qui n'est autre qu'un phosphate de calcium hydraté – au moyen de calculs de modes de vibration. Très récemment, Bučko et coll. [133] ont montré que cette méthode pouvait également servir à l'étude de systèmes ioniques, à condition d'apporter quelques modifications au calcul du volume effectif et des charges des atomes, comme nous allons le préciser ci-après.

Dans cette méthode, l'expression de l'énergie de dispersion est identique à celle établie pour la méthode DFT-D2. La différence majeure réside dans le calcul des coefficients de dispersion et de la fonction de damping qui sont, dans cette approche, dépendants de la densité de charge. Par ailleurs, la méthode DFT-TS est, en toute rigueur, également capable d'inclure les variations des contributions atomiques intervenant dans le calcul de l'énergie d'interaction, au moyen d'une prise en compte des effets d'environnement.

Les coefficients de dispersion, la polarisabilité et les rayons atomiques sont calculés à partir des expressions suivantes :

$$\alpha_i = \nu_i \alpha_i^{free} \quad (3.128)$$

;

$$C_{6ii} = \nu_i^2 C_{6ii}^{free} \quad (3.129)$$

$$R_{0i} = \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_i^{free}} \right)^{\frac{1}{3}} R_{0i}^{free} \quad (3.130)$$

expressions dans lesquelles α_i^{free} est tel que :

$$\alpha_i^{free} = \frac{V_i^{eff}}{V_i^{libre}} \quad (3.131)$$

Le terme α représente le rapport entre le volume effectif occupé par un atome i dans une molécule ou un solide (noté V_i^{eff}), et le volume de l'atome isolé (noté V_i^{libre}) obtenu à l'aide d'une partition de Hirschfeld de la densité :

$$\nu_i = \frac{V_i^{eff}}{V_i^{libre}} = \frac{\int r^3 w_i(r) n(r) d^3r}{\int r^3 n_i^{free}(r) d^3r} \quad (3.132)$$

où n_i^{free} est la densité sphérique moyenne de l'atome isolé i et où $w_i(r)$ représente le poids de Hirschfeld, défini à partir des densités atomiques libres :

$$w_i(r) = \frac{n_i^{free}(r)}{\sum_{j=1}^N n_j^{free}(r)} \quad (3.133)$$

Les paramètres α_i^{free} , C_{6ii}^{free} et R_{0i}^{free} sont tabulés pour tous les éléments des premières périodes de la classification périodique, à l'exception des lanthanides.

3.2.8.4 Self-consistent screening de la méthode de Tkatchenko-Scheffer (DFT-TS-SCS)

En l'absence de champ électrostatique, les interactions entre deux systèmes sont décrites en fonction de leurs moments permanents et des polarisabilités statiques. Pour un champ périodique de pulsation ω , les interactions sont modifiées et les polarisabilités dépendent de cette pulsation. L'étude des forces de dispersion à longue distance nécessite alors la connaissance d'intégrales qui tiennent compte de l'ensemble des fréquences ω . Pour des raisons mathématiques évidentes, les intégrations de fonctions discontinues restent complexes. Il convient alors de se ramener à la connaissance de la variation des polarisabilités dépendantes des fréquences imaginaires de chacun des deux systèmes pris isolément, puisque ces fonctions sont continues (certains détails figurent en Annexe de ce travail).

La variante DFT-TS-SCS de la méthode Tkatchenko-Scheffler (DFT-TS) a été proposée en 2012 par Tkatchenko et coll.[134] avec pour objectif de tenir compte de la perturbation due à un champ oscillant de fréquence ω . Par la méthode DFT-TS-SCS, la polarisabilité dynamique s'obtient à partir de la résolution de l'équation auto-cohérente :

$$\alpha_i^{SCS}(i\omega) = \alpha_i^{TS}(i\omega) - \alpha_i^{TS}(i\omega) \sum_{i \neq j} \tau_{ij} \alpha_j^{SCS}(i\omega) \quad (3.134)$$

dans laquelle $\alpha_i^{TS}(i\omega)$ représente la polarisabilité effective dynamique dépendante du champ, approximée par l'expression :

$$\alpha_i^{TS}(i\omega) = \frac{\alpha_i^{TS}(0)}{1 + (\omega/\omega_i)^2} \quad (3.135)$$

La fréquence/pulsation du champ est estimée au moyen d'une formule empirique du type :

$$\omega_i = \frac{4}{3} \frac{C_{6,ii}^{TS}}{(\alpha_i^{TS})^2} \quad (3.136)$$

dans laquelle les termes statiques de polarisabilité α_i^{TS} et les coefficients de van der Waals d'ordre six $C_{6,ii}^{TS}$ sont estimés selon les équations présentées ci-avant lors de la présentation de la méthode DFT-TS.

Finalement, les coefficients de dispersion d'ordre 6 utilisés dans l'expression de l'énergie de dispersion E_{disp} -D2 sont évalués au moyen de l'expression de Casimir-Polder :

$$C_6^{ij} = \frac{3}{\pi} \int_0^\infty \alpha_i^{SCS}(i\omega) \alpha_j^{SCS}(i\omega) d\omega \quad (3.137)$$

et les rayons de van der Waals des atomes sont recalculés au moyen de l'expression :

$$R_i^{SCS} = \left(\frac{\alpha_i^{SCS}}{\alpha_i^{TS}} \right)^{1/3} R_i^{TS} \quad (3.138)$$

qui fait intervenir les expressions des rayons atomiques, calculés par la méthode de Tkatchenko (DFT-TS).

Tout comme dans l'approche DFT-D2, le paramètre empirique s_R figurant dans l'expression de la fonction d'amortissement est généralement fixé à 0,97 (pour la fonctionnelle PBE) conformément aux recommandations de Bučko, Lebègue et al [135].

La méthode DFT-TS-SCS est disponible dans le code VASP grâce à Bučko, Lebègue et coll.[135]. Les auteurs ont étudié une large variété de solides (gaz nobles, cristaux ioniques et solides moléculaires), ainsi que des structures de type chaîne et des métaux. La méthode se révèle traduire avec une précision raisonnable les propriétés structurales et les énergies de cohésion, hormis pour les solides ioniques. La détermination des propriétés structurales, du volume de la maille, etc., sont autant de facteurs qu'il nous faut estimer avec le plus grand soin pour mener à bien les calculs de fréquences de vibration. Toutes les informations nécessaires à la comparaison des approches D2, D3, TS et TS-SCS seront données dans ce manuscrit dans la partie relative aux développements menés sur la famille des acènes (naphtalène, anthracène, tétracène et pentacène). Par ailleurs, les auteurs ont également montré que les effets dynamiques du champ périodique traités dans la méthode TS-SCS sont en général négligeables pour des systèmes en interaction faible, comme c'est le cas des atomes et des molécules neutres qui nous intéressent de prime abord dans ce travail. Une nouvelle fois, nos résultats se révèlent en accord avec les conclusions avancées par Bučko, Lebègue et coll..

Appendices

Références bibliographiques

- [1] James G Speight and Speros E Moschopedis. Some observations on the molecular nature of petroleum asphaltenes. *Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., Prepr.:(United States)*, 24(CONF-790917-(Vol. 24)(No. 4)), 1979.
- [2] José A Calles, Javier Dufour, Javier Marugán, José Luis Peña, Raúl Giménez-Aguirre, and Daniel Merino-García. Properties of asphaltenes precipitated with different n-alkanes. a study to assess the most representative species for modeling. *Energy & Fuels*, 22(2):763–769, 2007.
- [3] L Goual. *Petroleum asphaltenes*. INTECH Open Access Publisher, 2012.
- [4] I Merdrignac and D Espinat. Physicochemical characterization of petroleum fractions: the state of the art. *Oil & Gas Science and Technology-Revue de l'IFP*, 62(1):7–32, 2007.
- [5] JG Speight. Petroleum asphaltenes-part 1: Asphaltenes, resins and the structure of petroleum. *Oil & gas science and technology*, 59(5):467–477, 2004.
- [6] Oliver C Mullins, Bruno Martínez-Haya, and Alan G Marshall. Contrasting perspective on asphaltene molecular weight. this comment vs the overview of AA herod, KD bartle, and R. kandiyoti. *Energy & Fuels*, 22(3):1765–1773, 2008.
- [7] Henning Groenzin and Oliver C Mullins. Molecular size and structure of asphaltenes from various sources. *Energy & Fuels*, 14(3):677–684, 2000.
- [8] S Zhao, LS Kotlyar, JR Woods, BD Sparks, K Hardacre, and KH Chung. Molecular transformation of athabasca bitumen end-cuts during coking and hydrocracking. *Fuel*, 80(8):1155–1163, 2001.
- [9] E Rogel and L Carbognani. Density estimation of asphaltenes using molecular dynamics simulations. *Energy & fuels*, 17(2):378–386, 2003.
- [10] Keith L Gawrys, P Matthew Spiecker, and Peter K Kilpatrick. The role of asphaltene solubility and chemical composition on asphaltene aggregation. *Petroleum science and technology*, 21(3-4):461–489, 2003.
- [11] Jeff M Sheremata, Murray R Gray, Heather D Dettman, and William C McCaffrey. Quantitative molecular representation and sequential optimization of athabasca asphaltenes. *Energy & Fuels*, 18(5):1377–1384, 2004.
- [12] P DuBois Murphy, BC Gerstein, Victoria L Weinberg, and TF Yen. Determination of chemical functionality in asphaltenes by high-resolution solid-state carbon-13 nuclear magnetic resonance spectrometry. *Analytical Chemistry*, 54(3):522–525, 1982.

- [13] Teh Fu Yen, Wen Hui Wu, and George V Chilingar. A study of the structure of petroleum asphaltenes and related substances by infrared spectroscopy. *Energy Sources*, 7(3):203–235, 1984.
- [14] Emmanuelle Durand, Martin Clemancey, Jean-Marc Lancelin, Jan Verstraete, Didier Espinat, and Anne-Agathe Quoineaud. Effect of chemical composition on asphaltenes aggregation. *Energy Fuels*, 24(2):1051–1062, 2010.
- [15] Teh Fu Yen, J Gordon Erdman, and Sidney S Pollack. Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by X-ray diffraction. *Analytical Chemistry*, 33(11):1587–1594, 1961.
- [16] John W Shirokoff, Mohammad N Siddiqui, and Mohammad F Ali. Characterization of the structure of saudi crude asphaltenes by X-ray diffraction. *Energy & Fuels*, 11(3):561–565, 1997.
- [17] KH Altgelt and MM Boduszynski. Composition and analysis of heavy petroleum fractions. 1994.
- [18] Henning Groenzin and Oliver C Mullins. Asphaltene molecular size and structure. *The Journal of Physical Chemistry A*, 103(50):11237–11245, 1999.
- [19] Rodrigo da Silva Souza, David E Nicodem, Simon J Garden, and Rodrigo J Corrêa. Study of the asphaltene aggregation structure by time-resolved fluorescence spectroscopy. *Energy & Fuels*, 24(2):1135–1138, 2009.
- [20] Yuan Hongfu, Chu Xiaoli, Li Haoran, and Xu Yupeng. Determination of multi-properties of residual oils using mid-infrared attenuated total reflection spectroscopy. *Fuel*, 85(12):1720–1728, 2006.
- [21] AA El-Bassoussi, MHM Ahmed, SM El Sayed, JS Basta, and E-SK Attia. Characterization of some local petroleum residues by spectroscopic techniques. *Petroleum Science and Technology*, 28(5):430–444, 2010.
- [22] R Rodrigues Coelho, I Hovell, E Lopez Moreno, A Lopes de Souza, and K Rajagopal. Characterization of functional groups of asphaltenes in vacuum residues using molecular modelling and FTIR techniques. *Petroleum science and technology*, 25(1-2):41–54, 2007.
- [23] Jérémy Laxalde, Noémie Caillol, François Wahl, Cyril Ruckebusch, and Ludovic Duponchel. Combining near and mid infrared spectroscopy for heavy oil characterisation. *Fuel*, 133:310–316, 2014.
- [24] Sócrates Acevedo, Optalí Escobar, Lorenzo Echevarria, Luis B Gutiérrez, and Bernardo Méndez. Structural analysis of soluble and insoluble fractions of asphaltenes isolated using the PNP method. relation between asphaltene structure and solubility. *Energy & fuels*, 18(2):305–311, 2004.
- [25] Luis B Gutiérrez, María A Ranaudo, Bernardo Méndez, and Sócrates Acevedo. Fractionation of asphaltene by complex formation with p-nitrophenol. a method for structural studies and stability of asphaltene colloids. *Energy & Fuels*, 15(3):624–628, 2001.

- [26] Juan Murgich, Jesús Rodríguez, and Yosslen Aray. Molecular recognition and molecular mechanics of micelles of some model asphaltenes and resins. *Energy & Fuels*, 10(1):68–76, 1996.
- [27] Fernando Alvarez-Ramírez and Yosadara Ruiz-Morales. Island versus archipelago architecture for asphaltenes: polycyclic aromatic hydrocarbon dimer theoretical studies. *Energy & Fuels*, 27(4):1791–1808, 2013.
- [28] Toshimasa Takanohashi, Shinya Sato, and Ryuzo Tanaka. Structural relaxation behaviors of three different asphaltenes using MD calculations. *Petroleum science and technology*, 22(7-8):901–914, 2004.
- [29] ME Elyashberg, AJ Williams, and GE Martin. Computer-assisted structure verification and elucidation tools in NMR-based structure elucidation. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 53(1):1–104, 2008.
- [30] R Todeschini, P Gramatica, R Provenzani, and E Marengo. Weighted holistic invariant molecular descriptors. part 2. theory development and applications on modeling physico-chemical properties of polyaromatic hydrocarbons. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 27(2):221–229, 1995.
- [31] Jean-Loup Faulon. Stochastic generator of chemical structure. 2. using simulated annealing to search the space of constitutional isomers. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 36(4):731–740, 1996.
- [32] Hassan K Al Halwachi, Dmitry S Yakovlev, and Edo S Boek. Systematic optimization of asphaltene molecular structure and molecular weight using the quantitative molecular representation approach. *Energy & Fuels*, 26(10):6177–6185, 2012.
- [33] Luís Pereira de Oliveira, Jan J Verstraete, and Max Kolb. A monte carlo modeling methodology for the simulation of hydrotreating processes. *Chemical engineering journal*, 207:94–102, 2012.
- [34] PJ Krusic, E Wasserman, BA Parkinson, B Malone, ER Holler Jr, PN Keizer, JR Morton, and KF Preston. Electron spin resonance study of the radical reactivity of C₆₀. *Journal of the American Chemical Society*, 113(16):6274–6275, 1991.
- [35] Pierre Barchewitz. *Spectroscopie atomique et moléculaire: Spectroscopie moléculaire*, volume 2. Masson, 1971.
- [36] E Bright Wilson Jr, John G Decius, Paul G Cross, and RT Lagemann. Molecular vibrations. *American Journal of Physics*, 23(8):550–550, 1955.
- [37] Claude Pouchan. *Approche de la fonction potentielle nucléaire à partir du calcul de fonction d'onde: application à l'étude des modes de vibrations moléculaires*. PhD thesis, 1978.
- [38] Khalil Zaki. *Etude des modes de vibration au-delà de l'approximation harmonique: Application à la résolution des problèmes vibrationnels de molécules de type X₂CNX (X= F, H)*. PhD thesis, 1996.

- [39] Carl Eckart. Some studies concerning rotating axes and polyatomic molecules. *Physical Review*, 47(7):552, 1935.
- [40] Hendrik Brugt Gerhard Casimir. Rotation of a rigid body in quantum mechanics. 1931.
- [41] Peter Pulay, Geza Fogarasi, Frank Pang, and James E Boggs. Systematic ab initio gradient calculation of molecular geometries, force constants, and dipole moment derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, 101(10):2550–2560, 1979.
- [42] Gary Simons, Robert G Parr, and J Michael Finlan. New alternative to the dunham potential for diatomic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 59(6):3229–3234, 1973.
- [43] Wilfried Meyer, Peter Botschwina, and Peter Burton. Abinitio calculation of near-equilibrium potential and multipole moment surfaces and vibrational frequencies of H^+3 and its isotopomers. *The Journal of chemical physics*, 84(2):891–900, 1986.
- [44] Paul E Maslen, Dylan Jayatilaka, Susan M Colwell, Roger D Amos, and Nicholas C Handy. Higher analytic derivatives. II. the fourth derivative of self-consistent-field energy. *The Journal of chemical physics*, 95(10):7409–7417, 1991.
- [45] AR Hoy, IM Mills, and G Strey. Anharmonic force constant calculations. *Molecular Physics*, 24(6):1265–1290, 1972.
- [46] Harald H Nielsen. The vibration-rotation energies of molecules. *Reviews of Modern Physics*, 23(2):90, 1951.
- [47] Peter Pulay. Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules: I. theory. *Molecular Physics*, 17(2):197–204, 1969.
- [48] Guillaume Fradet. Master 1, 2016.
- [49] Pierre Barchewitz. *Spectroscopie infrarouge: Vibrations moléculaires*, volume 1. Gauthier-Villars, 1961.
- [50] Philippe Carbonnière. *Calcul ab-initio de spectres vibrationnels anharmoniques.: Développement méthodologique pour le traitement de systèmes de grande taille*. PhD thesis, Pau, 2002.
- [51] Dusan Papousek and Mamed Ragimovich Aliev. Molecular vibrational-rotational spectra. 1982.
- [52] JH Van Vleck. On σ -type doubling and electron spin in the spectra of diatomic molecules. *Physical Review*, 33(4):467, 1929.
- [53] Takeshi Oka. Vibration—rotation interaction in symmetric-top molecules and the splitting between A1 and A2 levels. *The Journal of Chemical Physics*, 47(12):5410–5426, 1967.
- [54] MJ Frisch, GW Trucks, HB Schlegel, GE Scuseria, MA Robb, JR Cheeseman, G Scalmani, V Barone, B Mennucci, GA Petersson, et al. Gaussian 09, revision a. 02; gaussian, inc: Wallingford, CT, 2009. *There is no corresponding record for this reference*, 2015.

- [55] E Fermi. Über den ramaneffekt des kohlendioxys. *Zeitschrift für Physik*, 71(3-4):250–259, 1931.
- [56] Byron T Darling and David M Dennison. The water vapor molecule. *Physical Review*, 57(2):128, 1940.
- [57] Jan ML Martin and Peter R Taylor. Accurate ab initio quartic force field for trans-HNNH and treatment of resonance polyads. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 53(8):1039–1050, 1997.
- [58] Joon O Jung and R Benny Gerber. Vibrational wave functions and spectroscopy of $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 2, 3, 4, 5$: Vibrational self-consistent field with correlation corrections. *The Journal of chemical physics*, 105(23):10332–10348, 1996.
- [59] Lawrence S Norris, Mark A Ratner, Adrian E Roitberg, and RB Gerber. Moller–plesset perturbation theory applied to vibrational problems. *The Journal of chemical physics*, 105(24):11261–11267, 1996.
- [60] Claude Pouchan, Khalil Zaki, et al. Ab-initio configuration-interaction determination of the overtone vibrations of methyleneimine in the region $2800\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$. *Journal of Chemical Physics*, 107(2):342–345, 1997.
- [61] Stuart Carter, Susan J Culik, and Joel M Bowman. Vibrational self-consistent field method for many-mode systems: A new approach and application to the vibrations of CO adsorbed on Cu (100). *The Journal of chemical physics*, 107(24):10458–10469, 1997.
- [62] Jacek Koput, Stuart Carter, Nicholas C Handy, et al. Ab initio prediction of the vibrational-rotational energy levels of hydrogen peroxide and its isotopomers. *Journal of Chemical Physics*, 115(18):8345–8350, 2001.
- [63] Patrick Cassam-Chenaï and Jacques Liévin. Alternative perturbation method for the molecular vibration–rotation problem. *International journal of quantum chemistry*, 93(3):245–264, 2003.
- [64] Neil Gohaud, Didier Begue, Clovis Darrigan, and Claude Pouchan. New parallel software (P_Anhar) for anharmonic vibrational calculations: Application to $(\text{CH}_3\text{Li})_2$. *Journal of computational chemistry*, 26(7):743–754, 2005.
- [65] F Culot, F Laruelle, and J Liévin. A vibrational CASSCF study of stretch-bend interactions and their influence on infrared intensities in the water molecule. *Theoretica chimica acta*, 92(4):211–226, 1995.
- [66] O Coulaud, Marc Odulami, Vincent LeBris, Didier Bégué, and Isabelle Baraille. Notes PyRAVCI : Python impélementation of the A-VCI algorithm. Technical report, INRIA and IPREM, 2016.
- [67] Robert E Wyatt, Christophe Iung, and Claude Leforestier. Toward ab initio intramolecular dynamics. *Accounts of chemical research*, 28(10):423–429, 1995.
- [68] Didier Bégué, Neil Gohaud, Claude Pouchan, Patrick Cassam-Chenaï, and Jacques Liévin. A comparison of two methods for selecting vibrational configuration interaction spaces on a heptatomic system: Ethylene oxide. *The Journal of chemical physics*, 127(16):164115, 2007.

- [69] Romain Garnier, Marc Odunlami, Vincent Le Bris, Didier Bégue, Isabelle Baraille, and Olivier Coulaud. Adaptive vibrational configuration interaction (A-VCI): a posteriori error estimation to efficiently compute anharmonic IR spectra. *The Journal of chemical physics*, 144(20):204123, 2016.
- [70] Joel M Bowman. Self-consistent field energies and wavefunctions for coupled oscillators. *The Journal of Chemical Physics*, 68(2):608–610, 1978.
- [71] Joel M Bowman. The self-consistent-field approach to polyatomic vibrations. *Accounts of Chemical Research*, 19(7):202–208, 1986.
- [72] RB Gerber and Mark A Ratner. Self-consistent-field methods for vibrational excitations in polyatomic systems. *Advances in Chemical Physics*, edited by I. Prigogine and SA Rice (Wiley, 1988), 70:97–132, 1988.
- [73] RB Gerber and Mark A Ratner. A semiclassical self-consistent field (SC SCF) approximation for eigenvalues of coupled-vibration systems. *Chemical Physics Letters*, 68(1):195–198, 1979.
- [74] Stuart Carter, Nicholas C Handy, and Joel M Bowman. High torsional vibrational energies of H₂O₂ and CH₃OH studied by multimode with a large amplitude motion coupled to two effective contraction schemes. *Molecular Physics*, 107(8-12):727–737, 2009.
- [75] Manuel Sparta, Mikkel B Hansen, Eduard Matito, Daniele Toffoli, and Ove Christiansen. Using electronic energy derivative information in automated potential energy surface construction for vibrational calculations. *Journal of chemical theory and computation*, 6(10):3162–3175, 2010.
- [76] Kiyoshi Yagi, So Hirata, and Kimihiko Hirao. Vibrational quasi-degenerate perturbation theory: applications to fermi resonance in CO₂, H₂CO, and C₆H₆. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(13):1781–1788, 2008.
- [77] B Huron, JP Malrieu, and P Rancurel. Iterative perturbation calculations of ground and excited state energies from multiconfigurational zeroth-order wavefunctions. *The Journal of Chemical Physics*, 58(12):5745–5759, 1973.
- [78] Stefan Grimme. Do special noncovalent π - π stacking interactions really exist? *Angewandte Chemie International Edition*, 47(18):3430–3434, 2008.
- [79] Georgia B McGaughey, Marc Gagné, and Anthony K Rappé. π -stacking interactions alive and well in proteins. *Journal of Biological Chemistry*, 273(25):15458–15463, 1998.
- [80] Ao D Buckingham. Permanent and induced molecular moments and long-range intermolecular forces. *Advances in Chemical Physics: Intermolecular Forces, Volume 12*, pages 107–142, 1967.
- [81] C David Sherrill. Counterpoise correction and basis set superposition error. *School of Chemistry and Biochemistry, Georgia Institute of Technology*, 2010.
- [82] S F Boys and Fiorenza de Bernardi. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Molecular Physics*, 19(4):553–566, 1970.

- [83] SC Wang. The mutual influence between hydrogen atoms. *Phys Z*, 28:663–666, 1927.
- [84] F London. *Z phys chem b* 1930, 11, 222; eisenschitz, r.; london, f. *Z Phys*, 60:491, 1930.
- [85] Keiji Morokuma. Why do molecules interact? The origin of electron donor-acceptor complexes, hydrogen bonding and proton affinity. *Accounts of Chemical research*, 10(8):294–300, 1977.
- [86] Walter J Stevens and William H Fink. Frozen fragment reduced variational space analysis of hydrogen bonding interactions. application to the water dimer. *Chemical physics letters*, 139(1):15–22, 1987.
- [87] Peter R Fontana. Theory of long-range interatomic forces. I. dispersion energies between unexcited atoms. *Physical Review*, 123(5):1865, 1961.
- [88] Peter R Fontana. Theory of long-range interatomic forces. III. First-Order Interaction Energies in the Coupled Representation. *Physical Review*, 125(5):1597, 1962.
- [89] Robert J Buehler and Joseph O Hirschfelder. Bipolar expansion of coulombic potentials. *Physical Review*, 83(3):628, 1951.
- [90] Egil A Hylleraas. über die elektronenterme des wasserstoffmoleküls. *Zeitschrift für Physik*, 71(11-12):739–763, 1931.
- [91] Timothy R Proctor and William C Stwalley. The long-range interactions of S-state alkali atoms with rare gas and hydrogen atoms. *The Journal of Chemical Physics*, 66(5):2063–2073, 1977.
- [92] WD Davison. Atomic dipole-quadrupole dispersion forces. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 1(2):139, 1968.
- [93] M Saute and M Aubert-Frécon. Calculated long-range potential-energy curves for the 23 molecular states of I_2 . *The Journal of Chemical Physics*, 77(11):5639–5646, 1982.
- [94] Daniel M Chipman, JD Bowman, and JO Hirschfelder. Perturbation theories for the calculation of molecular interaction energies. I. general formalism. *The Journal of Chemical Physics*, 59(6):2830–2837, 1973.
- [95] Alston J Misquitta, Rafał Podeszwa, Bogumił Jeziorski, and Krzysztof Szalewicz. Intermolecular potentials based on symmetry-adapted perturbation theory with dispersion energies from time-dependent density-functional calculations. *The Journal of chemical physics*, 123(21):214103, 2005.
- [96] Andreas Heßelmann and Georg Jansen. First-order intermolecular interaction energies from kohn–sham orbitals. *Chemical physics letters*, 357(5):464–470, 2002.
- [97] Hayes L Williams and Cary F Chabalowski. Using kohn-sham orbitals in symmetry-adapted perturbation theory to investigate intermolecular interactions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(3):646–659, 2001.
- [98] H Krause, B Ernstberger, and HJ Neusser. Binding energies of small benzene clusters. *Chemical physics letters*, 184(5-6):411–417, 1991.

- [99] JR Grover, EA Walters, and ET Hui. Dissociation energies of the benzene dimer and dimer cation. *Journal of Physical Chemistry*, 91(12):3233–3237, 1987.
- [100] Christopher A Hunter, Juswinder Singh, and Janet M Thornton. π - π interactions: The geometry and energetics of phenylalanine-phenylalanine interactions in proteins. *Journal of molecular biology*, 218(4):837–846, 1991.
- [101] Matthew CT Fyfe and J Fraser Stoddart. Synthetic supramolecular chemistry. *Accounts of chemical research*, 30(10):393–401, 1997.
- [102] Julius Rebek. Assembly and encapsulation with self-complementary molecules. *Chemical Society Reviews*, 25(4):255–264, 1996.
- [103] SK Burley and GA Petsko. Aromatic-aromatic interaction: a mechanism of protein structure stabilization. *Science*, 229(4708):23–28, 1985.
- [104] Kenneth C Janda, John C Hemminger, John S Winn, Stewart E Novick, Stephen J Harris, and William Klemperer. Benzene dimer: a polar molecule. *The Journal of Chemical Physics*, 63(4):1419–1421, 1975.
- [105] E Arunan and HS Gutowsky. The rotational spectrum, structure and dynamics of a benzene dimer. *The Journal of chemical physics*, 98(5):4294–4296, 1993.
- [106] BF Henson, GV Hartland, VA Venturo, and PM Felker. Raman-vibronic double-resonance spectroscopy of benzene dimer isotopomers. *The Journal of chemical physics*, 97(4):2189–2208, 1992.
- [107] Young Choon Park and Jae Shin Lee. Accurate ab initio binding energies of the benzene dimer. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(15):5091–5095, 2006.
- [108] Seiji Tsuzuki, Kazumasa Honda, Tadafumi Uchimaru, Masuhiro Mikami, and Kazutoshi Tanabe. Origin of attraction and directionality of the π/π interaction: model chemistry calculations of benzene dimer interaction. *Journal of the American Chemical Society*, 124(1):104–112, 2002.
- [109] Pavel Hobza, Heinrich L Selzle, and Edward W Schlag. Potential energy surface for the benzene dimer. results of ab initio CCSD (T) calculations show two nearly isoenergetic structures: T-shaped and parallel-displaced. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(48):18790–18794, 1996.
- [110] Mutasem Omar Sinnokrot, Edward F Valeev, and C David Sherrill. Estimates of the ab initio limit for π - π interactions: The benzene dimer. *Journal of the American Chemical Society*, 124(36):10887–10893, 2002.
- [111] C David Sherrill, Tait Takatani, and Edward G Hohenstein. An assessment of theoretical methods for nonbonded interactions: Comparison to complete basis set limit coupled-cluster potential energy curves for the benzene dimer, the methane dimer, benzene-methane, and benzene- h_2s^+ . *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(38):10146–10159, 2009.

- [112] Dario Rocca. Random-phase approximation correlation energies from lanczos chains and an optimal basis set: Theory and applications to the benzene dimer. *The Journal of chemical physics*, 140(18):18A501, 2014.
- [113] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18):3865, 1996.
- [114] Carlo Adamo and Vincenzo Barone. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *The Journal of chemical physics*, 110(13):6158–6170, 1999.
- [115] Carlo Adamo and Vincenzo Barone. Toward reliable adiabatic connection models free from adjustable parameters. *Chemical Physics Letters*, 274(1):242–250, 1997.
- [116] Axel D Becke. Density-functional thermochemistry. III. the role of exact exchange. *The Journal of chemical physics*, 98(7):5648–5652, 1993.
- [117] Axel D Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, 38(6):3098, 1988.
- [118] Lee Chengteh, Yang Weitao, and RG Parr. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B (Condensed Matter)*, 37(2):785–789, 1988.
- [119] A Daniel Boese and Jan ML Martin. Development of density functionals for thermochemical kinetics. *The Journal of chemical physics*, 121(8):3405–3416, 2004.
- [120] Chr Møller and Milton S Plesset. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Physical Review*, 46(7):618, 1934.
- [121] Axel D Becke. Density-functional thermochemistry. V. systematic optimization of exchange-correlation functionals. *The Journal of chemical physics*, 107(20):8554–8560, 1997.
- [122] Fred A Hamprecht, Aron J Cohen, David J Tozer, and Nicholas C Handy. Development and assessment of new exchange-correlation functionals. *The Journal of chemical physics*, 109(15):6264–6271, 1998.
- [123] Philip J Wilson, Thomas J Bradley, and David J Tozer. Hybrid exchange-correlation functional determined from thermochemical data and ab initio potentials. *The Journal of Chemical Physics*, 115(20):9233–9242, 2001.
- [124] Thomas W Keal and David J Tozer. Semiempirical hybrid functional with improved performance in an extensive chemical assessment. *The Journal of chemical physics*, 123(12):121103, 2005.
- [125] Hisayoshi Iikura, Takao Tsuneda, Takeshi Yanai, and Kimihiko Hirao. A long-range correction scheme for generalized-gradient-approximation exchange functionals. *The Journal of Chemical Physics*, 115(8):3540–3544, 2001.
- [126] Jeng-Da Chai and Martin Head-Gordon. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(44):6615–6620, 2008.

- [127] Stefan Grimme. Semiempirical gga-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of computational chemistry*, 27(15):1787–1799, 2006.
- [128] Stefan Grimme. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. *Journal of computational chemistry*, 25(12):1463–1473, 2004.
- [129] Jinwoo Park, Byung Deok Yu, and Suklyun Hong. Ab initio calculations with van der waals corrections: Benzene-benzene intermolecular case and graphite. *J. Korean Phys. Soc*, 59:196–19, 2011.
- [130] Christopher M Lee, Naseer MA Mohamed, Heath D Watts, James D Kubicki, and Seong H Kim. Sum-frequency-generation vibration spectroscopy and density functional theory calculations with dispersion corrections (DFT-D2) for cellulose $i\alpha$ and $i\beta$. *The Journal of Physical Chemistry B*, 117(22):6681–6692, 2013.
- [131] Alexandre Tkatchenko and Matthias Scheffler. Accurate molecular van der Waals interactions from ground-state electron density and free-atom reference data. *Physical review letters*, 102(7):073005, 2009.
- [132] Leeor Kronik and Alexandre Tkatchenko. Understanding molecular crystals with dispersion-inclusive density functional theory: pairwise corrections and beyond. *Accounts of chemical research*, 47(11):3208–3216, 2014.
- [133] Tomáš Bučko, Sébastien Lebègue, János G Ángyán, and Jürgen Hafner. Extending the applicability of the Tkatchenko-Scheffler dispersion correction via iterative Hirshfeld partitioning. *The Journal of chemical physics*, 141(3):034114, 2014.
- [134] Alexandre Tkatchenko, Robert A DiStasio Jr, Roberto Car, and Matthias Scheffler. Accurate and efficient method for many-body van der Waals interactions. *Physical review letters*, 108(23):236402, 2012.
- [135] Tomáš Bučko, S Lebègue, Jürgen Hafner, and JG Ángyán. Tkatchenko-scheffler van der Waals correction method with and without self-consistent screening applied to solids. *Physical Review B*, 87(6):064110, 2013.